

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SISTEMAS NANOESTRUTURADOS CONDUTORES BASEADOS
EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES E
MANTAS ELETROFIADAS CONDUTORAS**

Aline Bruna da Silva

São Carlos

2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SISTEMAS NANOESTRUTURADOS CONDUTORES BASEADOS
EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES E
MANTAS ELETROFIADAS CONDUTORAS**

Aline Bruna da Silva

Tese apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de DOUTOR
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Profa. Dra. Rosario Elida Suman Bretas

Co-orientador: Prof. Dr. Rinaldo Gregório Filho

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S586sn Silva, Aline Bruna da.
Sistemas nanoestruturados condutores baseados em nanocompósitos poliméricos condutores e mantas eletrofiadas condutoras / Aline Bruna da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
227 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Polímeros. 2. Nanocompósitos. 3. Condutividade elétrica. 4. Eletrofição. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

DEDICATÓRIA

A Deus,

Aos meus pais, Fernando e Romilda,

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2009), Bacharel em Física pela Universidade Federal de São Carlos (2006).

As coisas que olhos não viram, nem ouvidos ouviram,

Nem penetraram ao coração do homem,

São as que Deus preparou para os que o amam.

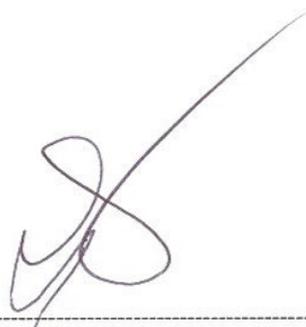
I Co 2:9

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

ALINE BRUNA DA SILVA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS RADUAÇÃO EM CIENCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 10 DE MAIO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dra. Rosario Elida Suman Bretas

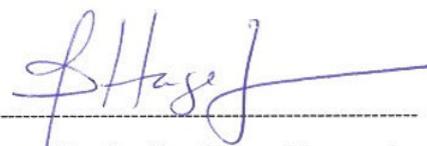
Orientadora

PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dr. Luiz Antônio Pessan

PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dra. Elias Hage Jr.

PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dra. Ana Rita Morales

FEQ/UNICAMP



Prof. Dr. Marcos Akira d'Aliva

UNICAMP

AGRADECIMENTOS

À professora Rosário, pela orientação, confiança depositada e também pela amizade e compreensão nos momentos de dificuldade.

Ao meu co-orientador Professor Rinaldo Gregório Filho, pela ajuda inestimável e principalmente pela amizade e apoio.

Ao meu co-orientador no Exterior Professor U. Sundararaj, pela orientação, conselhos e amizade durante o período de estágio na Universidade de Calgary.

Ao amigo de grupo, João Paulo F. dos Santos, pelo trabalho desenvolvido em conjunto, sua parceria foi de grande importância para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Pós doutorandos Genaro A. Gelves, e ao Doutorando Mohammad Arjmand, pela parceria e amizade durante meu estágio no exterior, contribuindo para minha aprendizagem.

Aos amigos do laboratório de reologia, pela convivência, amizade e auxílio: Cesar, Juliano, Carolina, Marcus, Rogério, Wilson, Bruna, Ana Cristina, André, João Paulo, Fábio.

Aos demais colegas do grupo de polímeros, pela boa convivência, momentos descontração durante estes quatro anos.

Ao técnico Diego Davi Coimbra, pela paciência e auxílio na operação dos microscópios de varredura e transmissão, este apoio foi muito relevante para minha formação.

Aos meus pais Fernando e Romilda, meus irmãos Amanda e Fernando e a toda a minha família, por ser minha base sólida, me acompanhando e apoiando em todos os momentos, compartilhando das minhas conquistas e me ajudando a superar as dificuldades.

Ao meu pastor e amigo, Walter Rosa, pelos conselhos e oração.

As minhas amigas Estelina, Nadetsa, Rafaela, Louise, Sabina e Trina pelo apoio, solidariedade e amizade.

Ao CNPq e a CAPES pelas bolsas concedidas no Brasil e no Exterior, respectivamente; e a FAPESP pelo auxílio financeiro que colaborou para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a influência do processamento nas propriedades elétricas e dielétricas de sistemas poliméricos nanoestruturados obtidos por diferentes técnicas. As morfologias e estruturas dos materiais produzidos foram correlacionadas à percolação elétrica dos mesmos, utilizando a teoria de percolação. Os sistemas estudados foram: i) Blendas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e polipirrol (PPy), nanocompósitos de PVDF com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e do híbrido PVDF/PPy/MWCNT, todos obtidos a partir do estado fundido; ii) Nanocompósitos de PVDF com nanofibras de cobre (CuNW) e nanocompósitos de PVDF/MWCNT, obtidos pelo método de solubilização e posterior precipitação; iii) Nanofibras de nanocompósitos de Poliamida 6 (PA6) com MWCNT, PVDF/MWCNT, PVDF/CuNW e a partir da blenda de PA6/PAni, dopada com o ácido p-tolueno sulfônico (p-TSA), todas obtidas por eletrofiação. Para os compósitos PVDF/PPy e PVDF/MWCNT, produzidos a partir da mistura no estado fundido, o valor de percolação obtido foi de 10%_m (ou 16,5 %_{vol}) e 0,3 %_m (ou 0,29 %_{vol}), respectivamente. Enquanto, para o híbrido PVDF/PPy/MWCNT o valor de percolação elétrica para as cargas, individualmente, foi menor, e a condutividade elétrica obtida foi maior, comparado ao sistema binário. Para nanocompósitos PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW, obtidos por solubilização e precipitação, o valor de percolação foi de 0,14%_m (ou 0,13 %_{vol}) e 1,36 %_m (ou 0,27 %_{vol}), respectivamente. E os nanocompósitos PVDF/CuNW apresentaram elevada permissividade elétrica combinada com baixos valores de dissipação elétrica, $\tan \delta$. Os resultados para condutividade elétrica das mantas não tecidas, obtidas por eletrofiação, mostraram que as mesmas têm comportamento isolante. Contudo, aproveitando as características singulares das mantas eletrofiadas (elevada área superficial e porosidade), foi realizado um tratamento para recobrir a superfície das nanofibras com MWCNT, mergulhando as mantas em uma dispersão aquosa de MWCNT. Foi observada uma forte interação entre os MWCNT e as nanofibras; mesmo com a utilização de intensa ultrasonicação os MWCNT continuaram bem aderidos a superfície das nanofibras. As mantas submetidas ao tratamento apresentaram condutividade elétrica entre 10^{-5} e 10^{-2} S/m.

NANOSTRUCTURED POLYMERIC SYSTEMS BASED ON CONDUCTIVE NANOCOMPOSITES AND CONDUCTIVE ELECTROSPUN MATS

ABSTRACT

In this work its was investigated the influence of the processing on the electrical and dielectric properties of nanostructured polymeric systems obtained by differents techniques. The morphology and structure of the materials were correlated to their percolation threshold by applying the percolation theory. The systems studied were: i) conductive blends of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) with polypyrrole (PPy), PVDF/ multiwall carbon nanotube (MWCNT) composites and PVDF/PPy/MWCNT hybrid systems, produced by melt mixing; ii) PVDF/ copper nanowires (CuNW) and MWCNT/PVDF nanocomposites produced by miscible solvent mixing and precipitation methods (MSMP); iii) nanofibers of nanocomposites of PA6/MWCNT, PVDF/MWCNT and PVDF/CuNW and from blends of PA6/ poly(aniline) (PAni) doped with p-toluene sulfonic acid (TSA), by electrospinning. For the systems produced by melt mixing the percolation thresholds were 10 and 0.3 wt %, for PVDF/PPy and PVDF/MWCNT, respectively, while the hybrid systems showed lower percolation thresholds and much higher electrical conductivities at all concentrations than the binary systems. For the systems produced by MSMP method the percolation thresholds were 0.13 and 0.29 v%, for the MWCNT/PVDF and CuNW/PVDF nanocomposites, respectively. It was observed also that the CuNW/PVDF nanocomposites had the highest real permittivity combined with a low dissipation factor ($\tan \delta$). The non woven mats obtained by electrospinning presented insulating behavior. However, to take advantage of the high surface area and porosity of the mats the surface of the nanofibers were recovered with MWCNT by dipping the mats in an aqueous solution with MWCNT. A strong interaction between the MWNTs and the nanofibers was observed: even after ultrasonication, the adsorbed MWCNT remained attached to the surface of the nanofibers' mats. After the treatment the mats displayed conductivities between 10^{-5} and 10^{-2} S/m.

PUBLICAÇÕES

Artigos:

- GASPARINI, T. M.; da SILVA, A. B.; BRETAS, R. E. S.; GREGÓRIO Jr, R. Processing and Characterization of Oriented Electrospun Poly(vinylidene fluoride), *Mats Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 50, 1304 - 1311, 2012.
- da SILVA, A. B.; BRETAS, R. E. S.. Preparation and characterization of PA6/PAni-TSA, *Synthetic Metals*, 162, 1537– 1545, 2012.
- da SILVA, A. B.; MARINI, J.; GELVES, G.; SUNDARARAJ, U.; GREGÓRIO JR, R.; BRETAS, R. E. S. Synergic effect in electrical conductivity using a combination of two fillers in PVDF hybrids composites, *European Polymer Journal*, 49, 3318-3327, 2013.

Congressos Internacionais:

- da SILVA, A. B.; BRETAS, R. E. S.; MARINELLI, A. L. Rheological and Electrical Characterizaion of Polypropylene Nanocomposites Based on Expanded Graphite. In 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites (ISNaPol). Gramado RS, Brasil 2010.
- da SILVA, A. B.; BRETAS, R. E. S. Electrospinning of nanofibers of PA6/PAni-TSA blends and PA6/PAni/MWNT nanocomposites: Thermal, structural and Mechanical characterization. In 27th Polymer Processing Society Meeting (PPS-27). Marrakech Morocco, 2011.
- da SILVA, A. B.; ARJMAND M.; SUNDARARAJ, U.; BRETAS, R. E. S. Novel CuNW Nanocomposite for Charge Storage: Comparison of its

Dielectric Properties with MWCNT/PVDF Nanocomposites, In ANTEC, Cincinnati, USA, 2013.

Congressos Nacionais:

- da SILVA, A. B.; SANTOS, J. P. F.; SUNDARARAJ, U.; BRETAS, R. E. S. Obtenção e Caracterização de Mantas de Nanofibras de Nanocompósitos de PA6/MWNT com MWNT Adsorvidos na Superfície, In 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMat), Joinvile, SC, 2012.
- HSIA, L. A.; DA SILVA, A. B.; LUCAS A. A.; GREGORIO, JR. R. Processamento e Caracterização de Mantas com Nanofibras Orientadas de Poli (fluoreto de vinilideno) e Nanolamelas de Grafita Expandida, In 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMat), Joinvile, SC, 2012.
- SANTOS, J. P. F.; DA SILVA A. B.; SUNDARARAJ, U.; BRETAS, R. E. S. Electrospun Nanofibers of PVDF/CuNW . In XI encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMAT), Florianópolis SC, 2012.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE ABREVIACÕES.....	xxv
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Conceitos Básicos	5
3.1.1 Resistividade Elétrica	5
3.1.2 Comportamento Dielétrico: Capacitância, Constante Dielétrica e Polarização	5
3.1.2.1 Capacitor de Placas Paralelas sob a ação de um Campo Elétrico Alternado.....	9
3.2 Nanocompósitos Poliméricos Condutores	11
3.2.1 Estimativa Teórica do Limite de Percolação Elétrica.....	13
3.2.2 Fatores que Influenciam a Condutividade Elétrica em Nanocompósitos.....	16
3.2.2.1 Influência das cargas condutoras.....	16
3.2.2.2 Influência da Matriz Polimérica.....	18
3.2.2.3 Materiais Nanocompósitos Híbridos.....	19
3.2.2.4 Matriz Composta por Blenda Imiscível:	19
3.2.3 Influência do Processo de Mistura e Processamento.....	20
3.3 Nanocargas Condutoras	21
3.3.1 Nanotubos de Carbono, NTC	22
3.3.1.1 Propriedades Eletrônicas dos Nanotubos de Carbono.....	25
3.3.1.2 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono.....	26

3.3.2 Nanofibras Metálicas de Cobre (CuNW)	28
3.3.3 Polímeros Intrinsecamente Condutores eletrônicos (PIC)	30
3.3.3.1 Mecanismos de condução nos PIC.....	32
3.3.3.2 Polianilinas: Estrutura e Propriedades.....	37
3.4 Nanofibras Eletroativas	39
3.4.1 Processo de Eletrofição	40
3.4.1.1 Nanofibras Eletrofiadas de Nanocompósitos Poliméricos com NTC....	44
3.4.1.2 Nanofibras Eletrofiadas de Blendas com Polímeros Intrinsecamente Condutores Eletrônicos (PIC).....	45
3.4.2 Nanoestruturas de Mantas Eletrofiadas Condutoras	46
3.5 Matrizes Utilizadas	49
3.5.1 Poli(fluoreto de vinilideno), PVDF	49
3.5.2 Poliamida 6, PA6	50
3.6 Conclusões da Revisão.....	52
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
4.1 Materiais.....	55
4.1.1 Poliamida 6 (PA6)	55
4.1.2 Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF).....	55
4.1.3 Polianilina (PAni).....	55
4.1.4 Polipirrol (PPy)	55
4.1.5 Nanocargas Condutoras	56
4.1.5.1 Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNT)	56
4.1.5.2 Nanofibras de Cobre (CuNW).....	56
4.1.6 Solventes utilizados para eletrofição.....	56
4.1.7 Ácidos e Reagentes.....	57
4.2 Metodologia.....	58
4.2.1 Parte I: Obtenção, Tratamento das Nanocargas, Caracterização e Seleção dos Materiais	61
4.2.1.1 Síntese e Caracterização das Nanofibras de Cobre (CuNW)	61
4.2.1.2 Funcionalização e Caracterização dos NTC.....	65
Nanocompósitos com MWCNT	67
4.2.1.3 Cálculo do Limite de Percolação	67

4.2.1.4 Caracterização dos Polímeros Utilizados	67
4.2.2 Parte II: Obtenção e Caracterização dos Sistemas Nanoestruturados Condutores.....	69
4.2.2.1 Obtenção e Caracterização dos Nanocompósitos Condutores.....	69
4.2.2.2 Obtenção e Caracterização das Mantas Eletrofiadas Condutoras	75
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.1 Parte I: Obtenção, Tratamento das Nanocargas, Caracterização e Seleção dos Materiais.....	87
5.1.1 Caracterização das Nanofibras de Cobre (CuNW).....	87
5.1.2 Caracterização dos nanotubos de Carbono	91
5.1.3 Caracterização dos Polímeros Utilizados	99
5.1.3.1 Avaliação do Comportamento Térmico da PA6 e do PVDF	99
5.1.3.2 Avaliação do Comportamento Térmico e da Dopagem da PAni	101
5.1.3.3 Caracterização do PPy: Morfologia, Dopante e Comportamento Térmico	103
5.2 Parte II: Obtenção e Caracterização dos Sistemas Nanoestruturados Condutores.....	108
5.2.1 Caracterização dos Nanocompositos Obtidos a Partir do Fundido	108
5.2.2 Caracterização dos Nanocompósitos Obtidos pelo Método de Solubilização e Precipitação	122
5.3 Sistemas Nanoestruturados Baseados em Mantas de Nanofibras Condutoras.....	139
5.3.1 Caracterização das nanofibras da Blenda PA6/Pani	140
5.3.2 Caracterização das Mantas de Nanofibras de Nanocompósitos	163
5.3.2.1 Mantas Eletrofiadas dos Nanocompósitos de PA6/MWCNT	163
5.3.2.2 Mantas eletrofiadas dos nanocompósitos de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW	173
5.3.3 Conclusões Parciais para as Mantas de Nanofibras Eletrofiadas	188
5.3.4 Tratamento Superficial das Nanofibras.....	189
6 CONCLUSÕES.....	197
6.1 Nanocompósitos Obtidos a Partir do Estado Fundido	197

6.2 Nanocompósitos Obtidos por Solubilização e Precipitação	197
6.3 Sistemas Nanoestruturados Baseados em mantas de Nanofibras	198
6.3.1 Nanofibras da Blenda PA6/Pani.....	198
6.3.2 Mantas de nanofibras de nanocompósitos.....	198
6.3.3 Conclusões Gerais para as mantas eletrofiadas.....	199
6.3.4 Tratamento Superficial das Nanofibras	199
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	201
8 BIBLIOGRAFIA	203

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Relação de algumas das nanocargas mais utilizadas em NPC. ...	17
Tabela 3.2: Propriedades dos nanotubos de carbono.....	24
Tabela 3.3: Propriedades Físicas do Cobre.....	29
Tabela 3.4 Estados de oxidações mais importantes da PANi e suas respectivas estruturas e características.	39
Tabela 3.5 : Nanofibras de nanocompósitos com NTC de diversos polímeros obtidos por eletrofiação e suas propriedades elétricas.....	44
Tabela 4.1: Propriedades dos solventes empregados na eletrofiação.....	57
Tabela 4.2: Composições estudadas: Quantidade de carga (total) calculada em %m e frações de cargas (PPy/MWCNT) em peso e o equivalente em volume.70	
Tabela 4.3: Composições estudadas, com a quantidade de carga calculada em %vol e o equivalente em m%.	73
Tabela 4.6: Soluções empregadas para a produção da blenda PA6/Pani e parâmetros utilizados na eletrofiação.....	80
Tabela 4.7: Soluções empregadas para a produção dos nanocompósitos PA6/MWCNT.....	80
Tabela 4.8: Soluções empregadas para a produção dos nanocompósitos PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW.....	81
Tabela 4.9: Amostras das mantas do nanocompósito PA6/MWCNT tratadas, fração mássica de MWCNT no nanocompósito e tempo de tratamento.	83
Tabela 5.1: Valores da temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e porcentagem de cristalinidade (%C) das misturas PVDF/PPy(15)F, PVDF/MWCNT(0,5)F e PVDF/PPy/MWCNT(10:95/5)F.....	112
Tabela 5.2 Composição, quantidade de carga (total), razão entre as cargas (PPy/MWCNT) (%m) e condutividade elétrica volumétrica das misturas estudadas.....	117
Tabela 5.3 Valores de temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f), e porcentagem de cristalinidade (%C) dos nanocompósitos de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW	126

Tabela 5.4: Composições estudadas, quantidade de carga calculada em %vol, condutividade elétrica DC e condutividade elétrica AC para a frequência de 20 Hz.	129
Tabela 5.5: Composições estudadas, com a quantidade de carga calculada em %vol, parte real da permissividade elétrica, ϵ' , e fator de dissipação, $\tan \delta$, para a frequência de 20 Hz.	133
Tabela 5.6: Concentração das soluções empregadas na eletrofição da blenda PA6/PAni, razão de PA6/PAni na blenda, voltagem aplicada e diâmetro médio das nanofibras.	140
Tabela 5.7: Valores da temperatura de evaporação do solvente (T_{evap}), entalpia de evaporação (ΔH_V), porcentagem de solvente residual (S.R), temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e porcentagem de cristalinidade (%C) das amostras PA6/PAni(B)ELF, PA6/PAni(C)ELF, PA6/PAni(D)ELF e PA6/PAni(E)ELF, para a PA6 na forma de grãos e para a PAni EB.	153
Tabela 5.8: Partes real e imaginária da permissividade elétrica, ϵ' e ϵ'' , $\tan \delta$ e condutividade AC para a frequência de 100 Hz das amostras PA6/PAni(B)ELF, PA6/PAni(E)ELF e PA6/PAni (Filme).	162
Tabela 5.9: Concentrações das soluções empregadas na eletrofição dos nanocompósitos PA6/MWCNT, voltagem aplicada e diâmetro médio das nanofibras.	164
Tabela 5.10: Concentração das soluções empregadas na eletrofição dos nanocompósitos PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW, voltagem aplicada e diâmetro médio das nanofibras.	173
Tabela 5.11: Valores de temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e porcentagem de cristalinidade (%C) para os nanocompósitos de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW, obtidos por eletrofição.	181
Tabela 5.12: Condutividade elétrica AC a 155Hz, permissividade elétrica, ϵ' , e fator de dissipação, $\tan \delta$, nas frequências de 100 Hz e 155 Hz dos nanocompósitos eletrofiados de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW.	183
Tabela 5.13: Condutividade elétrica DC das amostras tratadas.	195

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Capacitor de Placas Paralelas: (a) Preenchido com vácuo; (b) Preenchido com material dielétrico.	7
Figura 3.2: Representação esquemática dos tipos de polarização que podem ocorrer e variação de ϵ' e ϵ'' com a freqüência em um material dielétrico hipotético. E é o campo elétrico, $E= V/d$	9
Figura 3.3: Representação esquemática do comportamento de um nanocompósito carregado com carga condutora, (a) para uma concentração abaixo do limite de percolação elétrica e (b) para concentração no limiar de percolação.....	12
Figura 3.4: Possíveis disposições das nanofibras metálicas e/ou nanotubos de carbono na matriz polimérica	16
Figura 3.5: Representação do Limite de Percolação Elétrica em função da razão de aspecto para nanofibras, obtida por simulação computacional.....	17
Figura 3.6: Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado a partir da folha de grafite	22
Figura 3.7: (a) SWCNT, (b) e (c) MWCNT e (d) Micrografia (MET) para MWCNT duas camadas, à esquerda, e à direita sete camadas.....	23
Figura 3.8: (a) a definição do vetor quiral, para o caso $n=4$ e $m=2$. (b) Nanotubos com $\theta=0^\circ$ (15,0) $\theta=30^\circ$ (9,9) e $\theta=19.0^\circ$ (12,6).....	24
Figura 3.9: Carboxilação dos nanotubos em solução sulfonídrica H_2SO_4 : HNO_3 , adaptado de	27
Figura 3.10: (a) Esquema representativo dos passos para a produção das CuNW e (b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as CuNW obtidas utilizando o esquema (a).....	30
Figura 3.11 Comportamento dos diversos tipos de materiais segundo seus valores de condutividade elétrica. Adaptado da referência.....	32
Figura 3.12: Esquema representativo do modelo de bandas em semicondutores inorgânicos.....	33
Figura 3.13: Oxidação do polipirrol e a criação dos estados de polaron e bipolaron	35

Figura 3.14: Oxidação do poliacetileno e a criação dos estados de polaron e soliton	36
Figura 3.15: Estrutura química da polianilina não dopada: (a) unidades reduzidas e (b) unidades oxidadas.....	38
Figura 3.16: (a) Evolução da forma de uma gota de solução de óxido de propileno sob aplicação de um campo elétrico; (b) esquema representativo como a uma manta não-tecida de nanofibras é formada	42
Figura 3.17: Alguns exemplos de morfologias obtidas por eletrofição: (a) Fibras arredondadas, (b) Manta de nanofibras alinhadas, (c) Fibras com contas, (d) Fibras porosas, (e) Fibra com estrutura core-shell, e (f) Fibra de nanocompósito com NTC	43
Figura 3.18: (a) Mantas eletrofiadas de nanocompósitos de PAN/NTC recobertas com PPy; (b) Mantas eletrofiadas de PA6 com MWCNT adsorvidos na superfície; (c) Mantas eletrofiadas de PAN com MWCNT adsorvidos na superfície; (d) Mantas eletrofiadas de PAN recobertas com partículas de prata	47
Figura 3.19: Esquema representativo da desaglomeração de NTC em solução através do uso de um surfactante, combinado com a agitação em ultrassom	48
Figura 3.20: Estrutura química do surfactante Triton X-100.....	49
Figura 3.21: Estrutura química do PVDF	50
Figura 3.22: Polimerização da PA6	51
Figura 3.23: Caminho percorrido pela corrente elétrica devido ao fenômeno de tunelamento quântico e ao contato direto entre cargas adjacentes.....	52
Figura 3.24: Possíveis disposições das nanocargas (NTC e/ou nanofibras metálicas) nas nanofibras eletrofiadas.	54
Figura 4.1: Estrutura química do ácido p-tolueno sulfônico (p-TSA)	57
Figura 4.2: Fluxograma da Parte I.....	59
Figura 4.3: Fluxograma da Parte II	60
Figura 4.4: Sistema utilizado na anodização das folhas de alumínio.	62
Figura 4.5: Micrografias de MEV obtidas para a alumina anódica porosa (AAP), utilizando o procedimento descrito nesta seção	63

Figura 4.6: Célula eletroquímica utilizada para a eletrodeposição de Cu na AAP, composta por dois contra eletrodos de cobre e um eletrodo de trabalho (folha de alumínio).	64
Figura 4.7: A ilustração esquemática do método de solubilização e precipitação utilizado para obter os nanocompositos de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW, mostrando a segregação da nanocarga com a adição do não solvente e a formação dos caminhos de condução com a prensagem.	72
Figura 4.8: Foto do Sistema de Eletrofição utilizado neste trabalho.	77
Figura 4.9: Esquema representativo da metodologia utilizada para a obtenção das estruturas condutoras baseadas em mantas de nanofibras eletrofiadas. .	82
Figura 5.1: Micrografias de (a) MEV , (b) e (c) MET e (d) distribuição de diâmetros das CuNW produzidas para este trabalho.....	87
Figura 5.2: Difratoograma de raios-X das CuNW. Os símbolos em laranja indicam os picos de difração do cobre metálico, os em azul claro e roxo são referentes a difração dos óxidos de cobre Cu ₂ O e CuO, respectivamente.	89
Figura 5.3: (a) Nanofibra metálica de cobre não-oxidada, (b) Nanofibra metálica de cobre coberto com uma camada fina de óxido de cobre (em verde), formando uma estrutura core-shell.	90
Figura 5.4: Dispersão das CuNW: (a) em ácido fórmico, imediatamente após a sonicação e (b) em DMF, após 2 horas.	91
Figura 5.5: Micrografias de: (a) e (b) MET , (c) MEV e (d) distribuição de diâmetros dos MWCNT adquiridos da Nanocyl.....	92
Figura 5.6: (a) e (b) Micrografias de MET e (c) distribuição de diâmetros dos MWCNT adquiridos da Nanotech.....	93
Figura 5.7: (a) Espectros de FTIR dos MWCNT Nanocyl e MWCNT-Nanotech, antes e após ao tratamento para funcionalização. As curvas em preto referem-se aos MWCNT sem funcionalização e as em vermelho após a funcionalização. O retângulo em azul indica o pico referente a vibração do grupamento C=O (carbonila).	95
Figura 5.8: (a) Espectros de UV-Vis-NIR dos MWCNT Nanotech em solução aquosa e (b) dos MWCNT-Nanocyl em solução aquosa. As curvas em preto	

são referentes aos MWCNT antes da funcionalização e as curvas em vermelhos após a funcionalização.....	96
Figura 5.9: Dispersão dos MWCNT em ácido fórmico, C= 0,4 /ml.	97
Figura 5.10: Dispersão dos MWCNT Nanotech em ácido fórmico, C=0,001 g/ml, (a) Antes da funcionalização e b) Após a Funcionalização.	98
Figura 5.11: Dispersão dos MWCNT Nanotech em DMF, C=0,001 g/ml (a), Antes da funcionalização e b) Após a Funcionalização.....	98
Figura 5.12: Curva de DSC durante aquecimento das resinas de: (a) PA6 e (b) PVDF. Taxa de aquecimento de 100C/min.	99
Figura 5.13: Análise termogravimétrica das resinas de: (a) PA6 e (b) PVDF.	100
Figura 5.14: Curva de DSC durante aquecimento da PANi EB, na forma de pó.	101
Figura 5.15: Análise termogravimétrica da PANi EB, na forma de pó.....	102
Figura 5.16: Espectros de UV-Vis-NIR da PANi em solução de NMP, não dopada (PANi EB) e dopada com p-TSA.	103
Figura 5.17: (a) e (b) MEV do PPy (como adquirido da Sigma Aldrich) e (c) distribuição de diâmetros.....	104
Figura 5.18: (a) Espectro de FTIR do PPy e (b) Difratoograma de raios-X do PPy.....	106
Figura 5.19: (a) Curva de DSC durante aquecimento, resfriamento e novo aquecimento do PPy, na forma de pó; (b) Análise termogravimétrica do PPy, na forma de pó.	108
Figura 5.20: Difratoograma de raios-X das para as misturas: PVDF/PPy(15)F, PVDF/MWCNT(0,5)F e PVDF/PPy/MWCNT(10:95/5)F	110
Figura 5.21: (a) Curva de DSC durante o aquecimento para as misturas PVDF/PPy(15)F, PVDF/MWCNT(0,5)F e PVDF/PPy/MWCNT(10:95/5)F (b) Curva de TGA para a mistura PVDF/PPy(15)F.	111
Figura 5.22: Micrografias obtidas por MEV para a mistura PPy/MWCNT(90:10)F. As setas em azul indicam a localização dos MWCNT.	113

Figura 5.23: Micrografias obtidas por MEV para o híbrido PVDF/PPy/MWCNT(10:95/5)F. As setas em azul indicam a localização dos MWCNT.	114
Figura 5.24: Micrografias obtidas por MET para: a) PVDF/PPy(10)F; b) PVDF/MWCNT(1)F; c) e d) PVDF/PPy/MWCNT(10:90/10)F. As setas em preto indicam a localização do PPy e as setas em azul indicam a localização dos MWCNT.	115
Figura 5.25: Condutividade elétrica volumétrica em função da quantidade de carga para os sistemas binários (em azul) e ternários (em vermelho): a) Com a variação da quantidade PPy; b) Com a variação da quantidade de MWCNT. O quadro inserido nas figuras mostra o ajuste linear com a lei de potências. ...	118
Figura 5.26: Esquema representativo da morfologia dos sistemas condutores: a) PVDF/PPy; b) PVDF/MWCNT; c) PVDF/PPy/MWCNT.....	121
Figura 5.27: Difratoograma de raios-X das para as misturas: (a) PVDF/MWCNT(0,4)SP e PVDF/MWCNT(1,5)SP; (b) PVDF/CuNW(0,4)SP e PVDF/CuNW(1,5)SP. O símbolo laranja indica o pico de difração do cobre metálico e o roxo a difração dos óxidos de cobre (CuO).	123
Figura 5.28: Curva de DSC durante aquecimento para os nanocompósitos (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.	125
Figura 5.29: Micrografias de MEV para os nanocompósito: (a) PVDF/MWCNT(1,5)SP e (b) PVDF/MWCNT(1,5)SP.....	127
Figura 5.30; Micrografias de MET para os nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT(1,5)SP e (b) PVDF/CuNW(1,5)SP	128
Figura 5.31: (a) Condutividade elétrica DC em função da concentração volumétrica de MWCNT e ajuste linear com a lei de potências para condutividade elétrica; (b) Condutividade elétrica AC em função da frequência para os nanocompósitos PVDF/MWCNT.....	130
Figura 5.32: Condutividade elétrica DC em função da concentração volumétrica de CuNW e ajuste linear com a lei de potências para condutividade elétrica; (b) Condutividade elétrica AC em função da frequência para os nanocompósitos PVDF/CuNW.....	131

Figura 5.33: componente real da permissividade elétrica, ϵ' , em função da frequência para os nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.	134
Figura 5.34: Componente imaginária da permissividade elétrica, ϵ'' , em função da frequência para os nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.	135
Figura 5.35: Fator de dissipação elétrica, $\tan \delta$, em função da frequência para os nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.....	136
Figura 5.36: Esquema representativo das CuNW, mostrando como as cargas elétricas são bloqueadas no interior das interfaces pela camada de óxido (isolante).....	139
Figura 5.37: Micrografias obtidas por MEV e distribuição de diâmetros para as mantas eletrofiadas com 25 e 30 kV, respectivamente : (a) PA6/PAni(A)ELF; (b) PA6/PAni(B)ELF.....	142
Figura 5.38: Micrografias obtidas por MEV e distribuição de diâmetros para as mantas eletrofiadas variando a quantidade de PAni na blenda. As amostras (a) PA6/PAni(C)ELF, (b) PA6/PAni(D)ELF,(c) PA6/PAni(E)ELF têm 3,5, 7 e 14% de PAni, respectivamente.....	143
Figura 5.39: Micrografias obtidas por MEV e distribuição de diâmetros para as mantas eletrofiadas com 14% de PAni na blenda. A tensão aplicada foi de 15, 20 e 25 kV para as amostras (a) PA6/PAni(F)ELF, (b) PA6/PAni(G)ELF,(c) PA6/PAni(H)ELF, respectivamente.	146
Figura 5.40: (a) Micrografias obtidas por MET a amostra PA6/PAni(H)ELF e (b) Micrografias obtidas por MEV para o filme preparado por casting PA6 /PAni.	147
Figura 5.41: Difractogramas de raios-X : (a) Comparando a estrutura cristalina das amostras PA6/PAni(B)ELF, PA6/PAni(C)ELF e PA6/PAni(E)ELF e deconvoluções dos picos cristalinos para estas amostras (b), (c) e (d), respectivamente.	150
Figura 5.42: Curvas de DSC durante aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento para as amostras; (a) PA6/PAni(B)ELF, (b) PA6/PAni(C)ELF, (c) PA6/PAni(D)ELF e (d) PA6/PAni(E)ELF.....	153
Figura 5.43: Análise termogravimétrica das amostras: (a) PA6/PAni(B)ELF e (b) PA6/PAni(E)ELF.....	156

Figura 5.44: (a) Amostra PA6/PAni(E)ELF, antes e após a imersão em soluções com pH = 12 e pH=1; (b) Filme preparado por casting, antes e após a imersão em soluções de pH = 12.	158
Figura 5.45 Micrografia obtida por MEV para a amostra Amostra PA6/PAni(E)ELF: (a) antes e (b) após a imersão na solução de pH=12.....	159
Figura 5.46: Variação de ϵ' , ϵ'' , $\tan \delta$ e da condutividade AC em função da frequência para as amostras PA6/PAni(B)ELF, PA6/PAni(E)ELF e PA6/PAni (Filme).....	161
Figura 5.47: Micrografias obtidas por MEV e distribuição de diâmetros para as mantas eletrofiadas: (a) PA6puroELF, (b) PA6/MWCNT(3)ELF, (c) PA6/MWCNT(5)ELF e (d) PA6/MWCNT(10)ELF.....	166
Figura 5.48: Micrografias obtidas por MET para a manta eletrofiada PA6/MWCNT(3)ELF.....	167
Figura 5.49: Difrátogramas de raios-X : (a) Comparando a estrutura cristalina das amostras PA6/MWCNT(3)ELF, PA6/MWCNT(5)ELF e PA6/MWCNT(10)ELF e (b) deconvoluções dos picos cristalinos para estas amostras (b), (c) e (d), respectivamente.	170
Figura 5.50: Curvas de DSC durante aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento para as amostras: PA6puroELF, PA6/MWCNT(3)ELF, PA6/MWCNT(5)ELF e PA6/MWCNT(10)ELF.	172
Figura 5.51: Micrografias obtidas por MEV e distribuição de diâmetros para as mantas eletrofiadas: (a) PVDFpuroELF, (b) PVDF/MWCNT(5)ELF, (c) PVDF/MWCNT(10)ELF e (d) PVDF/MWCNT(20)ELF.	175
Figura 5.52: Micrografias obtidas por MET para a manta eletrofiada PVDF/MWCNT(20)ELF.....	176
Figura 5.53: Micrografias obtidas por MEV e distribuição de diâmetros para as mantas eletrofiadas: (a)PVDF/CuNW(5)ELF, (b) PVDF/CuNW(10)ELF e (c) PVDF/CuNW(20)ELF.....	177
Figura 5.54: Micrografias obtidas por MET para a manta eletrofiada PVDF/CuNW(20)ELF.....	178
Figura 5.55: Difrátogramas de raios X das para as mantas eletrofiadas dos nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.....	180

Figura 5.56: Curvas de DSC durante aquecimento para as mantas eletrofiadas dos nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.....	182
Figura 5.57: Condutividade elétrica AC em função da frequência para as mantas eletrofiadas dos nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.	185
Figura 5.58: Parte real da permissividade elétrica, ϵ' , em função da frequência para as mantas eletrofiadas dos nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.	186
Figura 5.59: Fator de dissipação elétrica, $\tan \delta$, em função da frequência para as mantas eletrofiadas dos nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.....	187
Figura 5.60: Modelo proposto para exemplificar a configuração de mantas eletrofiadas carregadas com cargas condutoras.....	188
Figura 5.61: Micrografias de MEV da manta de nanofibras de PVDF puro (PVDFpuro ELF) após ser submetida ao tratamento por 24 h.....	189
Figura 5.62: Micrografia para as amostras: (a) PA6puroELF, (b) PA6/MWCNT(3)ELF e (c) PA6/MWCNT(5)ELF após serem submetidas ao tratamento para a adsorção dos MWNT na superfície (exposição por 24 horas).	191
Figura 5.63: Esquema representativo da modelo proposto para exemplificar a configuração das mantas eletrofiadas carregadas com cargas condutoras. ..	193
Figura 5.64: Micrografia para a amostra PA6/PAni(E)ELF, com 14% de PAni, após ser submetida ao tratamento para a adsorção dos MWNT na superfície (exposição por 24horas).	194
Figura 5.65: Condutividade elétrica DC em função do tempo de exposição ao tratamento para as amostras: (a) PA6/MWCNT(3)ELF e (b) PA6/PAni(E)ELF.	196

LISTA DE ABREVIACÕES

- ϕ - Fração volumétrica da nanocarga
- ϕ_c - Fração volumétrica na concentração de percolação
- δ_{max} - Valor máximo para distância de separação entre as fibras
- ϵ_0 - Permissividade elétrica do vácuo
- ϵ^* - Permissividade elétrica ou constante dielétrica complexa
- ϵ_r - Permissividade relativa ou constante dielétrica
- ϵ' Parte real da permissividade relativa
- ϵ'' Parte imaginária da permissividade relativa
- ρ - Resistividade elétrica
- σ - Condutividade elétrica
- σ_{AC} - Condutividade AC
- σ_{DC} - Condutividade DC
- σ_m - Condutividade elétrica do nanocompósito
- σ_h - Condutividade da nanocarga
- ω - Frequência angular da tensão senoidal aplicada.
- AC- Corrente alternada
- (AAP) - Alumina anódica porosa
- C_o - Capacitância
- CuNW- Nanofibras de Cobre
- DMF Dimetilformamida
- DSC Calorimetria diferencial de Varredura
- DC - Corrente contínua
- E- Campo elétrico
- FTIR Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
- HIFP 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol
- MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MWCNT- Nanotubos de Carbono de paredes múltiplas
- NPC- Nanocompósitos poliméricos condutores

- NTC- Nanotubos de Carbono
- PA6- Poliamida 6
- PAN - Poliacrilonitrila
- PAni- Polianilina
- PPy- Polipirrol
- PIC-Polímeros intrinsecamente condutores
- PVDF- Poli (fluoreto de polivinilideno)
- S.R. - Solvente residual
- SWCNT - Nanotubos de Carbono de parede única
- T - Temperatura
- t - Tempo
- $\tan \delta$ - Fator de perdas ou dissipação
- T_{evap} - Temperatura de evaporação
- T_g - Temperatura de Transição Vítrea
- TGA - Análise termogravimétrica
- T_m - Temperatura de fusão cristalina
- UV - Espectroscopia do ultravioleta
- $\langle V_{\text{ex}} \rangle$ - Volume excluído médio de uma partícula com orientação aleatória
- V_{ex} - Volume excluído
- V - Volume da partícula
- V_e - Volume excluído associado a partícula.

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A ciência e a tecnologia em nanoescala têm atraído muita atenção nos últimos anos, em função da expectativa quanto ao impacto que os materiais nanoestruturados podem causar em diversas áreas. Na prática, a nanotecnologia contempla todo tipo de construção que utilize pelo menos um material que tenha uma dada propriedade atribuída ao seu tamanho nanométrico.

Geralmente, quando consideramos as propriedades elétricas de várias classes de materiais, é consenso assumir que os metais inorgânicos e os semicondutores estão melhores adaptados para aplicações que requerem materiais com alta condutividade elétrica. Por outro lado, os polímeros são melhores explorados em aplicações que demandam as excelentes propriedades de um isolante elétrico. Entretanto, esta estreita visão, quanto à aplicação dos polímeros na indústria eletrônica, vem sendo mudada rapidamente com os novos materiais poliméricos que apresentam uma vasta variedade de propriedades elétricas e ópticas, anteriormente só observadas em sistemas inorgânicos.

A combinação de materiais inorgânicos nanoestruturados, tais como nanotubos de carbono (NTC) e/ou nanofibras metálicas de cobre (CuNW), com matrizes poliméricas, condutoras ou isolantes, possibilitam a obtenção de materiais poliméricos que apresentam uma larga faixa de condutividade. Tais materiais apresentam uma vasta gama de aplicações, como em sistemas de descarga elétrica e dissipação eletrostática, dispositivos para blindagem eletromagnética, capacitores, sensores, transdutores, sistemas de descarga elétrica, sistemas de dissipação eletrostática, super capacitores, entre outras.

Podem ser considerados como sistemas poliméricos nanoestruturados condutores materiais compostos de duas fases, sendo uma fase dispersa com pelo menos uma dimensão nanométrica e uma fase matriz polimérica, usualmente isolante. A essa matriz é adicionada uma carga condutora inorgânica (nanocompósitos condutores) ou nanoestruturas poliméricas, tais como nanofibras, nanofios, entre outras. Dentre estes sistemas destacam-se:

os nanocompósitos poliméricos condutores, formados por nanopartículas metálicas, polímeros condutores e nanotubos de carbono encapsulados por polímeros isolantes e/ou condutores; e as estruturas compostas por mantas de nanofibras eletrofiadas de nanocompósitos condutores e/ou de blendas com polímeros condutores.

As propriedades elétricas dos nanocompósitos poliméricos condutores são dependentes de uma boa dispersão e interação nanocarga-matriz, levando a percolação elétrica com baixos teores da fase dispersa. Uma boa distribuição e dispersão das nanopartículas é um dos grandes desafios na produção de nanocompósitos poliméricos. Com relação às nanofibras eletroativas, vários autores têm dedicado esforços na produção de nanocompósitos baseados em nanotubos de carbono incorporados à nanofibras poliméricas obtidas por eletrofição, assim como na produção de nanofibras eletrofiadas a partir de polímeros intrinsecamente condutores. Neste último caso, à dificuldade de solubilização e processabilidade dos polímeros condutores limita a produção das nanofibras e por isso muitos pesquisadores têm investido na produção de nanofibras de blendas com polímeros condutores e polímeros isolantes, facilmente eletrofiados. Além disso, as nanofibras eletrofiadas permitem uma eficiente modificação de suas superfícies, devido às características como, elevada área superficial, porosidade, presença de vazios e interligação entre os mesmos. Desta forma, é possível obter nanoestruturas condutoras de mantas de nanofibras eletrofiadas com polímeros isolantes, porém com suas superfícies recobertas com polímeros condutores ou materiais inorgânicos condutores.

No presente projeto de pesquisa foram estudadas as propriedades elétricas de condução e de retenção de cargas (capacitância) de nanoestruturas condutoras a base de nanocompósitos poliméricos condutores e de mantas não tecidas de nanofibras eletrofiadas de blendas e nanocompósitos, visando à aplicação destes materiais em dispositivos eletrônicos.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste foi a produção e avaliação de sistemas poliméricos nanoestruturados condutores produzidos por diferentes técnicas e a obtenção da correlação de suas propriedades elétricas com a estrutura e morfologia, identificando qual a influência do processo na formação da rede percolada. Para tanto foram produzidos nanocompósitos poliméricos a partir do estado fundido, pelo método de coagulação e precipitação e a base de mantas eletrofiadas de blendas com polímeros condutores e a partir de nanocompósitos com nanocargas condutoras.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Conceitos Básicos

3.1.1 Resistividade Elétrica

Para um resistor ideal de comprimento L e área da seção transversal A , a resistividade elétrica ρ é dada por:

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (3.1)$$

Onde R é a resistência elétrica, constante para uma dada temperatura. Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a sua capacidade em conduzir eletricidade em: materiais condutores, semicondutores e isolantes [1]. Materiais poliméricos possuem resistividade elétrica entre 10^7 e $10^{16} \Omega \cdot m$. A resistividade é extremamente dependente do número de portadores de cargas e da mobilidade destes através do material. A relação entre a resistividade elétrica, concentração de portadores de carga (n) e mobilidade (μ) dos portadores pode ser expressa por:

$$\frac{1}{\rho} = qn\mu \quad (3.2)$$

Onde q é a carga elétrica dos portadores. A mobilidade dos portadores de carga é definida pela razão entre a sua velocidade de deslocamento e o campo elétrico aplicado. A condutividade elétrica (σ) é definida matematicamente como o inverso da resistividade:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.3)$$

3.1.2 Comportamento Dielétrico: Capacitância, Constante Dielétrica e Polarização

Um capacitor é um dispositivo eletro-eletrônico que serve para armazenar energia elétrica no campo elétrico existente no seu interior. Basicamente um capacitor consiste em dois condutores isolados, de formato arbitrário. Por convenção, tais condutores, são chamados de placas,

independente da sua geometria [3]. Um arranjo menos geral, porém mais convencional é o capacitor de placas paralelas. Quando uma tensão, V , é aplicada através de um capacitor de placas paralelas, suas placas adquirem cargas iguais, mas de sinais opostos, $+Q$ e $-Q$. Por convenção a carga de um capacitor é o módulo da Q em cada placa. A carga Q e a diferença de potencial são proporcionais, isto é [3]:

$$Q = CV \quad (3.4)$$

A constante de proporcionalidade C , cujo valor depende da geometria das placas é denominada de capacitância do capacitor, e pode ser entendida como a capacidade de armazenar cargas que esse sistema possui. A unidade de capacitância é o Farad (F), dado pela relação Coulomb por Volt. Dizemos, então, que um dispositivo tem a capacitância de 1 Farad quando uma carga de 1 Coulomb armazenada fizer estabelecer um potencial elétrico de 1 Volt [1,2].

Considerando o capacitor de placas paralelas, com espaço entre as placas preenchido por vácuo, segundo a Lei de Coulomb, quantidade cargas no vácuo, Q_0 , será dada por [1]:

$$Q_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} V \quad (3.5)$$

Onde A é a área superficial das placas do capacitor, d a distância de separação entre as placas e ϵ_0 a permissividade do vácuo, cujo valor é $8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$. Para que os efeitos de borda possam ser desprezados, $A \gg d^2$.

A capacitância, C_0 , e expressa a proporcionalidade entre a quantidade de cargas, Q_0 , e a diferença de potencial aplicada entre as placas V , $Q_0 = C_0 V$. Seu valor pode ser determinado por:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3.6)$$

Se um material dielétrico é colocado na região entre as placas, responderá a tensão aplicada redistribuindo suas cargas, sendo as cargas positivas atraídas em direção à placa negativa e as negativas em direção a placa positiva. Esse efeito é denominado de polarização do material e as cargas armazenadas em cada placa terão a intensidade dada por:

$$Q = \varepsilon \frac{A}{d} V \quad (3.7)$$

Onde ε é a permissividade do dielétrico. A relação entre as capacitâncias do capacitor com e sem dielétrico será [2, 3]:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{Q}{Q_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r \quad (3.8)$$

O dielétrico aumenta a capacitância (ou carga armazenada) em relação ao vácuo pelo fator adimensional ε_r . Esse fator é denominado permissividade relativa estática ou constante dielétrica estática do material. A constante dielétrica mede a capacidade que o material tem de armazenar mais cargas que o vácuo [1-5]. Na Figura 3.13.1, a e b, estão representados os capacitores de placas paralelas, sem e com um material dielétrico, respectivamente.

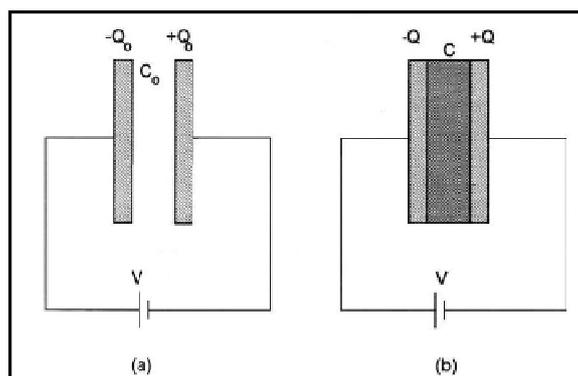


Figura 3.1 Capacitor de Placas Paralelas: (a) Preenchido com vácuo; (b) Preenchido com material dielétrico, adaptado de [1].

Essa capacidade de armazenamento de cargas do dielétrico está relacionada aos possíveis processos de polarização que podem ocorrer no seu interior, sob a ação do campo elétrico externo. O aumento da capacitância é devido ao efeito das polarizações:

a) *Polarização Eletrônica*: Nesse caso o campo elétrico causa uma leve deformação da nuvem eletrônica dos átomos (carga negativa), em relação ao núcleo (carregado positivamente), resultando na produção de um momento de dipolo induzido pelo campo elétrico. Este processo possui tempo médio de relaxação bastante curto, em torno de 10^{-15} segundos, e por isso ocorre em

toda faixa de frequências da tensão aplicada. Essa polarização ocorre em todos os materiais [2,3].

b) Polarização Iônica: Ocorre quando substâncias iônicas (cerâmicas, por exemplo) são submetidas à aplicação de um campo elétrico externo, produzindo distorções em sua rede, devido ao deslocamento de íons de cargas de sinais opostos. Este tipo de polarização é mais lento que o processo de polarização eletrônica e sua contribuição para a permissividade relativa do material é restrita a valores de frequência abaixo de 10^{14} Hz [2,3].

c) Polarização por Orientação de Dipolos: Este processo envolve a reorientação de dipolos elétricos permanentes presentes no material, devido à assimetria de suas moléculas. O tempo de relaxação para este processo é maior do que os dos dois processos anteriores, $>10^{-5}$ segundos, pois este tipo de polarização normalmente envolve a movimentação de uma estrutura molecular (polímeros), estando sujeita a uma determinada força de atrito [2,3].

d) Polarização Interfacial ou por Cargas Espaciais: No caso de materiais dielétricos compostos por duas ou mais fases com diferentes condutividades e permissividades, como é o caso dos polímeros semicristalinos e nanocompósitos poliméricos carregados com cargas condutoras, tem-se a ocorrência da polarização interfacial devido ao aprisionamento das cargas em armadilhas ou em uma interface; o livre descarregamento nos eletrodos também fica impedido, acarretando no aparecimento de cargas espaciais e de uma distorção macroscópica no campo elétrico. Esta distorção é percebida como um aumento da capacitância da amostra e não pode ser diferenciada de um real aumento no valor da permissividade elétrica. Como consequência, um acúmulo localizado de cargas formará cargas de mesmo módulo e sinais opostos no eletrodo adjacente, causando um aumento no momento dipolar total e na polarização do material. Geralmente ocorre para frequências bastante baixas (10^{-5} a 10^2 Hz), causando um grande aumento na permissividade relativa do material nessa faixa de frequência [2,3]. A Figura 3.2 mostra esquematicamente os tipos de polarizações que podem ocorrer em materiais dielétricos e a variação da permissividade (ϵ') do índice de perdas (ϵ'') de um

material hipotético com a frequência da tensão aplicada, destacando alguns tipos de polarizações.

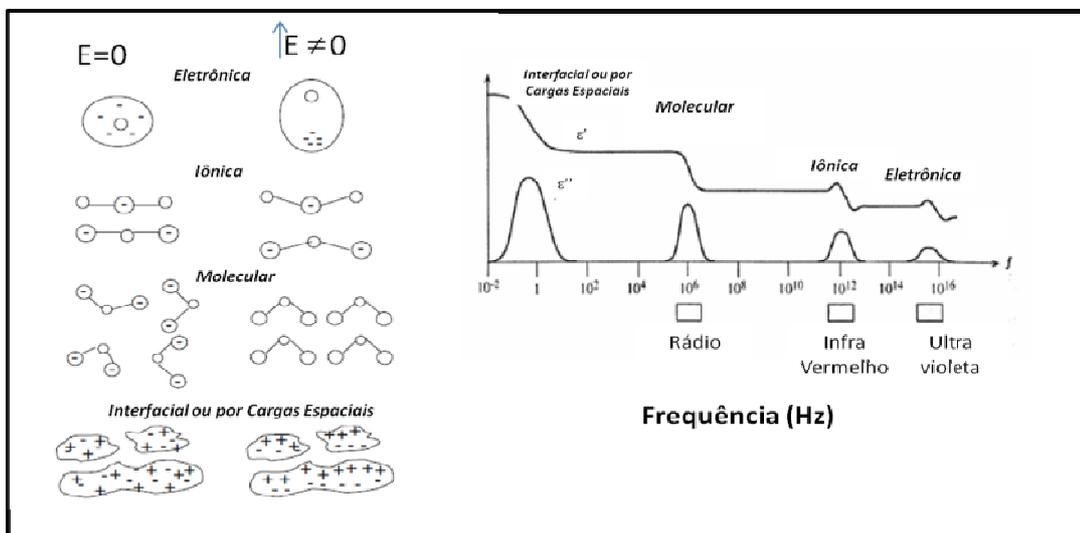


Figura 3.2 Representação esquemática dos tipos de polarização que podem ocorrer [4] e variação de ϵ' e ϵ'' com a frequência em um material dielétrico hipotético [2]. E é o campo elétrico, $E = V/d$. Adaptado de [2].

3.1.2.1 Capacitor de Placas Paralelas sob a ação de um Campo Elétrico Alternado

Quando um capacitor é submetido a uma diferença de potencial alternada (senoidal, por exemplo), a permissividade relativa assume um caráter de uma grandeza complexa, e é dada por [1-5]:

$$\epsilon^* = \frac{C^*}{C_0} \quad (3.9)$$

Se uma diferença de potencial alternada $V(t) = V_0 e^{i\omega t}$, onde $\omega = 2\pi f$ e f é a frequência da tensão, for aplicada a um capacitor preenchido com material dielétrico, a corrente total $I(t)$ induzida no estado estacionário será dada por [2]:

$$I(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = \frac{d[C^*V(t)]}{dt} = \frac{d[C^*V_0 e^{i\omega t}]}{dt} \quad (3.10)$$

onde $Q(t)$ é a carga acumulada nas placas no instante t . Das equações 3.9 e 3.10 teremos que $I(t)$ será dada por:

$$I(t) = iI(t)_{cap} + I(t)_R = [i\omega\epsilon' + \omega\epsilon'']C_0V(t) \quad (3.11)$$

$$I(t)_{cap} = \omega C_0 \epsilon' V(t) \text{ e } I(t)_R = \omega C_0 \epsilon'' V(t) \quad (3.12)$$

Ou seja, $I(t)$ é composta por duas componentes uma capacitiva e outra resistiva. A corrente total estará defasada da tensão de um ângulo θ ,

$$I(t) = I_0 e^{(i\omega t - \theta)}$$

Substituindo a capacitância C_0 (equação 3.6), o campo elétrico alternado $E(t) = V(t)/d$, obtem-se a densidade de corrente [$J(t) = I(t)/A$]:

$$J(t) = (i\omega\epsilon_0\epsilon' + \omega\epsilon_0\epsilon'')E(t) = i\omega\epsilon_0(\epsilon' - i\epsilon'')E(t) = i\omega\epsilon_0\epsilon^*E(t) \quad (3.13)$$

onde ϵ^* é a permissividade elétrica complexa do material. A componente real, ϵ' , proporcional às cargas armazenadas no capacitor, é a permissividade elétrica relativa, ou constante dielétrica do material. A componente imaginária, ϵ'' , denominada índice de perdas, representa as perdas por aquecimento do material devido ao movimento das cargas. O $\delta = 90^\circ - \theta$ é denominado ângulo de perdas, a sua tangente é um valor conhecido como fator de perda ou de dissipação, dado por [2]:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3.14)$$

Perda dielétrica é a medida da dissipação de energia que ocorre no material dielétrico durante a aplicação de uma corrente alternada (AC). As perdas dielétricas estão relacionadas com as propriedades do material, portanto, independem da geometria do capacitor. Esse fator fornece uma medida da relação entre a energia dissipada e a armazenada no sistema [2]. Geralmente as perdas dielétricas estão associadas a perdas distorcionais, dipolar, interfacial e perdas por condutividade elétrica. As perdas distorcionais estão relacionadas ao movimento dos dipolos presos às moléculas, ou ao movimento de portadores livres (polarização eletrônica e iônica); as perdas dipolares têm relação principalmente à orientação dos dipolos presentes no material; as perdas interfaciais têm origem no movimento das cargas

acumuladas nas interfaces a cada inversão do campo elétrico; e as perdas por condutividade estão associadas à condutividade elétrica DC do material, representando o fluxo da carga através do dielétrico (perda ôhmica) [2].

A condutividade AC complexa de um material dielétrico pode ser obtida a partir da lei de Ohm $J(t) = \sigma^* E(t)$ [8]:

$$\sigma_{AC} = \sigma^* = i\omega\epsilon_0\epsilon^* \quad (3.15)$$

Das relações $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$ e $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$, obtêm-se as expressões: $\sigma' = \omega\epsilon_0\epsilon''$ e $\sigma'' = \omega\epsilon_0\epsilon'$, respectivamente componente real e imaginária da condutividade AC. A condutividade total de um material dielétrico é dada pela soma das contribuições das condutividades DC e AC [2]:

$$\sigma_t = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) \quad (3.16)$$

Para $\omega \rightarrow 0$, ϵ' tende a constante dielétrica estática do material e σ_{AC} tende a σ_{DC} .

3.2 Nanocompósitos Poliméricos Condutores

Nanocompósitos poliméricos condutores (NPC) são materiais compósitos reforçados com cargas condutoras que possuem pelo menos uma das dimensões na ordem de nanômetros e que estão bem dispersas e distribuídas numa matriz polimérica. Os NPCs possuem grande potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos, tais como, sensores, transdutores, blindagem eletromagnética, sistemas para dissipação eletrostática, capacitores, entre outros [6-8].

Entretanto, para se obter um nanocompósito condutor uma porcentagem crítica de carga condutora deve ser incorporada à matriz polimérica, a qual usualmente é isolante. Nesta concentração crítica, conhecida como concentração de percolação elétrica, a condutividade do nanocompósito aumenta em várias ordens de grandeza, pois a carga condutora forma uma rede contínua dentro da matriz polimérica, ou seja, um caminho por onde os elétrons podem ser conduzidos [9-11]; o valor da condutividade elétrica continua aumentando com aumento da quantidade de carga adicionada, acima

da concentração de percolação, até que a formação da rede percolada tridimensional no interior da matriz polimérica seja completada. A Figura 3.3 ilustra o comportamento elétrico de um nanocompósito hipotético, constituído por uma matriz isolante carregada com nanofibras condutoras [9-10].

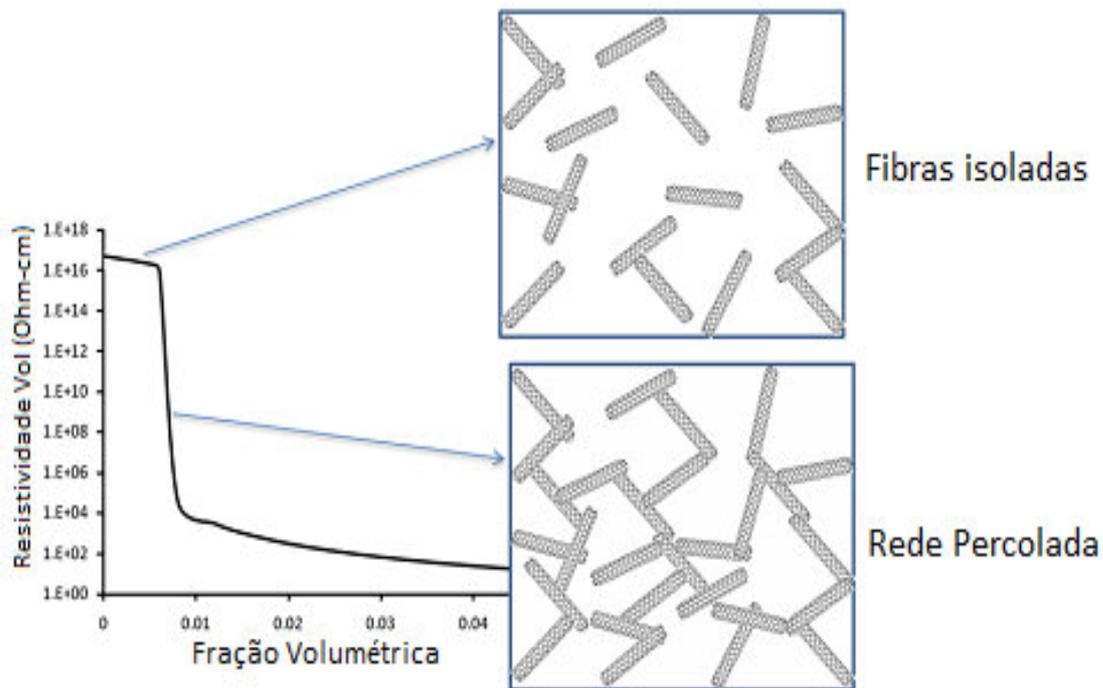


Figura 3.3 : Representação esquemática do comportamento de um nanocompósito carregado com carga condutora, (a) para uma concentração abaixo do limite de percolação elétrica e (b) para concentração no limiar de percolação [9].

Além da condução elétrica devido ao contato direto entre nanocargas condutoras adjacentes, deve-se considerar ainda a contribuição devido a condução por tunelamento quântico [12,13], que permite uma partícula, ou seja, qualquer objeto quântico, atravessar regiões que são proibidas classicamente, como barreira de potencial, sem que a partícula apresente energia igual ou superior ao valor máximo da energia da barreira de potencial; na prática a condução por tunelamento pode ser entendida como a condução

entre partículas muito próximas isoladas por uma camada muito fina de polímero isolante, geralmente ~10 nm [14], e em muitos casos pode torna-se o mecanismo de condução dominante no NPC.

3.2.1 Estimativa Teórica do Limite de Percolação Elétrica

Nanocompósitos condutores usualmente envolvem o uso de nanocargas com alto valor agregado, como por exemplo, os NTC e as CuNW. A carga, nestes casos, costuma ter um custo mais elevado do que a matriz polimérica, e para que o produto final seja economicamente viável busca-se diminuir ao máximo a concentração da nanocarga. Recentemente, diversas pesquisas, experimentais e teóricas, têm sido direcionadas para a identificação de fatores críticos que influem na formação da rede percolada através da matriz polimérica [15,16]. Por exemplo, a fração crítica de carga necessária para a formação da rede percolada pode ser drasticamente influenciada pelas características da carga utilizada, como a sua forma [17,18], tamanho e orientação [19], o que irá determinar a razão de aspecto das nanocargas e influenciar na sua dispersão e distribuição na matriz polimérica. Existem vários modelos teóricos utilizados para determinar a fração crítica de carga necessária para a formação da rede percolada em um nanocompósito condutor [20-23]. Dentre os modelos conhecidos o modelo mais utilizado [17] leva em consideração a geometria da carga, forma e tamanho, e o seu contato com as cargas vizinhas mais próximas e correlaciona, utilizando a lei de potências [19, 20], a condutividade elétrica do nanocompósito (σ_m), a condutividade elétrica da nanocarga (σ_h), a fração volumétrica da nanocarga (φ) e a fração volumétrica na concentração de percolação (φ_c), de acordo com a relação:

$$\sigma_m = \sigma_h (\varphi - \varphi_c)^t \quad \varphi > \varphi_c \quad (3.17)$$

onde t é o expoente crítico que dá a dimensionalidade ao sistema, de maneira que o sistema é considerado bidimensional para $t \cong 1,33$ e tridimensional para $t \cong 2$. Porém a comparação de resultados obtidos em diferentes trabalhos mostra que não há relação direta entre o valor de t e os demais parâmetros do nanocompósito condutor quando NTC são utilizados como nanocarga [10].

Para estimar o limite de percolação elétrica em nanocompósitos contendo nanopartículas não-esféricas, estatisticamente dispersas em uma matriz isolante, muitos trabalhos têm utilizado ainda o conceito de volume excluído [10]. Esse conceito é baseado na idéia de que o limite de percolação elétrica não está relacionado ao volume real das nanopartículas, mas sim ao volume ao redor de uma carga no qual o centro de outra, de formato similar a primeira, não pode penetrar. A fração de carga no limite de percolação elétrica (φ_c) é estimada com base no volume excluído por:

$$\varphi_c = 1 - \exp\left(-\frac{\langle V_{ex} \rangle V}{\langle V_e \rangle}\right) \quad (3.18)$$

Onde, $\langle V_{ex} \rangle$ = volume excluído médio de uma partícula com orientação aleatória, V = volume da partícula e V_e = volume excluído associado à partícula. Neste caso φ_c está entre os limites:

$$1 - \exp\left(\frac{-1,4V}{\langle V_{ex} \rangle}\right) \leq \varphi_c \leq 1 - \exp\left(-\frac{2,8V}{\langle V_{ex} \rangle}\right) \quad (3.19)$$

Onde, 1,4 corresponde a cilindros com diâmetro infinitamente pequeno e 2,8 refere-se a esferas.

Para cilindros aleatoriamente orientados de volume V :

$$V = \frac{\pi D^2 L}{4} \quad (3.20)$$

o volume excluído médio e o limite de percolação elétrica podem ser aproximados a partir das expressões:

$$\langle V_{ex} \rangle = \frac{DL^2\pi}{2} \quad (3.21) \quad \text{e} \quad \varphi_c \approx \frac{V}{V_{ex}} = \frac{D}{2L} \quad (3.22)$$

onde D e L são, respectivamente, o diâmetro e o comprimento da fibra.

A influencia da matriz também pode ser levada em conta e neste caso φ_c pode ser expresso pela seguinte expressão [21]:

$$\varphi_c = \frac{D^2}{2L\delta_{max}} \quad (3.23)$$

onde δ_{max} = valor máximo para distância de separação entre as fibras.

Porém, dados experimentais mostram que existe uma grande variação no valor da percolação elétrica em sistemas polímero/NTC. Bauhofer e colaboradores [10] fizeram uma revisão bibliográfica sobre a percolação elétrica de NTC em mais de 14 matrizes poliméricas. Os valores de percolação encontrados variaram com o tipo de matriz, tipo de NTCs e, para uma mesma matriz, houve grande variação na concentração de percolação de acordo com o procedimento usado para a dispersão dos NTCs e tipo de processamento utilizado na obtenção do nanocompósito. Foi observado ainda que o método utilizado para a obtenção dos NTCs parece ter menos influência na concentração de percolação do que o tipo de matriz utilizada e a dispersão e distribuição dos NTC na mesma [10, 25].

Para minimizar a quantidade de carga necessária para atingir a percolação elétrica é necessário que a nanocarga esteja bem dispersa na matriz, porém não é exigida boa distribuição, visto que para ocorrer a condução elétrica é necessário que haja apenas um caminho pelo qual a corrente elétrica possa fluir [9].

Na Figura 3.4 são ilustradas algumas das possíveis configurações da nanocarga na matriz isolante. No caso (a) tem-se uma má distribuição e má dispersão da nanocarga, resultando na formação de aglomerados isolados e um nanocompósito isolante. No caso ilustrado na figura (b) tem-se uma boa distribuição da nanocarga, porém a falta de contato entre elas resulta em um nanocompósito isolante; somente no caso (c), onde encontramos boa dispersão e distribuição irregular, ocorre a percolação elétrica e, portanto, obtêm-se um NPC. No caso (d) têm-se boa dispersão e distribuição, porém a percolação não ocorre e o compósito é isolante.

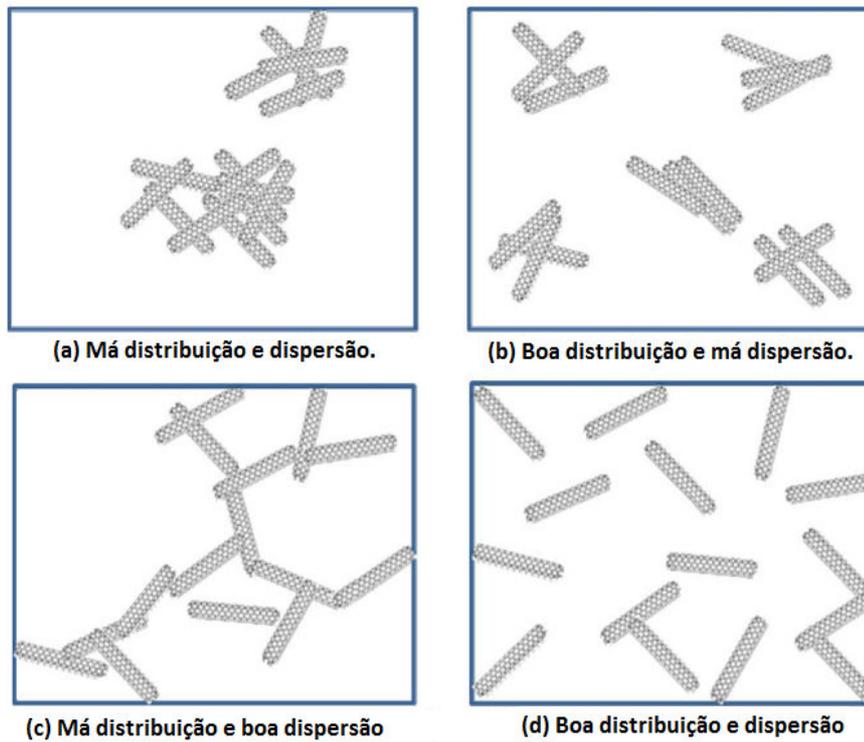


Figura 3.4: Possíveis disposições das nanofibras metálicas e/ou nanotubos de carbono na matriz polimérica [9].

3.2.2 Fatores que Influenciam a Condutividade Elétrica em Nanocompósitos

3.2.2.1 Influência das cargas condutoras

O tipo, concentração, geometria e morfologia das cargas condutoras são fatores que afetam diretamente o comportamento elétrico dos NPCs. Como cargas condutoras são utilizadas, tipicamente, materiais semicondutores, metais, materiais a base de carbono e polímeros intrinsecamente condutores.

Além da condutividade intrínseca da nanocarga a razão de aspecto, definida como a razão entre o comprimento (L) e diâmetro (D) da partícula (L/D), influencia diretamente o comportamento elétrico do NPC, sendo que a concentração de percolação é reduzida de forma aproximadamente logarítmica com o aumento de L/D , como é representado na Figura 3.5.

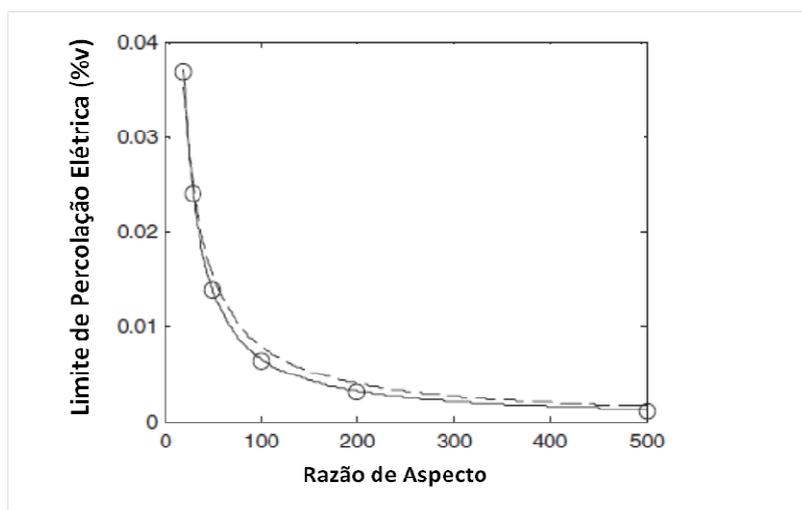


Figura 3.5 : Representação do Limite de Percolação Elétrica em função da razão de aspecto para nanofibras, obtida por simulação computacional, adaptado de [24].

A Tabela 3.1 lista algumas das nanocargas mais utilizadas na preparação de nanocompósitos, suas propriedades geométricas, módulo elástico e condutividade elétrica.

Tabela 3.1: Relação de algumas das nanocargas mais utilizadas em NPC [26].

Nanocarga	Forma ~	Menor Dimensão (nm)	Razão de Especto Média	Módulo Elástico (GPa)	Condutividade Elétrica (S/m)
Nanofibras de Carbono	Fibra	50-100	50-200	500	$700 \cdot 10^3$
MWCNT	Longos tubos	5-50	$10^2 - 10^4$	1000	$500 \cdot 10^4$
SWCNT	Longos tubos	0,6-1,8	$10^3 - 10^4$	1500	$10^3 - 10^4$

Nano TiO₂	Esfera	10-40	~1	230000	10 ⁻¹¹ -10 ⁻¹²
Nano Al₂O₃	Esfera	300	~1	50	10 ⁻¹⁴
Nanofibras Metálicas	Fibra	5-100	50-500	-	10 ⁶ -10 ⁸
Nanoargila	Lâmina ou folha	1-10	50-1000	200-250	-

A cobertura e/ou enxertia das nanocargas pode ajudar na formação de uma boa interface matriz/nanocarga, melhorando a dispersão e distribuição da nanocarga através da matriz devido à maior interação. Por outro lado, esse processo pode reduzir a condutividade elétrica do nanocompósito, devido à presença de uma camada isolante entre nanocargas adjacentes [9].

3.2.2.2 Influência da Matriz Polimérica

Fatores como tensão superficial, cristalinidade, polaridade das moléculas e peso molecular são os que mais afetam a quantidade de nanocarga requerida para formar a rede percolada [27,27]. A concentração necessária para atingir a percolação elétrica tende a aumentar com o aumento da tensão superficial do polímero; quanto maior a tensão superficial do polímero menor será a tensão interfacial polímero/carga. A baixa tensão interfacial permite que toda a carga seja embebida pela matriz, resultando em uma melhor distribuição; logo uma quantidade maior de carga será necessária para que a rede percolada seja formada. Similarmente, a concentração necessária para percolação elétrica aumenta com o aumento da polaridade da matriz, devido à maior interação carga/polímero. Em relação à cristalinidade alguns trabalhos relatam que polímeros semi cristalinos apresentam vantagens em relação aos

amorfo, pois as nanocargas são ejetadas das lamelas cristalinas durante a cristalização e, como conseqüência, ocorre uma maior concentração de nanocargas na região amorfa, aumentando a probabilidade de contato entre elas, e de ocorrência da percolação elétrica [27,29]. O tamanho das cadeias poliméricas afeta a percolação, desfavorecendo esta à medida que o peso molecular aumenta. Isso porque longas cadeias aumentam a distância entre as cargas, requerendo assim uma maior concentração de nanocarga para que a percolação seja atingida [27].

3.2.2.3 Materiais Nanocompósitos Híbridos

Com a finalidade de melhorar as propriedades de condutividade elétrica em nanocompósitos, vários trabalhos vêm dando destaque para a produção de sistemas híbridos, combinando duas ou mais cargas com diferentes formatos e razão de aspecto [29-33].

Kotaki e colaboradores [32] mostraram que a adição de um terceiro componente, uma argila esfoliada, em nanocompósitos de epóxi/NTC resulta na diminuição da fração de percolação dos NTC de 2,5 m% para 1,0 m%. Segundo estes pesquisadores, a adição da nanoargila resulta numa melhor distribuição dos NTC na matriz de epóxi, pois os nanotubos são excluídos do volume ocupado pela argila, com o menor espaço disponível para ser ocupado a rede percolada é formada com uma quantidade menor de NTC. Li e colaboradores [30] observaram que para o sistema epóxi/MWCNT/grafita a condutividade elétrica é pelo menos duas vezes maior do que para o sistema epoxi/grafita. Wei e colaboradores [33] também estudaram híbridos utilizando uma matriz de epoxi. Estes autores combinaram três cargas a base de carbono: grafita, nanofibras de carbono e NTC e observaram que os compósitos que combinavam as três cargas apresentaram condutividade maior do que qualquer um dos sistemas binários.

3.2.2.4 Matriz Composta por Blenda Imiscível:

A utilização de matrizes compostas por blendas poliméricas imiscíveis tem se mostrado um dos mais promissores métodos para diminuir a

concentração necessária para percolação elétrica [34, 35]. A nanocarga possui diferentes interações com os componentes da blenda, podendo ser seletivamente dispersa em uma das fases ou acumulada na interface. Esta localização seletiva da nanocarga permite que a percolação elétrica seja alcançada com concentrações menores de carga, pois a distribuição da nanocarga na matriz será menos homogênea, aumentando a probabilidade de contato entre elas.

3.2.3 Influência do Processo de Mistura e Processamento

Para um mesmo sistema polímero-nanocarga, de acordo com o método utilizado na preparação, distribuição, dispersão e orientação das nanocargas, e que pode até mesmo alterar a razão de aspecto destas, pode afetar a fração de carga necessária para atingir a percolação elétrica e a condutividade final do nanocompósito [10]. Busca-se sempre um processo de mistura que se mostre eficiente, dispersando a nanocarga na matriz de forma mais eficiente e ao mesmo tempo não causando grandes reduções na razão de aspecto da carga devido a quebra. Prolongar o tempo de mistura e/ou dispersão da nanocarga num solvente e aumentar a taxa de cisalhamento imposta durante o processo, para o caso de mistura no estado fundido, são algumas das medidas utilizadas para melhorar a dispersão e distribuição da carga na matriz polimérica, por outro lado, estas medidas podem causar a redução na razão de aspecto, tendo um efeito negativo para a condutividade final do NCP. Andrews e colaboradores [36] estudaram o impacto do tempo de mistura no comprimento de MWCNT, para uma mistura no estado fundido, e chegaram a conclusão de que há uma redução gradual no comprimento dos MWCNTs com o aumento do tempo de residência do nanocompósito no misturador. Krause e colaboradores [37] fizeram um estudo comparando o comprimento de MWCNT, antes e após a mistura no estado fundido em matriz de policarbonato em extrusora co-rotacional, e análises de MEV e MET indicaram que houve redução no comprimento dos tubos em cerca de 30%, devido ao processamento. Adicionalmente, deve-se considerar que para nanofibras condutoras de cobre o processamento em altas temperaturas na presença de oxigênio acelera o

processo de oxidação das nanocargas, e os NPCs produzidos teriam a resistividade elétrica aumentada.

O melhor método de processamento para obtenção dos NPCs varia de acordo com a aplicação específica desejada para o material. Porém, são sempre preferidos processos que não agridam a nanocarga diminuindo seu comprimento, e na medida do possível resulte em uma mistura homogênea. Além disso, o estado de orientação da nanocarga na matriz também afeta a condutividade final do sistema. Arjmand e colaboradores [38] produziram NPCs de MWCNT em matriz de policarbonato a partir da extrusão e injeção. Eles observaram que à medida que os parâmetros de injeção foram modificados, para que a nanocarga fosse orientada na direção do fluxo, a quantidade de carga requerida para atingir a percolação elétrica foi aumentada e a condutividade elétrica do NPC diminuiu. Verificaram, ainda, que nas amostras com nanocargas orientadas, mesmo para uma grande quantidade de MWCNT, a resistividade elétrica obtida foi bastante elevada.

A obtenção de nanocompósitos condutores para aplicações nas mais diversas áreas (médica, eletrônica, aeroespacial), tem despertado interesse de muitos grupos de pesquisas ao redor do mundo e diferentes processos e nanocargas estão sendo utilizados para este fim. A faixa de condutividade elétrica do NPC irá definir a sua aplicação. Por exemplo, nanocompósitos com condutividade elétrica entre $10^{-11} - 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ podem ser utilizados em proteção antiestática, enquanto nanocompósitos que apresentam condutividade maior $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ podem ser aplicados para blindagem de radiação eletromagnética [38].

3.3 Nanocargas Condutoras

Dentre as nanocargas condutoras disponíveis pode-se destacar o negro de fumo, nanofibras de carbono, partículas metálicas, nanofibras condutoras e polímeros intrinsecamente condutores. As propriedades finais dos NPC são definidas pela matriz polimérica, a nanocarga utilizada e a técnica de processamento usada na obtenção do nanocompósito.

3.3.1 Nanotubos de Carbono, NTC

Os nanotubos de carbono foram observados pela primeira vez por Iijima em 1991 [39]. Desde então têm sido extensivamente estudados, devido as suas excepcionais propriedades físicas e químicas, além da estrutura nanométrica.

Os NTC são materiais formados por uma folha de grafite (grafeno) enrolada, em dimensões nanométricas, com a cavidade interna oca. Uma folha de grafeno consiste em um arranjo bidimensional formado por hexágonos de átomos de carbono sp^2 [40-42], cujo empilhamento origina a estrutura da grafite, como é ilustrado na Figura 3.6.

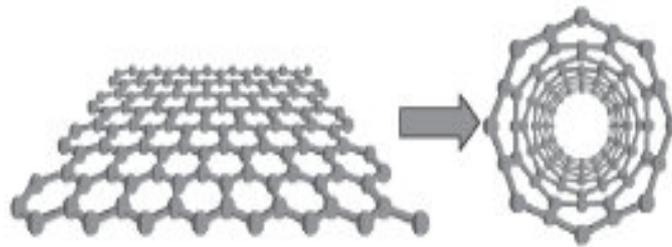


Figura 3.6: Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado a partir da folha de grafite [40].

Do ponto de vista estrutural os NTC podem ser de dois tipos: (i) nanotubos de parede simples (SWCNT), que são formados pelo enrolamento de uma única camada de grafeno; e (ii) nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT), formados pelo enrolamento de diversas camadas concêntricas de grafeno, espaçadas por aproximadamente 0,34 nm uma da outra. Existe ainda um tipo especial de MWCNT, o nanotubo de parede dupla (DWCNTs), formados pelo enrolamento de duas camadas de grafeno.

Na Figuras 3.7 (a), (b) e (c) tem-se a representação de SWCNTs, MWCNTs e imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de MWCNTs, respectivamente.

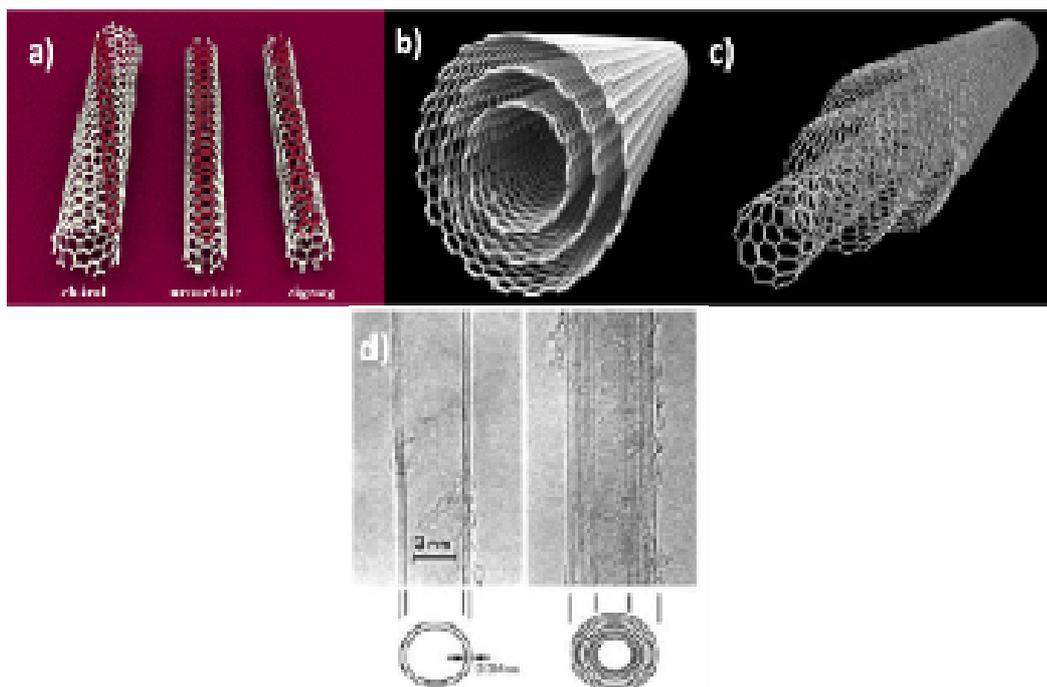


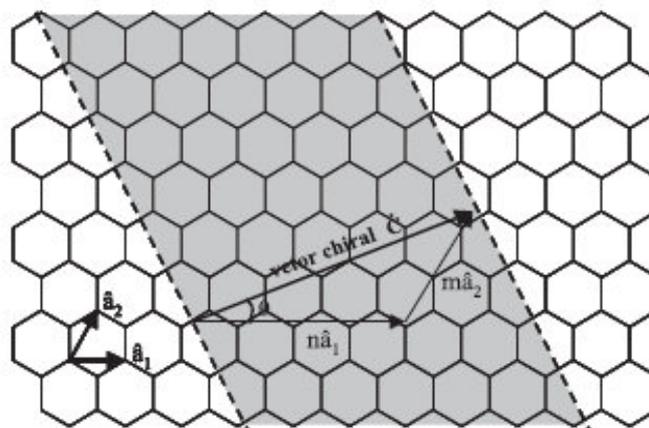
Figura 3.7: (a) SWCNT, (b) e (c) MWCNT e (d) Micrografia (MET) para MWCNT duas camadas, à esquerda, e à direita sete camadas [39, 43].

Os NTC possuem elevada resistência mecânica. Não quebram nem deformam quando dobrados ou submetidos à alta pressão. Destacam-se também por apresentar elevada resistência térmica e condutividade elétrica além de propriedades ópticas e magnéticas. Devido à combinação ímpar de propriedades, os NTC vêm sendo aplicados em diferentes tipos de dispositivos, tais como emissores de elétrons para mostradores, sensores de gases e sensores biológicos e pontas para microscópio de força atômica (AFM) e, quando combinados a outros materiais, como polímeros e fibras, servem como elementos de reforço formando compósitos com excelentes propriedades mecânicas [44-48]. Na Tabela 3.2 são apresentadas algumas das principais propriedades dos NTC.

Tabela 3.2 [49]: Propriedades dos nanotubos de carbono, valores teóricos.

Propriedades	Nanotubos de Carbono
Densidade	0,8 g/cm ³ para o SWCNT; 1,8 g/cm ³ para o MWCNT
Módulo elástico	~1 TPa para o SWCNT; e 0,3–1 TPa para o MWCNT
Resistência a tração	50–500 GPa para o SWCNT; 10–60 GPa para o MWCNT
Resistividade elétrica	5–50 $\mu\Omega$ cm
Condutividade térmica	3000 W m ⁻¹ K ⁻¹
Suscetibilidade magnética	22 x 10 ⁶ EMU/g (no plano perpendicular), 0,5 x 10 ⁶ EMU/g (no plano paralelo)
Estabilidade Térmica	>700 °C (no ar); 2800 °C (no vácuo)
Area Superficial	10–20 m ² /g

Dependendo da maneira pela qual a folha de grafeno é enrolada, para formar o NTC, tem-se estruturas e conseqüentemente propriedades físicas diferentes. Os parâmetros estruturais mais relevantes dos NTC são: diâmetro (d_t) e ângulo quiral (θ) (também conhecido como quiralidade ou helicidade). Usando a estrutura de uma rede hexagonal bidimensional pode-se descrever, em primeira aproximação, a estrutura dos nanotubos (Figura 3.8).

Figura 3.8: Definição do vetor quiral, para o caso $n=4$ e $m=2$ [40].

Define-se o vetor quiral C_h como sendo uma combinação dos vetores de base (a_1 e a_2) da rede do grafeno. O vetor quiral C_h conecta dois pontos cristalograficamente equivalentes da rede hexagonal sendo definido como:

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (3.24)$$

Onde, n e m são inteiros. Os vetores a_1 e a_2 possuem módulos iguais sendo dados por:

$$|a_1| = |a_2| = 3^{1/2} a_{c-c} = 3^{1/2} 1,42 = 2,46 \text{ \AA} \quad (3.25)$$

Onde, a_{c-c} é a distância da ligação carbono-carbono na folha da grafite. Desprezando os efeitos de curvatura no comprimento das ligações a_{c-c} , o diâmetro do nanotubo pode ser determinado a partir do módulo do vetor quiral C_h . O comprimento da circunferência do nanotubo é $|C_h| = \pi d_t$. O módulo de C_h é determinado em termos de a_{c-c} e dos índices n e m pela expressão:

$$d_t = |C_h| / \pi = a(n^2 + m^2 + nm)^{1/2} / \pi \quad (3.26)$$

O cálculo do diâmetro a partir da Equação 3.20 negligencia os efeitos da curvatura no comprimento de ligações C-C e é válido para nanotubos com diâmetros maiores que 1.0 nm. Para nanotubos com grande curvatura (pequeno diâmetro) o cálculo de d_t usando a Equação 3.20 não é mais uma boa aproximação. O ângulo quiral (θ) é também obtido a partir dos índices n e m e é dado por:

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{n + m/2}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right) \quad (3.27)$$

Os nanotubos com $\theta = 0^\circ$ e 30° são aquirais e denominados de “zig-zag” ($n,0$) e “armchair” (n,n), respectivamente. Os nanotubos com $0^\circ < \theta < 30^\circ$ são denominados de quirais.

3.3.1.1 Propriedades Eletrônicas dos Nanotubos de Carbono

As propriedades eletrônicas dos NTCs também são dependentes do diâmetro e da quiralidade que os tubos apresentam. Os SWCNTs têm propriedades eletrônicas excepcionais. Em função dos índices de Hamada (n,m), um nanotubo é metálico quando $n-m$ é múltiplo de 3, em caso contrário é

semicondutor. Todos os NTCs do tipo *armchair* são metálicos, enquanto que os *zig-zag* e *chiral* podem ser metálicos ou semicondutores. As propriedades eletrônicas de MWCNTs perfeitos assemelham-se às propriedades dos SWCNTs, por causa do fraco acoplamento entre os cilindros de carbono concêntricos. Além disso, por se tratarem de estruturas *quasi*-unidimensionais, o transporte eletrônico nos NTCs metálicos (tanto SWCNT como MWCNT) ocorre de forma balística, isto é, sem espalhamento, o que possibilita a condução de correntes através de grandes extensões do nanotubo sem aquecimento [50]. Do ponto de vista das investigações teóricas, os SWCNTs representam os sistemas mais adequados, em relação aos MWCNTs, devido à maior facilidade na descrição computacional. Por outro lado, os MWCNTs são produzidos com mais facilidade e com menor custo que os SWCNTs.

3.3.1.2 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

A funcionalização de nanotubos de carbono através de suas paredes, suas pontas ou por encapsulamento tem sido vista como uma forma de utilização potencial dos nanotubos na nanotecnologia. Moléculas quimicamente ligadas aos nanotubos podem ser usadas de forma a facilitar a interação dos nanotubos com moléculas orgânicas biológicas, com outros grupos químicos como fármacos ou moléculas tóxicas [48,49] e até mesmo organismos como vírus e bactérias tornando-os poderosos nanosensores.

Os nanotubos funcionalizados podem ter propriedades eletrônicas e mecânicas que são substancialmente diferentes dos nanotubos não funcionalizados. Eles podem ser usados de forma a potencializar a ação como sensores químicos, ou como dispositivos eletrônicos e mecânicos de escala nanométrica, devido a sua grande resistência e flexibilidade mecânica. Através da funcionalização dos NTC pode-se modificar drasticamente importantes propriedades destes materiais, como a interação com solventes (orgânicos/inorgânicos), reatividade e propriedades eletrônicas. Assim, a funcionalização destas nanoestruturas está diretamente relacionada com as aplicações desejadas para esses sistemas, incluindo a preparação de compósitos.

A funcionalização química de nanotubos tem sido intensamente analisada, de forma a se enxertar à superfície do tubo, grupos químicos através de ligações covalentes. Entre os vários grupos usados para funcionalização destaca-se o grupo carboxílico considerado grupo padrão para este tipo de proposta [40, 45]. Este fato é devido ao átomo de carbono do grupo ácido COOH ligar-se covalentemente com os C do tubo, tornando fácil a remoção do grupo OH usando um agente acoplador, por exemplo, cloreto de tionila, podendo-se anexar outros grupos ou moléculas. Os grupos carboxílicos ligados aos nanotubos originam-se de defeitos induzidos [51-53]. Segundo Niyogi e colaboradores [44], quando os NCT são sonificados na presença de agentes oxidantes fortes como ácido nítrico (HNO_3) ou ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou uma mistura de ambos, os nanotubos podem ser funcionalizados com ácidos carboxílicos ou quinonas e conseqüentemente tornam-se aptos para realizar reações químicas posteriores. A carboxilação dos NTCs em solução ácida é ilustrada no esquema abaixo.

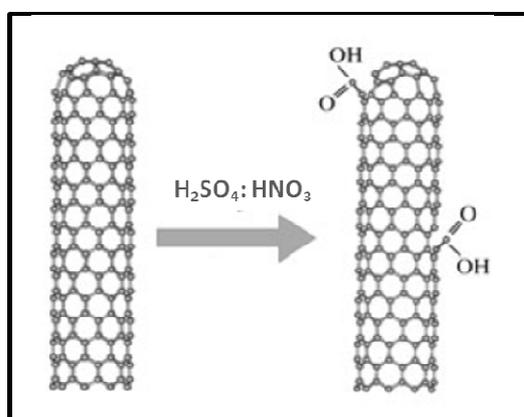


Figura 3.9: Carboxilação dos nanotubos em solução sulfonídrica $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$, adaptado de [53].

A presença dos grupos carboxila leva a redução da interação de van der Waals entre os NTCs e assim facilita a separação de aglomerados em nanotubos individuais [53]. Adicionalmente, grupos específicos ligados aos nanotubos podem ser usados para melhorar a interação dos NTC com água ou solventes orgânicos, por exemplo.

3.3.2 Nanofibras Metálicas de Cobre (CuNW)

As nanofibras metálicas são materiais que assim como os NTCs apresentam elevada razão de aspecto, associadas a excelentes propriedades de condução elétrica [54]. Devido a suas propriedades elétricas, óticas, magnéticas e químicas diferenciadas as nanofibras metálicas podem ser aplicadas em diversos setores, tais como, aeroespacial, área médica, dispositivos elétricos, sensores entre outros [55-60]. Devido as suas propriedades específicas combinadas com a elevada razão de aspecto, as nanofibras metálicas têm um grande potencial para utilização como nanocargas em nanocompósitos poliméricos multifuncionais [61,62]. Gelves e colaboradores fabricaram filmes por *casting* de nanocompósitos de poliestireno carregados com nanofibras metálicas de Cu [61] e demonstraram que o limite de percolação elétrica para este sistema é menor que 2% em volume. Estes pesquisadores compararam ainda estes materiais com nanocompósitos de poliestireno carregados com partículas esféricas de Cu, e com nanofibras metálicas de Cu funcionalizadas com $C_{18}H_{37}SH$ e verificaram que para os dois últimos a percolação elétrica não foi atingida, mesmo para carregamentos maiores que 10% em volume. As nanofibras de Cu funcionalizadas apresentaram melhor dispersão do que as utilizadas sem funcionalização, porém, menor condutividade elétrica. Um dos métodos mais comuns para obtenção de nanofibras metálicas é através da eletrodeposição de metais em moldes nanoporosos [54, 63-65]. Dentre os moldes mais comuns destaca-se a alumina anódica porosa (AAP) por ser relativamente inerte e de fácil controle do tamanho, forma e distribuição dos poros [63-65].

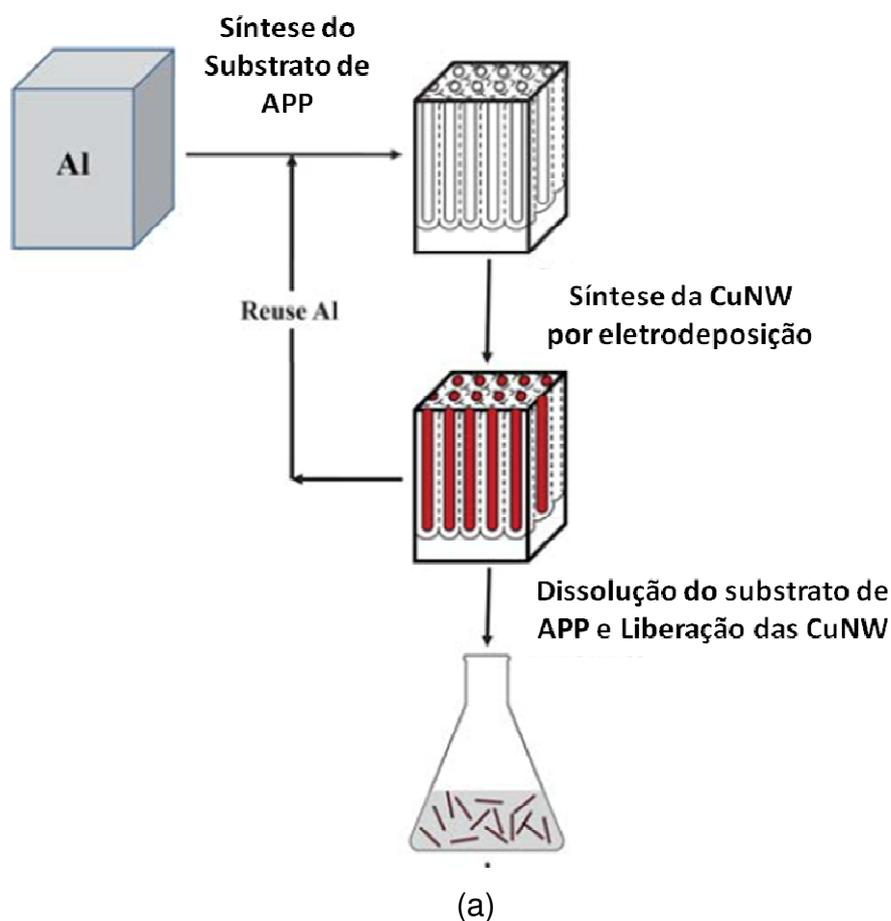
Gelves e colaboradores fabricaram nanofibras metálicas de cobre através da eletrodeposição do Cu num substrato de AAP [66]; para a fabricação das CuNW o substrato de APP foi preparado a partir da anodização de folhas de alumínio de alta pureza seguido da eletrodeposição do cobre, dissolução do substrato e liberação das nanofibras metálicas de cobre; mais detalhes deste processo são discutidos por Gelves em [66] e por Luo em [54]. Este processo produz nanofibras com diâmetro entre 20-35 nm e comprimento

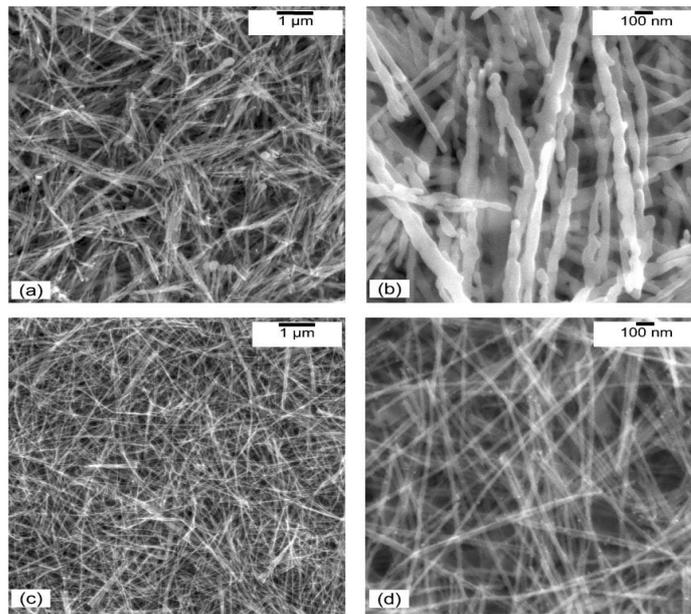
que varia de 1-10 μm [54, 66]. A Tabela 3.3 apresenta algumas das propriedades mais relevante do cobre.

Tabela 3.3: Propriedades Físicas do Cobre [1].

Propriedades	Cobre
Densidade (ρ)	8,9 g/cm ³
Módulo elástico (E)	110 GPa
Resistência a tração	200 MPa
Condutividade elétrica (σ)	10 ⁸ S/m
Condutividade térmica	398 W m ⁻¹ K ⁻¹ (teórica)

A Figura 3.10 apresenta os passos para a produção das CuNW e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para CuNW obtidas pela metodologia aqui descrita.





(b)

Figura 3.10: (a) Esquema representativo dos passos para a produção das CuNW [67] e (b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as CuNW obtidas utilizando o esquema (a) [66].

3.3.3 Polímeros Intrinsecamente Condutores eletrônicos (PIC)

Polímeros intrinsecamente condutores eletrônicos (PIC) podem combinar as propriedades mecânicas e de processabilidade dos polímeros convencionais com características elétricas, eletrônicas, óticas e magnéticas dos metais e semicondutores inorgânicos, sendo assim conhecidos como metais sintéticos (“Synthetic Metals”) [68-70].

Os PIC foram descobertos em 1977, quando Shirakawa e colaboradores [69] descobriram que o poliacetileno, (PA), polímero orgânico e isolante, era convertido em um material intrinsecamente condutor elétrico por meio de sua oxidação com cloro, bromo ou vapor de iodo; por analogia com a dopagem de semicondutores extrínsecos, este processo ficou conhecido como “dopagem” [70]. Por esta descoberta, os pesquisadores H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid e A. G. Heeger receberam o prêmio Nobel de Química em 2000 [70].

Desde então foi despertado um grande interesse em pesquisas nesta nova classe de material; mundialmente as linhas mais investigadas nesta área

estão relacionadas a: i) Síntese de novos PCI, com maior facilidade de processamento, pois a maioria dos produzidos atualmente é insolúvel e/ou infusível. ii) A procura de novos agentes dopantes, que elevem a condução dos materiais e que não sejam tóxicos e/ou corrosivos; iii) A proposição de novas teorias que expliquem com mais clareza o mecanismo de condução destes materiais; iv) Aplicação destes materiais nas mais diversificadas áreas, como por exemplo, eletrônica e biomédica [71, 72].

Do ponto de vista estrutural, estes polímeros são constituídos por anéis aromáticos ou por cadeias lineares contendo seqüência de ligações duplas (C=C), consistindo fundamentalmente numa cadeia polimérica π conjugada, ou seja, com alternância de ligações simples e duplas. Cada ligação dupla contém uma ligação “sigma” (σ) que forma uma ligação química forte e uma ligação “pi” (π) menos localizada e, por isso, mais fraca.

Esta conjugação permite que seja criado um fluxo de elétrons em condições específicas, isto é, os elétrons π da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados, por agentes de transferência de cargas, denominados agentes dopantes, através de reações de oxidação, ou seja, dopagem tipo p e redução, dopagem tipo n, formando assim um íon polimérico e convertendo o polímero de isolante em condutor ou semicondutor.

Os elétrons π desses materiais são altamente susceptíveis à oxidação química ou eletroquímica, quando expostos a agentes oxidantes (aceitadores de elétrons) ou redutores (doadores de elétrons), também conhecidos como dopantes. A transição do estado isolante para o estado eletricamente condutor é acompanhada de um aumento de várias ordens de grandeza da sua condutividade elétrica do material, além de alterações em suas propriedades óticas e magnéticas. O valor da condutividade elétrica pode ser controlado pela concentração de dopantes, e o processo é reversível [73].

Os PIC podem apresentar uma faixa de condutividade que vai desde valores encontrados em materiais isolantes até os valores encontrados em metais condutores, dependendo do grau de dopagem. A Figura 3.11 ilustra o comportamento dos diversos tipos de materiais segundo seus valores de condutividade elétrica.

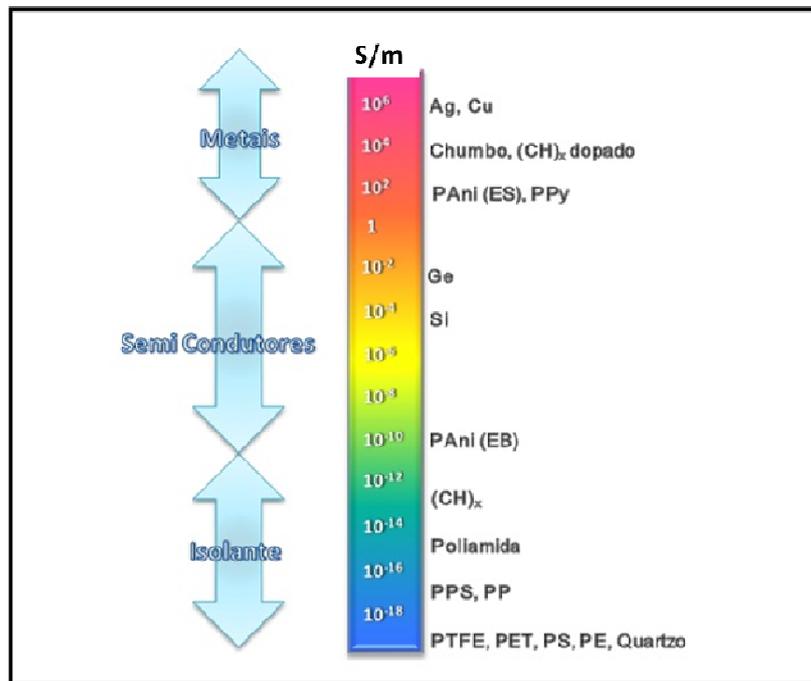


Figura 3.11 Comportamento dos diversos tipos de materiais segundo seus valores de condutividade elétrica. Adaptado da referência [74].

3.3.3.1 Mecanismos de condução nos PIC

Brédas e colaboradores [75,76] utilizaram o modelo de bandas para descrever o mecanismo de condução nos PIC. Segundo estes pesquisadores a condutividade nestes materiais pode ser explicada fazendo-se uma analogia com os semicondutores inorgânicos. Assim, o grupo de n estados energéticos ocupados de mais alta energia é a Banda de Valência (BV) e o grupo de n estados energéticos desocupados de mais baixa energia é a Banda de Condução (BC). Tais bandas são, de certo modo, equivalentes aos orbitais HOMO e LUMO das moléculas, respectivamente. A diferença de energia entre as duas bandas é uma região proibida chamada de “gap”, cuja faixa de energia é denominada de E_G [75]. Também por analogia aos semicondutores inorgânicos, o processo pelo qual um polímero passa do estado isolante para o condutor é chamado de “dopagem”. Porém, distingue-se da dopagem em um semicondutor inorgânico por envolver, na maioria dos casos, reações entre o

dopante e a estrutura do polímero. Nos materiais poliméricos a dopagem pode ser vista como uma reação de oxi-redução, onde há uma transferência de carga do sistema da cadeia do polímero para o agente dopante. O polímero neutro isolante é convertido em um complexo iônico constituído de um cátion polimérico (ou anion) e um contra-íon, que é a forma reduzida ou oxidada do dopante. A deslocalização da carga positiva através das ligações seria equivalente a remover elétrons da banda de valência e a criação de uma banda parcialmente preenchida (via criação de buracos). Esta carga positiva pode ser mais bem acomodada na cadeia polimérica, se, a mesma estiver localizada numa pequena seção da cadeia, resultando na formação de novos estados eletrônicos localizados no *gap* entre as bandas [75]. A localização da carga numa região da cadeia requer um rearranjo local das ligações nas vizinhanças da carga, e esta distorção local diminui a energia de ionização e aumenta a afinidade eletrônica fazendo com que o polímero seja mais facilmente oxidado.

No caso da condutividade se dar pela movimentação dos elétrons na banda de condução o polímero é dopado do tipo-n. De maneira inversa, se os portadores majoritários de cargas forem as vacâncias (buracos), estas serão contra-balanceadas pela entrada de ânions e a condução se dará pela movimentação das vacâncias na banda de valência, sendo o polímero denominado de dopado do tipo-p (Figura 3.12).

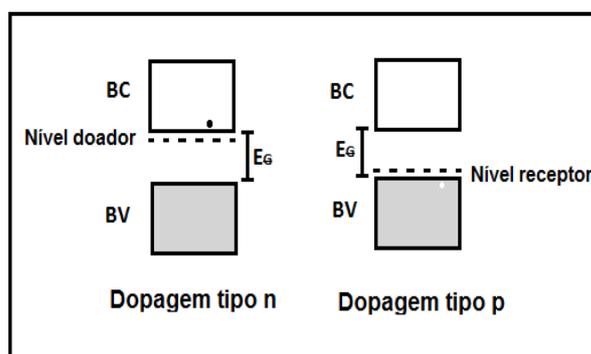


Figura 3.12: Esquema representativo do modelo de bandas em semicondutores inorgânicos, adaptado de [1].

Os tipos específicos de defeitos conformacionais formados nas ligações dos polímeros pela adição ou remoção de cargas eletrônicas durante o

processo de dopagem dependem da estrutura da cadeia do polímero. Essencialmente há dois tipos de polímeros conjugados: aqueles com estado fundamental degenerado e aqueles com estado fundamental não degenerado.

Para o caso dos polímeros com estado fundamental não degenerado, caso do polipirrol, o processo de “*doping*” se dá primeiramente quando um elétron é removido criando um radical livre (elétron desemparelhado de spin $\frac{1}{2}$) e uma carga positiva sem spin (cátion). O radical e o cátion são acoplados via um rearranjo local da ligação, que neste caso adquire a forma de uma seqüência de anéis quinóides. Esta distorção tipo quinóide da cadeia é de energia maior que o restante da cadeia que ainda apresenta a configuração de ligações tipo benzenóide. Desta forma a criação de estruturas tipos quinóide tem um considerável custo energético o que limita o número dessas estruturas ao longo da cadeia. No caso do polipirrol, acredita-se que esta distorção da cadeia se estenda por aproximadamente quatro anéis. Esta combinação de carga acoplada com um radical livre via uma distorção local da cadeia é denominada de polaron. Um polaron pode ser um radical cátion (oxidação química) ou um radical ânion (redução química). A formação do polaron cria novos estados eletrônicos localizados no “*gap*”, com os estados de menor energia sendo ocupados por elétrons desemparelhados (um polaron tem spin). Continuando o processo de oxidação, um elétron pode ser removido do polaron ou da porção neutra da cadeia. Considerando o primeiro caso, o radical livre do polaron é removido e um dicátion é criado através de duas cargas positivas acopladas através da distorção local da cadeia; este novo defeito sem spin é denominado de bipolaron. Por outro lado, a remoção adicional de um elétron da porção neutra da cadeia cria dois polarons. Uma vez que a formação do bipolaron produz um grande decréscimo da energia de ionização comparada com a formação de dois polarons (para o caso do polipirrol), ele é termodinamicamente mais favorável que estes últimos. Então, oxidação adicional é acompanhada pela eliminação dos polarons e a formação de novos estados de bipolaron.

Continuando o processo de dopagem, mais estados de bipolaron se formarão criando uma banda de bipolarons. Para polímeros conjugados que

podem ter grandes concentrações de dopantes, as bandas de bipolaron de maior e de menor energia que se formaram entre as bandas de valência e de condução do material neutro (Figura 3.13) podem eventualmente se sobrepor entre as bandas de condução e de valência respectivamente, criando bandas parcialmente preenchidas, condição necessária para haver condução tipo metálica segundo a teoria de bandas.

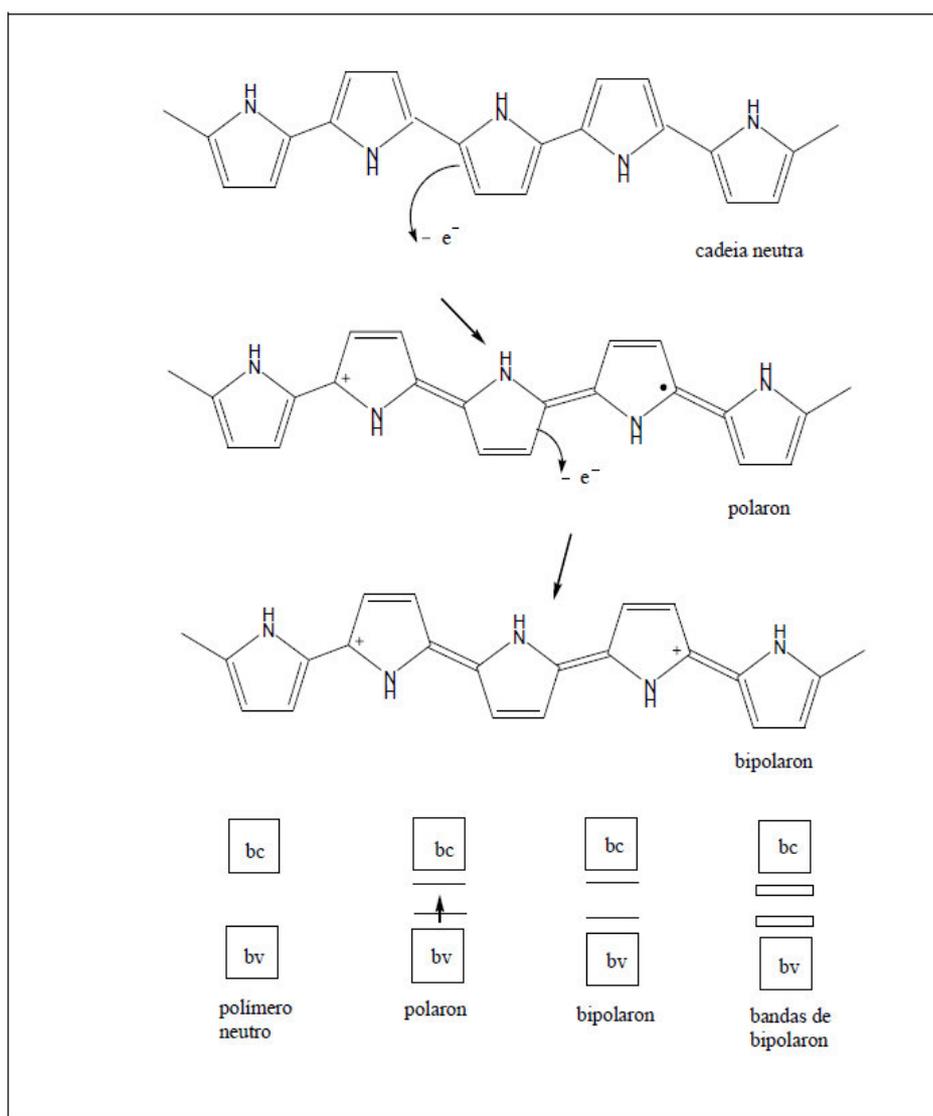


Figura 3.13: Oxidação do polipirrol e a criação dos estados de polaron e bipolaron [73].

No caso dos polímeros conjugados, com estado fundamental degenerado, a situação é um pouco diferente, como ilustrado na Figura 3.14. A

oxidação inicial do polímero poli-trans-acetileno também cria polarons que aparecem como estados eletrônicos localizados simetricamente na região do “gap”. Continuando o processo de oxidação há a criação de dicátions, como no polipirrol. Entretanto, uma vez que o poliacetileno apresenta estado fundamental degenerado, os cátions criados não estão ligados uns com os outros devido à alta energia de ligação e então, estão livremente separados ao longo da cadeia, criando configurações de ligações que em ambos os lados do defeito somente diferem pela orientação reversa da conjugação, e são energeticamente formas ressonantes equivalentes. Este tipo de defeito é denominado de soliton [77]. A formação dos solitons resulta na criação de novos estados eletrônicos localizados no meio do gap de energia, como mostra a Figura 3.14.

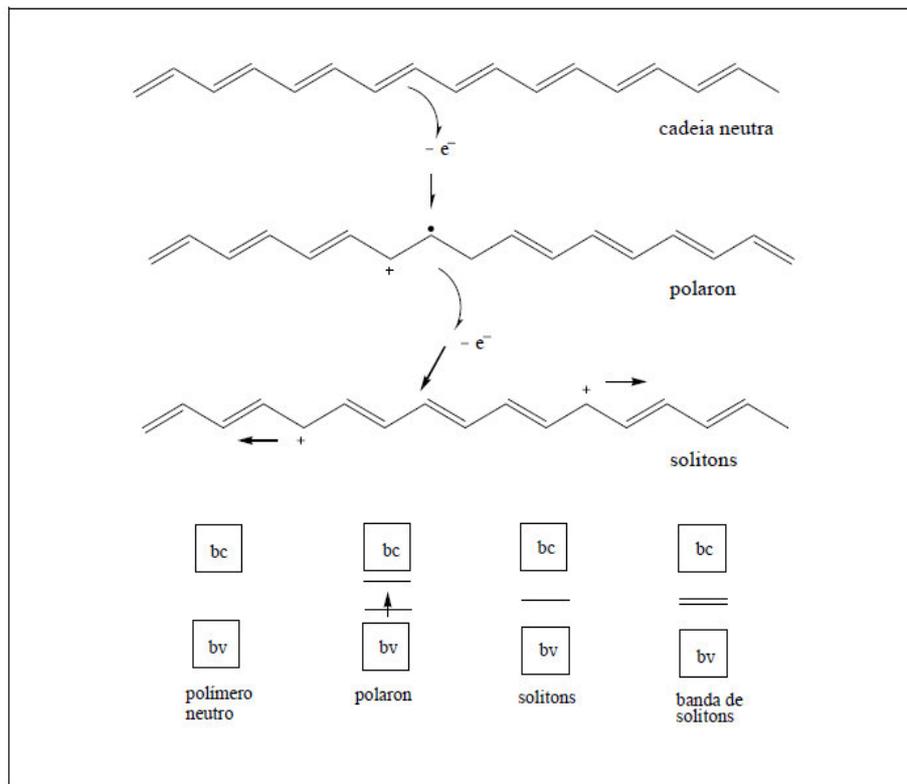


Figura 3.14: Oxidação do poliacetileno e a criação dos estados de polaron e soliton [73].

Em resumo, os excessos de cargas criado nas cadeias dos polímeros conjugados através dos processos de oxidação ou redução são acomodados

em estados eletrônicos localizados no “*gap*”. Quando em baixa concentração de dopantes, os defeitos criados pelos processos de transferência de carga estão na forma de polarons. Polarons criam dois níveis simetricamente localizados no “*gap*”. Continuando o processo de dopagem, como dito anteriormente, há a criação dos bipolarons. Os bipolarons criam níveis de energia simetricamente localizados acima da banda de valência e abaixo da banda de condução enquanto os solitons criam níveis de energia no meio do *gap*.

3.3.3.2 Polianilinas: Estrutura e Propriedades

A polianilina (PAni) é um dos polímeros orgânicos eletroativos mais investigados nos últimos anos, devido a sua facilidade de síntese, baixos custos e grande estabilidade quando exposta às condições ambientais quando comparado aos demais polímeros condutores [69-80].

Contudo, muitas das aplicações potenciais da PAni têm sido limitadas, devido a sua inerente intratabilidade. Isso resulta da natureza altamente aromática da PAni, além das ligações de hidrogênio intercadeias e os efeitos de deslocalização de cargas que aumentam acentuadamente a rigidez das cadeias poliméricas [79,80]. Portanto, a PAni se decompõe antes de atingir a fusão e apresenta baixíssima solubilidade, em sua forma dopada, até mesmo em solventes altamente polares. A PAni em seu estado dopado não é solúvel em solventes orgânicos ou água, sendo também infusível [81]. Heeger e colaboradores [79] realizaram um grande progresso em 1991 quando utilizaram ácidos protônicos funcionalizados para converter a polianilina em seu estado condutor e simultaneamente, obter um complexo de PAni solúvel em solventes orgânicos comuns. Os contra-íons funcionalizados, grupos alquila em sua maioria, atuam como “surfactantes” onde uma parte da molécula fica ligada ionicamente à cadeia protonada da PAni, enquanto a outra parte interage com solventes orgânicos. Desde então uma gama de dopantes vêm sendo utilizados com o objetivo de melhorar a processabilidade de PAni, muitas vezes acompanhado de um decréscimo da condutividade elétrica do material [83]. Uma grande quantidade de ácidos sulfônicos vem sendo utilizada com esse

intuito, onde podem ser citados: o ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA), o ácido canforssulfônico (CSA), o ácido naftenossulfônico (NSA), o ácido *p*-toluenossulfônico (*p*-TSA), dentre muitos outros derivados.

A PANi pode ser dopada por protonação, sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica, ou seja, prótons são adicionados aos grupos iminas (Figura 3.15) resultando em um rearranjo estrutural do material. A compensação da carga adicional pode ocorrer pela incorporação de um contra íon (ânion), que balanceia eletricamente o polímero. A estrutura química básica da PANi é apresentada na Figura 3.15 [83] Os sub-índices y e $(1-y)$ são unidades repetitivas das espécies reduzidas (grupos aminas) e oxidadas (grupos iminas), respectivamente. O valor de y pode variar entre um, para o polímero completamente reduzido, e zero no caso do polímero completamente oxidado.

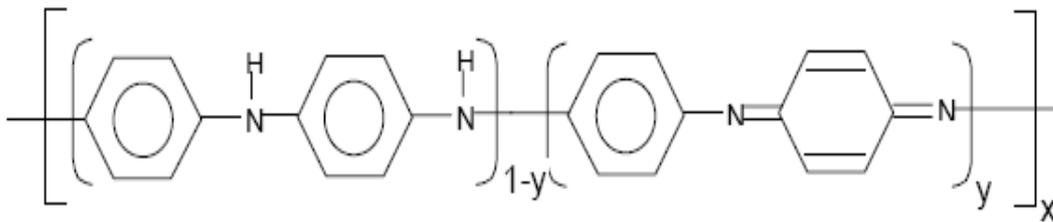
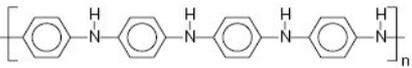
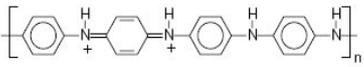
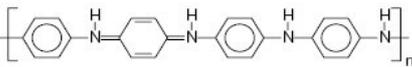
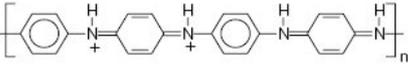


Figura 3.15: Estrutura química da PANi não dopada: (a) unidades reduzidas e (b) unidades oxidadas [83,84].

A polianilina pode ocorrer em diferentes estados de oxidação; além da elevada condutividade elétrica, que chega à ordem de 10^2 S/cm, outra propriedade interessante da PANi é exibir diferentes colorações quando se variam as condições de pH ou o potencial elétrico [78].

Tabela 3.4 Estados de oxidações mais importantes da PAni e suas respectivas estruturas e características [78].

Estado de oxidação	Estrutura	Cor	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela 310	Isolante, completament e reduzida
Sal Esmeraldina		Verde 320, 420,800	Condutora, parcialmente oxidada
Base Esmeraldina		Azul 320,620	Isolante, parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura 320,530	Isolante, completament e oxidada

*Os valores numéricos referem-se ao comprimento de onda (em nanômetros) onde a absorção é máxima.

3.4 Nanofibras Eletroativas

Nanofibras eletroativas, produzidas pelo método de eletrofição a partir de nanocompósitos com nanocargas condutoras e/ou condutores polímeros intrinsecamente condutores têm atraído muita atenção, devido ao grande potencial para aplicação, nas mais diversificadas áreas, sendo utilizados como membranas para filtração de partículas, sistemas de liberação controlada de drogas, suturas cirúrgicas, espelhos para uso na indústria aero-espacial,

dispositivos eletrônicos, óticos e magnéticos, sensores, atuadores, sistemas para armazenamento de energia entre outros [85-88].

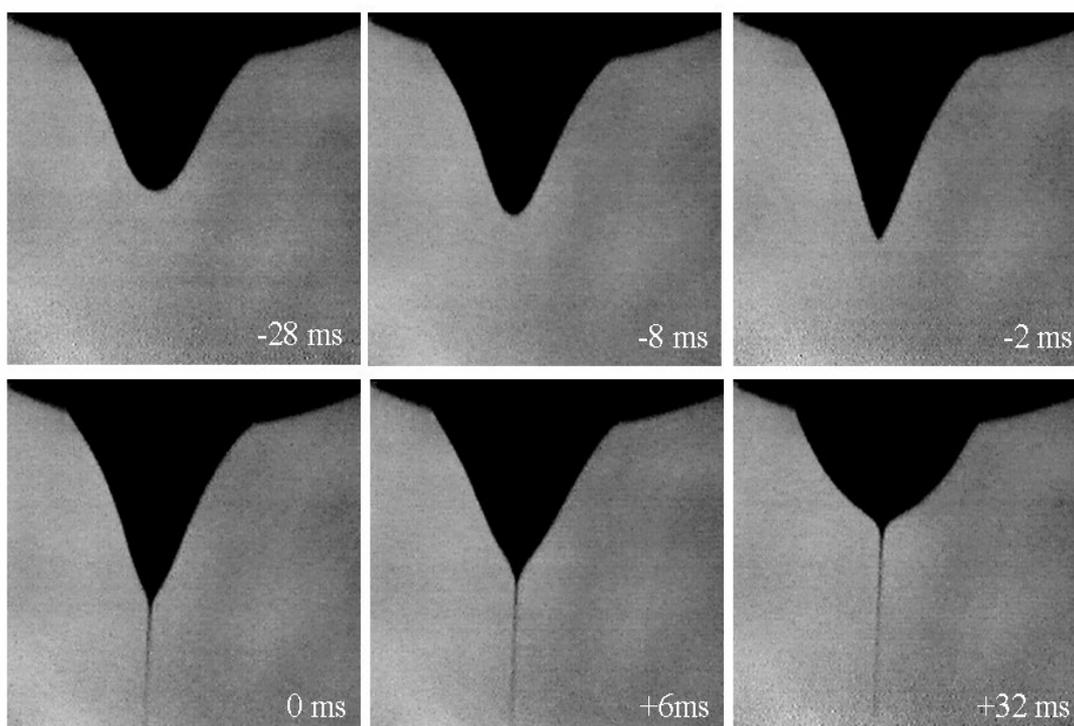
3.4.1 Processo de Eletrofiação

O processo de eletrofiação viabiliza a produção de fibras de diâmetro da ordem de nanômetros, entre 3 nm e 1 μm , com uma estrutura entrelaçada, elevada razão entre área e volume, grande número de vazios e interconectividade entre os vazios. Estas estruturas são conhecidas como mantas ou membranas nanofibrílicas.

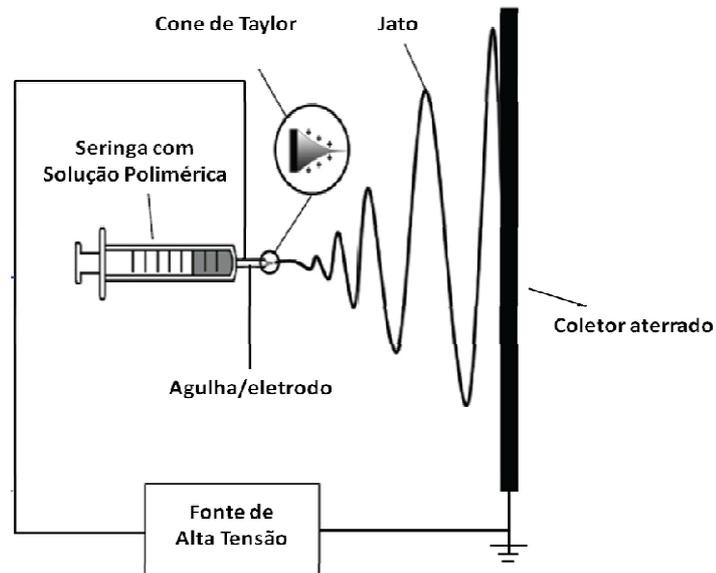
Os primeiros relatos sobre investigações teóricas que buscavam elucidar o comportamento de líquidos sob a ação de um campo elétrico externo são de estudos realizados por Zeleny em 1914 [89]. O primeiro artigo científico sobre eletrofiação de soluções poliméricas só foi publicado por Baumgarten em 1971 [90], contudo, várias patentes sobre a eletrofiação de nanofibras poliméricas foram publicadas anteriormente, entre elas, patentes registradas por Fromhals em 1934 [91] e por Gladding em 1939 [92]. Taylor em 1964 [93] contribuiu diretamente para o desenvolvimento da técnica de eletrofiação, propondo um modelo matemático para a forma do cone originado pelas gotas do líquido sob o efeito de um campo elétrico, mas somente em 1995 a eletrofiação passou a ser utilizada como técnica potencial para desenvolvimento de materiais nanoestruturados com trabalhos de Reneker e Doshi [94]. Desde então a técnica de eletrofiação foi popularizada, e centenas de trabalhos sobre o tema têm sido publicados todos os anos [88].

A primeira impressão do processo de eletrofiação é que se trata de uma técnica relativamente simples, e, portanto de fácil controle para a produção de fibras dentro da escala nanométrica. A produção de nanofibras eletrofiadas consiste na aplicação de uma diferença de potencial em alta tensão (4 a 40 kV) a uma certa distância, conhecida como distância de trabalho, em uma solução polimérica, ou polímero fundido, no interior de uma seringa hipodérmica. A alta tensão é aplicada em um eletrodo metálico em contato com a solução, o potencial elétrico causa a deformação da gota de solução polimérica; quando o potencial aplicado é balanceado com a tensão superficial do líquido, a gota se

alonga tomando uma forma cônica, conhecida como cone de Taylor [95, 95]. O aumento do potencial elétrico além deste ponto causa uma maior concentração de cargas elétricas na ponta do cone que se sobrepõe à tensão superficial do fluido, dando início a um jato que se projeta em direção ao coletor. A formação e início desse jato são processos auto-acelerantes, à medida que o jato se desloca pelo ar, o solvente da solução polimérica se evapora (ou o polímero fundido solidifica), formando uma fibra polimérica eletricamente carregada, que se deposita aleatoriamente sob um coletor aterrado [97-100]. As fibras poliméricas ultrafinas são depositadas no coletor com velocidades da ordem de 40 ms^{-1} ou mais [97]. A Figura 3.16 (a) ilustra a formação do cone em uma solução polimérica pela aplicação de um potencial elétrico e a posterior formação do jato polimérico quando o potencial aplicado se sobrepõe a tensão superficial do fluido e a Figura 3.16 (b) mostra esquematicamente como a uma manta não-tecida de nanofibras é formada [95].



(a)



(b)

Figura 3.16: (a) Evolução da forma de uma gota de solução de óxido de propileno sob aplicação de um campo elétrico [95].; (b) esquema representativo como a uma manta não-tecida de nanofibras é formada [102].

O jato da solução polimérica segue uma direção retilínea somente após uma curta distância a partir do ponto de injeção, passando mover-se lateralmente devido a instabilidades que o deformam, formando uma série de espirais que se desenvolvem em forma de cone, com a base na direção do coletor, como é ilustrado na Figura 3.16 (b).

As características morfológicas das mantas dependem de vários parâmetros experimentais, que podem ser divididos em quatro classes principais: Propriedades da Solução (concentração do polímero, viscosidade, elasticidade, condutividade e tensão superficial), propriedades do polímero (massa molar, distribuição de massa molar, temperatura de transição vítrea e solubilidade), condições ambientais (umidade relativa do ambiente e temperatura) e variáveis do processo (potencial aplicado, distância da agulha ao coletor ou distância de trabalho, taxa de alimentação da solução, etc.) [103-107].

Devido à grande versatilidade da técnica de eletrofiação é possível obter nanofibras dos mais diversos polímeros e com propriedades diversificadas. As Figuras 3.17, (a) a (d), apresenta micrografias de estruturas obtidas pelo processo de eletrofiação.

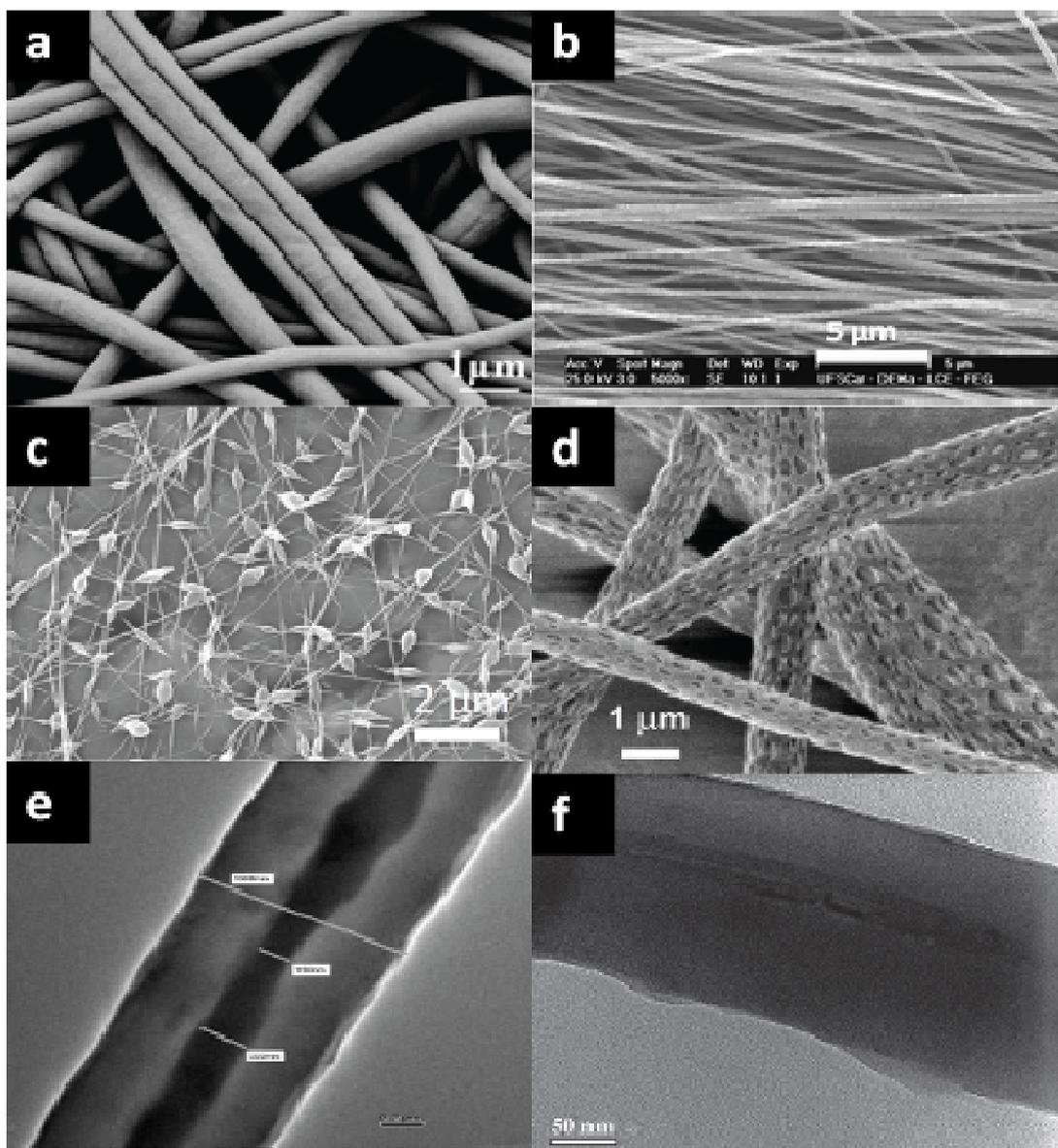


Figura 3.17 Alguns exemplos de morfologias obtidas por eletrofiação: (a) Fibras arredondadas [108], (b) Manta de nanofibras alinhadas [109], (c) Fibras com contas [110], (d) Fibras porosas [111], (e) Fibra com estrutura estrutura core-shell [112], e (f) Fibra de nanocompósito com NTC [113].

3.4.1.1 Nanofibras Eletrofiadas de Nanocompósitos Poliméricos com NTC

A técnica de eletrofição mostra-se interessante para a dispersão de nanocargas em matrizes nanofibrilares para formar nanocompósitos, pois possibilita o alinhamento de nanocargas como os NTC e nanofibras metálicas ao longo do eixo das nanofibras sem afetar a estrutura das nanocargas individuais durante o processamento [86]. Visando combinar as propriedades das nanofibras poliméricas com as características únicas de nanocargas, como os NTC, vários autores têm dedicado esforços para a produção de nanocompósitos baseados em nanotubos de carbono incorporados em nanofibras poliméricas de diversos polímeros obtidos por eletrofição.

Tabela 3.5 : Nanofibras de nanocompósitos com NTC de diversos polímeros obtidos por eletrofição e suas propriedades elétricas.

Matriz	NTC (%m)	Nanocarga	Condutividade reportada (S/m)	Medida realizada para:	Referência
PA 6	1,0	MWCNT	Não foi reportada	-	113
PA6	3,0	MWCNT	Não foi reportada	-	114
PLA	20,0	MWCNT	10^{-4}	-	115
PMMA	2,0	MWCNT	10^{-2}	Condutividade de uma fibra isolada	116
PVA	5,0	MWCNT-COOH	10^{-1}	Condutividade de uma fibra isolada	117
PVDF	0,1	SWCNT	10^{-4}	Condutividade da Manta	118
PET	5,0	MWCNT	10^{-2}	Condutividade da Manta	119

3.4.1.2 Nanofibras Eletrofiadas de Blendas com Polímeros Intrinsecamente Condutores Eletrônicos (PIC)

Uma alternativa aos nanocompósitos, e que pode ser muito útil em diversas aplicações é a produção de sistemas condutores nanoestruturados baseados em Nanofibras eletroativas, produzidas pelo método de eletrofiação a partir de polímeros intrinsecamente condutores [68, 87, 120, 121]. Dentre os polímeros condutores conhecidos destaca-se a PANi, mas devido a baixa solubilidade desta nos solventes orgânicos, associada a elevada rigidez de suas cadeias poliméricas, a obtenção de mantas de fibras eletrofiadas diretamente deste polímero é dificultada. Yu e colaboradores [122] obtiveram fibras de Pani por eletrofiação em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) aquecido. Os diâmetros das fibras obtidas variaram de 30 a 100 μm . A desvantagem observada neste trabalho é a utilização de um ácido forte como solvente, e a obtenção de fibras com diâmetro elevado, maior que 30 μm , e com presença de muitas gotas (“beads”). Para viabilizar a produção de nanofibras eletrofiadas a partir da PANi, vários pesquisadores têm utilizado blendas de PANi com polímeros isolantes facilmente eletrofiados [68, 123-124]. Picciani e colaboradores [68], por exemplo, fabricaram mantas eletrofiadas de PLA/PAni e verificaram a formação de fibras com superfície homogênea, enquanto filmes obtidos por *casting* apresentaram segregação de fase.

Filmes por *casting* obtidos a partir de blendas de PA6/PAni mostraram bom desempenho para aplicação em diodos [125]. Outros trabalhos mostraram ainda que filmes finos de PANi têm grande potencial para aplicações como sensores químicos e biosensores [126, 127]. Gill e colaboradores [127] obtiveram sucesso na fabricação de sensores de pH a partir de filmes finos de PANi para controle do pH do ácido estomacal e do sangue humano, por exemplo. Seguindo esta linha de raciocínio utilizou-se neste trabalho a Poliamida 6 (PA6) para produzir blendas em solução e posteriormente mantas eletrofiadas de PA6/PAni-TSA.

3.4.2 Nanoestruturas de Mantas Eletrofiadas Condutoras

As nanofibras eletrofiadas são materiais com grande possibilidade de modificação de suas superfícies, devido a características como, elevada área superficial, porosidade, presença de vazios e interligação entre os mesmos, além de serem produzidas a partir de uma infinidade de polímeros. Utilizando-se destas características singulares das nanofibras eletrofiadas alguns autores têm proposto métodos alternativos para a obtenção de nanoestruturas condutoras ou com funcionalidades específicas, baseadas em mantas de nanofibras eletrofiadas, como por exemplo, recobrimo as superfícies das fibras eletrofiadas com polímeros condutores ou com nanocargas condutoras [95]. As nanofibras de poliméricas são obtidas a partir da eletrofiação e posteriormente são submetidas a tratamentos superficiais para recobrimento, adsorção e/ou deposição de outros materiais em sua superfície [128-133]. A Figura 3.18 mostra algumas estruturas obtidas com o recobrimento de mantas eletrofiadas por diversas técnicas.

Ju e colaboradores [130] recobriram mantas eletrofiadas de poliácridonitrila (PAN) e de nanocompósitos de PAN/NTC com polipirrol, através da polimerização *in situ* do PPy na superfície das nanofibras. As mantas recobertas apresentaram comportamento eletroquímico superior, demonstrando potencial para aplicação em sistemas de armazenamento de energia. Lala e colaboradores [131] utilizaram mantas de PA6 com NTC impregnados e adsorvidos na superfície das nanofibras como sensores de gases. Kang e Jin [132] obtiveram mantas eletrofiadas condutoras de poli(oxietileno) (PEO) com NTC adsorvidos na superfície das nanofibras, para aplicação em dispositivos de blindagem eletromagnética. As mantas assim obtidas apresentaram condutividade de 10^{-4} S/m. Para recobrir as mantas eletrofiadas com nanotubos de carbono, Lala [131] e Kang [132] utilizaram uma metodologia relativamente simples: as mantas eletrofiadas foram mergulhadas em solução aquosa contendo NTC bem dispersos e para auxiliar na dispersão e estabilização da solução estes autores utilizaram um surfactante não-iônico.

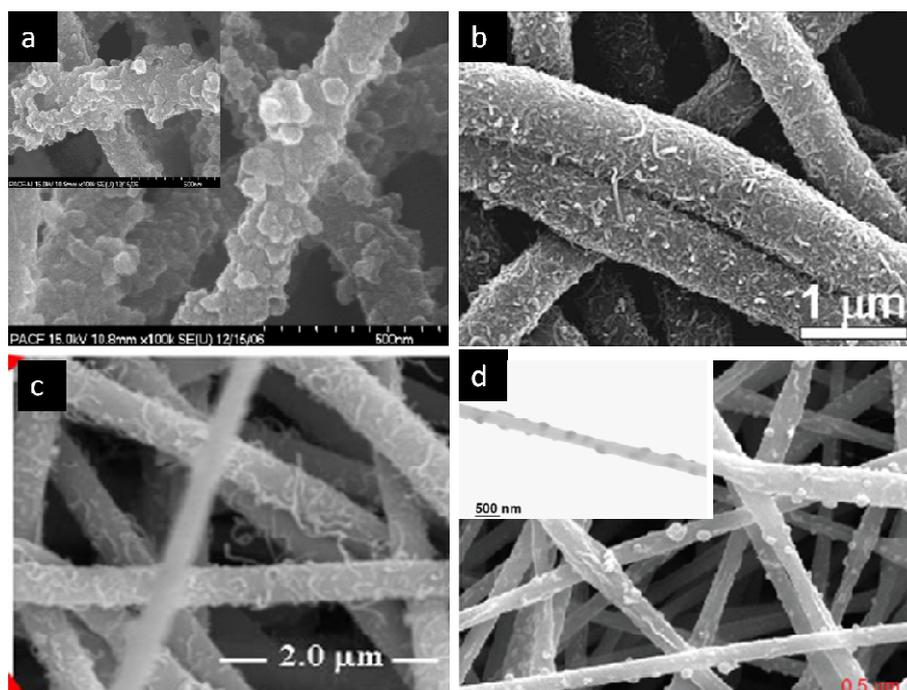


Figura 3.18: (a) Mantas eletrofiadas de nanocompósitos de PAN/NTC recobertas com PPy [130]; (b) Mantas eletrofiadas de PA6 com MWCNT adsorvidos na superfície [131]; (c) Mantas eletrofiadas de PAN com MWCNT adsorvidos na superfície [130]; (d) Mantas eletrofiadas de PAN recobertas com partículas de prata [133].

Os surfactantes, ou agentes tensoativos, são substâncias que alteram as propriedades da superfície e da interface de soluções aquosas. Todos os surfactantes possuem uma característica comum: uma parte da molécula é polar ou hidrofílica, e a outra parte é de natureza apolar ou hidrofóbica [134]. Os surfactantes agem reduzindo a tensão superficial substancialmente, orientando sua parte hidrofílica para a fase aquosa e a hidrofóbica na direção contrária a esta. Estas substâncias podem ser classificadas de acordo com as cabeças hidrofílicas em aniônicos, catiônicos, não iônicos ou anfóteros. Duas características importantes dos surfactantes, a adsorção na interface e auto-acumulação em estruturas supramoleculares (estruturas químicas mantidas por forças intermoleculares), tornam seu uso vantajoso para estabilizar dispersões coloidais. Contudo, a adsorção dos surfactantes em superfícies orgânicas ou

inorgânicas depende das propriedades químicas das partículas, das moléculas do surfactante e do solvente [135, 136].

Com a funcionalização em meio ácido, descrita em 3.4.1.2, a polaridade dos MWCNTs é aumentada e a dispersão dos nanotubos em solventes polares como a água é significativamente melhorada. Porém, os grupos polares adicionados são covalentemente ligados às pontas dos tubos e/ou em pontos onde os tubos apresentam defeitos, e por se tratar de longos tubos, a maior parte do material ainda é apolar e a atração carbono-carbono (forças de van der Waals) entre os nanotubos ainda é muito forte, e mesmo com a funcionalização há a formação de aglomerados. O uso de um surfactante, combinado com a agitação em ultrassom, pode auxiliar na desagregação, dispersão e estabilização dos NTC em solução tornando-se uma metodologia eficaz para obtenção de nanotubos individuais [135, 136]. Um mecanismo para explicar a ação do surfactante na dispersão de NTCs foi proposto por Strano [137] e é baseado nas seguintes etapas: i) na fase inicial um cisalhamento local é criado com ajuda de forças mecânicas impostas pela ultra-sonicação, ii) são criados espaços ou *gaps* nos extremos dos aglomerados, iii) o surfactante penetra nestes espaços, iii) os *gaps* são propagados pela adsorção dos surfactantes e iv) ocorre a desagregação dos aglomerados. Um esquema representativo da desaglomeração de NTC em solução, através do uso de um surfactante combinado com a agitação em ultrassom, é mostrado na Figura 3.19.

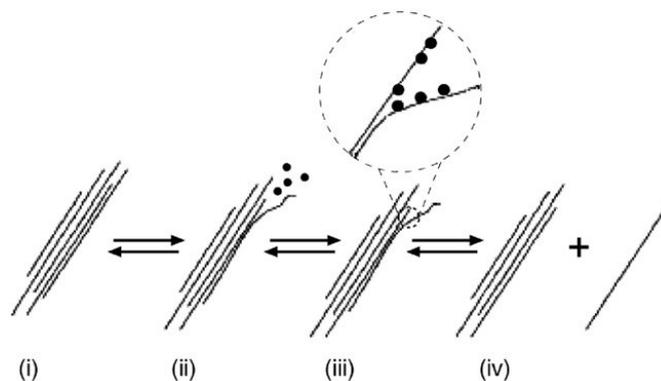


Figura 3.19: Esquema representativo da desaglomeração de NTC em suspensão através do uso de um surfactante, combinado com a agitação em ultrassom [137].

O surfactante não iônico Triton X-100, com ~10 moléculas de óxido de etileno/octilfenol, é uma molécula extensa constituída de dois segmentos com afinidades químicas distintas, cuja estrutura química é apresentada na Figura 3.20.

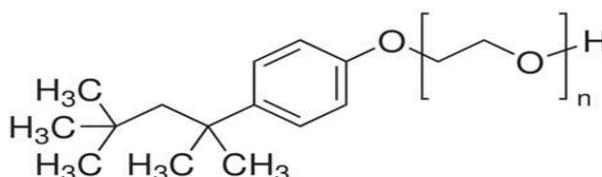


Figura 3.20: Estrutura química do surfactante Triton X-100.

Este surfactante tem sido utilizado com sucesso para auxiliar a desagregação e estabilização de soluções aquosas com NTC; de acordo com a literatura surfactantes conhecidos como não iônicos apresentam vantagens na estabilização de suspensões aquosas com NTC, devido à estabilização estérica [135, 136].

3.5 Matrizes Utilizadas

3.5.1 Poli(fluoreto de vinilideno), PVDF

Quanto à estrutura molecular, o PVDF é um polímero linear que apresenta dipolos elétricos permanentes e aproximadamente perpendiculares à direção de suas cadeias, devido à existência de uma diferença de eletronegatividade entre os átomos de flúor e carbono [138]. O pequeno raio atômico do flúor não oferece um grande impedimento a rearranjos conformacionais das macromoléculas, o que favorece a ocorrência de diferentes tipos de conformações e, conseqüentemente, diferentes estruturas cristalinas (polimorfismo). O PVDF pode cristalizar em pelo menos quatro conformações, conhecidas como fases α , β , γ e δ . A fase α , apolar, é a mais facilmente obtida. Pode ser formada pela cristalização a partir do estado fundido, ou por solução a altas taxas de evaporação do solvente [139]. A fase polar β , a mais importante do ponto de vista tecnológico, pode ser obtida a

partir do estiramento mecânico de filmes originalmente na fase α , por solução a baixas taxas de evaporação do solvente e por eletrofiação de soluções poliméricas [139-142]. O PVDF é um polímero semicristalino, com porcentagem de cristalinidade variando entre 40 e 60%, dependendo do método de preparação [141]; o peso molecular médio ponderal (\overline{M}_w) do PVDF é da ordem de 10^5 g/mol e sua temperatura de transição vítrea, T_g , de aproximadamente -35 °C, sua temperatura de fusão, T_m , próxima de 169 °C e densidade próxima de $1,78$ g/cm³. O PVDF foi selecionado como matriz por apresentar flexibilidade, excelente processabilidade, estabilidade química, resistência mecânica, permissividade elétrica elevada e baixo fator de dissipação, quando comparada aos demais polímeros [143]. A unidade estrutural é do PVDF é mostrada na Figura 3.21.

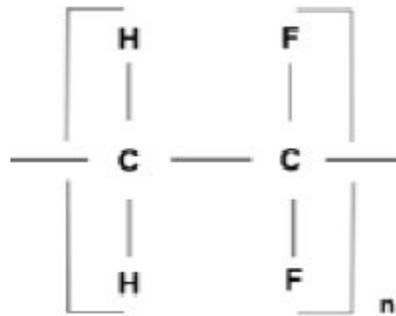


Figura 3.21: Estrutura química do PVDF

3.5.2 Poliamida 6, PA6

A poliamida 6 (PA6) é um termoplástico de engenharia obtido a partir da polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactama. Sua estrutura química é mostrada na Figura 3.22.

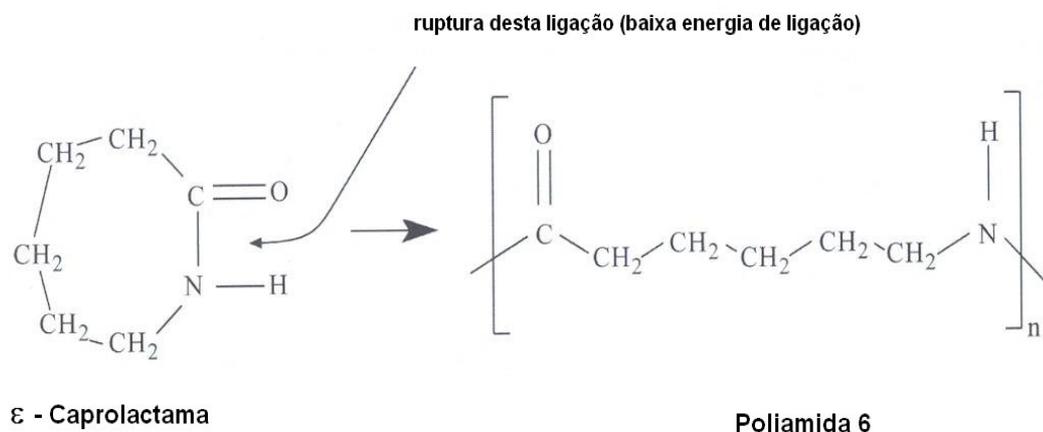


Figura 3.22: Polimerização da PA6 [144].

A alta resistência mecânica que esses materiais possuem se deve às ligações de hidrogênio, formadas entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia. Por outro lado, a presença desta ligação facilita a permeação de moléculas de água, difundindo-se entre as cadeias e se posicionando na ligação de hidrogênio [144].

As poliamidas são polímeros semicristalinos, apresentando três estruturas cristalinas: α , β e γ . Na PA6 a forma cristalina predominante é a α , com a presença de pequenos teores da fase γ [145,146]. A fase β é normalmente formada em amostras resfriadas rapidamente, sendo uma fase metaestável com graus variáveis de desordem, defeitos de empilhamento e falhas na formação das pontes de hidrogênio [147,148]. Os cristais γ fundem em torno de 215°C, enquanto que os cristais α fundem a 225°C [148]. A estrutura cristalina da PA6 depende da história térmica, da presença de cargas, das condições de processamento e de cristalização [149]. A cristalização em temperaturas menores que 130°C gera somente o arranjo cristalino γ , enquanto que em temperaturas maiores que 190°C há apenas a formação de fase α [11, 150, 151]. De maneira geral, a fase α é predominante em resfriamentos lentos e altas temperaturas e a fase γ é menos estável, com sua formação sendo favorecida em resfriamentos rápidos e temperaturas baixas [11, 149,152].

3.6 Conclusões da Revisão

Evidentemente, a condutividade elétrica em nanocompósitos aumenta com o aumento do contato entre as nanocargas, mas mesmo que existam pequenos espaços entre estas, a corrente elétrica pode fluir devido ao efeito de tunelamento quântico, mantendo assim o fluxo elétrico. A Figura 3.23 ilustra o caminho da corrente elétrica em um nanocompósito condutor carregado com NTC e/ou CuNW, levando em consideração a contribuição dos dois tipos de condução que podem governar a condutividade final do nanocompósito: condução devido ao contato físico entre fibras adjacentes e a condução devido ao fenômeno de tunelamento quântico. Neste caso têm-se uma rede percolada.

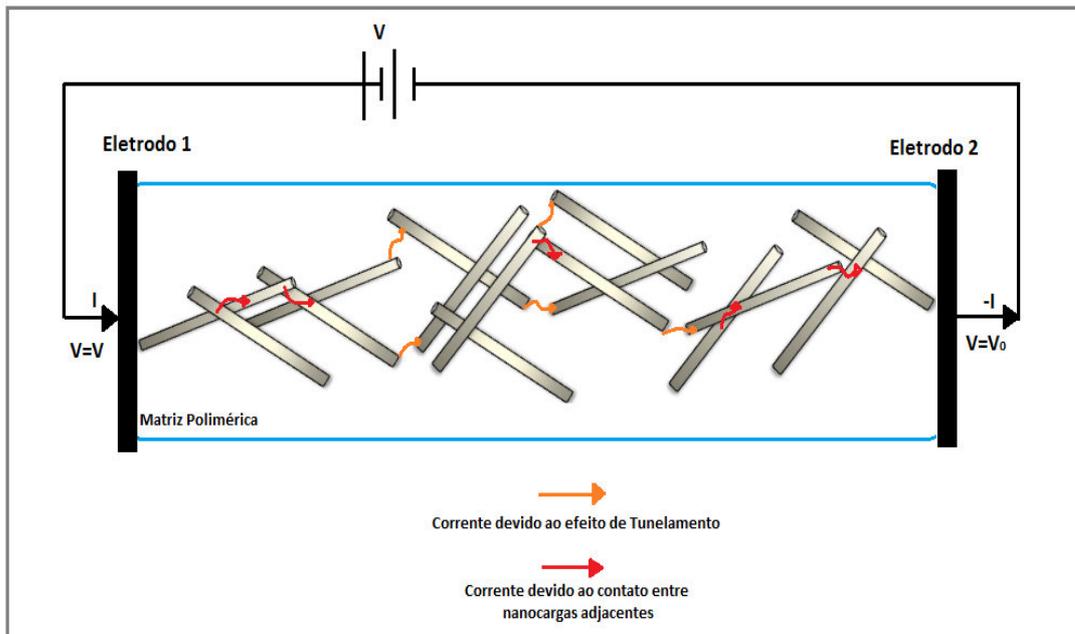


Figura 3.23: Caminho percorrido pela corrente elétrica devido ao fenômeno de tunelamento quântico e ao contato direto entre cargas adjacentes.

A utilização da PANi e/ou do PPy na matriz de nanocompósitos pode ser uma boa alternativa para melhorar as propriedades elétricas, pois poderiam intermediar a condução entre os extremos dos NTC e/ou nanofibras metálicas, porque tanto os polímeros condutores quanto as nanocargas citadas têm condutividade eletrônica. Além disso, um terceiro componente em um nanocompósito pode diminuir o espaço disponível entre as nanocargas; com o

menor espaço uma concentração menor de nanocarga seria necessária para obter bons valores de condução elétrica (redução do volume livre).

A técnica de eletrofiação é uma interessante alternativa para a produção de nanofibras de nanocompositos poliméricos condutores, já que permitiria, teoricamente, o alinhamento dos NTC e/ou nanofibras metálicas ao longo do eixo das nanofibras, permitindo o contato entre os extremos das nanocargas. Além disso, a dispersão das nanopartículas também é facilitada, pois esta é realizada em solução. Pode-se concluir que nanocompósitos de nanofibras eletrofiadas, carregadas com NTC e/ou nanofibras metálicas, são materiais com grande potencial para aplicações como dispositivos eletrônicos. Porém, para viabilizar tais aplicações é necessária uma busca por sistemas com melhor dispersão, que preservem as propriedades elétricas das nanocargas e que tenham ainda boas propriedades mecânicas. Com base nessas necessidades foi proposto um modelo com algumas das configurações possíveis dos NTC e/ou nanofibras metálicas dentro das nanofibras poliméricas obtidas por eletrofiação.

O modelo proposto é apresentado na Figura 3.24. Na situação (a) tem-se o caso de má dispersão da carga, resultando em aglomerados isolados. A disposição (b) ilustra o caso onde há boa dispersão e distribuição da nanocarga, porém a quantidade desta é insuficiente para que haja contato entre as partículas e, conseqüentemente, percolação. A configuração (c) representa uma situação ideal, com boa dispersão da nanocarga e contato entre os segmentos desta, o que com certeza poderá conferir as propriedades desejadas para os nanocompósitos condutores. Na Figura 3.24 (c) é ilustrada também a limitação do ângulo de inclinação dos NTC e/ou nanofibras metálicas no interior da nanofibra eletrofiada; esta limitação é imposta pelo diâmetro da carga associado ao diâmetro da nanofibra polimérica (matriz) e pode conferir melhor alinhamento da carga na matriz.

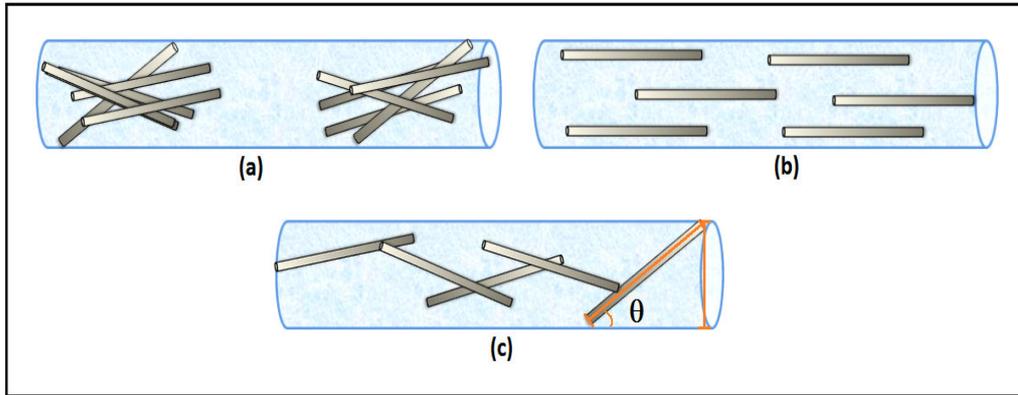


Figura 3.24: Possíveis disposições das nanocargas (NTC e/ou nanofibras metálicas) nas nanofibras eletrofiadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Poliamida 6 (PA6)

Poliamida 6 (PA6) Mazmid B400, fornecida pela fornecida pela Mazzaferro Indústria e Comércio de Polímeros e Fibras Ltda, com temperatura de fusão 223°C [153], segundo o fabricante, apresenta densidade de 1,14g/cm³ temperatura de transição vítrea (T_g) de 58°C e concentração de grupos terminais amina e carboxilas 35 Meq/kg [154]. A massa molecular viscosimétrica média (M_{w,v}) da PA6 foi calculada utilizando a equação de Mark-Houwink ($\eta_v = KM_{w,v}^a$), onde η_v é a viscosidade intrínseca, K e a são constantes para cada sistema polímero/solvente. Para o sistema PA6/ácido fórmico a 25° C os valores de K e a são 22,6 x 10⁻⁵ dL/g e 0,82, respectivamente [155]; As medidas foram realizadas a 25 °C usando um viscosímetro de Ubbelohde. O valor encontrado para M_{w,v} foi de 40000 g/mol.

4.1.2 Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)

Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) Kynar 1000HD, adquirido da Arkema Ltd. Segundo o fabricante apresenta temperatura de fusão de 169°C e densidade 1,77 g/cm³.

4.1.3 Polianilina (PAni)

Polianilina base esmeraldina (PAni EB) na forma de pó com Mw=65 000 g/mol e temperatura de fusão >350 °C, foi adquirida da Sigma Aldrich.

4.1.4 Polipirrol (PPy)

Polipirrol (PPy) 577030, com condutividade elétrica de 10³ S/cm, densidade de 1 g/cm³, insolúvel, infusível e estável até 290°C foi adquirido da Sigma Aldrich.

4.1.5 Nanocargas Condutoras

4.1.5.1 Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNT)

Foram utilizados MWCNT adquiridos da Shenzhen Nanotech Port Co. Ltd, com diâmetro externo entre 10 e 20 nm, comprimento entre 5 e 15 μm e pureza de 99%, de acordo com as informações do fabricante. Foram utilizados também MWCNT (NC7000) adquiridos da Nanocyl S.A. (Sambreville, Belgica) com pureza de 90%, diâmetro externo médio de 9,5 nm e comprimento médio de 1,5 μm , de acordo com o fornecedor.

4.1.5.2 Nanofibras de Cobre (CuNW)

Foram produzidas nanofibras metálicas de cobre (CuNW), de diâmetro externo entre 10 e 30 nm e comprimento médio entre 500 nm e 2 μm . Para a preparação do substrato de alumina anódica porosa, onde as CuNW foram depositadas, foram adquiridos folhas de alumínio, de elevada pureza (99,999%) da Alfa Aesar, com espessura de 1 mm e para a eletrodeposição de cobre foram utilizadas 2 placas de cobre (99,999%) também da Alfa Aesar. A metodologia utilizada para fabricar as CuNW é descrita em detalhes em 4.2.1.1.

4.1.6 Solventes utilizados para eletrofiliação

Os solventes utilizados na obtenção das nanofibras eletrofiadas foram: 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HIFP) Fluka, adquirido da Sigma Aldrich, Ácido fórmico (85%), Dimetilformamida (DMF) e Acetona, todos PA (pureza analítica) e adquiridos da Synth. Algumas propriedades de interesse destes solventes a 20°C, como massa molar (M), densidade (ρ), temperatura de ebulição T_{eb} , calor específico C_p e calor latente de vaporização H_v estão listadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Propriedades dos solventes empregados na eletrofiação [156].

Solvente	Fórmula	M (g/mol)	ρ (g/mL)	T_{eb} °C	C_p J/(kg K)	H_v kJ/kg
HIFP*	$(CF_3)_2CHOH$	168,04	1,596	59,0	3256	217.8
Ácido fórmico	CH_2O_2	46,03	1,220	101,0	2169	$41,46 \times 10^3$
DMF	C_3H_7NO	73,09	0,944	153,0	2030	578×10^3
Acetona	C_3H_6O	58,08	0,786	56,5	2210	511×10^2

*O valor de C_p para o HIFP foi obtido a partir da extrapolação para 100% da capacidade térmica aparente do HFIP em solução aquosa a 25°C, obtida por Kundu e Kishore [157].

4.1.7 Ácidos e Reagentes

Para a dopagem da PANi EB foi utilizado ácido p-tolueno sulfônico (p-TSA) PA da Vetec com densidade 1,14 g/cm³ e temperatura de ebulição de 140°C a 20 mmHg, na forma sólida. A estrutura química do p-TSA é mostrada na Figura 4.1.

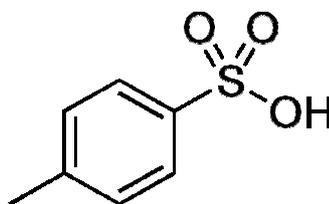


Figura 4.1: Estrutura química do ácido p-tolueno sulfônico (p-TSA)

Para a funcionalização dos MWCNT foram utilizados os ácidos: sulfúrico e nítrico, 95% (AS) e (70) % (AN), respectivamente; ambos PA, adquiridos da Synth.

Para auxiliar a dispersão e estabilização em solução dos MWCNT em solução aquosa foi utilizado o surfactante não iônico Triton X-100, com ~10 moléculas de óxido de etileno/octilfenol: 4-(1, 1, 3, 3-Tetrametilbutil) fenil - polietilenoglicol, t - Octilfenoxipolietoxietanol, Polietileno glicol tert - octilfenil eter); adquirido da Sigma Aldrich; a estrutura química do surfactante é mostrada na Figura 3.20.

4.2 Metodologia

A metodologia desta tese foi dividida em duas partes, conforme descrito a seguir:

- **Parte I:** *Tratamento das Nanocargas, Caracterização e Seleção dos Materiais:*

Esta etapa do trabalho foi voltada para a obtenção e tratamento inicial das nanocargas: nanofibras de cobre (CuNW) e MWCNT; e para a caracterização inicial dos materiais. Com base nestes resultados foram determinados quais os processos utilizados na obtenção dos nanocompósitos e blendas, para cada sistema polímero/nanocarga.

- **Parte II:** *Obtenção e caracterização dos Sistemas nanoestruturados:*

A partir das análises obtidas na parte I, definiu-se que seriam estudados três tipos de sistemas nanoestruturados: os dois primeiros baseados em nanocompósitos condutores obtidos a partir do estado fundido e pelo método de coagulação e precipitação e o terceiro a partir de mantas eletrofiadas de blendas com polímeros condutores e a partir de nanocompósitos com nanocargas condutoras.

O desenvolvimento deste trabalho, considerando as partes I e II, é esquematizado nos fluxogramas das Figuras 4.2 e 4.3.

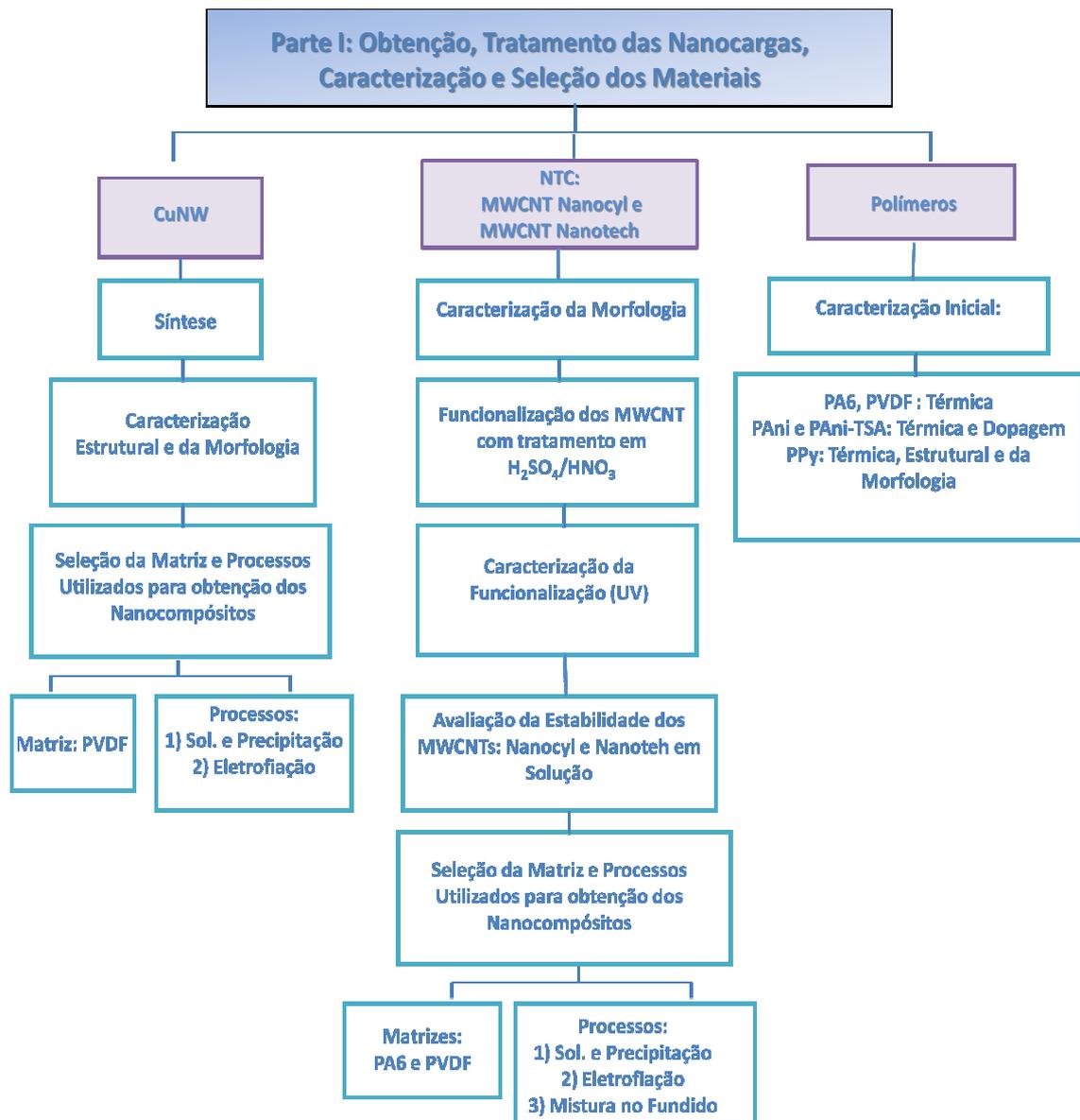


Figura 4.2: Fluxograma da Parte I.

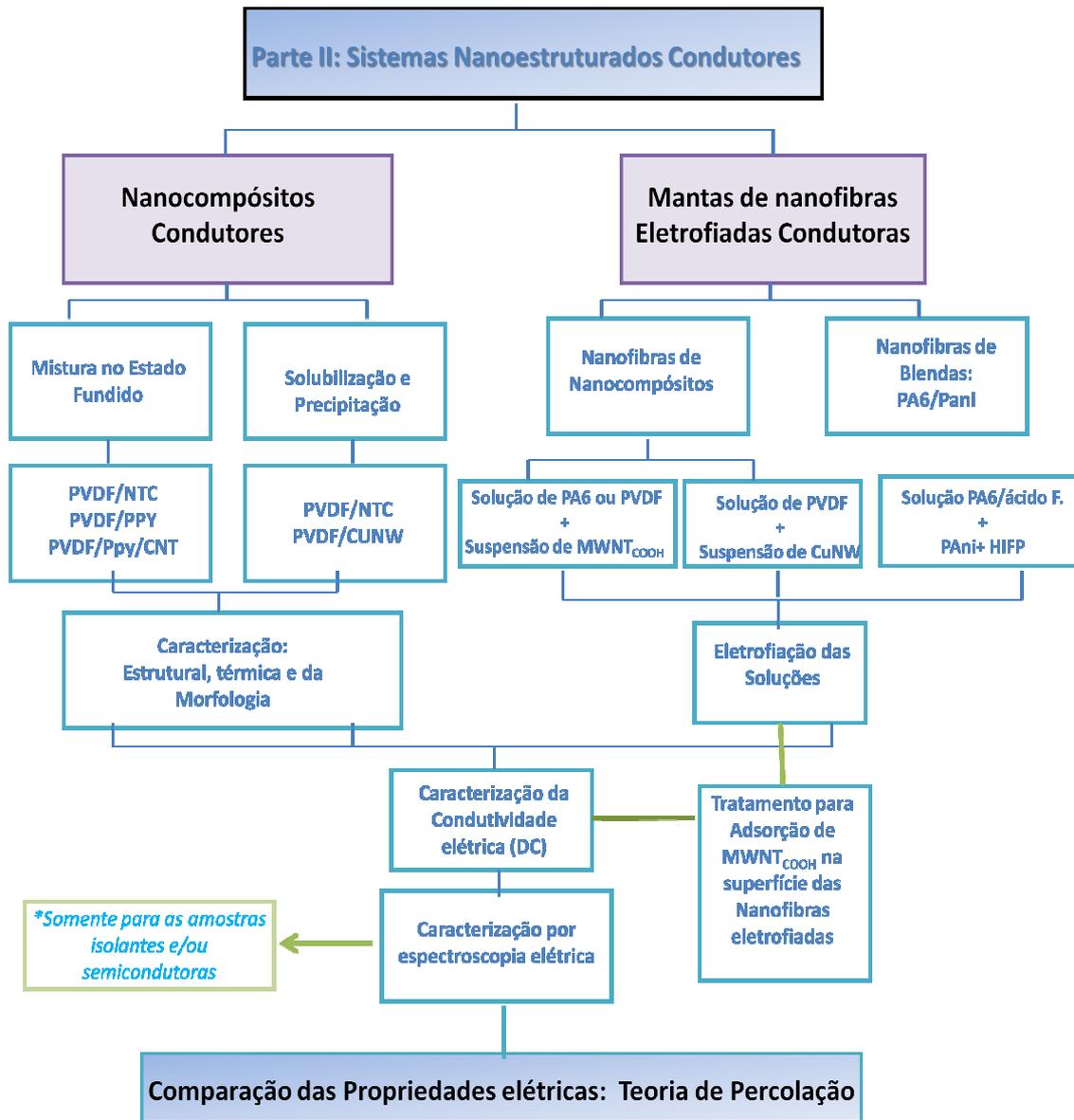


Figura 4.3: Fluxograma da Parte II

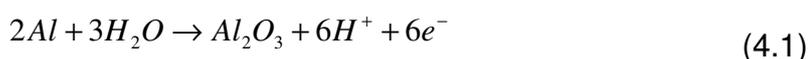
4.2.1 *Parte I: Obtenção, Tratamento das Nanocargas, Caracterização e Seleção dos Materiais*

4.2.1.1 Síntese e Caracterização das Nanofibras de Cobre (CuNW)

a) *Síntese*

- ***Preparação do Substrato de Alumina Anódica Porosa (AAP)***

As CuNW foram preparadas através da eletrodeposição (AC) do cobre em um substrato de alumina anódica porosa (AAP). Para a preparação do substrato folhas de alumínio de alta pureza, adquiridas da Alfa Aesar, foram cortadas em retângulos de 10 cm × 25 cm. Para a remoção da camada de óxido de alumínio da superfície, as folhas de alumínio foram imersas em uma solução aquosa de NaOH, concentração de 1 mol/L, por 10 minutos, e em seguida lavadas e secas com ar comprimido. A formação dos poros para a fabricação do substrato dá-se através da oxidação anódica do alumínio, formando um filme poroso de alumina na superfície; o crescimento da alumina anódica está associado a vários processos, cuja equação geral é abaixo descrita [63-65]:



No crescimento anódico, no qual existe a presença de um campo elétrico externo, os processos eletroquímicos são decorrência da migração de ânions em direção ao eletrodo de alumínio e de cátions na direção oposta. A anodização das folhas de alumínio foi realizada em um tanque de 32 litros, em solução aquosa de 0,3 mol/L de H₂SO₄, servindo como eletrólito para anodização; a temperatura do tanque foi mantida entre 0 e 4°C, com circulação externa de fluido resfriado. As folhas de alumínio foram colocadas no tanque, alternando-se com folhas de aço inoxidável (cátodo); posteriormente as folhas de alumínio e de aço foram conectadas aos terminais positivo e negativo, respectivamente, de uma fonte de alimentação Hewlett Packard 6024A DC (0-70 V e 0-12 A); as Figuras 4.4 (a) e (b) apresentam o sistema utilizado na anodização:

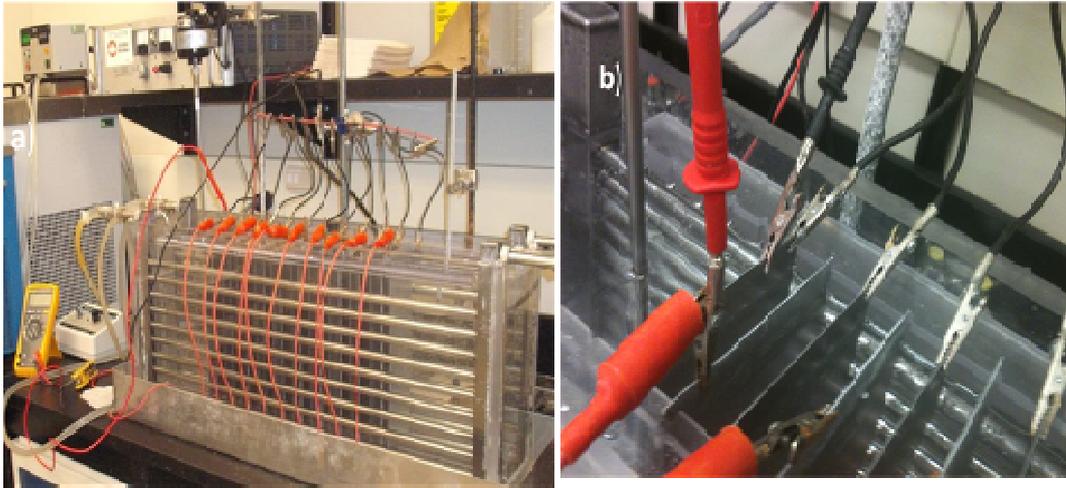


Figura 4.4: Sistema utilizado na anodização das folhas de alumínio.

Para melhorar a regularidade de distribuição de poros o processo de anodização foi realizado em duas etapas, onde a alumina da primeira anodização foi destacada do metal, e os fundos dos poros da camada removida atuaram como “embriões” de novos poros na segunda anodização [54, 66]. A primeira anodização foi realizada por 2 h, aplicando uma voltagem de 25 V; após a primeira anodização as folhas de alumínio foram mergulhadas em solução de 0,1 mol/L H_2CrO_4 e 0,3 mol/L H_3PO_4 a 60 °C por 30 minutos, para obter uma redução da espessura da camada de barreira de alumina e alargamento de poros; em seguida as folhas de alumínio foram lavadas abundantemente com água deionizada, e secas com ar comprimido. Dando seqüência ao processo as folhas de alumínio foram recolocadas no tanque e foi iniciada a segunda anodização, aplicando uma voltagem de 25 V por 8 horas, ao final desta etapa realizou-se novamente a lavagem e secagem dos substratos. A Figura 4.5 apresenta a morfologia das membranas APP, obtidas por anodização do alumínio, que foram utilizadas como moldes de arranjos periódicos para a deposição das CuNWs neste trabalho.

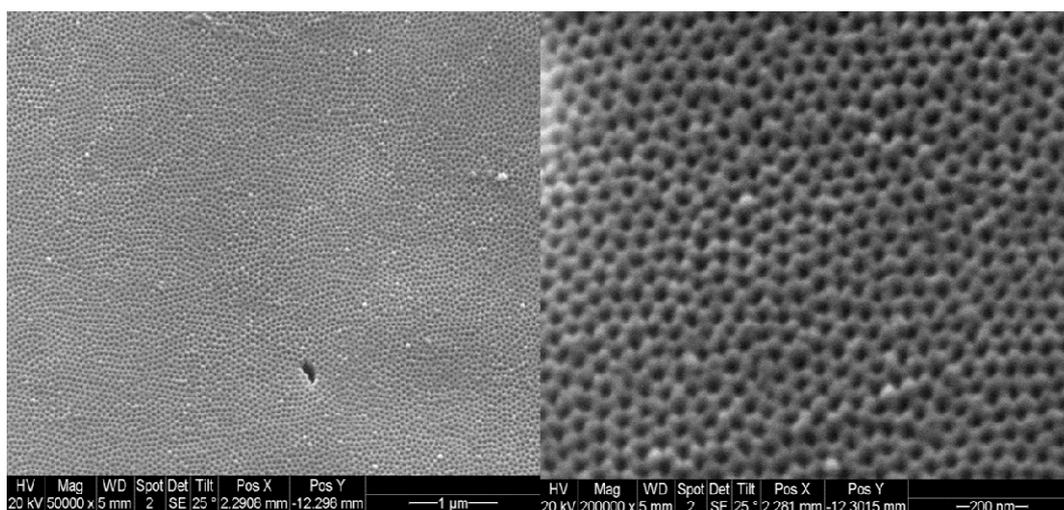


Figura 4.5: Micrografias de MEV obtidas para a alumina anódica porosa (AAP), utilizando o procedimento descrito nesta seção [54].

- **Eletrodeposição do Cobre e Liberação das CuNW**

Após a segunda anodização as folhas de alumínio foram penduradas em um varal onde permaneceram por aproximadamente 12h, para garantir a secagem das mesmas. Antes de iniciar a eletrodeposição de Cu as bordas das folhas foram cobertas com esmalte para evitar a deposição preferencial nas bordas. As folhas de alumínio, uma por vez, foram imersas em uma solução de 0,285 mol/L H_3BO_3 e 0,5 mol/L $CuSO_4$ a temperatura ambiente. Foram utilizados para a montagem da célula eletroquímica: 2 placas de cobre, como contra eletrodo, e a folha de alumínio anodizada, como eletrodo de trabalho; as placas de cobre e folha de alumínio foram conectadas a uma fonte de corrente Kepco BOP 20–50 MG AC. A Figura 4.6 mostra a célula eletroquímica utilizada. Para a deposição a folha de alumínio permaneceu imersa na solução por 5 min e então a fonte foi ligada, aplicando uma voltagem AC senoidal de 10 V_{rms} e 200 Hz, por 10 minutos. Após a deposição, as folhas de alumínio foram novamente lavadas com água deionizada e secas com ar comprimido. Para liberação das CuNW, as folhas de alumínio contendo Cu depositado foram imersas em uma solução aquosa de NaOH (1 M), por 5 minutos, para dissolver a camada de óxido de alumínio bem como liberar as CuNW; estas foram recolhidas da solução, lavadas com metanol e filtradas utilizando filtros de PVDF com porosidade de 0,45 μm . Após a filtragem as CuNW foram secas em

estufa a vácuo por cerca de 4 horas. O rendimento do processo variou entre 3 e 4 g de CuNW.

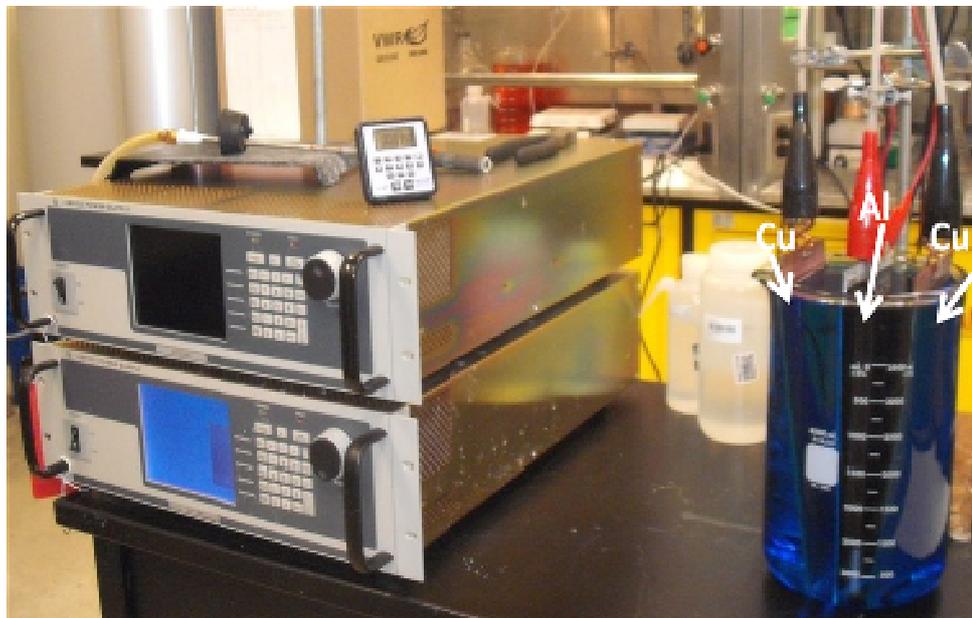


Figura 4.6: Célula eletroquímica utilizada para a eletrodeposição de Cu na AAP, composta por dois contra eletrodos de cobre e um eletrodo de trabalho (folha de alumínio).

b) Caracterização das CuNW

A morfologia das CuNW foi avaliada através de MEV, utilizando o microscópio Philips modelo XL-30 FEG, e por MET, utilizando um microscópio Philips modelo CM120, operado a 120 kV. Para a análise de MEV as amostras foram fixadas em um porta amostra metálico; para análise de MET foram preparadas suspensões das nanocargas em álcool metílico, dispersas com ultrassom por 30 minutos. A solução foi gotejada em grids de cobre (de 400 mesh) para posterior visualização no MET. O diâmetro médio das CuNW foi calculado utilizando o software Image-Pro Plus, versão 4.5, da MediaCybernetics; foram realizadas 100 medições do diâmetro das CuNW; para minimizar o erro envolvido no procedimento. A presença de óxido de cobre nas CuNW foi avaliada através de difração de raios-X de alto ângulo

(WAXD); utilizou-se um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), operado a 40 kV e 40 mA. A varredura foi realizada na faixa de 2θ entre 5° e 90° , a uma taxa de $2^\circ/\text{min}$.

c) Seleção das Matrizes e Processos para Preparo de nanocompósitos com as CuNW

Foram realizados testes iniciais da dispersão das nanofibras metálicas de cobre nos solventes DMF e ácido fórmico, que são os solventes utilizados na eletrofição do PVDF e da PA6, respectivamente. Foram adicionados 5 mg das CuNW em 5 ml de solvente e as soluções foram dispersas com auxílio de ultrassom por 30 minutos. Foi observada a mudança de coloração da suspensão.

4.2.1.2 Funcionalização e Caracterização dos NTC

a) Caracterização Inicial dos MWCNT

A morfologia dos MWCNT adquiridos da Nanocyl e da Nanotech foi avaliada através de MEV e MET, utilizando-se os microscópios Philips XL-30 FEG, Philips CM120, respectivamente. Para as análises de MET e MEV foram preparadas suspensões das nanocargas em álcool metílico, dispersas com ultrassom por 30 minutos e gotejadas em um gride de cobre. As imagens foram analisadas medindo o diâmetro das nanocargas com o software Image-Pro Plus, com 100 medições. Não foi possível medir o comprimento dos MWCNT, e este foi então estimado baseando-se nas informações do fabricante e em informações obtidas na literatura.

b) Funcionalização dos MWCNT

Os MWCNT adquiridos da Nanotech e da Nanocyl foram submetidos a um tratamento com solução ácida para funcionalização com grupos OH e COOH. Foi preparada uma solução com a mistura dos ácidos sulfúrico (H_2SO_4)

e nítrico (HNO_3), na proporção (3:1) [44, 53]. Os MWCNT foram adicionados a esta solução e a suspensão foi sonicada por 5 horas. Em seguida a suspensão foi parcialmente neutralizada com NaOH, até atingir pH próximo de 4. Em seguida, os MWCNTs foram lavados com água deionizada com sucessivas lavagens, até o pH da solução tornar-se neutro (PH~7). Os $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ (funcionalizados) foram filtrados, utilizando filtros de PVDF com porosidade de 0,22 μm adquiridos da Millipore, e secos durante 24 horas a 60 °C numa estufa com circulação de ar.

c) Avaliação da Funcionalização dos MWCNT

A funcionalização dos MWCNT (Nanocyl e Nanotech) foi avaliada por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e por Espectroscopia UV-Vis. Para a análise de FTIR foi utilizado um espectrofotômetro Nicolet 4700 FT-IR, da Thermo Nicolet, em modo de transmitância. Cada espectro corresponde à média de 32 varreduras, a uma resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . As análises foram realizadas através da incorporação prévia dos MWCNT na forma de pó em pastilhas de KBr. Para a análise de espectroscopia UV-Vis foi utilizado um Espectrômetro Cary 50 Varian . O espectro foi coletado a uma taxa de varredura de 200 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ e região espectral de 100-1000 nm. Para a análise, utilizou-se uma cubeta de quartzo contendo as dispersões aquosas de MWCNT e de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ (funcionalizados). As dispersões aquosas de concentração 0,02 g/L foram preparadas pela dispersão dos NTCs durante 1h no ultrassom.

Para analisar a dispersão e estabilidade dos NTC foram realizados dois testes preliminares: i) Dispersão dos MWCNT funcionalizados, Nanocyl e Nanotech, em ácido fórmico e concentração 0,4 /ml. Esta concentração é próxima da utilizada para a preparação de soluções de nanocompósitos eletrofiados de PVDF e PA6 com 3 %m de MWCNT; ii) Dispersão de MWCNT e de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ (Nanotech) nos solventes DMF e ácido fórmico (concentração 0,001 g/ml), com auxílio de ultra-som por 2 horas. A estabilidade das dispersões foi acompanhada por 3 horas, fotografando-se as dispersões em intervalos de 30 minutos. Este estudo foi realizado para os solventes ácido

fórmico e DMF, por se tratar dos solventes utilizados na eletrofiação da PA6 e do PVDF. O tempo de acompanhamento da estabilidade da suspensão foi determinado considerando que a eletrofiação dos sistemas seriam realizadas em intervalos de no máximo 2 horas.

d) Seleção das Matrizes e Processos a serem Utilizados no Preparo de Nanocompósitos com MWCNT

Com os testes preliminares definiu-se que os nanocompósitos com MWCNT seriam preparados utilizando as matrizes de PVDF e PA6 e os processos utilizados para preparar os nanocompósitos seriam: mistura a partir do fundido, eletrofiação e o método de solubilização e precipitação.

4.2.1.3 Cálculo do Limite de Percolação

Para a preparação dos nanocompósitos com MWCNT e CuNW, a concentração teórica de percolação ϕ_c , ou seja, a mínima porcentagem de nanocarga em relação à matriz polimérica, foi estimada com auxílio da equação (3.16) e com os resultados obtidos a partir da análise morfológica dos materiais iniciais por MEV e MET. Para todos os nanocompósitos preparados foi utilizada fração de carga superior ao da concentração teórica.

4.2.1.4 Caracterização dos Polímeros Utilizados

O comportamento de fusão dos polímeros: PA6, PVDF, PPy e PAni, como adquiridos do fornecedor, foi determinado pela técnica Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo QS100, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 ml/min. A taxa de aquecimento empregada foi de 10 °C/min e a faixa de temperatura analisada foi de 25 a 300 °C, para a PA6, o PPy e para a PAni, e de 25 a 250 °C para o PVDF. Somente para o PPy foi realizada uma análise com aquecimento, resfriamento e novo aquecimento, a fim de verificar se este polímero voltaria a cristalizar-se após a ebulição do ácido dopante. Foi utilizado

para as análises em torno de 7 mg de cada polímero. A porcentagem de cristalinidade para a PA6 e para o PVDF foi obtida através da relação:

$$\%C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_o \times (1-w)} \times 100\% \quad (4.2)$$

Onde:

ΔH_f = Entalpia de fusão (área sob a curva de transição de fusão);

ΔH_o = entalpia de fusão para uma amostra 100% cristalina.

w = Fração em peso de carga, para o caso de nanocompósitos. Para os polímeros puros $w=0$.

A estabilidade térmica de degradação dos polímeros foi avaliada através de ensaios de (TGA), realizados em um equipamento da TA Instruments, modelo Q50, a uma taxa de 20 °C/min, em atmosfera de N₂ e faixa de temperatura de 25 a 600°C para a PA6, o PVDF e o PPy e de 25 a 900°C para a PAni EB.

Para determinar qual o tipo de dopante utilizado pelo fabricante na dopagem do PPy foi utilizada FTIR. As análises foram realizadas através da incorporação prévia do PPy na forma de pó em pastilhas de KBr. O efeito do dopante na cristalinidade do PPy foi avaliado por WAXD, com varredura na faixa de 2θ entre 5° e 50°, a uma taxa de 5°/min, utilizando o difratômetro Rigaku descrito em 4.2.1.1. A morfologia do PPy na forma sólida foi avaliada por MEV, utilizando o microscópio Magellan 400L da FEI company. Para a análise de MEV foi preparada uma suspensão do PPy (pó) em álcool metílico, dispersa com ultrassom por 30 minutos, a qual foi gotejada em um gride, o mesmo utilizado em análises de MET. O diâmetro médio das partículas de PPy foi determinado utilizando o software Image-Pro Plus, com 100 medições. Não foi possível determinar o comprimento das partículas de PPy, pois não foram observadas partículas isoladas de PPy.

4.2.2 Parte II: Obtenção e Caracterização dos Sistemas Nanoestruturados Condutores

Nesta seção são descritas as metodologias utilizadas na obtenção dos sistemas nanoestruturados baseados em nanocompósitos condutores: i) mistura a partir do estado fundido, ii) solubilização e precipitação e mantas eletrofiadas de: iii) nanofibras de blendas com polímeros condutores e iv) nanofibras de nanocompósitos.

São descritas também as análises utilizadas na caracterização destes sistemas.

4.2.2.1 Obtenção e Caracterização dos Nanocompósitos Condutores

i. Misturas obtidas a Partir do Estado Fundido

Nanocompósitos condutores, utilizando como matriz o PVDF e como cargas MWCNT e Polipirrol (PPy) na forma sólida, foram fabricados a partir da mistura no estado fundido e posterior prensagem. Com a finalidade de avaliar o efeito do volume excluído na percolação elétrica de nanocompósitos condutores, foram fabricados também compósitos híbridos combinando as duas cargas, PPy e MWCNT. Para a preparação destas misturas foram utilizados o PVDF Kynar na forma de grãos, os MWCNT NC7000 adquiridos da Nanocyl sem funcionalização prévia e com razão de aspecto ~ 160 e o PPy na forma sólida.

Foram preparadas misturas de PVDF/MWCNT, PVDF/PPy e do híbrido PVDF/PPy/MWCNT a partir do estado fundido, utilizando o mini misturador 'Alberta Polymer Asymmetric Minimixer' (APAM), projetado e construído por Breuer [158]. Este possui rosca única e têm capacidade volumétrica de $1,78 \text{ cm}^3$. Todas as misturas foram produzidas utilizando rotação de 60 rpm a $210 \text{ }^\circ\text{C}$, com tempo de residência de 15 minutos. Para esta condição operacional as taxas, média e máxima, de cisalhamento durante o processamento foram de 19,9 e $163,2 \text{ s}^{-1}$ [158], respectivamente. Posteriormente, as misturas foram prensadas a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ e 30 MPa por 5 minutos. Foram preparados três tipos de misturas: i) blendas de PVDF/PPy, com concentração de PPy variando entre 5

e 20 m%, ii) nanocompósitos de PVDF/MWCNT com concentração de MWCNT variando entre 0,1 e 2 m% e iii) sistemas híbridos de PVDF/PPy/MWCNT com concentração total de carga (PPy e MWCNT) de 10 m%, variando a razão PPy/MWCNT. Foram estudadas quatro razões: 98/2, 95/5, 90/10 e 85/15. As composições estudadas, com a quantidade de carga calculada em %m e o equivalente em vol%, são listadas na Tabela 4.2. As nomenclaturas utilizadas para identificar cada composição foram: PVDF/PPy_(X)F, PVDF/MWCNT_(Y)F e PVDF/PPy/MWCNT_(T:X/Y)F, onde os índices X, Y, T representam as frações mássicas de PPy, MWCNT e o total de carga (PPy e MWNT) nos híbridos, respectivamente, e F representa o método de processamento utilizado, neste caso, mistura no estado fundido.

Tabela 4.2: Composições estudadas: Quantidade de carga (total) calculada em %m e frações de cargas (PPy/MWCNT) em peso e o equivalente em volume.

Amostra	Quantidade de carga (%m)	Razão de PPy/MWCNT (%m)	Razão de PPy/MWCNT (%Vol)
PVDF Puro _F	0,00	0/0	0/0
PVDF/PPy ₍₅₎ F	5,00	5/0	8,5/0
PVDF/PPy ₍₁₀₎ F	10,00	10/0	16,5/0
PVDF/PPy ₍₁₂₎ F	12,00	12/0	19,5/0
PVDF/PPy ₍₁₅₎ F	15,00	15/0	23,9/0
PVDF/PPy ₍₂₀₎ F	20,00	20/0	30,7/0
PVDF/MWCNT _(0.1) F	0,10	0/0,1	0/0,09
PVDF/MWCNT _(0.2) F	0,20	0/0,2	0/0,19
PVDF/MWCNT _(0.3) F	0,30	0/0,3	0/,29
PVDF/MWCNT _(0.5) F	0,50	0/0,5	0/0,49
PVDF/MWCNT ₍₁₎ F	1,00	0/1,0	0/0,99
PVDF/MWCNT _(1.75) F	1,75	0/1,75	0/1,73

PVDF/PPy/MWCT (10:98/2)F	10,00	9,8/0,2	16,2/0,19
PVDF/PPy/MWCT (10:95/5)F	10,00	9,5/0,5	15,7/0,49
PVDF/PPy/MWCT (10:90/10)F	10,00	9,0/1,0	14,9/0,99
PVDF/PPy/MWCNT (10:85/15)F	10,00	8,5/1,5	14,1/1,4

*Antes do processamento, os grânulos de PVDF foram secos em estufa de circulação de ar, a 80°C, por 15h.

ii. Nanocompósitos obtidos a partir do método de Solubilização e Precipitação

Nesta seção é descrita a metodologia utilizada para a preparação de nanocompósitos de PVDF/MWCNT e de PVDF/CuNW, a partir da solubilização com auxílio de ultrassom para dispersão das nanocargas e posterior precipitação, utilizando a metodologia desenvolvida por Gelves e colaboradores, [67]. Para a preparação destas misturas foram utilizados o PVDF na forma de grãos, os MWCNT NC7000 adquiridos da Nanocyl sem funcionalização prévia (razão de aspecto ~160), e as nanofibras de cobre (CuNW) (razão de aspecto ~48).

O PVDF foi dissolvido em DMF a 80 °C sob agitação magnética, obtendo soluções com concentração de 0,1 g/ml; os MWCNTs e as CuNWs foram dispersos em DMF à temperatura ambiente com auxílio de ultra som; a suspensão de MWCNTs foi sonicada por 30 minutos e a de CuNWs por 20 minutos. Foram obtidas suspensões de DMF/MWCNT e DMF/CuNW com concentrações de 0,00033 e 0,00500 g/ml, respectivamente. As soluções de PVDF em DMF foram resfriadas até a temperatura ambiente (~23 °C) e as suspensões de DMF/MWCNT e DMF/CuNW foram adicionadas a elas. Para obter uma mistura homogênea foi utilizada agitação magnética por 5 minutos.

Na sequência, as soluções PVDF/MWNT/DMF e PVDF/CuNW/DMF foram adicionadas ao não solvente (metanol) na proporção DMF/metanol (3:1).

Esta etapa foi realizada com auxílio de uma seringa, gotejando as soluções em um Becker contendo metanol, sob agitação magnética intensa. Como resultado, ocorreu a coagulação das soluções em pequenas gotas; as misturas coaguladas foram então filtradas e secas em uma capela com exaustão por 24 horas, para retirada do excesso de solvente. Em seguida, o nanocompósito PVDF/MWCNT foi transferido para uma estufa a vácuo e seco por mais 24 horas a 80°C. O nanocomposito PVDF/CuNW foi seco primeiramente a 40°C por 2 horas e por mais 96 horas sob vácuo a temperatura ambiente. O processo diferenciado para secagem dos nanocompositos PVDF/CuNW foi realizado para prevenir a oxidação das nanofibras de cobre, que é potencializada com a temperatura. Depois da secagem ambos os nanocompósitos foram prensados a 200 °C e 35 MPa por 10 minutos. Foram obtidos nanocompósitos de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW com concentrações entre 0,4 e 1,5 v%. A ilustração esquemática dos passos para obtenção destes nanocompósitos é mostrada na Figura 4.7.

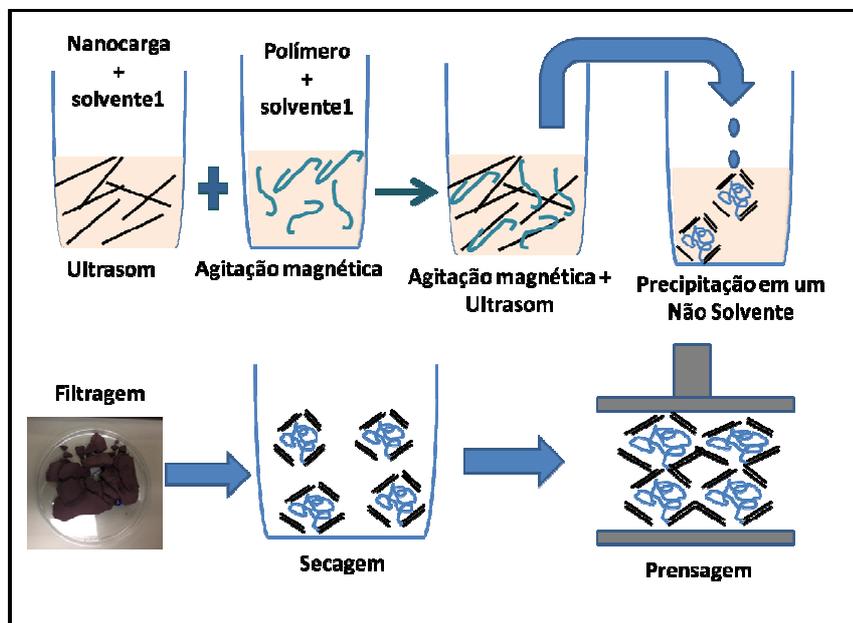


Figura 4.7: A ilustração esquemática do método de solubilização e precipitação utilizado para obter os nanocompositos de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW, mostrando a segregação da nanocarga com a adição do não solvente e a formação dos caminhos de condução com a prensagem.

As composições estudadas, com a quantidade de carga calculada em %vol e o equivalente em m%, são listadas na Tabela 4.3. As nomenclaturas utilizadas para identificação de cada composição foram: PVDF/MWCNT_{(X)SP} e PVDF/CuNW_{(Y)SP}, onde os índices X e Y representam as frações volumétricas de MWCNT e CuNW e o índice SP representa e o método de processamento utilizado (solubilização e precipitação).

Tabela 4.3: Composições estudadas, com a quantidade de carga calculada em %vol e o equivalente em m%.

Material	Quantidade de carga (m)%	Quantidade de carga (vol)%
PVDF Pur ₀ SP	0	0
PVDF/MWCNT _{(0,4)SP}	0,40	0,40
PVDF/MWCNT _{(0,8)SP}	0,81	0,80
PVDF/MWCNT _{(1,5)SP}	1,53	1,50
PVDF/CuNW _{(0,4)SP}	2,00	0,40
PVDF/CuNW _{(0,8)SP}	4,10	0,80
PVDF/CuNW _{(1,5)SP}	7,90	1,50

4.2.2.1.1 Caracterização dos Nanocompósitos Condutores

- *Caracterização da Morfologia*

Para avaliar a distribuição e dispersão das cargas (MWCNT, CuNW e PPy) nos compósitos e nos híbridos condutores, obtidos pelos dois métodos, a morfologia das amostras foi analisada por MEV e MET, utilizando os microscópios de varredura e transmissão descritos previamente. As amostras avaliadas, com espessura de aproximadamente 40 nm, foram obtidas através de ultracriomicrotomia, utilizando-se um micrótomo Reichert-Jung, modelo Ultracut E. Os cortes foram realizados com o auxílio de uma faca de diamante da Diatome, modelo Cryo 45°, na temperatura de -70°C (tanto da faca quanto da amostra), a uma velocidade de corte de 0,05 mm/s. As seções fatiadas foram depositadas em uma solução de dimetilsulfóxido (DMSO) e água

destilada (proporção de DMSO:H₂O 3:2), sendo posteriormente coletadas em grids de cobre (de 400 mesh) para posterior visualização no MET.

- *Caracterização Estrutural*

A caracterização estrutural dos nanocompósitos foi realizada por WAXD, onde foi determinado o polimorfismo das amostras obtidas pelos dois métodos. Para os compósitos obtidos a partir do fundido as técnicas de WAXD e FTIR foram combinadas para determinar qual o tipo de dopante presente no PPy, já que este dado não foi informado pelo fabricante. Para o nanocompósito PVDF/CuNW obtido por coagulação e precipitação, as análises de WAXD foram utilizadas também para avaliar a composição das CuNW, verificando a presença de cobre cristalino e óxidos de cobre.

- *Caracterização Térmica*

O comportamento de fusão dos compósitos obtidos pelos dois métodos foi acompanhado por DSC e calculada a porcentagem de cristalinidade das amostras com auxílio da equação (4.2). Porém não foi possível determinar a cristalinidade dos compósitos de PVDF/PPy e do híbrido PVDF/PPy/MWCNT, pois de acordo com as análises preliminares o PPy apresenta cristalinidade devido ao ordenamento imposto pela presença do ácido dopante. No entanto, após o processamento parte do dopante é eliminada e a ordem é alterada, não sendo possível determinar qual a contribuição desse material para a cristalização final do nanocompósito. Com base nas análises preliminares foi realizada também a análise de estabilidade térmica do nanocompósito PVDF/PPy por TGA, com a finalidade de verificar a presença do ácido dopante no PPy após o processamento das misturas, o que é um indicativo de que o material continua dopado.

- **Caracterização Elétrica**

A resistividade elétrica das amostras foi determinada utilizando dois equipamentos: para amostras com resistividade volumétrica superior a 10⁶

$\Omega \cdot \text{cm}$ utilizou-se um eletrômetro Keithley 6517A conectado a um analisador Keithley 8009; e para amostras com resistividade menor que $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, utilizou-se um medidor de resistividade Loresta GP, conectado a um eletrodo de quatro pontas tipo QQP, da Mitsubishi Chemical Co. Com auxílio da equação (3.3) foi calculada a condutividade elétrica das amostras.

As amostras de PVDF/CuNW, obtidas por coagulação e precipitação, apresentaram condutividade elétrica menor do que as de PVDF/MWCNT, obtidas pelo mesmo método. Esperava-se condutividade mais elevada para os nanocompósitos carregados com CuNW, por se tratar de um material metálico. Para investigar mais detalhadamente este resultado, foram realizadas análises por espectroscopia dielétrica das amostras, utilizando um analisador de impedância Solartron-1260. As componentes real e imaginária da permissividade elétrica (ϵ' e ϵ''), o fator de dissipação ($\tan \delta$), e a condutividade elétrica AC (σ_{AC}), em função da frequência, foram determinados para a faixa de frequências entre 1 e 10^6 Hz. Para esta análise, as faces das amostras foram metalizadas com tinta prata condutora.

4.2.2.2 Obtenção e Caracterização das Mantas Eletrofiadas Conductoras

Foram produzidas mantas de nanofibras não tecidas, a partir da PA6, da blenda PA6/PAni e dos nanocompósitos PA6/MWCNT, PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW. Foram realizados testes preliminares que definiram: os solventes e misturas de solventes utilizados para cada sistema, a concentração das soluções e os parâmetros utilizados para a eletrofição. As mantas de nanofibras de nanocompósitos com NTC foram preparadas utilizando os MWCNT_{COOH} adquiridos da Nanotech. A seleção dos MWCNT para a eletrofição foi realizada com base nos experimentos de dispersão e estabilidade dos NTC nos solventes utilizados para a eletrofição. Foi realizada também uma análise prévia da dispersão das CuNW em ácido fórmico e DMF, solventes utilizados para solubilizar a PA6 e o PVDF, respectivamente. O ácido fórmico atacou as CuNW, dissolvendo-as totalmente e, por isso, foram

produzidas somente mantas eletrofiadas de nanocompósitos com CuNW utilizando como matriz o PVDF.

Depois de medir a condutividade elétrica das mantas eletrofiadas e verificar que por medidas superficiais, com o sistema de 4 pontas, as amostras se mostravam isolantes, decidiu-se utilizar as características de elevada área superficial e presença de vazios inter conectados das mantas eletrofiadas para modificar a superfície das nanofibras. Para isto foi realizado um tratamento para cobertura da superfície das nanofibras eletrofiadas com um material condutor, MWCNT.

O aparato utilizado na eletrofição, a metodologia usada na preparação das soluções, as condições de eletrofição, a metodologia usada para modificar a superfície das nanofibras e a descrição da caracterização para todos estes sistemas são descritos a seguir.

a) Aparato para Eletrofição

O sistema de eletrofição utilizado neste trabalho é composto por uma fonte de alta tensão da Glassman, modelo EH30P3 (0 a 30 kV) e uma seringa contendo a solução polimérica conectada a uma bomba de vazão KSV, modelo 100 series. A alta tensão é aplicada em uma agulha metálica (eletrodo) que está em contato com a solução polimérica; a solução é conduzida da seringa até a agulha por um tubo de silicone. As nanofibras são atraídas para um coletor metálico cilíndrico, de 15 cm de diâmetro, aterrado e envolto por uma folha de alumínio. As laterais do cilindro são isoladas por placas de teflon e o motor acoplado ao coletor permite a variação da velocidade angular entre 0 e 5000 rpm. A velocidade de rotação do coletor é determinada utilizando um tacômetro da marca Minipa, modelo MDT-2238. Todo o sistema está inserido em uma capela com exaustão e aterrada, para garantir o isolamento elétrico e a segurança do operador. Foram utilizadas seringas de vidro de 5 e 10 ml, e agulhas descartáveis, com diâmetros de 0,33 e 0,55 mm. A Figura 4.8 apresenta algumas fotos do aparato de eletrofição utilizado neste trabalho.

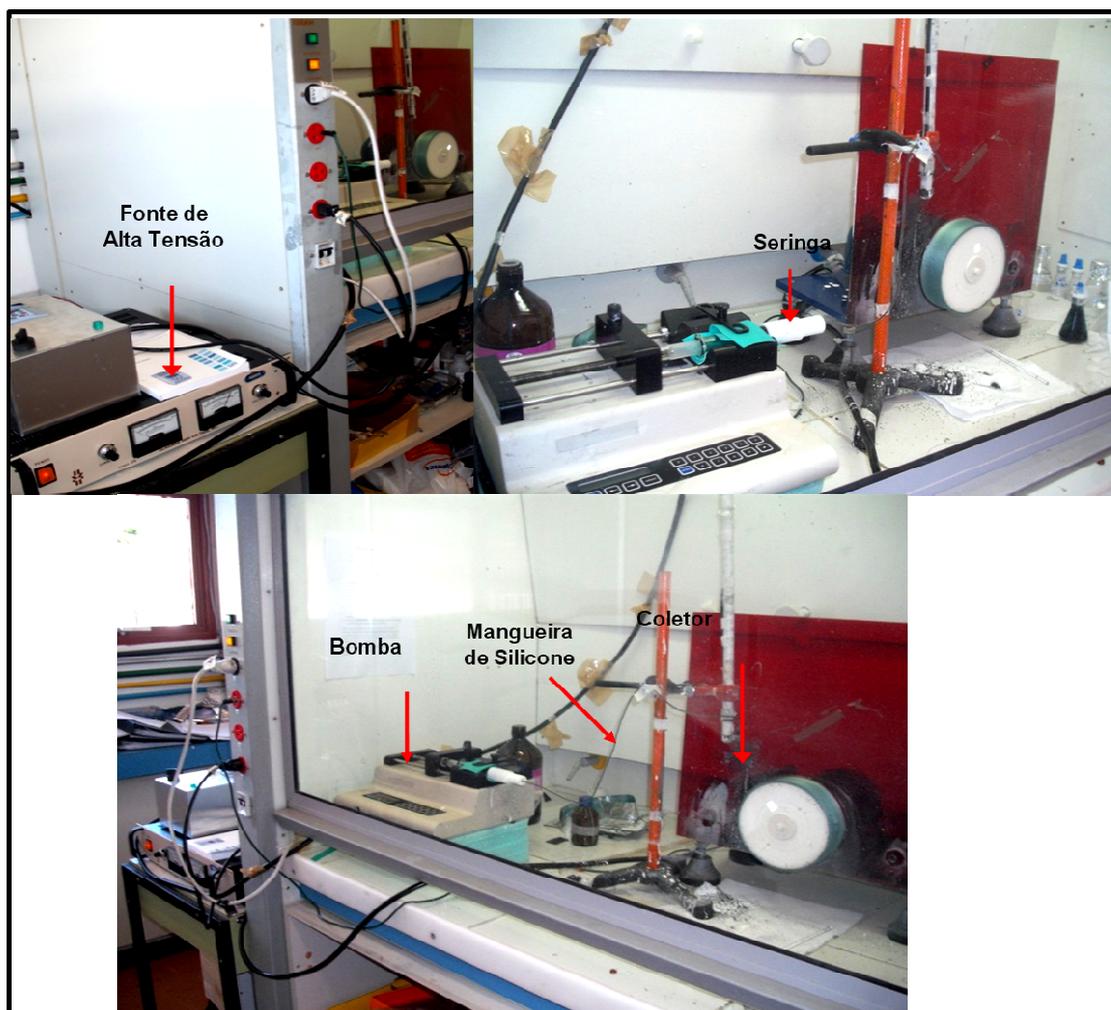


Figura 4.8: Foto do Sistema de Eletrofação utilizado neste trabalho.

b) Preparação das Soluções

i) Solução para blenda PA6/Pani

As soluções de PA6/PAni-TSA foram preparadas em duas etapas: primeiramente a PA 6 foi dissolvida em ácido fórmico, sob agitação magnética a 80° C por 2 horas. Após completa dissolução, a solução foi resfriada até a temperatura ambiente (~23 °C). Foram obtidas soluções com concentração de 0,14 g/ml. Uma segunda solução foi preparada através da dissolução de quantidades idênticas de base esmeraldina PAni (EB) e ácido tolueno sulfônico (p-TSA) em HFIP; a solução foi preparada à temperatura ambiente sob agitação magnética por 15 horas. Foram obtidas soluções com concentrações que variaram de 0,02 a 0,08 g/ml. As soluções de PA6 e PAni foram

misturadas, sob agitação magnética a temperatura ambiente, obtendo-se uma mistura homogênea. A proporção dos solventes, ácido fórmico e HIFP, foi de 67:33 (v/v). As concentrações finais e a proporção de PA6/PAni das soluções utilizadas para a eletrofição da blenda estão listadas na Tabela 4.4. Foi preparado também um filme por *casting* utilizando a mesma solução usada na eletrofição das condições E e H. Para a preparação deste filme, a solução foi vertida sobre um substrato de vidro e o solvente evaporado a temperatura ambiente ($\sim 23^{\circ}\text{C}$) por 24 horas.

A nomenclatura utilizada para identificação das blends foi: PA6/PAni_{(X)ELF}, onde o índice X representa as condições de preparo (A a H) e o índice ELF representa o método de processamento utilizado (eletrofição).

ii) Solução para os nanocompósitos PA6/MWCNT

Para a preparação da solução dos nanocompósitos de PA6/MWCNT a PA6 foi dissolvida em ácido fórmico, como descrito anteriormente, neste caso utilizou-se 70% do total de ácido fórmico necessário para obter a concentração desejada para dissolver a PA6 e os 30% restante para dispersar os MWCNT.

Foram utilizados os MWCNT_{COOH} da Nanotech, a suspensão de ácido fórmico/ MWCNT foi sonicada por 2 horas usando ultrassom. Posteriormente as duas soluções (PA6/ácido fórmico e MWNT_{COOH}/ácido fórmico) foram misturadas sob agitação magnética intensa; a concentração das soluções variou de 0,17 g/ml a $\sim 0,19$ g/ml, conforme mostrado na Tabela 4.5.

A nomenclatura utilizada para identificação das mantas eletrofiadas foi: PA6/MWCNT_{(X)ELF}, onde o índice X representa a fração mássica de MWCNT no nanocompósito (X variou de 3 a 10%_m). O índice ELF, como já mencionado, representa o método de processamento utilizado.

iii) Solução para os nanocompósitos PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW

Para a preparação dos nanocompósitos de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW, o PVDF foi dissolvido em DMF e acetona, na proporção 3:1, sob agitação magnética a 90°C por 1 hora. Foi utilizado 50% do total de solvente para dissolver o PVDF e os 50% restante para dispersar as nanocargas. A

suspensão com os MWCNT_{COOH} da Nanotech foi sonicada por 2 horas e a suspensão com CuNW por 30 minutos. Posteriormente as soluções de polímero/solvente e nanocarga/solvente foram misturadas sob agitação magnética intensa. A concentração das soluções obtidas variou de 0,12 g/ml a ~0,15 g/ml, conforme mostrado na Tabela 4.5. Foi preparado também um filme por *casting* utilizando a mesma solução usada na eletrofição da amostra PVDF/MWCNT_{(20)ELF}. Para a preparação do filme, a solução foi vertida sobre um substrato de vidro e seca a aproximadamente 60°C por 24 horas. O filme por *casting* foi utilizado somente para avaliar se os MWCNT_{COOH} da Nanotech eram realmente condutores. Esta análise foi necessária, pois mesmo para as mantas eletrofiadas com 20%*m* de MWCNT_{COOH} os resultados indicaram que o material era isolante.

As nomenclaturas utilizadas para identificação das mantas eletrofiadas foram: PVDF/MWCNT_{(X)ELF} e PVDF/CuNW_{(X)ELF}, onde o índice X representa a fração mássica de nanocarga no nanocompósito; X variou de 5 a 20%*m*.

c) Eletrofição das Soluções

A eletrofição das soluções foi realizada em temperatura e umidade controladas, 23-25°C e 40-50%, respectivamente. A velocidade de rotação do coletor foi de 2000 rpm para todas as mantas produzidas. A voltagem aplicada, concentração das soluções, distância de trabalho e solventes utilizados para cada uma das mantas são listados nas Tabelas 4.4 a 4.6.

Tabela 4.4: Soluções empregadas para a produção da blenda PA6/Pani e parâmetros utilizados na eletrofiliação.

Amostras	Concentração		Razão	Voltagem	D**
	PA6/PAni-TSA	PA6/PAni-TSA		(kV)	(cm)
	(g/ml)	(m/m)			
PA6/PAni _(A) ELF	0,14	(100/0)		25	7
PA6/PAni _(B) ELF	0,14	(100/0)		30	7
PA6/PAni _(C) ELF	0,10	(96,5/3,5)		30	7
PA6/PAni _(D) ELF	0,11	(93/7)		30	7
PA6/PAni _(E) ELF	0,12	(86/14)		30	7
PA6/PAni _(F) ELF	0,12	(86/14)		15	7
PA6/PAni _(G) ELF	0,12	(86/14)		20	7
PA6/PAni _(H) ELF	0,12	(86/14)		25	7
PA6/PAni _(Filme)	0,12	(86/14)		-	7

*Solvente: ácido fórmico:HIFP, 67:33 (v/v); a taxa de injeção: 0,03 ml/mim para todas as mantas.

**D= distância de Trabalho

Tabela 4.5: Soluções empregadas para a produção dos nanocompósitos PA6/MWCNT.

Amostras	MWCNT	MWCNT	Concentração	Voltagem	D**
	(m)%	(vol)%			
PA6 puro _{ELF}	0	0	0,170	30	7
PA6/MWCNT ₍₃₎ ELF	3	1,9	0,175	30	7
PA6/MWCNT ₍₅₎ ELF	5	3,19	0,178	30	7
PA6/MWCNT ₍₁₀₎ ELF	10	6,52	0,187	30	7

*Concentração de MWCNT em peso e volume; e parâmetros utilizados na eletrofiação: solvente ácido fórmico; a taxa de injeção de 0,03 ml/min para a PA6 pura e de 0,05ml/min para as demais amostras.

Tabela 4.6: Soluções empregadas para a produção dos nanocompósitos PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW.

Amostras	Nanocarga (m%)	Nanocarga (vol%)	Concentração (g/ml)	Voltagem (kV)	D** (cm)
PVDF puro _{ELF}	0		0,121	16,5	5
PVDF/MWCNT _{(5)ELF}	5	4,94	0,127	16,5	5
PVDF/MWCNT _{(10)ELF}	10	9,89	0,134	16,5	5
PVDF/MWCNT _{(20)ELF}	20	19,8	0,146	16,5	5
PVDF/MWCNT _{(5)Filme}	5	4,94	0,127	-	-
PVDF/CuNW _{(5)ELF}	5	1,01	0,127	16,5	5
PVDF/CuNW _{(10)ELF}	10	2,11	0,134	16,5	5
PVDF/CuNW _{(20)ELF}	20	4,63	0,146	16,5	5

* Concentração da nanocarga em peso e volume; parâmetros utilizados na eletrofiação: solvente DMF:acetona, 3:1 (v/v); a taxa de injeção de 0,03 ml/min para todos as mantas produzidas.

d) Tratamento Superficial das Nanofibras

Para a adsorção dos MWCNTs na superfície das nanofibras, as mantas de PVDF, PA6, PA6/MWCNT e PA6/PAni foram mergulhadas em uma suspensão aquosa com os MWCNT; o surfactante Triton X-100 foi utilizado para auxiliar a dispersão dos MWCNT. A concentração de surfactante na solução foi de 0,003 (v/v) e a de nanotubos foi de 0,005 (m/v); foram utilizados os nanotubos de carbono da Nanocyl, funcionalizados com grupamentos carboxilas. Para a preparação da suspensão os MWCNT foram sonicados na solução aquosa com surfactante por 2 horas, para facilitar a desagregação dos aglomerados. O tempo de exposição das mantas na solução variou de 30 minutos a 24 horas. Posteriormente as mantas foram submetidas à lavagem em água destilada, com auxílio de ultrassom; as mantas foram mergulhadas na

água destilada e submetidas a agitação com ultrassom por 5 minutos; a água foi trocada e o procedimento foi repetido por sucessivas vezes, até a aparência da água tornar-se cristalina. As mantas tratadas foram então secas em estufa a vácuo por 4 horas. A Figura 4.9 ilustra o procedimento utilizado e a Tabela 4.7 apresenta as amostras que foram submetidas ao tratamento e o tempo de exposição à solução.

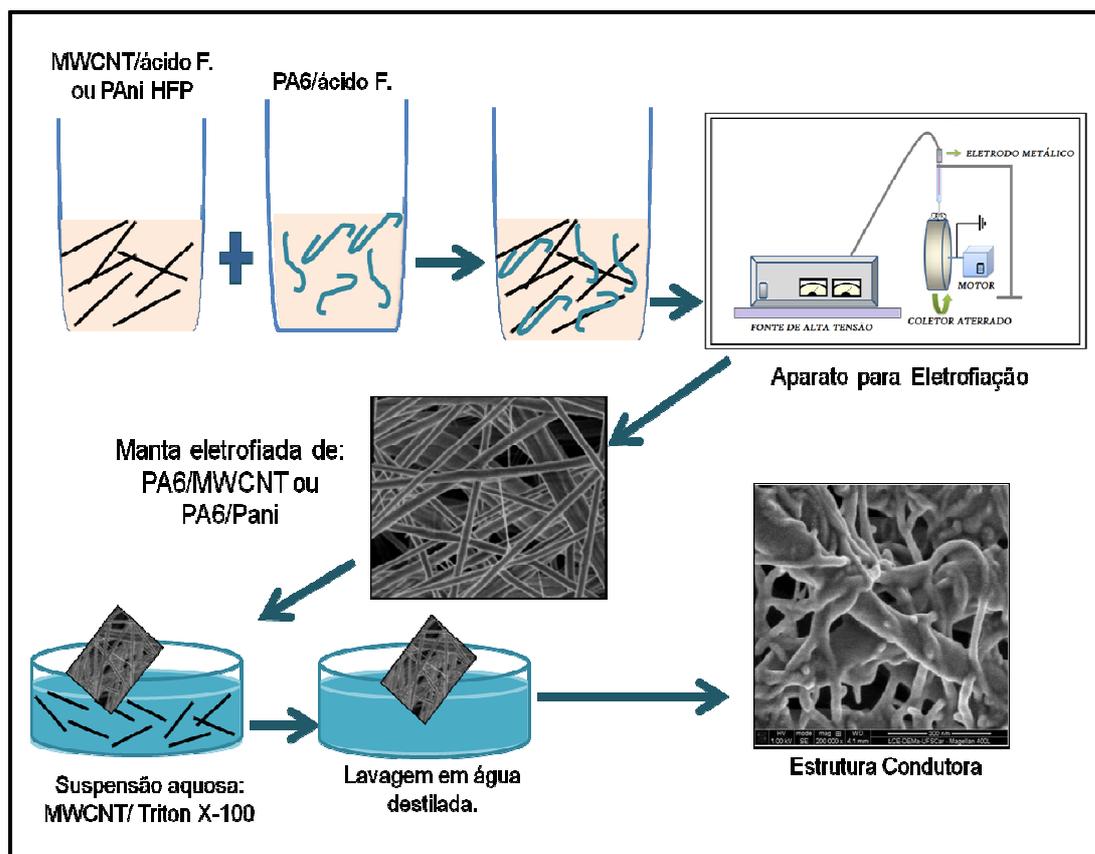


Figura 4.9: Esquema representativo da metodologia utilizada para a obtenção das estruturas condutoras baseadas em mantas de nanofibras eletrofiadas.

Tabela 4.7: Amostras das mantas do nanocompósito PA6/MWCNT tratadas, fração mássica de MWCNT no nanocompósito e tempo de tratamento.

Amostras	MWCNT (m%)	Tempo de Tratamento (horas)
PVDF puro _{ELF}	0	24
PA6/MWCNT _{(3)ELF}	3	0,5
PA6/MWCNT _{(3)ELF}	3	1
PA6/MWCNT _{(3)ELF}	3	2
PA6/MWCNT _{(3)ELF}	3	10
PA6/MWCNT _{(3)ELF}	3	24
PA6/MWCNT _{(5)ELF}	5	24
PA6/MWCNT _{(10)ELF}	10	24
PA6/PAni _{(F)ELF}	-	0,5
PA6/PAni _{(F)ELF}	-	1
PA6/PAni _{(F)ELF}	-	2
PA6/PAni _{(F)ELF}	-	10
PA6/PAni _{(F)ELF}	-	24

e) Caracterização das mantas Eletrofiadas

- *Caracterização Morfológica*

A caracterização morfológica das mantas eletrofiadas e das mantas submetidas ao tratamento para a modificação de suas superfícies foi realizada por MEV. Para as análises de MEV as amostras foram fixadas em um substrato metálico com fita de carbono condutora e realizado o recobrimento da superfície das amostras com ouro. A distribuição de diâmetro das mantas eletrofiadas foi obtida através da análise do diâmetro de 100 fibras aleatórias, utilizando o software image Pro. A incorporação das nanocargas (MWCNT, CuNW) e a dispersão e distribuição destas nas matrizes de PA6 e PVDF foram avaliadas por MET. As amostras para a visualização no MET foram obtidas através da eletrofiação das nanofibras diretamente em grids de cobre de 400 mesh.

- *Caracterização Estrutural*

A caracterização estrutural de todas as mantas eletrofiadas, determinando as fases cristalinas do PVDF e da PA6, foi realizada por WAXD. Para os nanocompósitos eletrofiados de PVDF/CuNW a análise de WAXD foi utilizada também para avaliar a composição das CuNW, verificando a presença de cobre cristalino e óxidos de cobre. Para diferenciar as fases estruturais da PA6 nas blendas e nanocompósitos eletrofiados foi realizado a deconvolução dos picos de raios x, utilizando o software Origin 7.5 da OriginLab.

- *Caracterização Térmica*

O comportamento de fusão das mantas eletrofiadas foi verificado por DSC e a porcentagem de cristalinidade das amostras foi determinada com auxílio da equação (4.2). Para as amostras nas quais foi verificada a presença de solvente residual (SR), a porcentagem de SR foi calculada com auxílio da equação:

$$SR = \frac{m}{m_T} \times 100 \quad (4.3)$$

onde: m = massa de solvente vaporizado (Kg) e m_T = massa da manta utilizada na corrida de DSC (Kg).

A massa aproximada de solvente evaporado foi calculada a partir da entalpia de vaporização:

$$\Delta H_v = m(\bar{c}\Delta T + \bar{L}) \quad (4.4)$$

onde: m = massa de solvente vaporizado (kg); \bar{c} = calor específico do solvente (ácido fórmico/HIFP) no estado líquido; ΔT = temperatura final de vaporização menos a temperatura inicial de vaporização e \bar{L} = calor latente de vaporização para a mistura de solventes.

Para as mantas eletrofiadas da blenda PA6/Pani foi utilizada uma mistura de solvente (ácido fórmico/HIFP), neste caso \bar{c} e \bar{L} para a mistura de solventes foram calculados usando uma aproximação para a lei de misturas, isto é:

$$\bar{c} = c_1x_1 + c_2x_2 \quad (4.5) \quad \text{e} \quad \bar{L} = L_1x_1 + L_2x_2 \quad (4.6)$$

onde c_1 e c_2 são os calores específicos dos solventes 1 (ácido fórmico) e 2 (HIFP), respectivamente; L_1 e L_2 são os calores latentes de vaporização dos solventes 1 e 2, respectivamente, e x_1 e x_2 são as frações volumétricas dos solventes 1 e 2 na mistura, respectivamente.

- *Caracterização Elétrica*

A resistividade elétrica de todas as amostras descritas nesta seção foi determinada utilizando dois equipamentos: para amostras com resistividade volumétrica superior a $10^6 \Omega\text{cm}$ utilizou-se um medidor de resistividade Hiresta GP e para amostras com resistividade menor que $10^6 \Omega\text{cm}$ utilizou-se um medidor de resistividade Loresta GP, ambos conectados a um eletrodo de quatro pontas, da Mitsubishi Chemical Co. Com auxílio da equação (3.3) foi calculada a condutividade elétrica das mantas eletrofiadas. O valor final da condutividade elétrica das amostras foi calculado através da média de 10 medidas, 5 em cada uma das faces das amostras. A espessura das amostras foi medida utilizando o Medidor de espessura Dual Scop MPOR.

As mantas eletrofiadas de PA6, PA6/PAni, PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW também foram caracterizadas por espectroscopia dielétrica, utilizando o analisador de impedância (Impedance/Gain-Phase Analyzer), Modelo 4192A acoplado ao porta-amostra Modelo 16451B, ambos da HP. Foram determinadas as componentes, real e imaginária, da permissividade elétrica (ϵ' e ϵ''), o fator de dissipação ($\tan \delta$) e a condutividade elétrica AC (σ_{AC}), em função da frequência, para a faixa de frequências entre 100 e 10^6 Hz. Para esta análise as faces das amostras foram metalizadas com deposição de alumínio.

- *Comportamento da blenda PA6/PAni com a mudança de pH*

A dopagem e desdopagem da PAni, na presença da PA6, foi avaliada através da variação de cor das mantas eletrofiadas (condições E e H) e do filme produzidos por *casting*, com a variação do pH de básico para ácido e vice-versa. Para esta análise as amostras foram mergulhadas em soluções

aquosas de p-TSA e de NaOH, com pH iguais a 1,7 e 12, respectivamente. O pH das soluções foi monitorado utilizando um medidor de pH digital, modelo W3B. da BEL Engineering.

Foi avaliada a mudança visual de cor das amostras eletrofiadas e dos filmes produzidos por *casting*; a velocidade de resposta das amostras eletrofiadas foi comparada a do filme obtido por *casting*. As amostras foram fotografadas antes e após o contato com as soluções e a morfologia das nanofibras eletrofiadas após a imersão nestas soluções foi avaliada por MEV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Parte I: Obtenção, Tratamento das Nanocargas, Caracterização e Seleção dos Materiais

5.1.1 Caracterização das Nanofibras de Cobre (CuNW)

- *Caracterização da Morfologia*

As micrografias obtidas por MEV e MET e distribuição de diâmetros das CuNW produzidas neste trabalho são apresentadas nas Figuras 5.1, (a) a (d).

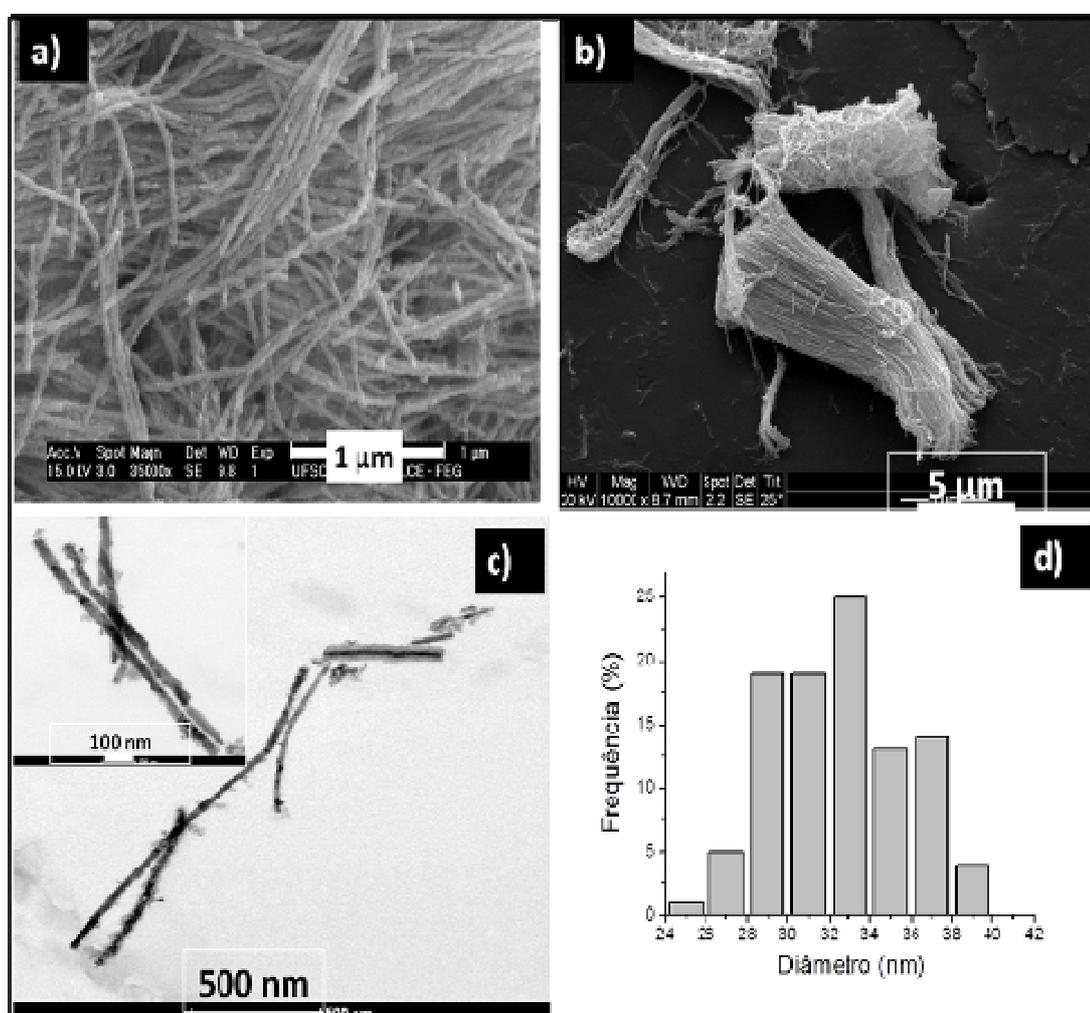


Figura 5.1: Micrografias de (a) MEV , (b) e (c) MET e (d) distribuição de diâmetros das CuNW produzidas para este trabalho.

Através das micrografias da Figura 5.1 foi possível verificar que as CuNW produzidas possuem morfologia fibrilar, típicas das CuNW, com diâmetros médio de aproximadamente 31 nm. A estimativa do comprimento das CuNW foi realizada combinando as imagens obtidas por MEV e MET. Não foi possível medir o comprimento de 100 nanofibras, assim como foi realizado para obter a distribuição de diâmetros, devido a formação de aglomerados. Pode-se observar através das micrografias de MEV, (a) e (b) da Figura 5.1, que os feixes de CuNW possuem comprimento maior que 5 μm . Porém, nas micrografias obtidas por MET (Figura 5.1(c)), as CuNW apresentaram comprimento entre 0,5 e 2 μm , provavelmente devido a quebra durante a agitação em ultrassom, utilizada para a preparação das amostras analisadas no MET. Portanto, considerou-se para os cálculos de razão de aspecto e estimativa do valor teórico de percolação o valor médio calculado com imagens de MET, para uma amostragem de 10 nanofibras. O comprimento médio obtido desta forma para as CuNW foi de 1,5 μm . Utilizando este valor, a equação (3.16), obteve-se uma estimativa para a razão de aspecto e para o valor teórico de percolação para nanocompósitos aleatórios. Estes valores foram, respectivamente:

- $(L/D) \sim 48$ e
- $\varphi_c \sim 0,01(\text{vol})$.

- *Caracterização Estrutural*

A caracterização estrutural por WAXD, utilizada para identificar a presença de óxidos de cobre nas CuNW, é mostrada no difratograma da Figura 5.2.

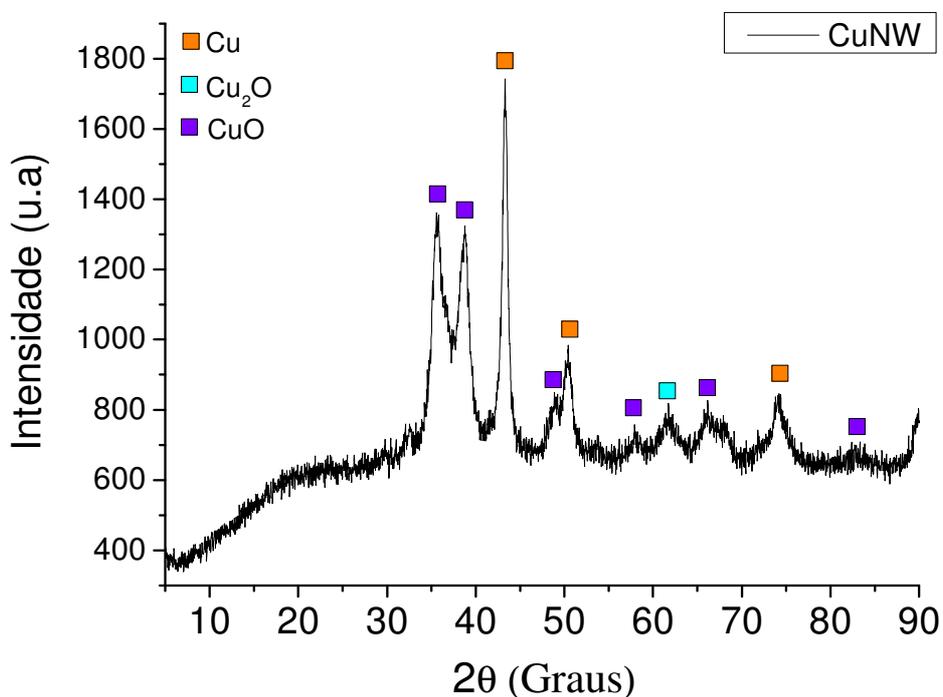


Figura 5.2: Difratoograma de raios-X das CuNW. Os símbolos em laranja indicam os picos de difração do cobre metálico, os em azul claro e roxo são referentes a difração dos óxidos de cobre Cu_2O e CuO , respectivamente.

Com respeito a caracterização estrutural das CuNW, Luo [159] mostrou que para CuNWs produzidas por eletrodeposição de cobre em um substrato de APP, o grau de oxidação é determinado pela presença do cobre cristalino, Cu, e dos óxidos de cobre, Cu_2O e CuO . Segundo Luo, antes de iniciar o processo de oxidação, as CuNW são compostas apenas pelo cobre metálico, Cu, e pelo óxido Cu_2O . Após o início, a oxidação pode ser dividida em dois estágios, 1 e 2, de maneira que as CuNW apresentam em sua composição química: ao final do estágio 1 apenas o óxido Cu_2O e são consideradas como parcialmente oxidadas; e ao final do estágio 2 apenas o óxido de cobre CuO , e as CuNW podem ser consideradas como completamente oxidadas.

O difratograma apresentado na Figura 5.2 mostra que as CuNW utilizadas neste trabalho apresentam picos de difração em 2θ igual a $43,2^\circ$, $50,4^\circ$ e $74,1^\circ$, que correspondem aos planos (111), (200) e (220), respectivamente, característicos do cobre metálico [160]; o pico em $61,4^\circ$

corresponde ao plano (220) da fase cúbica do Cu_2O [161] e os picos em 2θ iguais a $35,5^\circ$, $38,7^\circ$, $48,8^\circ$, $58,2^\circ$, $61,5^\circ$, $66,2^\circ$ e $81,2^\circ$ correspondem, respectivamente, aos planos de difração (002), (-111), (111), (200), (-202), (202), (-113), (-311), (310), (313) do óxido de cobre, CuO [162].

Portanto, baseando-se nos estágios de oxidação para CuNW estabelecidos por Luo [159], conclui-se que as CuNW se encontram num estágio de oxidação intermediário entre o estado não oxidado e o estágio 1, devido a presença do Cu e dos óxidos Cu_2O e CuO . Portanto, foi suposto que as nanofibras de cobre devem ser compostas por uma camada fina de óxido de cobre em sua superfície (casca) e cobre metálico no seu interior, formando uma estrutura "core-shell". Esta suposição é baseada também nos resultados de condutividade e permissividade elétrica, determinados para o nanocompósito PVDF/CuNW obtidos pelo método de solução e precipitação. A Figura 5.3 ilustra o modelo proposto para a estrutura "core-shell" das CuNW utilizadas neste trabalho.

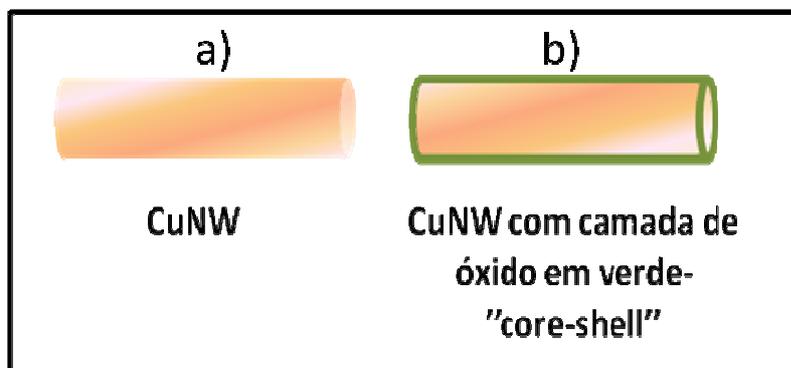


Figura 5.3: (a) Nanofibra metálica de cobre não-oxidada, (b) Nanofibra metálica de cobre coberto com uma camada fina de óxido de cobre (em verde), formando uma estrutura core-shell.

- *Testes de Dispersão das CuNW em Ácido Fórmico e DMF*

A Figura 5.4 mostra os resultados dos testes de dispersão das CuNW em ácido fórmico, imediatamente após a agitação com ultrassom e em DMF, 2 horas após a agitação com ultrassom.

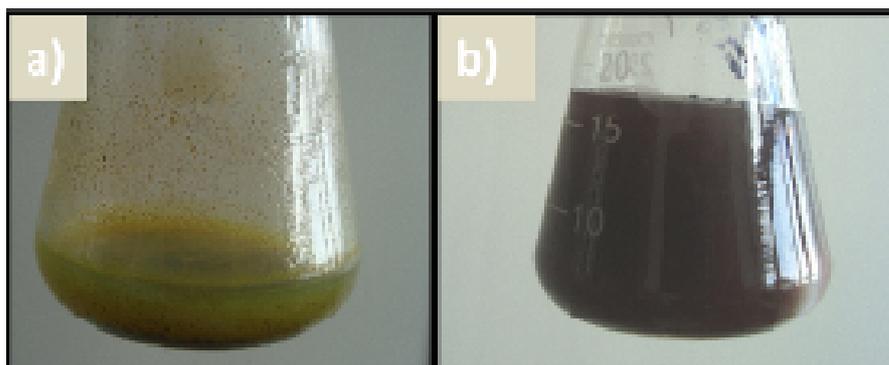


Figura 5.4: Dispersão das CuNW: (a) em ácido fórmico, imediatamente após a sonicação e (b) em DMF, após 2 horas.

Como pode ser observado na Figura 5.4, o ácido fórmico atacou as nanofibras, mudando sua coloração de avermelhada para verde. Já a dispersão em DMF mostrou-se eficiente, a coloração permaneceu avermelhada mesmo após 2 horas. Com este teste preliminar foi definido que os nanocompósitos com CuNW seriam preparados utilizando apenas a matriz de PVDF e os processos utilizados para preparar os nanocompósitos seriam: eletrofição e o método de solubilização e precipitação, ambos envolvendo a dispersão da nanocarga em solução, sem a necessidade do uso de temperatura.

5.1.2 Caracterização dos nanotubos de Carbono

- *Caracterização da Morfologia*

Nas Figuras 5.5 e 5.6 são mostradas as micrografias obtidas por MET, MEV e a distribuição de diâmetros dos MWCNT adquiridos da Nanocyl e da Nanotech, respectivamente.

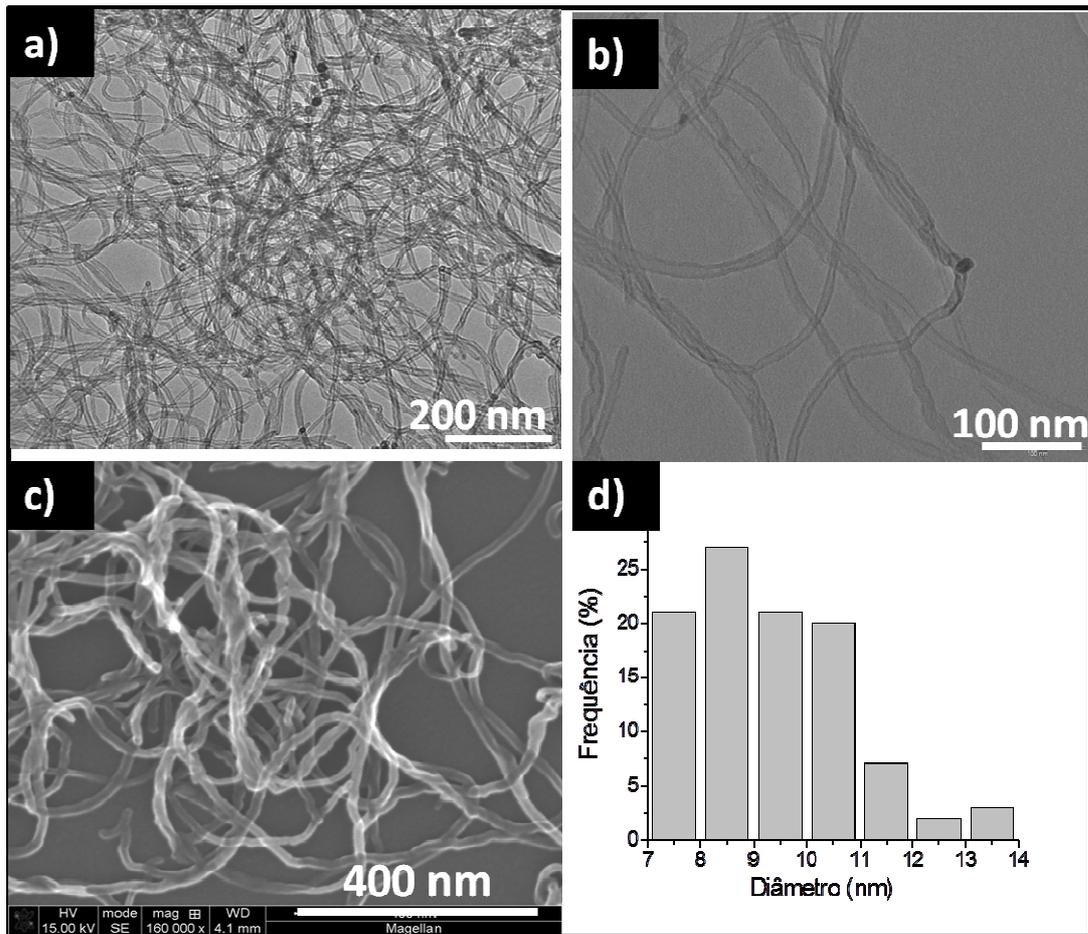


Figura 5.5: Micrografias de: (a) e (b) MET , (c) MEV e (d) distribuição de diâmetros dos MWCNT adquiridos da Nanocyl.

Através das micrografias da Figura 5.5 verificou-se que os MWCNT N7000 adquiridos da Nanocyl estão livres de defeitos. Da distribuição de diâmetros, foi verificado que os MWCNT possuem diâmetro médio de aproximadamente 9,4 nm. Não foi possível estimar o comprimento dos tubos através das análises de MEV e MET, pois os nanotubos visualizados estavam na forma de aglomerados e não foi possível identificar o início e o final de cada nanotubo individualmente. Contudo, Krause e colaboradores [37] fizeram uma avaliação dos MWCNT N7000 da Nanocyl e chegaram a um valor médio para o comprimento destes NTC de aproximadamente 1,7 μm , enquanto o valor informado pelo fabricante é de 1,5 μm . Como estes valores estão próximos, foi utilizado o valor informado pelo fabricante para o comprimento dos MWCNT. Usando a equação (3.16) e os valores de 9,4 nm para o diâmetro médio e 1,5

μm para o comprimento médio, obteve-se a razão de aspecto e o valor teórico de percolação:

- $(L/D) \sim 160$
- $\phi_c \sim 0,003$ (vol).

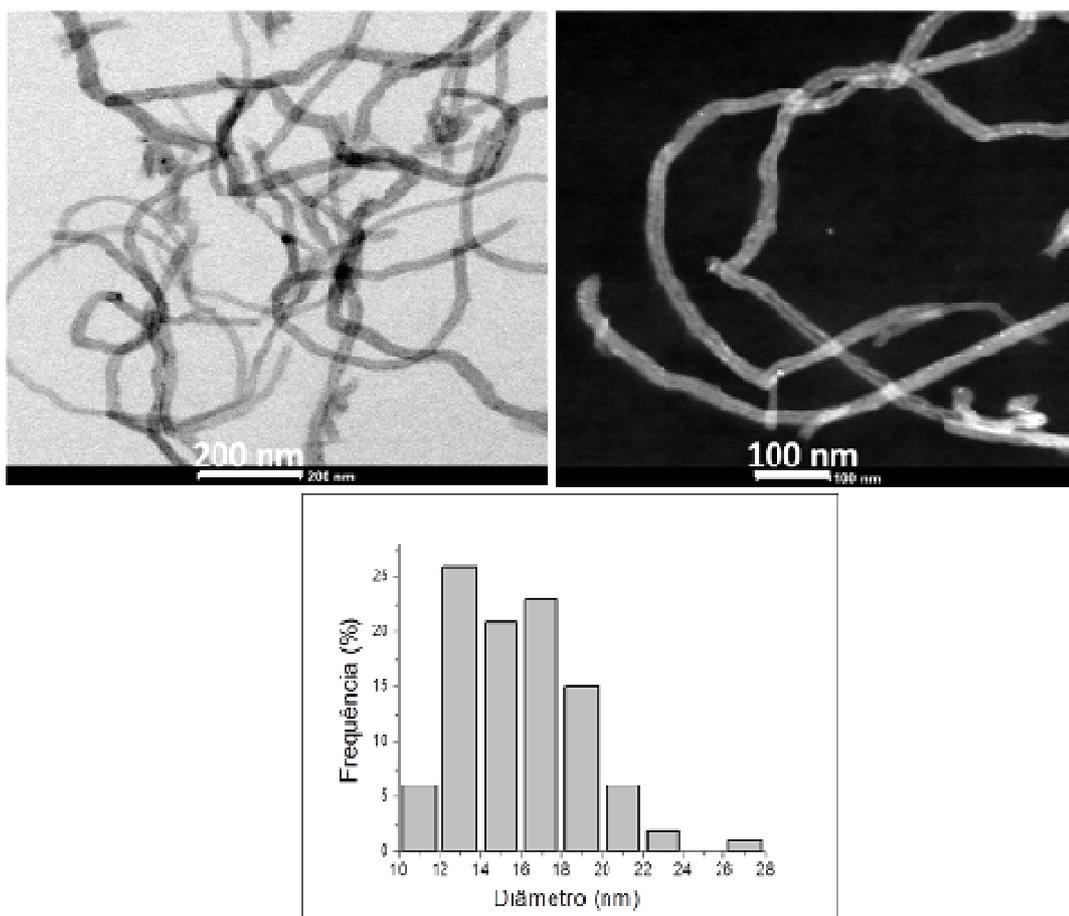


Figura 5.6: (a) e (b) Micrografias de MET e (c) distribuição de diâmetros dos MWCNT adquiridos da Nanotech.

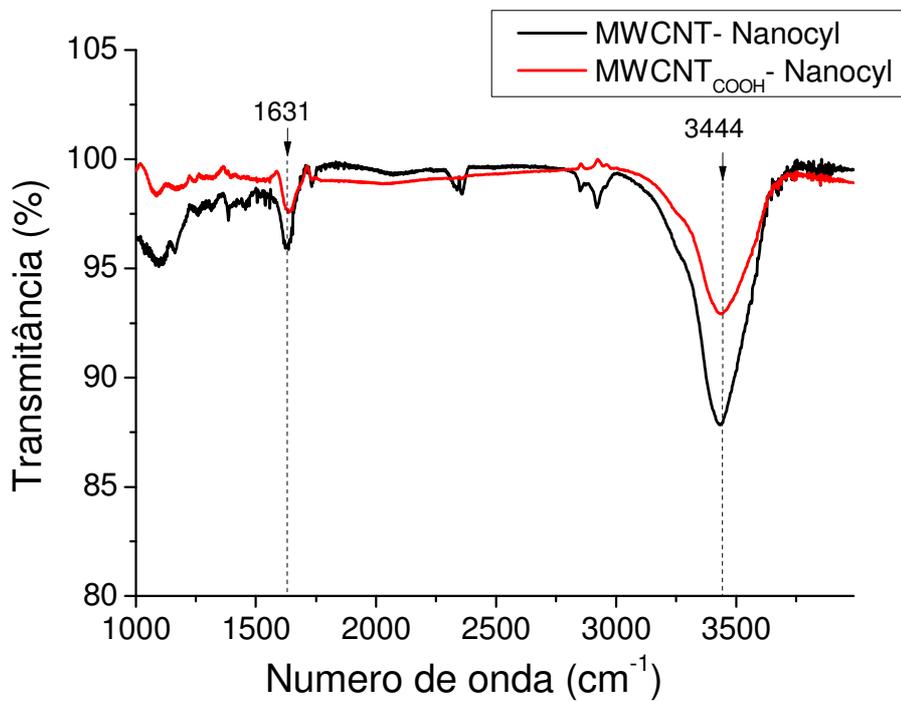
Para os MWCNT adquiridos da Nanotech, foi verificado, através das micrografias da Figura 5.6 que os tubos não apresentam defeitos e/ou impurezas. O valor informado pelo fabricante para o diâmetro e comprimento médios foi de aproximadamente 10 nm e 5-15 μm , respectivamente. Contudo, o diâmetro médio calculado a partir das micrografias foi de aproximadamente 17nm; não foi possível obter o comprimento dos tubos com as análises de MEV e MET e, portanto, utilizou-se o valor informado pelo fabricante (5 μm) nos

cálculos da razão de aspecto e da estimativa teórica da fração volumétrica de percolação. Os valores obtidos foram:

- $(L/D) \sim 294$
- $\varphi_c \sim 0,0017$ (vol).

- *Caracterização da Funcionalização*

A avaliação da funcionalização dos MWCNT obtida por FTIR, para os MWCNT Nanocyl e Nanotech, é apresentada na Figura 5.7 (a) e (b), respectivamente.



(a)

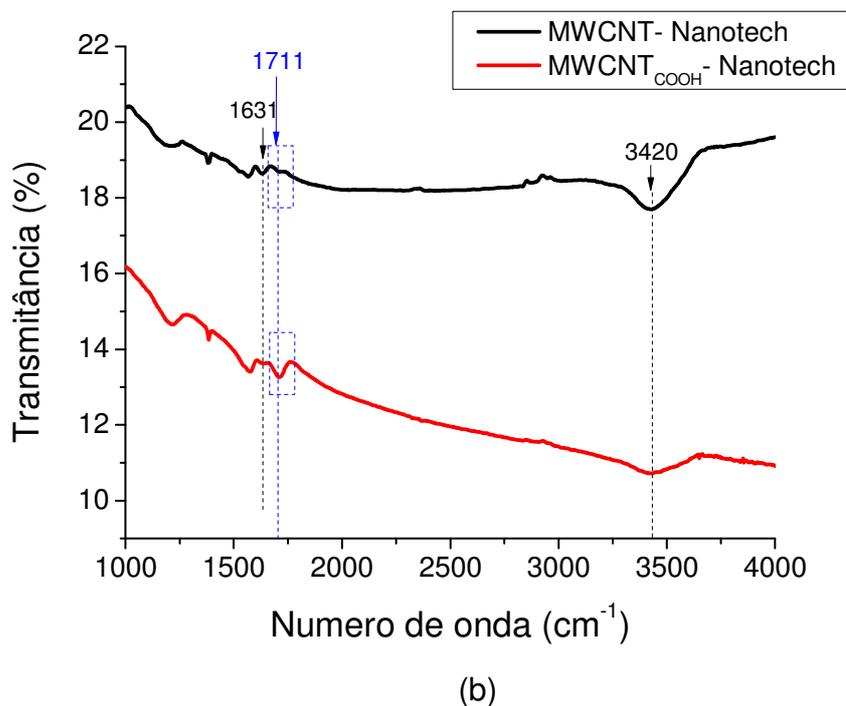
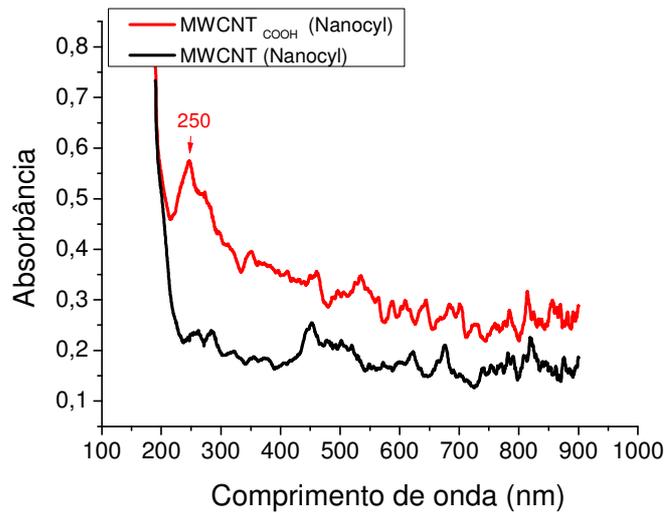


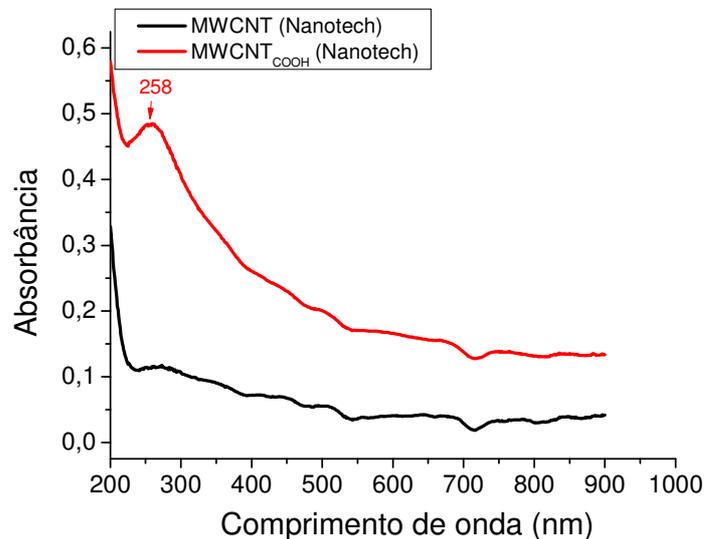
Figura 5.7: (a) Espectros de FTIR dos MWCNT Nanocyl e MWCNT-Nanotech, antes e após ao tratamento para funcionalização. As curvas em preto referem-se aos MWCNT sem funcionalização e as em vermelho após a funcionalização. O retângulo em azul indica o pico referente a vibração do grupamento C=O (carbonila).

Os espectros de FTIR para ambos os MWCNT, apresentaram picos próximos a 3438 e 1632 cm^{-1} , correspondentes as vibrações -OH do grupamento -C-OH e as vibrações dos grupos C=C, respectivamente, ambas características dos MWCNT [163]. Para ambos os NTC, Nanotech e Nanocyl, foi observada uma redução na intensidade destas bandas após o tratamento. Este resultado é um indício de que houve oxidação para ambos os MWCNT. Foi observado somente para os MWCNT da Nanotech um aumento no pico a 1711 cm^{-1} , que é atribuído a vibração da carbonila (C=O) presente nos grupamentos carboxílicos [163]. Este resultado indica que os MWCNT da Nanotech devem apresentar maior número de sítios (defeitos) para a oxidação e ligação de grupos carboxilas, mostrando que os nanotubos da Nanotech e da Nanocyl apresentam diferenças em relação as suas superfícies e que deve

influenciar na dispersão em solução. Como a técnica FTIR não foi conclusiva para a caracterização da funcionalização de ambos os MWCNT, utilizou-se a técnica de espectroscopia no UV, para obter mais informações. Os resultados estão apresentados na Figura 5.8.



(a)



(b)

Figura 5.8: (a) Espectros de UV-Vis-NIR dos MWCNT Nanotech em solução aquosa e (b) dos MWCNT-Nanocyl em solução aquosa. As curvas em preto são referentes aos MWCNT antes da funcionalização e as curvas em vermelhos após a funcionalização.

As análises de UV para os MWCNT mostram que antes da funcionalização (curvas em preto) não foi observado nenhum pico de absorção entre 200-900nm. Para as dispersões aquosas contendo os nanotubos funcionalizados (MWCNT_{COOH}) (curvas em vermelho), foi observado um pico de absorção em ~250 nm para os MWCNT_{COOH} da Nanocyl e em ~258 nm para os MWCNT_{COOH} da Nanotech. Estes picos observados para ambos os MWCNT_{COOH}, podem ser atribuídos a transição $n \rightarrow \pi^*$ de um par de elétrons não-ligantes da ligação $-C=O$ dos grupos carboxílicos ($-COOH$) [164, 165], comprovando que a funcionalização foi eficiente para ambos os NTC utilizados.

- *Testes de Dispersão dos MWCNT e Estabilidade das Suspensões*

Foram realizados dois testes preliminares de dispersão dos MWCNT. No primeiro teste foram utilizadas suspensões com MWCNT_{COOH} (Nanocyl e Nanotech) em ácido fórmico, com concentração 0,4 g/ml. Esta concentração é próxima da utilizada para a preparação de soluções de nanocompósitos eletrofiados com 3 %m de MWCNT. As soluções de MWCNT_{COOH} Nanocyl tornaram-se viscosas com um aspecto semi-sólido (massa pastosa), como é mostrado na Figura 5.9 os MWCNT Nanotech não apresentaram o mesmo comportamento, e foi definido que somente estes seriam utilizados na preparação das soluções para os nanocompósitos eletrofiados.



Figura 5.9: Dispersão dos MWCNT em ácido fórmico, $C= 0,4$ g/ml.

Na seqüência foi realizado um teste de dispersão e estabilidade dos MWCNT Nanotech nos solventes ácido fórmico e DMF (concentração 0,001 g/ml), solventes da PA6 e do PVDF, respectivamente. Após 2 horas de

agitação em ultrassom, a estabilidade das soluções foi acompanhada por 3 horas e comparou-se a estabilidade dos MWCNT com e sem funcionalização. As Figuras 5.10 e 5.11 mostram os resultados destes testes.

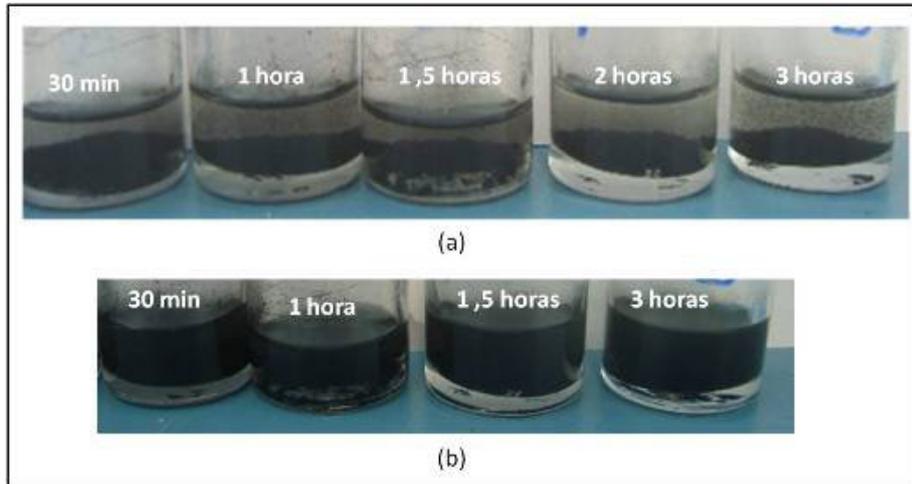


Figura 5.10: Dispersão dos MWCNT Nanotech em ácido fórmico, $C=0,001$ g/ml, (a) Antes da funcionalização e b) Após a Funcionalização.

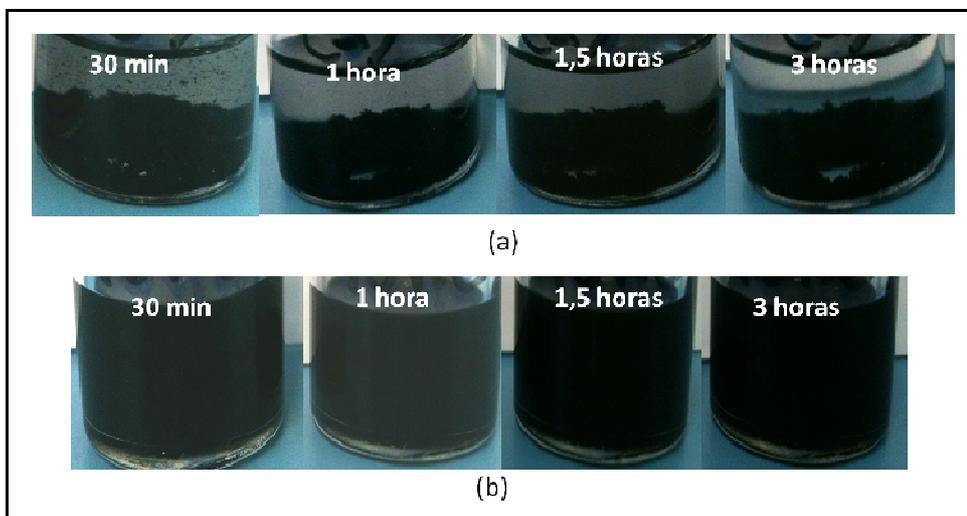


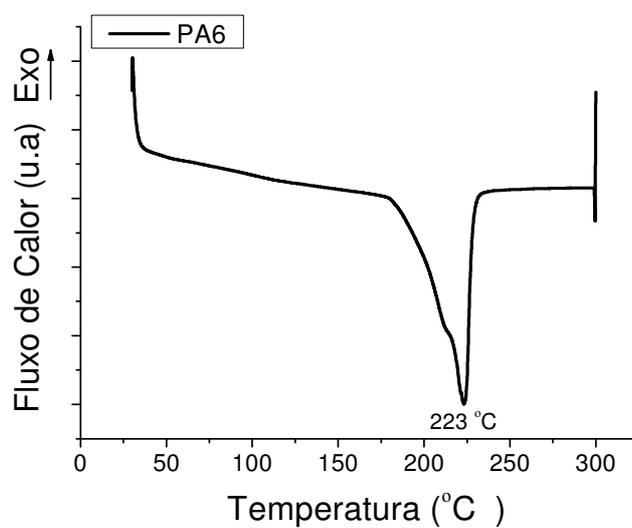
Figura 5.11: Dispersão dos MWCNT Nanotech em DMF, $C=0,001$ g/ml (a), Antes da funcionalização e b) Após a Funcionalização.

A dispersão dos NTC tratados (nos dois solventes) foi mais eficiente do que para os NTC sem tratamento; após apenas 30 minutos os NTC sem funcionalização depositaram no fundo do recipiente, enquanto a solução com os $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ continuou estável, mesmo após 3 horas de repouso.

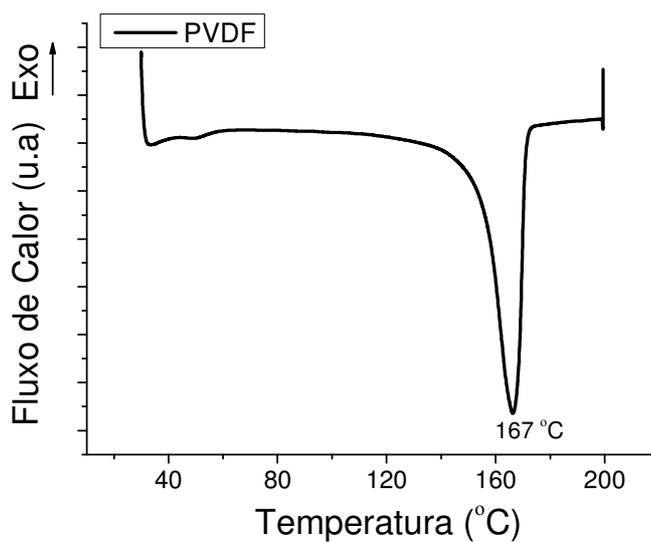
5.1.3 Caracterização dos Polímeros Utilizados

5.1.3.1 Avaliação do Comportamento Térmico da PA6 e do PVDF

Os resultados para a avaliação do comportamento térmico das resinas de PA6 e PVDF, obtidos através das técnicas de DSC e TGA, são apresentados nas Figuras 5.12 e 5.13, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 5.12: Curva de DSC durante aquecimento das resinas de: (a) PA6 e (b) PVDF. Taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Os valores de T_m e ΔH_f da PA6 e do PVDF foram obtidos com auxílio do software TA Instrumental Analysis. Os valores obtidos foram 223,7 °C e 77,5 J/g, para a PA6, e 167,0 °C e 50,02 J/g, para o PVDF. Os valores de ΔH_0 reportados na literatura para a PA6 e para o PVDF são de 240 J/g [11] e 103,4 J/g [166], respectivamente. A porcentagem de cristalinidade (%C) para ambos os polímeros foi determinada aplicando a expressão (4.2) e os valores obtidos foram de aproximadamente 32 % para a PA6 e 49% para o PVDF.

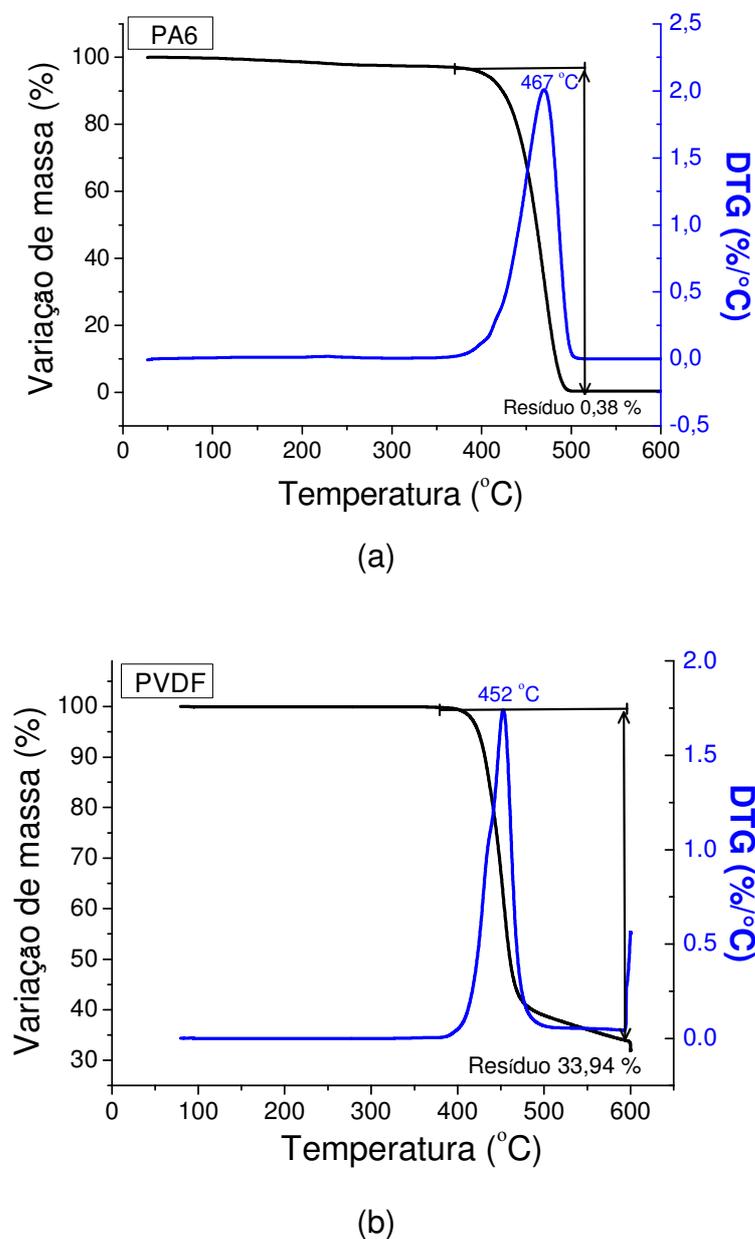


Figura 5.13: Análise termogravimétrica das resinas de: (a) PA6 e (b) PVDF.

Com relação às curvas de TGA, Figura 5.13 (a) e (b), pode-se afirmar que a PA6 apresenta um comportamento estável até aproximadamente 350 °C, onde se inicia o processo de perda de massa. O pico da derivada da variação de massa em relação a temperatura (DTG) é observado em 467°C, e o valor do resíduo a 600 °C foi de 0,4%. A análise de TGA para o PVDF mostrou que este polímero inicia o processo de degradação próximo a 380 °C, apresentando o pico da DTG em 452 °C e resíduo de 34% a 600 °C. O PVDF apresenta maior quantidade de resíduo a 600 °C que a PA6, portanto, com maior estabilidade térmica.

Estes resultados mostram que os polímeros utilizados como matrizes são estáveis termicamente nas temperaturas utilizadas nos seus respectivos processamentos.

5.1.3.2 Avaliação do Comportamento Térmico e da Dopagem da PAni

- *Caracterização do Comportamento Térmico*

O comportamento térmico da Polianilina base esmeraldina (PAni EB), adquirida da Sigma Aldrich na forma de pó, foi caracterizado através das técnicas de DSC e TGA. Os resultados destas análises são mostrados nas Figuras 5.14 e 5.15.

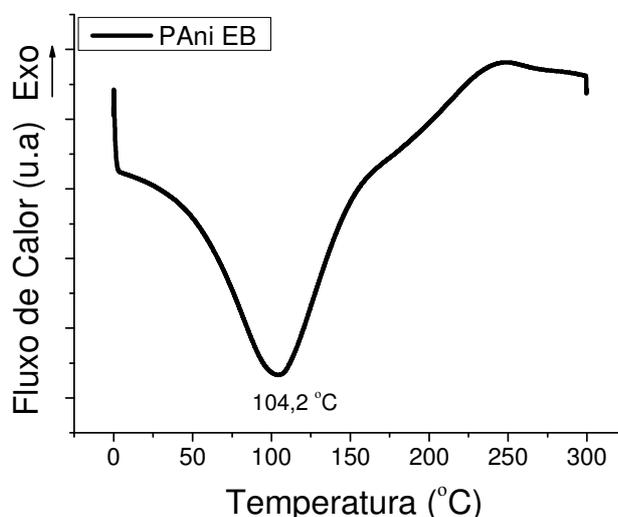


Figura 5.14: Curva de DSC durante aquecimento da PAni EB, na forma de pó.

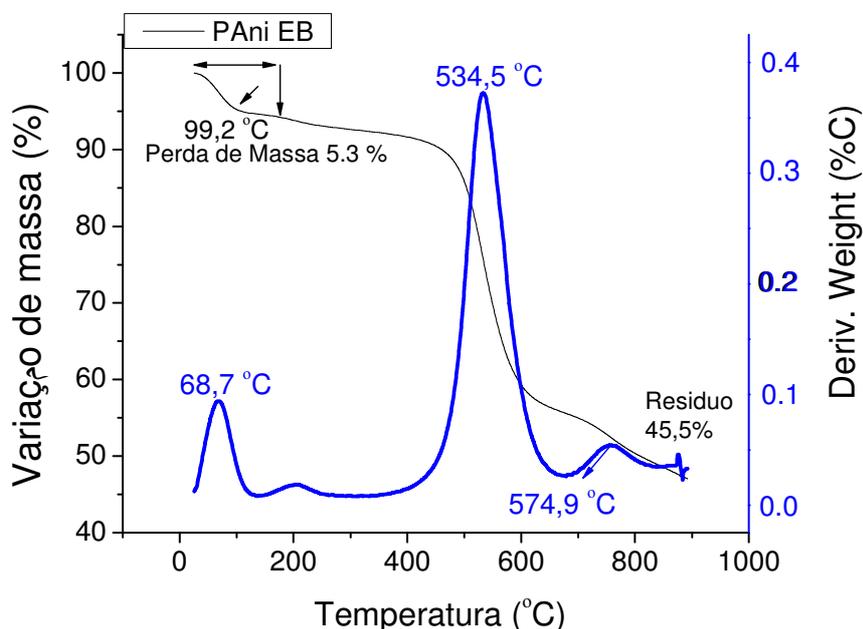


Figura 5.15: Análise termogravimétrica da PANi EB, na forma de pó.

A análise por DSC mostra que a PANi EB apresenta uma transição endotérmica em torno de 100 °C, que pode ser atribuída à perda de água estrutural. A PANi EB não apresenta transição de fusão. Com relação à análise de TGA, a PANi EB apresenta perda de massa em torno de ~ 5,3 % entre 50 e 200 °C, relativo a perda de água estrutural. Contudo, a perda de massa da PANi EB inicia-se somente acima de 400 °C e pico da DTG foi observado em 534,5 °C. O valor do resíduo a 900 °C para a PANi EB foi de 45,5%. A elevada estabilidade observada pode ser atribuído à natureza altamente aromática das polianilinas.

- *Caracterização da Dopagem da PANi com Ácido p-TSA*

A verificação da dopagem da PANi com ácido p-TSA foi realizada através de análises de espectroscopia no UV-Vis-NIR. Para a PANi dopada foi utilizada a razão 1:1 (p/p) PANiEB/ácido p-TSA, mesma razão utilizada na preparação das soluções PANi para a eletrofiação. Os espectros de absorção no UV para a PANi EB e para a PANi p-TSA são mostrados na Figura 5.16.

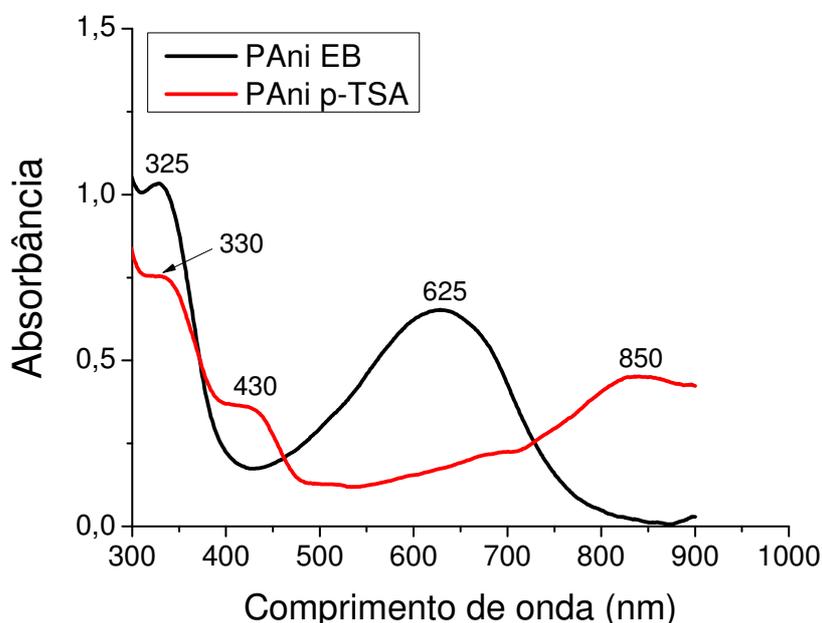


Figura 5.16: Espectros de UV-Vis-NIR da PANi em solução de NMP, não dopada (PANi EB) e dopada com p-TSA.

O espectro da PANi EB estado não dopado apresenta duas bandas de absorção, uma em 325 e outra em 625 nm. A primeira é atribuída a transição $\pi-\pi^*$ devido aos anéis benzenóides da cadeia polimérica, e a segunda é atribuída à transição excitônica do anel quinóide [167, 168]. Para a PANi no estado dopado, observam-se três bandas em 330, 430 e 850 nm. A primeira atribuída à transição $\pi-\pi^*$ devido aos anéis benzenóides. As outras duas são atribuídas a transições polarônicas [168, 169]. Estas duas últimas bandas estão relacionadas à condutividade devido ao processo de dopagem.

5.1.3.3 Caracterização do PPy: Morfologia, Dopante e Comportamento Térmico

O polipirrol (PPy) foi caracterizado quanto a sua morfologia, estrutura, dopagem e estabilidade térmica, utilizando as técnicas de MEV, FTIR, WAXD,

DSC e TGA, respectivamente. Os resultados e discussões destas caracterizações são apresentados a seguir.

- *Caracterização da Morfologia*

A Figura 5.17 apresenta as imagens obtidas por MEV do PPy em diferentes aumentos. O PPy é composto por partículas na forma de bastonetes, com diâmetro médio de 0,48 μm ; devido à tendência em formar aglomerados, não foi possível medir o comprimento médio das partículas. Este valor não foi fornecido pelo fabricante e, por isso, não foi calculada a razão de aspecto e fração teórica de percolação para este material.

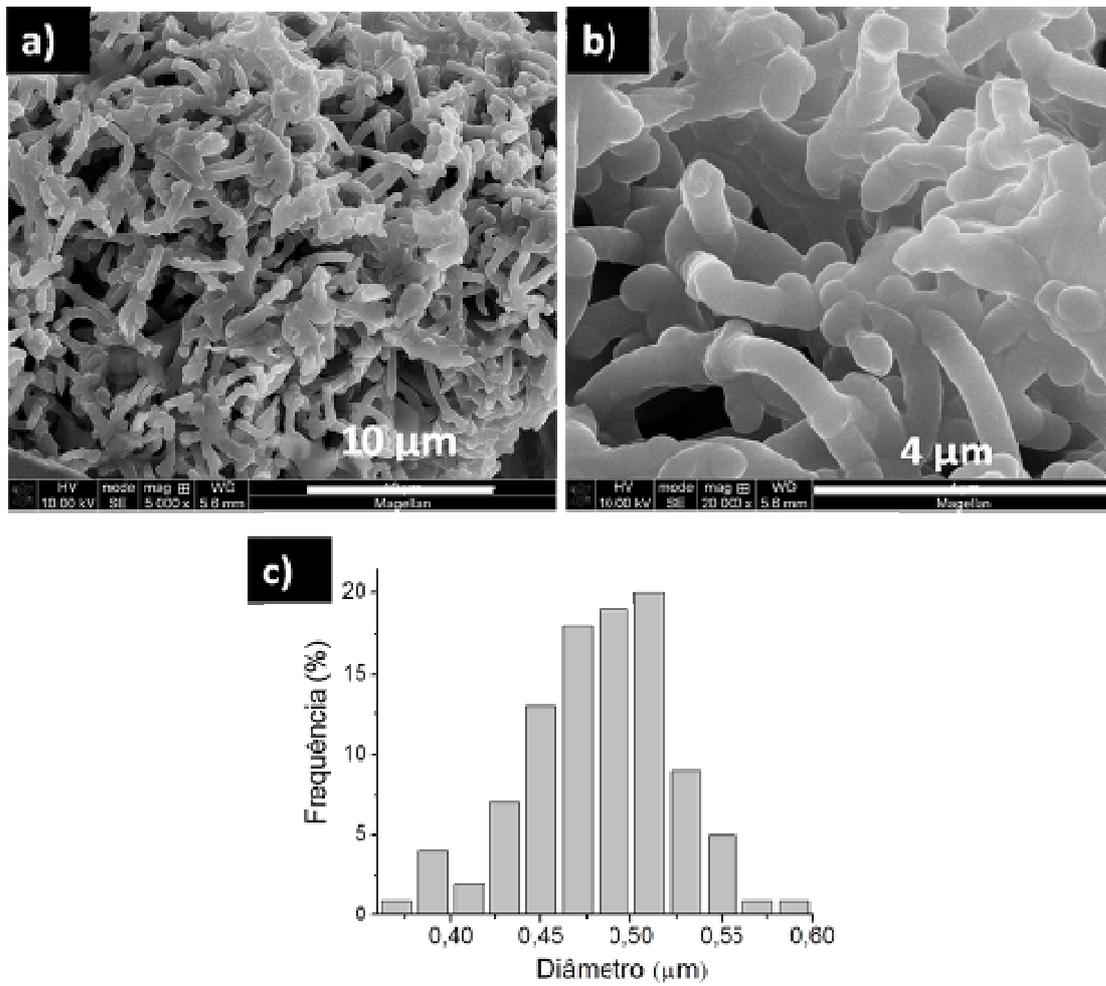
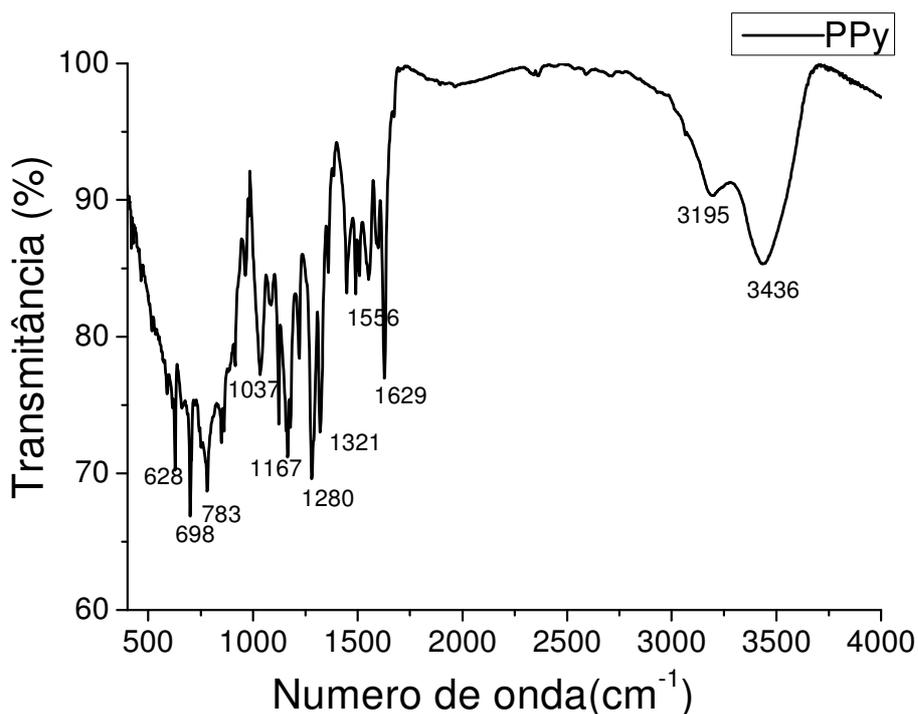


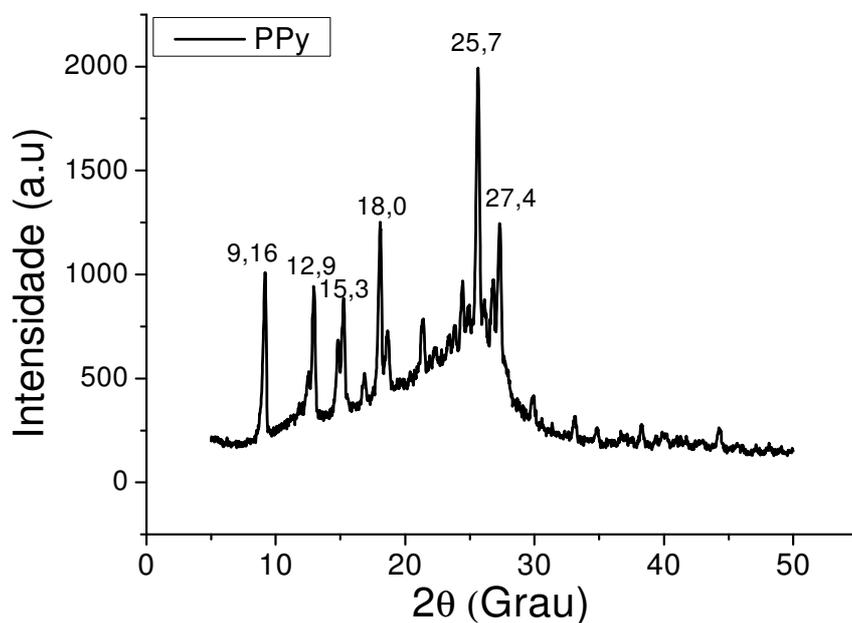
Figura 5.17: (a) e (b) MEV do PPy (como adquirido da Sigma Aldrich) e (c) distribuição de diâmetros.

- *Avaliação do tipo de Dopante*

As Figuras 5.18 (a) e (b) mostram, respectivamente, as análises de FTIR e WAXD para o PPy como recebido do fornecedor. Através da análise de FTIR observou-se as bandas de absorção em 3436, 3195, 1629, 1556, 1448 e 1321 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento dos grupos N-H do anel do PPy, as vibrações C=N e C=C dos anéis aromáticos, ao estiramento do grupo C=C dos anéis aromáticos e a vibração do grupos C-N, respectivamente [170-172]. Enquanto as bandas de absorção em 1167, 698 and 628 cm^{-1} são correspondentes a deformação axial dos ácidos sulfônicos, ao estiramento S-O e a vibração característica do persulfato de amônio, respectivamente [173].



(a)



(b)

Figura 5.18: (a) Espectro de FTIR do PPy e (b) Difratorama de raios-X do PPy.

O difratorama de WAXD para o PPy utilizado neste trabalho (Figura 5.18 (b)) apresenta picos intensos em $2\theta = 9^\circ$, 16° , $12,9^\circ$, $15,3^\circ$, 18° , $21,3^\circ$, $25,7^\circ$ e $27,4^\circ$, indicando que este PPy é cristalino. Porém, a cristalinidade deste material deve estar associada à ordem imposta durante a síntese, devido a presença de elevados teores de dopante (ácido sulfônico) [174, 175]. Usualmente o PPy é um material amorfo, caracterizado por uma banda amorfa em torno de $2\theta \sim 25^\circ$ [176], porém a dopagem com ácidos sulfônicos pode induzir a formação de misturas ordenadas, aumentando a cristalinidade do material [175, 177].

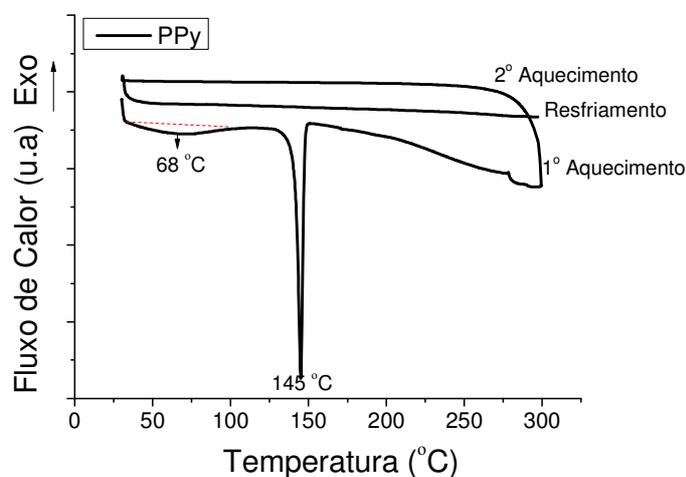
Kim e colaboradores [174] observaram que o PPy dopado com p-TSA apresenta um aumento na cristalinidade, com o aumento da concentração do dopante durante a síntese, porém, quando ocorre a desdopagem o PPy torna-se amorfo. Em outro trabalho Liu e colaboradores [175] observaram que para o PPy dopado com ácido naftaleno-1,5-sulfônico, ocorre o surgimento de picos intensos e bem definidos nas análises de WAXD, a medida que a concentração

do ácido é aumentada. Os ângulos de difração destes picos não corresponderam aos ângulos de difração característicos do ácido dopante ou de possíveis impurezas que poderiam estar presente. Estes pesquisadores concluíram que a cristalinidade observada é devido a ordem imposta pelo excesso de dopante durante a síntese do PPy. Outro experimento realizado no mesmo trabalho mostra ainda que, uma vez realizada a desdopagem do material a ordem estabelecida na síntese é perdida e o PPy torna-se amorfo, e mesmo após a redopagem essa ordem não pode ser recuperada.

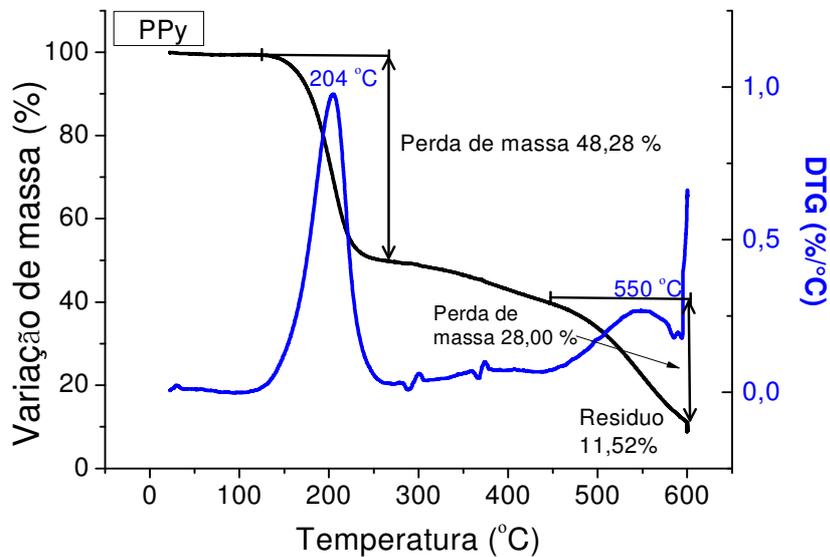
Com base nesta revisão pode-se afirmar que o PPy utilizado neste trabalho é cristalino, provavelmente devido a formação de misturas ordenadas durante a sua síntese, porém este ordenamento pode ser perdido durante o processamento. Além disso, as análises de FTIR e WAXD combinadas provam que o dopante do PPy utilizado neste trabalho é um ácido sulfônico.

- *Caracterização do Comportamento Térmico*

Na Figura 5.19 são apresentadas as análises de DSC e TGA para o PPy. O termograma obtido por DSC, Figura 5.19 (a), apresenta uma endoterma em $\sim 68\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido a perda de água, e uma segunda endoterma em $\sim 145\text{ }^{\circ}\text{C}$, que pode ser atribuída a ebulição e/ou degradação do ácido sulfônico, dopante do PPy. Não foram observados picos de cristalização durante o resfriamento ou endotermas de fusão no segundo aquecimento.



(a)



(b)

Figura 5.19: (a) Curva de DSC durante aquecimento, resfriamento e novo aquecimento do PPy, na forma de pó; (b) Análise termogravimétrica do PPy, na forma de pó.

A análise de TGA revelou que a amostra de PPy perdeu 48% em massa entre 145 e 268 °C, com máximo da DTG em 204°C. A massa perdida pode ser atribuída à ebulição do ácido dopante. A degradação do PPy tem início em 445°C, com pico da DTG em 534 °C. O resíduo a 600 °C foi de aproximadamente 12%.

5.2 Parte II: Obtenção e Caracterização dos Sistemas Nanoestruturados Condutores

5.2.1 Caracterização dos Nanocompositos Obtidos a Partir do Fundido

Os nanocompósitos de PVDF/MWCNT e PVDF/PPy e do híbrido PVDF/PPy/MWCNT, obtidos a partir da mistura no estado fundido e posterior prensagem, foram caracterizados quanto a sua estrutura por WAXD, quanto ao comportamento térmico por DSC e TGA, quanto à morfologia por MEV e MET e

determinadas suas propriedades elétricas. Os resultados e discussão obtidos para este sistema são apresentados a seguir.

- *Caracterização Estrutural*

A Figura 5.20 apresenta os difratogramas de WAXD das misturas obtidas a partir do estado fundido. Para esta caracterização foram selecionadas as amostras: PVDF/PPy_{(15)F}, PVDF/CNT_{(0,5)F} e PVDF/PPy/MWCNT_{(10:95/5)F}, todas com fração de carga acima da percolação elétrica. O difratograma de Raios X mostra que todas as misturas apresentaram picos de difração em $2\theta = 17,7^\circ$, $18,4^\circ$, $19,9^\circ$, $26,8^\circ$, $35,9^\circ$ e $38,7^\circ$, característicos da fase α (apolar) do PVDF. Estes picos foram mais intensos para a mistura PVDF/MWCNT, este aumento na intensidade dos picos observados na difração de raios X pode estar relacionado a um aumento na cristalinidade do nanocompósito pela presença dos MWCNT. Ke e colaboradores [178] observaram que os MWCNT podem atuar como nucleante heterogêneo e aumentando a cristalinidade do PVDF, porém neste trabalho não foram investigados os fenômenos relacionados a cristalização, tais como nucleação e crescimento dos cristais. As misturas PVDF/PPy₍₁₅₎ e PVDF/PPy/MWCNT_{(10:95/5)F} também apresentaram picos de difração em $11,7^\circ$ e $25,8^\circ$, que podem ser atribuídos ao PPy cristalino. O pico em $11,7^\circ$ deve ser uma junção dos picos em $9,7^\circ$ e $12,9^\circ$, observados também para o PPy não processado (Figura 5.18 (b)). A presença de picos de difração correspondentes ao PPy comprova que, após o processamento no estado fundido, o PPy das misturas perdeu parte do ácido dopante, entretanto, continuou parcialmente dopado e, portanto, condutor. Este resultado corrobora os resultados obtidos para a condutividade dos compósitos com PPy, apresentados na caracterização elétrica das misturas.

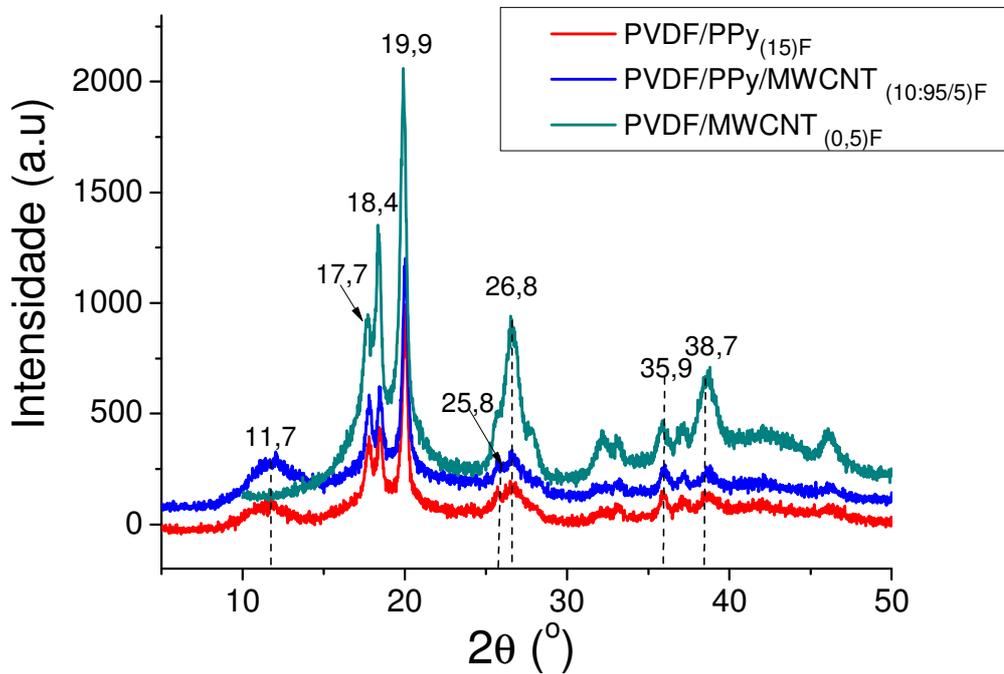
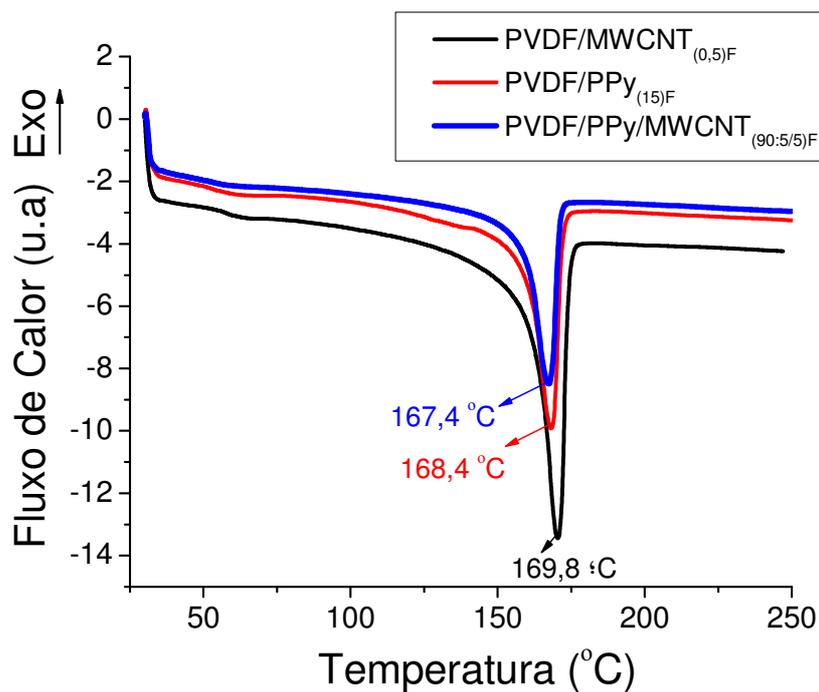


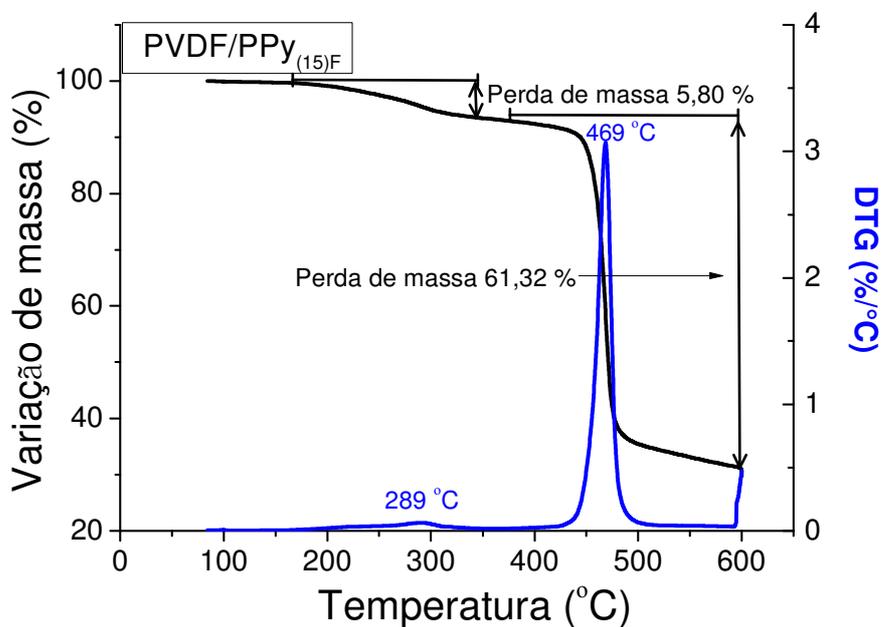
Figura 5.20: Difratoograma de raios-X das para as misturas: PVDF/PPy_{(15)F}, PVDF/MWCNT_{(0,5)F} e PVDF/PPy/MWCNT_{(10:95/5)F}.

- *Caracterização Térmica*

Os resultados para a avaliação do comportamento térmico dos compósitos, obtidos através das técnicas de DSC e TGA, são apresentados nas Figura 5.21 (a) e (b), respectivamente. Os valores da temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e porcentagem de cristalinidade (%C) das misturas são mostrados na Tabela 5.1. A análise de TGA foi realizada somente para a mistura PVDF/PPy_{(15)F}, pois o objetivo desta análise foi verificar se, assim como no PPy não processado, ocorreria a perda de massa devido a ebulição e/ou degradação do ácido sulfônico, dopante do PPy.



(a)



(b)

Figura 5.21: (a) Curva de DSC durante o aquecimento para as misturas PVDF/PPy_{(15)F}, PVDF/MWCNT_{(0,5)F} e PVDF/PPy/MWCNT_{(10:95/5)F} (b) Curva de TGA para a mistura PVDF/PPy_{(15)F}.

Tabela 5.1: Valores da temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e porcentagem de cristalinidade (%C) das misturas PVDF/PPy_{(15)F}, PVDF/MWCNT_{(0,5)F} e PVDF/PPy/MWCNT_{(10:95/5)F}.

Amostra	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	%C
PVDF/PPy _{(15)F}	168,4	49,10	-
PVDF/MWCNT _{(0,5)F}	169,8	58,13	59,0
PVDF/PPy/MWCNT _{(10:95/5)F}	167,4	55,2	-

As curvas de DSC relativas ao primeiro aquecimento das misturas mostram que a temperatura de fusão obtida para os compósitos foi maior do que para o PVDF não processado, que possui T_m de 167 °C. A cristalinidade foi calculada somente para a amostra PVDF/MWCNT_{(0,5)F}, pois não foi possível determinar qual a contribuição do PPy para a cristalinidade das amostras contendo este material. A porcentagem de cristalinidade da amostra carregada com MWCNT aumentou, em relação ao PVDF não processado, que possui %C de 48,4 %. O acréscimo na cristalinidade deve-se a ação nucleante dos MWCNT na matriz de PVDF. O efeito nucleante de NTC PVDF foi reportado anteriormente por Ke e colaboradores [178], os quais demonstraram que nanocompósitos PVDF/CNT apresentam maior cristalinidade e temperaturas de fusão mais elevadas à medida que a quantidade de CNT na matriz é aumentada.

A análise de TGA para o compósito PVDF/PPy_{(15)F} mostra que acima de 167 °C a mistura perde 5,8 % em massa. Isto pode ser atribuído a evaporação do dopante do PPy, uma vez que o PPy inicia sua degradação após 450 °C e o PVDF começa a degradar acima de 300 °C. No entanto, a principal perda de massa deste compósito tem início só após 377 °C, sendo máxima em 469 °C, e pode ser atribuída a degradação do PVDF, pois ocorre na mesma faixa de temperatura observada na caracterização do PVDF na forma de grãos, mostrado na Figura 5.13 (b).

- *Caracterização da Morfologia*

Foi realizada uma pré-avaliação da morfologia da mistura PPy/MWCNT na ausência de uma matriz polimérica. Para esta análise foi preparado uma mistura de MWCNT/PPy, na proporção 90:10 (p/p), sendo que os dois componentes foram dispersos em metanol com auxílio de ultrassom. O resultado desta pré avaliação é mostrado nas micrografias obtidas por MEV da Figura 5.22. A dispersão em solução foi utilizada como parâmetro comparativo, em conjunto com as análises de MEV e MET para as misturas obtidas a partir do estado fundido.

As micrografias da Figura 5.22 (a) e (b) revelam que os MWCNT estão homogeneamente distribuídos na superfície dos bastonetes de PPy, se enrolando nos mesmos. As setas em azul indicam regiões onde os MWCNT formam pontes entre os bastonetes de PPy, criando caminhos contínuos de condução elétrica entre eles. Apesar da situação inicialmente considerada ser hipotética, as análises de MEV e MET para o híbrido PVDF/PPy/MWNT indicam que o comportamento observado em solução é similar ao observado para as misturas obtidas a partir do estado fundido.

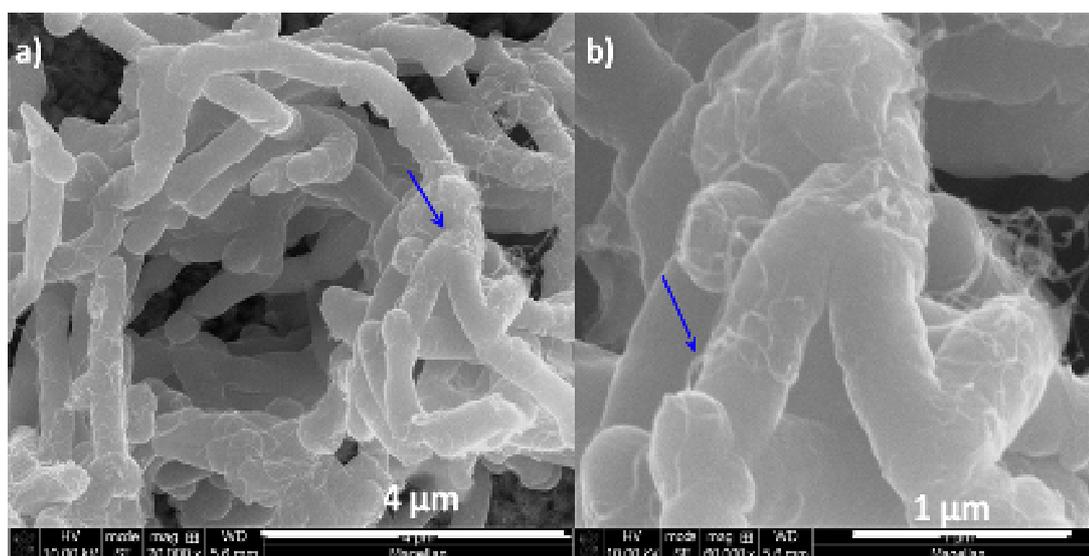


Figura 5.22: Micrografias obtidas por MEV para a mistura PPy/MWCNT_(90:10)F. As setas em azul indicam a localização dos MWCNT.

As Figuras 5.23, (a) a (d), mostra as micrografias obtidas por MEV para o híbrido PVDF/PPy/MWCNT_{(10:95/5)F}. Nota-se que o PPy está recoberto pela matriz de PVDF ((a) e (b)), porém continua entrelaçado pelos MWCNT ((c) e (d)), como observado na análise anterior, sem a matriz.

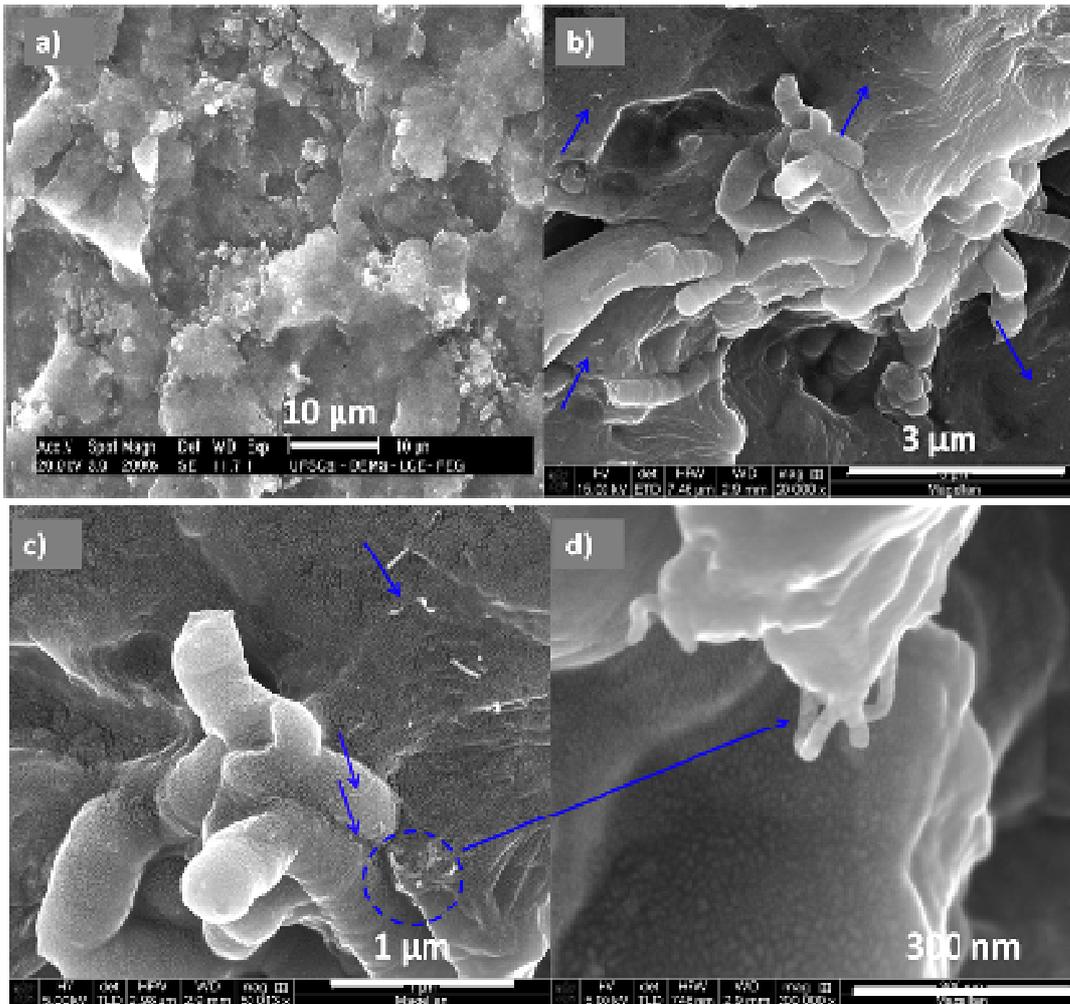


Figura 5.23: Micrografias obtidas por MEV para o híbrido PVDF/PPy/MWCNT_{(10:95/5)F}. As setas em azul indicam a localização dos MWCNT.

As Figuras 5.24, (a) a (d), apresenta as análises por MET para as misturas: PVDF/PPy_{(10)F}, PVDF/MWCNT_{(1)F} e PVDF/PPy/MWCNT_{(10:90/10)F}.

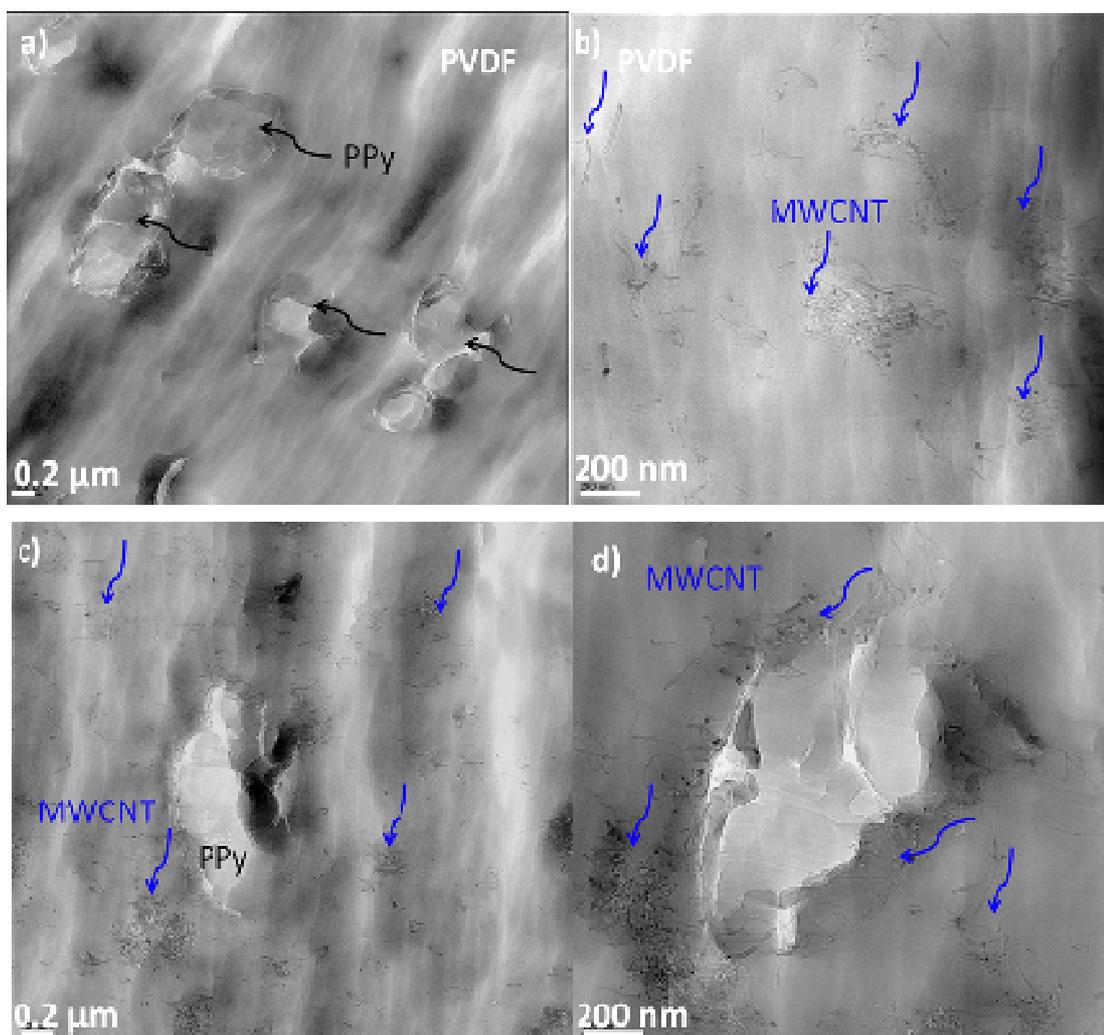


Figura 5.24: Micrografias obtidas por MET para: a) PVDF/PPy_{(10)F}; b) PVDF/MWCNT_{(1)F}; c) e d) PVDF/PPy/MWCNT_{(10:90/10)F}. As setas em preto indicam a localização do PPy e as setas em azul indicam a localização dos MWCNT.

Na Figura 5.24 (a), a micrografia para a blenda PVDF/PPy_{(10)F} mostra que há a formação de fases distintas; nota-se também a presença de vazios na interface PVDF/PPy, evidenciando uma interface pobre entre os dois polímeros. Este resultado indica a necessidade de uma melhor dispersão do PPy na matriz, através do aumento do tempo de residência no mini misturador e/ou através da compatibilização do sistema, por exemplo.

Na Figura 5.24, (b) é mostrada a análise de MET para o nanocompósito PVDF/MWCNT_{(1)F}. Nota-se que a interface nanocarga/polímero foi melhorada, devido a elevada área superficial dos NTC, porém os MWCNT não estão bem dispersos e distribuídos através matriz de PVDF. Nota-se a presença de aglomerados e áreas vazias (sem nanocarga). A dispersão e distribuição dos MWCNT poderiam ser melhoradas, por exemplo, aumentando o tempo de residência no mini misturador.

Nas Figuras 5.24 (b) e (d) as micrografias para o sistema ternário, PVDF/PPy/MWCNT_{(10:90/10)F}, revelam que a inserção do terceiro componente resultou em uma melhor distribuição dos MWCNT através da matriz de PVDF. Nota-se também que parte dos MWCNT estão concentrados na interface entre o PVDF e o PPy, Figura 5.24 (c). Os MWCNT enrolam-se na fase de PPy e interligam os MWCNT que estão distribuídos através da matriz de PVDF. Isto é, o PPy ajudou a melhorar a homogeneidade da distribuição dos MWCNT através da matriz e formou pontes entre regiões isolantes, assim como foi relatado em outros trabalhos com materiais híbridos com três componentes [29-33]. Conforme discutido na revisão bibliográfica (item: 3.3.2.1), as propriedades de condutividade elétrica em compósitos podem ser melhoradas utilizando sistemas híbridos, combinando duas ou mais cargas com diferentes formatos e razão de aspecto, através da redução do volume livre.

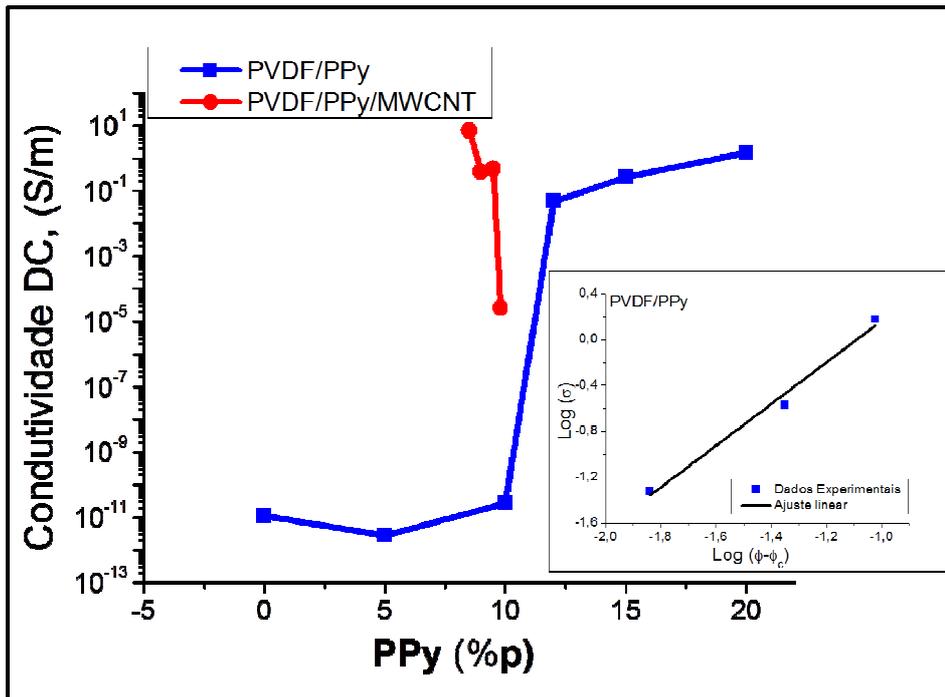
- *Caracterização Elétrica*

Na Tabela 5.2 são apresentadas as composições estudadas e a condutividade elétrica obtida para cada uma delas. Nas Figuras 5.25 (a) e (b) são apresentados os gráficos de condutividade elétrica em função da quantidade de carga, PPy e MWCNT, e o ajuste linear dos dados obtidos com a lei de potências para condutividade elétrica, ajustados com a equação (3.11). Em seguida tem-se a discussão dos resultados obtidos.

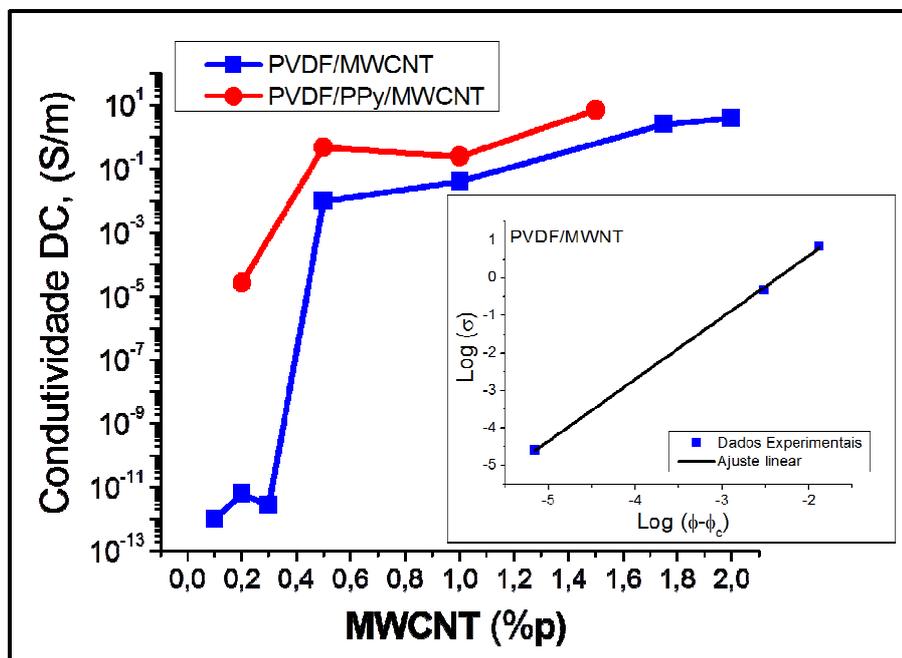
Tabela 5.2 Composição, quantidade de carga (total), razão entre as cargas (PPy/MWCNT) (%m) e condutividade elétrica volumétrica das misturas estudadas.

Amostra	Quantidade de carga (%m)	Razão de PPy/MWCNT (%m)	Condutividade volumétrica (S/m)
PVDF Puro _F	0,00	0/0	$1,1 \times 10^{-11} \pm 1,3 \times 10^{-12}$
PVDF/PPy _{(5)F}	5,00	5/0	$2,8 \times 10^{-12} \pm 5,7 \times 10^{-13}$
PVDF/PPy _{(10)F}	10,00	10/0	$2,8 \times 10^{-11} \pm 5,5 \times 10^{-12}$
PVDF/PPy _{(12)F}	12,00	12/0	$4,8 \times 10^{-2} \pm 1,4 \times 10^{-2}$
PVDF/PPy _{(15)F}	15,00	15/0	$2,7 \times 10^{-1} \pm 1,9 \times 10^{-1}$
PVDF/PPy _{(20)F}	20,00	20/0	$1,5 \pm 0,1$
PVDF/MWCNT _{(0.1)F}	0,10	0/0,1	$1,0 \times 10^{-12} \pm 2,3 \times 10^{-13}$
PVDF/MWCNT _{(0.2)F}	0,20	0/0,2	$6,3 \times 10^{-12} \pm 4,6 \times 10^{-13}$
PVDF/MWCNT _{(0.3)F}	0,30	0/0,3	$2,7 \times 10^{-12} \pm 3,4 \times 10^{-13}$
PVDF/MWCNT _{(0.5)F}	0,50	0/0,5	$9,7 \times 10^{-3} \pm 5,0 \times 10^{-3}$
PVDF/MWCNT _{(1)F}	1,00	0/1,0	$4,1 \times 10^{-2} \pm 3,5 \times 10^{-2}$
PVDF/MWCNT _{(1.75)F}	1,75	0/1,75	$2,5 \pm 1,0$
PVDF/MWCNT _{(2)F}	2,00	0/2,0	$3,9 \pm 1,9$
PVDF/PPy/MWCT (10:98/2) _F	10,00	9,8/0,2	$2,6 \times 10^{-5} \pm 1,7 \times 10^{-5}$
PVDF/PPy/MWCT (10:95/5) _F	10,00	9,5/0,5	$4,8 \times 10^{-1} \pm 0,2$
PVDF/PPy/MWCT (10:90/10) _F	10,00	9,0/1,0	$3,93 \times 10^{-1} \pm 0,06$
PVDF/PPy/MWCNT (10:85/15) _F	10,00	8,5/1,5	$7,0 \pm 0,4$

*O equivalente das frações (PPy/MWCNT) em volume são encontrados na Tabela 4.2.



(a)



(b)

Figura 5.25: Condutividade elétrica volumétrica em função da quantidade de carga para os sistemas binários (em azul) e ternários (em vermelho): a) Com a variação da quantidade PPy; b) Com a variação da quantidade de MWCNT. O quadro inserido nas figuras mostra o ajuste linear com a lei de potências.

Para os sistemas binários: O valor de t (expoente crítico que dá a dimensionalidade ao sistema) foi aproximadamente 1,81 para o compósito PVDF/PPy e aproximadamente 1,61 para o nanocompósito PVDF/MWCNT, indicando que o mecanismo de condução nas misturas é tridimensional. Para o sistema PVDF/PPy a percolação elétrica foi atingida com $\sim 10\%m$ (ou 16,5 %vol) de PPy. Nesta concentração a condutividade do compósito aumentou abruptamente de 2×10^{-11} S/m para 0,1 S/m. Para o sistema binário PVDF/MWCNT a concentração de percolação foi de aproximadamente 0,3 %m (ou 0,29 %vol) e a condutividade elétrica do nanocompósito aumentou abruptamente de 3×10^{-12} S/m para 0,01 S/m. O valor teórico de percolação estimado para os MWCNT Nanocyl foi ϕ_c aproximadamente 0,3 (%vol), portanto maior que o obtido experimentalmente. Este resultado deve-se principalmente ao estado de dispersão e distribuição dos MWCNT, como foi mostrado na Figura 5.24 (b); a carga apresenta má distribuição através da matriz, o que neste caso parece ser benéfico, pois os caminhos de condução foram formados com menor teor de carga do que o estimado para uma mistura com boa distribuição e dispersão.

Para os sistemas ternários: Quando as duas cargas condutoras (PPy e MWCNT) foram incorporadas ao PVDF, o valor de percolação elétrica para as cargas, individualmente, foi menor, comparado ao sistema binário. Para o PPy a fração de percolação foi reduzida para aproximadamente 9 %m (ou 14,9 %vol) e para os MWCNT foi aproximadamente de 0,2 %m (ou 0,19 %vol), valor bem menor do que o estimado teoricamente. Nota-se também que para todas as concentrações de PPy e MWCNT, nos sistemas ternários, a condutividade elétrica obtida foi maior do que para os sistemas binários. Por exemplo, para o sistema binário PVDF/PPy com 10 m% de PPy a condutividade elétrica obtida foi de $2,8 \times 10^{-11}$ S/m, enquanto no sistema ternário PVDF/PPy/MCNT, com 9,8 %m de PPy, a condutividade elétrica foi de $2,6 \times 10^{-5}$ S/m. Isto é, no sistema ternário, com uma quantidade menor de PPy é possível obter compósitos com condutividade elétrica de até 10^6 ordens de grandeza maior. O mesmo comportamento foi observado tomando como parâmetro os MWCNT. Por

exemplo, o sistema binário PVDF/MWNT com 0,3 %m de MWCNT apresentou condutividade elétrica de $2,7 \times 10^{-12}$ S/m, enquanto no sistema ternário, com mesma concentração de MWCNT, a condutividade elétrica foi de 6×10^{-4} S/m, ou seja, 10^8 ordens de grandeza maior. Assim, pode-se concluir que a combinação das duas cargas teve um efeito sinérgico para a condutividade elétrica do material híbrido. O efeito de sinergismo observado pode ser atribuído a combinação de dois fatores:

i) A presença das partículas de PPy diminui o volume disponível para os MWCNT (redução do volume livre), resultando em uma melhor distribuição dos mesmos através da matriz de PVDF e, desta maneira, a rede percolada foi formada com menores quantidades de MWCNT;

ii) Os MWCNT estão localizados na interface entre o PPy e o PVDF e também distribuídos através de toda a matriz, formando pontes entre regiões isolantes. A condutividade elétrica observada é influenciada também pelo efeito de tunelamento quântico, que é somado à condução elétrica devido ao contato direto entre as cargas. A condução por tunelamento ocorre para distâncias muito pequenas entre nanocargas adjacentes (menor que 10 nm) [9, 30].

É importante ressaltar ainda que a dispersão e distribuição do PPy em ambos os sistemas, binário e ternário, poderia ser melhorada através do aumento do tempo de residência das misturas no mini misturador e/ou aumento das taxas de deformação impostas durante o processamento. Tais procedimentos poderiam resultar em uma morfologia mais fina para o PPy e, portanto, com maior área superficial, permitindo o uso de menores teores de PPy para alcançar os mesmo valores de condutividade elétrica.

Baseado nos resultados da morfologia e condutividade elétrica obtidos para os sistemas PVDF/PPy, PVDF/MWNT e PVDF/PPy/MWNT, foi proposto um modelo para as possíveis configurações dos MWCNT e PPy na matriz de PVDF. O modelo apresentado na Figura 5.26 ilustra: (a) a distribuição do PPy na matriz de PVDF. O PPy tem morfologia de bastonetes e estrutura interconectada (como gotas coalescentes), com elevado diâmetro, e, portanto, elevado valor de percolação; (b) a distribuição dos MWCNT na matriz de PVDF. Os MWCNT apresentam diâmetro da ordem de nanômetros combinado

com elevado comprimento (elevada razão de aspecto) e o resultado é a formação da rede percolada com menores teores de MWCNT; (c) a distribuição do PPy e dos MWCNT no sistema ternário. No híbrido PVDF/PPy/MWCNT os MWCNT possuem um espaço reduzido para ocupar devido à presença do PPy (volume excluído) e, além disso, os MWCNT são localizados na interface entre o PPy e a matriz, formando pontes entre os bastonetes de PPy e diminuindo assim a fração de carga necessária para atingir a percolação elétrica, para ambas as cargas.

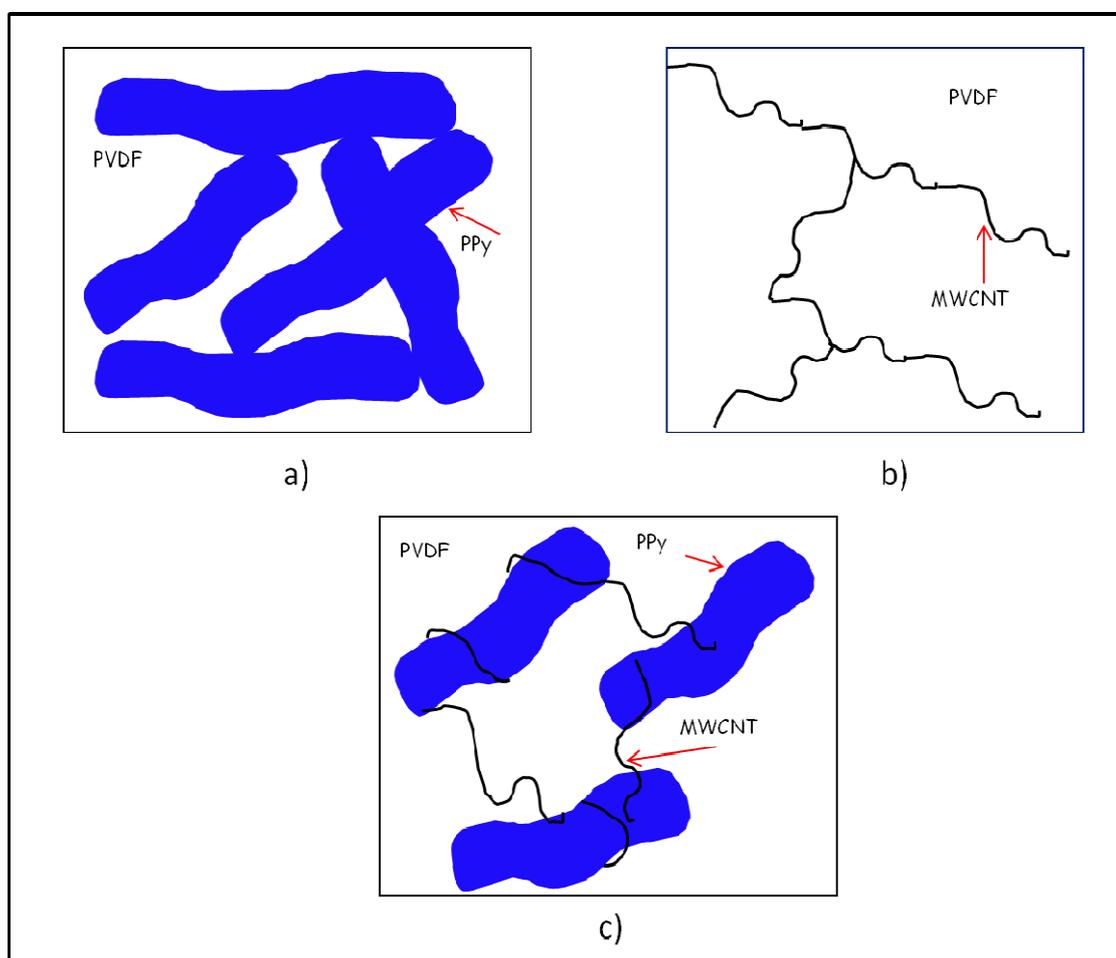


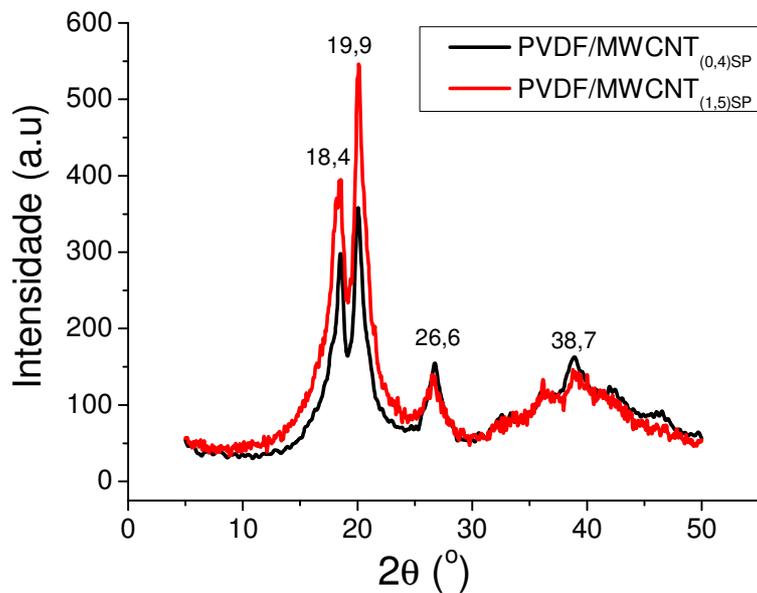
Figura 5.26: Esquema representativo da morfologia dos sistemas condutores: a) PVDF/PPy; b) PVDF/MWCNT; c) PVDF/PPy/MWCNT.

5.2.2 Caracterização dos Nanocompósitos Obtidos pelo Método de Solubilização e Precipitação

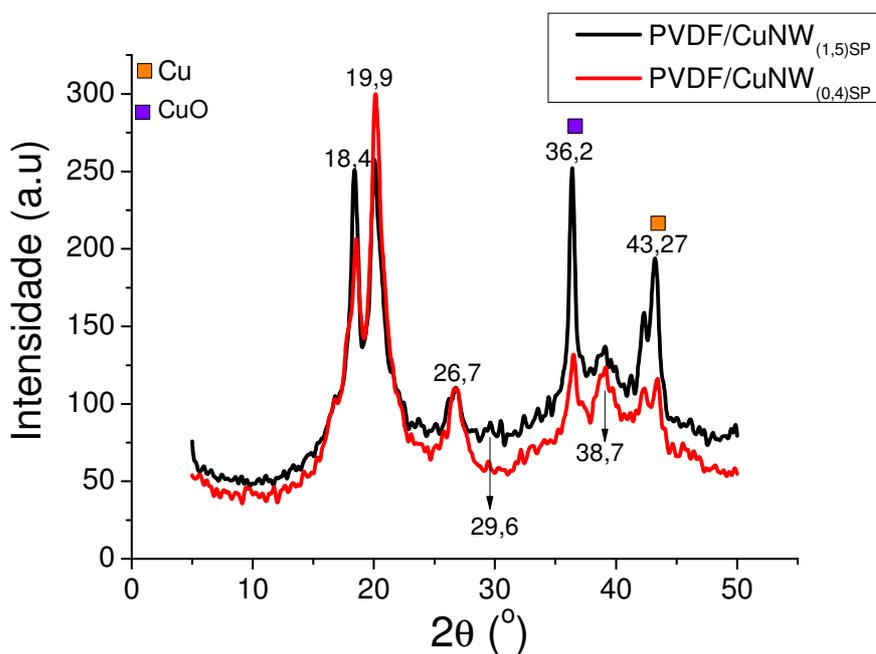
As caracterizações estrutural, térmica, morfológica, da condutividade elétrica DC e do comportamento dielétrico dos nanocompósitos de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW, obtidos a partir do método de solubilização e precipitação, são apresentadas a seguir. A caracterização dielétrica, obtendo a condutividade elétrica AC, as componentes real e imaginária da permissividade elétrica, ϵ' e ϵ'' , e o fator de dissipação, $\tan \delta$, foram realizadas para estes compósitos para esclarecer quais os fatores que levaram a condutividade elétrica, DC, nos nanocompósitos PVDF/CuNW, ser menor do que nos nanocompósitos PVDF/MWCNT. Inicialmente a expectativa era de um comportamento oposto, pois o cobre apresenta condutividade elétrica maior do que dos NTC. Os resultados são apresentados em função da concentração volumétrica de MWCNT e CuNW, para facilitar a comparação dos dados entre os dois tipos de nanocompósitos. O equivalente em massa foi apresentado na Tabela 4.3.

- *Caracterização Estrutural*

A Figura 5.27 apresenta os difratogramas de WAXD das misturas obtidas a partir do método de coagulação e precipitação. Para esta caracterização foram selecionadas as amostras: (a) PVDF/MWCNT_{(0,4)SP} e PVDF/MWCNT_{(1,5)SP}; (b) PVDF/CuNW_{(0,4)SP} e PVDF/CuNW_{(1,5)SP}. O difratograma de Raios X mostra que todas as misturas apresentaram picos de difração em $2\theta = 18,4^\circ$, $19,9^\circ$, $26,6^\circ$, e $38,7^\circ$, característicos da fase α do PVDF. Para os nanocompósitos com MWCNT os picos em $2\theta = 18,4^\circ$ e $19,9^\circ$ tornaram-se mais intensos com o aumento da fração de MWCNT de 0,4 para 1,5 %vol, mostrando que os MWCNT podem estar atuando como agente nucleante na matriz de PVDF [178]. As misturas PVDF/CuNW_{(0,4)SP} e PVDF/CuNW_{(1,5)SP} também apresentaram picos de difração em $2\theta = 36,2$ e $43,27$ que podem ser atribuídos ao cobre cristalino e ao óxido de cobre, respectivamente. Esta análise mostra que as CuNW estão parcialmente oxidadas.



(a)



(b)

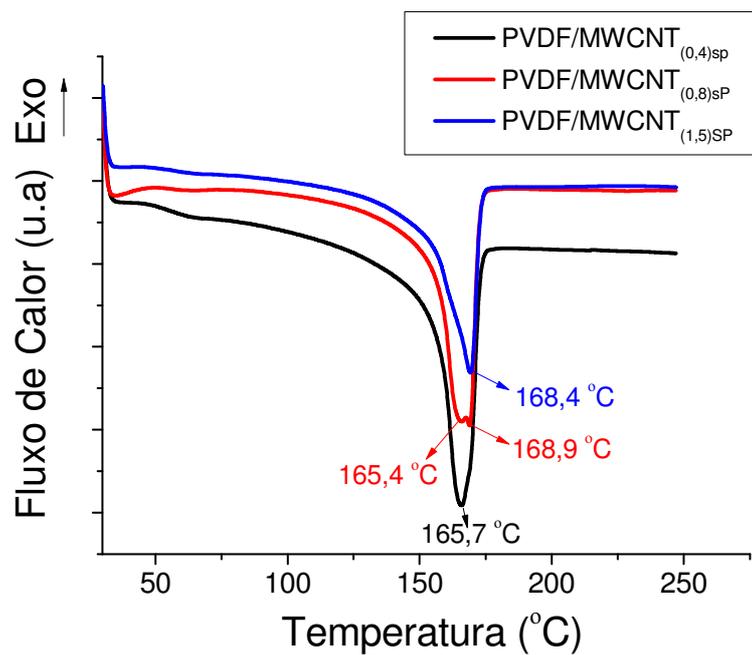
Figura 5.27: Difratoograma de raios-X das para as misturas: (a) PVDF/MWCNT_{(0,4)SP} e PVDF/MWCNT_{(1,5)SP}; (b) PVDF/CuNW_{(0,4)SP} e PVDF/CuNW_{(1,5)SP}. O símbolo laranja indica o pico de difração do cobre metálico e o roxo a difração dos óxidos de cobre (CuO).

- *Caracterização Térmica*

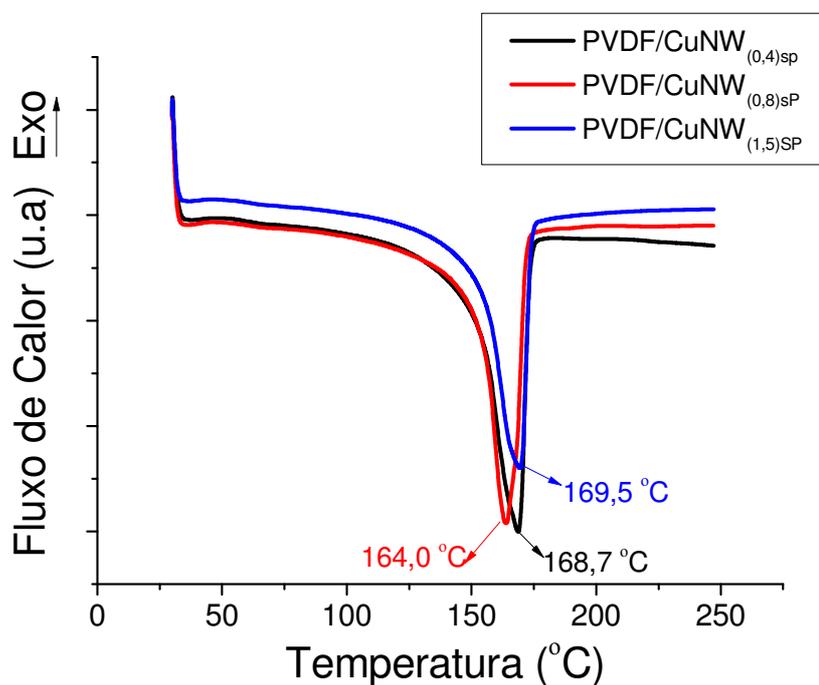
Os resultados para a avaliação do comportamento térmico dos nanocompósitos PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW, obtidos por DSC, são apresentados na Figura 5.28, e os e os valores da temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e porcentagem de cristalinidade (%C) são mostrados na Tabela 5.3.

As curvas de DSC relativas ao primeiro aquecimento das misturas mostram que para os nanocompósitos PVDF/MWCNT a temperatura de fusão (T_m) é deslocada para valores maiores com o aumento da quantidade de MWCNT. Com relação à cristalinidade, observa-se um aumento quando a quantidade de MWCNT é elevada de 0,4 %vol para 0,8 %vol, porém ocorre uma redução para a amostra carregada com 1,5 %vol de MWCNT. O aumento inicial da cristalinidade pode ser atribuído ao efeito nucleante dos MWCNT. Provavelmente, a melhor dispersão nos nanocompósitos com 0,4 e 0,8 %vol favorece o processo de cristalização, pela formação de uma maior quantidade de sítios (núcleos), quando comparado com sistemas mais aglomerados, aumentando a taxa de nucleação e, conseqüentemente, a cristalinidade [178].

Para os nanocompósitos PVDF/CuNW, a temperatura de fusão foi deslocada para valores maiores nas amostras com 0,4 %vol e 1,5 %vol; a cristalinidade das amostras aumentou com os carregamentos de 0,4 %vol e 0,8 %vol de CuNW, e foi ligeiramente reduzida na amostra carregada com 1,5 %vol. Estes resultados indicam que assim como os MWCNT, as CuNW também atuam como nucleante para o PVDF. Contudo a presença de aglomerados causa reduções na formação dos núcleos, resultando na redução da cristalinidade para amostras carregadas com elevado teor de nanocarga.



(a)



(b)

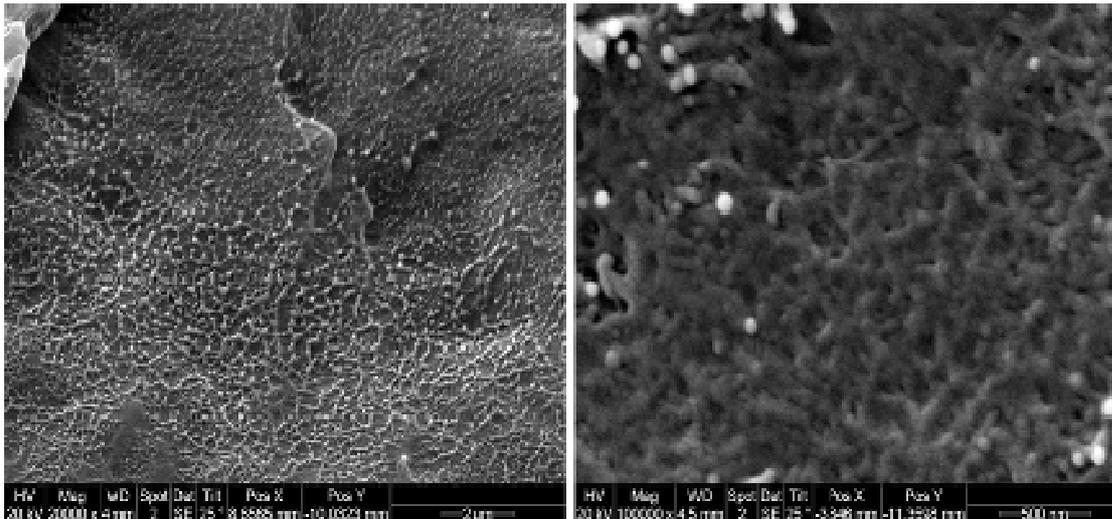
Figura 5.28: Curva de DSC durante aquecimento para os nanocompósitos (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.

Tabela 5.3 Valores de temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f), e porcentagem de cristalinidade (%C) dos nanocompósitos de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW .

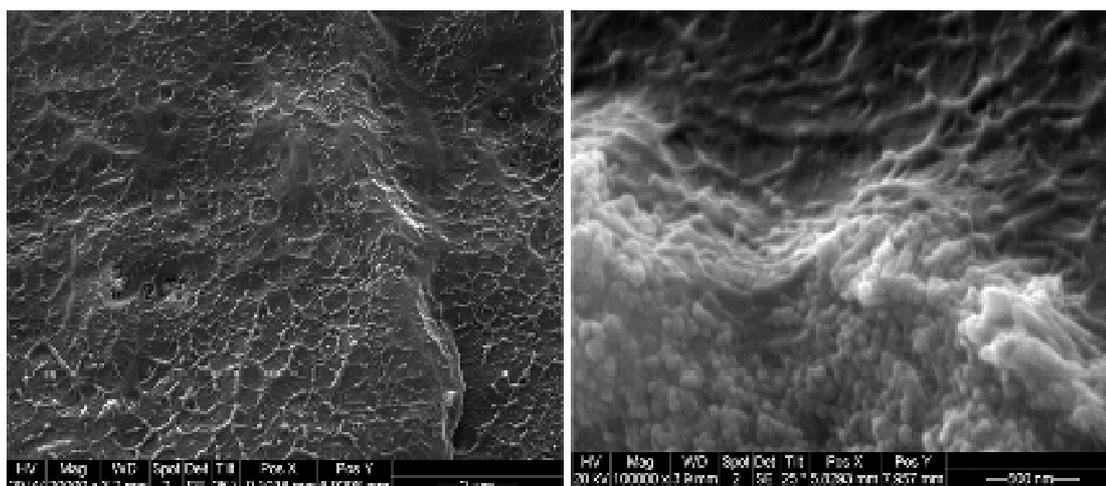
Amostra	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	%C
PVDF/MWCNT _{(0,4)SP}	165	52,4	50,0
PVDF/MWCNT _{(0,8)SP}	165/168	53,0	52,0
PVDF/MWCNT _{(1,5)SP}	169	48,9	48,0
PVDF/CuNW _{(0,4)SP}	168	52,4	51,7
PVDF/CuNW _{(0,8)SP}	164	53,1	53,0
PVDF/CuNW _{(1,5)SP}	169	49,1	51,0

- *Caracterização da Morfologia*

As Figuras 5.29 (a) e (b) mostram as micrografias obtidas por MEV para os nanocompósitos PVDF/MWCNT_{(1,5)SP} e PVDF/CuNW_{(1,5)SP}, respectivamente, e a Figura 5.30 apresenta as micrografias de MET para as mesmas amostras .

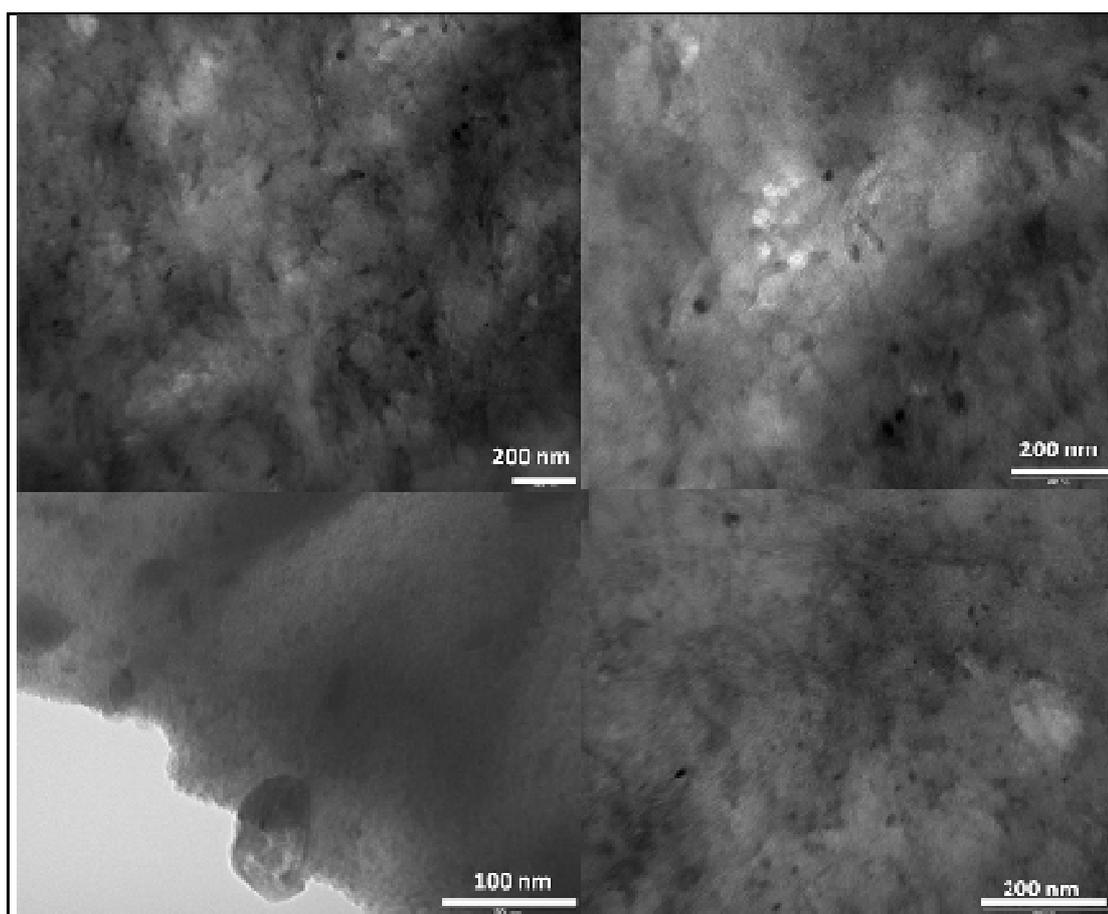


(a)

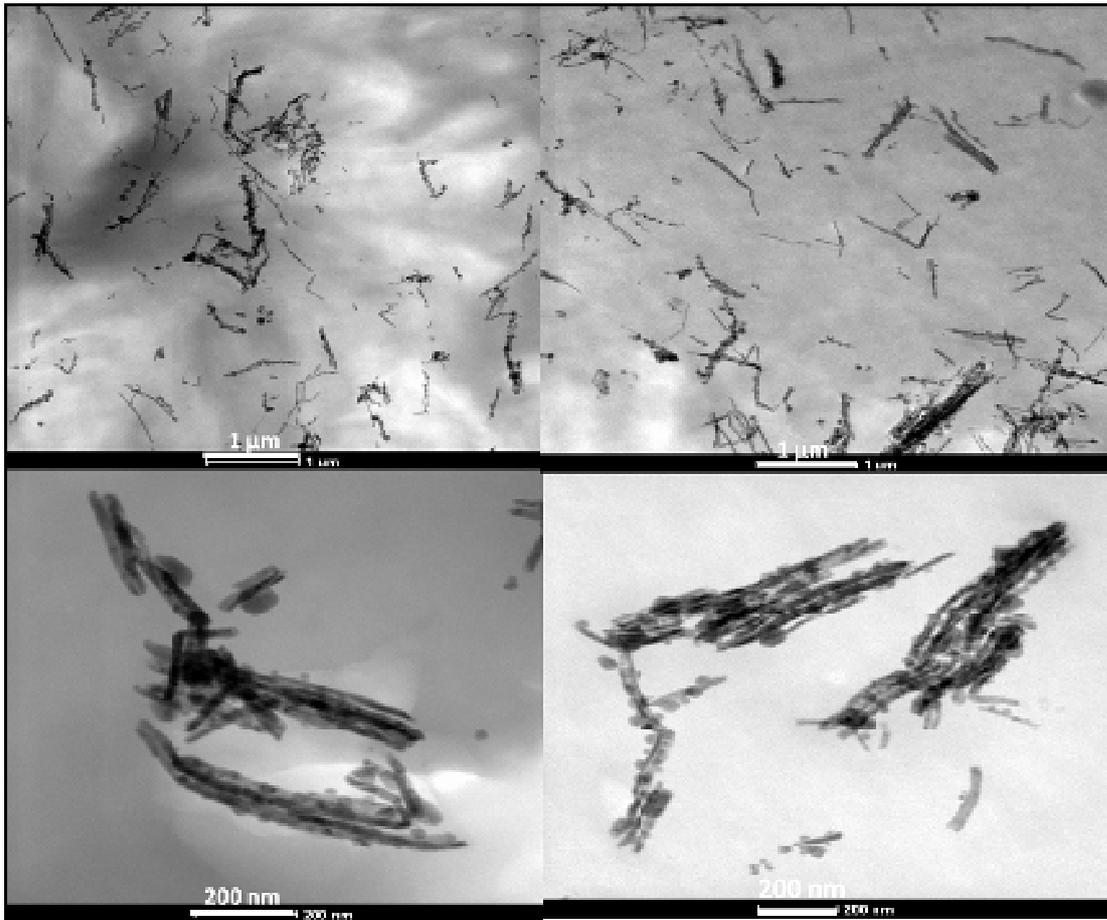


(b)

Figura 5.29: Micrografias de MEV para os nanocompósito: (a) PVDF/MWCNT_(1,5)SP e (b) PVDF/MWCNT_(1,5)SP.



(a)



(b)

Figura 5.30; Micrografias de MET para os nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT_{(1,5)SP} e (b) PVDF/CuNW_{(1,5)SP}.

As micrografias da Figura 5.29, a e b, mostram que para os dois sistemas, carregados com MWCNT e CuNW, as nanocargas formam estruturas diferenciadas, com segregação das mesmas formando estruturas ao redor do polímero. Esta formação deve ocorrer na etapa de precipitação, conforme foi proposto no esquema da Figura 4.7. A morfologia diferenciada é mostrada também nas imagens obtidas por MET (Figura 5.30); nos dois sistemas pode-se observar a segregação das nanocargas, formando estruturas quase circulares, preenchidas pelo polímero. Além disso, para o sistema PVDF/MWCNT nota-se uma boa distribuição dos MWCNT por toda a amostra, não sendo observados grandes aglomerados, resultado da etapa de dispersão em solução com ultrassom.

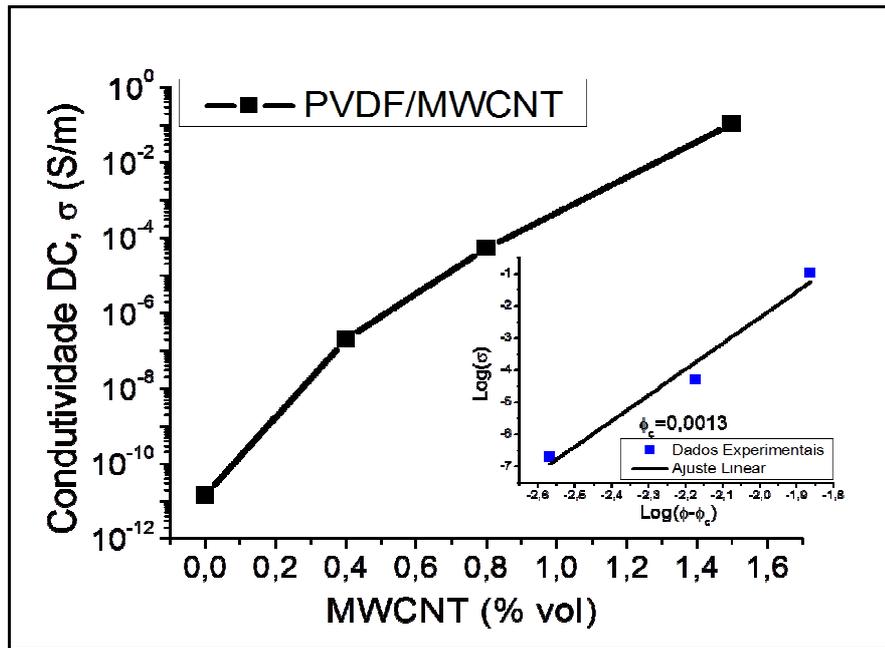
Para as amostras PVDF/CuNW foram observados aglomerados maiores, mas com boa distribuição da nanocarga através da matriz. Tais morfologias favorecem a formação da rede percolada com menores teores de nanocarga, conforme foi mostrado através dos resultados de condutividade elétrica, apresentados a seguir.

- *Caracterização das Propriedades Elétricas dos Nanocompósitos*

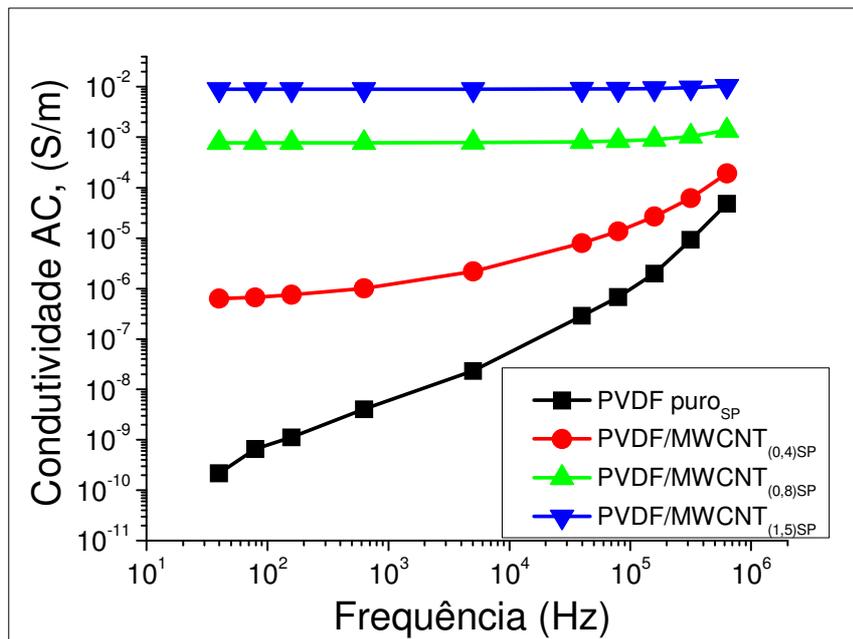
Os resultados e discussões para a condutividade elétrica DC, para a condutividade elétrica AC, partes real e imaginária da permissividade elétrica, ϵ' e ϵ'' , e fator de dissipação, $\tan \delta$, dos nanocompósitos PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW são apresentados a seguir. A Tabela 5.4 e as Figuras 5.31 e 5.32 comparam os valores de condutividade elétrica DC e AC, respectivamente, entre os sistemas com MWCNT e CuNW. São mostrados também os ajustes dos dados com a lei de potências para condutividade elétrica DC, ajustados com a equação 3.11.

Tabela 5.4: Composições estudadas, quantidade de carga calculada em %vol, condutividade elétrica DC e condutividade elétrica AC para a frequência de 20 Hz.

Material	Quantidade de carga (%vol)	Condutividade Volumétrica, DC (S/m)	Condutividade Volumétrica, AC (S/m) a 20 Hz
PVDF puro _{SP}	0	$1,4 \times 10^{-11} \pm 1,7 \times 10^{-12}$	$3,6 \times 10^{-10}$
PVDF/MWCNT _{(0,4)SP}	0,4	$2,0 \times 10^{-7} \pm 1,3 \times 10^{-7}$	$6,1 \times 10^{-7}$
PVDF/MWCNT _{(0,8)SP}	0,8	$5,3 \times 10^{-5} \pm 3,2 \times 10^{-5}$	$7,9 \times 10^{-4}$
PVDF/MWCNT _{(1,5)SP}	1,5	$1,1 \times 10^{-1} \pm 0,6 \times 10^{-1}$	$0,9 \times 10^{-2}$
PVDF/CuNW _{(0,4)SP}	0,4	$2,0 \times 10^{-8} \pm 1,4 \times 10^{-8}$	$9,8 \times 10^{-7}$
PVDF/CuNW _{(0,8)SP}	0,8	$4,9 \times 10^{-7} \pm 3,0 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-6}$
PVDF/CuNW _{(1,5)SP}	1,5	$2,2 \times 10^{-6} \pm 1,1 \times 10^{-6}$	$5,6 \times 10^{-6}$

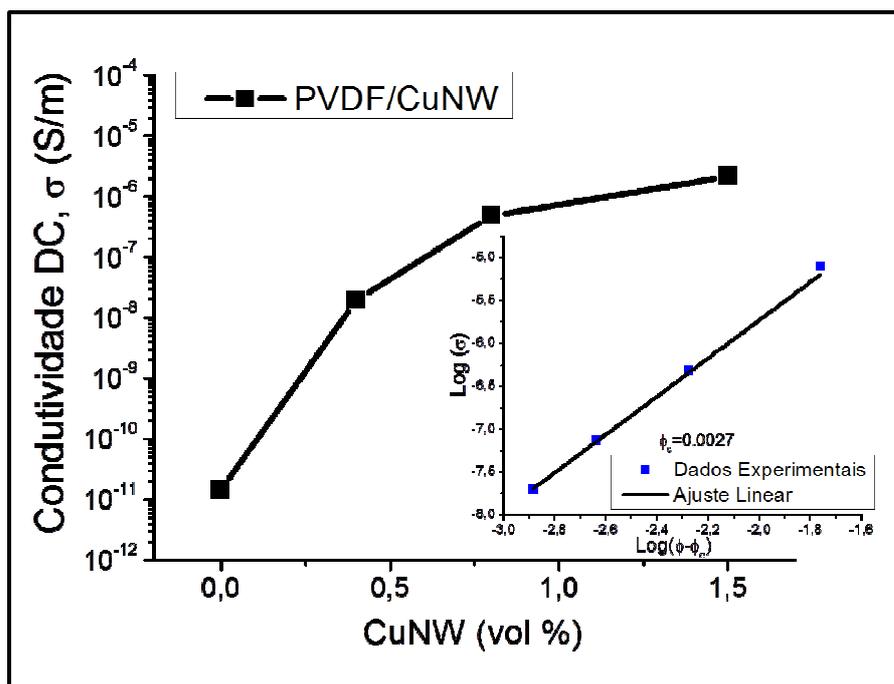


(a)

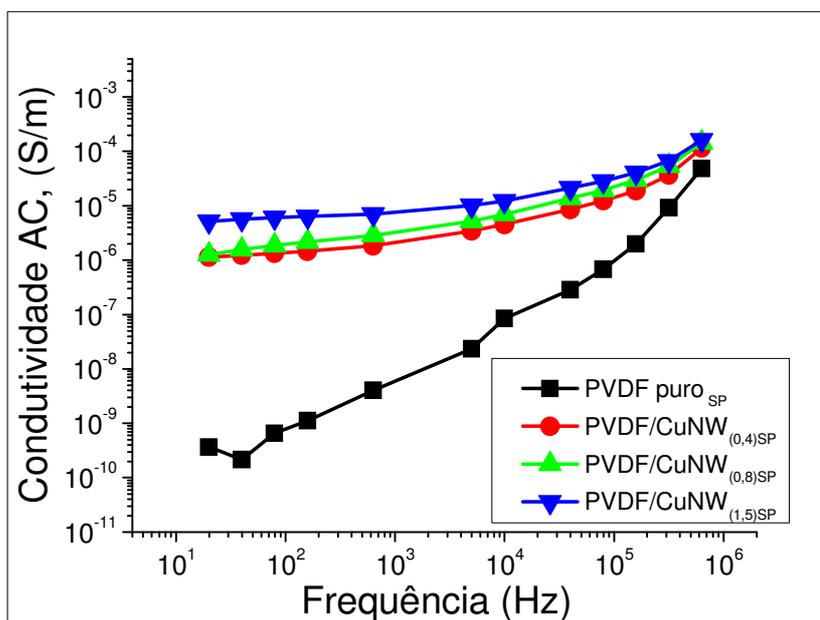


(b)

Figura 5.31: (a) Condutividade elétrica DC em função da concentração volumétrica de MWCNT e ajuste linear com a lei de potências para condutividade elétrica; (b) Condutividade elétrica AC em função da frequência para os nanocompósitos PVDF/MWCNT.



(a)



(b)

Figura 5.32: Condutividade elétrica DC em função da concentração volumétrica de CuNW e ajuste linear com a lei de potências para condutividade elétrica; (b) Condutividade elétrica AC em função da frequência para os nanocompósitos PVDF/CuNW.

Para o sistema PVDF/MWCNT a percolação elétrica foi atingida com aproximadamente 0,13 %vol de MWCNT, e a condutividade elétrica do nanocompósito foi aumentada de $1,4 \times 10^{-11}$ S/m para aproximadamente 10^{-7} S/m. O valor teórico de percolação estimado para os MWCNT Nanocyl foi ϕ_c de aproximadamente 0,3 %vol e o valor de percolação obtida para o nanocompósito PVDF/MWCNT preparado por mistura no estado fundido foi de aproximadamente 0,29 %vol. Portanto, a percolação elétrica para o nanocompósito obtido por solubilização e precipitação foi mais do que duas vezes menor do que a prevista para um sistema com cargas dispersas aleatoriamente, e do que o valor obtido experimentalmente para uma mistura no estado fundido. Este resultado deve-se ao estado diferenciado de dispersão e distribuição dos MWCNT, com segregação das nanocargas, somado a melhor dispersão dos MWCNT obtida em solução, com auxílio de ultrassom.

Para o sistema PVDF/CuNW a percolação elétrica foi atingida com aproximadamente 0,27 %vol de CuNW, maior do que para os MWCNT por apresentar menor razão de aspecto. Contudo é importante observar que mesmo com frações de nanocarga acima da percolação a condutividade elétrica obtida para este sistema foi bem inferior ao esperado, uma vez que o cobre é um material mais condutor do que os NTC. Para as concentrações de 0,4, 0,8 e 1,5 %vol os nanocompósitos PVDF/CuNW apresentam condutividade elétrica DC de $2,0 \times 10^{-8}$, $5,0 \times 10^{-7}$ e $2,1 \times 10^{-6}$ S/m, respectivamente, enquanto os nanocompósitos PVDF/MWCNT apresentam condutividade elétrica DC de $2,0 \times 10^{-7}$, $5,3 \times 10^{-5}$ and $1,0 \times 10^{-1}$ S/m, nas mesmas concentrações. Tal resultado pode ser explicado pela presença de uma camada de óxido (isolante) recobrando a superfície das CuNW, conforme ficou evidenciado nas análises por WAXD para esta nanocarga, Figura 5.2 e Figura 5.3.

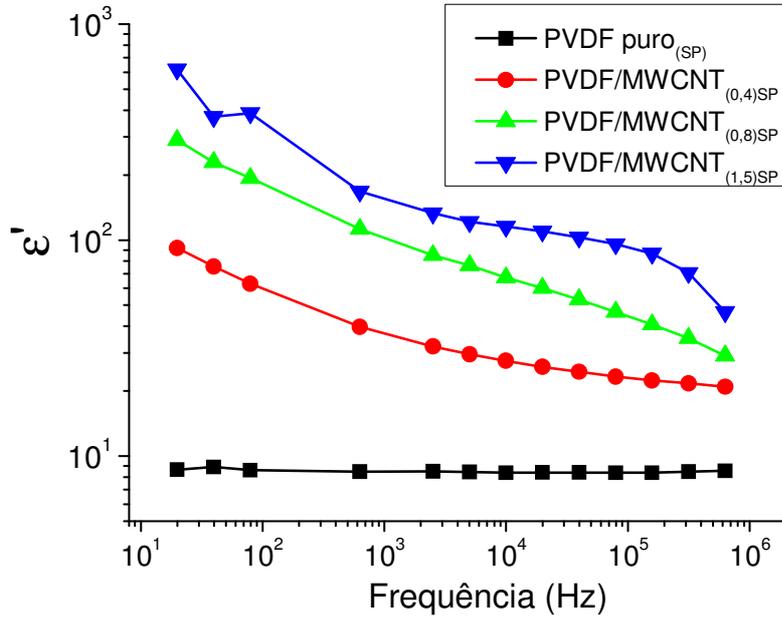
As análises da condutividade elétrica AC mostram [Figuras 5.31 e 5.32 (b)] que há uma forte dependência da condutividade elétrica AC com a frequência para o PVDF puro, comportamento já esperado (típico de um material isolante). Para os nanocompósitos PVDF/MWCNT à medida que a quantidade de carga é aumentada a condutividade AC passa a ser independente da frequência, indicando que a rede percolada foi formada por

completo. Foi verificado para os nanocompósitos estudados que há um aumento contínuo da condutividade elétrica com o aumento da fração de nanocarga, indicando que inicialmente tem-se a formação de poucos caminhos de condução, e a rede percolada pode ser considerada como incompleta. Com o aumento das frações de nanocarga caminhos adicionais são formados, até que todos os caminhos possíveis sejam formados e a rede percolada seja completada.

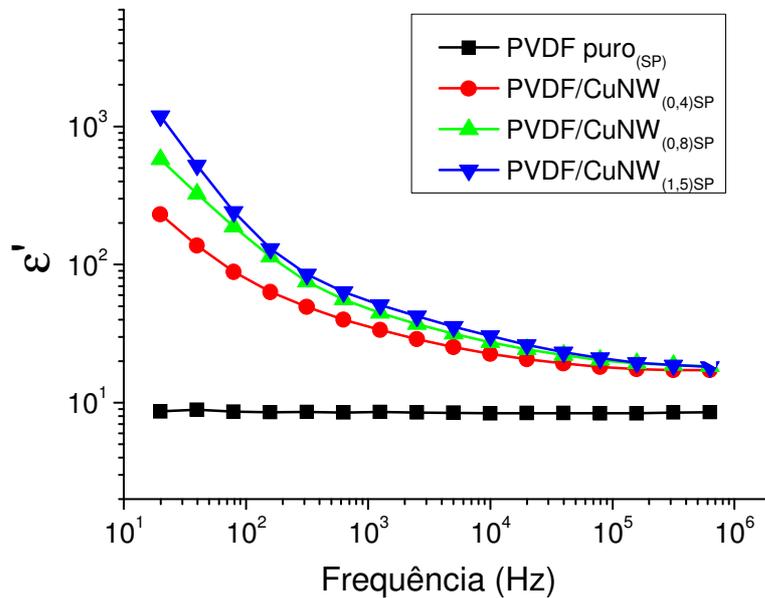
Na Tabela 5.5 tem-se a comparação entre os valores da componente real da permissividade elétrica, ϵ' , e do fator de dissipação, $\tan \delta$, para a frequência de 20 Hz, entre os nanocompósitos com MWCNT e CuNW. Nas Figuras 3.33 a 3.35 são mostrados os comportamentos de ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ com a frequência para os nanocompósitos PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW.

Tabela 5.5: Composições estudadas, com a quantidade de carga calculada em %vol, parte real da permissividade elétrica, ϵ' , e fator de dissipação, $\tan \delta$, para a frequência de 20 Hz.

Material	Quantidade de carga (%vol)	ϵ'	$\tan \delta$
PVDF puro _{SP}	0	8,84	0,034
PVDF/MWCNT _{(0,4)SP}	0,4	93,3	5,95
PVDF/MWCNT _{(0,8)SP}	0,8	289,7	$2,5 \times 10^3$
PVDF/MWCNT _{(1,5)SP}	1,5	616,9	$12,6 \times 10^3$
PVDF/CuNW _{(0,4)SP}	0,4	228,0	4,46
PVDF/CuNW _{(0,8)SP}	0,8	582,0	1,96
PVDF/CuNW _{(1,5)SP}	1,5	$1,18 \times 10^3$	3,88

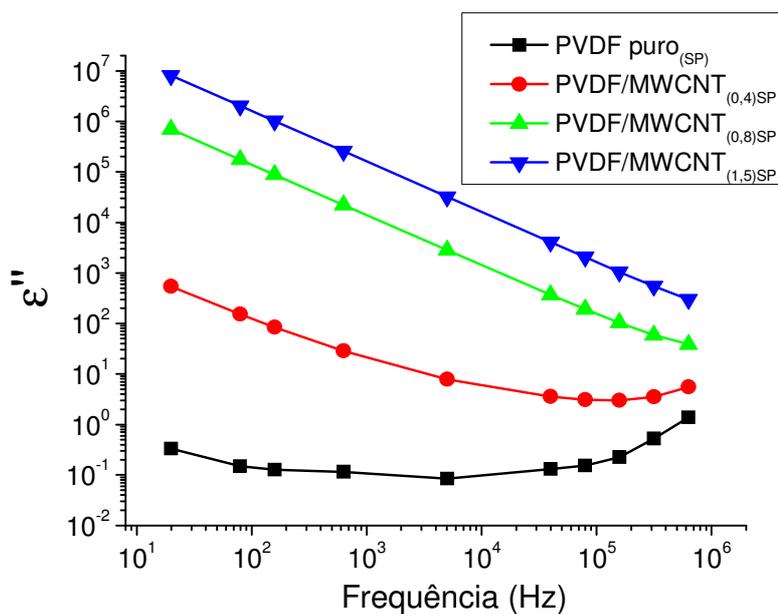


(a)

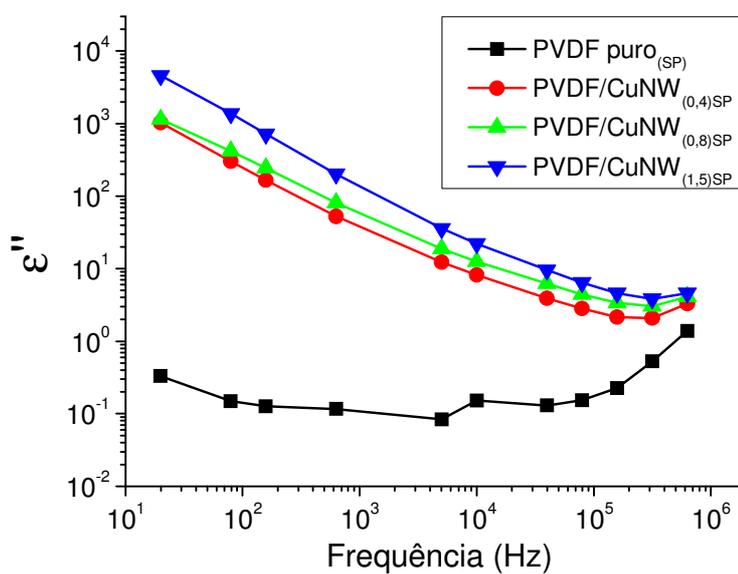


(b)

Figura 5.33: componente real da permissividade elétrica, ϵ' , em função da frequência para os nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.

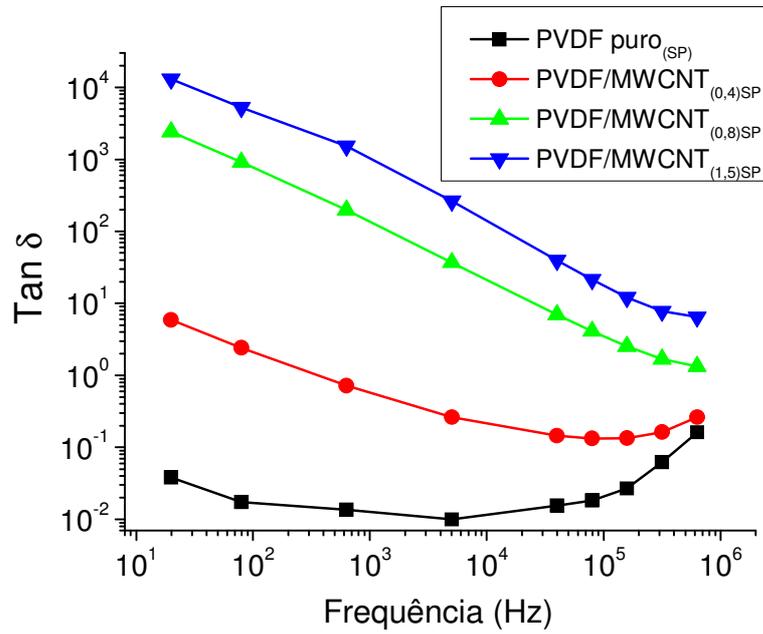


(a)

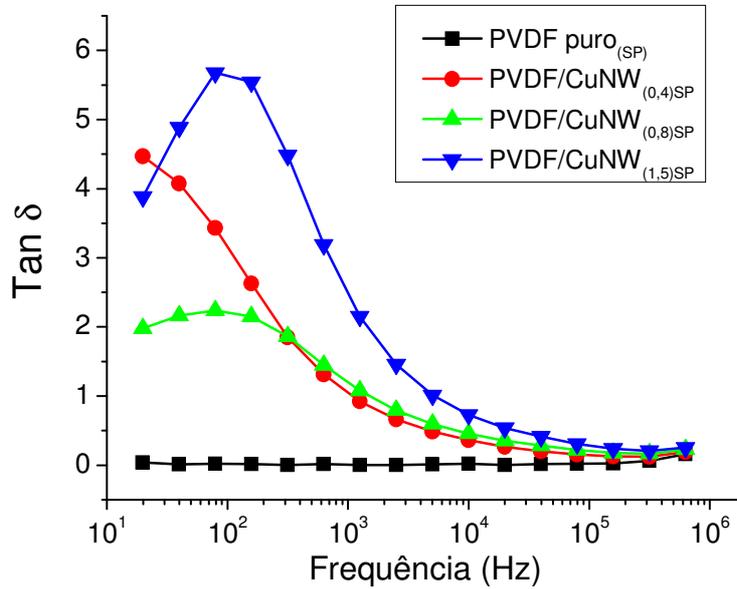


(b)

Figura 5.34: Componente imaginária da permissividade elétrica, ϵ'' , em função da frequência para os nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.



(a)



(b)

Figura 5.35: Fator de dissipação elétrica, $\tan \delta$, em função da frequência para os nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.

Conforme discutido na seção 3.1.2, a capacidade de armazenamento de cargas de um material é atribuída a sua polarização, isto é, a separação e alinhamento de cargas elétricas com a aplicação de um campo elétrico externo, e que resulta em um aumento da sua capacitância. A polarização total corresponde a soma das polarizações eletrônica, iônica, molecular (ou por orientação de dipolos) e interfacial (ou por cargas espaciais) que podem ocorrer no material. Em sistemas heterogêneos, como os nanocompósitos condutores de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW, a contribuição da polarização interfacial pode ser várias ordens de magnitude maior do que as demais contribuições [1,5]. Nas frações de nanocarga próximas à da percolação elétrica, tem-se a formação de um elevado número de mini-capacitores no interior do material, ou seja, um grande número de nanocargas separadas por uma camada fina de material dielétrico (polímero), responsáveis por um aumento em várias ordens de grandeza da parte real da permissividade elétrica do material [179-182]; o valor de ϵ' pode ser de até três ou quatro ordens de grandeza maior do que para o polímero puro. Contudo, o aumento no fator de dissipação elétrica é de difícil controle, pois ao trabalhar com frações de carga muito próximas à da percolação elétrica, os caminhos de condução podem ser facilmente formados e, neste caso, o fator de dissipação elétrica também aumenta em várias ordens de grandeza, devido a perdas de energia associadas à condutividade elétrica DC (perdas ôhmicas) [180, 182]. Neste caso, o material deixa de ser útil em aplicações para armazenamento de energia.

Atualmente, vários pesquisadores têm investigado formas de controlar as perdas dielétricas em nanocompósitos carregados com cargas condutoras, devido ao seu grande potencial para aplicação em dispositivos para armazenamento de energia. Dentre as estratégias mais utilizadas para prevenir o contato direto entre nanocargas condutoras (condutividade DC), está o recobrimento das nanocargas com material isolante, a introdução de camadas (outros materiais) entre as nanocargas ou o uso de partículas metálicas com superfície oxidada [183-185]. Neste contexto, os nanocompósitos de

PVDF/CuNW obtidos a partir do método de solubilização e precipitação mostraram grande potencial para aplicação nestes tipos de dispositivos.

Comparando os dois sistemas estudados, conclui-se que os nanocompósitos PVDF/CuNW apresentaram maior permissividade elétrica que os nanocompósitos PVDF/MWCNT, combinados com os baixos valores para o fator de dissipação elétrica. A Tabela 5.5 apresenta os valores de ϵ' e de $\tan \delta$ para os dois sistemas a 20 Hz. Para as concentrações de 0,4, 0,8 e 1,5 %vol os nanocompósitos PVDF/CuNW apresentaram ϵ' igual a 228, 582 e $1,18 \times 10^3$, respectivamente, enquanto o valor de $\tan \delta$ para estas concentrações foi de 4,46, 1,96 e 3,88, respectivamente. Já os nanocompósitos PVDF/MWCNT com 0,4, 0,8 e 1,5 %vol apresentaram ϵ' igual a 93,3, 289,7 e 616,9 e $\tan \delta$ igual a 5,95, $2,5 \times 10^3$ e $12,6 \times 10^3$, respectivamente.

Para os dois nanocompósitos, à baixas frequências, a elevada permissividade elétrica observada pode ser atribuída ao grande número de interfaces polímero/nanocarga, responsáveis pela polarização interfacial. Porém, ϵ' diminui com a frequência, pois este tipo de polarização possui um tempo médio de relaxação bastante longo, e as cargas não são capazes de acompanhar a inversão do campo elétrico AC à elevadas frequências (Figura 5.33). Os nanocompósitos PVDF/CuNW apresentaram permissividade elétrica mais elevada do que os PVDF/MWCNT, pois o cobre é um material mais condutor do que os MWCNTs e, portanto, há um maior número de portadores de carga participando da polarização interfacial nestes nanocompósitos. Por apresentar menor razão de aspecto (L/D) que os MWCNT, os nanocompósitos com CuNW também dispõem de um maior número de interfaces, contribuindo para o aumento de ϵ' .

O fator de dissipação elétrica, $\tan \delta$, nada mais é do que a relação entre a energia dissipada e a armazenada no sistema; o elevado valor de perdas dielétricas observado para o nanocompósito PVDF/MWCNT está associado a condutividade DC deste material. Devido a formação da rede percolada, o livre caminho médio dos elétrons para movimentar-se na direção do campo elétrico aumenta substancialmente e, conseqüentemente, há uma maior dissipação de energia devido a perdas ôhmicas [182]. Com relação ao nanocompósito

PVDF/CuNW, o valor de $\tan \delta$ é menor que 5 para todas as composições estudadas. O baixo índice de perdas dielétricas pode ser explicado pela presença de uma camada de óxido (isolante) na superfície das CuNW, que funcionou como barreira, evitando o contato direto entre as nanocargas. Assim a oxidação das CuNW, que normalmente é vista como prejudicial, pois reduz drasticamente a condutividade do material, foi neste caso benéfica, possibilitando o desenvolvimento de nanocompósitos para aplicação em dispositivos para armazenamento de energia. A Figura 5.36 ilustra o papel da camada de óxido, bloqueando as cargas elétricas no interior das interfaces das CuNW. Supõe-se que a superfície das CuNW seja coberta por uma fina camada de óxido isolante, que dificulta a condução dos portadores de carga entre elas.

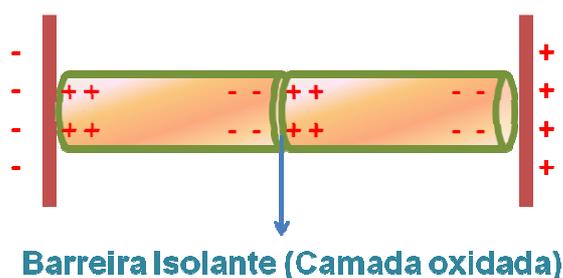


Figura 5.36: Esquema representativo das CuNW, mostrando como as cargas elétricas são bloqueadas no interior das interfaces pela camada de óxido (isolante).

5.3 Sistemas Nanoestruturados Baseados em Mantas de Nanofibras Condutoras

Nesta seção são apresentados os resultados e discussões referentes a obtenção e caracterização das mantas de nanofibras de blendas com polímeros condutores e de nanofibras de nanocompósitos. Foram produzidas mantas de nanofibras não tecidas, a partir da PA6, da blenda PA6/PAni e dos nanocompósitos PA6/MWCNT, PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW. Depois de medir a condutividade elétrica das mantas eletrofiadas e verificar que por medidas superficiais com sistema de 4 pontas as mesmas se mostravam

isolantes, foi realizada a modificação da superfície das nanofibras, obtendo estruturas condutoras. Todos os processos envolvidos e os resultados obtidos são discutidos a seguir.

5.3.1 Caracterização das nanofibras da Blenda PA6/PAni

Os resultados da caracterização morfológica, estrutural, do comportamento térmico, das propriedades elétricas e da variação de cor com o pH (dopagem e desdopagem da PAni) das mantas eletrofiadas da blenda PA6/PAni-TSA, assim como a determinação das condições ótimas para obtenção de mantas com fibras homogêneas, são apresentados a seguir.

- *Caracterização Morfológica*

A Tabela 5.6 apresenta a razão PA6/PAni, a tensão e concentrações das soluções utilizadas para a eletrofição das mantas e o diâmetro médio das nanofibras obtidas. A velocidade do coletor foi de 2000 rpm.

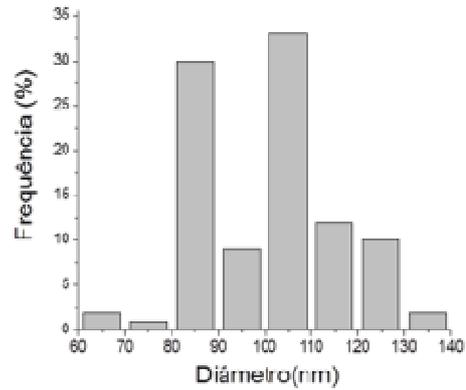
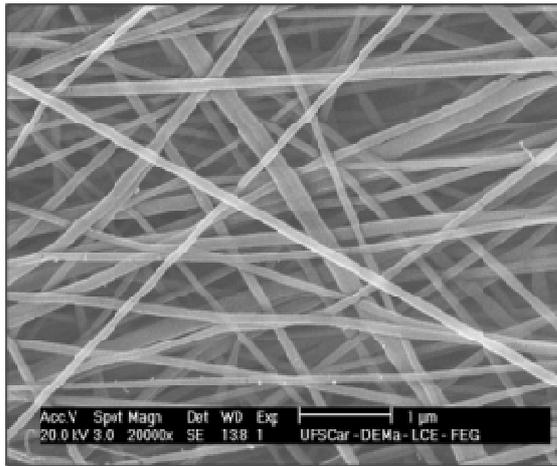
Tabela 5.6: Concentração das soluções empregadas na eletrofição da blenda PA6/PAni, razão de PA6/PAni na blenda, voltagem aplicada e diâmetro médio das nanofibras.

Amostras	Concentração: PA6/PAni-TSA (g/ml)	Razão PA6/PAni-TSA (m/m)	Voltagem (kV)	Diâmetro médio das nanofibras (nm)
PA6/PAni _(A) ELF	0,14	(100/0)	25	100.3 ± 14.4
PA6/PAni _(B) ELF	0,14	(100/0)	30	90.8 ± 13.6
PA6/PAni _(C) ELF	0,10	(96,5/3,5)	30	49.9 ± 11.6
PA6/PAni _(D) ELF	0,11	(93/7)	30	68.3 ± 11.3
PA6/PAni _(E) ELF	0,12	(86/14)	30	101.2 ± 12.3
PA6/PAni _(F) ELF	0,12	(86/14)	15	133.7 ± 28.4
PA6/PAni _(G) ELF	0,12	(86/14)	20	105.5 ± 18.8
PA6/PAni _(H) ELF	0,12	(86/14)	25	121.6 ± 20.6
*PA6/PAni _(Filme)	0,12	(86/14)	-	-

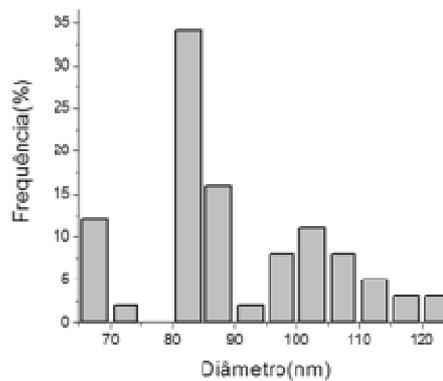
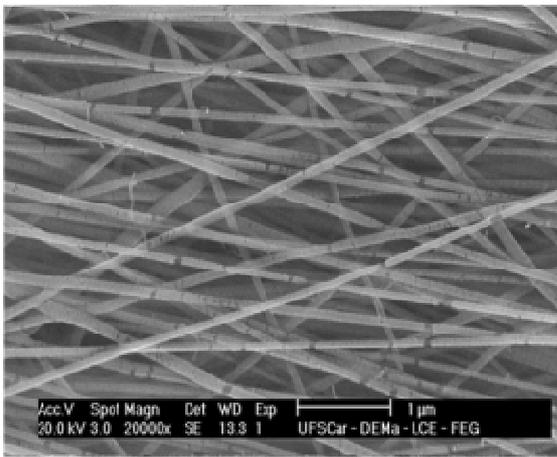
*Filme preparado por casting: Seco a temperatura ambiente (~23°C) por 24 horas.

A Figura 5.37 (a) e (b) apresenta as micrografias obtidas por MEV e respectivas distribuições de diâmetros para as mantas de nanofibras de PA6 das amostras PA6/PAni_{(A)ELF} e PA6/PAni_{(B)ELF}, respectivamente. A PA6 foi eletrofiada com sucesso a partir da mistura de solventes ácido fórmico/HIFP, na proporção (67:33 v/v). Esta mistura de solventes foi selecionada porque o HIFP é um solvente comum para os polímeros PAni e PA6; a opção pela mistura de solventes teve como objetivo minimizar ao máximo a quantidade de HIFP na formulação, pois este é um solvente com elevado custo, altamente tóxico, e com baixa temperatura de ebulição (55 °C).

As nanofibras de PA6 (Figura 5.37) estão relativamente orientadas ao longo da direção do coletor e não foi observada a presença de defeitos (gotas); o aumento da voltagem aplicada de 25 para 30 kV resultou na diminuição do diâmetro médio e na dispersão da distribuição de diâmetros das nanofibras. A variação da tensão pode resultar em aumento ou diminuição do diâmetro das nanofibras eletrofiadas; pode ocorrer, por exemplo, um aumento do diâmetro até uma tensão crítica e, após este valor, o diâmetro médio das nanofibras eletrofiadas pode sofrer diminuição [186, 187]. O aumento do diâmetro das nanofibras com o aumento tensão elétrica aplicada é resultado do aumento da vazão da solução como resposta ao aumento da força eletrostática. Por outro lado, quando o jato é ejetado mais rapidamente da seringa, este é submetido a maiores forças alongacionais, resultando em menores diâmetros para as fibras. Estes dois fatores competem determinando o diâmetro das nanofibras. No caso das amostras PA6/PAni_{(A)ELF} e PA6/PAni_{(B)ELF}, as elevadas forças alongacionais foram responsáveis pela diminuição do diâmetro médio das nanofibras quando a tensão foi elevada de 25 para 30 kV.



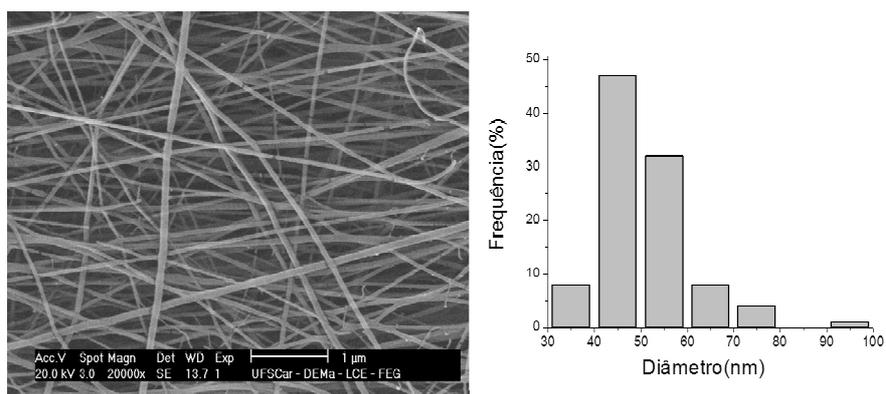
(a)



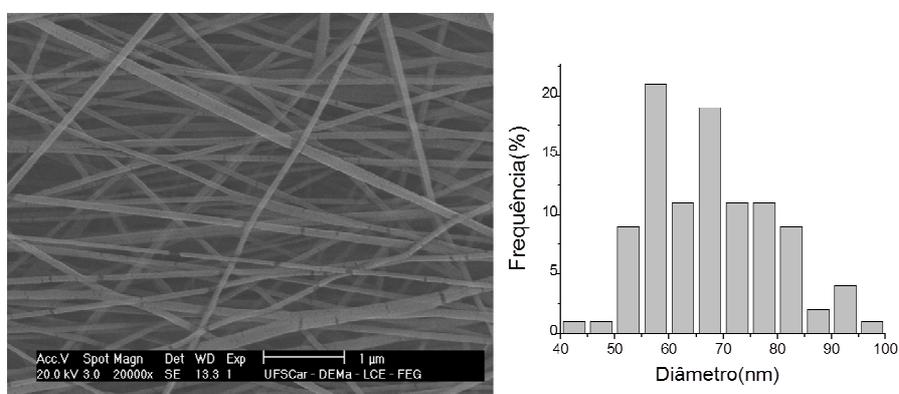
(b)

Figura 5.37: Micrografias obtidas por MEV e distribuição de diâmetros para as mantas eletrofiadas com 25 e 30 kV, respectivamente : (a) PA6/PAni_(A)ELF; (b) PA6/PAni_(B)ELF.

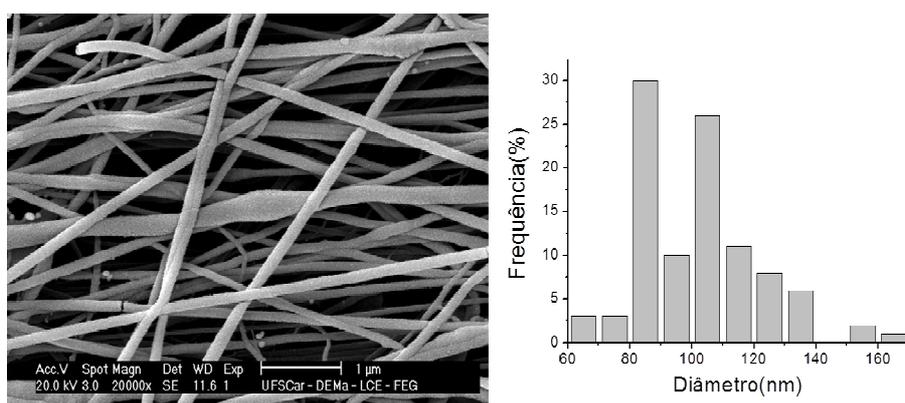
As micrografias de MEV das Figuras 5.38 (a), (b) e (c) mostram as morfologias e respectiva distribuição de diâmetros para as blendas eletrofiadas com distintas concentrações PA6/PAni_(C)ELF, PA6/PAni_(D)ELF e PA6/PAni_(E)ELF, respectivamente. Nestas amostras a quantidade de PAni na blenda foi aumentada progressivamente de 3,5% até 14%*m* e a tensão aplicada foi fixada em 30 kV.



(a)



(b)



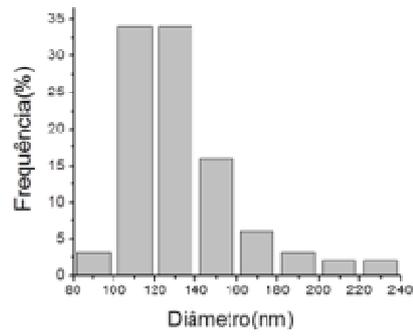
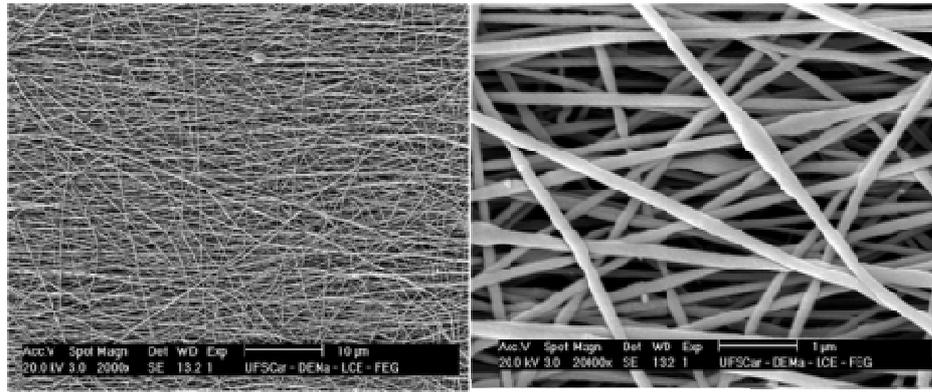
(c)

Figura 5.38: Micrografias obtidas por MEV e distribuição de diâmetros para as mantas eletrofiadas variando a quantidade de PANi na blenda. As amostras (a) PA6/PAni_(c)ELF, (b) PA6/PAni_(d)ELF, (c) PA6/PAni_(e)ELF têm 3,5, 7 e 14% de PANi, respectivamente.

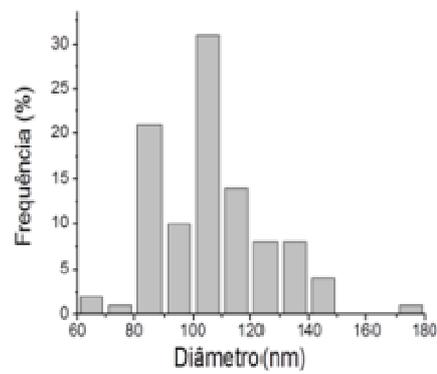
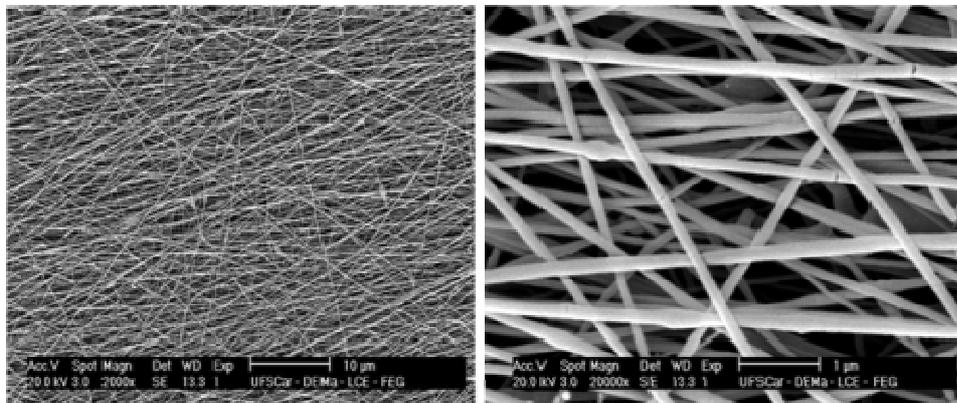
Com o aumento da fração de PANi na blenda verificou-se um aumento no diâmetro médio das nanofibras, de 50 até 101 nm, e também um alargamento da dispersão da distribuição de diâmetros das nanofibras. O aumento no diâmetro das nanofibras pode estar associado ao aumento da concentração da solução e, por consequência, da viscosidade da mesma; com isso tem-se um aumento da resistência ao fluxo durante o processo, levando ao aumento do diâmetro das nanofibras.

Na Figura 5.38 (a) e nas Figuras 5.39 (a) a (c) são apresentadas as micrografias de MEV das mantas eletrofiadas com 14%*m* de PANi na blenda, para as quais foi variada a tensão aplicada desde 15 kV até 25 kV. Com o aumento da tensão elétrica aplicada o diâmetro médio das nanofibras foi reduzido de 133,7 para 101,2 nm (Tabela 5.6); esta redução pode ser atribuída ao aumento das forças alongacionais envolvidas no processo. Por outro lado, foi observado um aumento do número de fibras com diâmetro variável à medida que a tensão foi aumentada; este resultado deve estar relacionado à instabilidade do jato sob altas tensões elétricas e/ou com a aceleração do jato, de tal maneira que as fibras não têm tempo suficiente para se alongar quando a velocidade do jato aumenta e a solução é removida mais rapidamente da agulha.

Apesar das amostras PA6/PAni_(F)ELF e PA6/PAni_(G)ELF produzirem mantas formadas por fibras mais uniformes e com menor número de defeitos, comparadas com a amostra PA6/PAni_(E)ELF e PA6/PAni_(H)ELF, foi observado que mesmo para um longo tempo de coleta das mantas (~ 2h), elas eram muito finas e de difícil manipulação. As condições E e H foram as que combinaram maior teor de PANi, menor número de defeitos (gotas) e produção de mantas mais densas, devido ao maior fluxo de massa de polímero em consequência da maior vazão da solução que ocorre com o aumento das forças eletrostáticas. Portanto, estas amostras foram consideradas como as de condição ótima para a blenda PA6/PAni. É importante observar também que nenhuma das mantas de nanofibras eletrofiadas da blenda PA6/PAni apresentou separação de fase visível entre os polímeros pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, nas condições utilizadas.



(a)



(b)

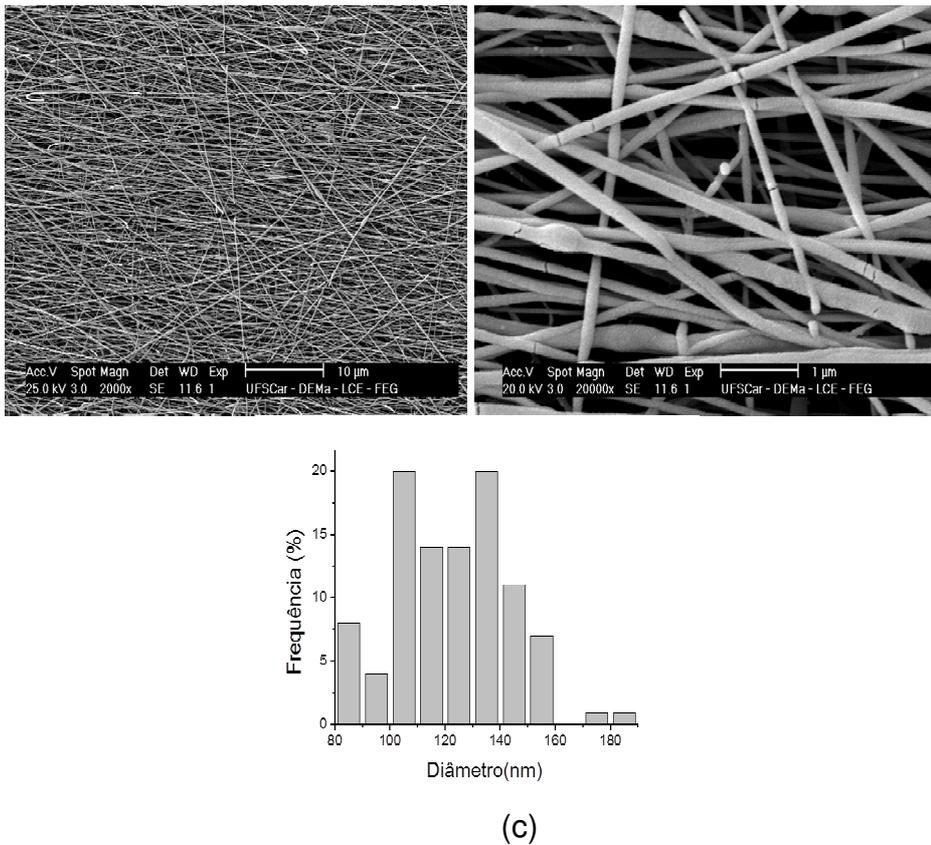
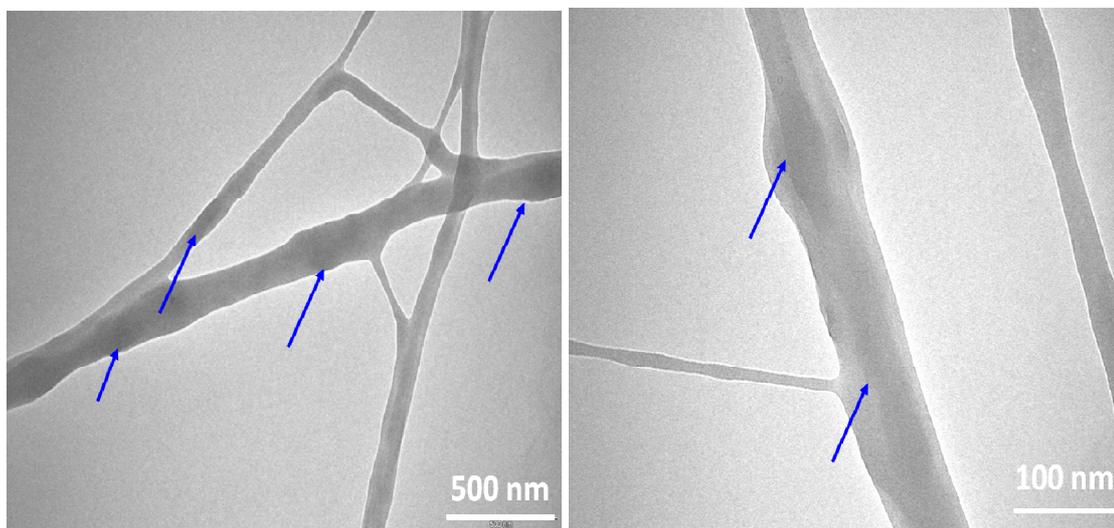


Figura 5.39: Micrografias obtidas por MEV e distribuição de diâmetros para as mantas eletrofiadas com 14% de PANi na blenda. A tensão aplicada foi de 15, 20 e 25 kV para as amostras (a) PA6/PAni_(F)ELF, (b) PA6/PAni_(G)ELF, (c) PA6/PAni_(H)ELF, respectivamente.

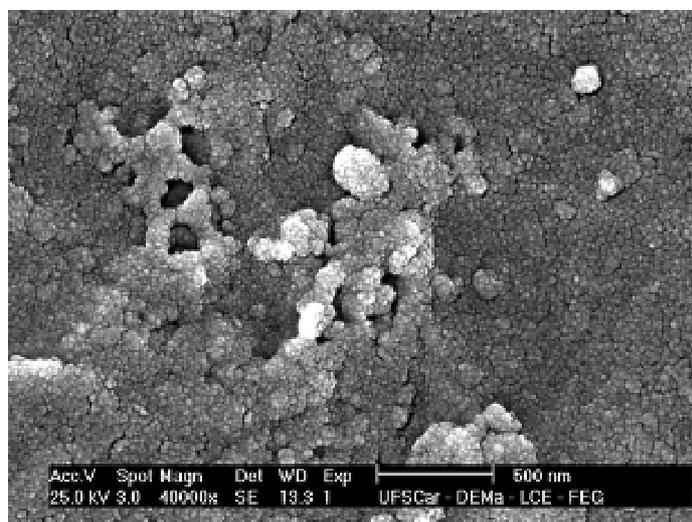
Na Figura 5.40 (a) são apresentadas micrografias obtidas por MET para a amostra PA6/PAni_(H)ELF, e na Figura 5.40 (b) é apresentada a micrografia obtida por MEV para o filme por *casting* da blenda PA6/PAni-TSA. A solução utilizada para a produção do filme por *casting* foi a mesma utilizada para a produção da condição H.

Na análise por MEV do filme obtido por *casting* não foi possível observar separação de fase visível entre a PA6 e a PANi. Já com a análise obtida por MET para a manta de nanofibra PA6/PAni_(H)ELF é possível observar regiões mais escuras dentro das nanofibras, que podem ser atribuídas a fase de PANi.

Pode-se notar ainda que a PANi está bem distribuída ao longo das nanofibras. Algumas das regiões com concentração de PANi são indicadas pelas setas em azul na Figura 5.40 (a).



(a)



(b)

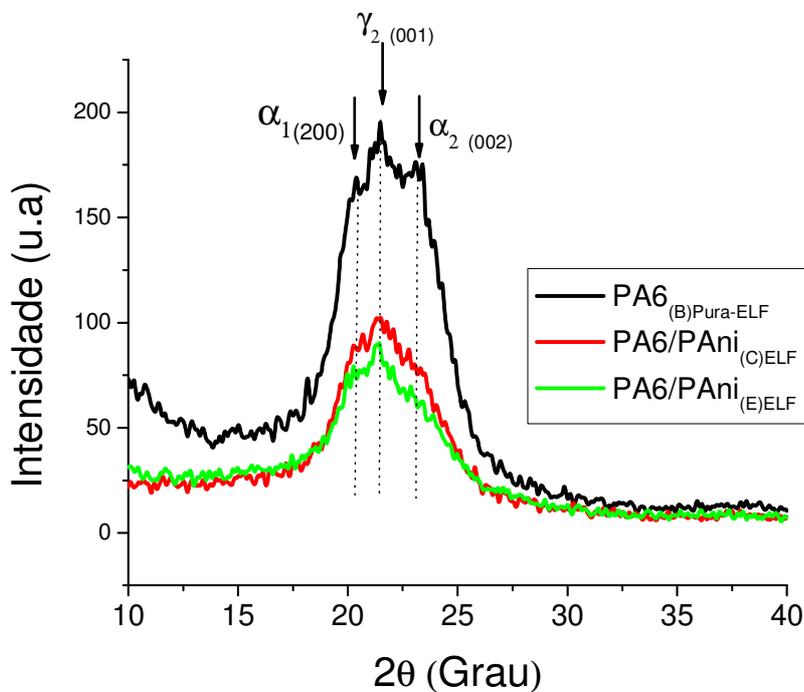
Figura 5.40: (a) Micrografias obtidas por MET a amostra PA6/PAni_{(H)ELF} e (b) Micrografias obtidas por MEV para o filme preparado por *casting* PA6 /PAni.

A utilização de um polímero isolante que forme fibras com facilidade, como a PA6, mostrou-se uma excelente opção para a preparação de mantas eletrofiadas de blendas com polímeros condutores pouco solúveis e de cadeias

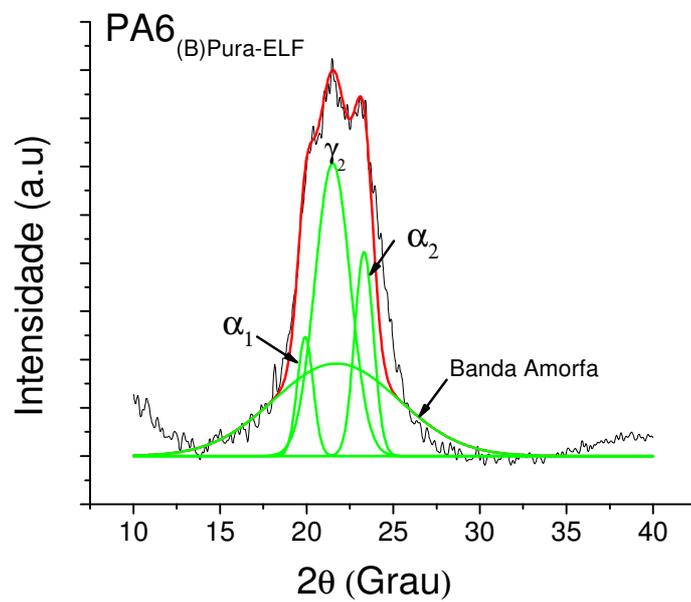
rígidas, como é o caso da PANi. Utilizando um polímero isolante de cadeia longa e flexível foi possível criar uma rede física, entre os domínios isolados formados pelas cadeias da PANi em solução, obtendo assim um emaranhamento entre as cadeias dos polímeros na solução e aumentando a força viscoelástica necessária para superar a tensão superficial e formar fibras.

- *Caracterização Estrutural*

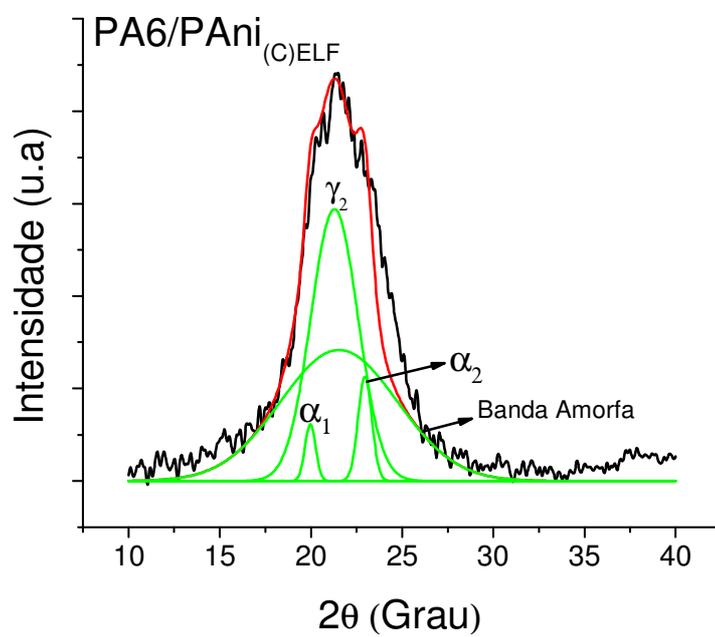
A caracterização estrutural das mantas eletrofiadas foi realizada por WAXD. Para diferenciar as fases estruturais da PA6 foi realizada a deconvolução dos picos utilizando o software Origin 7.5, da OriginLab. A comparação da estrutura cristalina entre as amostras PA6/PAni_(B)ELF, PA6/PAni_(C)ELF e PA6/PAni_(E)ELF é apresentada Figura 5.41 (a) e as deconvoluções dos picos para estas amostras são mostrados nas Figuras 5.41 (b) a (d). A deconvolução foi utilizada como uma análise qualitativa, verificando qual a influência da adição da PANi na formação dos cristais γ e α da PA6.



(a)



(b)



(c)

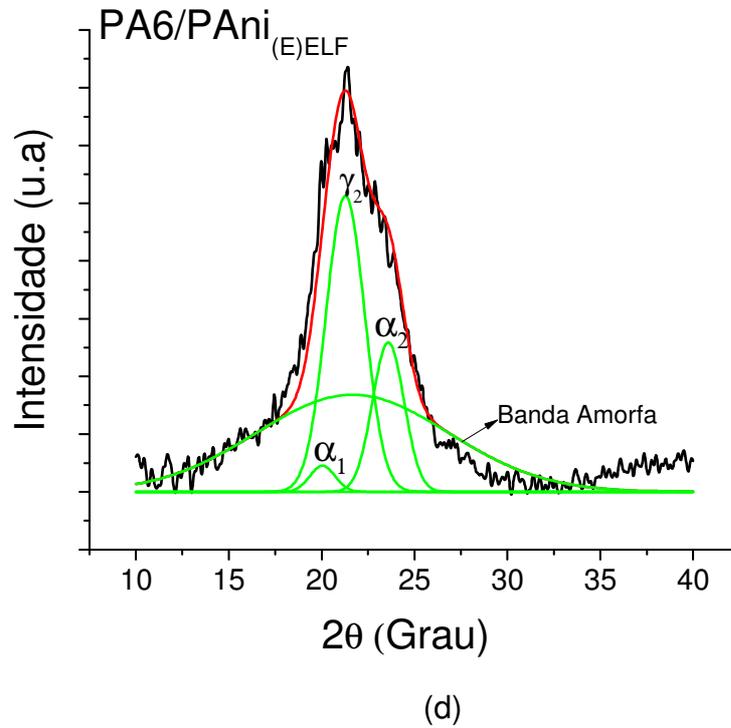


Figura 5.41: Difractogramas de raios-X : (a) Comparando a estrutura cristalina das amostras PA6/PAni_(B)ELF, PA6/PAni_(C)ELF e PA6/PAni_(E)ELF e deconvoluções dos picos cristalinos para estas amostras (b), (c) e (d), respectivamente.

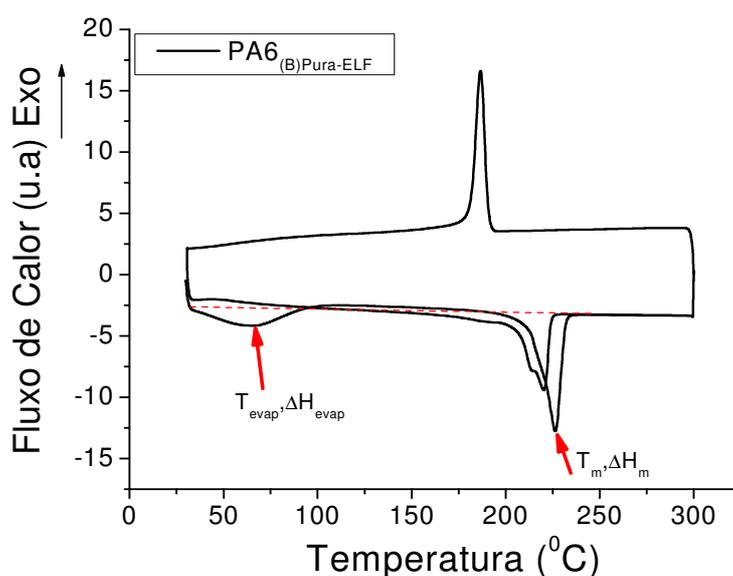
Foi observado que para a amostra PA6/PAni_(B)ELF a estrutura cristalina é composta pelas fases α_1 , α_2 e γ_2 , apresentando um pico bem definido em $2\theta=21,4^\circ$ (correspondente a fase γ_2), e dois picos menores em $2\theta=20,3$ e $23,12^\circ$ (correspondentes a fase α). Assim pode-se concluir que a PA6 eletrofiada nas condições apresentadas na Tabela 5.6 têm estrutura cristalina composta por uma mistura de cristais γ (fase menos estável) e cristais α (fase mais estável), porém com predominância da fase menos estável [11]. Isto é, a temperatura de cristalização durante o processo de eletrofição deve ser baixa (a temperatura de ebulição dos solventes utilizados são: 59 e 101 °C) e a taxa de resfriamento extremamente rápida.

Para as amostras PA6/PAni_(C)ELF e PA6/PAni_(E)ELF, blendas de PA6/PAni com composições (96,5/3,5) e (86/14) respectivamente, a fase cristalina

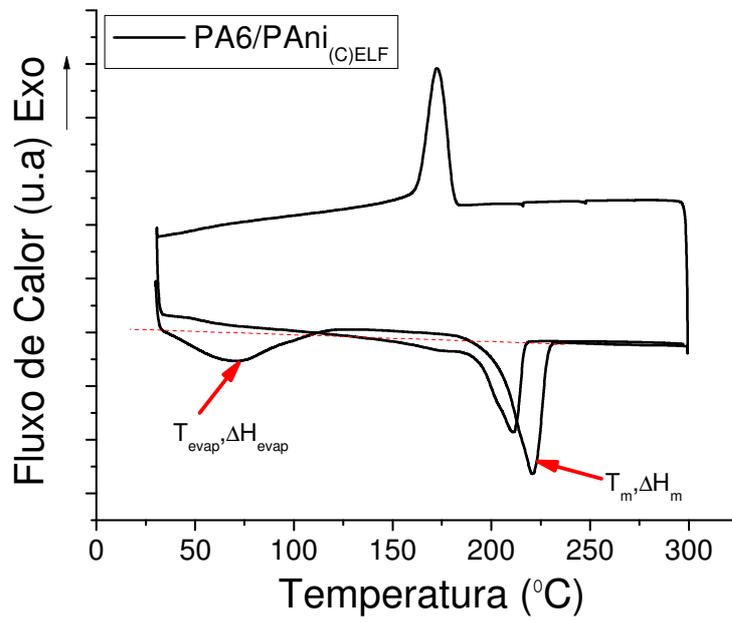
predominante foi a γ . Foram observados para as duas amostras ombros difusos, ao invés de picos, correspondentes a fase α . A adição de PAni-TSA na PA6 resultou na diminuição dos cristais γ e α nas nanofibras. Devido a influência da orientação nos planos de difração a cristalinidade não foi calculada a partir das análises de WAXD. Contudo, comparando a altura dos picos das amostras pode-se concluir que a fase cristalina predominante em todas elas é a γ , e a fase α (mais estável) aparece em menor quantidade nas amostras contendo PAni-TSA. Portanto, a presença da PAni não interfere no tipo de cristal formado durante o processo de eletrofição, mas interfere na quantidade dos mesmos.

- *Caracterização Térmica*

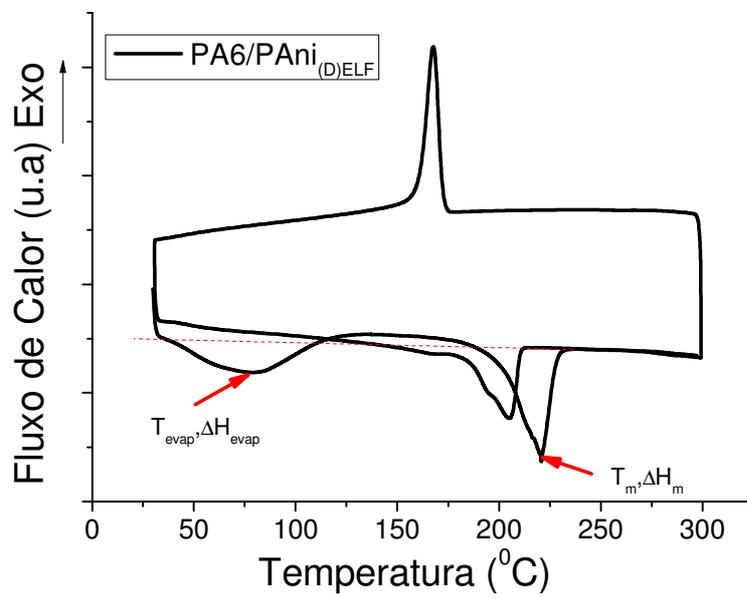
Os resultados para o comportamento de fusão das mantas eletrofiadas, determinado por DSC, são mostrados na Figura 5.42, e os valores para a temperatura de evaporação do solvente (T_{evap}), entalpia de evaporação (ΔH_V), porcentagem de solvente residual (S.R), temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e porcentagem de cristalinidade (%C) das amostras PA6/PAni_(B)ELF, PA6/PAni_(C)ELF, PA6/PAni_(D)ELF e PA6/PAni_(E)ELF, da PA6 na forma de grãos e da PAni EB são mostrados na Tabela 5.7.



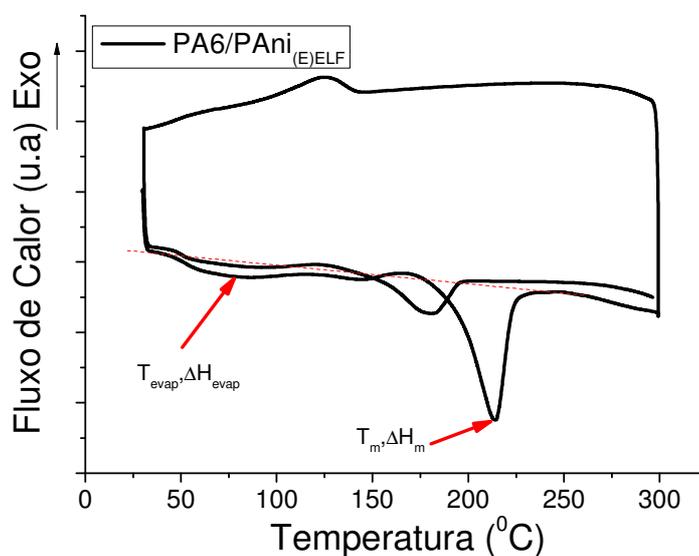
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.42: Curvas de DSC durante aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento para as amostras; (a) PA6/PAni_(B)ELF, (b) PA6/PAni_(C)ELF, (c) PA6/PAni_(D)ELF e (d) PA6/PAni_(E)ELF.

Tabela 5.7: Valores da temperatura de evaporação do solvente (T_{evap}), entalpia de evaporação (ΔH_v), porcentagem de solvente residual (S.R), temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e porcentagem de cristalinidade (%C) das amostras.

Amostra	T_{evap}	ΔH_v	S.R (%)	T_{m1} ,	ΔH_f	%C
	(°C)	(J/g)		T_{m2} (°C)	(J/g)	
PA6 -grãos	-	-	-	223,7	77,5	32,3
PA6 _(B) Pura-ELF	73,9	30,2	0,10	219,7/226,9	76,9	32,0
PA6/PAni _(C) ELF	70,5	42,6	0,16	220,7	70,2	29,2
PA6/PAni _(D) ELF	80,5	56,9	0,20	220,0	65,8	28,7
PA6/PAni _(E) ELF	73,2/144,5	10,6/2,4	0,04	214,0	57,5	23,9
PAni EB	104,0	-	-	-	-	-

Para todas as mantas eletrofiadas a endoterma observada a menor temperatura foi atribuída a evaporação do solvente residual (S.R.), com entalpia ΔH_v e temperatura de evaporação T_{evap} . Outra hipótese para explicar a existência desta endoterma pode ser a relaxação de uma 'fase amorfa rígida' (FAR). Alguns estudos da estrutura de nanofibras têm mostrado evidências da presença da FAR como consequência do processo de eletrofiação. Ma e colaboradores [188] encontraram evidência da FAR em nanofibras eletrofiadas de nanocompósitos de poli(tereftalato de trimetileno) com montmorilonita através de estudos com DSC. Porém, para provar a existência da FAR é necessário um estudo mais detalhado de DSC, analisando o comportamento das nanofibras eletrofiadas com diferentes taxas de aquecimento e resfriamento [188]. Como este tipo de estudo não foi o foco deste trabalho, foi assumido que a endoterma observada é devido somente a evaporação do solvente residual. A temperatura de evaporação do solvente residual variou entre 70 e 80°C, dependendo da amostra e a quantidade de solvente residual das mantas eletrofiadas variou de 0,04 a 0,2 m%. Estas informações são mostradas na Tabela 5.7.

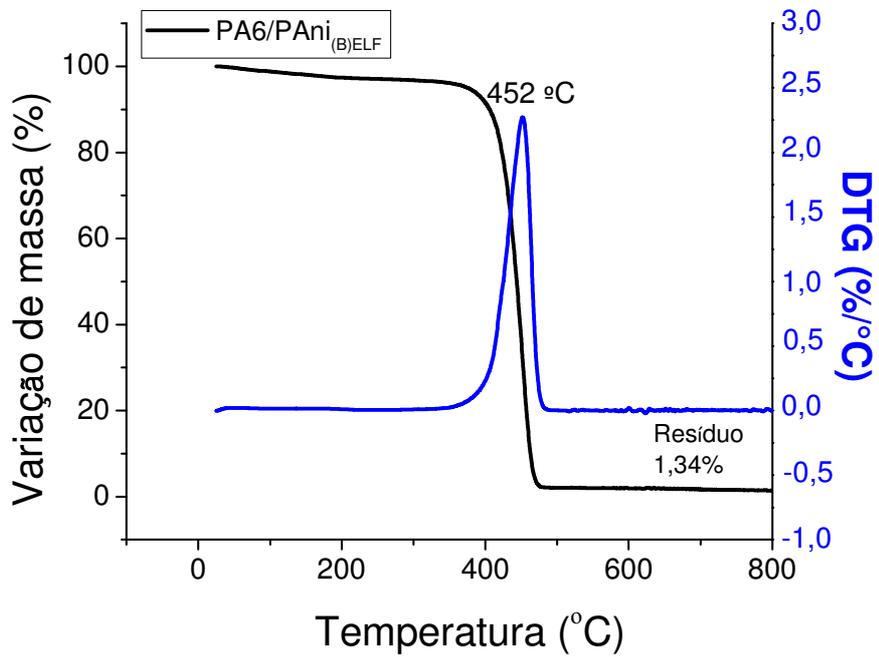
As linhas pontilhadas nas curvas de DSC (Figura 5.42) mostram a ocorrência de recristalização em uma larga faixa de temperatura para as amostras nas condições B, C e D. A recristalização não foi observada para a amostra preparada na condição D. As temperaturas T_{m1} e T_{m2} (Tabela 5.7), com entalpia de fusão ΔH_f , foram atribuídas a fusão de cristais menos e mais perfeitos, respectivamente. Foi verificado na amostra PA6/PAni_(B)ELF a presença de duas temperaturas de fusão, correspondentes às fases γ e α , porém estas foram deslocadas para temperaturas mais elevadas, 219,7 e 226,9 °C, comparadas à PA6 na forma de grãos. Este resultado indica que os cristais presentes a PA6 eletrofiada devem ser mais perfeitos, exigindo mais energia para a fusão. A formação de cristais mais perfeitos pelo processo de eletrofiação deve-se a ordem imposta pelas forças de alongação durante a formação das nanofibras no processo de eletrofiação. Para as amostras nas quais a PAni foi adicionada (condições C e D, respectivamente) foi observado somente uma endoterma de fusão com temperatura aproximadamente 220 °C,

devido a recristalização da fase γ observada por WAXD. Sabe-se que devido a instabilidade da fase cristalina γ da PA6 a energia fornecida durante a análise de DSC pode levar a transformação da fase γ na fase mais estável α (com cristais mais perfeitos). Para a amostra PA6/PAni_{(E)ELF} não foi observada recristalização e a endoterma de fusão ocorreu em aproximadamente 214 °C, devido a fusão dos cristais da fase menos estável γ .

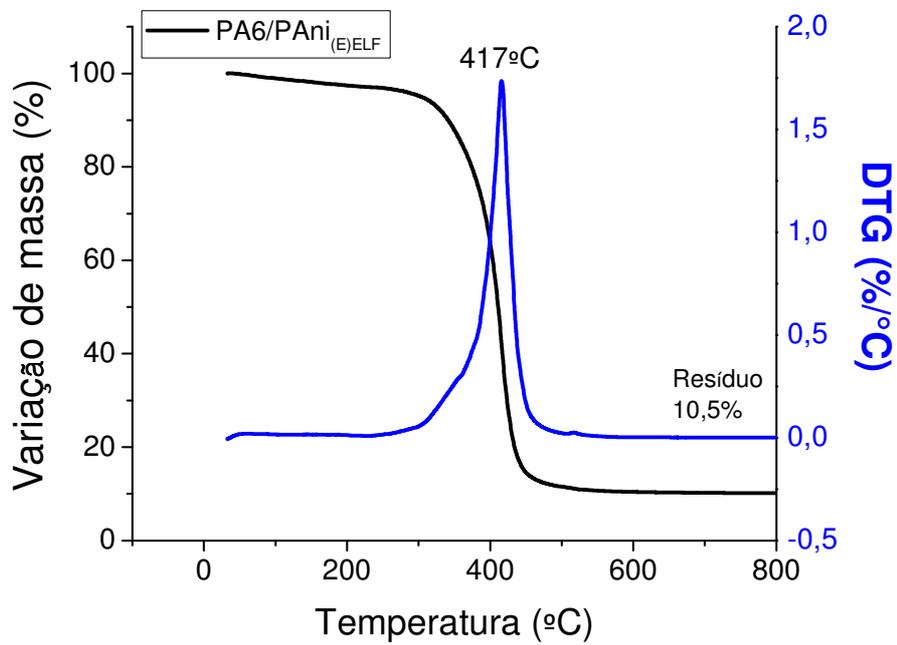
A cristalinidade da amostra de PA6 eletrofiada foi à mesma obtida para a PA6 na forma de grãos, porém a adição da PAni resultou em uma diminuição da cristalinidade das amostras a medida que a quantidade de PAni na blenda foi aumentada. Além disso, houve uma diminuição na quantidade de fase α com a adição da PAni. A estrutura cristalina da PA6 foi mantida com a adição da PAni, havendo mudanças apenas na quantidade de fase cristalina.

A Figura 5.43 apresenta as análises obtidas por TGA para as amostras PA6/PAni_{(B)ELF} (PA6 eletrofiada) e PA6/PAni_{(B)ELF} (blenda com 14 % de PAni), respectivamente. A amostra PA6/PAni_{(B)ELF} apresentou perda de massa de aproximadamente 2,6% acima de 200 °C, devido a perda de água e/ou solvente residual presentes na manta eletrofiada. Contudo a amostra apresentou comportamento estável até aproximadamente 365 °C, onde foi iniciado o processo de perda de massa. O pico da derivada da variação de massa em relação à temperatura (DTG) foi observado em 452 °C e o valor do resíduo a 800 °C foi de 1,3%.

Para a amostra PA6/PAni_{(B)ELF} o processo de perda de massa iniciou-se em aproximadamente 270 °C e o pico da derivada de DTG foi observado em 417 °C, ou seja, a presença da PAni resultou em uma pequena alteração no comportamento de decomposição da PA6, deslocando a temperatura na qual inicia-se a degradação e o pico de DTG para valores menores. A quantidade de resíduo à 800 °C foi de 10,5 %, que pode ser atribuído principalmente a PAni ainda não degradada, conforme foi mostrado na caracterização dos materiais. A PAni não processada apresenta resíduo de aproximadamente 50 % a 800 °C (Figura 5.14).



(a)



(b)

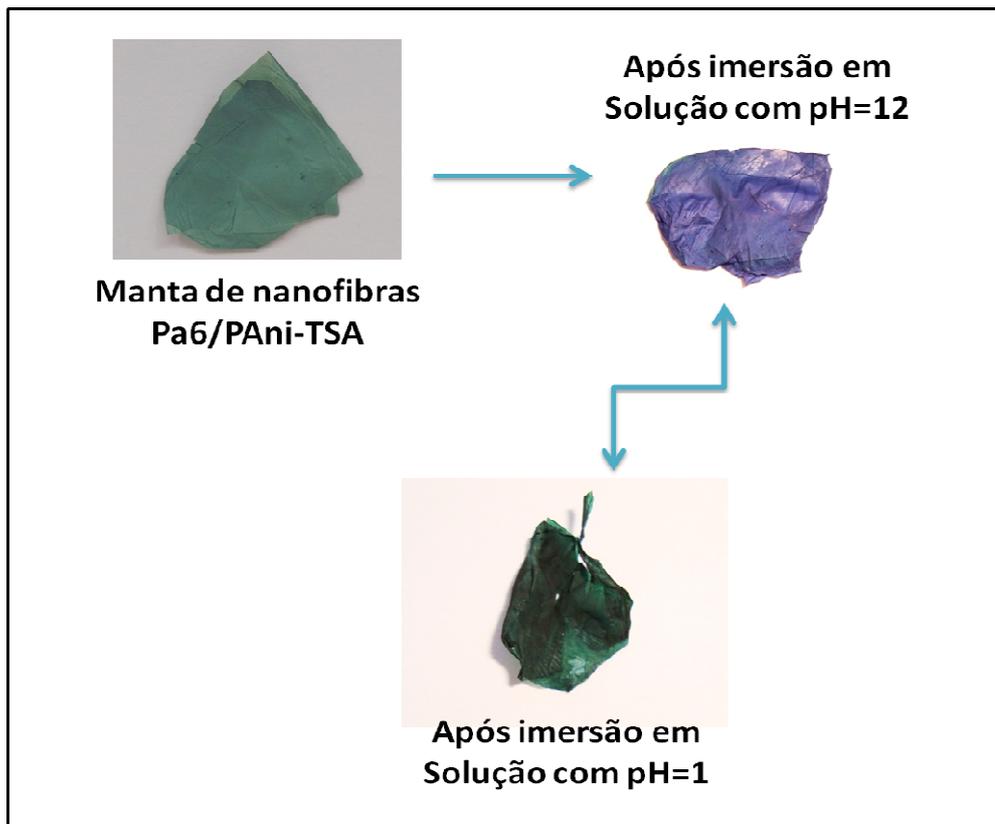
Figura 5.43: Análise termogravimétrica das amostras: (a) PA6/PAni_(B)ELF e (b) PA6/PAni_(E)ELF.

- *Comportamento da blenda PA6/PAni com a mudança de pH*

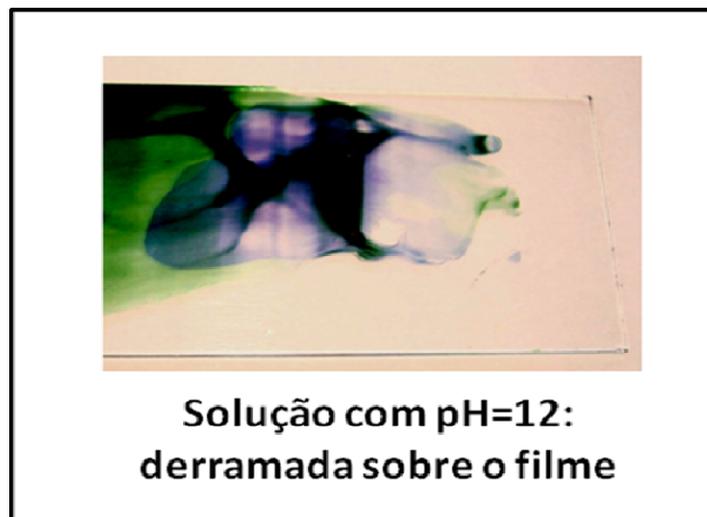
Para avaliar a potencial aplicação das mantas eletrofiadas em sistemas de monitoramento de pH por variação de cor, as amostras eletrofiadas com 14% de PAni (condições E e H) foram imersas em soluções com pH entre 1 e 12. O mesmo experimento foi realizado com o filme obtido por *casting* para comparar o tempo de resposta com as amostras eletrofiadas. Nenhuma mudança visual na coloração das mantas foi observada quando as mantas de nanofibras foram imersas nas soluções de pH = 1 a 7. Contudo, para a solução de pH=12, foi visualizado uma mudança de cor instantânea, de verde para roxo. Posteriormente a mesma amostra foi imersa em uma solução com pH=1 e a coloração foi alterada de roxo para verde, instantaneamente. As mudanças de coloração observadas experimentalmente para as mantas eletrofiadas são mostradas na Figura 5.44 (a).

Para os filmes preparados por *casting* a mudança de coloração também ocorreu, porém a alteração da cor iniciou-se depois de aproximadamente 5 minutos da submersão do filme na solução. A mudança de coloração do filme por *casting* depois da submersão na solução de pH=12 é mostrada na Figura 5.44(b).

A mudança de coloração observada está relacionada com a dopagem e desdopagem da PAni. Os resultados obtidos provam que mesmo na presença da PA6 houve o transporte de íons H^+ , possibilitando a oxidação/redução da PAni, e a PA6 não afetou o comportamento elétrico da PAni. A elevada área superficial das nanofibras eletrofiadas, combinada com presença de vazios interconectados, foram os responsáveis pela resposta imediata observada, fazendo deste material um excelente candidato para sensor de cor para pH. Além disso, as mantas de PA6/PAni poderiam ser aplicadas em diversas outras formas de sensores devido a velocidade de resposta.



(a)



(b)

Figura 5.44: (a) Amostra PA6/PAni_(E)ELF, antes e após a imersão em soluções com pH = 12 e pH=1; (b) Filme preparado por *casting*, antes (região em verde) e após (região em azul) a imersão em soluções de pH = 12.

Para avaliar possíveis mudanças na morfologia das mantas eletrofiadas foi realizada uma análise por MEV, comparando a morfologia das mantas antes e após a imersão nas soluções com diferentes pH. A Figura 5.45 mostra a morfologia da amostra E, antes e após a imersão na solução com pH=12. Foi observado que a morfologia das mantas praticamente não foi alterada.

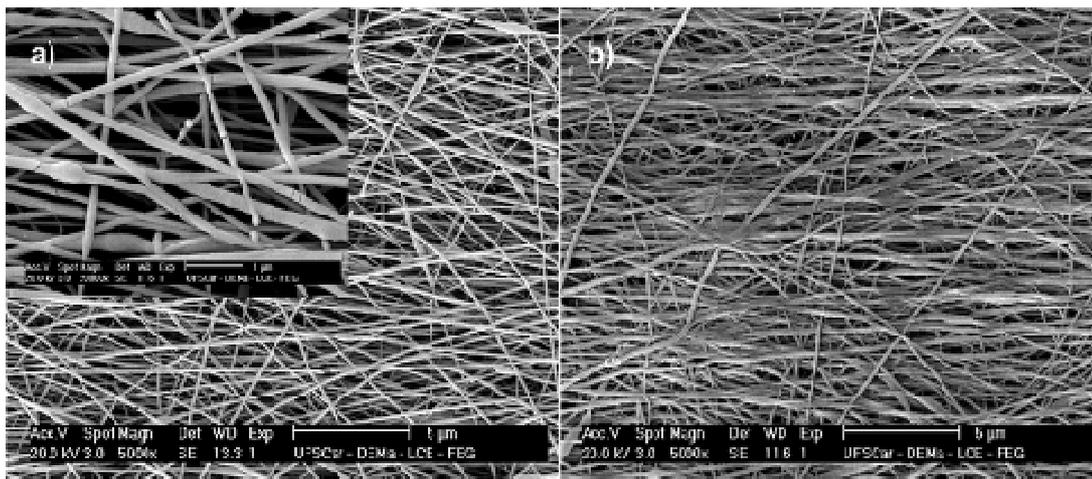
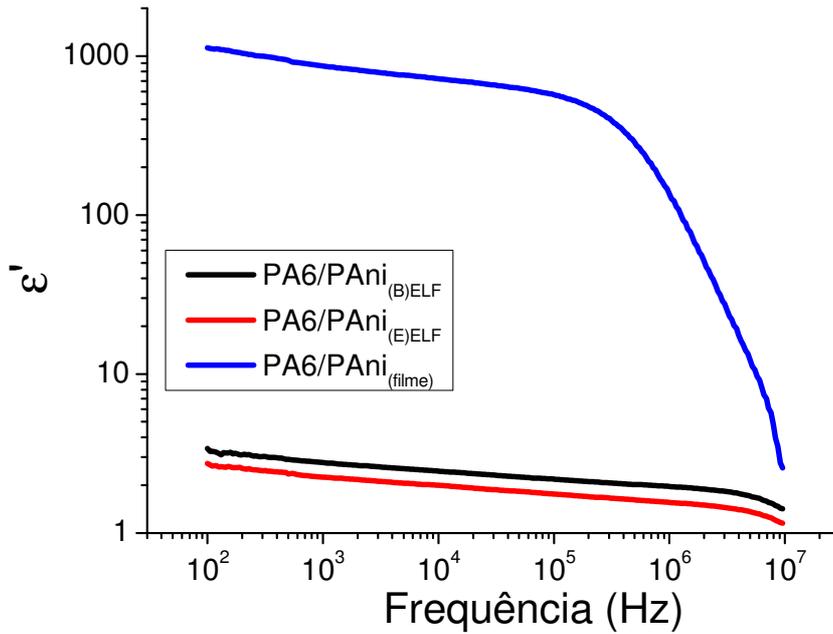


Figura 5.45 Micrografia obtida por MEV para a amostra Amostra PA6/PAni_{(E)ELF}: (a) antes e (b) após a imersão na solução de pH=12.

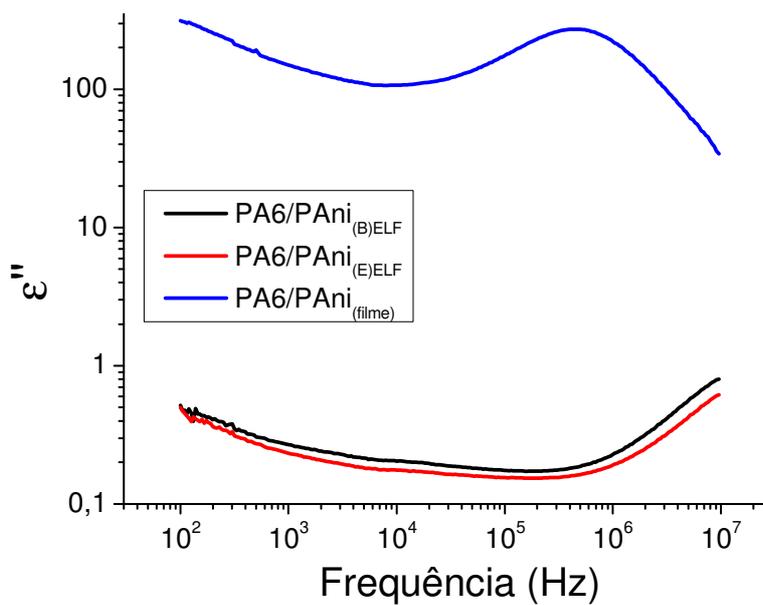
- *Caracterização das Propriedades Elétricas*

As propriedades elétricas e dielétricas das mantas eletrofiadas foram investigadas através de medidas da condutividade elétrica por quatro pontas e também por espectroscopia dielétrica. Estes resultados são discutidos a seguir. Os resultados de condutividade elétrica (DC) para as amostras eletrofiadas PA6/PAni_{(B)ELF} e PA6/PAni_{(E)ELF} foi da ordem de 10^{-10} S/m para ambas as amostras, revelando um comportamento isolante. Foi realizada também uma investigação da condutividade destas amostras e suas propriedades dielétricas por espectroscopia dielétrica, para investigar se a concentração de PAni utilizada na amostra PA6/PAni_{(E)ELF} é suficiente para atingir a percolação elétrica. Os resultados obtidos por espectroscopia dielétrica foram comparados com aqueles obtidos para o filme preparado por *casting*. Os gráficos mostrados na Figura 5.46, (a) e (d), apresentam o comportamento das componentes real e

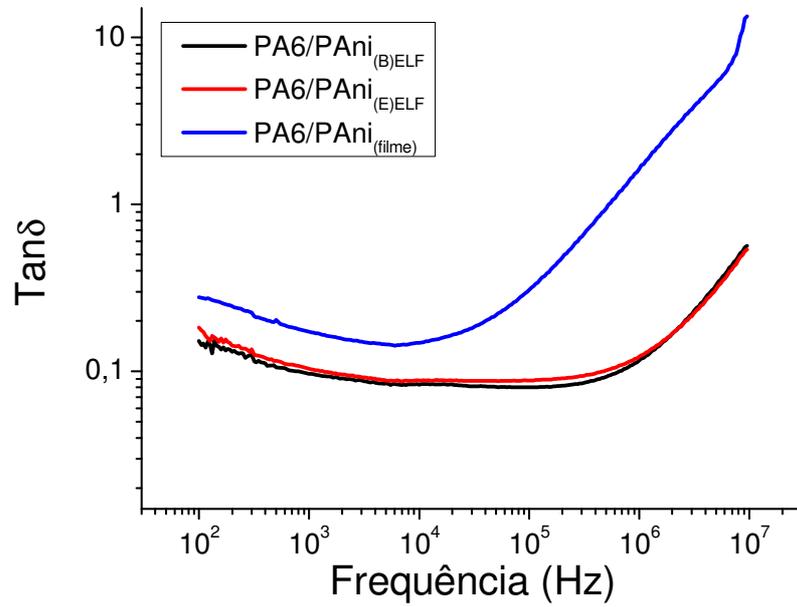
imaginária da permissividade elétrica (ϵ' , ϵ''), do fator de dissipação elétrica ($\tan \delta$) e da condutividade AC em função da frequência para as amostras B, E e para o filme obtido por *casting*. Na Tabela 5.8 tem-se os valores de ϵ' , ϵ'' , $\tan \delta$ e da condutividade AC, para a frequência de 100 Hz.



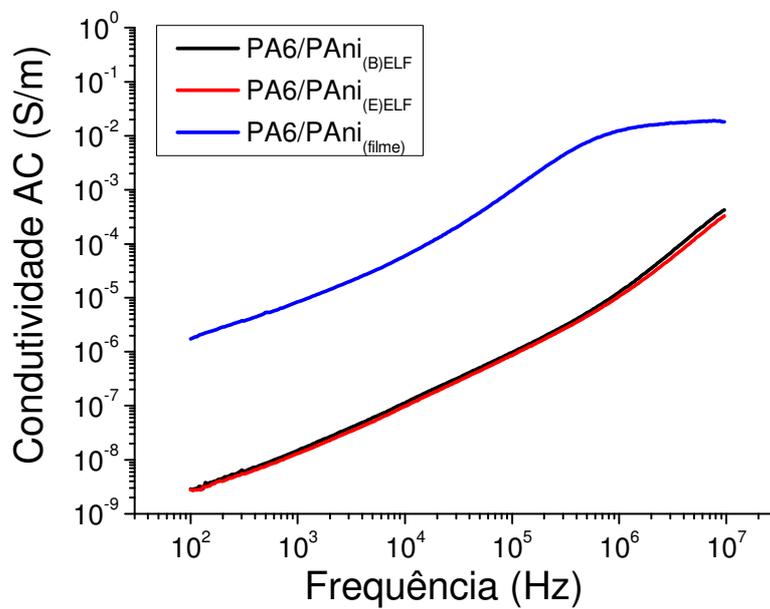
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.46: Variação de ϵ' , ϵ'' , $\tan \delta$ e da condutividade AC em função da frequência para as amostras PA6/PAni_{(B)ELF}, PA6/PAni_{(E)ELF} e PA6/PAni_(filme).

Tabela 5.8: Partes real e imaginária da permissividade elétrica, ϵ' e ϵ'' , $\tan \delta$ e condutividade AC para a frequência de 100 Hz das amostras.

Amostra	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$	Condutividade AC (S/m)
PA6/PAni _(B) ELF	3,40	0,51	0,15	$2,87 \times 10^{-9}$
PA6/PAni _(E) ELF	2,74	0,50	0,18	$2,78 \times 10^{-9}$
PA6/PAni (Filme)	$1,13 \times 10^3$	314,18	0,28	$1,74 \times 10^{-6}$

A adição de 14% de PAni não causou alterações em ϵ' , ϵ'' , $\tan \delta$ e na condutividade AC das amostras eletrofiadas. A orientação imposta durante o processo de eletrofição deve contribuir para que a PAni não forme caminhos contínuos nas fibras eletrofiadas; a dependência da condutividade AC, linear com a frequência, para as amostras PA6/PAni_(B)ELF e PA6/PAni_(E)ELF comprova o comportamento isolante das amostras, em acordo com os resultados obtidos por quatro pontas (condutividade DC). Para o filme obtido por *casting* foi observado um aumento na condutividade elétrica (AC). Na frequência de 100 Hz a condutividade obtida foi igual a $1,74 \times 10^{-6}$ S/m, três ordens de grandeza maior que para a amostra eletrofiada, preparada com a mesma solução. A condutividade AC aumentou com a frequência aproximadamente de forma linear, indicando que a rede percolada ainda não foi completada, ou seja, uma maior quantidade de PAni é necessária para que a blenda torne-se condutora.

Por outro lado a permissividade elétrica (ϵ') aumentou para $1,13 \times 10^3$, indicando que houve um aumento da polarização interfacial na blenda. A parte imaginária (ϵ''), relacionada a perda de energia durante o processo de polarização, também foi aumentada, devido a movimentação das cargas elétricas no material, que se redistribuem a cada inversão de tensão (processo de relaxação). Contudo o fator de dissipação ($\tan \delta$) foi muito pequeno, 0,28, indicando que filmes por *casting* preparados a partir da blenda PA6/PAni têm grande potencial para serem aplicados em dispositivos para armazenamento de energia.

Deve-se considerar ainda que os métodos utilizados para a avaliação da condutividade elétrica das mantas eletrofiadas (AC e DC) podem não ser os

mais adequados, pois o volume de amostra efetivamente ocupado pelo material condutor é bem diferente do filme obtido por *casting*. As mantas de nanofibras apresentam elevada quantidade de vazios entre as fibras (ar, isolante) e como consequência, os caminhos condutores responsáveis pela condutividade do material, restritos aos volumes das fibras, podendo cruzar de uma fibra para outra apenas nos pontos de contato entre elas. Segundo Picciane [189] a rápida evaporação do solvente durante o processo de eletrofição também influencia a redução da condutividade elétrica das amostras, pois os cristais de PANi se formam em menores quantidades, dificultando a formação dos caminhos condutores.

5.3.2 Caracterização das Mantas de Nanofibras de Nanocompósitos

Os resultados da caracterização da morfologia, estrutura e comportamento térmico e das propriedades elétricas das mantas eletrofiadas dos nanocompósitos PA6/MWCNT, PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW blenda PA6/PANi-TSA, assim como a determinação das condições ótimas para obtenção de mantas com fibras homogêneas, são apresentados a seguir.

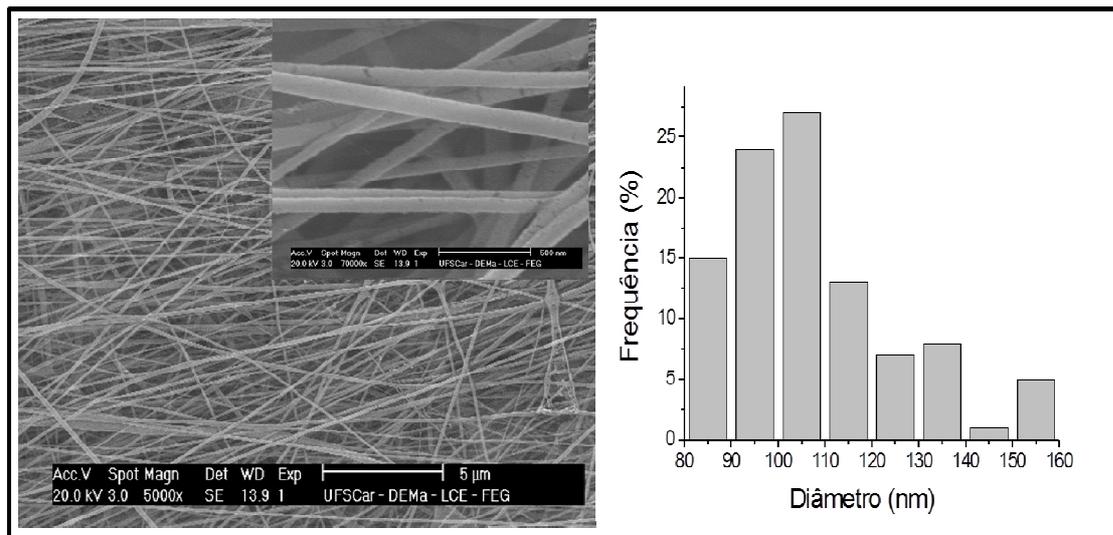
5.3.2.1 Mantas Eletrofiadas dos Nanocompósitos de PA6/MWCNT

- *Caracterização da Morfologia*

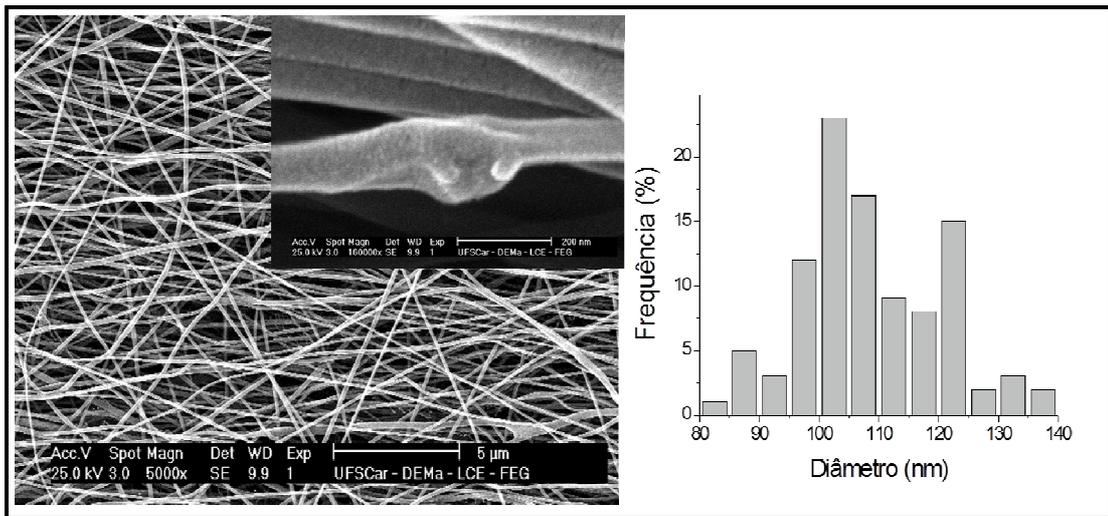
A Tabela 5.9 apresenta as condições utilizadas na eletrofição dos nanocompósitos PA6/MWCNT e o diâmetro médio das nanofibras obtidas. A Figura 5.47 apresenta as micrografias obtidas por MEV e respectiva distribuição de diâmetros para as mantas de nanofibras dos nanocompósitos PA6/MWCNT, com quantidade de MWCNT variando de 0 a 10%_m.

Tabela 5.9: Concentrações das soluções empregadas na eletrofiação dos nanocompósitos PA6/MWCNT, voltagem aplicada e diâmetro médio das nanofibras.

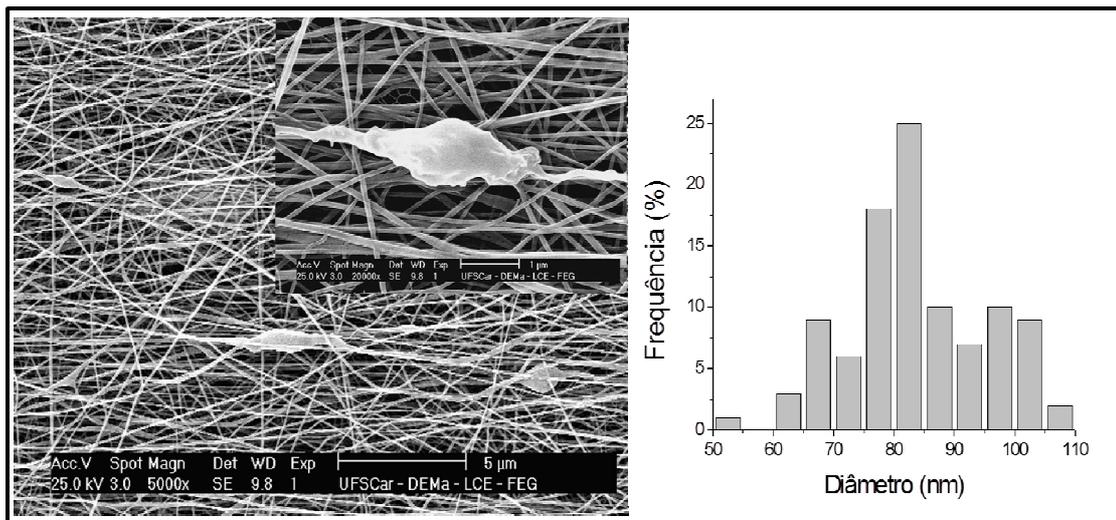
Amostras	Concentração: (g/ml)	MWNT m(%)	Voltagem (kV)	Diâmetro médio das nanofibras (nm)
PA6 puro _{ELF}	0,17	0	30	108± 18
PA6/MWCNT _{(3)ELF}	0,175	3	30	108± 11
PA6/MWCNT _{(5)ELF}	0,178	5	30	83± 11
PA6/MWCNT _{(10)ELF}	0,187	10	30	104± 17



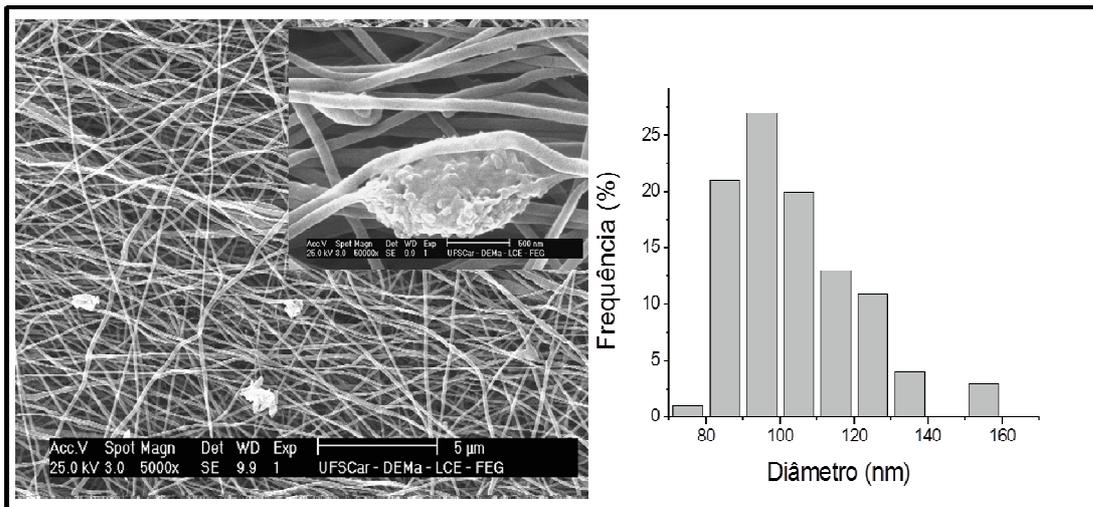
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.47: Micrografias obtidas por MEV e distribuição de diâmetros para as mantas eletrofiadas: (a) PA6puro_{ELF}, (b) PA6/MWCNT₍₃₎ELF, (c) PA6/MWCNT₍₅₎ELF e (d) PA6/MWCNT₍₁₀₎ELF.

Através das micrografias de MEV da Figura 5.47 pode-se concluir que os nanocompósitos PA6/MWCNT produziram mantas compostas por nanofibras de diâmetro relativamente uniformes e com a presença de poucos defeitos. Com o aumento da fração de MWCNT nos nanocompósitos verificou-se um aumento no número de defeitos, que aparecem como aglomerados de MWCNT encapsulados pela PA6. Os defeitos observados são devidos a reaglomeração dos MWCNT durante o tempo em que a solução permaneceu em repouso durante a coleta das mantas (cerca de 1 hora). Mesmo a funcionalização dos MWCNT com grupamentos polares não foi capaz de evitar a reaglomeração dos NTC. O diâmetro médio das nanofibras obtidas variou de 108,3 a 83,9 nm e não foi observado um aumento ou diminuição linear no diâmetro médio das nanofibras com o aumento da fração de MWCNT.

As micrografias revelam também que o aumento da concentração de MWCNT afetou o alinhamento das nanofibras eletrofiadas, apesar de todas terem sido eletrofiadas com a mesma velocidade de rotação do coletor (2000 rpm). Nota-se ainda que as mantas tendem a apresentar fibras com disposição aleatória a medida que a quantidade de MWCNT é aumentada.

A Figura 5.48 apresenta as micrografias obtidas por MET para a manta de nanofibras PA6/MWCNT_{(3)ELF}, com quantidade de 3%_m de MWCNT. As micrografias mostram que os MWCNT foram incorporados no interior das nanofibras. Os MWCNT bem dispersos encontram-se alinhados na direção do comprimento das fibras, enquanto os não dispersos formaram densos aglomerados. Nota-se que há grande heterogeneidade na distribuição dos MWCNT, com um grande número de fibras onde não há nenhum MWCNT e fibras contendo grandes aglomerados. As fibras contendo MWCNT têm diâmetro maior do que as demais e apresentam diâmetro variável ao longo de seu comprimento.

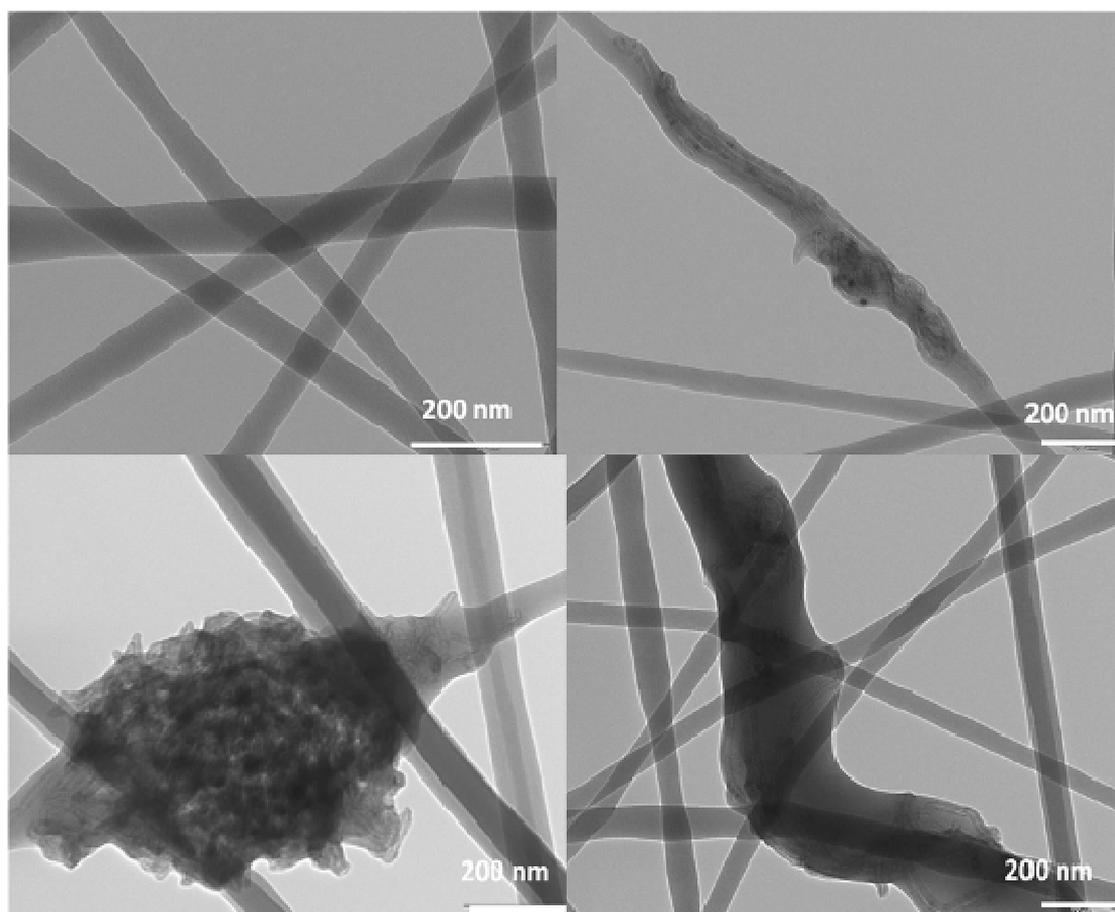
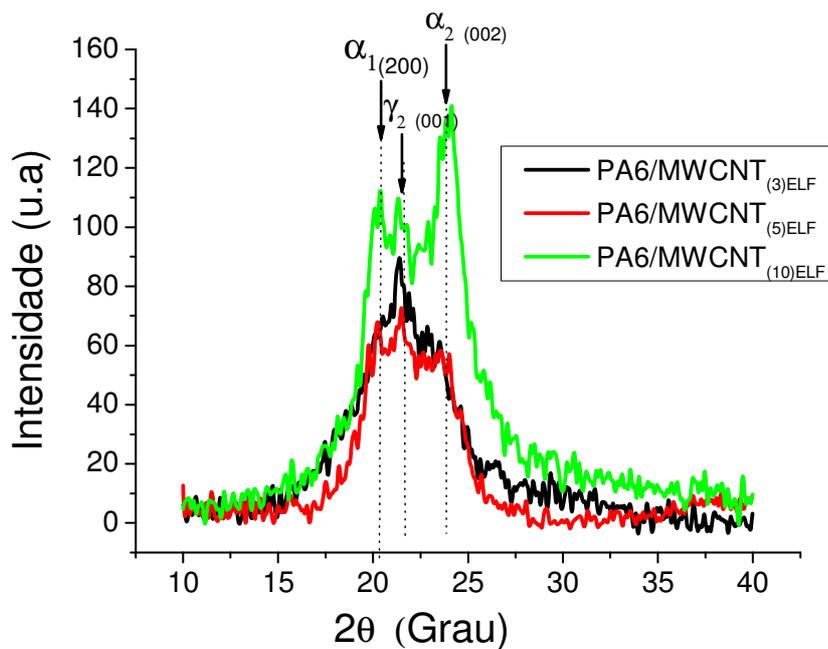


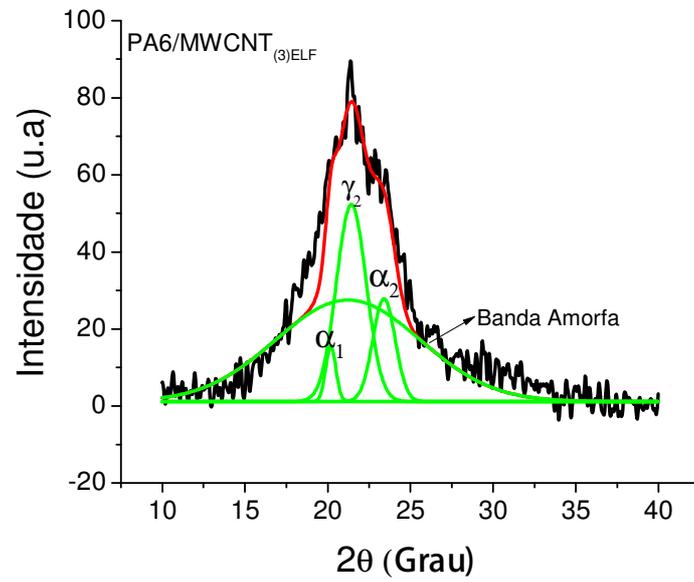
Figura 5.48: Micrografias obtidas por MET para a manta eletrofiada PA6/MWCNT_{(3)ELF}.

- *Caracterização Estrutural*

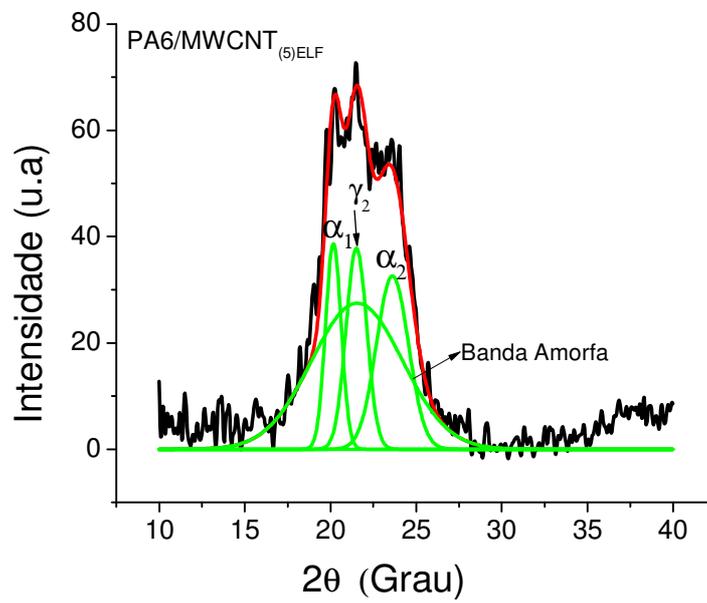
A caracterização estrutural das mantas de nanocompósitos PA6/MWCNT foi realizada por WAXD. Para diferenciar as fases estruturais da PA6 foi realizada a deconvolução dos picos. A comparação da estrutura cristalina entre as amostras PA6/MWCNT_{(3)ELF}, PA6/MWCNT_{(5)ELF} e PA6/MWCNT_{(10)ELF} é apresentada na Figura 5.49 (a) e as deconvoluções dos picos para estas amostras são mostrados nas Figuras 5.49 (b) a (d). A deconvolução foi utilizada como uma análise qualitativa, verificando qual a influência da adição dos MWCNT na formação dos cristais γ e α da PA6.



(a)



(b)



(c)

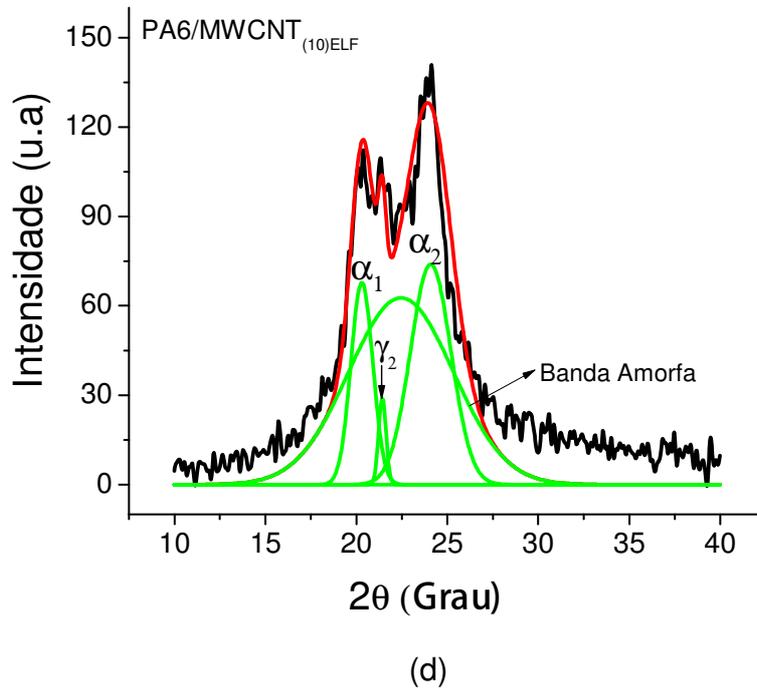


Figura 5.49: Difratomogramas de raios-X : (a) Comparando a estrutura cristalina das amostras PA6/MWCNT_{(3)ELF}, PA6/MWCNT_{(5)ELF} e PA6/MWCNT_{(10)ELF} e (b) deconvoluções dos picos cristalinos para estas amostras (b), (c) e (d), respectivamente.

Para a amostra PA6/MWCNT_{(3)ELF}, a estrutura cristalina é composta pelas fases α_1 , α_2 e γ_2 , com predominância da fase menos estável γ_2 . A medida que a fração de MWCNT foi aumentada para 5 e 10 %m, amostras PA6/MWCNT_{(5)ELF} e PA6/MWCNT_{(10)ELF}, respectivamente, os picos correspondentes a fase α tornaram-se mais evidentes e o pico da fase γ foi reduzido. Assim, pode-se concluir que para as nanofibras eletrofiadas de nanocompósitos PA6/MWCNT a estrutura cristalina é composta por uma mistura de cristais γ (fase menos estável) e α (fase mais estável), porém a medida que a quantidade de MWCNT no nanocompósito é aumentada há uma diminuição dos cristais γ e a fase predominante na amostra passa a ser a fase α .

- *Caracterização Térmica*

Os resultados para o comportamento de fusão das mantas eletrofiada de PA6/MWCNT, determinado por DSC, são mostrados na Figura 5.50 e os valores para a temperatura de evaporação do solvente (T_{evap}), entalpia de evaporação (ΔH_v), porcentagem de solvente residual (S.R), temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e porcentagem de cristalinidade (%C) das amostras PA6/MWCNT_{(3)ELF}, PA6/MWCNT_{(5)ELF} e PA6/MWCNT_{(10)ELF} são mostrados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Valores da temperatura de evaporação do solvente (T_{evap}), entalpia de evaporação (ΔH_v), porcentagem de solvente residual (S.R), temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e porcentagem de cristalinidade (%C) das amostras.

Amostra	T_{evap} (°C)	ΔH_v (J/g)	S.R (%)	T_1 T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	%C (%)
PA6 puro _{ELF}	96,8	93,6	1,1	223,5	69,2	28,8
PA6/MWCNT _{(3)ELF}	95,6	109,2	1,4	219/226	77,5	32,3
PA6/MWCNT _{(5)ELF}	95,6	117,5	2,13	218/227	76,9	32,0
PA6/MWCNT _{(10)ELF}	95,6	112,1	1,9	220/227	70,2	29,2

Para todas as mantas eletrofiadas a primeira endoterma observada foi atribuída a evaporação do solvente residual (S.R.), com entalpia ΔH_v e temperatura de evaporação T_{evap} . A temperatura de evaporação do solvente foi em torno de 95 °C, portanto bem próxima da temperatura de ebulição do ácido fórmico (aproximadamente 101 °C). A quantidade de solvente residual das mantas eletrofiadas variou de 1,1 a 2,1%. Estas informações são mostradas na Tabela 5.9. Os resultados obtidos por DSC mostram que as amostras de PA6/MWCNT apresentam duas temperaturas de fusão correspondentes às fases γ e α , porém estas foram deslocadas para temperaturas mais elevadas,

aproximadamente 219 e 227°C. Este resultado indica que houve a formação de cristais mais perfeitos, exigindo mais energia para a fusão.

A cristalinidade das amostras foi aumentada de 29% para 32 % devido à presença dos MWCNT, indicando que a nanocarga atuou como nucleante para a PA6. Porém para o fração de carga de 10%*m*, amostra PA6/MWCNT_{(10)ELF}, a porcentagem de cristalinidade diminuiu, provavelmente devido a presença de aglomerados.

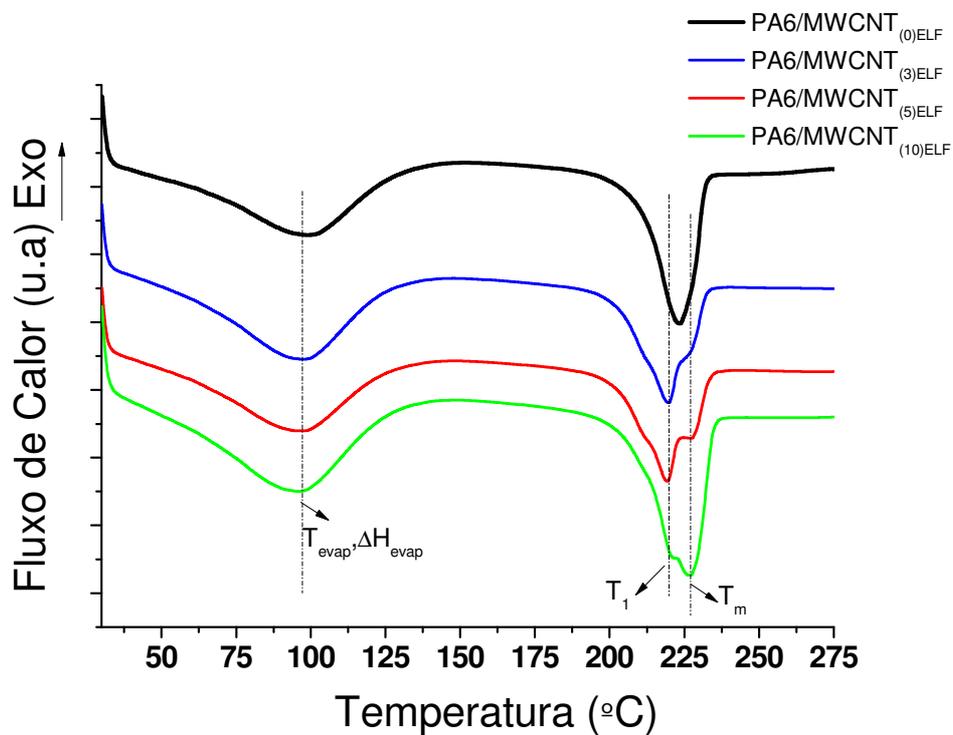


Figura 5.50: Curvas de DSC durante aquecimento o primeiro aquecimento para as amostras: PA6_{puro}ELF, PA6/MWCNT_{(3)ELF}, PA6/MWCNT_{(5)ELF} e PA6/MWCNT_{(10)ELF}.

- *Caracterização Elétrica das Amostras*

A condutividade elétrica (DC) para as amostras PA6/MWCNT_{(3)ELF}, PA6/MWCNT_{(5)ELF} e PA6/MWCNT_{(10)ELF} foi da ordem de 10^{-10} S/m, revelando um comportamento isolante. Mesmo com a adição de 10 %*m* de MWCNT não houve alterações na condutividade elétrica da amostra. Contudo, este resultado

mostra que as mantas eletrofiada são isolantes, mas não é possível afirmar que esta seja a condição das nanofibras isoladas.

5.3.2.2 Mantas eletrofiadas dos nanocompósitos de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW

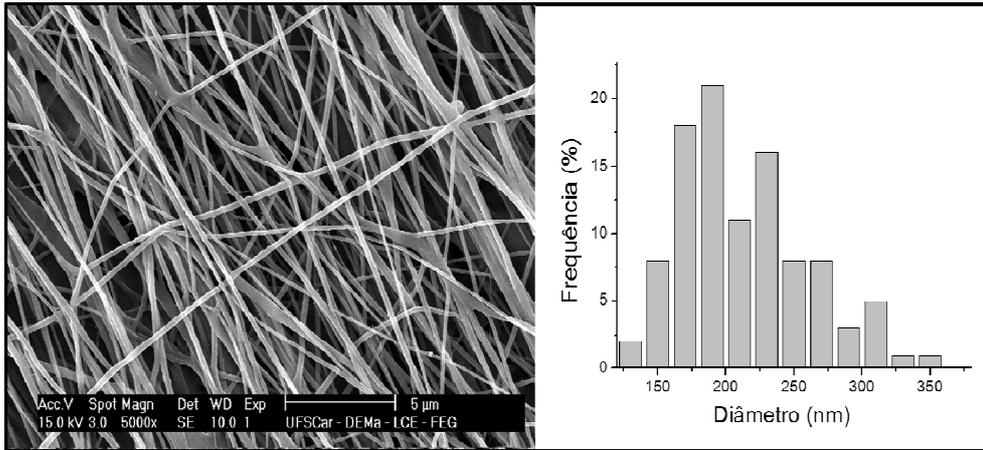
- *Caracterização Morfológica*

A Tabela 5.10 apresenta as condições utilizadas na eletrofição dos nanocompósitos PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW e o diâmetro médio das nanofibras obtidas.

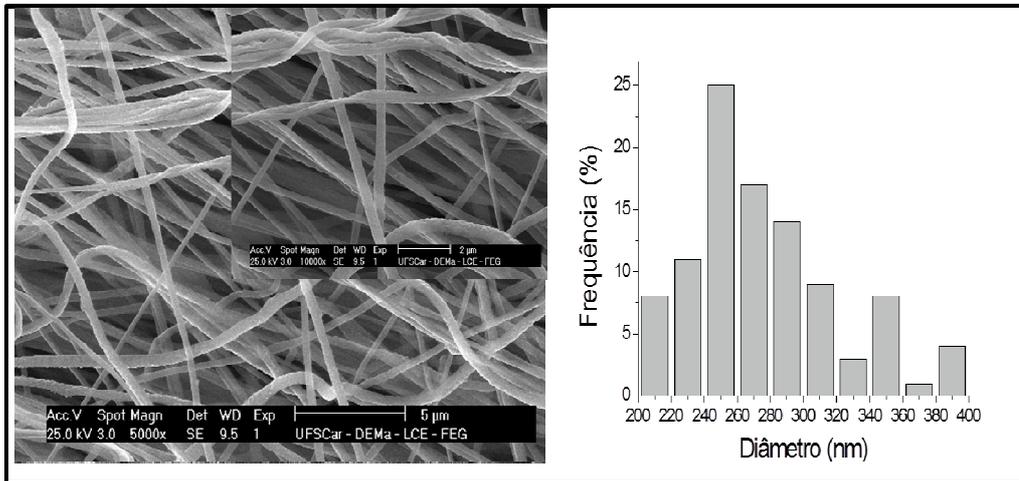
Tabela 5.10: Concentração das soluções empregadas na eletrofição dos nanocompósitos PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW, voltagem aplicada e diâmetro médio das nanofibras.

Amostras	Concentração (g/ml)	Quantidade de carga m(%)	Diâmetro médio das fibras (nm)
PVDF _{puro} ELF	0,121	0	241 ± 47
PVDF/MWCNT ₍₅₎ ELF	0,127	5	276 ± 43
PVDF/MWCNT ₍₁₀₎ ELF	0,134	10	204 ± 37
PVDF/MWCNT ₍₂₀₎ ELF	0,146	20	284 ± 60
PVDF/MWCNT ₍₅₎ Filme	0,127	5	-
PVDF/CuNW ₍₅₎ ELF	0,127	5	310 ± 68
PVDF/CuNW ₍₁₀₎ ELF	0,134	10	245 ± 60
PVDF/CuNW ₍₂₀₎ ELF	0,146	20	275 ± 77

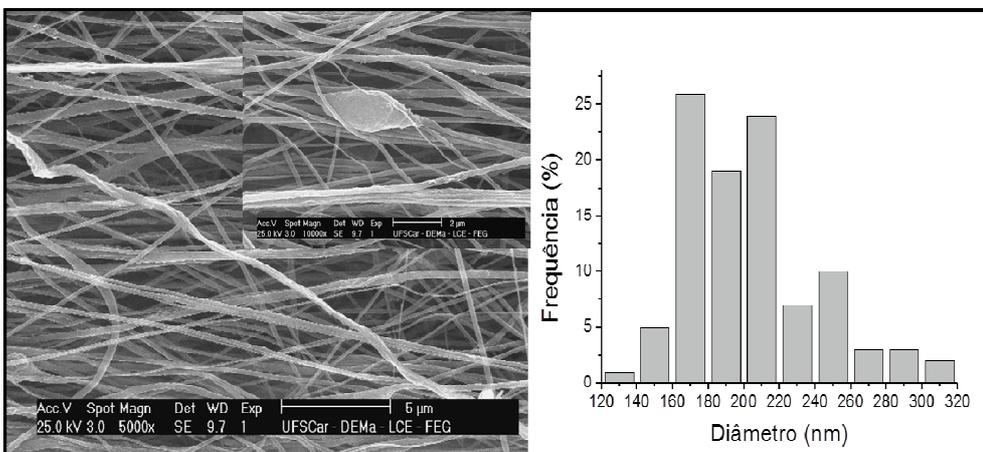
A Figura 5.51 apresenta as micrografias obtidas por MEV e respectiva distribuição de diâmetros para as mantas de nanofibras de nanocompósitos de PVDF/MWCNT com 0,5 e 10 %m de MWCNT, respectivamente. A Figura 5.52 apresenta as micrografias obtidas por MET para a amostra PVDF/MWCNT₍₂₀₎ELF, com 20 %m de MWCNT.



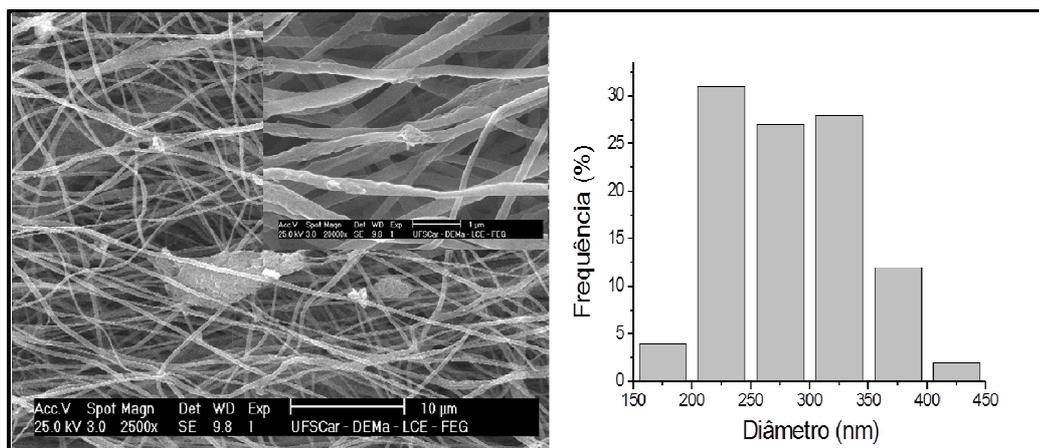
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.51: Micrografias obtidas por MEV e distribuição de diâmetros para as mantas eletrofiadas: (a) PVDF_{puro}ELF, (b) PVDF/MWCNT₍₅₎ELF, (c) PVDF/MWCNT₍₁₀₎ELF e (d) PVDF/MWCNT₍₂₀₎ELF.

As micrografias de MEV da Figura 5.51 revelam que os nanocompósitos PVDF/MWCNT produziram mantas compostas por nanofibras de diâmetro com diâmetro médio variando entre 241 e 284 nm, com a presença de poucos defeitos. Com o aumento da fração de MWCNT nos nanocompósitos verifica-se um aumento no número de defeitos nas mantas eletrofiadas, e as nanofibras eletrofiadas apresentam maior variação do diâmetro ao longo do seu comprimento. Foi observada também a presença de aglomerados de MWCNT encapsulados pela matriz de PVDF, devido a reaglomeração dos MWCNT durante o tempo em que a solução permaneceu em repouso. As micrografias revelam também que o aumento da concentração de MWCNT afetou o alinhamento das nanofibras eletrofiadas. Todas as mantas foram eletrofiadas com a mesma velocidade de rotação do coletor (2000 rpm).

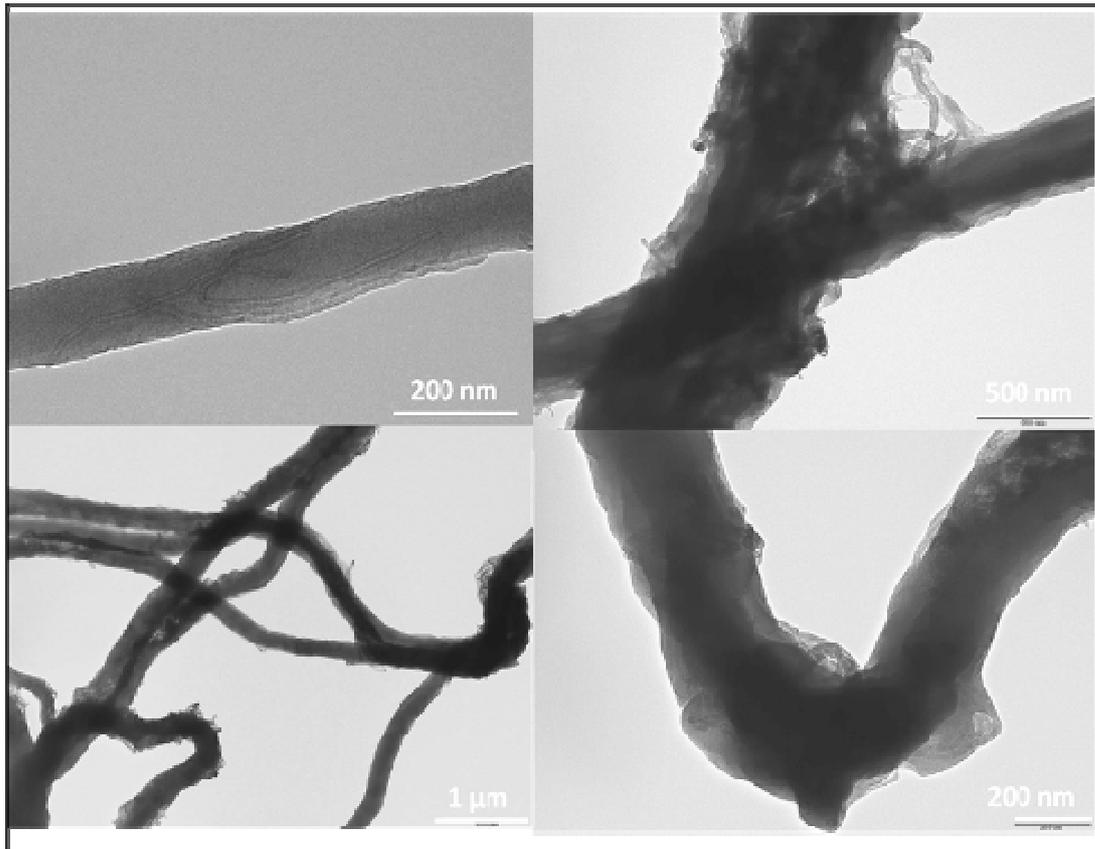
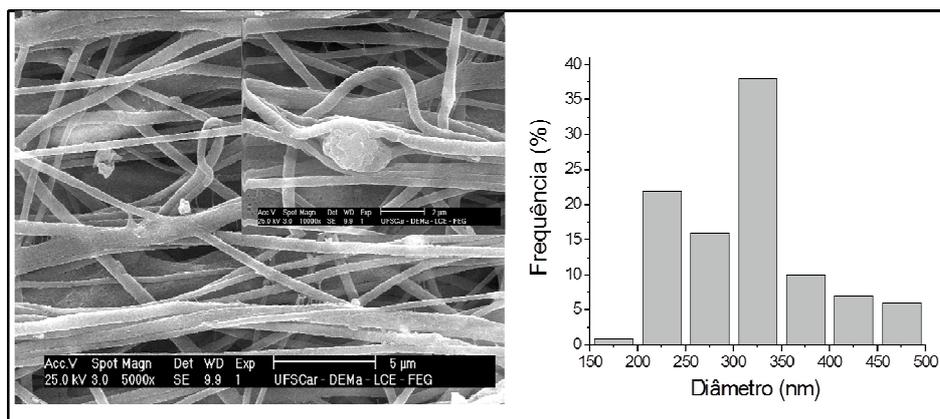


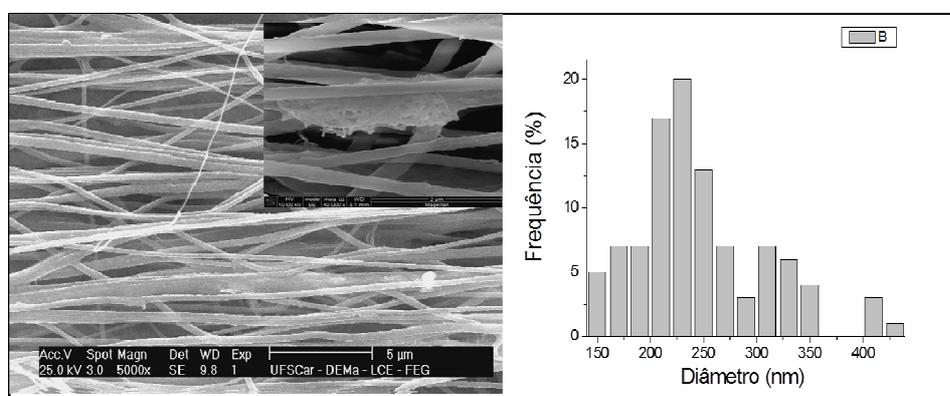
Figura 5.52: Micrografias obtidas por MET para a manta eletrofiada PVDF/MWCNT₍₂₀₎ELF.

As micrografias obtidas por MET para a amostra PVDF/MWCNT₍₂₀₎ELF (Figura 5.52) mostram que os MWCNT foram incorporados no interior das nanofibras. Os MWCNT parecem bem dispersos e distribuídos ao longo das nanofibras. Têm-se a presença de MWCNT alinhados na direção do comprimento das fibras e foi observada a presença de aglomerados.

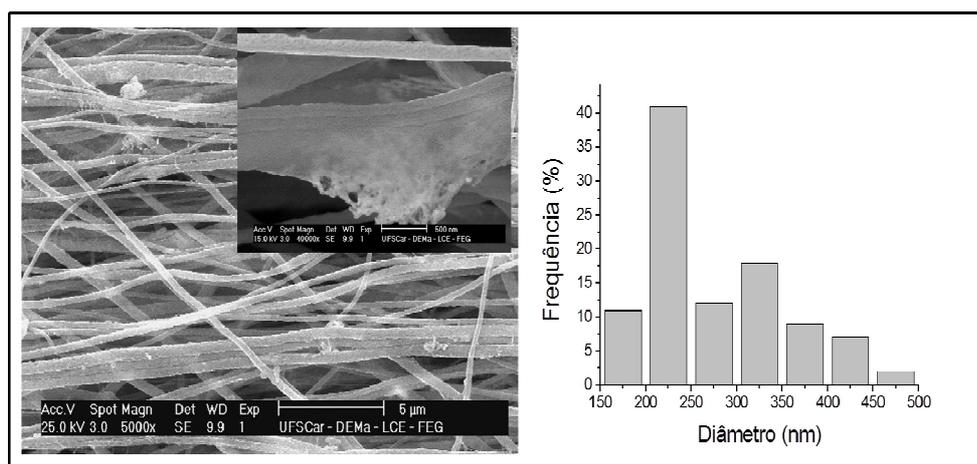
A Figura 5.53 apresenta as micrografias obtidas por MEV e respectiva distribuição de diâmetros para as mantas de nanofibras de nanocompósitos de PVDF/CuNW com 0,5 e 10 %m de CuNW, respectivamente. A Figura 5.54 apresenta as micrografias obtidas por MET para a amostra PVDF/CuNW₍₂₀₎ELF, com 20 %m de CuNW.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.53: Micrografias obtidas por MEV e distribuição de diâmetros para as mantas eletrofiadas: (a)PVDF/CuNW₍₅₎ELF, (b) PVDF/CuNW₍₁₀₎ELF e (c) PVDF/CuNW₍₂₀₎ELF.

Assim como para os nanocompósitos PVDF/MWCNT as micrografias obtidas por MEV para o PVDF carregado com 5, 10 e 20 %m de CuNW (Figura 5.53) revelam que há um aumento no número de defeitos nas mantas eletrofiadas, variação do diâmetro ao longo do seu comprimento e a presença de aglomerados a medida que a fração de CuNW foi aumentada. O diâmetro médio das nanofibras obtidas variou entre 245 e 310 nm.

As micrografias obtidas por MET para a amostra PVDF/CuNW_{(20)ELF} (Figura 5.54) mostram que as CuNW estão dentro das fibras. A técnica de eletrofição resultou no alinhamento das CuNW ao longo do comprimento das nanofibras, porém podem ser visualizados aglomerados e muitas fibras vazias.

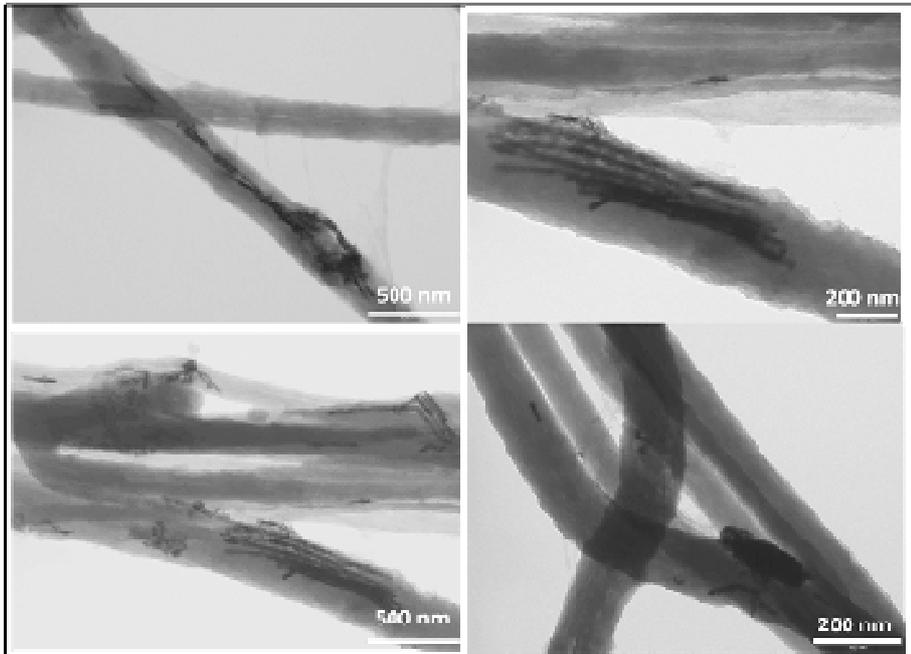
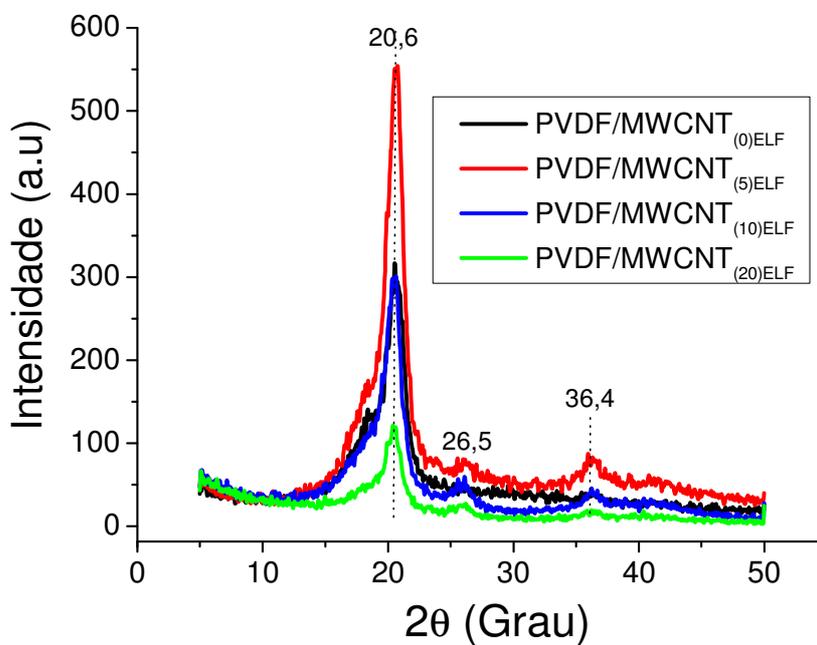


Figura 5.54: Micrografias obtidas por MET para a manta eletrofiada PVDF/CuNW_{(20)ELF}.

- *Caracterização Estrutural*

As Figura 5.55, (a) e (b), apresenta os difratogramas de WAXD das mantas eletrofiada de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW, respectivamente. O difratograma de Raios X mostra que todas as amostras apresentaram picos de difração em $2\theta = 26,6^\circ$ e $36,4^\circ$, característicos da fase polar β , do PVDF. Não foram observados picos referentes à fase apolar α do PVDF, indicando

que as amostras são constituídas exclusivamente pela fase polar; a fase β do PVDF é a mais importante do ponto de vista tecnológico, por apresentar propriedades piro e piezoelétricas. As amostras do nanocompósito PVDF/CuNW (Figura 5.55 (b)) também apresentam um pico de difração em $2\theta=43,27^\circ$ que pode ser atribuído ao cobre metálico. Para a amostra PVDF/CuNW_{(10)ELF} o pico em $2\theta=36,4^\circ$ parece ser mais intenso do que nas demais amostras; esta posição de difração cristalina da fase β do PVDF coincide com a difração do óxido de cobre CuO, e este resultado é um indicativo de que as CuNW utilizadas na preparação das amostras estão parcialmente oxidadas. Para ambos os nanocompósitos nota-se que o pico em $2\theta=26,5^\circ$ é mais intenso para a fração de carga de 5 %m. As cargas (MWCNT e CuNW) devem estar atuando como agentes nucleantes na matriz de PVDF [178], porém para os carregamentos de 10 e 20% m a presença de aglomerados diminui este efeito.



(a)

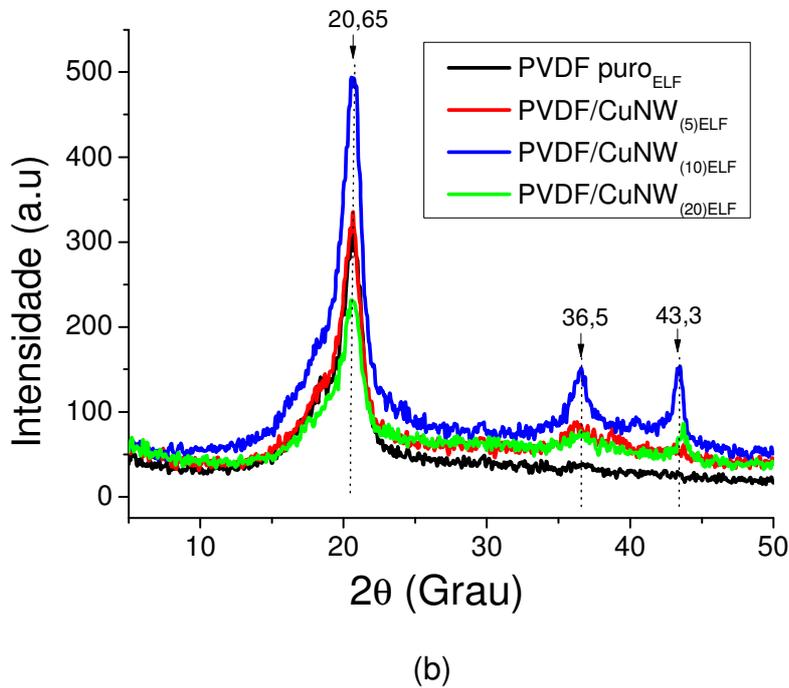


Figura 5.55: Difratoogramas de raios X das para as mantas eletrofiadas dos nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.

- *Caracterização Térmica*

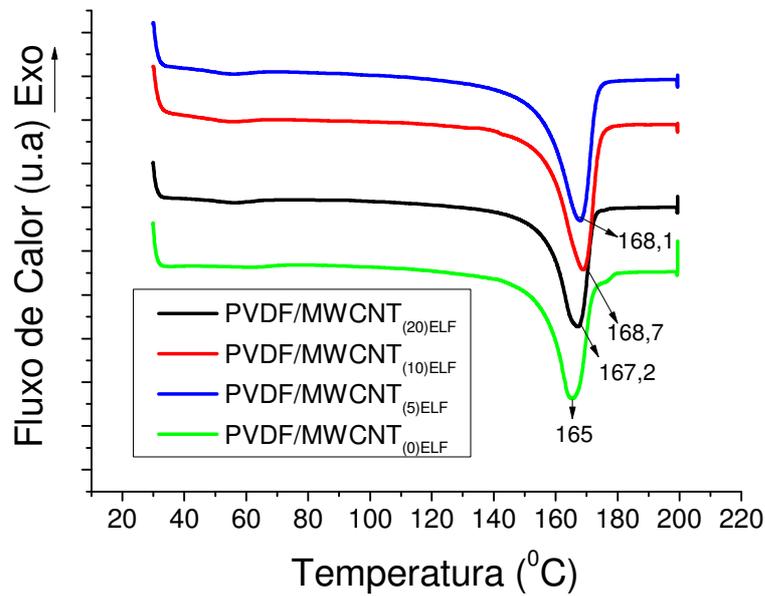
Os resultados para o comportamento de fusão das mantas eletrofiadas de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW, determinado por DSC, são mostrados na Figura 5.56 e os valores para a temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e porcentagem de cristalinidade (%C) das amostras são mostrados na Tabela 5.11. Não foi observada a presença de solvente residual nas amostras.

As curvas de DSC relativas ao primeiro aquecimento das mantas eletrofiadas dos nanocompósitos PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW mostram que, em relação ao polímero puro eletrofiado, a temperatura de fusão, T_m , é deslocada para valores maiores para os nanocompósitos dos dois tipos. Com relação à cristalinidade vê-se um aumento quando a quantidade de nanocarga é elevada de 0 para 5 %m, porém não há mudanças significativas para carregamentos maiores de nanocarga (MWCNT ou CuNW). O aumento da cristalinidade é devido ao efeito nucleante dos MWCNT e das CuNW, que já

havia sido verificado em nanocompósitos preparados por metodologias distintas. Estes resultados corroboram com os obtidos para a análise dos nanocompósitos de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW preparados pelo método de coagulação e precipitação.

Tabela 5.11: Valores de temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e porcentagem de cristalinidade (%C) para os nanocompósitos de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW, obtidos por eletrofiação.

Amostra	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	%C
PVDF puro _{ELF}	165,0	56,1	53,9
PVDF/MWCNT _{(5)ELF}	168,1	57,4	55,2
PVDF/MWCNT _{(10)ELF}	168,7	58,3	56,0
PVDF/MWCNT _{(20)ELF}	167,2	58,1	55,8
PVDF/CuNW _{(5)ELF}	166,7	58,6	56,3
PVDF/CuNW _{(10)ELF}	167,7	57,7	55,4
PVDF/CuNW _{(20)ELF}	167,8	58,9	56,6



(a)

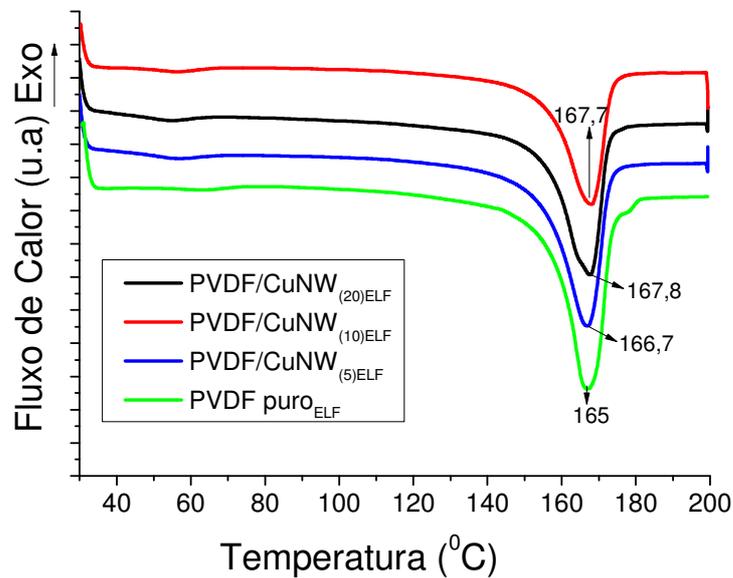


Figura 5.56: Curvas de DSC durante aquecimento para as mantas eletrofiadas dos nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.

- *Caracterização das Propriedades Elétricas*

Não foi observada diferença nos valores da condutividade elétrica DC, obtidos pelo método de 4 pontas, das amostras de nanofibras eletrofiadas do

nanocompósito PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW. Para todas as amostras a condutividade elétrica ficou em torno de 1×10^{-11} S/m, ou seja, comportamento isolante. A condutividade elétrica DC do filme obtido por *casting* (PVDF/MWCNT_{(5)Filme}) foi de $1,4 \times 10^{-2}$ S/m, mostrando que os MWCNT_{COOH} da Nanotech são condutores. Os valores da condutividade elétrica AC à frequência de 155 Hz, da componente real da permissividade elétrica, ϵ' , e do fator de dissipação, $\tan \delta$, nas frequências de 100 Hz e 155 Hz, para os nanocompósitos eletrofiados de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW, são apresentados na Tabela 5.12. Nas Figuras 5.57 a 5.59 é mostrado como ϵ' , $\tan \delta$ e a condutividade elétrica AC variam com a frequência entre 100 e 10^7 Hz.

Tabela 5.12: Condutividade elétrica AC a 155Hz, permissividade elétrica, ϵ' , e fator de dissipação, $\tan \delta$, nas frequências de 100 Hz e 155 Hz dos nanocompósitos eletrofiados de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW.

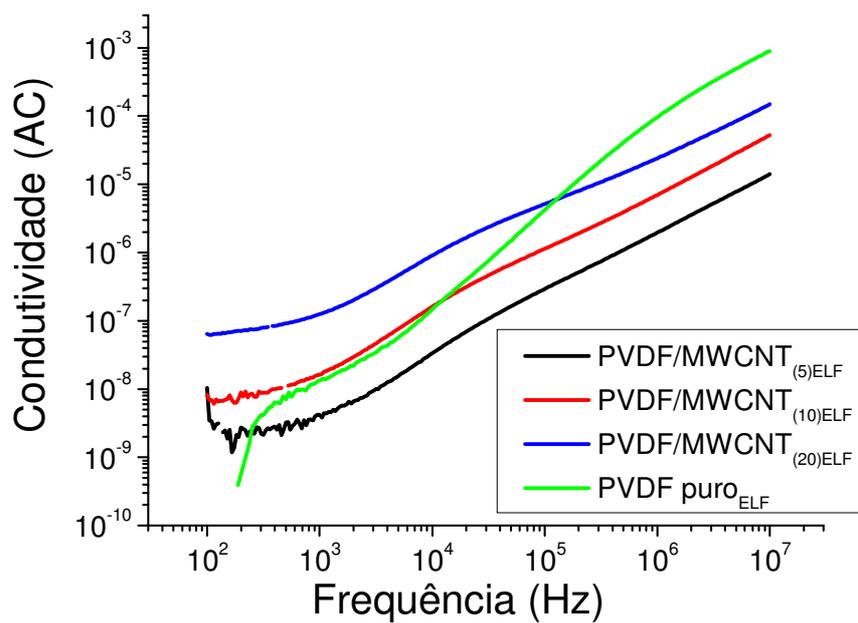
Material	Condutividade	$\epsilon'_{(100)}$	ϵ'	$\tan \delta$	$\tan \delta$
	AC (155 Hz)	Hz)	(155 Hz)	(100 Hz)	(155 Hz)
PVDF puro _{ELF}	$4,10 \times 10^{-10}$	11,5	12,08	0,008	0,02
PVDF/MWCNT _{(5)ELF}	$2,09 \times 10^{-9}$	14,07	10,60	2,30	2,29
PVDF/MWCNT _{(10)ELF}	$7,34 \times 10^{-9}$	12,13	8,29	1,46	1,48
PVDF/MWCNT _{(20)ELF}	$6,39 \times 10^{-8}$	14,01	9,62	1,54	1,46
PVDF/CuNW _{(10)ELF}	$1,04 \times 10^{-7}$	24,8	14,9	1,7	1,87
PVDF/CuNW _{(20)ELF}	$9,14 \times 10^{-7}$	32,1	20,61	4,28	3,75

As análises da condutividade elétrica AC mostram (Figura 5.57) que há uma forte dependência da condutividade elétrica com a frequência para todas as amostras analisadas. Mesmo para o carregamento de 20 %m esta dependência ainda é verificada. Este resultado indica que a rede percolada não foi formada por completo para nenhuma das mantas eletrofiadas. Contudo, os valores de condutividade AC à 155 Hz foram maiores do que os obtidos para a condutividade DC; e foi possível observar um aumento na condutividade das

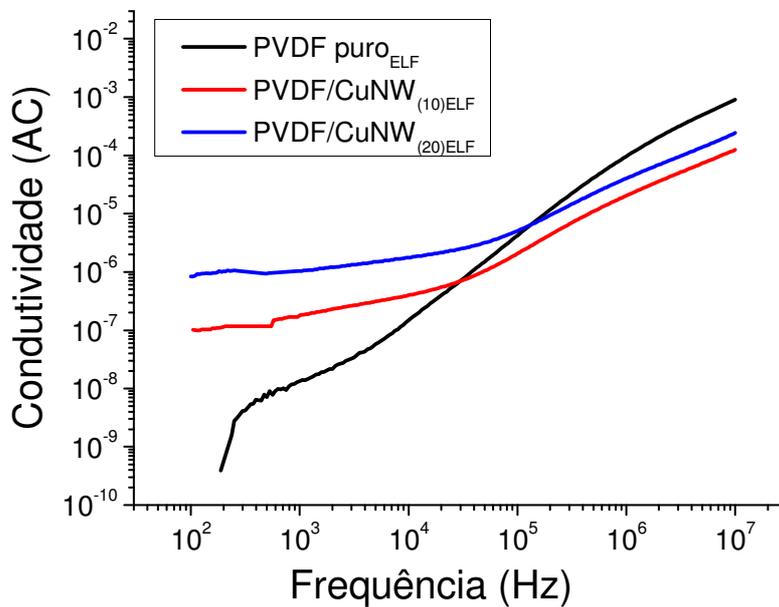
amostras de $4,10 \times 10^{-10}$ (amostra de PVDF puro eletrofiado) para $6,39 \times 10^{-8}$ e $9,14 \times 10^{-7}$ S/m, para as amostras PVDF/MWCNT₍₂₀₎ ELF e PVDF/CuNW₍₂₀₎ ELF, respectivamente. Este resultado é um forte indício de que o método de 4 pontas utilizado para a avaliação da condutividade elétrica DC das mantas eletrofiadas não é o mais adequado para caracterizar este material e novas técnicas devem ser empregadas.

Com relação à permissividade elétrica, ϵ' , os resultados mostram que assim como nos nanocompósitos obtidos por solubilização e precipitação, os nanocompósitos PVDF/CuNW apresentaram maiores valores de ϵ' do que os nanocompósitos de PVDF/MWCNT. Nos dois casos os valores do fator de dissipação elétrica foram bastante baixos. A Tabela 5.12 apresenta os valores de ϵ' e $\tan \delta$ para os dois sistemas a 100 Hz. Para as concentrações de 10 e 20 %m os nanocompósitos eletrofiados PVDF/CuNW apresentam ϵ' igual a 24,8 e 32,1, respectivamente, enquanto o valor de $\tan \delta$ para estas concentrações foi de 1,7 e 4,28. Já os nanocompósitos PVDF/MWCNT, para essas mesmas concentrações, apresentam ϵ' igual a 12,13 e 14,01, respectivamente, enquanto o valor de $\tan \delta$ foi de 1,46 e 1,54.

Para os dois nanocompósitos, à baixas frequências, o aumento de ϵ' está associado a polarização interfacial. Nota-se que ϵ' diminui com a frequência, como esperado. Os nanocompósitos PVDF/CuNW apresentaram permissividade elétrica mais elevada do que os nanocompósitos PVDF/MWCNT, pois o cobre é um material mais condutor do que os MWCNTs e, portanto, há um maior número de portadores de carga participando da polarização interfacial nestes nanocompósitos. Não houve a formação de rede percolada em nenhum dos sistemas e por isso $\tan \delta$ manteve-se com baixos valores para ambos os sistemas.

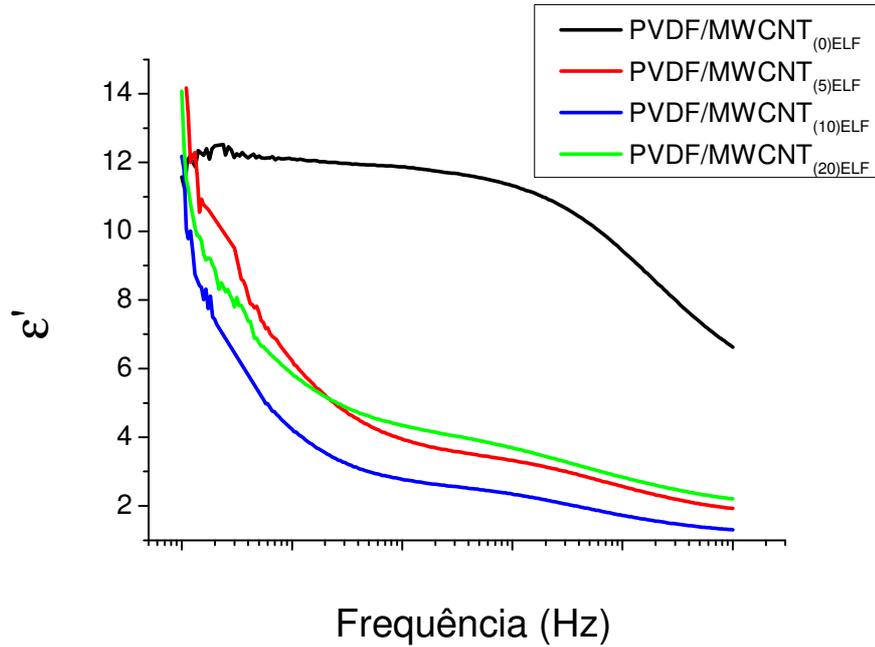


(a)

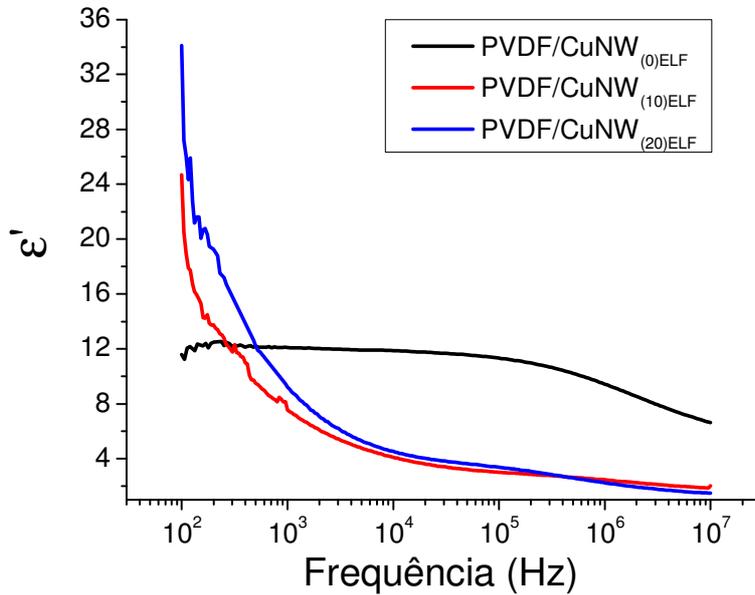


(b)

Figura 5.57: Condutividade elétrica AC em função da frequência para as mantas eletrofiadas dos nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.

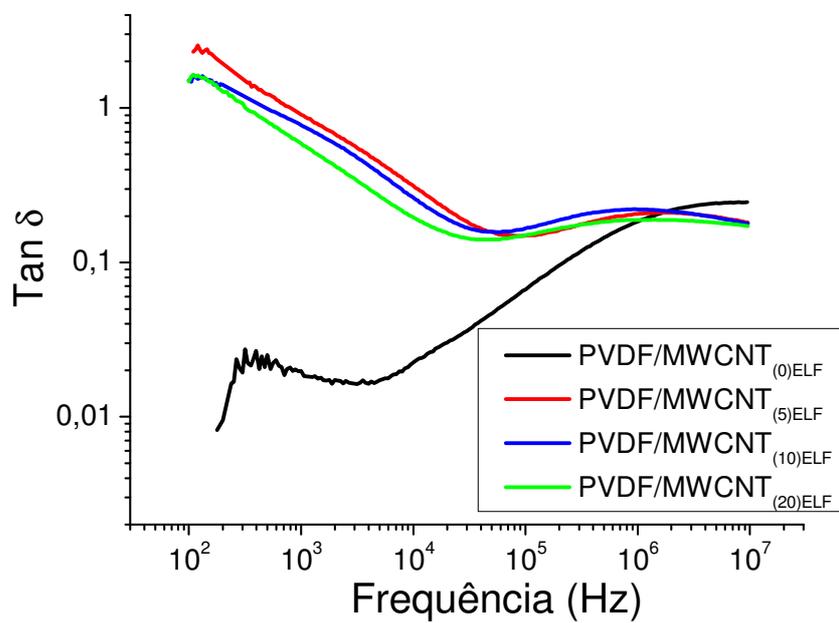


(a)

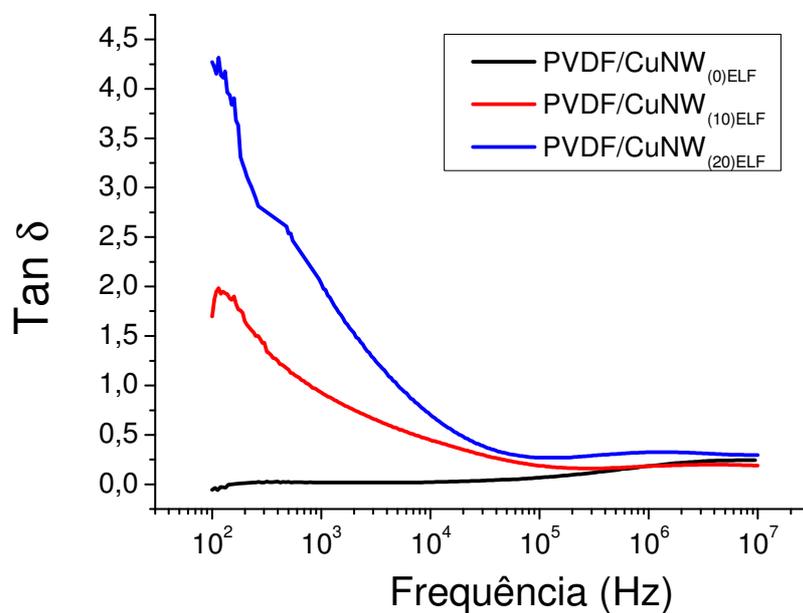


(b)

Figura 5.58: Parte real da permissividade elétrica, ϵ' , em função da frequência para as mantas eletrofiadas dos nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.



(a)



(b)

Figura 5.59: Fator de fator de dissipação elétrica, $\tan \delta$, em função da frequência para as mantas eletrofiadas dos nanocompósitos: (a) PVDF/MWCNT e (b) PVDF/CuNW.

5.3.3 Conclusões Parciais para as Mantas de Nanofibras Eletrofiadas

Com base nos resultados obtidos para a condutividade elétrica das mantas de nanofibras da blenda PA6/Pani e dos nanocompósitos PA6/MWCNT, PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW, conclui-se que o método das 4 pontas utilizado para a avaliação da condutividade elétrica destes materiais não é o mais apropriado para as tramas poliméricas, pois o volume de amostra efetivamente ocupado pelo material condutor é bem diferente do que em materiais contínuos, como bulk ou filmes poliméricos. As mantas de nanofibras eletrofiadas apresentam um elevado número de vazios entre as fibras, preenchidas por ar (isolante). Como consequência, os caminhos condutores responsáveis pela condutividade do material, que são restritos aos volumes das fibras, podem cruzar de uma fibra para outra apenas nos pontos de contato entre elas e, como consequência, há um aumento na resistividade elétrica do material. A Figura 5.60 apresenta um modelo proposto para exemplificar a configuração de mantas eletrofiadas carregadas com cargas condutoras. São mostrados no modelo os vazios entre nanofibras e também regiões preenchidas apenas pelo polímero (isolante).

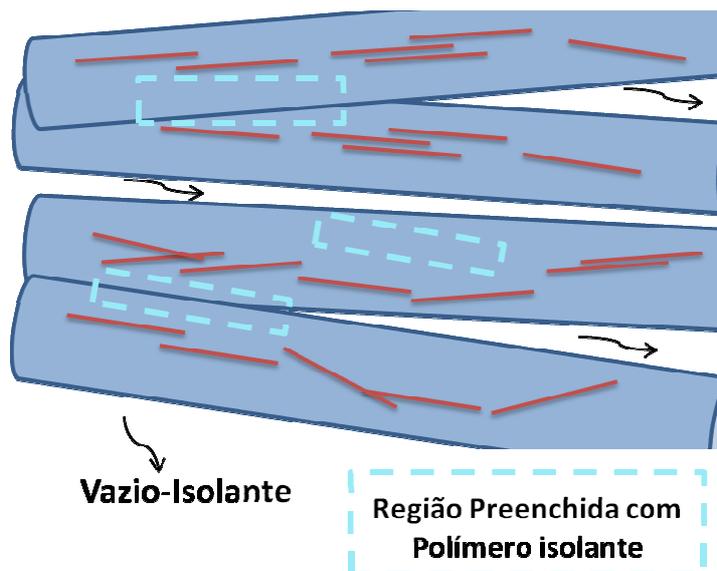


Figura 5.60: Modelo proposto para exemplificar a configuração de mantas eletrofiadas carregadas com cargas condutoras.

Com base nos resultados obtidos até aqui, e aproveitando as características singulares das nanofibras eletrofiadas, foi realizado um tratamento para recobrir a superfície das nanofibras com material condutor e desta maneira obter mantas eletrofiadas condutoras. Os resultados deste tratamento são discutidos na próxima seção.

5.3.4 Tratamento Superficial das Nanofibras

- *Caracterização da Morfologia*

As mantas eletrofiadas PVDF_{puro}_{ELF}, PA6_{puro}_{ELF}, PA6/MWCNT₍₃₎_{ELF}, PA6/MWCNT₍₅₎_{ELF}, PA6/MWCNT₍₁₀₎_{ELF} e PA6/PAni_(E)_{ELF} foram submetidas ao tratamento para modificação de suas superfícies, mergulhando as amostras em uma suspensão aquosa com os MWCNT_{COOH} (Nanocyl) e o surfactante Triton X-100. A Figura 5.61 mostra a micrografia obtida por MEV da amostra PVDF_{puro}_{ELF} após o tratamento para a adsorção dos MWCNT na superfície das fibras. A amostra foi exposta a solução por 24 horas.

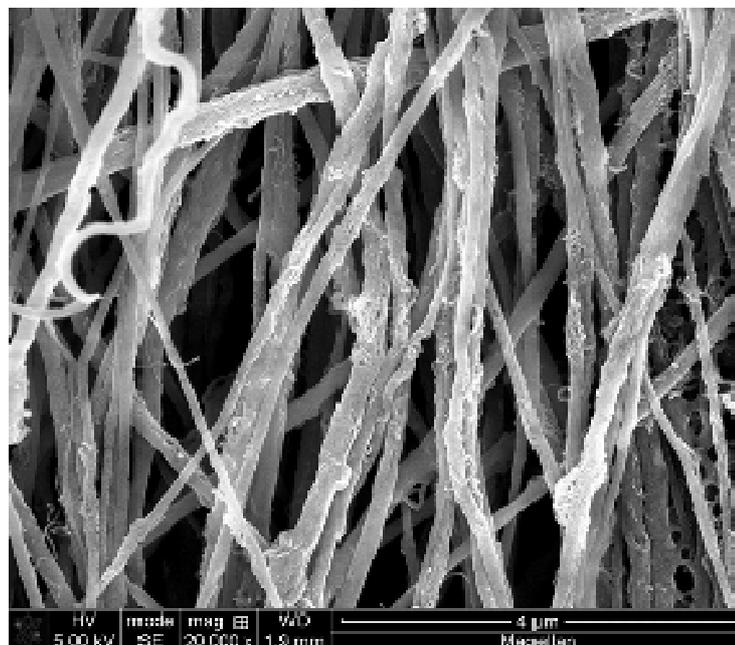
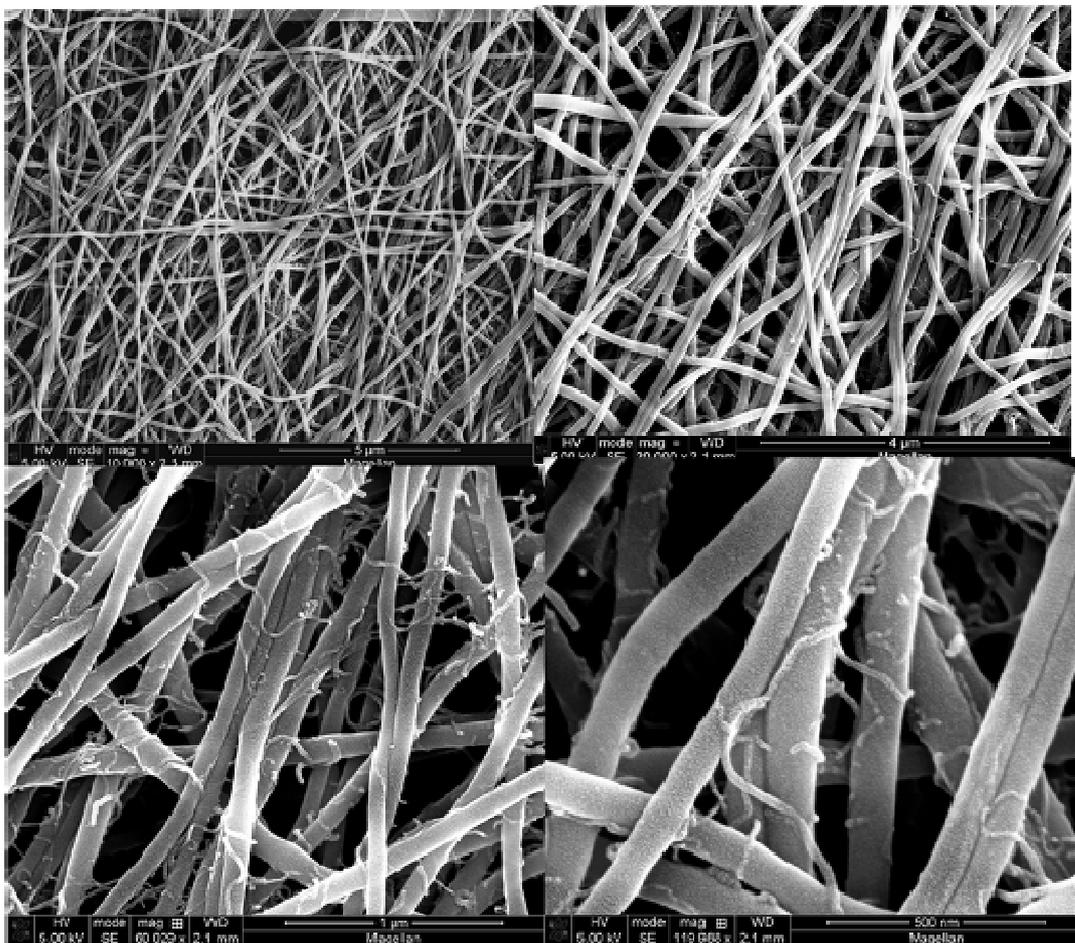


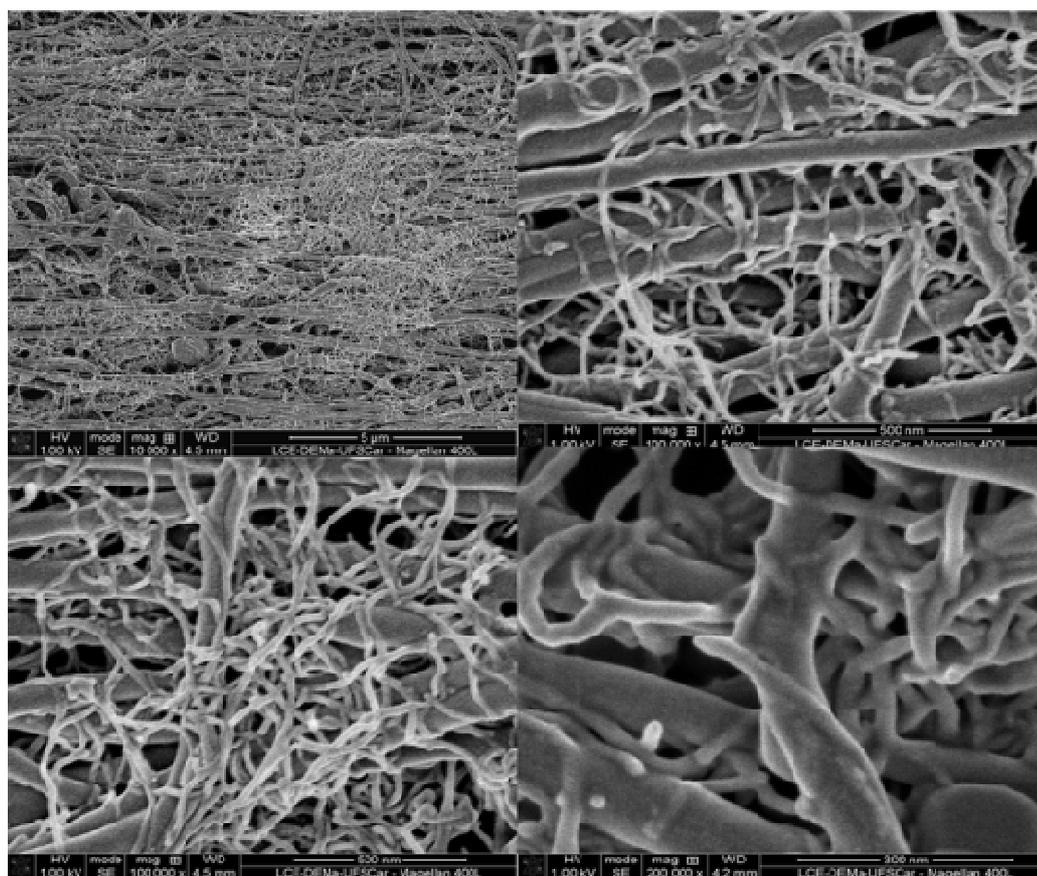
Figura 5.61: Micrografias de MEV da manta de nanofibras de PVDF puro (PVDF_{puro}_{ELF}) após ser submetida ao tratamento por 24 h.

Para esta condição foram observados poucos MWCNT_{COOH} aderidos à superfície das nanofibras. Foi concluído, portanto, que para mantas de PVDF este tratamento foi pouco eficiente.

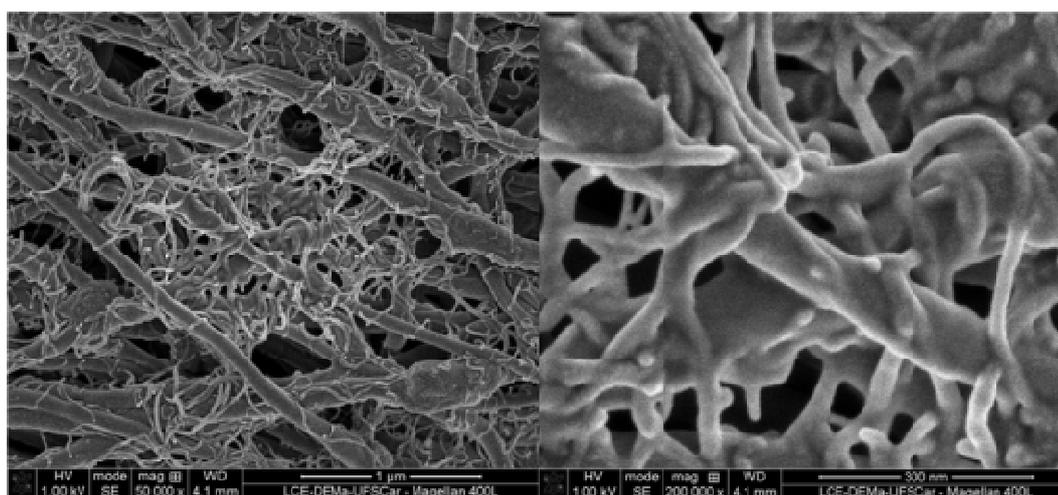
Nas Figuras 5.62 (a) a (c) são mostradas as micrografias obtidas por MEV para as amostras PA6puro_{ELF}, PA6/MWCNT₍₃₎ELF e PA6/MWCNT₍₅₎ELF, após o tratamento com exposição a solução por 24 horas.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.62: Micrografia para as amostras: (a) PA6puro_{ELF}, (b) PA6/MWCNT₍₃₎_{ELF} e (c) PA6/MWCNT₍₅₎_{ELF} após serem submetidas ao tratamento para a adsorção dos MWNT na superfície (exposição por 24 horas).

As micrografias da Figura 5.62 (a) mostram que os $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ foram aderidos à superfície das nanofibras de PA6, porém também em pequena quantidade. Mesmos após várias lavagens em água destilada e com agitação em ultrassom os $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ permaneceram nas nanofibras. A aderência deve ser resultado da formação de pontes de hidrogênio entre os grupos funcionais carboxilas presentes nos $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ e a PA6 (polar). Além disso, devido à elevada área superficial das nanofibras eletrofiadas, os MWCNT se enrolam na superfície das fibras, criando uma rede física (âncoramento mecânico).

Contudo, as amostras de nanofibras eletrofiadas de PA6/ MWCNT mostraram resultados mais promissores do que a PA6 pura eletrofiada. Para as mantas de nanocompósitos com 3 e 5 %m de MWCNT ($\text{PA6}/\text{MWCNT}_{(3)\text{ELF}}$ e $\text{PA6}/\text{MWCNT}_{(5)\text{ELF}}$, respectivamente), uma quantidade muito superior de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ foram aderidos e entrelaçados na superfície das nanofibras. Os MWCNT incorporados as nanofibras pelo processo de eletrofição atuaram como pontos de ancoramento facilitando a aderência e o entrelaçamento dos $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ da suspensão. Este resultado deve-se principalmente a interação de Van der Waals entre os NTC da suspensão e os MWCNTs das nanofibras dos nanocompósitos, que neste caso é maximizada devido a elevada área superficial dos tubos. Somada a esta interação, tem-se ainda a interação entre os grupos carboxilas presentes nos $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ e a PA6. Como já mencionado, mesmo após várias lavagens em água destilada sob agitação com ultrassom os $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ continuaram bem aderidos a superfície das nanofibras.

Na Figura 5.63 é apresentado um esquema ilustrativo de como os MWCNT incorporados as nanofibras serviram como pontos de ancoramento para a aderência do NTC da suspensão. Na mesma figura é apresentado uma micrografia de MET para a amostra $\text{PA6}/\text{MWCNT}_{(3)\text{ELF}}$, onde é possível visualizar os MWCNT saindo da fibra; provavelmente estes devem ser os pontos de âncoramento.

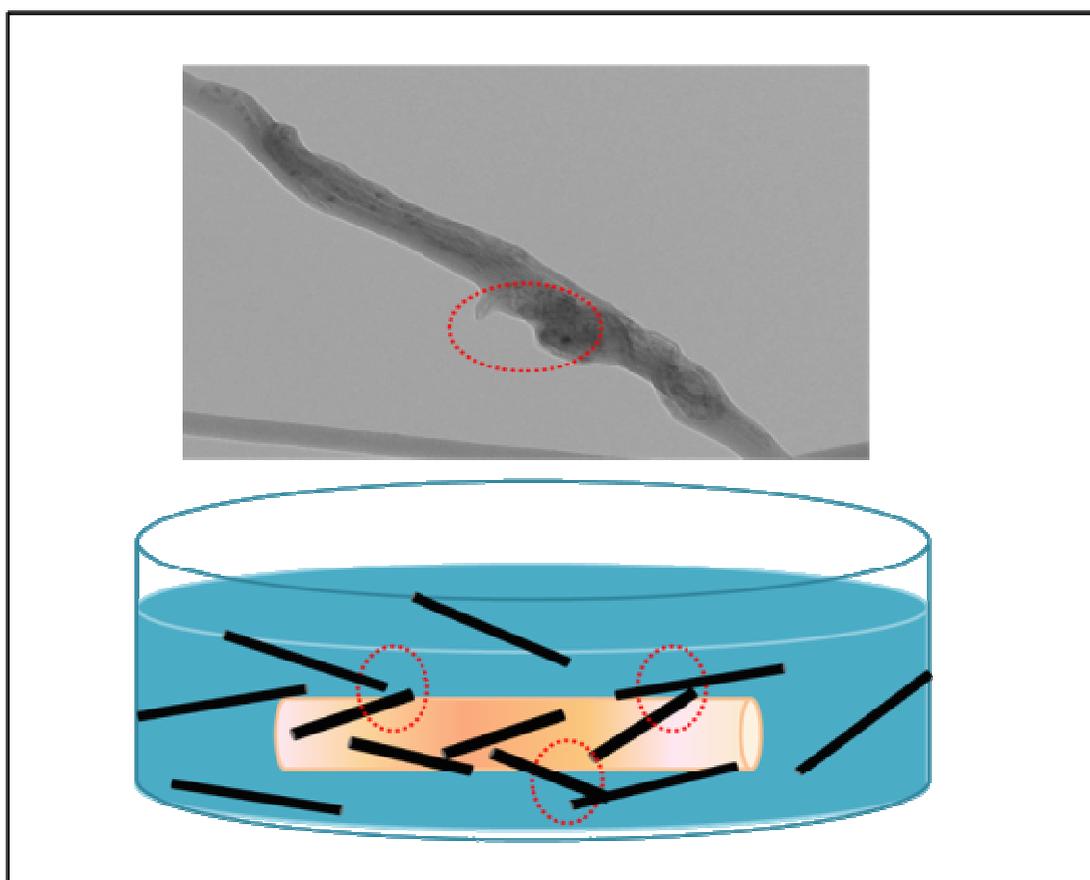


Figura 5.63: Esquema representativo da modelo proposto para exemplificar a configuração das mantas eletrofiadas carregadas com cargas condutoras.

As micrografias da Figura 5.64 mostram a aderência dos $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ na amostra $\text{PA6/PAni}_{(\text{E})\text{ELF}}$, com 14% de PAni, após o tratamento com exposição a solução por 24 horas. Assim como nas mantas eletrofiadas de nanocompósitos PA6/MWCNT foi observado uma grande quantidade de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ aderidos e entrelaçados à superfície das nanofibras. Este resultado deve-se às interações do tipo empilhamento π - π entre os anéis da PAni e os NTC. As fortes interações entre a PAni e os NTC vêm sendo explorada em vários trabalhos para obtenção de nanocompósitos e ou síntese de novos materiais [191, 192], mas a utilização desta interação para a modificação de superfície de nanofibras eletrofiadas é inédita na literatura.

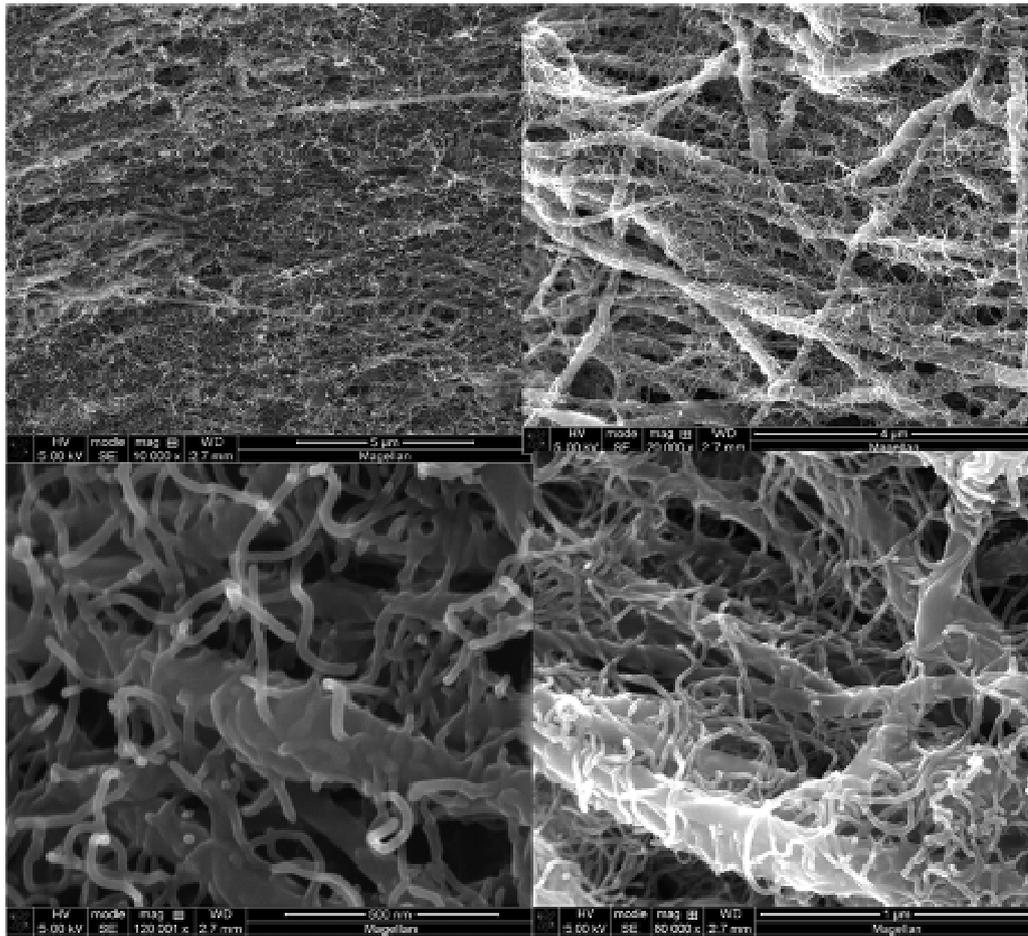


Figura 5.64: Micrografia para a amostra PA6/PAni_(E)ELF, com 14% de PAni, após ser submetida ao tratamento para a adsorção dos MWNT na superfície (exposição por 24 horas).

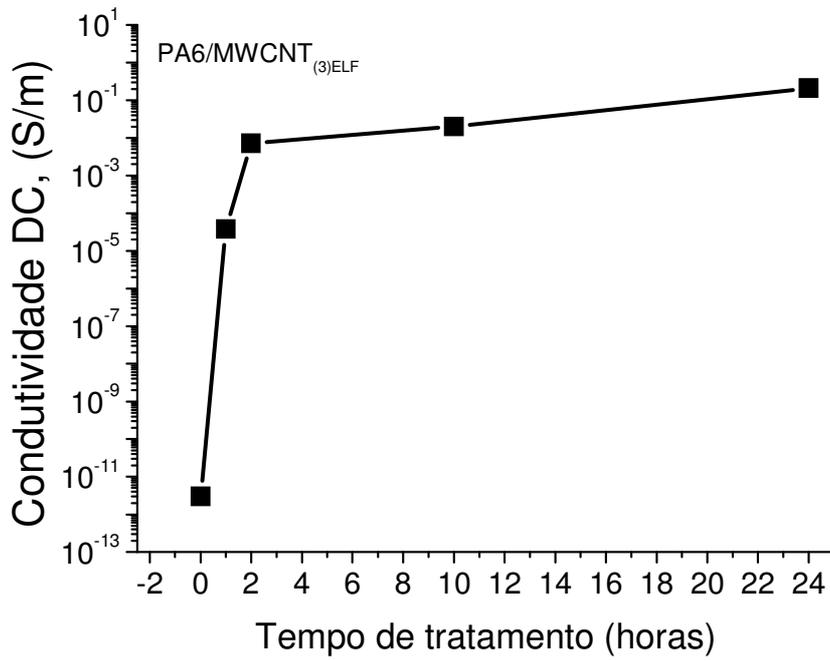
- *Caracterização das Propriedades Elétricas*

Após o tratamento e com a exposição à suspensão de nanotubos por 24 horas, a PA6 eletrofiada (PA6puro_{ELF}) apresentou condutividade elétrica média de $1,1 \times 10^{-4} \pm 0,6 \times 10^{-4}$ S/m. Porém esta manta mostrou-se anisotrópica, apresentando regiões condutoras e regiões completamente isolantes. Por isso não foi realizado um estudo variando o tempo de tratamento para esta amostra. A tabela 5.13 apresenta a variação da condutividade elétrica das mantas eletrofiadas após o tratamento, e o tempo utilizado no tratamento de cada uma delas.

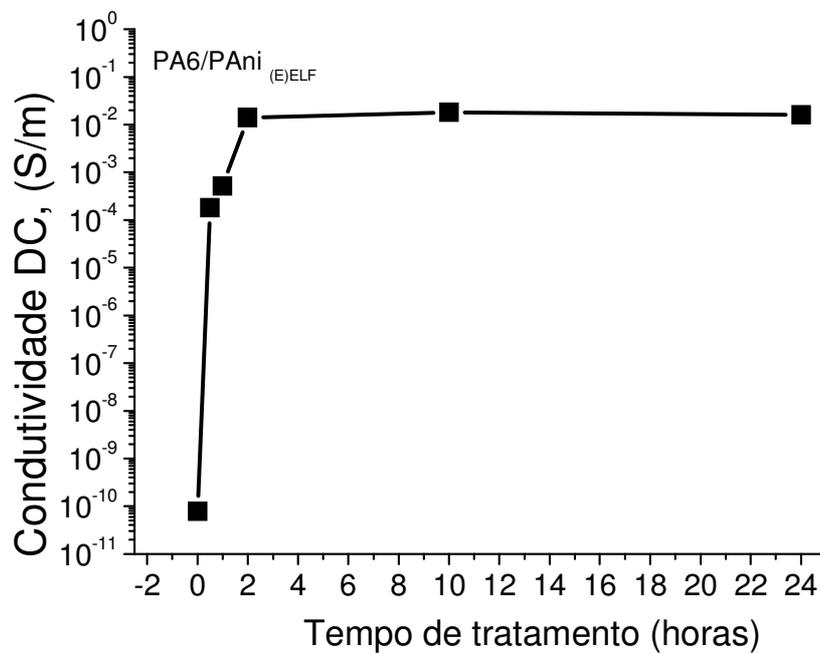
Tabela 5.13: Condutividade elétrica DC das amostras tratadas

Amostras	Condutividade Volumétrica, DC (S/m)	Tempo de Tratamento (horas)
PA6puro _{ELF}	$9,0 \times 10^{-12} \pm 1,2 \times 10^{-12}$	0
PA6puro _{ELF}	$1,0 \times 10^{-4} \pm 0,2 \times 10^{-4}$	24
PA6/MWCNT _{(3)ELF}	$3,0 \times 10^{-12} \pm 0,8 \times 10^{-12}$	0
PA6/MWCNT _{(3)ELF}	$9,0 \times 10^{-5} \pm 1,0 \times 10^{-5}$	0,5
PA6/MWCNT _{(3)ELF}	$3,8 \times 10^{-5} \pm 2,2 \times 10^{-5}$	1
PA6/MWCNT _{(3)ELF}	$7,1 \times 10^{-3} \pm 5,3 \times 10^{-3}$	2
PA6/MWCNT _{(3)ELF}	$2,0 \times 10^{-2} \pm 0,8 \times 10^{-2}$	10
PA6/MWCNT _{(3)ELF}	$2,1 \times 10^{-2} \pm 1,1 \times 10^{-2}$	24
PA6/MWCNT _{(5)ELF}	$9,89 \times 10^{-11} \pm 6,5 \times 10^{-11}$	0
PA6/MWCNT _{(5)ELF}	$5,0 \times 10^{-2} \pm 3,2 \times 10^{-2}$	24
PA6/MWCNT _{(10)ELF}	$1,5 \times 10^{-12} \pm 0,3 \times 10^{-12}$	0
PA6/MWCNT _{(10)ELF}	$2,5 \times 10^{-2} \pm 0,9 \times 10^{-2}$	24
PA6/PAni _{(E)ELF}	$7,8 \times 10^{-11} \pm 5,0 \times 10^{-11}$	0
PA6/PAni _{(E)ELF}	$1,8 \times 10^{-4} \pm 0,6 \times 10^{-4}$	0,5
PA6/PAni _{(E)ELF}	$5,2 \times 10^{-4} \pm 3,1 \times 10^{-4}$	1
PA6/PAni _{(E)ELF}	$1,4 \times 10^{-2} \pm 0,3 \times 10^{-2}$	2
PA6/PAni _{(E)ELF}	$1,8 \times 10^{-2} \pm 0,7 \times 10^{-2}$	10
PA6/PAni _{(E)ELF}	$1,6 \times 10^{-2} \pm 0,5 \times 10^{-2}$	24

Os resultados apresentados na Tabela 5.13 mostram que o tratamento foi eficiente e todas as mantas tratadas tornaram-se semicondutoras. Além disso, nota-se que a condutividade das mantas aumentou à medida que a quantidade de MWCNT dos nanocompósitos foi aumentada, mas após 3 %m não houve alterações significativas. Nas Figuras 5.65, (a) e (b), fica evidente que após aproximadamente 2 horas de tratamento o valor da condutividade elétrica das mantas passa a ser constante, podendo-se concluir que este deve ser o tempo ótimo para o tratamento.



(a)



(b)

Figura 5.65: Condutividade elétrica DC em função do tempo de exposição ao tratamento para as amostras: (a) PA6/MWCNT_{(3)ELF} e (b) PA6/PAni_{(E)ELF}.

6 CONCLUSÕES

6.1 Nanocompósitos Obtidos a Partir do Estado Fundido

- ✓ O nanocompósito PVDF/MWCNT apresentou percolação elétrica com 0,29 %vol de MWCNT, portanto muito próximo do valor estimado pela teoria de percolação (~0,30 %vol).
- ✓ Foram obtidos sistemas condutores binários de PVDF/PPy e ternários de PVDF/PPy/MWCNT, a partir da mistura no estado fundido, inéditos na literatura.
- ✓ O efeito sinérgico para a condutividade elétrica do material híbrido foi atribuído à redução do volume livre, à melhora na homogeneidade da distribuição dos MWCNT através da matriz de PVDF e a formação de pontes entre regiões isolantes.

6.2 Nanocompósitos Obtidos por Solubilização e Precipitação

- ✓ Os nanocompósitos PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW obtido pelo método de solubilização e precipitação apresentaram percolação elétrica com fração de carga inferior ao previsto pela teoria. Os valores de percolação, menores do que o previsto na teoria, devem-se ao estado diferenciado de dispersão e distribuição das nanocargas através da matriz, com segregação das nanocargas e da melhor dispersão obtida em solução.
- ✓ O valor da condutividade elétrica obtida para os nanocompósito de PVDF/CuNW foi inferior ao esperado, devido a presença de uma camada de óxido (isolante) recobrando a superfície das CuNW. Contudo, estes nanocompósitos apresentaram elevado valor da permissividade elétrica e baixo valor do fator de dissipação elétrica. O elevado valor da permissividade elétrica foi atribuída ao grande número de portadores de carga participando da polarização interfacial nestes nanocompósitos e a menor razão de aspecto das CuNW, comparado aos MWCNT, e que levou a formação de um maior número de interfaces. O baixo índice de perdas dielétricas foi atribuído à presença da camada de óxido (isolante) na superfície das CuNW, que funcionou como

barreira, evitando o contato direto entre as nanocargas e reduzindo a condução.

6.3 Sistemas Nanoestruturados Baseados em mantas de Nanofibras

6.3.1 Nanofibras da Blenda PA6/PAni

✓ A condição ótima para a fabricação de mantas eletrofiadas da blenda PA6/PAni-TSA foi a que utilizou a solução com concentração de 0,12 g/ml, a mistura de solventes ácido fórmico/HIFP na proporção (67:33 v/v), distância de trabalho de 7 cm e a aplicação de 25 kV. A condição ótima foi considerada aquela que forneceu morfologia com menor número de defeitos, maior porcentagem de PAni e fabricação de mantas mais densas.

✓ A presença da PA6 na blenda não alterou a capacidade de oxidação e redução da PAni e não impediu o transporte de íons H^+ para o interior das nanofibras.

✓ A elevada área superficial das nanofibras eletrofiadas, combinada com a presença de vazios interconectados, foi responsável pela mudança imediata de coloração das mantas quando expostas a pHs ácidos e básicos, fazendo deste material um excelente candidato para sensor de cor para pH. Portanto, apesar de imiscível a blenda pode ser considerada como compatível.

6.3.2 Mantas de nanofibras de nanocompósitos

✓ As mantas eletrofiadas dos nanocompósitos PA6/MWCNT, PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW são compostas por nanofibras de diâmetro relativamente uniformes e com a presença de poucos defeitos.

✓ As mantas eletrofiadas dos nanocompósitos de PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW são compostas pela fase β do PVDF, que é a mais importante sob o ponto de vista tecnológico, por apresentar propriedades piro e piezelétricas.

✓ Todas as amostras apresentaram um comportamento isolante. Mesmo com a adição de 10 %m de MWCNT na matriz de PA6 e de 20% m na matriz de

PVDF não houve alterações consideráveis na condutividade elétrica das mantas.

✓ Os nanocompósitos eletrofiados de PVDF/CuNW apresentaram valor da permissividade elétrica mais elevado do que os nanocompósitos PVDF/MWCNT, atribuído ao maior número de portadores de carga participando da polarização interfacial. Não houve a formação de rede percolada em nenhum dos sistemas, resultando em baixos valores de $\tan \delta$.

6.3.3 Conclusões Gerais para as mantas eletrofiadas

✓ O método utilizado para a avaliação da condutividade elétrica das mantas eletrofiadas (AC e DC) da blenda PA6/PAni e dos nanocompósitos PA6/MWCNT, PVDF/MWCNT e PVDF/CuNW não foi o mais apropriado. O volume de amostra efetivamente ocupado pelo material condutor é bem diferente daquele em materiais contínuos, como “bulk” ou filmes poliméricos. As mantas de nanofibras eletrofiadas apresentaram um elevado número de vazios entre as fibras, preenchido por ar (isolante). Como consequência, os caminhos condutores responsáveis pela condutividade do material, que são restritos aos volumes das fibras, puderam cruzar de uma fibra para outra apenas nos pontos de contato entre elas, resultando no aumento da resistividade elétrica do material.

6.3.4 Tratamento Superficial das Nanofibras

✓ Para a manta eletrofiada de PVDF foram observados poucos MWCNT_{COOH} aderidos à superfície das nanofibras tratadas. Portanto, para esta matriz o tratamento não se mostrou eficiente.

✓ As mantas de nanofibras eletrofiadas dos nanocompósitos de PA6/MWCNT mostraram resultados mais promissores do que às de PA6 pura. Os MWCNT incorporados às nanofibras pelo processo de eletrofiação atuaram como pontos de ancoramento, facilitando a aderência e o entrelaçamento dos MWCNT_{COOH} da suspensão à superfície das nanofibras. Esse resultado foi

atribuído à interação de Van der Waals entre os NTC da suspensão e os MWCNTs das nanofibras do nanocompósito.

✓ Para as mantas eletrofiadas da blenda PA6/PAni foi observada uma grande quantidade de MWCNT_{COOH} aderidos e entrelaçados à superfície das nanofibras. Isto foi atribuído às interações do tipo empilhamento π - π entre os anéis da PAni e os NTC da suspensão.

✓ A utilização destas interações para a modificação da superfície das nanofibras eletrofiadas e obtenção de nanoestruturas condutoras é inédita na literatura.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Utilizar técnicas como microscopia de força atômica (AFM) para medir a condutividade elétrica de uma única fibra dos nanocompósitos e das blendas produzidas neste trabalho.
- ✓ Estudar as propriedades dielétricas das misturas obtidas a partir do estado fundido PVDF/MWCNT, PVDF/PPy e dos híbridos PVDF/PPy/MWCNT, para concentrações de carga abaixo da percolação.
 - ✓ Estudar formas de evitar a oxidação das CuNW, por exemplo, revestindo estas com polímeros condutores, resistentes à oxidação.
- ✓ Investigar outras rotas para modificação da superfície das nanofibras eletrofiadas, como por exemplo, recobrimento com polímeros condutores.
- ✓ Utilizar as estruturas compostas por mantas eletrofiadas com MWCNT aderidos à superfície das nanofibras para aplicação em sensores e sistemas de detecção de gases, por exemplo.

8 BIBLIOGRAFIA

1. CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5ª edição. Editora LCT, 2000.
2. LU, J; WONG, C.P. "Nanoparticle-Based High-k Dielectric Composites: Opportunities and Challenges", **In Nanopackaging: Nanotechnologies and Electronics Packaging**, edited by J. E. Morris, Springer, New York, 2008.
3. ROSE, R. M.; SHEPARD, L. A.; WULFF, J. **Structure and Properties of Materials-Electronic Properties**. John Willey & Sons, New York, 1996.
4. GUY, A. G. **Ciência dos materiais Trad.** SILVA, J. R. G. São Paulo Ltd editora S/A, 1980.
5. KHATTARI, Z.; MAGHRABI, M.; MCNALLY, T.; JAWAD, S.A. Impedance study of polymethyl methacrylate composites/multi-walled carbon nanotubes (PMMA/MWCNTs). **Physica B**, v. 407, p. 759–764, 2012.
6. MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I.; Polymer Nanocomposites containing Carbon Nanotubes. **Macromolecules**, v. 39, p. 5194-5205, 2006.
7. ANDREWS, R.; JACQUES, D.; RAO, A. M. RANTELL, T. ET. AL. Nanotubes composite carbon fibers. **Applied Physics Letters**, v. 75, p. 1329, 1999.
8. LI N.; HUANG Y.; DU F, HE X. B.; LIN X.; GAO H.J.; ET AL. Electromagnetic interference (EMI) shielding of single walled carbon nanotube epoxy composites. **Nano Letters**, v. 6(6), p. 1141–1145, 2006.

9. AL-SALEH, M.; SUNDARARAJ, U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. **Carbon**, v. 47, p. 2-22, 2009.
10. BAUHOFER, W.; KOVACS, J. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1486-1489, 2009.
11. FORNES, T.D.; PAUL, D.R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 3945–3961, 2003.
12. YUI, H.; WU, G.Z.; SANO, H.; SUMITA, M.; KINO, K. Morphology and electrical conductivity of injection-molded polypropylene/ carbon black composites with addition of high-density polyethylene **Polymer**, v. 47 (10), p.3599–608, 2006.
13. BAR, H.; NARKIS, M.; BOITEUX, G.; The electrical behavior of thermosetting polymer composites containing metal plated ceramic filler. **Polymer Composites**, v. 26 (1), p. 12, 2005.
14. STRUMPLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting polymer composites. **Journal of Electroceramics**, v. 3 (4), p.329–346, 1999.
15. DALMAS, F.; CAVAILLÉ, J.Y.; GAUTHIER, C., CHAZEAU, L.; DENDIEVEL, R. Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. Influence of processing conditions. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 829-839, 2007.
16. LISUNOVA, M.O.; MAMUNYA, Y.P.; LEOVKA, N.I., MELEZHYK, A.V. Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 949-958, 2007.

17. BAKER, D.R.; PAUL, G.; SREENIVASAN, S.; STANELY, H.E. Continuum percolation threshold for interpenetrating squares and cubes. **Physical Review E**, v. 66, p. 046136, 2002.
18. LI, C.; CHOU, T. W. Continuum percolation of nanocomposites with fillers of arbitrary shapes. **Applied Physics Letters**, v. 90, p.174108, 2007.
19. ESTRADA, R. H. C.; FOLKES, M.J. Structure formation and modelling of electrical conductivity in SBS-polyaniline blends Part I Percolation theory approach. **Journal of Materials Science Letters**, v. 21 (18), p. 1427-1429, 2002.
20. WEBER, M.; KAMAL, M. Estimation of the volume resistivity of Electrically Conductive Composites. **Polymer Composites**, v.18 (6), p. 711-725, 1997.
21. VERGE, P.; BENALI, S.; BONNAUD, L.; MINOIA, A.; MAINIL, M.; LAZZARONI, R.; DUBOIS, P. Unpredictable dispersion states of MWNTs in HDPE: A comparative and comprehensive study. **European Polymer Journal**, v. 48, p. 677-683, 2012.
22. SILVA, J.; SIMÕES, R.; MENDEZ S.L.; VAIA, R. Applying complex theory to the understanding of high aspect ratio carbon filled composites **Europhysics Letters**, v. 93, p. 37005, 2011.
23. CELZARD, A.; MCGRAE, E.; DELEUZE, C.; DUFORT, M.; FURDIN, G.; MARECHE, J.F. Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler. **Physical Review B**, v. 53 (10), p. 6209-6214, 1996.

24. ZHENG, X. M.; FOREST, G.; VAIA, R.; ARLEN, M., ZHOU, R. A Strategy for Dimensional Percolation in Sheared Nanorod Dispersions. **Advanced Materials**, v. 19, p. 4038–4043, 2007.
25. XIE, X. L.; MAI, Y. W.; ZHOU, X. P. Dispersion and Alignment of Carbon nanotubes in POlymer matriz: A review **Materials Science and Engineering** , v. 49, p. 89-112, 2005.
26. WINEY, K. I.; VAIA, R. A. Polymer nanocomposites. **MRS Bulletin**, v. 32, p. 314–322, 2007.
27. HUANG, J. C. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. **Advanced Polymer Technology**, v. 21(4), p. 299–313, 2002.
28. MIYASAKA, K.; WATANABE, K.; JOJIMA, E.; AIDA, H.; SUMITA, M.; ISHIKAWA, K. Electrical conductivity of carbon polymer composites as a function of carbon content. **Journal of Material Science**, v.17 (6), p. 1610–6, 1982.
29. KANDASUBRAMANIAN, B.; GILBERT, M. An Electroconductive filler for shielding plastics. **Macromolecular Symposia**, v. 221, p. 185–95, 2005.
30. LI, J.; WONG, P. S.; KIM, J. K. Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and graphite nanoplatelets **Materials Science and Engineering A**, v. 483–484, p. 660–663, 2008.
31. GANGOPADHYAY, R.; DE, A. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 1985-1992, 1999.
32. KOTAKI, M.; WANG, K.; TOH, M. L.; CHEN, L.; WONG, S. Y.; HE, C. B. Electrically conductive epoxy/clay/vapor grown carbon fiber hybrids **Macromolecules**, v. 39 (3), p. 908–911, 2006.

33. WEI, T.; SONG, L.; ZHENG, C.; WANG, K.; YAN, J.; SHAO, B.; FAN, Z. J. The synergy of a three filler combination in the conductivity of epoxy **Composites Materials Letters**, v. 64, p. 2376–2379, 2010.
34. SUMITA, M.; SAKATA, K.; ASAI, S.; MIYASAKA, K.; NAKAGAWA, H. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. **Polym Bulletin**, v. 25(2), p. 265–271, 1991.
35. GUBBELS, F.; JEROME, R.; VANLATHM, E.; DELTOUR, R.; BLACHER, S.; BROUERS, F. Kinetic and thermodynamic control of the selective localization of carbon black at the interface of immiscible polymer blends. **Chemistry of Materials**, 10 (5):1227–35, 1998.
36. ANDREWS, R.; JACQUES, D.; MINOT, M.; RANTELL, T. Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing. **Macromolecular Material and Engineering**, v. 287, p. 395–403, 2002.
37. KRAUSE, B.; BOLDT, R.; POTSCHEKE, P. A method for determination of length distributions of multiwalled carbon nanotubes before and after melt processing **Carbon**, v. 49, 1243 –1247, 2010.
38. ARJMAND, M.; MAHMOODI, M.; GELVES, G. A.; PARK, S.; SUNDARARAJ. U. Electrical and electromagnetic interference shielding properties of flow-induced oriented carbon nanotubes in polycarbonate. **Carbon**, v. 49, p. 3430-3440, 2011.
39. IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
40. SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de Nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, p. 1695-1703, 2007.

41. HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; RACCO, N. A. Tecnologia dos nanotubos de carbono: Tendencias e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Quimica Nova**, v. 27, p. 986-992, 2004.
42. BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A. Carbon nanotubes-the rout towards applications. **Science**, v.297, p. 787-792, 2002.
43. <http://www.den.hokudai.ac.jp/rikou/akasaka/homemenu/Chemical%20Illustration/Carbon/Carbon.html> acessado em dezembro de 2012.
44. NIYOGI, S.; HAMON, M. A.; HU, H.; ZHAO, B.; BHOWMIK, P.; SEN, R.; ITKIS, M. E.; HADDON, R.C. Chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35 (12), p. 1105-1113, 2002.
45. OLIVEIRA, R. N. Dissertação de Mestrado: **Funcionalização de nanotubos de carbono de parede simples com calcogênios: Preparação de carbono-Seleno e Tionanotubos**. Programa de Pós-Graduação em Nanociências do Centro Universitário Franciscano, 2008.
46. THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T. W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1899-1912, 2001.
47. CHOPRA, S.; PHAM, A.; GAILLARD, J.; PARKER, A.; RAO, A. M. Carbon-nanotube based resonant-circuit sensor for ammonia. **Applied Physics Letters**, v. 80, p. 4632-4634, 2002.
48. NIU, L.; LUO, Y.; LI, Z. A highly selective chemical gas sensor based on functionalization of multi-walled carbon nanotubes with poly(ethylene glycol). **Sensors and Actuators B**, v.126, p. 361–367, 2007.

49. XIE, X.L.; MAI, Y. W.; ZHOU, X. P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. **Materials Science and Engineering**, v. 49, p. 89–112, 2005.
50. BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A. Carbon nanotubes-the rout towards applications. **Science**, v. 297, p. 787-792, 2002.
51. ZHANG, X.; YAN, D.; XU, P.; WANG, C.; DU, Q. Characterizing the surface properties of carbon nanotubes by inverse gas chromatography. **Journal of Material Science**, v. 42, p. 7069–7075, 2007.
52. CHEN, .X.; SHIMIZU, H. Multiwalled carbon nanotubes grafted with polyhedral oligomeric silsesquioxane and its dispersion in poly(L-lactide) matrix. **Polymer**, v. 49, p. 943-951, 2008.
53. KANNAN BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Review: Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. **Small**, v. 1 (2), p.180 – 192, 2005.
54. LUO, X. Thesis: **Electrically Conductive Metal Nanowire Polymer Nanocomposites**. Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta, 2013.
55. WANG, J.G.; TIAN, M. L.; KUMAR, N.; MALLOUK, T. E. Controllable Template Synthesis of Superconducting Zn Nanowires with Different Microstructures by Electrochemical Deposition. **Nano Letters**, v. 5(7), p. 1247–1253. 2005.
56. FRANCOIS, M. H.; LUC, P.; SEBASTIEN, M. Fabrication and physical properties of Pb/Cu multilayered superconducting nanowires. **Applied. Physics Letters**, v. 86 (15), p. 152510, 2005.

57. WANG, J. G.; TIAN, M. L.; MALLOUK, T. E.; CHAN, M. H. W. Microstructure and Interdiffusion of Template-Synthesized Au/Sn/Au Junction Nanowires. **Nano Letters**, v. 4 (7), p. 1313–1318, 2004.
58. SALEM, A. K.; HUNG, C. F.; KIM, T. W.; WU, T.C.; SEARSON, P. C.; LEONG, K. W. Multi-component nanorods for vaccination applications. **Nanotech**, v. 16 (4), p. 484–487, 2005.
59. KEATING, C. D.; NATAN, M. J. Striped Metal Nanowires as Building Blocks and Optical Tags. **Advanced Materials**, v.15 (5), p. 451–454, 2003.
60. GRAVIER, L., SERRANO-GUISAN, S., ANSERMET, J. P. Spin-dependent Peltier effect in Co/Cu multilayer nanowires. **Journal of Applied Physics**, v. 97 (10), p. 10C501, 2005.
61. GELVES, G. A.; SUNDARARA, U.; HABER, J. A. Electrostatically Dissipative Polystyrene Nanocomposites containing Copper Nanowires. **Macromol. Rapid Commun.**, v. 26, p.1677–1681, 2005.
62. GELVES, G. A.; LIN, B.; SUNDARARAJ, U.; HABER, J. A. Low electrical percolation threshold of silver and copper nanowires in polystyrene composites. **Adv. Funct. Mater.** v.16, p. 2423–2430, 2006.
63. DORICO, E. Tese: **Moldes de Alumina para Síntese de Nanofios eletrodepositados**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
64. CARDOSO, M. L. Tese: **Nanoarquitetura em Sistemas de Alumina Anódica Porosa e Configurações Magnéticas de Partículas de Co**

- Eletrodepositadas.** Programa de Pós-Graduação em Física, UFSCar, São Carlos, 2006.
65. OLIVEIRA, C. P. Tese: **Eletrodeposição de Nanoestruturas de Cobalto em Alumina Anódica Porosa e sua Caracterização Magnética.** Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, São Carlos, 2009.
66. GELVES, G. A.; MURAKAMI, Z. T. M.; KRANTZ, M. J.; HABER, J. A. Multigram synthesis of copper nanowires using an electrodeposition into porous aluminium oxide templates. **Jornal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 3075–3083, 2006.
67. GELVES, G. A.; AL-SALEH M. H.; SUNDARARA, U. Highly electrically conductive and high performance EMI shielding nanowire/polymer nanocomposites by miscible mixing and precipitation **Jornal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 829-836, 2010.
68. PICCIANI, P. H. S; MEDEIROS, E. S.; PAN, Z.; WOOD, D.; WILLIAN, J. ET. AL. Structural, Electrical, Mechanical, and Thermal Properties of Electrospun Poly(lactic acid)/Polyaniline Blend Fibers **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 295, p. 618–627, 2010.
69. SHIRAKAWA, E. J.; LOUIS, A.G.; MACDIARMID, C. K.; CHIANG, A. J.; HEEGER. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene **J. Chem. Soc., Chem. Comm.**, p. 578-580, 1977.
70. MACDIARMID, A. G. Nobel Lecture: “Synthetic metals”: A novel role for organic polymers. **Reviews of Modern Physics**, v. 73, p. 701–712, 2001.

71. HUANG, J.E.; LI, X. H.; XU, J. C.; LI, H. L. Well dispersed single-walled carbon nanotube/polyaniline composite films. **Carbon**, v. 41, p. 2731–2736, 2003.
72. NEOH, K. G.; KANG, E. T.; TAN, K. L. Spectroscopic studies of protonation, oxidation and light irradiation of polyaniline solutions. **Polymer**, v. 33, p.2292–2298, 1992.
73. GIRO, R. Dissertação de Mestrado: **Estudo da Estrutura eletrônica de copolímeros de polianilina**. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, 2000.
74. FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DEPAOLI, M. A. Polímeros Condutores: Descoberta e aplicação. **Química Nova na Escola**, v. 11, p. 13-18, 2000.
75. BRÉDAS, J. L. Bipolarons in doped conjugated polymers: a critical comparison between theoretical results and experimental data. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, v.118, p.49, 1985.
76. BRÉDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers **Acc Chem. Res.**, v.18, p. 309-315, 1985.
77. SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in Polyacetylene **Phys. Rev. Lett.**, v. 42, p. 1698-1701, 1979.
78. RINALDI, A. W. TESE: **Desenvolvimento de blendas e sensores utilizando polímeros condutores eletrônicos e iônicos**. Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá, 2005.

79. HEEGER, A. J. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials, **Reviews of Modern Physics**, v. 73, n.3, p. 681-700, 2001.
80. HEEGER, A.J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, **Synthetic Metals**, v.125 (1), p. 23–42, 2002.
81. PAUL, R. K.; PILLAI, C. K. S. Thermal properties of processable polyaniline with novel sulfonic acid dopants. **Polymer International**, v. 50 (4), p.381–386, 2000.
82. KURAMOTO, N.; TOMITA, A. Chemical oxidative polymerization of dodecylbenzenesulfonic acid aniline salt in chloroform. **Synthetic Metals**, v. 88, p.147-151, 1997.
83. MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, J. Secondary Doping in Polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 69, p. 85-92, 1995.
84. LANGIANO, S. C. Dissertação de mestrado: **Estudo das Propriedades Térmicas e Mecânicas de Blendas de PVDF/PANI**, Faculdade de Engenharia - UNESP – Campus de Ilha Solteira, 2007.
85. HUANG, A. M.; ZHANG, Y. Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p.2223–2253, 2003.
86. YEO, L. Y.; FRIEND, J. R. Electrospinning carbon nanotube polymer composite nanofibers. **Journal of Experimental Nanoscience**, v.1 (2), p. 177–209, 2006.

87. CHEN S.; HAN, D.; HOU, H. High strength electrospun fibers. **Polymers Advanced Technologies**, v. 22 (3), p. 295-303, 2011.
88. LI D.; XIA, Y. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the Wheel?. **Advanced Materials**, v. 16 (14), p. 1151-1170, 2004.
89. ZELENY, J. The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces. **Physical Review**, v. 3, p. 69- 91, 1914.
90. BAUMGARTEN, P.K. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 36, p. 71, 1971.
91. FROMHALS, A. **Process and apparatus for preparing artificial threads**. US Patent N^o. 1975504, 1934.
92. GLADDING, E. K. **Apparatus for the production of filaments, threads and the like**. US Patent N^o. 2168027, 1939.
93. TAYLOR, G.I. Disintegration of water drops in an electric field. **Proc. Roy. Soc. Lond. A**, 280, 383, 1964.
94. DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning process and application of electrospun fibers. **Journal of Electrostatics**, v. 35, p. 151-160, 1995.
95. RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, v. 49 (10), p. 2387 – 2425, 2008.
96. SUBBIAH, T.; BHAT, G. S.; TOCK, R. W.; PARAMESWARAN, S.; RAMKUMAR, S. S. Electrospinning of nanofibers, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96 (2), p. 557-569, 2005.

97. GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. **Angewandte Chemie International**, v. 46 (30), p. 5670-5703, 2007.
98. GUERRINI, L. M.; OLIVEIRA, M. P.; BRANCIFORTI, M. C.; CUSTÓDIO, T. A.; BRETAS, R. E. S. Thermal and Structural Characterization of Nanofibers of Poly(Vinyl Alcohol) Produced by Electrospinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 1680–1687, 2009.
99. GUERRINI, L. M.; BRANCIFORTI, M. C.; CANOVA, T.; BRETAS, R. E. S. Electrospinning and characterization of polyamide 66 nanofibers with different molecular weights. **Materials Research**, v. 12, p. 181-190, 2009.
100. GUERRINI, L. M. Tese: **Processamento de nanofibras por eletrofição de soluções poliméricas**. PPG-CEM, UFSCar, São Carlos, 2007.
101. SHIN, Y. M.; HOHMAN, M. M.; BRENNER, M. P.; RUTLEDGE, G. C. Experimental characterization of electrospinning: The electrically forced jet and instabilities. **Polymer**, v. 42, p. 9955-9967, 2001.
102. NIU, H.; LIN, T. Fiber Generators in Needleless Electrospinning. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1-13, 2012.
103. THERON, S. A.; ZUSSMAN, E.; YARIN, A. L. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. **Polymer**, v. 45(6), p. 2017-2030, 2004.
104. FRIDRIKH, S.V.; YU, J. H.; BRENNER, M. P.; RUTLEDGE, G. C. Controlling the fiber diameter during electrospinning. **Physical Reviews Letters**, v. 90 (14), p. 144502, 2003.

105. FONG, H.; LIU, W.; WANG, C.; VAIA, R. A. Generation of electrospun fibers of nylon 6 and nylon 6-montmorillonite nanocomposite. **Polymer**, v. 43, p. 775, 2002.
106. ZONG, X.; KIM, K.; FANG, D.; RAN, S.; HSIAO, B. S.; CHU, B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. **Polymer**, v. 43, p. 4403, 2002.
107. SCHIFFMANSS, J. D.; SCHAUER, C. L. A Review: Electrospinning of Biopolymer Nanofibers and their Applications. **Polymer Reviews**, v.48, p. 317–352, 2008.
108. NIU, H.; ZHANG, J.; XIE, Z.; WANG, X.; LIN, T. Preparation, structure and supercapacitance of bonded carbon nanofiber electrode materials. **Carbon**, v. 49 (7), p. 2380–2388, 2011.
109. GASPARINI, T. M.; BRETAS, R. E. S.; DA SILVA, A. B.; GREGÓRIO JR, R. Processing and Characterization of Oriented Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Mats. **Journal of Polymer Science B: Polymer Physics**, v. 50, p. 1304–1311, 2012.
110. FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. **Polymer**, v. 40 (16), p. 4585–4592, 1999.
111. BOGNITZKI, M.; CZADO, W.; FRESE T.; SHARPER, A.; HELLWIG, M.; ET AL. Nanostructured fibers via electrospinning. **Advanced Materials**, v. 13 (1), p. 70– 72, 2001.
112. SUN, Z.; ZUSSMAN, E.; YARIN, A. L.; WENDORFF, J. H.; GREINER, A. Compound core-shell polymer nanofibers by co-electrospinning. **Advanced Materials**, v. 15 (22), p. 1929–1932, 2003.

113. JOSE, M. V.; STEINERT, B. W.; THOMAS, V.; DEAN, D. R.; ABDALLA, M. A.; PRICE, G.; JANOWSKI, G.M. Morphology and mechanical properties of Nylon 6/MWNT nanofibers. **Polymer**, v. 48, p. 1096 – 1104, 2007.
114. LEE, B. S.; YU, W. R. PA6/MWNT Nanocomposites Fabricated Using Electrospun Nanofibers Containing MWNT. **Macromolecular Research**, v. 18 (2), p. 162-169, 2010.
115. MCCULLEN, S. D.; STEVENS, D. R.; ROBERTS, W. A.; OJHA, S.S.; CLARKE, L. I.; GORGA, R. E. Morphological, Electrical, and Mechanical Characterization of Electrospun Nanofiber Mats Containing Multiwalled Carbon Nanotubes. **Macromolecules**, v. 40 (4), p. 997-1003, 2007.
116. SUNDARAY, B; SUBRAMANIAN, V.; NATARAJAN, T. S. KRISHNAMURTHY, K. Electrical conductivity of a single electrospun fiber of poly(methyl methacrylate) and multiwalled carbon nanotube nanocomposite. **Applied Physics Letters**, v. 88 (14), p. 143114, 2006.
117. WANG, G.; TAN, Z.; LIU, X.; CHAWDA, S.; KOO, J. S.; SAMUILOV, V.; DUDLEY, M. Conducting MWNT/poly(vinyl acetate) composite nanofibres by electrospinning. **Nanotechnology**, v. 17, p. 5829–5835, 2006.
118. SEOUL, C.; KIM, Y. T.; BAEK, C. K. Electrospinning of poly(vinylidene fluoride)/dimethylformamide solutions with carbon nanotubes. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 41 (13), p. 1572-1577, 2003.
119. MAZINANI, S.; AJJIB, A.; DUBOIS, C. Fundamental study of crystallization, orientation, and electrical conductivity of electrospun PET/carbon nanotube nanofibers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 48 (19), p. 2052-2064, 2010.

120. PINTO, N. J.; JOHNSON, A. T.; MACDIARMID, A. G.; MUELLER, C. H.; THEOFYLAKTOS, N.; ROBINSON, D. C.; MIRANDA, F.A. Electrospun polyaniline/polyethylene oxide nanofiber field-effect transistor, **Applied Physics Letters**, v. 83, p. 4244, 2003.
121. BURGER, C.; HSIAO, B. S.; CHU, B. Nanofibrous materials and their Applications. **Annu. Rev. Mater. Res.**, v. 36, p.333–68, 2006.
122. YU, Q. Z.; SHI, M. M.; DENG, M.; WANG, M.; CHEN, H. Z. Morphology and conductivity of polyaniline sub-micron fibers prepared by electrospinning. **Materials Science and Engineering B**, v. 150, p. 70–76, 2008.
123. JUN, I., JEONG S., SHIN H. The stimulation of myoblast differentiation by electrically conductive sub-micron fibers. **Biomaterials**, v. 30, p. 2038–2047, 2009.
124. SHIN, M. K.; KIM, Y. J.; KIM, S.I.; KIM, S.K.; LEE, H.; SPINKIS, M. G.; KIM, S. J. Enhanced conductivity of aligned PANi/PEO/MWNT nanofibers by electrospinning. **Sensors and Actuators B**, v. 134, p. 122–126, 2008.
125. EBRAHIM, S. M.; SOLIMAN, M. M. Blend of Nylon 6 and Polyaniline Doped with Sulfanilic Acid and its Schottky Diode. **High Performance Polymers**, v. 22 (3), p. 377-391, 2010.
126. GAO, W.; SONG, J. Polyaniline Film Based Amperometric pH Sensor Using a Novel Electrochemical Measurement System. **Electroanalysis**, v. 21 (8), p. 973 – 978, 2009.
127. GILL, E. I.; ARSHAK, A.; ARSHAK, K.; KOROSTYNSK, O. Investigation of Thick-Film Polyaniline-Based Conductimetric pH Sensors for Medical. **IEEE Sensors Journal**, v. 9 (5), p. 555 – 562, 2009.

128. LIU, W.; GRAHAM, M.; EVANS, E. A.; RENEKER, D. H. Poly(meta-phenylene isophthalamide) nanofibers; coating and post processing. **Journal of Materials Research**, v. 17, p. 3206-12, 2002.
129. HOU, H.; JUN, Z.; REUNING, A.; SCHAPER, A.; WENDORFF, J. H.; GREINER, A. Poly- (p-xylylene) nanotubes by coating and removal of ultrathin polymer template fibers. **Macromolecules**, v. 35, p. 2429-31, 2002.
130. JU, Y. W.; CHOI, G. R.; JUNG, H. R.; LEE, W. J. Electrochemical properties of electrospun PAN/MWCNT carbon nanofibers electrodes coated with polypyrrole. **Electrochimica Acta Electrochimica Acta**, v.53, p. 5796–5803, 2008.
131. LALA, N. L.; THAVASI, V.; RAMAKRISHNA, S. Preparation of Surface Adsorbed and Impregnated Multiwalled Carbon Nanotube/Nylon-6 Nanofiber Composites and Investigation of their Gas Sensing Ability. **Sensors**, v. 9, p. 86-101, 2009.
132. KANG, M.; JIN, H. J. Electrically conducting electrospun silk membranes fabricated by adsorption of carbon nanotubes. **Colloid Polymer Science**, v. 285, p.1163–1167, 2007.
133. YU, D. G.; ZHOU, J.; CHATTERTON, N. P.; LI, Y.; HUANG, J.; WANG, X. Polyacrylonitrile nanofibers coated with silver nanoparticles using a modified coaxial electrospinning process. **International Journal of Nanomedicine**, v. 7, p. 5725-5732, 2012.
134. de OLIVEIRA, J. M.; MEI, L. H. I. Surfactantes Reativos Não-iônicos em Polimerização em Emulsão de Látices de Acetato de Vinila - Vinil Neodecanoato: Influência nas Propriedades de Barreira à Água. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19 (1), p. 22-30, 2009.

135. VAISMAN, L.; WAGNER, H. D.; MAROM, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.128–130, p.37-46, 2006.
136. HU, C. Y.; XU, Y. J.; DUO, S. H.; ZHANG, R. F; LI, M. S. Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes with Surfactants and Polymers. **J. Chin. Chem. Soc.**, v. 56 (2), 2009.
137. STRANO, M. S.; MOORE, V. C.; MILLER, M. K.; ALLEN, M. J.; HAROZ, E. H.; KITTRELL, C., ET AL. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3, p. 81, 2003.
138. BROADHURST, M. G.; DAVIS, G. T. Physical basis for piezoelectricity in PVDF. **Ferroelectrics**, v. 60, p. 3-13, 1984.
139. GREGORIO Jr, R.; BORGES, D. S. Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride). **Polymer**, v. 49, p. 4009-4016, 2008.
140. COSTA L. M. M. (M); BRETAS, R. E. S.; GREGORIO JR, R. Effect of solution concentration on the electro spray/electrospinning transition and crystalline phase of PVDF. **Materials Science and Applications**, v. 1 (4), p. 246-251, 2010.
141. COSTA L. M. M. (M); BRETAS, R. E.S.; GREGORIO JR, R. Caracterização de filmes de PVDF-Beta obtidos por diferentes técnicas. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 19(3), p. 183-189, 2009.
142. YOUNG, T. H.; HUANG, J. H.; CHUANG, W. Y. Effect of evaporation temperature on the formation of particulate membranes from crystalline polymers by dry-cast process. **European Polymer Journal**, v.38, p.63-72, 2002.

143. DANG, Z. M.; YUAN, J. K.; ZHA, J. W.; ZHOU, T. Z.; LI, S. T.; HU, G. H. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer–matrix composites. **Progress in Materials Science**, v. 57, p. 660, 2012.
144. CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
145. KHANNA, Y. P. Overview of transition phenomenon in nylon 6. **Macromolecules**, v. 25, p. 3298-3300, 1992.
146. RAMESH, C.; GOWD, E. B. High-temperature x-ray diffraction studies on the crystalline transitions in the α - and γ -forms of nylon-6. **Macromolecules**, v. 34, p. 3308-3313, 2001.
147. ZHAO, Z.; ZHENG, W.; TIAN, H.; YU, W.; HAN, D.; LI, B. Crystallization behaviors of secondarily quenched nylon 6. **Materials Letters**, v. 61, p. 925-928, 2007.
148. RHEE, S.; WHITE, J. L. Crystal structure, morphology, orientation, and mechanical properties of biaxially oriented polyamide 6 films. **Polymer**, v. 43, p. 5903-5914, 2002.
149. XIE, S.; ZHANG, S.; LIU, H.; CHEN, G.; FENG, M.; QIN, H.; WANG, F.; YANG, M. Effects of processing history and annealing on polymorphic structure of nylon-6/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 5417-5427, 2005.
150. ZHAO, Z.; YU, W.; LIU, Y.; ZHANG, J.; SHAO, Z. Isothermal crystallization behavior of nylon-6 and nylon-6/montmorillonite nanocomposite. **Materials Letters**, v. 58, p. 802-806, 2004.

151. HU, X.; ZHAO, X. Effects of annealing (solid and melt) on the time evolution of polymorphic structure of PA6/silicate nanocomposites. **Polymer**, v. 45, p. 3819-3825, 2004.
152. LIU, T. X.; LIU, Z. H.; MA, K. X.; SHEN, L.; ZENG, K. Y.; HE, C. B. Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 331-337, 2003.
153. J. MARINI, R. E. S. BRETAS, Effect of silane treatment on the rheological and dynamic mechanical properties of PA6/HNT nanocomposites. **Proceedings of X SBPMAT**, Gramado, RS, Brazil 2011.
154. Mazzafero. Available at: <http://www.mazzaferro.com.br>; acessado em 20 de Fevereiro de 2013.
155. BANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**; Wiley Interscience: New York, 1975.
156. SMALLWOOD, I.M. **Handbook of Organic Solvent Properties**. London: John Wiley & Sons Inc, 1996.
157. KUNDU, A.; KISHORE, N. Apparent Molar Heat Capacities and Apparent Molar Volumes of Aqueous 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropanol at Different Temperatures. **Journal of Solution Chemistry**, v. 33 (9), p.1085 – 1095, 2004.
158. BREUER, O., SUNDARARAJ, U. The Design and Performance of a New Miniature Mixer for Specialty Polymer Blends and Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 44 (5), p. 868-879, 2004.

159. LUO, X. Oxidation kinetics of copper nanowires synthesized by AC electrodeposition of copper into porous aluminum oxide templates. *J. Mater. Res.*, Vol. 27, No. 13, 2012.
160. ZHOU, R.; WU, X.; HAO, X.; ZHOU, F.; LI, H.; RAO, W. Influences of surfactants on the preparation of copper nanoparticles by electron beam irradiation. **Nucl. Instrum. Meth. B: Beam Interactions with Material. and Atoms**, v. 266 (4), p. 599-603, 2008.
161. QIAN, Y.; YE, F.; XU, J.; LE, Z. G. Synthesis of Cuprous Oxide (Cu₂O) Nanoparticles/Graphene Composite with an Excellent Electrocatalytic Activity Towards Glucose. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 7, p. 10063, 2012.
162. WU, H. Q.; WEI, X. W.; SHAO, M. W.; GU, J. S.; QU, J. M. Z. Synthesis of copper oxide nanoparticles using carbon nanotubes as templates **Chem. Phys. Letters**, v. 364, p. 152-156, 2002.
163. JEONG, J. S.; JEON, S. Y.; LEE, T. Y.; PARK, J. H.; SHIN, J. H.; ALEGAONKAR, P. S.; BERDINSKY, A. S.; YOO, J. B. Fabrication of MWNTs/nylon conductive composite nanofibers by electrospinning. **Diamond & Related Materials**, v. 15, p.1839-1843, 2006.
164. JIANG, L.; GAO, L.; SUN, J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 260, p. 89-94, 2003.
165. SANTOS, J. C. C. Dissertação de Mestrado: **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos PVA/Nanotubos de Carbono para Potencial Aplicação**, Pós-Graduação em Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2011.

166. NAKAGAWA, K.; ISHIDA, Y. Dielectric relaxations and molecular motions in poly(vinylidene fluoride) with crystal form II **Journal of Polymer Science: Polymer Physics**, v.11, p. 1503, 1973.
167. CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A. J. Spectroscopic studies of polyaniline in solution and in spin-cast films, **Synthetic Metals**, v. 32, p. 263-281, 1989.
168. BHAT, N. V.; SESHADRI, D. T.; PHADKE, R. S. Simultaneous polymerization and crystallization of aniline, **Synthetic Metals**, v. 130, p. 185-192, 2002.
169. POUGET, J. R.; JOZEFOWICZ, M. E.; EPSTEIN, A. J.; TANG, X.; MACDIAMID, A. G., X-ray structure of polyaniline. **Macromolecules**, v. 24, p.779-790, 1991.
170. GENG, W.; LI N.; LI, X.; WANG, R.; TU, J.; ZHANG, T. Effect of polymerization time on the humidity sensing properties of polypyrrole. **Sensors and Actuators B**, v. 125, p. 114-119, 2007.
171. DEIVANAYAKI, S.; PONNUSWAMY, V.; MARIAPPAN, R.; JAYAMURUGAN, P. Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composites by chemical oxidative method. **Optik - Int. J. Light Electron Opt.** 2012, in press.
172. SAHOO, S.; DHIBAR, S.; DAS, C. K. Facile synthesis of polypyrrole nanofiber and its enhanced electrochemical performances in different electrolytes. **Express Polymer Letters**, v. 6 (12), p. 965 – 974, 2012.
173. PIRSA, S.; ALIZABETH, N. A selective DMSO gas sensor based on nanostructured conducting polypyrrole doped with sulfonate anion. **Sensors and Actuators B**, v.168, p. 303-309, 2012.

174. KIM, D. K.; OH, K. W.; AHN, H. J.; KIM, H. S. Synthesis and Characterization of Polypyrrole Rod Doped with p-Toluenesulfonic Acid via Micelle Formation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 3925–3932, 2008.
175. LIU, J.; WAN, M. Polypyrrole doped with 1,5 naphthalenedisulfonic acid. **Synthetic Metals**, v. 124, p. 317-321, 2001.
176. BALLAV, N.; MAITY, A.; MISHRA, S. B. High efficient removal of chromium (VI) using glycine doped polypyrrole adsorbent from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 198 – 199, p. 536 – 546, 2012.
177. GANGOPADHYAY, R.; DE, A. Polypyrrole-ferric oxide conducting nanocomposites: I. Synthesis and characterization. **European Polymer Journal**, v. 35, p.1985 – 1992, 1999.
178. KE, K.; WEN, R.; WANG, Y.; YANG, W.; XIE, B. H.; YANG, M. B. Crystallization behavior of poly (vinylidene fluoride)/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. **Journal of Material Science**, v. 46, p. 1542–1550, 2011.
179. Dang, Z. M.; Yuan, J. K.; Zha, J. W.; Zhou, T.Z.; Li, S. T.; Hu, G.H., Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer–matrix composites. **Progress in Material Science**, v. 57, p. 660-723, 2012.
180. BAO, S. P.; LIANG, G. D.; JONG, S. C. T. Effect of mechanical stretching on electrical conductivity and positive temperature coefficient characteristics of poly(vinylidene fluoride)/carbon nanofiber composites prepared by non-solvent precipitation **Carbon**, v. 49, p. 1758-1768, 2011.

181. LU, J.; WONG, C. P. Recent advances in high-k nanocomposite materials for embedded capacitor applications. **IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.**, v. 15, p. 1322-1328, 2008.
182. ARJMAND, M.; APPERLEY, T.; OKONIEWSKI, M.; SUNDARARAJ, U.; PARK, S. Comparative study of electromagnetic interference shielding properties of injection molded versus compression molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites. **Carbon**, v. 50, p. 5126-5134, 2012.
183. YUAN, Z. M.; YAO, S. H.; DANG, Z. M.; SYLVESTRE, A.; GENESTOUX, M. BAI, J. Giant Dielectric Permittivity Nanocomposites: Realizing True Potential of Pristine Carbon Nanotubes in Polyvinylidene Fluoride Matrix through an Enhanced Interfacial Interaction. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 5515, 2011.
184. DANG, Z. M.; YAO, S. H.; YUAN, J. K.; BAI, J. Tailored Dielectric Properties based on Microstructure Change in BaTiO₃- Carbon Nanotube/Polyvinylidene Fluoride Three-Phase Nanocomposites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 13204, 2010.
185. LU, J.; MOON, K. S.; XU, J.; WONG, C.P. Synthesis and dielectric properties of novel high-K polymer composites containing in-situ formed silver nanoparticles for embedded capacitor applications **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 1543, 2006.
186. DEITZEL, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D.; Beck Tan, N. C. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. **Polymer**, v. 42, p. 261-272, 2000.
187. SUPAPHOL, P.; MIT UPPATHAM, C.; NITHITANAKUL, M. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effect of solvent system and emitting

- electrode polarity on morphology and average fiber diameter. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 290, p. 933-942, 2005.
188. MA, Q.; CEBE, P. Phase structure of electrospun poly(trimethylene terephthalate) composite nanofibers containing carbon nanotubes **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 102, p. 425–434, 2010.
189. PICCIANI, P. H. Tese: **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados a base de polímeros condutores para aplicação em sensores**. Ciência e Tecnologia de Polímeros, UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.
190. ZHANG, H.; LI, H. X.; CHENG, H. M. Water-Soluble Multiwalled Carbon Nanotubes Functionalized with Sulfonated Polyaniline. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 9095-9099, 2006.
191. WU, T. M.; LIN, Y. W.; LI, C. S. Preparation and characterization of polyaniline/multi walled carbon nanotube composites. **Carbon**, v. 43, p. 734–740, 2005.
192. WU, T. M.; LIN, Y. W. Doped polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites: Preparation, characterization and properties. **Polymer**, v. 47, p. 3576–3582, 2006.