

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

PROCESSAMENTO DE NANOFIBRAS DE POLIAMIDA 66 / NANOTUBOS DE  
CARBONO DE MÚLTIPLAS CAMADAS POR ELETROFIAÇÃO

Vitor Alexandre Garcia Godoy

São Carlos  
2010



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

PROCESSAMENTO DE NANOFIBRAS DE POLIAMIDA 66 / NANOTUBOS DE  
CARBONO DE MÚLTIPLAS CAMADAS POR ELETROFIAÇÃO

Vitor Alexandre Garcia Godoy

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

Orientadora: Dra. Rosario E. S. Bretas

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos  
2010

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

G589pn

Godoy, Vitor Alexandre Garcia.

Processamento de nanofibras de poliamida 66 /  
nanotubos de carbono de múltiplas camadas por  
eletrofição / Vitor Alexandre Garcia Godoy. -- São Carlos :  
UFSCar, 2012.  
100 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2010.

1. Nanocompósitos. 2. Eletrofição. 3. Poliamida 6.6. 4.  
Nanotubos de carbono. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)



## **DEDICATÓRIA**

Existem dezenas de pessoas importantes em minha vida, mas esta dissertação será dedicada a quatro pessoas extremamente especiais.

Aos meus pais Carlos R. Godoy e Meiri G. G. Godoy que, com garra, força e determinação, me educaram sempre pelo caminho da honestidade e do conhecimento, sendo os principais responsáveis por eu ser quem eu sou.

A minha esposa Priscila Z. Stagliório por suportar 3 longos anos de namoro e noivado a distância, sempre me amando e respeitando as minhas decisões profissionais e pessoais.

Ao meu filho Eduardo S. Godoy que não está mais entre nós, mas me deu muita felicidade, inspiração e motivação. Cedo ou tarde, tenho fé que nos encontraremos um dia.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Química Industrial pela UFSCar (2007)



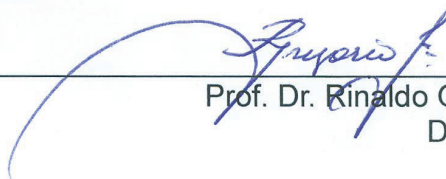
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE VITOR ALEXANDRE GARCIA GODOY APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 26 DE MARÇO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA



---

Profa. Dra Rosario Elida Suman Bretas  
Orientadora



---

Prof. Dr. Rinaldo Gregório Filho  
DEMa/UFSCar

Livio Bruno Jacques da Silva

Prof. Dr. Livio Bruno Jacques da Silva  
Departamento de Física/UFMG



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à Deus acima de tudo.

À minha orientadora profa. Rosario E. S. Bretas pelos ensinamentos que hoje carrego através de minha profissão, pela sua paciência e confiança.

À UFSCar e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), especialmente ao PPG-CEM pela possibilidade de realização do trabalho.

À CAPES pela concessão de minha bolsa de estudos e demais suportes proporcionados durante este trabalho.

À FAPESP pelo financiamento do coletor.

Ao doutorando Juliano Elvis de Oliveira pelos ensinamentos, idéias e conhecimentos que em muito influenciaram em meu mestrado e ajudaram neste trabalho e, principalmente, por sua amizade.

Ao Livio B. J. da Silva pela síntese e doação dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas utilizados neste trabalho, além dos conselhos de como trabalhar com o material.

À minha esposa pela linda família que nós estamos construindo com base no amor e educação.

Aos amigos e irmãos de coração de São Carlos que foram como uma família durante os seis anos de graduação e mestrado, sendo eles Daniel (Lino), Leonardo (Leo), Marcelo (Gallo), Willian (Tang), Henrique (Japa), Yurika (Yu), Juliano (Ju), Janderson (Bankai) e Aline.

Aos amigos e irmãos de coração de São Paulo e São Bernardo do Campo.

À profa. Dra. Denise F. S. Petri pela grande ajuda nas medidas de tensão superficial das soluções.

Ao prof. Adhemar C. Rúvolo Filho pelas medidas de condutividade das soluções

Aos que trabalharam comigo no laboratório, principalmente Camila, César, Tassiane, Matheus, Lígia e Joel.

Aos técnicos Carlinhos e Lorival pela grande ajuda nas análises.

À Dorai do Laboratório de Ensino de Química Inorgânica do DQ pelo auxílio na funcionalização dos MWNT's.

Aos meus irmãos Rafael e Igor por me agüentarem como irmão mais velho e chato.

À Roxanne e a banda por me completarem musicalmente.

## RESUMO

Fibras de nanocompósitos com matriz polimérica possuem diversas aplicações, como roupas protetoras, filtração, cobertura de feridas e vasos sanguíneos artificiais. Muitas dessas aplicações requerem que as fibras possuam tamanho nanométrico devido a algumas propriedades, como alta área superficial e elevada razão de aspecto (razão do comprimento em relação ao diâmetro da fibra). Nesta pesquisa, foram produzidos nanocompósitos alinhados e não-alinhados de poliamida 6,6 com nanotubos de carbono com multi-paredes (PA-6,6/MWNT) funcionalizados ou não com grupos carboxilas em solução de ácido fórmico, estudando-se a influência das variáveis de processamento (concentração da solução e campo elétrico) no diâmetro e morfologia das fibras. As análises das micrografias de microscopia eletrônica de varredura e transmissão permitiram calcular o diâmetro médio das fibras, da ordem de nanômetros e analisar o encapsulamento dos nanotubos de carbono pelas nanofibras.





## **PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF POLYAMIDE 66 / MWNT NANOCOMPOSITE BY ELECTROSPINNING**

### **ABSTRACT**

Nanocomposite fibers with polymer matrix have many applications, such as protective clothing, filtration and artificial blood vessels. Many of these applications require that the fiber has nanometric size due to some properties, as high surface area and high aspect ratio. In this research, aligned and non-aligned nanocomposites of polyamide 6,6 with multiwalled carbon nanotubes (MWNT) in formic acid solvent were produced by electrospinning, studying the influence of the process variables (as polymer concentration in the solution, electrical field and functionalization of MWNT) in the fiber morphology and diameter.



## PUBLICAÇÕES

### PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

1 – GODOY, V. A. G.; SILVA, L. B. J.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Influence of Concentration and Electrical Field in the Morphological Properties of Polyamide 66 / MWNT Nanofibers. 11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials / VIII Encontro SBPMat, 2009.

Participação com apresentação de pôster.

2 - GODOY, V. A. G.; SILVA, L. B. J.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Compósitos de Poliéster com Nanofibras de Nanocompósitos de Poliamida 66 / Nanotubos de carbono de Múltiplas Camadas, 10<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009.

Pôster aceito, mas não apresentado.



## 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.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Poliamidas.....	3
2.2 Nanotubos de Carbono.....	5
2.2.1 Estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono.....	7
2.2.2 Definições da configuração do tubo (a, b).....	8
2.2.3 Propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono.....	10
2.2.4 Transporte de elétrons em MWNTs.....	12
2.2.5 Condução e transmissão elétrica.....	14
2.2.6 Funcionalização dos Nanotubos.....	16

2.3 ELETROFIAÇÃO.....	19
2.3.1 Modelamento do processo de eletrofiação.....	21
2.3.1.1 Iniciação do jato.....	21
2.3.1.2 Afinamento do jato.....	23
2.3.1.3 Solidificação do jato.....	24
2.3.2 Propriedades poliméricas requisitadas para produção das fibras por eletrofiação.....	25
2.3.3 Parâmetros e variáveis de processamento.....	25
2.3.4 Eletrofiação com nanotubos de carbono.....	28
2.3.5 Eletrofiação de poliamidas com nanotubos de carbono.....	30
2.3.6 Influência da orientação das nanofibras.....	31
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35
3.1 Materiais.....	35
3.2 Métodos.....	35
3.2.1 Funcionalização dos nanotubos.....	35
3.2.2 Preparação das soluções para eletrofiação.....	36
3.2.3 Preparação das mantas nanofibrílicas por eletrofiação.....	36
3.3 Caracterização das soluções.....	39
3.3.1 Medidas de condutividade elétrica.....	39
3.3.2 Medidas de tensão superficial.....	40
3.3.3 Medidas de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento.....	40
3.4 Caracterização dos Nanotubos de Carbono.....	41

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	41
3.5 Caracterização das Mantas Nanofibrílicas.....	41
3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura de Baixa Voltagem.....	41
3.5.2 Determinação do Diâmetro das Fibras.....	41
3.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	41
3.5.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	42
3.5.4.1 Preparação dos compósitos com a resina poliéster.....	42
3.5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1 Caracterização das soluções.....	45
4.1.1 Medidas de condutividade elétrica.....	45
4.1.2 Medidas de tensão superficial.....	46
4.1.3 Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento.....	48
4.2 Caracterização dos nanotubos de carbono.....	49
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	49
4.3 Caracterização das mantas nanofibrílicas.....	52
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura de baixa voltagem (MEV/FEG).....	54
4.3.1.1 Influência da concentração polimérica e da incorporação dos nanotubos na morfologia da manta.....	54
4.3.1.2 Influência do campo elétrico aplicado.....	59
4.3.1.3 Influência da funcionalização dos nanotubos de carbono.....	64

4.3.1.4 Mantas orientadas.....	66
4.3.2 Formação do nanocompósito: Microscopia Eletrônica de Transmissão das mantas com nanotubos de carbono.....	72
4.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura.....	76
4.3.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	79
5 CONCLUSÕES.....	83
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
APÊNDICE A.....	95



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Propriedades do solvente, onde $\rho$ é a densidade relativa do líquido, MM é a massa molar, $\eta$ a viscosidade, $T_{eb}$ a temperatura de ebulição, $T_f$ a temperatura de fusão e $P_v$ a pressão de vapor.....	35
Tabela 3.2: Condições de eletrofiação das soluções de poliamida 6,6/MWNT em ácido fórmico. Legenda: P = amostras de poliamida 6,6 pura; N = amostras de poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizados; F = amostras de poliamida 6,6/MWNT funcionalizados; o = manta orientada.....	37
Tabela 4.1: Valores de condutividade elétrica medidos para cada solução. Legenda: P = soluções de poliamida 6,6 em ácido fórmico; N = soluções de poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizados em ácido fórmico; F = soluções de poliamida 6,6/MWNT funcionalizados em ácido fórmico.....	45
Tabela 4.2: Valores de tensão superficial medidos para cada solução. Legenda: P = soluções de poliamida 6,6 em ácido fórmico; N = soluções de poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizados em ácido fórmico; F = soluções de poliamida 6,6/MWNT funcionalizados em ácido fórmico.....	47
Tabela 4.3: valores de diâmetro médio, desvio padrão, diâmetro mínimo e diâmetro máximo das mantas nanofibrílicas.....	53
Tabela 4.4: Valores de $T_f$ , $\Delta H_f$ , $T_c$ e $\Delta H_c$ para as mantas orientadas com diferentes parâmetros de processo. Os termogramas se encontram no apêndice A.....	78
Tabela 4.5: Dados da análise dinâmico-mecânica dos compósitos de resina poliéster com nanofibras de nanocompósitos de poliamida 66/MWNT.....	80



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Reação de condensação para obtenção da poliamida 6,6.....	4
Figura 2.2 Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado a partir de uma folha de grafite.....	6
Figura 2.3 – Ilustrações esquemáticas das técnicas de síntese de nanotubos de carbono. a) descarba por arco; b) ablação por laser; c) deposição química de vapor.....	6
Figura 2.4 Representação da geração do tubo (a, b), com $a \geq b$ . Hexágonos com vetores quirais satisfazendo $2a + b = 3N$ são mostrados...	8
Figura 2.5 – Estruturas dos nanotubos; a) “arm-chair” (tubo (a, a)), b) “zig-zag” (tubo (a, 0)) e c) helicoidal (tubo (a, b) com $0 \leq \theta \leq \pi/6$ ). Os pontos brancos são átomos de carbono.....	9
Figura 2.6 – Formas possíveis de ligações alternadas em NTC: (a) isodistante (iso), (b) ligação dupla alternada 1 (alt 1), (c) ligação dupla alternada 2 (Alt 2) e (d) padrões de Kekulé.....	11
Figura 2.7 – Exemplos de (a) simetria especular e (b) sem simetria em relação ao eixo do tubo. O cruzamento da banda HO-LU em (a) mudando para “cruzamento evitado” em (b). A notação S e A significam simetria e anti-simetria em relação à simetria especular, respectivamente, por exemplo.....	12
Figura 2.8: Principais rotas químicas utilizadas na funcionalização covalente de nanotubos de carbono.....	18
Figura 2.9 – Esquema do equipamento utilizado na eletrofiliação em solução.....	20

Figura 2.10 – Modelo de ruptura das nanofibras de PAN / NTC.....	29
Figura 2.11: (a) I-V característico para nanofibras de poliamida 6,6 com (i) 10 wt% e (ii)20 wt% de MWNTs. (b) corrente em função da carga em massa a (i) 5V e (ii)10V.....	31
Figura 2.12: Tipos de coletores mais comuns na eletrofiação a) coletor cilíndrico girando a altas velocidades; b) um eletrodo/campo elétrico auxiliar; c) coletor roda com extremidade fina; d) coletor moldura retangular.....	32
Figura 4.1: Medidas de viscosidade em regime permanente de cisalhamento das soluções eletrofiadas.....	48
Figura 4.2: Micrografias MET dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas funcionalizados com carboxilas utilizados na produção do nanocompósito.....	50
Figura 4.3: Micrografias MET dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas não-funcionalizados utilizados na produção do nanocompósito....	51
Figura 4.4: Micrografias das mantas nanofibrílicas processadas na concentração de 15% em massa de polímero, tensão elétrica de 30kV e distância de 5cm: a) poliamida 6,6 (P156); b) poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizado (N156); c) poliamida 6,6/MWNT funcionalizado (F156); d) poliamida 6,6/MWNT funcionalizado e orientado (F15o6); e) poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizado e orientado (N15o6).....	56
Figura 4.5: Micrografias das mantas nanofibrílicas processadas na concentração de 18% em massa de polímero, tensão elétrica de 30kV e distância de 5cm: a) poliamida 6,6 (P186); b) poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizado (N186); c) poliamida 6,6/MWNT funcionalizado (F186); d) poliamida 6,6/MWNT funcionalizado e orientado (F18o6); e) poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizado e orientado (N18o6).....	58

- Figura 4.6: Micrografias das mantas nanofibrílicas processadas na concentração de 18% em massa de poliamida 6,6 em diferentes campos elétricos. a) 30kV a 5cm (P186); b) 25kV a 5cm (P185); c) 20kV a 5cm (P184); d) 30kV a 10cm (P183)..... 61
- Figura 4.7: Micrografias das mantas nanofibrílicas processadas na concentração de 15% em massa de poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizados em diferentes campos elétricos. a) 30kV a 5cm (N156); b) 25kV a 5cm (N155); c) 20kV a 5cm (N154); d) 30kV a 10cm (N153)..... 62
- Figura 4.8: Micrografias das mantas nanofibrílicas orientadas processadas na concentração de 15% em massa de poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizados em diferentes campos elétricos. a) 30kV a 5cm (N15o6); b) 25kV a 5cm (N15o5); c) 20kV a 5cm (N15o4)..... 63
- Figura 4.9: Micrografias das mantas nanofibrílicas processadas na concentração de 15% em massa de poliamida 6,6 sob campo elétrico de 3kV/cm. a) não-funcionalizada (N153); b) funcionalizada (F153)..... 66
- Figura 4.10: Micrografias das mantas nanofibrílicas processadas na concentração de 15% em massa de poliamida 6,6 sob campo elétrico de 6kV/cm. a) não-funcionalizada (N156); b) funcionalizada (F156)..... 66
- Figura 4.11: Micrografias das mantas nanofibrílicas processadas na concentração de 18% em massa de poliamida 6,6 sob campo elétrico de 4kV/cm. a) não-funcionalizada (N184); b) funcionalizada (F184)..... 67
- Figura 4.12: Micrografias das mantas nanofibrílicas processadas na concentração de 18% em massa de poliamida 6,6 sob campo elétrico de 6kV/cm. a) não-funcionalizada (N186); b) funcionalizada (F186)..... 68
- Figura 4.13: Micrografias das mantas nanofibrílicas orientadas processadas na concentração de 15% em massa de poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizados em diferentes campos elétricos. a) 6kV/cm (N15o6); b) 5kV/cm (N15o5); c) 4kV/cm (N15o4). 69

Figura 4.14: Micrografias das mantas nanofibrílicas orientadas processadas na concentração de 18% em massa de poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizados em diferentes campos elétricos. a) 6kV/cm (N18o6); b) 5kV/cm (N18o5); c) 20kV a 5cm (N18o4). 70

Figura 4.15: Micrografias das mantas nanofibrílicas orientadas processadas na concentração de 15% em massa de poliamida 6,6/MWNT sob campo elétrico de 6kV/cm. a) não-funcionalizada (N15o6); b) funcionalizada (F15o6). 71

Figura 4.16: Micrografias das mantas nanofibrílicas orientadas processadas na concentração de 18% em massa de poliamida 6,6/MWNT sob campo elétrico de 6kV/cm. a) não-funcionalizada (N18o6); b) funcionalizada (F18o6). 72

Figura 4.17: Micrografias das mantas nanofibrílicas processadas na concentração de 18% em massa de poliamida 6,6/MWNT sob campo elétrico de 6kV/cm não-funcionalizados. a) não-orientada (N186; b) orientada (N18o6). 73

Figura 4.18: Micrografias MET do nanocompósito poliamida 6,6 / nanotubos de carbono de múltiplas camadas funcionalizados com carboxilas da mesma manta. 74

Figura 4.19: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura de (a) nanofibras produzidas a partir de uma concentração de 15% em massa de poliamida 6,6, (b), (c) e (d) são imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão do compósito poliamida 6,6/MWNT com 2%, 10% e 20% em massa respectivamente <sup>[51]</sup>. 76

Figura 4.20: Microscopia Eletrônica de Transmissão do compósito poliamida 6/MWNT com 1% em massa de carga <sup>[49]</sup>. 77

Figura 4.21: Valores de: a)  $\tan\delta$  em função da temperatura (°C); b)  $G'$  (Pa) em função da temperatura (°C). 81

## SÍMBOLOS E ABREVIações

PA-6,6: Poliamida 6,6

SWNT: Nanotubos de carbono de uma camada

MWNT: Nanotubos de carbono de múltiplas camadas

NTC: Nanotubo de carbono

PEO: Polióxido de etileno

PAN: Poliacrilonitrila

PLDA: Poli (ácido D-láctico)

DMA: dimetilacetamida

$\Theta$ : teta

$\mu$ : micro

$\tau$ : tau

$\rho$ : rô

$\gamma$ : gama





## 1 – INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos pertencem a uma nova classe de materiais compósitos cujas matrizes são materiais poliméricos e cujas cargas possuem pelo menos uma dimensão na escala nanométrica, sendo que esses materiais têm um aumento significativo em suas propriedades mecânicas, no seu retardamento à chama, melhoria em sua processabilidade e estabilidade térmica em relação aos compósitos convencionais. Nos compósitos convencionais, a quantidade de carga varia de 10 a 40% da massa do compósito, enquanto nos nanocompósitos essa porcentagem em massa é de, no máximo, 5%. No caso de nanotubos de carbono, quando usados como cargas nanométricas, essa massa pode ser menor ainda, tendo um aumento significativo em algumas propriedades já com cerca de 1% em massa.

O método de eletrofiação vem sendo amplamente estudado devido à possibilidade de obtenção de fibras de diâmetro na faixa de 5 a 500nm. Estes diâmetros nanométricos associados a poros com mesmas dimensões resultam em uma elevada área superficial e uma elevada razão de aspecto (L/D) que favorece muitas aplicações industriais, como o seu uso em roupas protetoras, filtros, cobertura de feridas, etc.. A utilização da eletrofiação em soluções poliméricas é relativamente bem documentada e estudada, mas eletrofiação de nanocompósitos poliméricos é consideravelmente recente, com poucos trabalhos e estudos desenvolvidos. Este método consiste na aplicação de forças eletrostáticas e de arraste numa solução polimérica para a formação das nanofibras. Um eletrodo conectado a uma fonte de alta tensão elétrica é inserido na solução polimérica, contida em um tubo capilar. Com o aumento da tensão elétrica, a superfície hemisférica da gota se alonga formando um cone, conhecido como “cone de Taylor”. Quando as forças eletrostáticas superam a tensão superficial, um jato da solução é ejetado da extremidade do cone, sendo que durante sua trajetória, o solvente evapora e as fibras são depositadas em um coletor metálico aterrado. As variáveis de processamento que influenciam

no processo são: concentração polimérica na solução, campo elétrico aplicado e vazão de alimentação (saída da solução do capilar).

Assim, este trabalho teve como objetivo principal produzir nanofibras de nanocompósitos de poliamida 6,6 com nanotubos de carbono com multi-paredes (PA-6,6/MWNT); a influência das variáveis de processamento (concentração da solução e campo elétrico) no diâmetro, cristalinidade e morfologia das fibras foi estudada, visando um aumento nas propriedades mecânicas das nanofibras para utilização, por exemplo, como elementos de reforço para resinas termofixas.

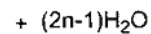
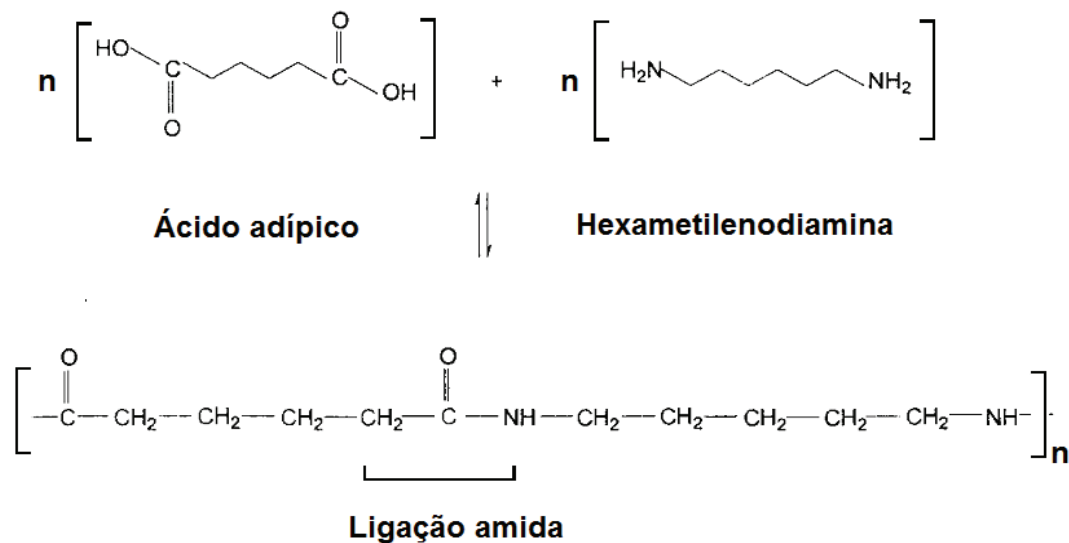
## 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – POLIAMIDAS

As poliamidas compreendem uma classe de polímeros cujas cadeias principais apresentam ligações amídicas – COHN – em unidades de repetição. O termo náilon é usualmente empregado em substituição ao termo poliamida; estes polímeros podem ser convertidos em fibras, filmes e peças plásticas com diferentes formas, através de processos que envolvem a fusão do polímero <sup>[1]</sup>. As poliamidas são usualmente identificadas por um sistema numérico, no qual um dígito apenas significa que o produto foi preparado a partir de somente um monômero, representando o número de átomos de carbono da unidade de repetição da cadeia principal (por exemplo, poliamida 6). Quando dois monômeros são usados na fabricação do polímero, a representação é feita com dois números separados por vírgulas, cujo primeiro dígito se refere ao número de carbonos presentes na diamina e o segundo ao número de carbonos presentes no ácido dicarboxílico (por exemplo, poliamida 6,6) <sup>[2]</sup>.

A poliamida foi o primeiro polímero sintético parcialmente cristalino com propriedades de tensão e de resistência à temperatura adequados para utilização como termoplástico de engenharia, podendo ficar continuamente exposto a temperaturas de até 65°C. A boa resistência a óleo, ao desgaste e a abrasão, combinados com tenacidade e rigidez, levaram à utilização do mesmo em aplicações como engrenagens, por exemplo <sup>[2]</sup>.

Atualmente, a poliamida 6 e a poliamida 6,6 são as principais poliamidas comercializadas. A primeira é obtida através da polimerização da caprolactana, num processo catalisado por ácido. A PA-6,6 é preparada a partir da reação de condensação do hexametilendiamina e do ácido adípico, tendo como subproduto a água conforme descrito na figura 2.1 <sup>[2]</sup>.



**Figura 2.1** – Reação de condensação para obtenção da poliamida 6,6 <sup>[2]</sup>.

A polimerização do sal de náilon é via policondensação, sendo que esta pode ser contínua e descontínua.

No processo descontínuo (em batelada), a solução de sal de náilon junto com ácido acético (regulador de peso molecular) são alimentados em um reator aquecido à 220 °C com pressão de 2 MPa por 1-2 horas. Aumenta-se então a temperatura para 270-280 °C, mantendo-se a pressão, onde a policondensação é completada após o aquecimento da solução por 2 horas com a redução da pressão até a atmosférica. Em seguida, o polímero é extrudado, resfriado em água fria e peletizado <sup>[3]</sup>.

O processo contínuo ocorre em três estágios <sup>[4]</sup>:

1º estágio: a solução de 50% de sal é continuamente alimentada em um trocador de calor pré-aquecido a 196 °C e à pressão de 10 atm. O hexametileno é recuperado em uma coluna tipo bandeja e um condensador.

2º estágio: a solução de 95% de sal reage durante 53 minutos para gerar um polímero de peso molecular apropriado para a fiação.

3º estágio: Este polímero passa por um reator tipo “flash” (caldeira) por 27 minutos. O náilon 6,6, após 40 minutos de tempo de residência, à 270°C e a pressão de 30 cm Hg é produzido.

Os principais fabricantes da poliamida 6,6 são: Rhodia, Dupont, Basf, Mazzaferro, Radici, Novelpuma, Produmaster e Invista [5]. Suas principais aplicações são: fibras para tecidos de roupas, fios de pesca, revestimento de máquinas de papel e filtração. No setor automobilístico é usado como corpo de painel, sistemas de ar, partes mecânicas e como fibras constituintes dos pneus.

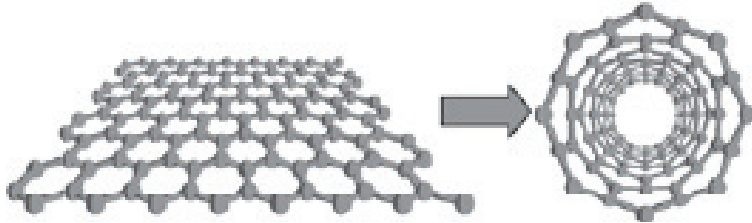
## 2.2 – NANOTUBOS DE CARBONO [6-7]

Desde a sua descoberta por Iijima em 1991 quando tentavam produzir fulerenos pela técnica de descarga por arcos, os nanotubos de carbono têm gerado uma imensa atuação em muitas áreas da ciência e engenharia devido as suas propriedades físicas e químicas sem precedentes. Nenhum material já descoberto combina boas propriedades mecânicas, alta resistência térmica e alta condutividade elétrica atribuídas a ele.

Em particular, essa combinação de propriedades faz dos mesmos candidatos ideais como materiais de reforço em compósitos. Os pesquisadores têm tirado vantagem de sua condutividade e sua alta razão de aspecto para tentar produzir plásticos condutores com limites de percolação relativamente baixos. Em outra área, pensa-se que sua enorme condutividade térmica pode ser explorada para fazer compósitos com maior condutividade térmica. Mas provavelmente, a área mais promissora para pesquisa em compósitos serão as que envolvem melhoria nas propriedades mecânicas de plásticos usando os mesmos como reforço [6].

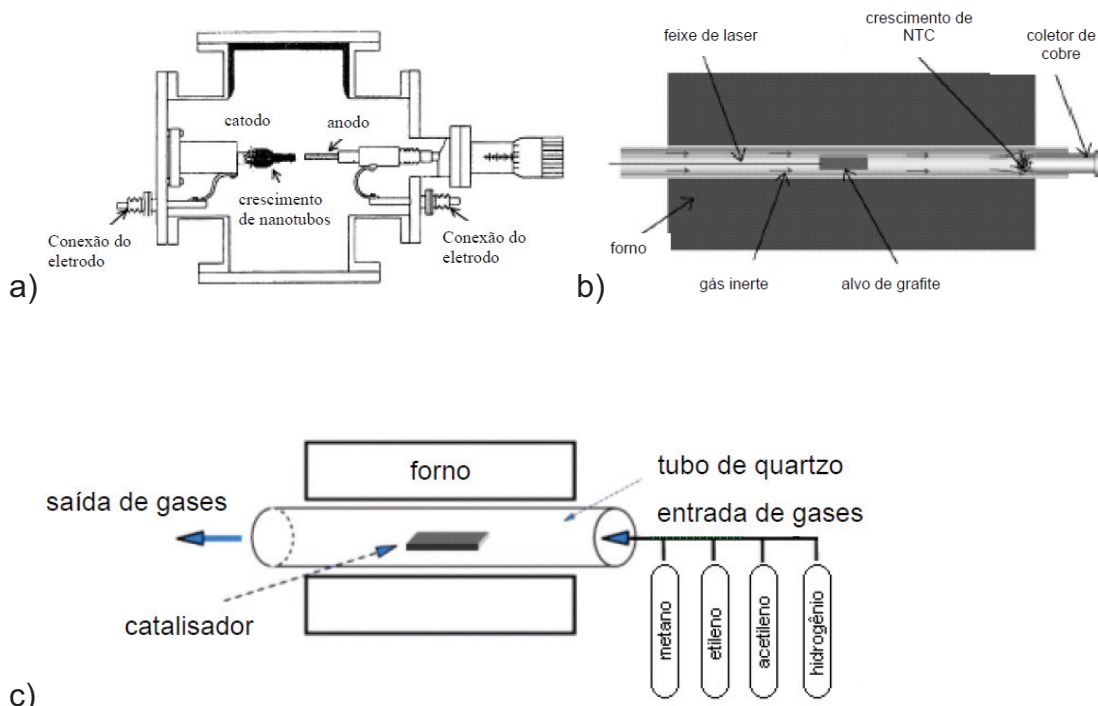
Um nanotubo de carbono é conceitualmente construído como sendo formado a partir de uma folha de grafite (grafeno) enrolada em forma cilíndrica, com um átomo de espessura, como ilustrado na figura 2.2. Não se descobriu

ainda um processo de crescimento onde seja possível controlar a estrutura do nanotubo. É importante notar que a maneira pela qual a folha de grafeno é enrolada determina a estrutura dos nanotubos e suas propriedades físicas.



**Figura 2.2:** Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado a partir de uma folha de grafite <sup>[14]</sup>.

Estes nanotubos podem ter diâmetros de 2 a 100 nm e comprimentos que podem chegar a milímetros. Foram desenvolvidos diversos métodos de produção dos nanotubos de carbono. Entretanto, há 3 deles que são mais comumente utilizados: a) descarga por arco; b) ablação por laser; c) deposição química de vapor, demonstrados pela figura 2.3 abaixo.



**Figura 2.3** – Ilustrações esquemáticas das técnicas de síntese de nanotubos de carbono. a) descarga por arco; b) ablação por laser; c) deposição química de vapor.

A técnica de descarga por arco baseia-se na geração de um arco elétrico entre dois eletrodos de grafite sob uma atmosfera inerte (hélio ou argônio) sob uma pressão reduzida. A alta temperatura produzida (superior a 3000°C) leva a vaporização do carbono do anodo e subsequente deposição sobre o catodo, formando nanotubos de carbono, fulerenos, carbono amorfo e fuligem.

Já no método de ablação por laser, um laser é utilizado para vaporizar um alvo de grafite dentro de um forno a 1200°C na presença de um gás inerte. A vaporização produz espécies de carbono que são arrastadas pelo gás inerte da zona de alta temperatura e depositadas em um coletor cônico de cobre e resfriado por água. Com este método, pode-se produzir tanto nanotubos de carbono de múltiplas camadas quanto de uma camada, sendo o primeiro produzido quando grafite puro é submetido à ablação, enquanto o segundo quando o grafite é dopado com catalisadores metálicos como ferro, cobalto e níquel.

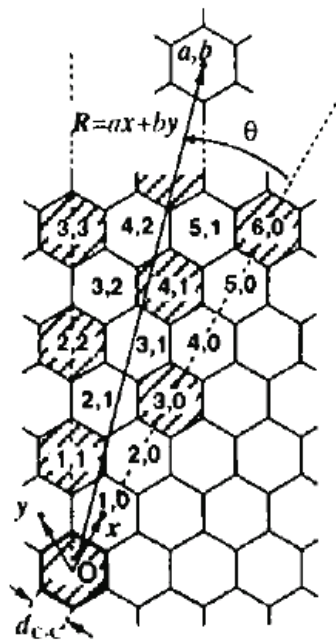
Uma outra forma de síntese dos nanotubos é a deposição química de vapor, que consiste na formação dos nanotubos a partir da decomposição de um gás (fonte de carbono) na presença de um catalisador a pressão atmosférica e temperaturas entre 500 e 1000°C. Sua principal vantagem é o seu baixo custo, permitindo a sua produção em larga escala. Porém, em relação as outras técnicas, os nanotubos produzidos por essa técnica apresentam mais defeitos estruturais que facilitam sua funcionalização.

### **2.2.1 – Estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono**

A energia para se excitar um elétron da banda de valência para a banda condutora foi calculada por vários autores. Basicamente os nanotubos podem ter um comportamento tanto metálico quanto semicondutor, sendo esse fator dependente do respectivo diâmetro, sua quiralidade e sua estrutura em folha de grafite <sup>[8]</sup>.

### 2.2.1.1 – Definições da configuração do tubo (a, b)

Um nanotubo de carbono é constituído por uma folha de grafite matricular como indica a figura 2.4. Então, qualquer configuração pode ser gerada sobrepondo o hexágono ao ponto original (ponto O) para um hexágono (a, b) definido como um vetor quiral  $R = ax + by$ , onde x e y são vetores primitivos cujos comprimentos são ambos iguais a  $\sqrt{3} d_{C-C}$ , onde  $d_{C-C}$  é o comprimento da ligação entre dois carbonos. Variar o ângulo entre  $0 \leq \theta \leq \pi/6$  é o suficiente para gerar qualquer tubo, exceto o tubo (b, a). Note que, entretanto, a definição do valor de  $\theta$  muitas vezes depende do pesquisador.



**Figura 2.4** – Representação da geração do tubo (a, b), com  $a \geq b$ . Hexágonos com vetores quirais satisfazendo  $2a + b = 3N$  são mostrados <sup>[10]</sup>.

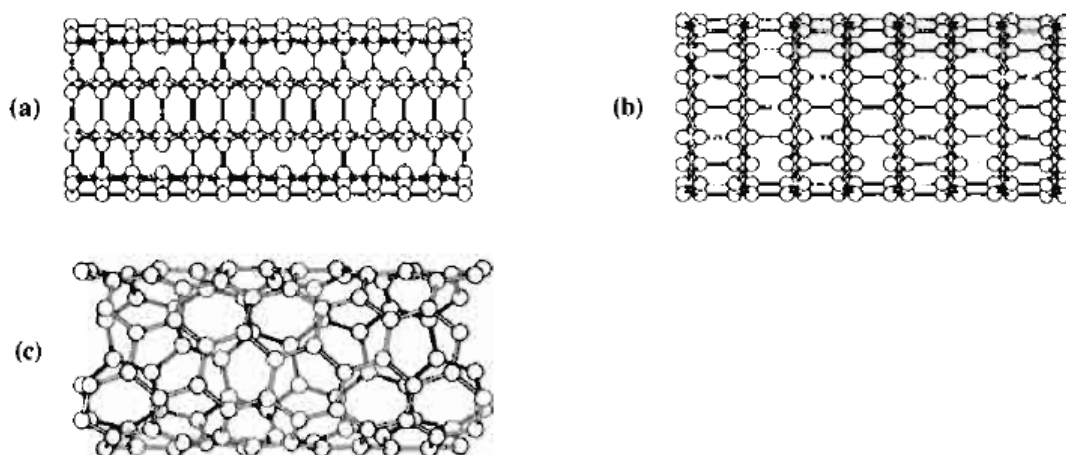
O diâmetro do tubo (a, b) e o ângulo de conformação  $\theta$  são dados pelas equações 2.1 e 2.2:



$$D = \frac{\sqrt{3} dc - c}{\pi} \sqrt{a^2 + ab + b^2} \quad (2.1)$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{2a+b}{2\sqrt{a^2+ab+b^2}}\right) \quad \left(0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{6}\right) \quad (2.2)$$

Os tubos (a, a) e (a, 0) são gerados por hexágonos com  $\theta = \pi/6$  e 0 respectivamente. Estes se tornam tubos não-helicoidais e são chamados, respectivamente, estruturas “arm-chair” e “zig-zag”. Outras condições  $\left(0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{6}\right)$  geram tubos (a, b) com estrutura helicoidal (figura 2.5).



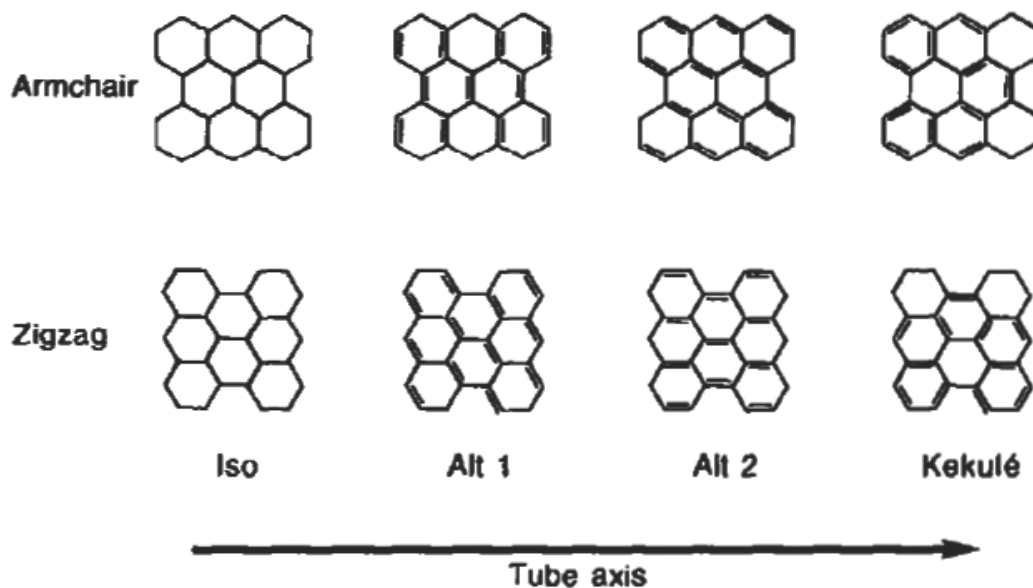
**Figura 2.5** – Estruturas dos nanotubos; a) “arm-chair” (tubo (a, a)), b) “zig-zag” (tubo (a, 0)) e c) helicoidal (tubo (a, b) com  $0 \leq \theta \leq \pi/6$ )<sup>[6]</sup>. Os pontos brancos são átomos de carbono.

Cada anel aromático possui 6 elétrons ressonantes. Eletronicamente, eles agem como metais ou semicondutores com um pequeno espaçamento entre a banda de valência e a banda de condução.

### 2.2.1.2 – Propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono

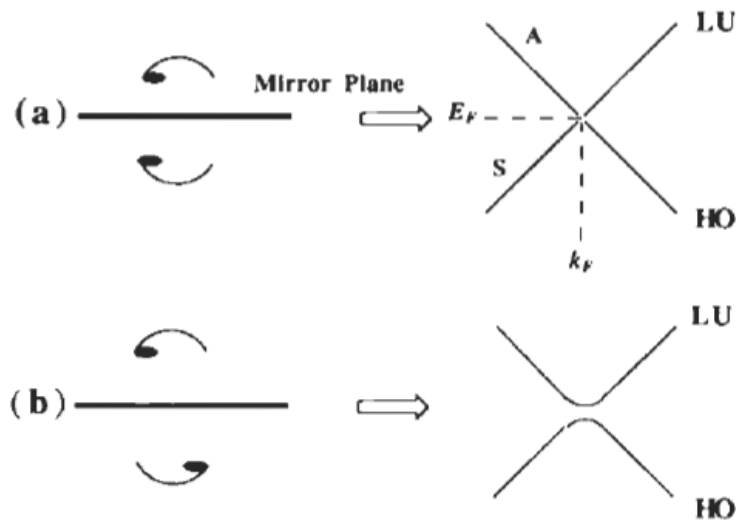
A característica mais importante e interessante é o fato de que os nanotubos de carbono podem ter tanto características metálicas quanto semicondutoras, dependendo da configuração do mesmo. Assim, quando sua configuração é determinada pela equação  $2a + b = 3N$  ( $N$ ; positivo inteiro), o nanotubo irá se comportar como um metal, significando que o espaço entre a banda de valência e a banda de condução é zero. Ao mesmo tempo, quando sua equação é dada por  $2a + b \neq 3N$ , o NTC se comporta como um semicondutor.

No caso do nanotubo de carbono com comportamento metálico, para haver uma transição de isolante para metal, como no poliacetileno metálico, é necessário que haja estabilização energética que muitas vezes está associada a ligações duplas alternadas, mais comumente conhecidas como ligações duplas conjugadas. Esse tipo de transição também pode ser observado em NTC que satisfazem  $2a + b = 3N$ , desde que os mesmos pertençam à classe de materiais de baixa dimensão <sup>[9]</sup>. Os padrões de ligação alternada estão mostrados na figura 2.6.



**Figura 2.6** – Formas possíveis de ligações alternadas em NTC: (a) isodistante (iso), (b) ligação dupla alternada 1 (alt 1), (c) ligação dupla alternada 2 (Alt 2) e (d) padrões de Kekulé <sup>[6]</sup>.

Outra razão para o aparecimento de uma estrutura metálica no nanotubo de carbono é baseada no cruzamento das bandas de maior energia ocupadas (homo) com as bandas de menor energia desocupadas (lumo), cada qual acompanhando um orbital do tipo pseudo  $\pi$ . O cruzamento das bandas é possível quando essas duas bandas pseudo  $\pi$  pertencem a diferentes grupos subsimétricos, que ocorrem apenas em tubos que tem uma simetria especular em relação ao plano que envolve o eixo do tubo (figura 2.7). Por exemplo, tubos (a, b) helicoidais não podem se tornar metálicos mesmo se satisfizer a relação  $2a + b = 3N$  devido à falta de simetria especular.



**Figura 2.7** – Exemplos de (a) simetria especular e (b) sem simetria em relação ao eixo do tubo. O cruzamento da banda HO-LU em (a) mudando para “cruzamento evitado” em (b). A notação S e A significam simetria e anti-simetria em relação à simetria especular, respectivamente, por exemplo <sup>[11]</sup>.

### 2.2.1.3 – Transporte de elétrons em MWNTs

O transporte de elétrons está relacionado à distribuição eletrônica nos NTCs. Assim, para MWNTs, como no caso do grafite, alguns aspectos específicos devem ser levados em consideração <sup>[6]</sup>, como:

- o comportamento semi-metálico tem um drástico efeito na estrutura da banda e sobre o mecanismo de espalhamento;
- efeitos de sua reduzida dimensão;
- o impacto da pequena desordem, principalmente em relação aos aspectos quânticos de condução;
- a possibilidade de intercalação e seus efeitos <sup>[6]</sup>.

Os resultados de medidas de resistividade elétrica revelaram que o MWNT possui um comportamento similar às fibras de carbono. Quando está sob altas temperaturas, sua condutividade elétrica é similar ao grafite, e alguns modelos semi-clássicos foram bem sucedidos em tentar explicá-lo. A baixas temperaturas, eles tiveram características de transporte quântico 2D, sendo que uma delas foi observada no interior do carbono e do grafite (localização fraca), enquanto a outra pode ser apenas observada na forma mesoscópica (flutuações universais na condutância). Ou seja, os MWNTs têm características que dependem muito da dimensionalidade do sistema.

As propriedades eletrônicas únicas dos NTCs são devido ao confinamento quântico do elétron na direção normal ao eixo do tubo. Na direção radial, os elétrons são confinados pela monocamada da espessura de uma folha de grafite. Ao redor da circunferência do NTC, devido ao confinamento quântico, os elétrons podem apenas se propagar ao longo do eixo do nanotubo.

Alguns trabalhos teóricos [6, 7] concluíram que as propriedades eletrônicas dos NTCs podem variar periodicamente de metálico para semicondutor em função do diâmetro e de suas características helicoidais. Este comportamento é devido ao fato do diâmetro ser função da quiralidade. Em geral, um nanotubo de carbono  $(n, m)$  é metálico quando  $|n - m| = 3q$ , onde  $q$  é um número inteiro. Todo nanotubo com conformação “*arm-chair*” é metálico, por exemplo. Embora os metais convencionais tenham uma boa densidade de estados, os nanotubos de carbono são caracterizados por um certo número de singularidades, onde cada pico corresponde a uma sub-banda quântica simples. Estas singularidades são importantes quando se têm que interpretar resultados experimentais, como espectros de ressonância RAMAN ou espectroscopia de tunelamento por varredura.

### 2.2.1.4 – Condução e transmissão elétrica

A expressão de Boltzmann de condutividade elétrica para um grupo de cargas é dada pela equação (2.3) a seguir:

$$\sigma = eN\mu = \frac{e^2 N \tau}{m^*} \quad (2.3)$$

onde  $e$  é a carga eletrônica,  $N$  a densidade de portadores de carga,  $\mu$  a mobilidade,  $\tau$  é o tempo de relaxação e  $m^*$  é a massa efetiva dos portadores. O caminho livre é a distância percorrida entre duas colisões.

Se existe mais de um tipo de portador de carga, assim como elétrons e buracos positivos encontrados em MWNTs, a contribuição de cada um deve ser levada em conta individualmente, sendo a condutividade elétrica total dada pela soma de todas as condutividades parciais [6].

A principal contribuição para a resistividade elétrica de metais,  $\rho$ , é a resistividade intrínseca ideal (sensível à temperatura),  $\rho_i$ , a qual é devida principalmente às interações elétron-fônon, e uma resistividade extrínseca residual (independente da temperatura) denominada  $\rho_r$ , devida aos defeitos estáticos:

$$\rho = \rho_r + \rho_i \quad (2.4)$$

Então, deve-se adicionar a resistividade devida a vários mecanismos de espalhamento, bem como as contribuições à condutividade vindas de portadores de carga diferentes.

Defeitos estáticos dispersam elasticamente os portadores de carga. Assim, os elétrons não perdem a memória das fases contidas em suas funções de onda e então se propagam através da amostra de um modo coerente. Em

contrapartida, as colisões entre elétron-fônon ou elétron-elétron são inelásticas e geralmente destroem a coerência das fases. O livre caminho inelástico,  $L_{in}$ , que é a distância que um elétron percorre entre duas colisões inelásticas, é geralmente igual à distância que um elétron percorre antes de sua fase ser destruída, e é dado pela equação (2.5) a seguir:

$$L_{\phi} = \sqrt{D\tau_{\phi}} \quad (2.5)$$

onde  $D$  é a constante de difusão,  $\tau$  é o tempo de relaxação e  $L_{\phi}$  o livre caminho médio.

Na presença de distúrbios fracos, deve-se considerar uma contribuição adicional para a resistividade devido à fraca localização resultante das interferências quânticas ou devido ao efeito de interação coulômbica [12]. Estes efeitos quânticos, embora geralmente não afetem significativamente a magnitude da resistividade, introduzem novas características no efeito de transporte a baixas temperaturas [13]. Estes efeitos localizados foram encontrados, confirmando o caráter de condução 2D no MWNT. Da mesma forma, experimentos realizados em escala mesoscópica revelaram oscilação quântica da condutância elétrica como função do campo magnético, chamada oscilação universal de condutância.

À baixas temperaturas, em amostras com dimensões muito pequenas, pode acontecer que o  $L_{\phi}$  da equação (2.5) se torne maior que as dimensões da amostra. Num cristal perfeito, o elétron se propagará balisticamente de uma extremidade da amostra à outra, tendo-se um regime balístico onde as leis discutidas anteriormente não são mais válidas. A propagação de um elétron é então diretamente proporcional à probabilidade de transmissão quântica sobre o potencial global da amostra [6].

### 2.2.2 – Funcionalização dos Nanotubos

A funcionalização de nanotubos de carbono através de suas paredes, pontas ou por encapsulamento têm sido vista como uma forma de explorar o potencial dos mesmos na nanotecnologia. Sua funcionalização pode gerar propriedades eletrônicas, químicas e mecânicas nos nanotubos, podendo esse fenômeno ser explorado para seu próprio uso em sensores, dispositivos eletrônicos e eletro-mecânicos em escala nanométrica devido a sua grande resistência e flexibilidade mecânica. Essas estruturas quimicamente modificadas podem ser usadas de forma a facilitar a interação dos nanotubos com as moléculas orgânicas e biológicas, com outros grupos químicos como fármacos ou moléculas tóxicas, e até mesmo com vírus e bactérias, tornando-os sensores capazes de detectar pequenos traços da espécie alvo e com alta seletividade <sup>[14]</sup>.

Na funcionalização, átomos ou moléculas podem ser adsorvidos ou ligados aos nanotubos de carbono, alterando de alguma forma as propriedades originais dos nanotubos, tornando-os interessantes e com novas propriedades.

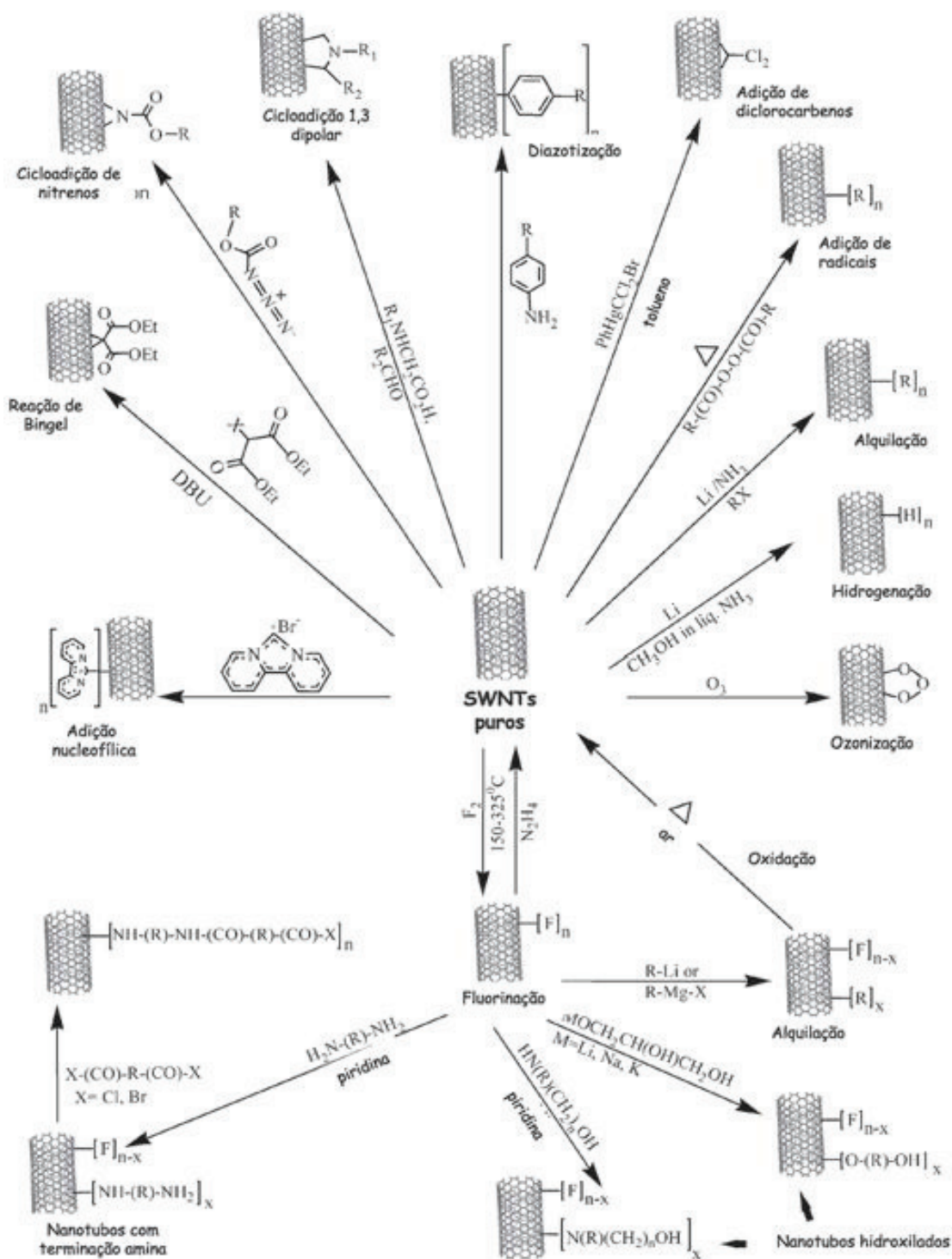
Experimentos relacionados com funcionalização de nanotubos tiveram início com a adsorção de flúor em SWNT's e substituição de nanotubos fluorados em solução <sup>[15, 16]</sup>, o que é chamada de funcionalização por interação não-covalente. Uma das principais vantagens desse tipo de funcionalização é que as propriedades eletrônicas dos nanotubos são mantidas porque a estrutura  $sp^2$  e a conjugação dos átomos de carbono do tubo são conservadas. Um exemplo ilustrativo do uso dessas características da funcionalização não-covalente é a solubilização dos nanotubos de carbono, envolvendo-os com cadeias poliméricas, tais como dodecil sulfato de sódio, polivinil, poliestireno entre outros <sup>[17, 18, 19, 20]</sup>. A região hidrofóbica dessas moléculas interage com a superfície dos nanotubos de carbono, eliminando a interface hidrofóbica dos nanotubos com a água e a interação tubo-tubo (Van der Waals) responsável pela agregação em feixes. As micelas formadas por surfactantes formam dispersões estáveis com os nanotubos.

Também tem sido investigada, tanto teoricamente quanto experimentalmente, a funcionalização dos nanotubos através de suas paredes



com a adsorção de átomos e moléculas, através de dopagens substitucionais dos tubos, por meio de deformações estruturais ou ainda por adsorção de grupos químicos, como a carboxila (COOH), sendo usualmente chamado de funcionalização por interação covalente. Na maioria desses casos, as propriedades eletrônicas e a reatividade química são alteradas em função da funcionalização. Entretanto, sabe-se que os nanotubos de carbono possuem superfícies com alta estabilidade química e, portanto, poucos átomos e moléculas podem interagir diretamente com suas paredes. Por isso a maioria dos experimentos realizados para funcionalizar os nanotubos são sistemas muito reativos. Existe uma grande variedade de rotas e estratégias químicas usadas para funcionalizar covalentemente os nanotubos como mostra a figura 2.8 abaixo.

Nesse trabalho, escolheu-se utilizar uma funcionalização do tipo covalente, induzindo-se uma oxidação aos defeitos localizados nas paredes dos nanotubos através do ácido nítrico/ácido sulfúrico para gerar grupos carboxílicos com alta afinidade química com a poliamida 66. Essa interação é importante, uma vez que a interface seria melhorada pelas pontes de hidrogênio formadas entre os grupos amida dos polímeros e as carboxilas induzidas nos nanotubos, facilitando a formação do nanocompósito. Resumindo, a funcionalização pode promover uma boa dispersão do compósito polímero/nanotubo de carbono, aumentando o número de aplicações desses nanocompósitos.

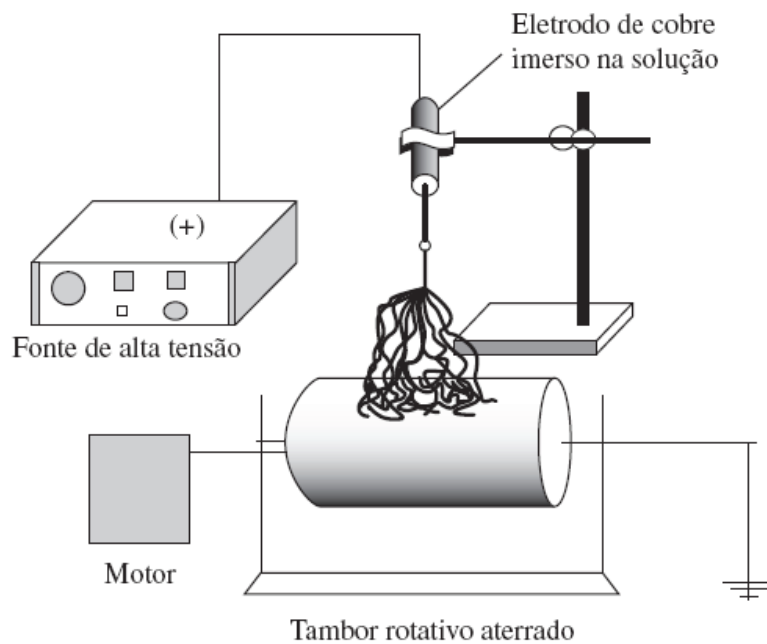


**Figura 2.8:** Principais rotas químicas utilizadas na funcionalização covalente de nanotubos de carbono<sup>[14]</sup>.

## 2.3 – ELETROFIAÇÃO

Eletrofiação é um método simples e versátil de gerar fibras ultrafinas de uma grande quantidade de materiais que incluem polímeros, cerâmicas e metais. Esta técnica eletrostática utiliza uma fonte de alta tensão para carregar eletricamente a superfície da gota da solução e então induzir a passagem de um jato líquido através de uma agulha.

No processo de eletrofiação via solução polimérica, a força motora para a produção das nanofibras é a formação do campo elétrico criado entre o eletrodo que está na seringa e o coletor. Um eletrodo conectado a uma fonte de alta tensão positiva (ou negativa) é inserido na solução polimérica contida em um tubo capilar. Inicialmente, a solução é mantida pela tensão superficial na superfície da gota na extremidade do capilar. Com o aumento da tensão elétrica, tem-se a formação de um cone devido ao alongamento da gota, chamado cone de Taylor. Quando as forças eletrostáticas superam a tensão superficial, um jato carregado da solução é ejetado da extremidade do cone, evaporando-se o solvente e solidificando o polímero na trajetória do jato, que se deposita em um coletor metálico com aterramento <sup>[21]</sup>. O esquema do equipamento utilizado no processo de eletrofiação em solução é mostrado na figura 2.9 abaixo.



**Figura 2.9** – Esquema do equipamento utilizado na eletrofição em solução <sup>[25]</sup>.

Os seguintes parâmetros e variáveis de processo afetam o processo de eletrofição: características do polímero como peso molecular, distribuição de peso molecular, e arquitetura (ramificada, linear, etc.) ; propriedades da solução polimérica, como viscosidade, condutividade, constante dielétrica e tensão superficial; parâmetros de processo, como potencial elétrico, vazão, concentração, distância de trabalho; parâmetros ambientais, como temperatura, umidade do ar e velocidade do ar dentro da capela. A solução polimérica deve ter uma concentração alta o suficiente para se ter o emaranhamento das cadeias poliméricas, mas não tão alta a ponto da elevada viscosidade impedir a movimentação do polímero. A solução polimérica deve ter uma tensão superficial baixa o suficiente, uma densidade de carga alta o suficiente e uma viscosidade alta o suficiente para impedir que o jato colapse em gotas antes da evaporação do solvente <sup>[22 - 23]</sup>.

As nanofibras poliméricas obtidas pela técnica de eletrofição normalmente possuem diâmetros variando na faixa de 50 e 500nm, possuindo a característica única de apresentarem uma área superficial extremamente alta por unidade de volume associada com uma alta porosidade, excelentes

propriedades mecânicas, alta força na direção axial combinando extrema flexibilidade (as fibras são interligadas) e uma boa relação custo-benefício.

A técnica de eletrofiação também proporciona a capacidade de um grande número de nanopartículas e nanocargas ser encapsulados pela matriz polimérica, como nanotubos de carbono, nanopartículas de origem cerâmica como argila, sendo estas previamente dispersas na solução polimérica, para então serem eletrofiadas na forma de nanocompósitos de nanofibras contínuas. Além do mais, nanofibras obtidas por essa técnica podem ser alinhadas, aumentando seu módulo mecânico na direção do alinhamento.

Globalmente, a principal vantagem desta técnica é seu custo relativamente baixo comparado à maioria dos outros métodos. As amostras nanofibrilicas são uniformes e contínuas e, na maioria das vezes, não requerem métodos de purificação caros. Assim, as nanofibras poliméricas produzidas por essa técnica podem ser usadas em compósitos reforçados, sensores, filtros, catálise, roupas protetoras, ter aplicações biomédicas (implantes, membranas, etc), entre outras aplicações [24].

### **2.3.1 – Modelamento do processo de eletrofiação**

A fim de se controlar as propriedades, geometria e a produção das nanofibras, é necessário entender quantitativamente como o processo de eletrofiação transforma a solução polimérica em nanofibras. O processo pode ser dividido em três estágios [25]: (a) iniciação do jato e sua extensão através de uma linha reta; (b) o crescimento da instabilidade na forma de chicotadas e novo estiramento do jato, o que pode ser ou não acompanhado pela ramificação ou separação do jato; (c) solidificação do jato em nanofibras.

#### **2.3.1.1 – Iniciação do jato**

Os princípios básicos para lidar com o jato foram desenvolvidos por Taylor [26]. De acordo com o autor, na região da base ocorre uma protuberância na gota para a formação de um cone devido à aplicação do potencial elétrico.

Quando um campo elétrico externo é aplicado na solução, as cargas positivas e negativas presentes na solução tendem a se mover em direções opostas, gerando um excesso ou acúmulo de cargas, que faz com que a gota da solução na extremidade do jato se alongue e se transforme sob ação do campo elétrico em um cone, denominado cone de Taylor. O aumento de potencial resulta em um maior excesso de cargas no jato, gerando instabilidade do cone, seguida por um jato estável com menor diâmetro e maior comprimento. As cargas, que têm velocidade de transporte de íons menor do que as velocidades do jato transferem as forças do campo elétrico para a solução polimérica ao longo do eixo, ocorrendo simultaneamente evaporação, alongação e mudança na temperatura da solução quando as forças elétricas superam a tensão superficial. Os autores demonstraram que finos jatos podem ser estirados de líquidos monoméricos de tubos condutivos através de forças elétricas [26].

Outro assunto relacionado com a iniciação do jato é a força requerida pelo campo eletrostático. Taylor [26] também mostrou que a voltagem crítica  $V_c$  (expressa em quilovolts) na qual se desenvolve a máxima instabilidade no jato é dada pela equação 2.6 :

$$V_c^2 = 4 \frac{H^2}{L^2} \left( \ln \frac{2L}{R} - 1.5 \right) (0.117\pi R\gamma) \quad (2.6)$$

onde  $H$  é a distância entre a ponta da agulha e o coletor,  $L$  é o comprimento do tubo capilar,  $R$  o raio do capilar, e  $\gamma$  é a tensão superficial do líquido.

Durante a fiação, o fluxo é na maior parte alongacional. Hendricks *et al.* [27] também calcularam o potencial mínimo necessário  $V$  (equação 2.7) para se formar uma gota suspensa, hemisférica e condutora no ar, dado pela equação 2.7.

$$V = 300\sqrt{20\pi r\gamma} \quad (2.7)$$

onde  $r$  é o raio do jato e  $\gamma$  a tensão superficial do líquido.

Se a vizinhança não for o ar, mas sim um líquido não condutor imiscível com o fluido a fiar, a distorção da gota será maior para qualquer campo elétrico, reduzindo a voltagem mínima para fiação.

### 2.3.1.2 – Afinamento do jato

O entendimento do afinamento do jato ainda não é completo. Entretanto, está claro que as instabilidades do fluido ocorrem durante esse estágio. Convencionalmente, diz-se que quando o jato eletrificado do fluido acelera e afina durante sua trajetória, a repulsão das cargas no sentido radial resulta na divisão do jato primário em múltiplos sub-jatos. O diâmetro final da fibra parece ser principalmente determinado pelo número de sub-jatos.

Estudos têm demonstrado que a chave para se reduzir o diâmetro do jato da escala micrométrica para escala nanométrica é determinada pela instabilidade do jato na forma de chicotadas, que causa o estiramento do jato em frequências muito altas <sup>[28]</sup>. Shin et al. <sup>[29]</sup> investigaram a estabilidade do jato de eletrofiação formado por uma solução de poli (óxido de etileno) PEO, encontrando três possíveis tipos de instabilidade existentes. A primeira é a clássica instabilidade de Rayleigh, que é axissimétrica em relação à linha central do jato. A segunda é novamente uma instabilidade axissimétrica, que pode ser chamada de segunda instabilidade axissimétrica. A terceira é uma instabilidade não-axissimétrica, chamada instabilidade do tipo “chicotada”, causada principalmente pelas forças de flexão. Este autor também observou experimentalmente que o fenômeno chamado “cone inverso”, no qual se pensava que o jato era dividido em múltiplos jatos, era na verdade causado pela instabilidade de flexão. Através de alta resolução e uma câmera eletrônica

de curto tempo de exposição, descobriu-se que o cone inverso não é devido à divisão do jato, mas é uma conseqüência de pequenas flutuações laterais na linha central do jato <sup>[29]</sup>.

Entretanto, como o fluido dirigido pelas forças do campo elétrico é instável durante sua trajetória na direção do coletor, ramificações ou divisões são possíveis a partir do jato primário. Koombhongse et al. <sup>[30]</sup> reconheceram que ramificações e divisões ocorrem a partir do jato primário de várias soluções poliméricas, como poliestireno, poli(fluoreto de vinilideno) PVDF e poli (éter imida) PEI, com concentrações acima de 10% em massa. Shkadov et al. <sup>[31]</sup> investigaram teoricamente as condições de excitação das perturbações axissimétricas e não-axissimétricas de um jato carregado eletricamente. Eles afirmaram que existe uma possibilidade para se controlar a estabilidade de um jato carregado em movimento em um campo elétrico longitudinal, mostrando que um modo não-axissimétrico pode levar a uma divisão longitudinal em dois do jato inicial.

### **2.3.1.3 – Solidificação do jato**

Yarin et al. <sup>[32]</sup> descreveram a diminuição da massa e a variação no volume do jato fluido devido à evaporação e a solidificação, assumindo não haver ramificações ou divisões do jato primário. Com uma concentração inicial de 6% em massa e outros parâmetros de processo, os autores calcularam que o raio seccional cruzado de uma fibra seca é 0,00131 do jato inicial do fluido. Embora a taxa de solidificação varie com a concentração do polímero, outras questões como de que forma esta taxa varia com o campo elétrico, distância de trabalho e etc. e como controlar a dimensão e a distribuição dos poros durante a solidificação não estão totalmente esclarecidos <sup>[33]</sup>.



### 2.3.2 – Propriedades poliméricas requisitadas para produção das fibras por eletrofiação

A produção das fibras poliméricas exige que o material passe por um estado fluido, sendo alcançado com ou sem aquecimento/pressão, ou através da adição de um solvente.

Um polímero utilizado na fabricação de fibras deve obedecer a certos requisitos moleculares<sup>[34]</sup>:

- As cadeias poliméricas devem ser lineares e longas (1000Å em média) com peso molecular relativamente alto (proporciona maior resistência mecânica);
- A estrutura do polímero deve ter simetria linear para que haja um empacotamento adequado das cadeias, ou seja, um arranjo mais ou menos paralelo das moléculas. A presença de grupos laterais volumosos dificulta as interações entre as cadeias, interferindo no empacotamento das mesmas, não adequado à cristalinidade e orientação. Entretanto, controlando a regularidade estérica, é possível obter fibras de grupos laterais volumosos.
- As moléculas têm que serem mantidas juntas para darem coesão à estrutura molecular, sendo assim é necessário a presença de forças laterais, como ligações iônicas, interações dipolares, forças de dispersão e pontes de hidrogênio. Essas forças controlam a flexibilidade molecular, facilitando a cristalinidade e a orientação. Sem estas forças, as cadeias assumiriam conformações aleatórias e não seriam capazes de orientarem irreversivelmente ou de cristalizarem. A flexibilidade das moléculas também pode ser controlada pela introdução de certos grupos enrijecedores.

### 2.3.3 – Parâmetros e variáveis de processamento

Muitos parâmetros podem influenciar na transformação das soluções poliméricas em nanofibras através do processo de eletrofiação. Dentre esses

parâmetros, os mais importantes são: (a) propriedades da solução, como viscosidade, elasticidade, condutividade e tensão superficial, (b) variáveis de processamento, como potencial elétrico na ponta da agulha, a distância entre a ponta da agulha e o coletor, e (c) parâmetros do ambiente, como temperatura da solução, umidade relativa do ar e a velocidade do ar na câmara de eletrofiação<sup>[35]</sup>.

Muitos pesquisadores investigaram a eletrofiabilidade de diferentes polímeros. Por exemplo, Fong et. al.<sup>[36]</sup> afirmaram que a eletrofiação para soluções de PEO dissolvido em água/etanol com viscosidades variando entre 1 e 20 poises e tensão superficial entre 35 e 55 dinas/cm formavam fibras. Já em soluções com viscosidade superior a 20 poises, a instabilidade do fluxo e a dificuldade de formação do jato causada pela alta concentração da solução atrapalhavam o processo. A viscosidades menores que 1 poise, observou-se a formação de gotas na morfologia das nanofibras. Similarmente, Liu et. al.<sup>[39]</sup> estudaram a eletrofiação de acetato de celulose em uma solução de 2:1 de acetona/dimetilacetamida, observando que quando as viscosidades variavam entre 1,2 e 10,2 poises, havia formação de fibras. Fora dessa faixa, as soluções de acetato de celulose não formavam fibras à temperatura ambiente. Esses dois exemplos mostram claramente que a faixa de viscosidade para soluções de polímeros diferentes em que há a formação de fibras é diferente.

Uma das vantagens do método de eletrofiação é o diâmetro na ordem de nanômetros da fibra. Enquanto as nanofibras resultam da evaporação ou da solidificação do jato do polímero, o diâmetro da fibra dependerá primariamente, além do tamanho do jato, da quantidade de polímero no jato. Sabe-se que, durante a trajetória do jato, o jato principal pode se dividir em jatos múltiplos, resultando em diâmetros diferentes nas fibras. Quando não há a divisão do jato, o parâmetro mais importante que determina o diâmetro da fibra é a viscosidade da solução<sup>[35]</sup>. Assim, quanto maior a viscosidade maior será o diâmetro da fibra. Entretanto, quando um polímero sólido é dissolvido em um solvente, a viscosidade da solução é proporcional à concentração do polímero. Na verdade, Deitzel et al<sup>[37]</sup>. apontaram que o diâmetro da fibra aumenta com o aumento da concentração do polímero de acordo com a relação da Lei das

Potências. Já Demir et al.<sup>[38]</sup> encontrou que o diâmetro da fibra foi proporcional à concentração do polímero elevado ao cubo. Esse mesmo estudo correlacionou a voltagem elétrica aplicada ao diâmetro da fibra, afirmando que, no geral, quanto maior a voltagem elétrica aplicada, maior é a vazão no jato, resultando num diâmetro de fibra maior.

Outro problema encontrado na eletrofiação são dois tipos de defeitos: gotas (beads) e poros. O primeiro defeito está relacionado com a concentração do polímero na solução. Fong et al.<sup>[40]</sup> mostraram que maiores concentrações poliméricas resultam em menos gotas (beads). Em seu experimento com PEO, utilizaram-se concentrações variando de 1 até 4,5% em massa, observando-se uma gradativa diminuição no número de gotas com o aumento da concentração. Doshi & Reneker<sup>[35]</sup> apontaram que com a redução na tensão superficial da solução polimérica, fibras livres de gotas poderiam ser obtidas. Esta afirmação pode estar correta, mas é necessário ter cautela. Liu et al.<sup>[39]</sup> afirmaram que a tensão superficial provavelmente é função da composição do solvente, mas é intimamente dependente da concentração polimérica na solução. Diferentes solventes podem contribuir com diferentes tensões superficiais. Entretanto, não necessariamente uma menor tensão superficial de um solvente será a que melhor se encaixa para a eletrofiação. Os autores, em seu trabalho com acetato de celulose, escolheram acetona, dimetilacetamida (DMAc) e uma mistura dos dois solventes para preparar a solução. A acetona utilizada tem um valor de tensão superficial de 23,7 dinas/cm menor que o DMAc, cujo valor é de 32,4 dinas/cm. Enquanto apenas gotas eram obtidas quando se utilizava o solvente DMAc puro, quando se utilizava o solvente acetona puro na concentração de 5 a 8% em massa, obteve-se fibras curtas com uma morfologia de gotas nas fibras. Porém, quando se utilizou a mistura de ambos na proporção de 2:1 de acetona:DMAc, obteve-se fibras livres de gotas na concentração de 15-25% em massa.

Além do mais, adicionando-se uma carga à solução polimérica, podem-se obter fibras livres de gotas. Zong et al.<sup>[41]</sup> perceberam isso enquanto eletrofiavam poli (L, D, ácido láctico) PLDA. Com a adição de 1% em massa de sal, as nanofibras resultantes não tinham gotas. Eles argumentaram que a

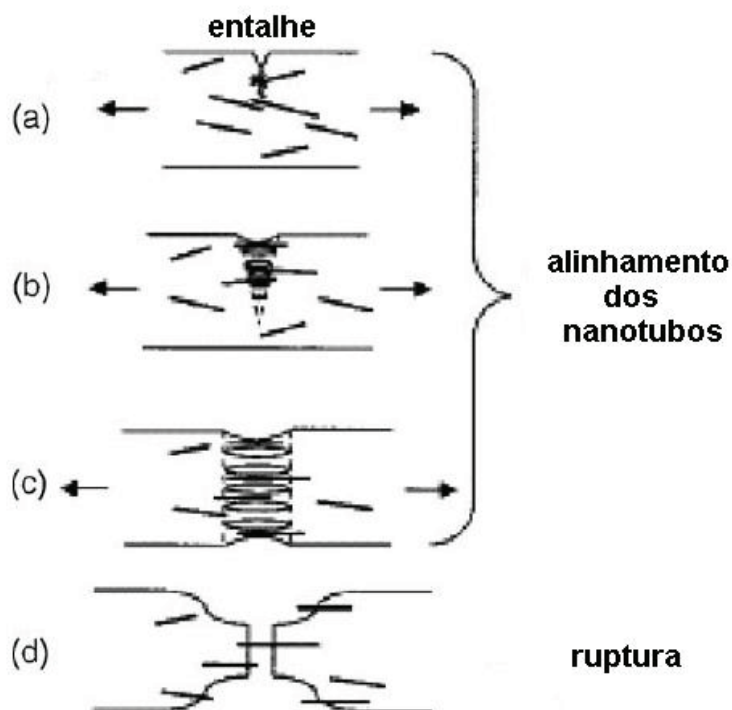
adição do sal aumentou a densidade de carga na superfície do jato durante a eletrofiação. Como os portadores de cargas no jato aumentaram, forças de alongação maiores foram impostas ao jato sobre campo elétrico, resultando em gotas menores e fibras de diâmetro menor.

### **2.3.4 – Eletrofiação com nanotubos de carbono**

A idéia de dispersar ou alinhar nanotubos de carbono numa matriz nanofibrilica para formar compósitos parece ser muito promissora do ponto de vista mecânico e elétrico. A combinação de uma alta razão de aspecto, pequeno tamanho, elevada resistência mecânica e dureza, baixa densidade, alta condutividade, alta flexibilidade, por exemplo, levam os mesmos a serem os perfeitos candidatos para produção de materiais nanocompósitos<sup>[42]</sup>.

O processo de eletrofiação foi bem sucedido quando aplicado ao SWNT, por exemplo, com o PEO como matriz<sup>[43]</sup>. A dispersão inicial dos SWNTs em água foi auxiliada pelo uso de grupos anfifílicos (copolímero alternado de estireno e maleato de sódio). Nanotubos bem dispersos foram incorporados, ficando alinhados, enquanto os não dispersos formaram densos agregados.

Nanotubos como reforço e o comportamento do mesmo sobre ruptura das nanofibras com nanotubos de carbono/polímero foram estudados por Ko e seu grupo<sup>[44-45]</sup>. Ambos (SWNT e MWNT a 10wt.%) foram utilizados para reforçar fibras dos compósitos de poliácridonitrila (PAN) produzidos por eletrofiação. O ensaio mecânico mostrou que, sobre tensão, as fibras se rompiam em dois estágios, sugerindo que os nanotubos de carbono agem reduzindo a concentração da tensão, dispersando energia (figura 2.10). A distribuição dos nanotubos na matriz polimérica e a adesão interfacial entre os nanotubos e os polímeros são os dois efeitos que determinam o efeito de reforço dos nanotubos de carbono na fibra do polímero, criando um compósito com propriedades mecânicas melhores que outros compósitos.



**Figura 2.10** – Modelo de ruptura das nanofibras de PAN / NTC <sup>[45]</sup>.

Ge et al <sup>[46]</sup> observaram pela primeira vez que a orientação dos nanotubos de carbono dentro das nanofibras era muito maior que a da matriz polimérica cristalina da poliacrilonitrila (PAN). Isto sugere que não só a tensão superficial e a elongação do jato determinam a orientação dos nanotubos de carbono, mas também o lento processo de relaxação dos nanotubos de carbono dentro das nanofibras.

Haddon et. al. <sup>[47]</sup> estudaram nanotubos de carbono de camada única (SWNT) reforçando membranas de compósitos poliméricos usando eletrofição. Nanofibras de 50-100nm foram obtidas do compósito poliestireno/SWNT. Através de micrografias de microscopia eletrônica de transmissão, observou-se que os SWNT's foram incorporados com sucesso e orientados em relação ao eixo da nanofibra. Também foram preparados SWNT's funcionalizados com grupamentos do tipo éster reforçando compósitos de poliuretano. A resistência à ruptura em compósitos com SWNT's funcionalizados aumentou em 104% em relação às nanofibras de poliuretano puras, enquanto nos compósitos com SWNT's não funcionalizados aumentou apenas 48%.

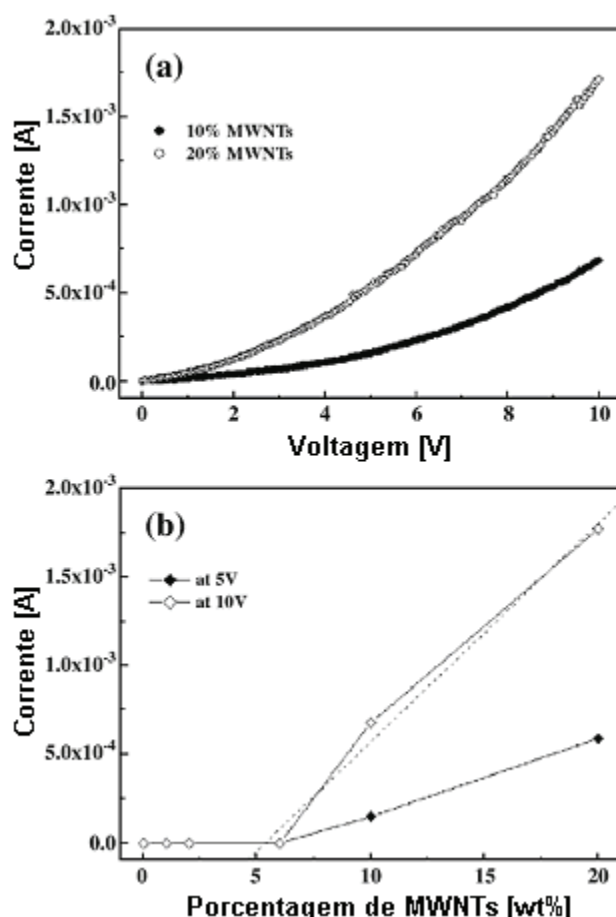
### 2.3.5 – Eletrofiação de poliamidas com nanotubos de carbono.

Há relativamente poucos trabalhos na literatura na área de eletrofiação no qual se tenham obtido nanofibras do compósito poliamida/nanotubo de carbono. Scampicchio, M. et. al. <sup>[48]</sup> recobriram um eletrodo de carbono vítreo com nanofibras de poliamida-6 produzidas por eletrofiação. Observou-se que o recobrimento eliminou o efeito de passivação da superfície do eletrodo causada pela oxidação dos polifenóis. A determinação de substâncias eletroativas em eletrodos sólidos é dificultada pela contaminação de sua superfície, através do acúmulo de óxidos na superfície do eletrodo ou mesmo a adsorção de detritos orgânicos. A contaminação da superfície do eletrodo pode ser caracterizada pela oxidação dos grupos fenólicos sobre o eletrodo. A eletro-oxidação desses grupos fenólicos permite o depósito de um material polimérico na superfície do eletrodo, bloqueando os sítios ativos.

M. V. Jose et. al. <sup>[49]</sup> produziram nanofibras alinhadas do nanocompósito de poliamida-6 com nanotubos de carbono de múltiplas camadas funcionalizados com carboxilas, onde a combinação dos nanotubos de carbono e o seu processamento em nanoescala resultaram em um aumento estrutural e mecânico da poliamida-6. As nanofibras sintetizadas possuíam dois tipos principais de fases cristalinas (fase  $\alpha$  estável termodinamicamente e fase  $\gamma$ , menos estável), sendo que a estrutura cristalina durante o processo foi investigada por DSC, difração de raios-x e microscopia eletrônica de transmissão. As nanofibras obtidas possuíam diâmetros entre 600 e 1500 nanômetros.

Bazbouz e Stylios <sup>[50]</sup> fizeram um compósito alinhado de poliamida-6 com nanotubos de carbono de múltiplas camadas. Eles dispersaram os nanotubos com ultrassom por 3 horas em ácido fórmico, concluindo que a técnica de ultrassom combinada com forte agitação magnética é mais simples e conveniente para aumentar a dispersão dos nanotubos na matriz polimérica. Os autores também estudaram a influência da velocidade do coletor rotativo na orientação da amostra.

J. S. Jeong et. al. <sup>[51]</sup> fabricaram um compósito de poliamida-6,6 / MWNT e examinaram as propriedades elétricas em função da concentração da carga no compósito (MWNT funcionalizado com um grupamento amida). Eles variaram a concentração da carga no compósito entre 0 a 20% em massa ; o gráfico de corrente – voltagem ( $I-V$ ) do compósito é mostrado na figura 2.11 abaixo. Assim, com o aumento da massa de MWNT, houve um acréscimo na condutividade do compósito, sendo esse aumento associado a um aumento no processo de condução elétrica dos nanotubos.



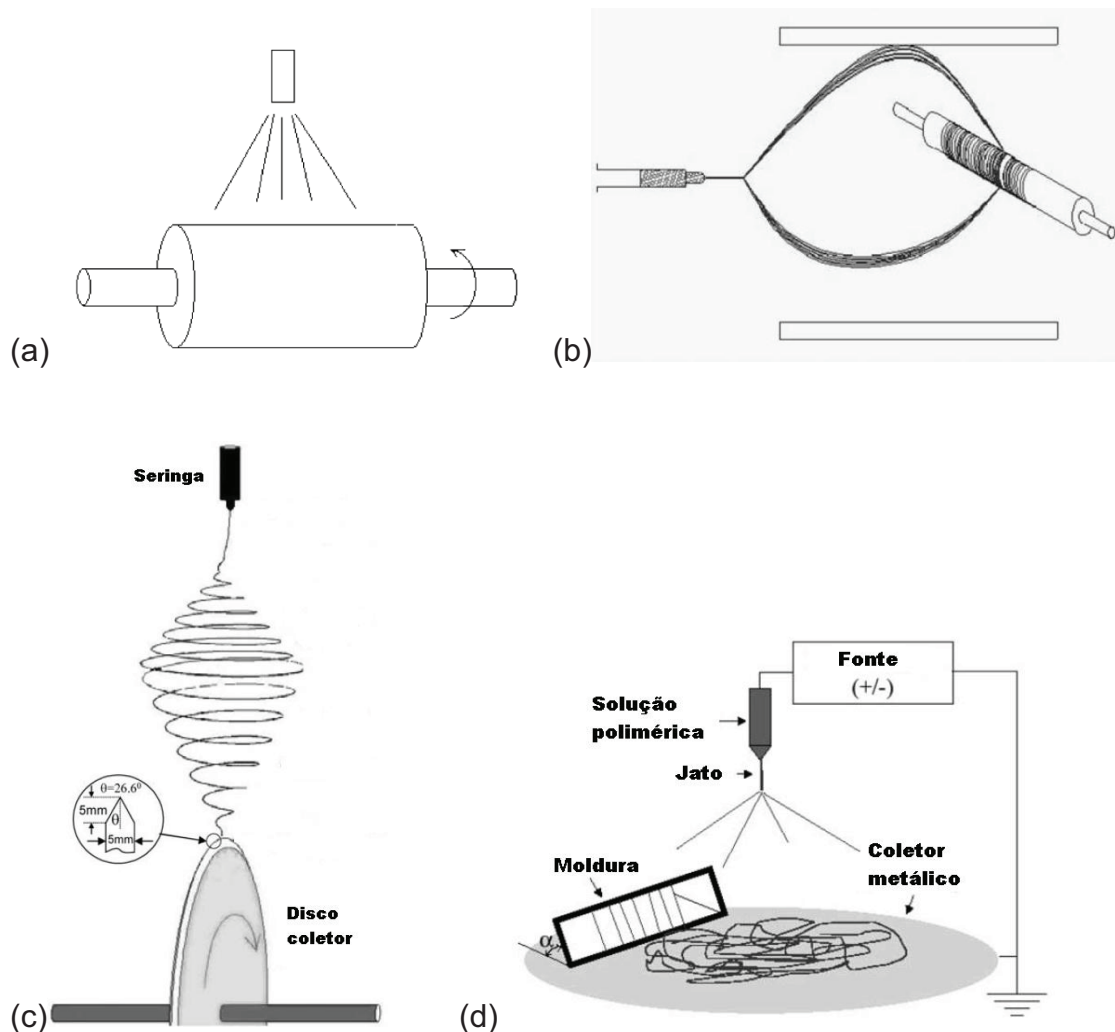
**Figura 2.11:** (a)  $I-V$  característico para nanofibras de poliamida 6,6 com (i) 10 wt% e (ii) 20 wt% de MWNTs. (b) corrente em função da carga em massa a (i) 5V e (ii) 10V <sup>[51]</sup>.

### 2.3.6 – Influência da orientação das nanofibras

A maior parte dos trabalhos voltados para eletrofiliação ainda são com fibras não alinhadas. Estas fibras são úteis para relativamente poucas

aplicações como, por exemplo, para filtração e encobrimento de feridas. Entretanto, pelo que se conhece das indústrias têxteis, apenas quando for possível obter nanofibras orientadas unidirecionalmente é que as suas aplicações ficarão ilimitadas <sup>[24]</sup>. Porém, esta é uma tarefa muito difícil a ser atingida pela eletrofiação. Isto é devido à difícil trajetória tridimensional na forma de chicote que o jato assume causada pela instabilidade do próprio jato.

Existem diversos aparelhos que são utilizados para alinhar as fibras; esquemas de alguns destes aparelhos são mostrados na figura 2.12, dos quais os principais são: a) coletor cilíndrico girando a altas velocidades; b) um eletrodo/campo elétrico auxiliar; c) coletor roda com extremidade fina; d) coletor moldura retangular.



**Figura 2.12:** Tipos de coletores mais comuns na eletrofiação a) coletor cilíndrico girando a altas velocidades; b) um eletrodo/campo elétrico auxiliar; c) coletor roda com extremidade fina; d) coletor moldura retangular <sup>[24]</sup>.



O coletor utilizado neste trabalho para alinhar as fibras foi um coletor tipo cilíndrico girando a altas velocidades, como mostra a figura 2.12. Os mecanismos por trás desta técnica não estão totalmente explicados ainda. Sabe-se que quando a velocidade linear à superfície do cilindro, que serve como coletor das fibras iguala-se à deposição do jato evaporado, as fibras são coletadas na superfície do coletor de maneira circunferencial, resultando no alinhamento. Se a velocidade do cilindro é menor que a velocidade de alinhamento, fibras aleatórias serão coletadas, sendo que os movimentos caóticos do jato determinarão a morfologia. Por outro lado, deve existir uma velocidade de rotação limite onde fibras contínuas não poderão ser coletadas caso esta velocidade ultrapasse a velocidade de coleta, quebrando o jato que forma a fibra. A razão pela qual não se alcança um alinhamento perfeito é atribuída ao fato de que o movimento caótico do jato polimérico é inconsistente, sendo pouco controlável.



### 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 – Materiais

Os materiais utilizados foram: poliamida 6,6 39A00, pós-condensada durante 24 horas a 150° C, com  $M_w = 33.500$  g/mol, com grupos terminais carboxílicos (GTC) na ordem de  $9,78 \times 10^{-5} \text{ molg}^{-1}$  e grupos terminais amínicos (GTA) da ordem de  $3,46 \times 10^{-5} \text{ molg}^{-1}$  cedidos pela Rhodia Poliamida® (Santo André); nanotubos de carbono de múltiplas camadas sintetizados no Departamento de Física-UFMG; ácido fórmico 85% PA da Synth (solvente da solução para eletrofição) com algumas propriedades físico-químicas apresentadas na tabela 3.1; resina de poliéster orto centerpol 603 S/UV da Fiber Center, sendo o peróxido de metil etil cetona o agente de cura da resina.

**Tabela 3.1:** Propriedades do solvente, onde  $\rho$  é a densidade relativa do líquido, MM é a massa molar,  $\eta$  a viscosidade,  $T_{eb}$  a temperatura de ebulição,  $T_f$  a temperatura de fusão e  $P_v$  a pressão de vapor.

Solvente	$\rho$ (20°C)	MM (g/mol)	$\eta$ (cP)	$T_{eb}$ (°C)	$T_f$ (°C)	$P_v$ (mmHg)	Toxicidade
Ácido fórmico	1,22	46,03	1,70	101	8,6	40 (24°C)	Média

#### 3.2 - Métodos

##### 3.2.1 – Funcionalização dos nanotubos

Primeiramente, 15mL de ácido sulfúrico concentrado foram colocados num balão de destilação; posteriormente 5 mL de ácido nítrico foram adicionados. Então, 300 mg de nanotubos de carbono de múltiplas camadas foram também adicionados ao balão de destilação, acoplando-se ao mesmo uma coluna de refluxo. Em seguida, acoplou-se o sistema de refluxo a uma torneira para haver a troca de calor. O sistema foi aquecido e mantido a 70°C

através de uma manta de aquecimento, ficando sob refluxo por 18 horas. Após o procedimento de refluxo, esfriou-se o sistema à temperatura ambiente, onde o meio ácido foi neutralizado com hidróxido de sódio e filtrado à vácuo. O precipitado foi lavado com água destilada e seco à temperatura ambiente por dois dias. Após a secagem, os nanotubos funcionalizados foram coletados e armazenados em um recipiente fechado de vidro <sup>[18]</sup>.

### **3.2.2 – Preparação das soluções para eletrofiação**

As soluções foram preparadas adicionando grãos de poliamida 6,6 em ácido fórmico em uma capela fechada à temperatura ambiente nas concentrações de 150 e 180 g/L até a completa dissolução do polímero. Quando as soluções continham nanotubos de carbono (funcionalizados ou não funcionalizados), eles eram adicionados na concentração de 1% em massa em relação ao compósito final (30mg de MWNT para 3g de poliamida 6,6) e dispersos no solvente através de ultrassom por 1 hora. Em seguida, grãos de poliamida 6,6 eram adicionados e dissolvidos na solução de ácido fórmico e nanotubos de carbono previamente dispersa à temperatura ambiente sob agitação magnética na concentração de 150 e 180 g/L.

### **3.2.3 – Preparação das mantas nanofibrilicas por eletrofiação**

A eletrofiação das soluções poliméricas foi realizada em um equipamento construído por L.M. Guerrini <sup>[52]</sup>. O equipamento consiste em uma fonte de alta tensão da marca Bertan modelo 30R, um eletrodo de cobre, uma seringa de vidro sem embolo e uma agulha metálica com ponta tipo Hamilton de 1,2mm de diâmetro e 30mm de comprimento. A eletrofiação das soluções de poliamida 6,6/MWNT foi feita com umidade controlada,  $45\pm 5\%$ . As soluções foram preparadas à temperatura ambiente. As variáveis do processo controladas foram: concentração polimérica na solução, orientação das mantas, funcionalidade dos nanotubos de carbono e o campo elétrico aplicado. As concentrações poliméricas estudadas foram 15 e 18% m/V. A concentração de

nanotubos de carbono de múltiplas camadas foi mantida constante, sendo seu valor de 1% em massa no nanocompósito (caso fosse utilizado uma massa de 2g de poliamida, utilizava-se 20mg de MWNT). Variou-se o campo elétrico, trabalhando-se com os seguintes valores: 3, 4, 5 e 6 kV/cm, sendo a distância de trabalho para o campo elétrico de 3 kV/cm de 10 cm enquanto para os valores de 4, 5 e 6kV/cm foi de 5cm. A orientação das nanofibras foi feita aumentando-se a velocidade de rotação do coletor, sendo que as mantas não alinhadas foram coletadas a 70rpm e as alinhadas a 2000rpm.

As condições utilizadas estão listadas na tabela 3.2 abaixo juntamente com as respectivas nomenclaturas.

**Tabela 3.2:** Condições de eletrofiação das soluções de poliamida 6,6/MWNT em ácido fórmico. Legenda: P = amostras de poliamida 6,6 pura; N = amostras de poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizados; F = amostras de poliamida 6,6/MWNT funcionalizados; o = manta orientada.

<b>Amostra</b>	<b>Concentração de solução (g/L)</b>	<b>Tensão Elétrica (kV)</b>	<b>Distância de trabalho (cm)</b>	<b>Campo Elétrico (kVcm<sup>-1</sup>)</b>
<b>P126</b>	120	30	5	6
<b>P156</b>	150	30	5	6
<b>P155</b>	150	25	5	5
<b>P154</b>	150	20	5	4
<b>P153</b>	150	30	10	3
<b>P15o4</b>	150	20	5	4
<b>P186</b>	180	30	5	6

<b>P185</b>	180	25	5	5
<b>P184</b>	180	20	5	4
<b>P183</b>	180	30	10	3
<b>N156</b>	150	30	5	6
<b>N155</b>	150	25	5	5
<b>N154</b>	150	20	5	4
<b>N153</b>	150	30	10	3
<b>N186</b>	180	30	5	6
<b>N185</b>	180	25	5	5
<b>N184</b>	180	20	5	4
<b>N15o6</b>	150	30	5	6
<b>N15o5</b>	150	25	5	5
<b>N15o4</b>	150	20	5	4
<b>N18o6</b>	180	30	5	6
<b>N18o5</b>	180	25	5	5
<b>N18o4</b>	180	20	5	4
<b>F156</b>	150	30	5	6
<b>F155</b>	150	25	5	5

<b>F154</b>	150	20	5	4
<b>F153</b>	150	30	10	3
<b>F186</b>	180	30	5	6
<b>F185</b>	180	25	5	5
<b>F184</b>	180	20	5	4
<b>F15o6</b>	150	30	5	6
<b>F15o5</b>	150	25	5	5
<b>F15o4</b>	150	20	5	4
<b>F18o6</b>	180	30	5	6
<b>F18o5</b>	180	25	5	5
<b>F18o4</b>	180	20	5	4

---

### **3.3 – Caracterização das soluções**

#### **3.3.1 – Medidas de condutividade elétrica**

A condutividade elétrica das soluções de poliamida 6,6/ácido fórmico e poliamida 6,6/MWNT's/ácido fórmico foram determinadas através de um condutivímetro, marca Micronal, modelo B330 equipado com eletrodo de platina localizado no laboratório de ensino de química inorgânica do Departamento de Química/UFSCar.

### **3.3.2 – Medidas de tensão superficial**

A medida da tensão superficial das soluções de poliamida 6,6/ácido fórmico e poliamida 6,6/MWNT's/ácido fórmico foram determinadas através do método de du Nöy em um tensiômetro de marca Krüss, modelo K6 com anel de platina localizado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ/USP-SP), no laboratório da Profa. Denise F. Petri.

O procedimento consiste, primeiramente, em calibrar o equipamento adicionando-se 10 mL de água em uma placa de Petri, medindo-se a tensão superficial três vezes submergindo o anel de platina na água à temperatura ambiente (24 °C), anotando-se as medidas e comparando com o valor da literatura. Em seguida, mediu-se a tensão superficial do solvente puro (ácido fórmico), sendo este denominado de branco. Após essa medida, realizou-se o mesmo procedimento com cada uma das soluções restantes.

### **3.3.3 – Medidas de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento**

A viscosidade das soluções foi medida em baixas taxas de cisalhamento através de um reômetro ARES de deformação controlada da Rheometrics Scientific, utilizando-se geometria tipo Couette (cilindros concêntricos de 25 e 27 mm de diâmetro). Esta medida é extremamente importante para avaliar o emaranhamento das cadeias do polímero, pois está diretamente relacionada com a concentração das soluções.



### **3.4 – Caracterização dos Nanotubos de Carbono**

#### **3.4.1 – Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A morfologia dos nanotubos de carbono foi analisada em um microscópio eletrônico de transmissão da marca Phillips modelo CM 120 operando a 120kV. O objetivo foi observar a morfologia das mantas, como diâmetro médio e defeitos

### **3.5 – Caracterização das Mantas Nanofibrílicas**

#### **3.5.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura de Baixa Voltagem**

A morfologia das mantas foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips modelo XL30FEG operando a baixa voltagem a 20kV. As amostras foram coladas sobre o adesivo de carbono condutor e posteriormente foram recobertas com uma fina camada de ouro. Através das imagens obtidas foi possível quantificar os diâmetros das fibras com o programa Image Pro Plus 4.5.

#### **3.5.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A morfologia das mantas foi analisada em um microscópio eletrônico de transmissão da marca Phillips modelo CM 120 operando a 120kV. O objetivo foi observar se os nanotubos haviam sido incorporados dentro das nanofibras do polímero.

### 3.5.3 – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) tem sido amplamente usada como uma técnica de caracterização de polímeros através da detecção dos processos de relaxação, fornecendo informações a respeito do módulo de armazenamento ( $G'$ ), do módulo de dissipação viscosa ( $G''$ ) e do amortecimento mecânico ou atrito interno ( $\tan\delta = G'' / G'$ ) de um material quando sujeito a uma solitação dinâmica. Uma das utilizações mais comuns da técnica é a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) [5]. Esta análise foi realizada em um reômetro de deformação controlada ARES, da Rheometric Scientific no modo torção em amostras do compósito resina de poliéster com nanofibras com dimensões 40x10x3mm, a frequência de 5 rad/s, intervalo de temperatura de 25 a 150°C, taxa de aquecimento de 2°C/min e deformação de 0,5%.

#### 3.5.3.1 – Preparação dos compósitos com a resina poliéster

A preparação destes compósitos foi feita da seguinte forma: i) As mantas de nanofibras eletrofiadas foram inseridas e esticadas em moldes de tamanho 45x12x5mm; ii) 50mL de resina poliéster com 1mL do agente de cura foram vertidos à temperatura ambiente em cima das mantas; iii) Os compósitos foram curados a temperatura ambiente durante uma semana.

### 3.5.4 – Calorimetria Exploratória Diferencial

A temperatura de fusão ( $T_f$ ), de cristalização ( $T_c$ ), a porcentagem de cristalinidade (%C) e a porcentagem de solvente residual ( $X_{r_s}$ ) foram determinadas para as mantas de nanocompósitos formadas por poliamida 6,6 e

nanotubos de carbono através de um calorímetro diferencial de varredura (DSC) de fluxo de calor, da marca TA Instruments modelo Q100, localizado no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. O calorímetro por fluxo de calor mede a diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) entre a amostra (T) e a referência ( $T_2$ ), sendo que ambas se localizam em células idênticas, posicionadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. A variação de temperatura é proporcional à variação da entalpia, à capacidade calorífica e a resistência térmica total ao fluxo calórico. No processo de caracterização, utilizou-se massas próximas a 6 mg com rampa de aquecimento de 30 a 300°C sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com isoterma de 5 minutos em 300°C, e resfriamento de 300 a 30°C na mesma taxa, com objetivo de avaliar o comportamento térmico das mantas.

Calculou-se o valor do grau de cristalinidade (%C) para cada condição através da equação 3.1. O  $\Delta H_0$  utilizado para a poliamida foi de 206,0 J.g<sup>-1</sup> [34]. A temperatura de ebulição do ácido fórmico é 101°C.

$$\%C = \Delta H_f \cdot (\Delta H_0)^{-1} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Onde:

$\Delta H_f$  = entalpia de fusão da amostra no DSC;

$\Delta H_0$  = entalpia de fusão da poliamida 6, 6 100% cristalina;

Calculou-se também a porcentagem de solvente residual ( $X_{r,s}$ ) a partir da equação 3.2 abaixo:

$$(X_{r,s}) = m \cdot (m_t)^{-1} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Onde:

m = massa perdida de ácido fórmico;

mT = massa total da amostra (kg).

Calculou-se a massa perdida de ácido fórmico a partir da entalpia de vaporização ( $\Delta H_v$ ), ou seja,  $\Delta H_v = m \cdot (c \cdot \Delta T + L)$ , onde:

$\Delta T$  = (temperatura final de vaporização – temperatura inicial de vaporização);

$c$  = calor específico do ácido fórmico no estado líquido =  $2169 \text{ J} \cdot (\text{kg})^{-1}$ ;

$L$  = calor latente de vaporização do ácido fórmico =  $4,14 \cdot 10^7 \text{ J} \cdot (\text{kg})^{-1}$ .

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – Caracterização das soluções

#### 4.1.1 – Medidas de condutividade elétrica

A medida de condutividade elétrica da solução é importante porque ela determina a densidade de carga na superfície do jato durante a eletrofição, ou seja, quanto maior é a condutividade maior o número de portadores de carga. Ajustando-se corretamente esse parâmetro, pode-se obter uma manta livre de gotas<sup>[41]</sup> resultando em uma melhor morfologia.

Mediu-se a condutividade elétrica de sete soluções como mostrado na tabela 4.1 abaixo, que foram preparadas da mesma maneira que as soluções eletrofiadas.

**Tabela 4.1:** Valores de condutividade elétrica medidos para cada solução. Legenda: P = soluções de poliamida 6,6 em ácido fórmico; N = soluções de poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizados em ácido fórmico; F = soluções de poliamida 6,6/MWNT funcionalizados em ácido fórmico.

Soluções	Condutividade (mScm <sup>-1</sup> )
Ácido Fórmico	1,43 ± 0,4
P15	3,80 ± 0,4
P18	3,47 ± 0,4
N15	3,79 ± 0,4
N18	3,70 ± 0,4
F15	3,82 ± 0,4
F18	3,75 ± 0,4

Observa-se que a adição de poliamida 6,6 ao ácido fórmico aumenta levemente a condutividade elétrica da solução. Porém, quanto maior a concentração do polímero em solução, percebe-se que há uma leve diminuição na condutividade elétrica da solução. Esse fato foi comprovado por outros autores, como Guerrini *et al* <sup>[52]</sup>. Isso pode ser devido ao maior número de cadeias poliméricas presente na solução. Como essas cadeias não são bons portadores de carga, elas atrapalham estericamente os portadores efetivos, diminuindo a condução da solução. Observou-se também que a adição de nanotubos de carbono nas condições experimentais (1% em massa em relação à poliamida funcionalizados ou não- funcionalizados) utilizadas não influenciou na condutividade elétrica da solução. Há autores que afirmam que, com o aumento da concentração de carga na solução, há uma diminuição na condutividade elétrica da solução. Santos *et al.* <sup>[34]</sup>, por exemplo, mediu a condutividade elétrica de soluções de nanocompósitos de poliamida 6,6 e argila montmorilonita, observando que a condutividade elétrica diminuía com o aumento da concentração de montmorilonita, tendendo a estabilizar a partir de uma concentração limite.

#### **4.1.2 – Medidas de tensão superficial**

As medidas de tensão superficial do líquido são importantes porque, durante o processo de eletrofição, a tensão elétrica aplicada deve superá-la para que o jato polimérico carregado seja ejetado da extremidade do cone de Taylor. Assim, o ideal é trabalhar com um solvente ou uma mistura de solventes onde os valores de tensão superficial sejam ideais e viáveis, resultando em mantas livres de gotas.

Mediu-se a tensão superficial das sete soluções como mostrado na tabela 4.2 abaixo, que foram preparadas da mesma maneira que as soluções eletrofiadas.

**Tabela 4.2:** Valores de tensão superficial medidos para cada solução. Legenda: P = soluções de poliamida 6,6 em ácido fórmico; N = soluções de poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizados em ácido fórmico; F = soluções de poliamida 6,6/MWNT funcionalizados em ácido fórmico.

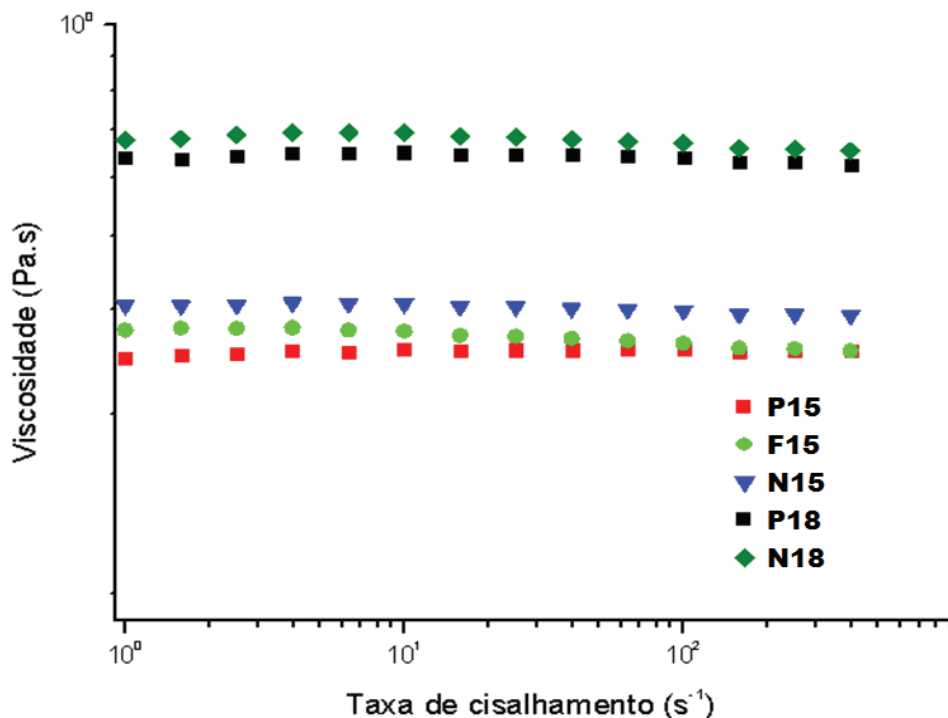
<b>Soluções</b>	<b>Tensão Superficial (mNm<sup>-1</sup>)</b>
<b>Ácido Fórmico</b>	<b>43,8 ± 0,6</b>
<b>P15</b>	<b>45,8 ± 0,6</b>
<b>P18</b>	<b>46,1 ± 0,6</b>
<b>N15</b>	<b>46,1 ± 0,6</b>
<b>N18</b>	<b>46,1 ± 0,6</b>
<b>F15</b>	<b>46,1 ± 0,6</b>
<b>F18</b>	<b>46,0 ± 0,6</b>

Pode-se concluir que, nas condições utilizadas, há três fatores que podem ser observados: a) quando se adiciona polímero à solução, há um leve aumento na tensão superficial da solução; b) quando se aumenta a concentração de poliamida 6,6 de 15 para 18%, não há alteração significativa no valor da tensão superficial; c) a adição de nanotubos de carbono (na concentração de 1% em relação à massa polimérica) à solução não altera significativamente a tensão superficial da solução.

Li *et al.* <sup>[53]</sup> caracterizaram soluções de 15 a 20% de poliamida 6,6 em ácido fórmico e encontraram valores de tensão superficial de 41 à 42mNm<sup>-1</sup>, enquanto Suphapol *et al.* <sup>[54]</sup> encontraram valores entre 42 e 44mNm<sup>-1</sup>. Portanto, observou-se uma pequena diferença em relação à literatura. Isso pode ser devido a agentes contaminantes na solução.

### 4.1.3 – Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento

A viscosidade em regime permanente de cisalhamento mede a resistência da solução quando a mesma é submetida a cisalhamento [55]. Portanto, estas medidas foram realizadas com o intuito de avaliar a influência tanto da concentração polimérica quanto a inserção de nanotubos de carbono na solução, uma vez que esses parâmetros influenciam tanto no diâmetro das fibras quanto na formação do nanocompósito. Os dados obtidos estão mostrados na figura 3.1, onde se apresentam os resultados dos sistemas poliamida 6,6/ácido fórmico e poliamida 6,6/MWNT/ácido fórmico.



**Figura 4.1:** Medidas de viscosidade em regime permanente de cisalhamento das soluções eletrofiadas. Legenda: NY15 = poliamida 6,6 a 15% em massa em ácido fórmico; NYM15f = poliamida 6,6 a 15% em massa em ácido fórmico com 1% de nanotubos de carbono funcionalizados; NYM15nf = poliamida 6,6 a 15% em massa em ácido fórmico com 1% de nanotubos de carbono não-funcionalizados; NY18 = poliamida 6,6 a 18% em massa em ácido fórmico; NYM18nf = poliamida 6,6 a 18% em massa em ácido fórmico com 1% de nanotubos de carbono não-funcionalizados.

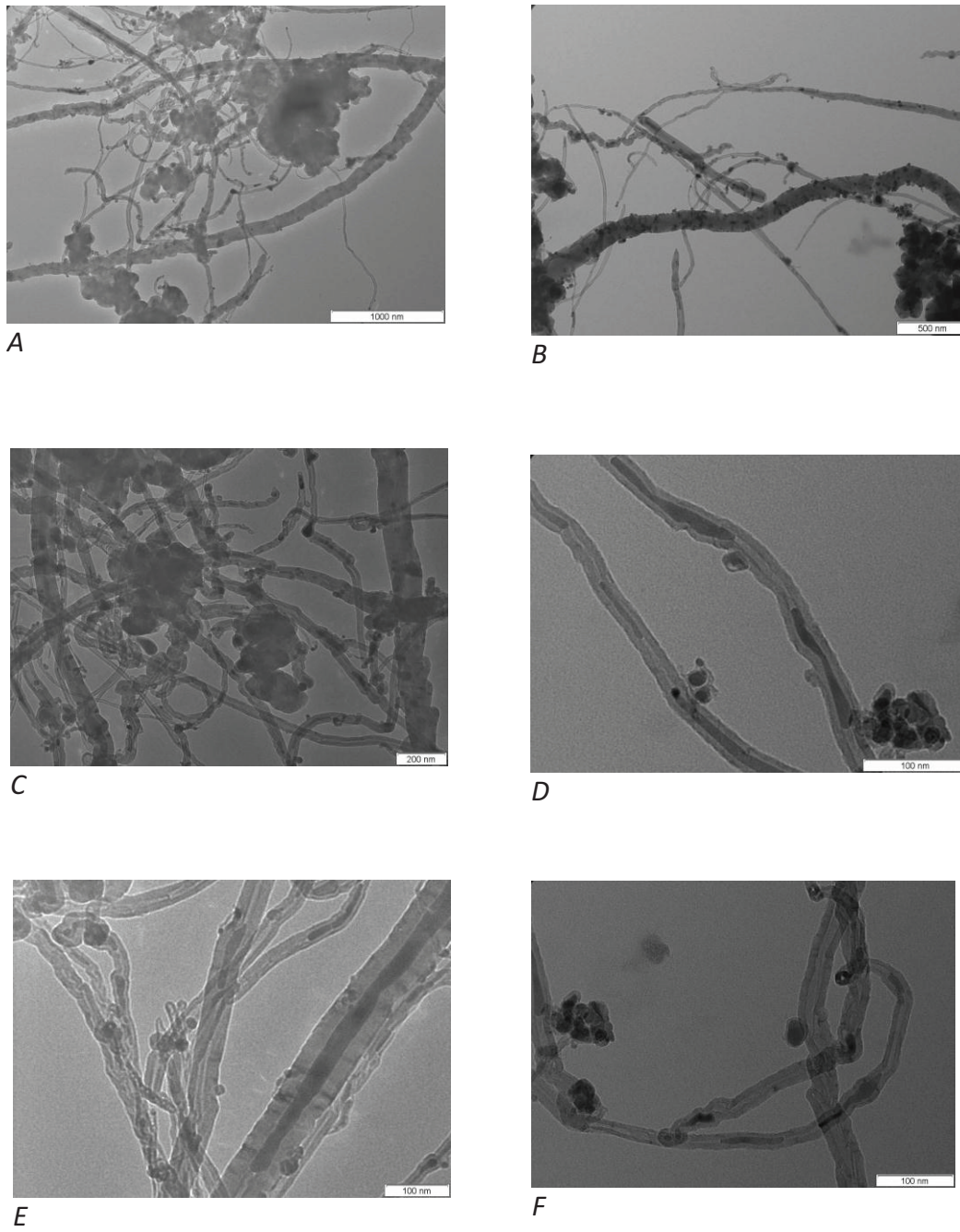


Os resultados indicam um comportamento newtoniano a baixas taxas de cisalhamento de todas as soluções estudadas. Observa-se que, com o acréscimo de polímero à solução, há um aumento significativo na viscosidade das soluções. Outro fato que pode ser observado é que, com a adição de nanotubos de carbono à solução, há um ligeiro aumento da viscosidade em soluções com concentrações poliméricas iguais, porém, com nanotubos de carbono, sendo que sua adição não alterou o padrão de sua curva, que continuou Newtoniano. Mas não se pode dizer ao certo se a funcionalização dos nanotubos influencia na viscosidade das soluções. Infelizmente, os nanotubos de carbono funcionalizados utilizados acabaram antes de se realizar o teste de viscosidade com a amostra de poliamida 6,6 a 18% em massa em ácido fórmico com 1% de nanotubos de carbono funcionalizados. Observando-se pelo conjunto de amostras com concentração de 15%, a funcionalização dos nanotubos de carbono causa uma leve redução na viscosidade da solução, possivelmente devido a um maior ancoramento das moléculas quando a funcionalização das paredes dos nanotubos foi feita. Além disso, percebe-se também que o comportamento Newtoniano se torna mais evidente conforme o peso molecular ou a concentração aumentam, uma vez que, com um maior peso molecular, há um maior emaranhamento das cadeias poliméricas <sup>[56]</sup>.

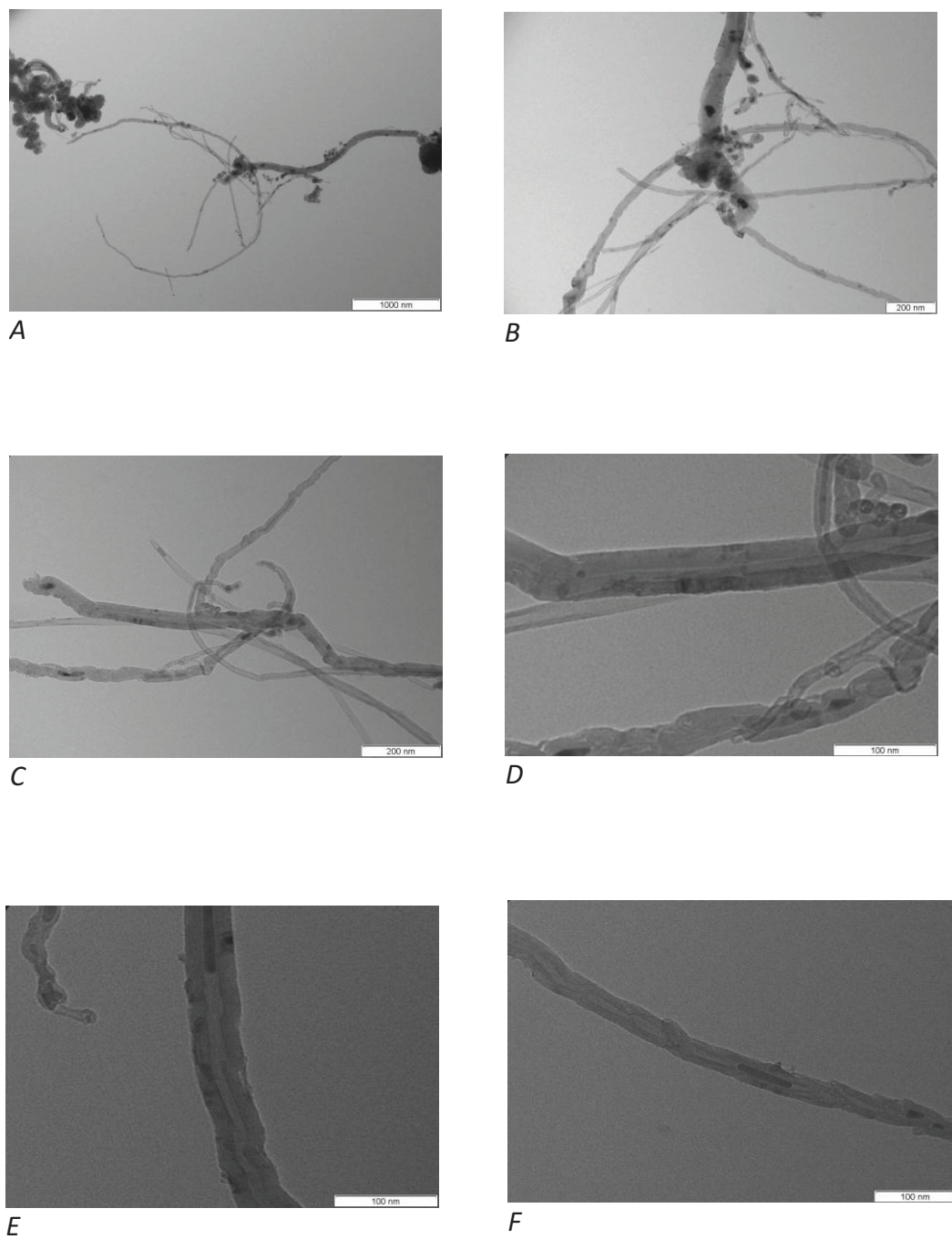
## **4.2 – Caracterização dos nanotubos de carbono**

### **4.2.1 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As micrografias de MET foram realizadas para mostrar a morfologia dos nanotubos de carbono, como seu diâmetro médio e seus defeitos. Assim, as micrografias (figuras 4.2 e 4.3) abaixo mostram a morfologia dos mesmos.



**Figura 4.2:** Micrografias MET dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas funcionalizados com carboxilas utilizados na produção do nanocompósito.



**Figura 4.3:** Micrografias MET dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas não-funcionalizados utilizados na produção do nanocompósito.

Pela análise da morfologia, pode-se observar que os nanotubos de carbono de múltiplas camadas possuíam diversos defeitos e impurezas. Eles se encontraram altamente aglomerados, sendo este o motivo pelo qual se deve submeter à solução a uma dispersão por ultra-som, para que o mesmo quebre os aglomerados. Outro fator importante é o diâmetro médio dos nanotubos, que

foi na ordem de 40nm, mas com grande distribuição de tamanho, sendo que alguns deles chegaram a diâmetros próximos a 100nm. Além disso, como a ordem de grandeza nos diâmetros dos nanotubos foi similar a das nanofibras, torna-se difícil a incorporação dos nanotubos nas nanofibras, principalmente nas soluções eletrofiadas de menor concentração, onde as nanofibras chegam a um diâmetro da ordem de 100nm.

Além disso, pode-se dizer que os nanotubos de carbono funcionalizados não sofreram alta degradação devido ao meio ácido oxidante a que foram submetidos, pois as micrografias são similares e possuem as mesmas características.

#### **4.3 – Caracterização das mantas nanofibrilicas**

Considera-se que as melhores condições experimentais são aquelas em que os diâmetros das nanofibras processadas são os menores possíveis, com distribuição de tamanhos de fibra menor e ausência de defeitos como gotas. Entretanto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um nanocompósito onde os nanotubos de carbono estivessem dentro das nanofibras do polímero, melhorando assim as propriedades mecânicas e elétricas finais do nanocompósito. Foi por esse motivo que a funcionalização dos nanotubos foi necessária, uma vez que os grupamentos carboxílicos inseridos nas paredes dos nanotubos fariam com que estes formassem uma melhor interface com os grupamentos amina da poliamida 6,6. Através de análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos nanotubos de carbono, constatou-se que os mesmos eram formados por nanotubos com diâmetro na ordem de aproximadamente 40nm, enquanto nas mantas com concentração de 15%, o diâmetro das fibras foi da ordem de 80 a 140nm. Vendo que ambos os diâmetros são praticamente de mesma ordem de grandeza, torna-se difícil a efetiva incorporação dos nanotubos de carbono pelas nanofibras poliméricas. Porém, mesmo que os nanotubos se encontrem fora das fibras, espera-se que

haja uma melhora nas propriedades mecânicas e elétricas finais do nanocompósito.

A tabela 4.3 abaixo mostra o tamanho médio e o desvio padrão de cada amostra caracterizada, bem como as fibras de menor e maior diâmetro.

**Tabela 4.3:** valores de diâmetro médio, desvio padrão, diâmetro mínimo e diâmetro máximo das mantas nanofibrilicas.

<b>Amostra</b>	<b>D<sub>ma</sub> (nm)</b>	<b>Desvio Padrão (+/-)</b>	<b>D<sub>min</sub> (nm)</b>	<b>D<sub>max</sub> (nm)</b>
<b>P126</b>	45	18	19	98
<b>P156</b>	96	18	72	171
<b>P155</b>	97	14	67	129
<b>P154</b>	104	24	51	193
<b>P153</b>	106	26	53	220
<b>P15o4</b>	89	31	42	164
<b>P186</b>	109	22	75	196
<b>P185</b>	128	38	80	272
<b>P184</b>	150	21	92	191
<b>P183</b>	189	43	121	324
<b>N156</b>	89	24	27	185
<b>N155</b>	95	23	54	212
<b>N154</b>	93	16	49	149
<b>N153</b>	100	25	30	222
<b>N186</b>	182	81	17	592
<b>N185</b>	149	38	93	306
<b>N184</b>	130	34	29	301
<b>N15o6</b>	73	14	39	161
<b>N15o5</b>	71	14	42	124
<b>N15o4</b>	85	22	51	133
<b>N18o6</b>	121	31	75	227
<b>N18o5</b>	110	24	67	175
<b>N18o4</b>	123	26	80	210
<b>F156</b>	85	18	38	130

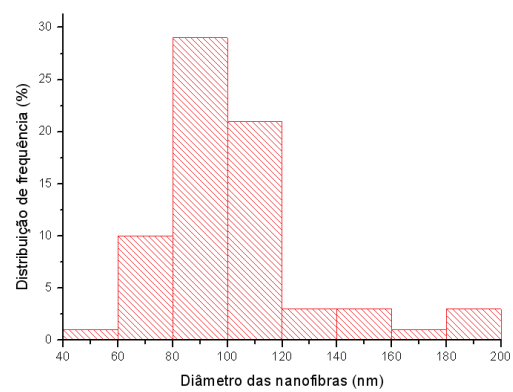
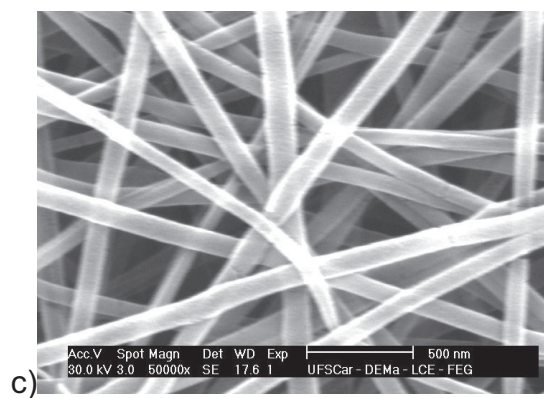
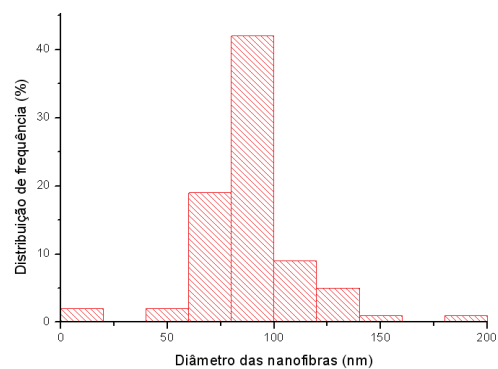
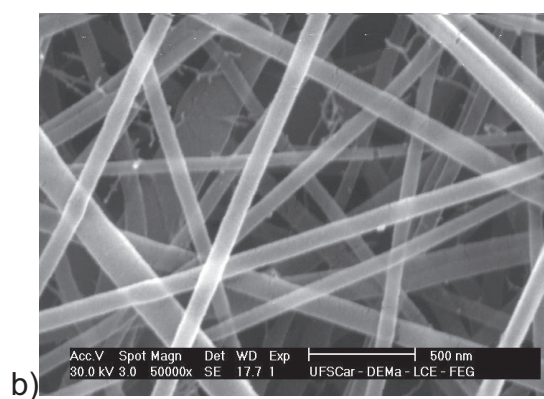
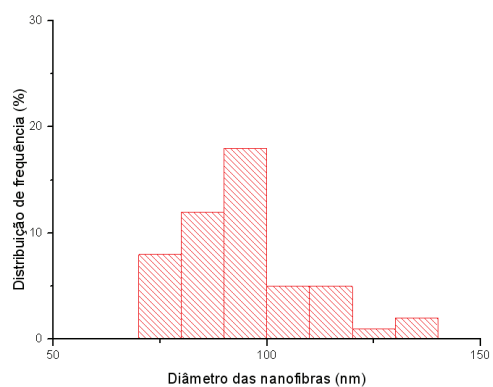
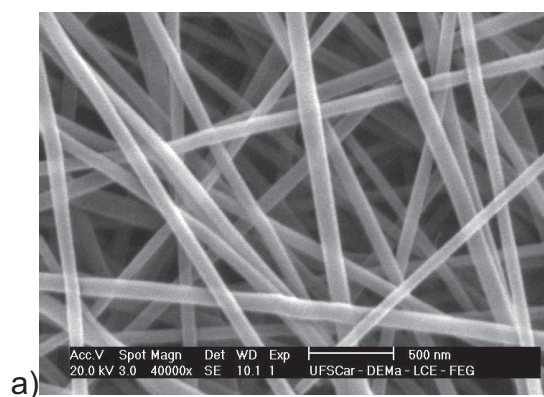
<b>F155</b>	102	28	48	196
<b>F154</b>	129	25	87	206
<b>F153</b>	142	38	81	271
<b>F186</b>	130	27	70	218
<b>F185</b>	151	38	94	275
<b>F184</b>	171	54	13	318
<b>F15o6</b>	81	19	47	168
<b>F15o5</b>	83	23	42	166
<b>F15o4</b>	84	19	40	179
<b>F18o6</b>	119	26	67	196
<b>F18o5</b>	134	28	81	208
<b>F18o4</b>	104	30	30	228

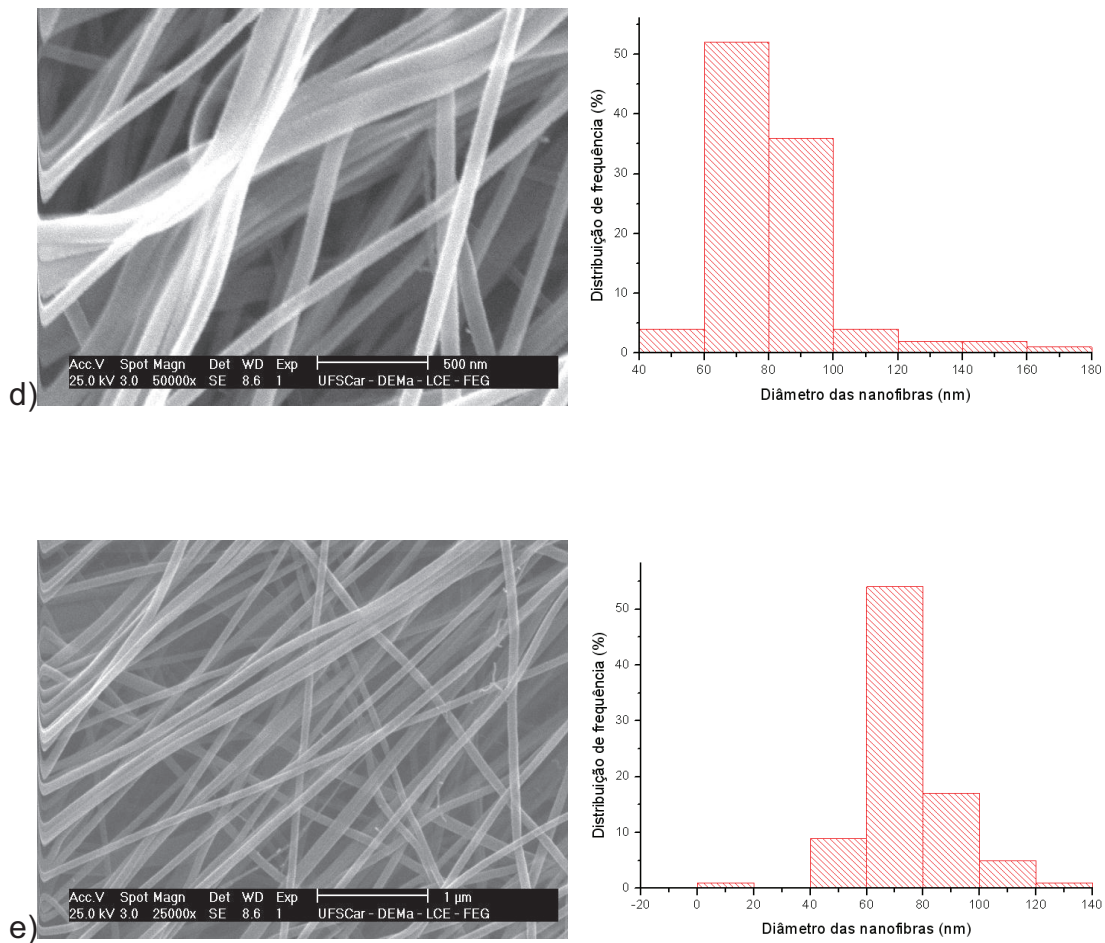
#### **4.3.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura de baixa voltagem (MEV/FEG)**

##### **4.3.1.1 – Influência da concentração polimérica e da incorporação dos nanotubos na morfologia da manta**

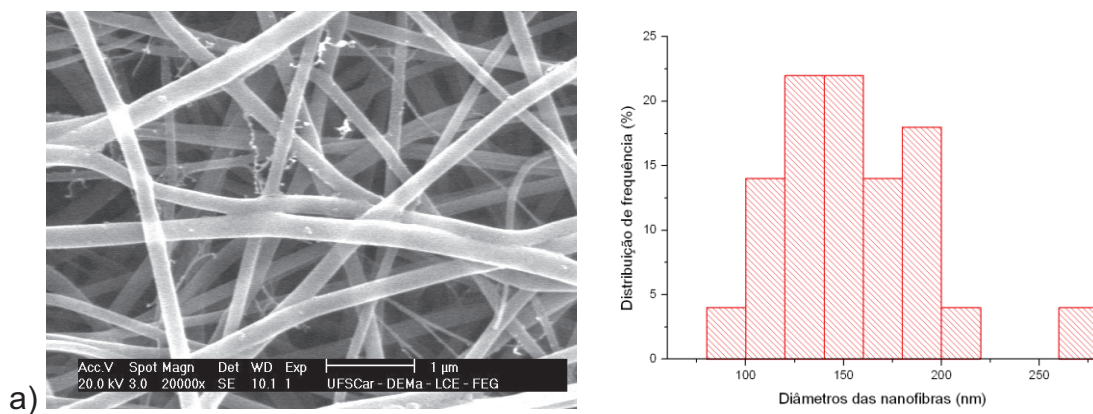
Não há dúvidas que a concentração polimérica é um dos parâmetros mais importantes a serem controlados no estudo da eletrofição. Sabe-se que, quando não há a divisão do jato, o parâmetro mais importante que determina o diâmetro da fibra é a viscosidade da solução <sup>[35]</sup>. Como a viscosidade da solução é proporcional à concentração do polímero na solução, pode-se afirmar que quando se aumenta a concentração polimérica, há uma tendência em se aumentar o diâmetro da fibra. A avaliação da influência da adição de nanotubos de carbono de múltiplas camadas e da concentração polimérica foi dada pela diferença na morfologia das mantas eletrofiadas. As figuras 4.4 e 4.5 mostram as micrografias e as distribuições de tamanho de algumas mantas.



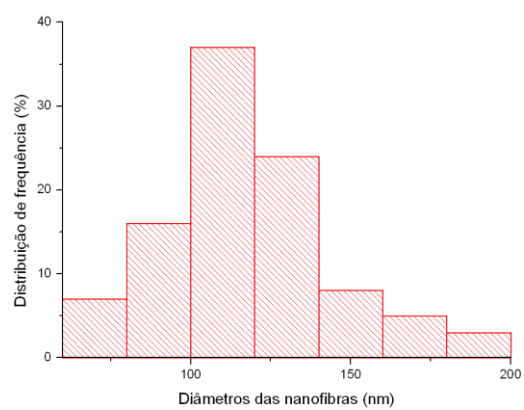
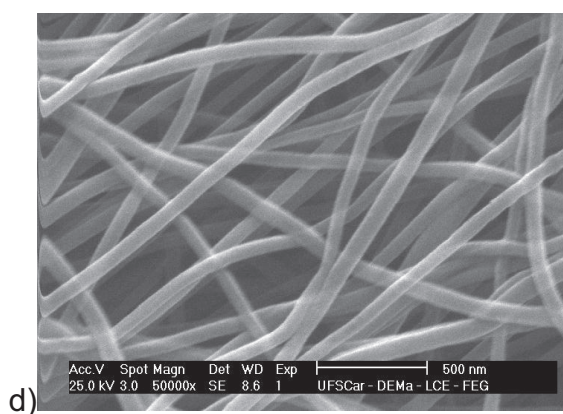
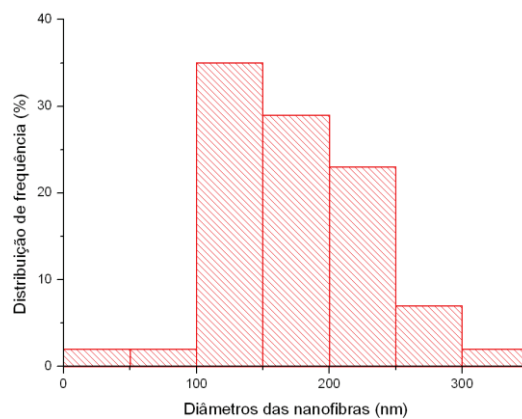
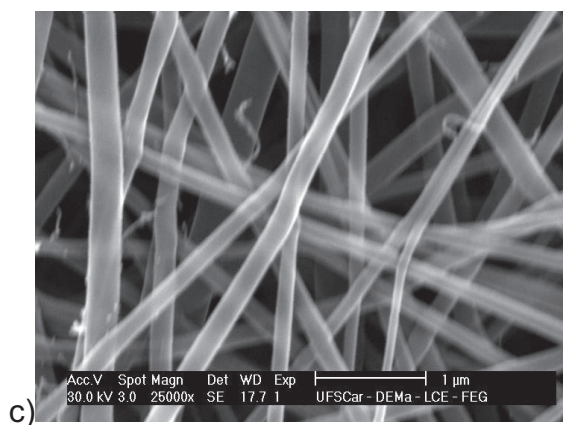
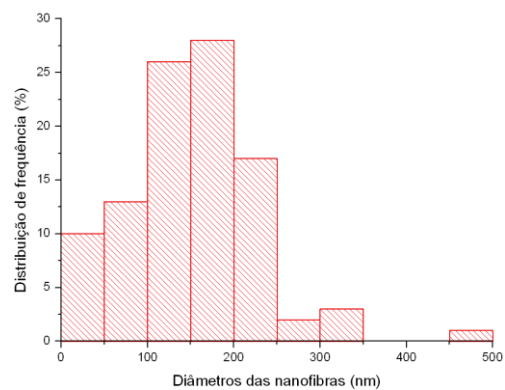
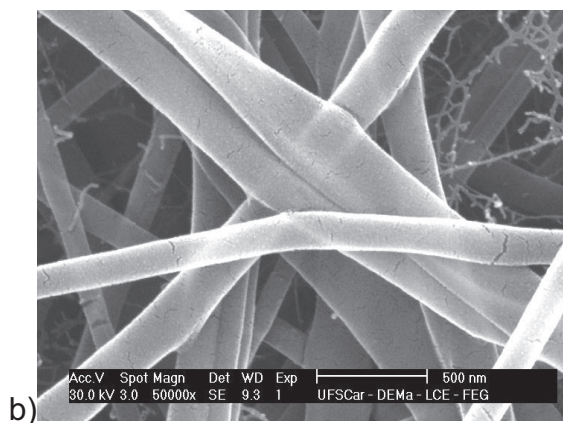


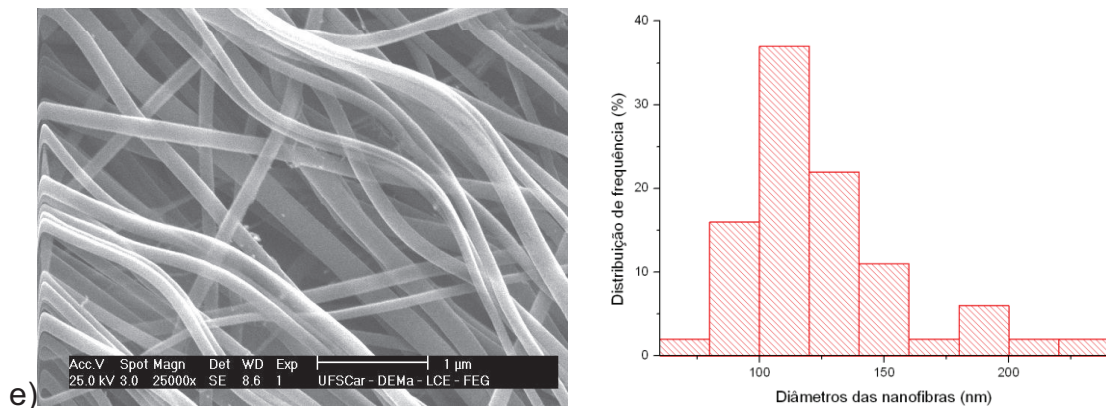


**Figura 4.4:** Micrografias das mantas nanofibrilicas processadas na concentração de 15% em massa de polímero, tensão elétrica de 30kV e distância de 5cm: a) poliamida 6,6 (P156); b) poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizado (N156); c) poliamida 6,6/MWNT funcionalizado (F156); d) poliamida 6,6/MWNT funcionalizado e orientado (F15o6); e) poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizado e orientado (N15o6).









**Figura 4.5:** Micrografias das mantas nanofibrilicas processadas na concentração de 18% em massa de polímero, tensão elétrica de 30kV e distância de 5cm: a) poliamida 6,6 (P186); b) poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizado (N186); c) poliamida 6,6/MWNT funcionalizado (F186); d) poliamida 6,6/MWNT funcionalizado e orientado (F18o6); e) poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizado e orientado (N18o6).

Pode-se observar pela análise das micrografias que às mesmas concentrações o diâmetro médio das fibras é similar, sendo que as nanofibras processadas na concentração de 15% apresentaram como esperado um diâmetro médio menor que as nanofibras processadas na concentração de 18%. Em relação à distribuição de tamanho, nota-se que as nanofibras processadas a 15% têm um tamanho mais homogêneo, significando que há uma menor divisão do jato polimérico a essa concentração [57].

Zhang et al. [58] estudaram o efeito da concentração na morfologia das fibras formadas a partir de soluções de poli (álcool vinílico). Com o aumento da concentração, a morfologia mudava de fibras com gotas para fibras uniformes com maior diâmetro, chegando a um limite máximo de concentração onde não há mais a formação de fibras, e sim grandes gotas. Eles argumentaram que deve haver uma concentração crítica de polímero em solução para eletrofiação devido ao emaranhamento das cadeias poliméricas. Na eletrofiação, as macromoléculas em solução são transformadas em redes emaranhadas orientadas pelo fluxo elongacional do jato, que continua após a evaporação do solvente, solidificando o polímero. Abaixo dessa concentração, o emaranhamento das cadeias é insuficiente para estabilizar o jato, causando a formação de gotas. Em altas concentrações, a força viscoelástica que resistiu

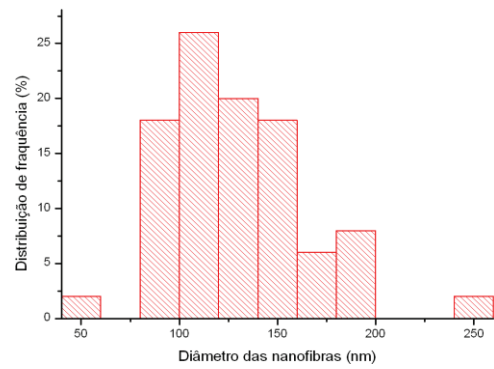
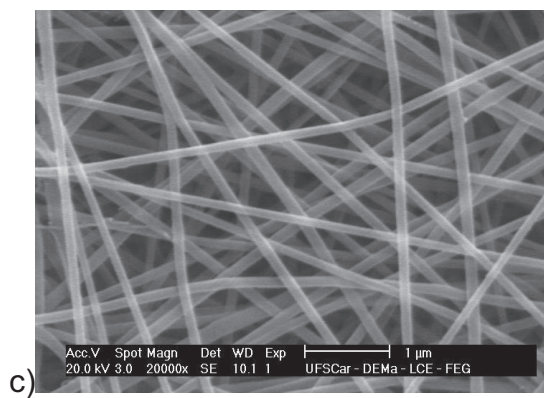
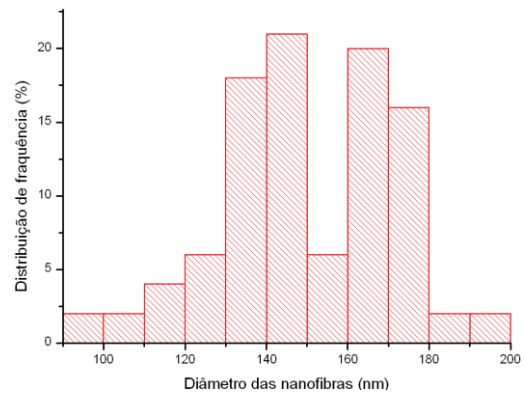
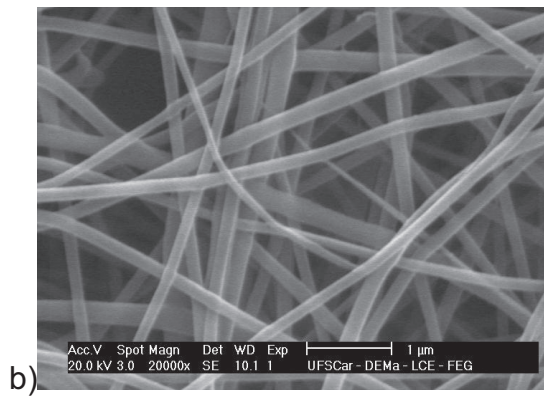
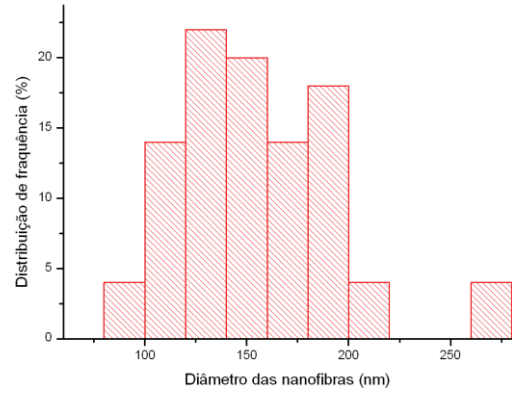
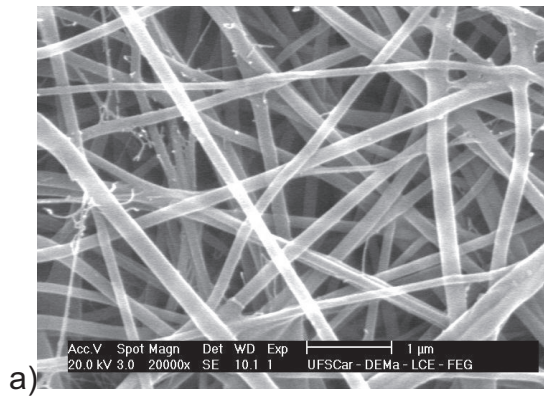
às rápidas mudanças na forma da fibra resultou na formação de fibras uniformes. Entretanto, seria impossível o processo de eletrofição se a concentração da solução ou a viscosidade correspondente fosse muito grande devido à dificuldade na formação do jato líquido.

Gulpta et al. <sup>[57]</sup> estudaram a relação da formação das fibras de poli (metil metacrilato) com a concentração, peso molecular e viscosidade da solução. Eles descobriram que a solução tornava-se semi-diluída não emaranhada (não eletrofiável, onde  $1 < c/c^* < 3$ ) para semi-diluída emaranhada (eletrofiável) numa determinada concentração ( $c/c^* = 3$ ), onde  $c^*$  é a concentração crítica de sobreposição das cadeias e  $c$  a concentração da solução. As soluções diluídas resultaram em mantas com muitas gotas devido à sobreposição insuficiente das cadeias poliméricas ( $3 < c/c^* < 6$ ). Foi observada a formação de fibras uniformes a partir de  $c/c^* \sim 6$ . A dependência da concentração no diâmetro da fibra foi calculada, sendo de aproximadamente  $(c/c^*)^{3,1}$ .

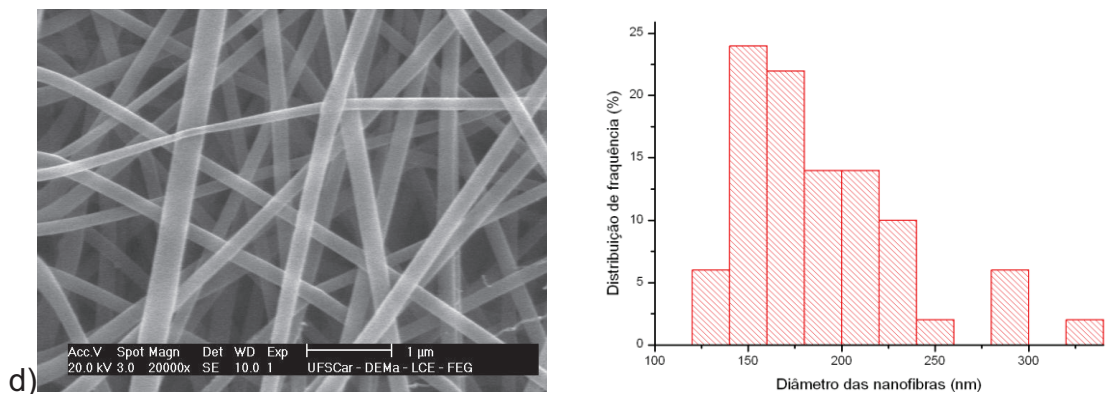
Em relação à incorporação dos nanotubos, não se pode afirmar que as nanoramificações das nanofibras (pequenas fibras que partem das nanofibras) são nanotubos de carbono que ficaram fora das fibras. Esses defeitos estão presentes também nas mantas que não têm nanotubos de carbono. O que pode ser observado é que a adição de nanotubos de carbono funcionalizados tende a melhorar a morfologia das mantas em relação aos não-funcionalizados como mostram as figuras 4.4 e 4.5 .

#### **4.3.1.2 – Influência do campo elétrico aplicado**

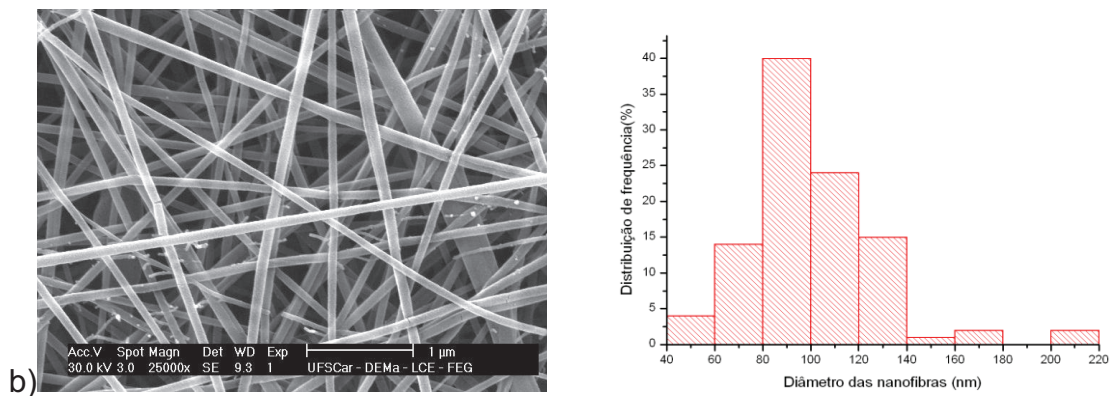
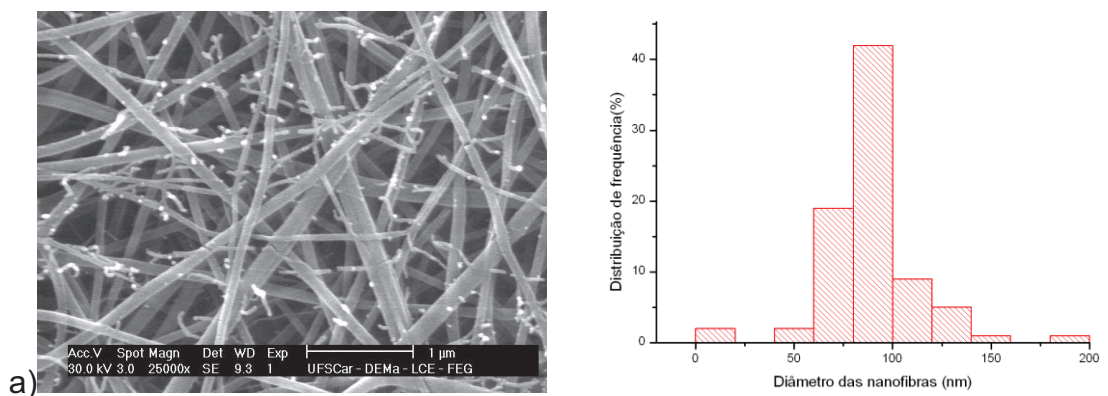
A avaliação da influência do campo elétrico como variável de processamento foi feita através da análise da morfologia das mantas eletrofiadas. As figuras 4.6, 4.7 e 4.8 mostram as micrografias e as distribuições de tamanho das mantas .

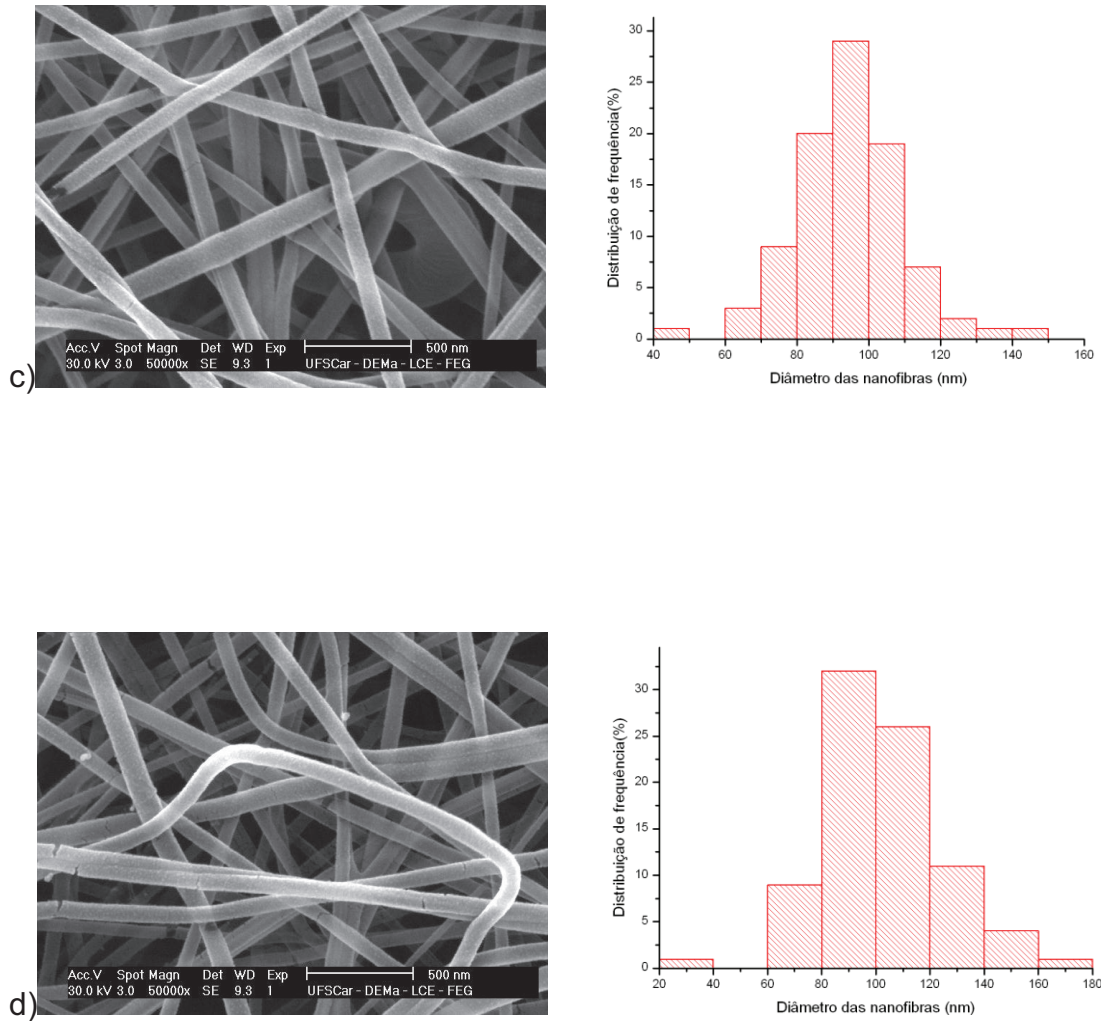




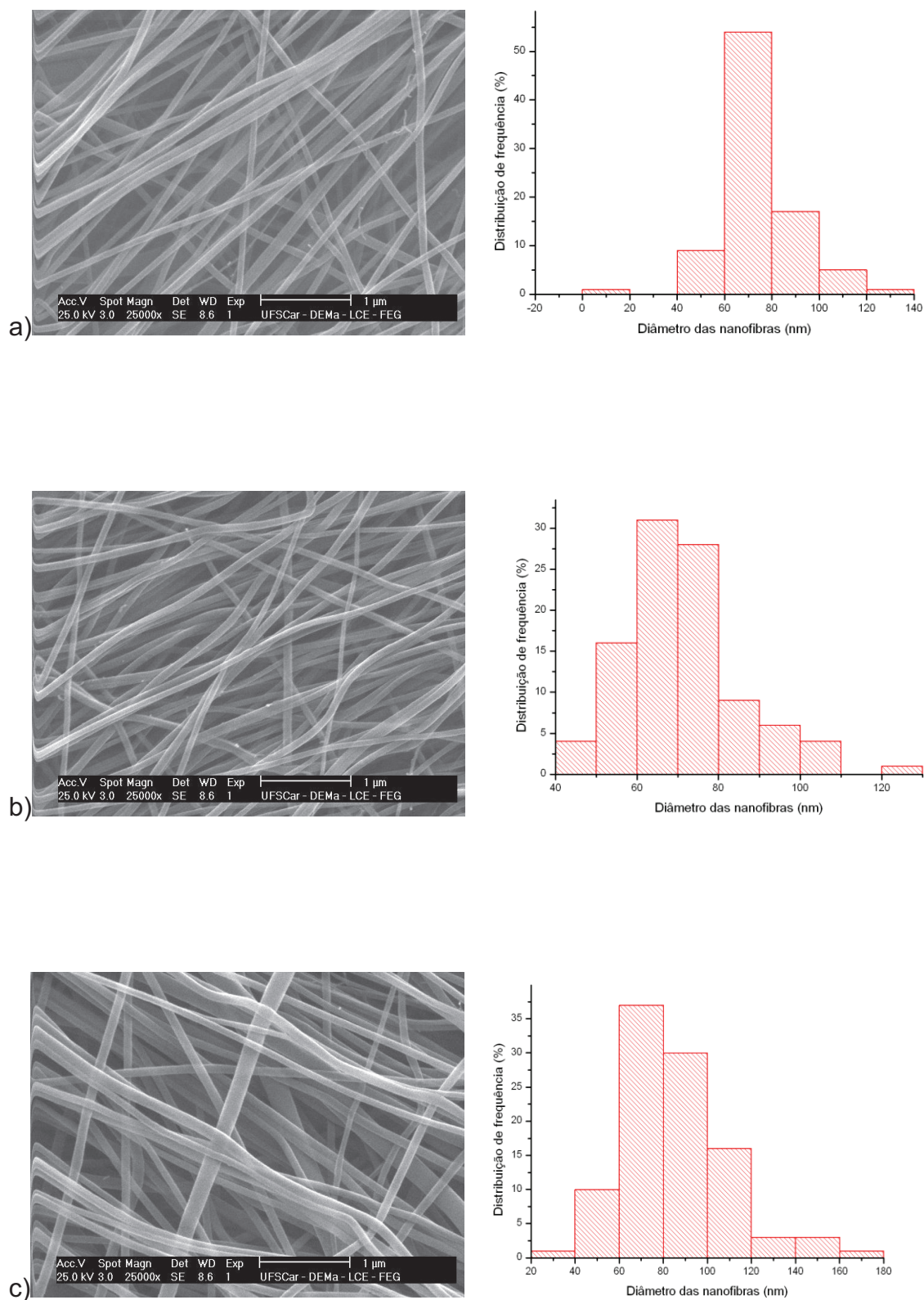


**Figura 4.6:** Micrografias das mantas nanofibrilicas processadas na concentração de 18% em massa de poliamida 6,6 em diferentes campos elétricos. a) 30kV a 5cm (P186); b) 25kV a 5cm (P185); c) 20kV a 5cm (P184); d) 30kV a 10cm (P183).





**Figura 4.7:** Micrografias das mantas nanofibrilicas processadas na concentração de 15% em massa de poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizados em diferentes campos elétricos. a) 30kV a 5cm (N156); b) 25kV a 5cm (N155); c) 20kV a 5cm (N154); d) 30kV a 10cm (N153).



**Figura 4.8:** Micrografias das mantas nanofibrilicas orientadas processadas na concentração de 15% em massa de poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizados em diferentes campos elétricos. a) 30kV a 5cm (N15o6); b) 25kV a 5cm (N15o5); c) 20kV a 5cm (N15o4).

Pode-se afirmar que, para a maioria dos casos (com exceção da amostra de poliamida 6,6 pura), o aumento do campo elétrico torna a morfologia menos homogênea, aparecendo com maior frequência alguns defeitos, como nano-ramificações e maior distribuição no diâmetro das nanofibras. Além disso, observou-se que com o aumento do campo elétrico houve um pequeno aumento no diâmetro médio das nanofibras, que está associado a uma maior vazão da solução quando o campo elétrico é maior<sup>[38]</sup>. Pode-se dizer também que o valor ótimo no qual são produzidas nanofibras quase livres de defeitos são aquelas processadas com um campo elétrico entre 3 e 4kV/cm.

Suphapol *et al.*<sup>[54]</sup> correlacionaram diferentes tensões (15, 21 e 27 kV) com os diâmetros médios de mantas obtidas a partir de soluções com 32% em massa de poliamida 6 em ácido fórmico. Eles observaram que aumentando a tensão de 15 para 21 kV, o diâmetro médio da fibra aumentava, mas quando se aumentou a tensão de 21 para 27 kV, o diâmetro médio diminuiu. Explicaram que o aumento do diâmetro com o aumento da tensão elétrica ocorreu devido a um aumento na vazão da solução.

Zhang *et al.*<sup>[58]</sup> estudaram o efeito da voltagem na morfologia das fibras de soluções de poli (álcool vinílico). Eles afirmaram que houve um leve acréscimo no diâmetro das fibras, além de uma maior distribuição de diâmetros com o aumento do campo elétrico aplicado. Foi observado que aumentando a voltagem aplicada, o campo elétrico elevado aumentaria as forças eletrostáticas repulsivas no jato, favorecendo a formação de nanofibras de menor diâmetro. Por outro lado, a solução seria removida da ponta do capilar mais rápido do que o jato é ejetado do cone de Taylor, resultando no aumento do diâmetro da fibra.

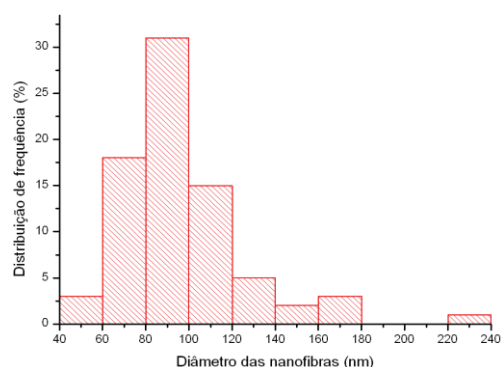
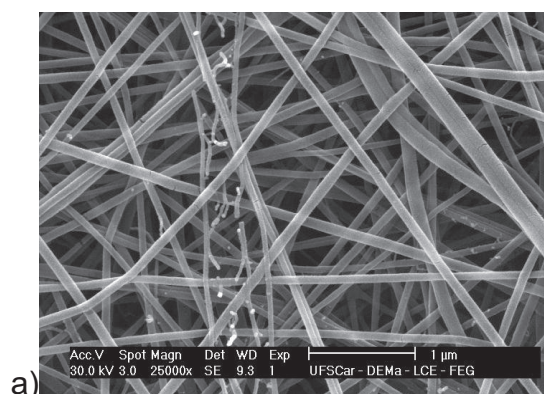
#### **4.3.1.3 – Influência da funcionalização dos nanotubos de carbono**

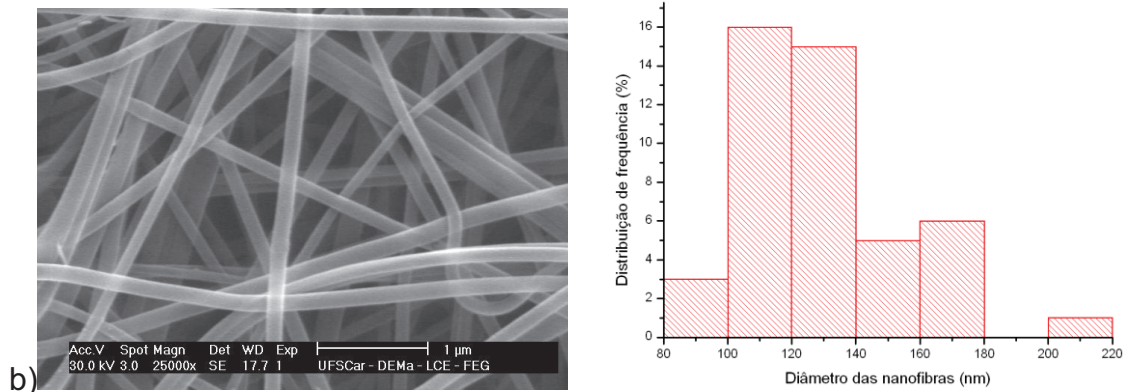
Existem vários tipos de grupos químicos que podem ser adicionados às paredes dos nanotubos para adicionar propriedades novas aos mesmos.



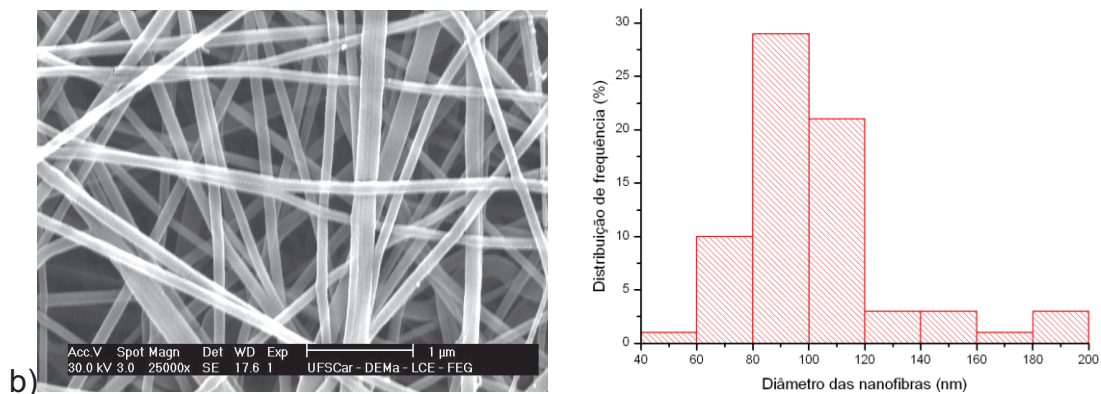
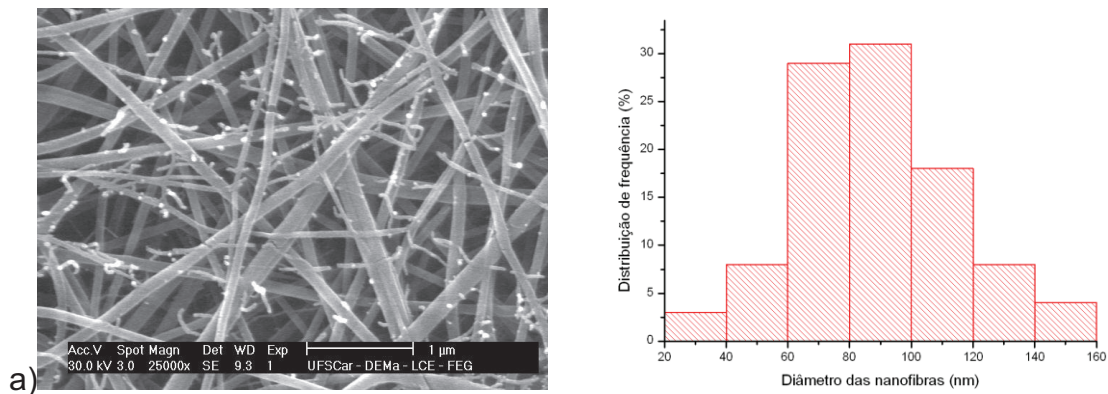
Infelizmente, muitos dos reagentes utilizados são controlados e de difícil acesso. O modo mais simples de funcionalizar os nanotubos é oxidando-o em meio de ácido sulfúrico e ácido nítrico. Felizmente, este tipo de funcionalização pode melhorar a interação entre os nanotubos e as nanofibras, sendo fundamental para formação do nanocompósito. Assim, no sentido de aumentar essa interação, introduziram-se grupos carboxílicos nas paredes dos nanotubos de carbono através de reações químicas, processo mais comumente chamado de funcionalização por grupos carboxílicos. Esse aumento na interação pode ser atribuído à formação de pontes de hidrogênio, onde os hidrogênios amínicos da poliamida 6,6 interagem com os átomos de oxigênio situados nos grupos carboxílicos.

A avaliação da influência da funcionalização dos nanotubos de carbono foi feita através da análise da morfologia das mantas eletrofiadas. As figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 mostram as micrografias e as distribuições de tamanho das mantas .

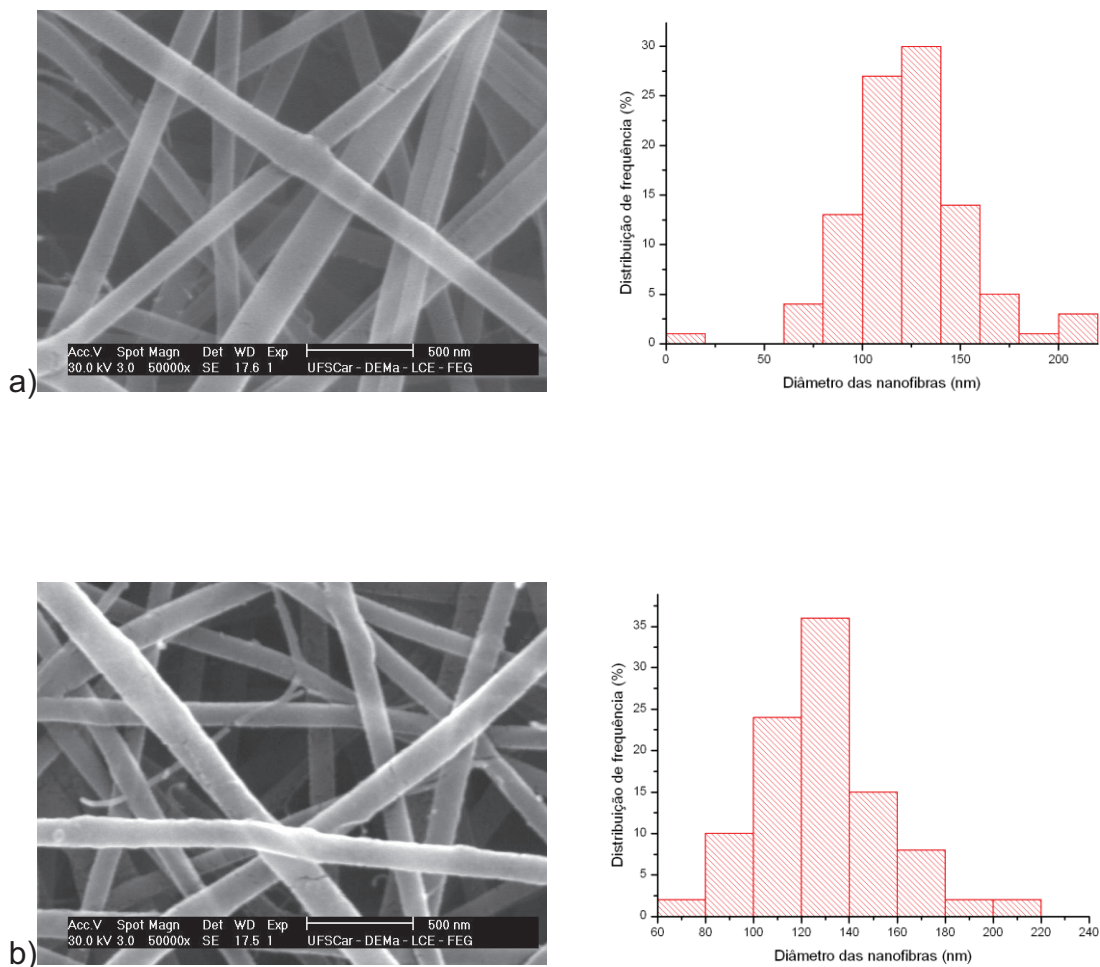




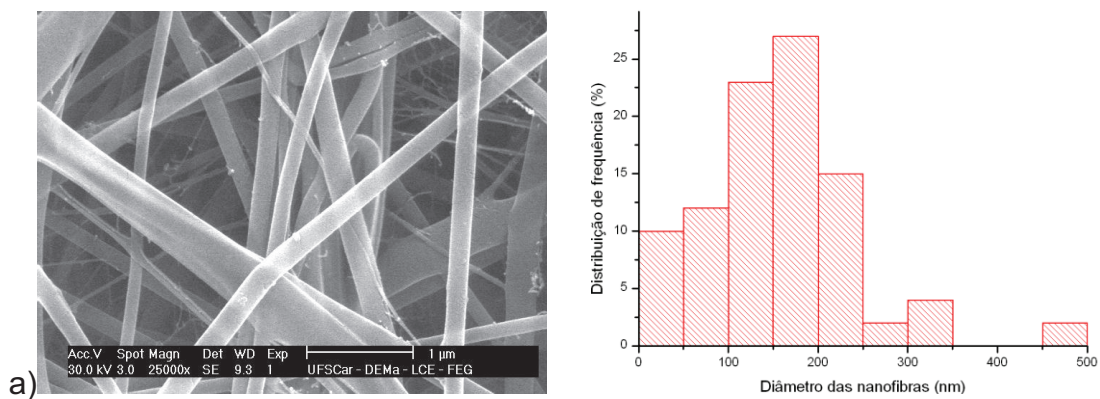
**Figura 4.9:** Micrografias das mantas nanofibrilicas processadas na concentração de 15% em massa de poliamida 6,6 sob campo elétrico de 3kV/cm. a) não-funcionalizada (N153); b) funcionalizada (F153).

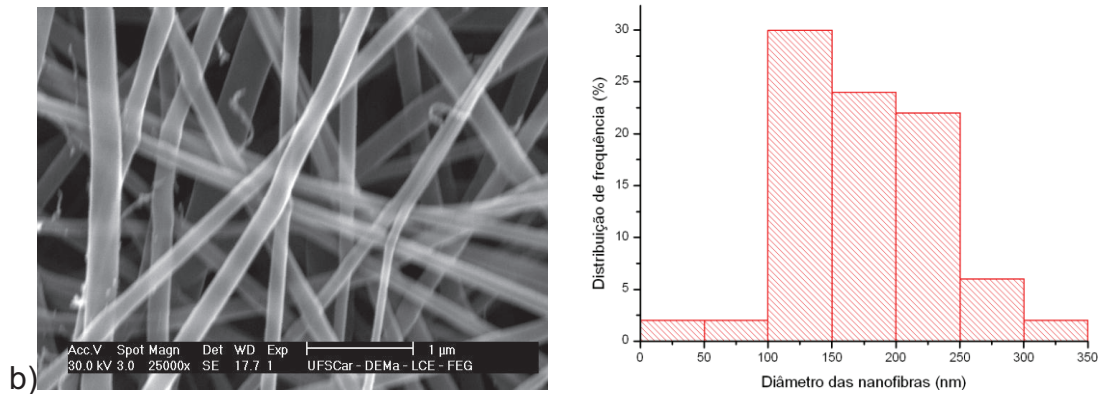


**Figura 4.10:** Micrografias das mantas nanofibrilicas processadas na concentração de 15% em massa de poliamida 6,6 sob campo elétrico de 6kV/cm. a) não-funcionalizada (N156); b) funcionalizada (F156).



**Figura 4.11:** Micrografias das mantas nanofibrilicas processadas na concentração de 18% em massa de poliamida 6,6 sob campo elétrico de 4kV/cm. a) não-funcionalizada (N184); b) funcionalizada (F184).





**Figura 4.12:** Micrografias das mantas nanofibrilicas processadas na concentração de 18% em massa de poliamida 6,6 sob campo elétrico de 6kV/cm. a) não-funcionalizada (N186); b) funcionalizada (F186).

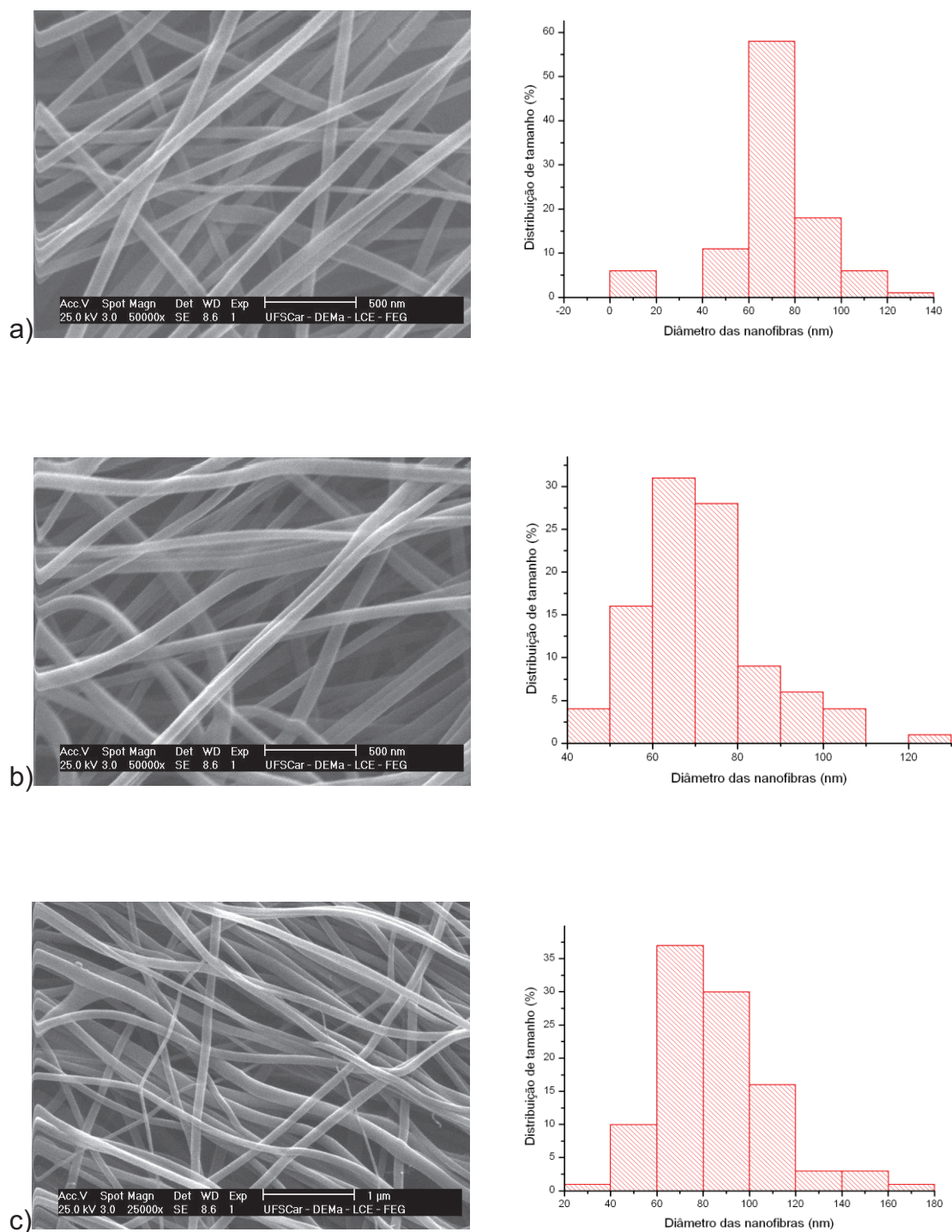
Pela análise da morfologia das mantas, observou-se que, na concentração de 15%, independente do campo elétrico, os nanotubos de carbono permaneceram dentro das nanofibras em maior proporção quando estavam funcionalizados. Já quando as mantas eram processadas na concentração de 18%, independente do campo elétrico, os nanotubos funcionalizados ou não ficaram dentro das nanofibras na mesma proporção.

Não foram encontrados trabalhos na literatura cujo objetivo era observar a morfologia em função da funcionalização da carga. A distribuição de diâmetros pareceu não sofrer influência da funcionalização.

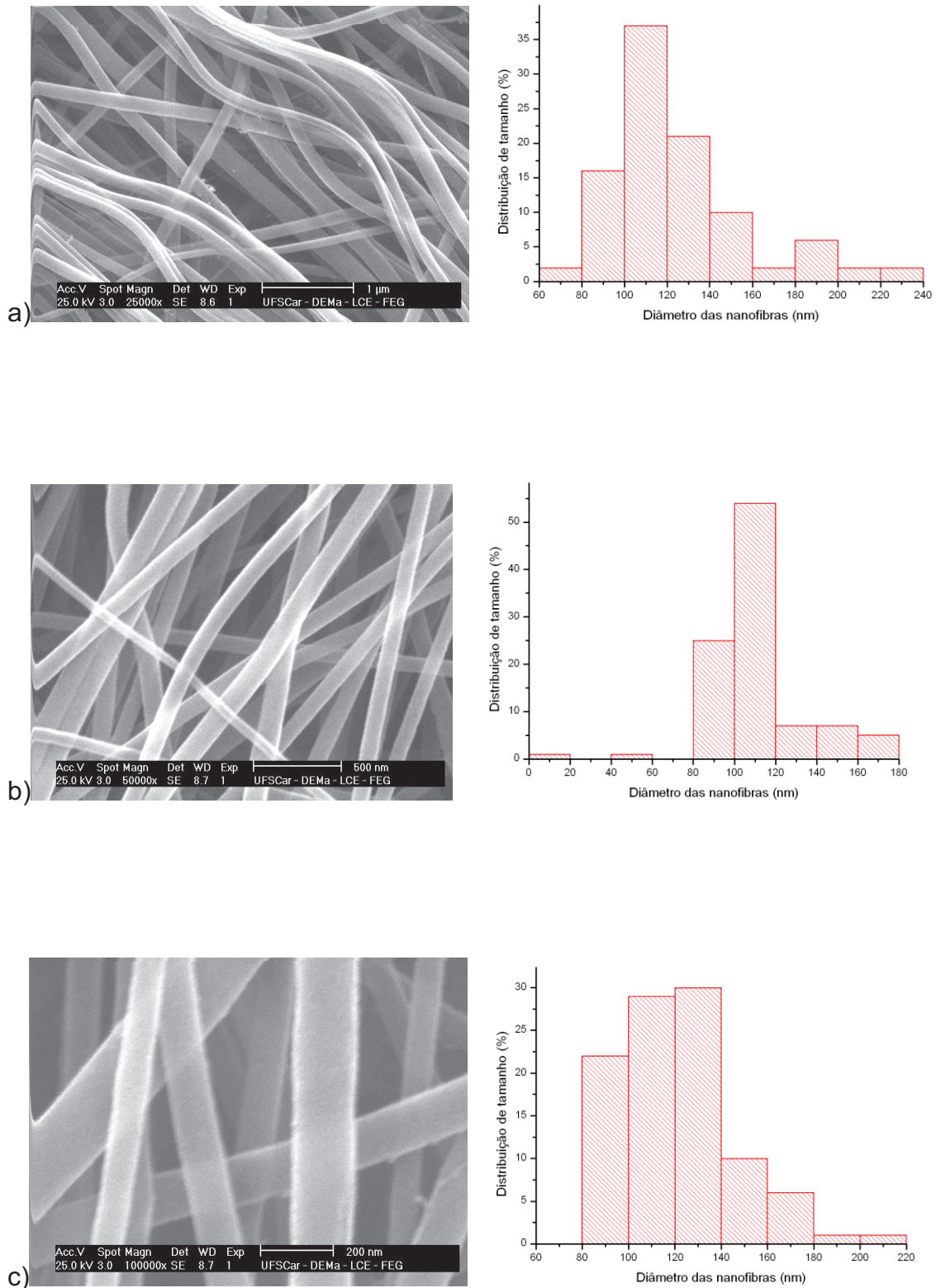
#### 4.3.1.4 – Mantas orientadas

A avaliação da influência da orientação das mantas nanofibrilicas foi feita através da análise da morfologia das mantas eletrofiadas. As figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16 mostram as micrografias e as distribuições de tamanho das mantas.

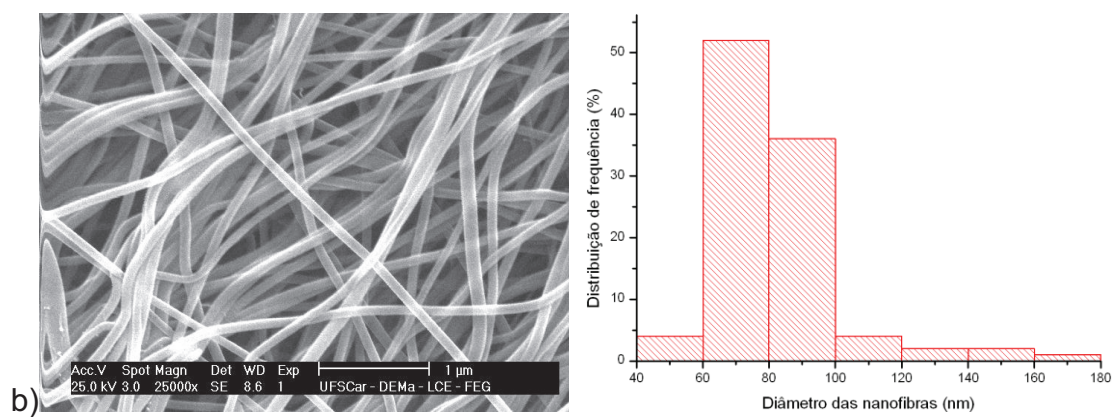
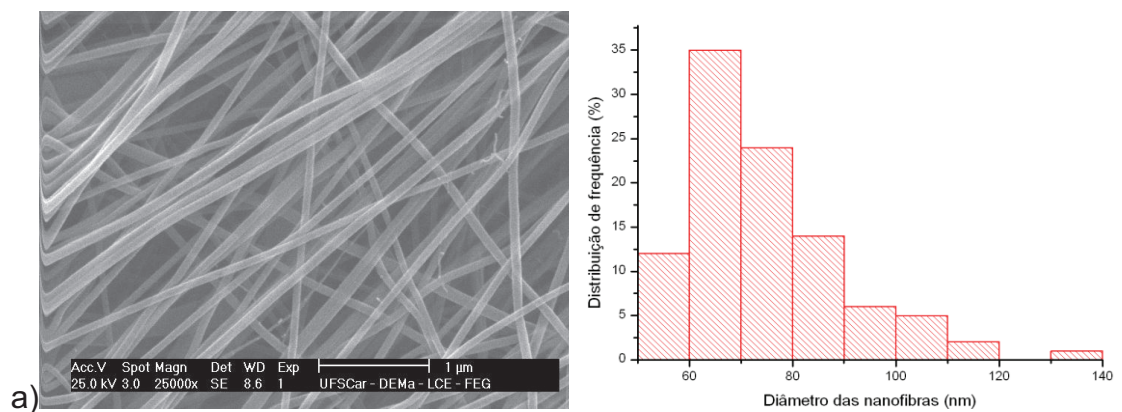




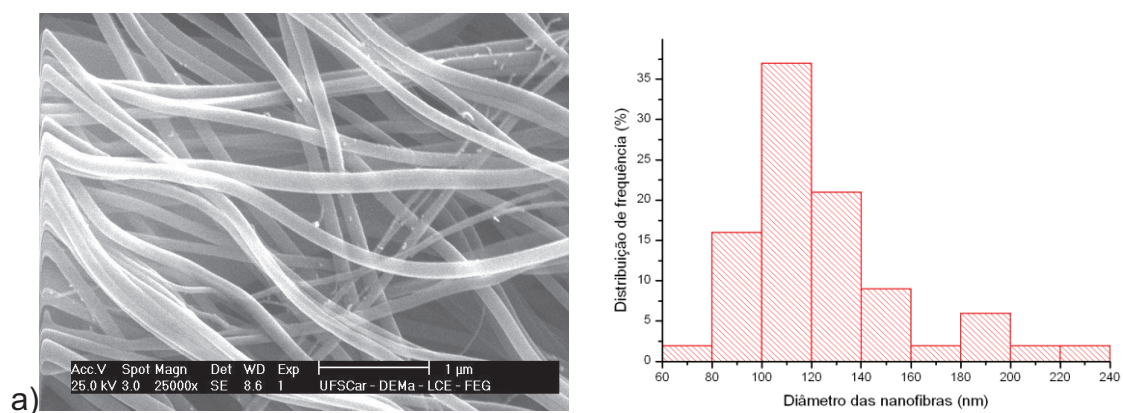
**Figura 4.13:** Micrografias das mantas nanofibrilicas orientadas processadas na concentração de 15% em massa de poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizados em diferentes campos elétricos. a) 6kV/cm (N15o6); b) 5kV/cm (N15o5); c) 4kV/cm (N15o4).



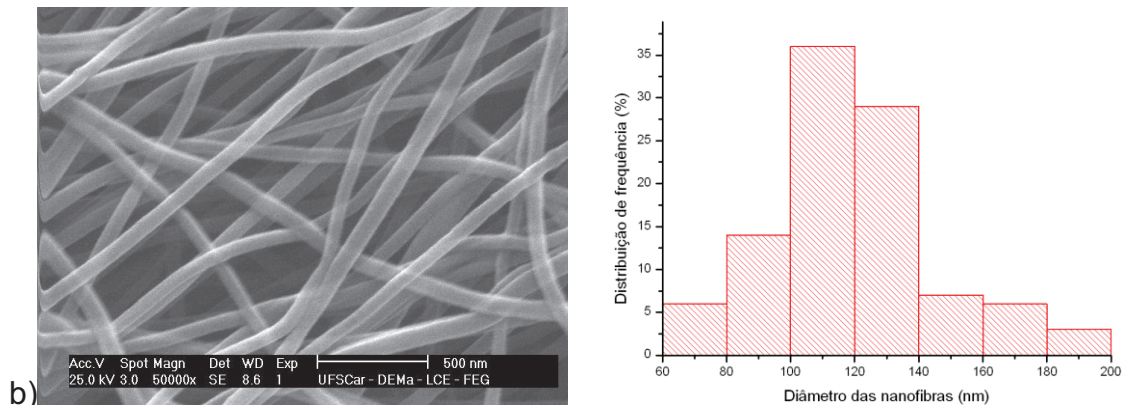
**Figura 4.14:** Micrografias das mantas nanofibrilicas orientadas processadas na concentração de 18% em massa de poliamida 6,6/MWNT não-funcionalizados em diferentes campos elétricos. a) 6kV/cm (N18o6); b) 5kV/cm (N18o5); c) 20kV a 5cm (N18o4).



**Figura 4.15:** Micrografias das mantas nanofibrilicas orientadas processadas na concentração de 15% em massa de poliamida 6,6/MWNT sob campo elétrico de 6kV/cm. a) não-funcionalizada (N15o6); b) funcionalizada (F15o6).







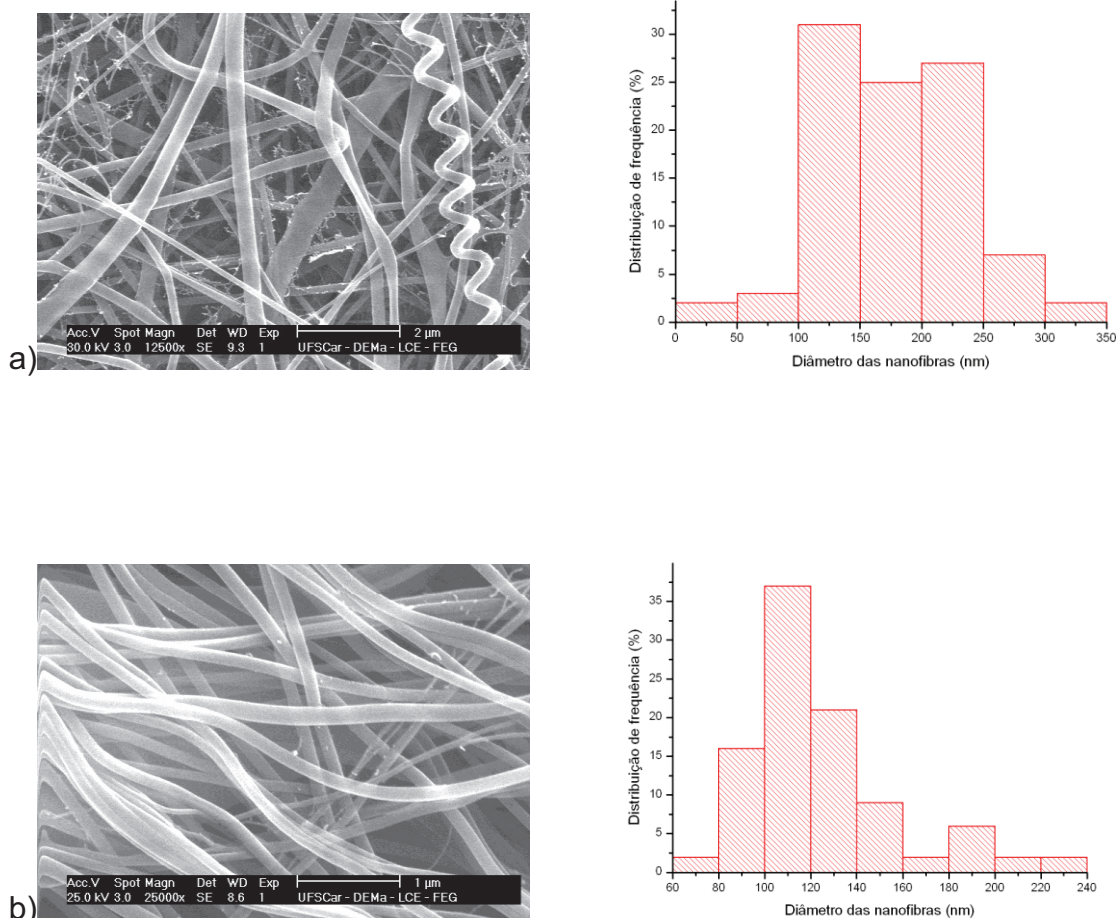
**Figura 4.16:** Micrografias das mantas nanofibrilicas orientadas processadas na concentração de 18% em massa de poliamida 6,6/MWNT sob campo elétrico de 6kV/cm. a) não-funcionalizada (N18o6); b) funcionalizada (F18o6).

Pode-se observar que comportamentos como aumento no diâmetro médio das fibras com o aumento da concentração, aumento do diâmetro médio com o aumento do campo elétrico, morfologia com distribuição de tamanho mais heterogênea com o aumento do campo elétrico e da concentração e aumento no número de defeitos com o aumento do campo elétrico continuaram a aparecer. Porém, de alguma forma, foram minimizados.

Observou-se um diâmetro menor das fibras orientadas em relação às fibras não-orientadas produzidas sobre as mesmas condições. Pode-se afirmar que como a orientação é feita através do aumento da velocidade do coletor e, portanto, alongando-se as cadeias, é natural que, mesmo após a relaxação, as fibras adquiram como característica um menor diâmetro, mesmo que infimamente.

Em relação à heterogeneidade das fibras, observou-se que fibras processadas nas mesmas condições, porém, com alinhamento, são mais homogêneas que fibras processadas sem alinhamento. Pode-se especular então que o alinhamento minimizou alguns defeitos presentes nas mantas nanofibrilicas, a exemplo na melhora da morfologia da pior das condições experimentais encontradas (concentração de 18%, campo elétrico de 6kV/cm e nanotubos de carbono não-funcionalizados) mostradas pela figura 4.17 abaixo.

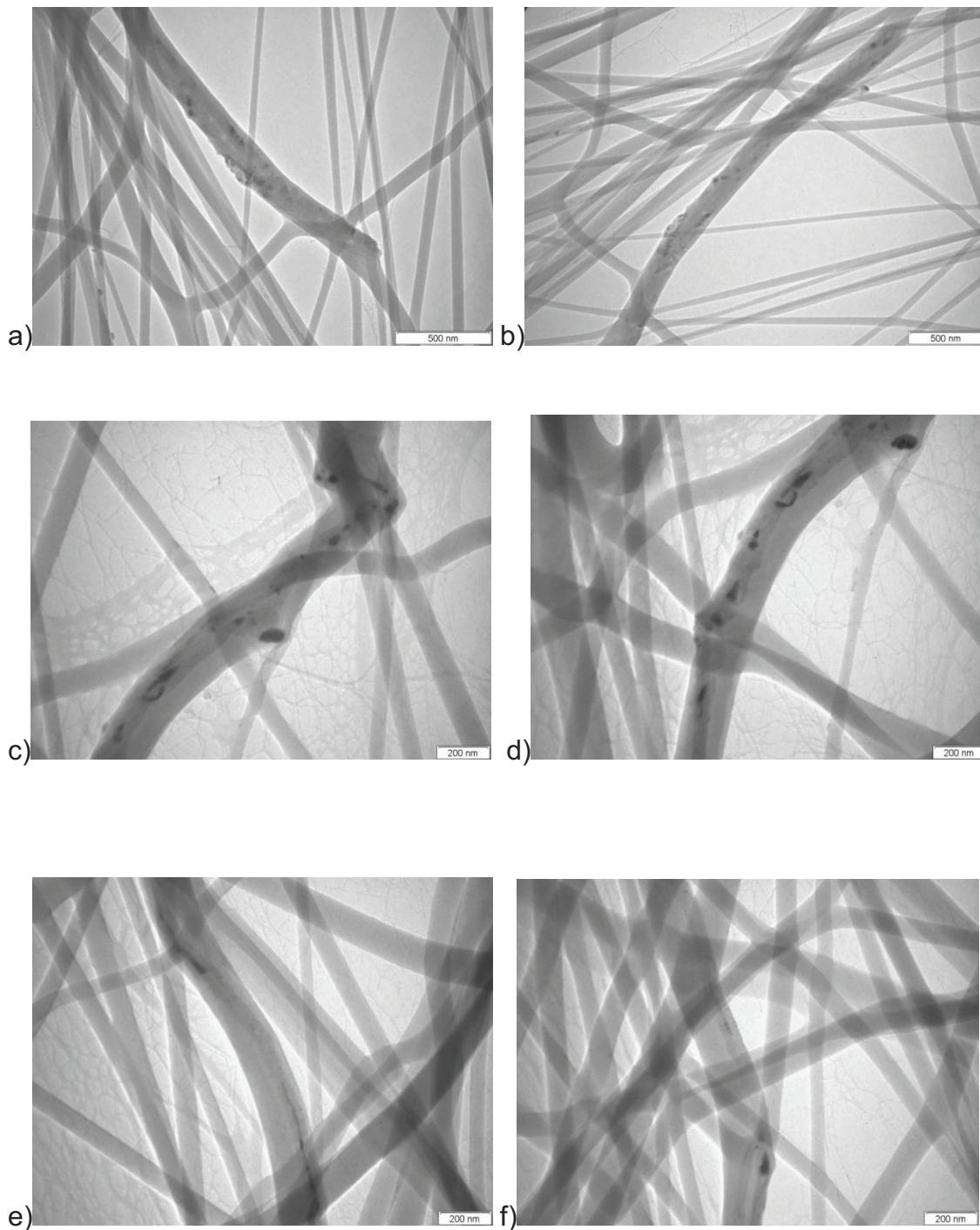




**Figura 4.17:** Micrografias das mantas nanofibrilicas processadas na concentração de 18% em massa de poliamida 6,6/MWNT sob campo elétrico de 6kV/cm não-funcionalizados. a) não-orientada (N186; b) orientada (N1806).

#### 4.3.2 – Formação do nanocompósito: Microscopia Eletrônica de Transmissão das mantas com nanotubos de carbono

As mantas eletrofiadas com nanotubos de carbono também foram estudadas através de Microscopia Eletrônica de Transmissão. Os resultados mostram que houve incorporação dos nanotubos de carbono pelas fibras do polímero, mas em pequena proporção (figura 4.18).



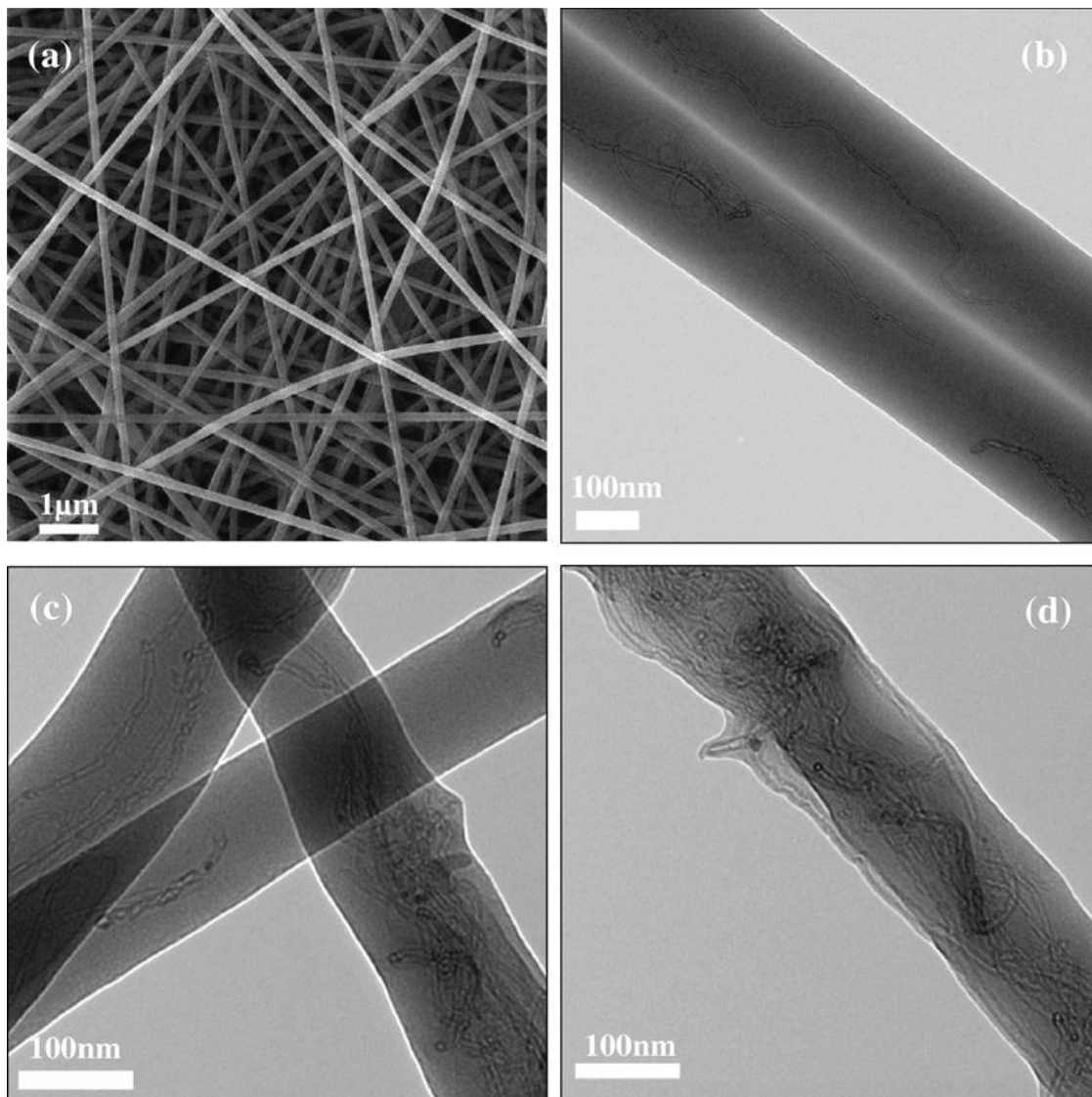
**Figura 4.18:** Micrografias MET do nanocompósito poliamida 6,6 / nanotubos de carbono de múltiplas camadas funcionalizados com carboxilas da mesma manta.

Observou-se macroscopicamente que as fibras possuíam regiões com manchas alongadas de coloração preta, o que poderia indicar dois fatores: a) os nanotubos foram incorporados em regiões específicas da manta, indicando que tanto a distribuição dos nanotubos nas fibras quanto a dispersão dos

nanotubos na solução polimérica foram insuficientes; b) as manchas são gotas de solução que se alongaram com a velocidade do coletor, adquirindo a forma elipsoidal. Foram em uma dessas manchas que foram encontradas evidências da formação do nanocompósito, mais especificamente na manta F155. Assim, as micrografias da figura 4.18 são a mesma manta (F155). Nessa manta, observou-se uma fibra no qual havia evidências de um nanotubo dentro da nanofibra, sendo que essa micrografia era de uma das manchas alongadas de coloração preta encontrada na manta F155. Porém, observaram-se pelas micrografias que as nanofibras que continham nanotubos de carbono eram poucas. Entretanto, não se encontraram nanotubos fora das fibras. O fato deles não estarem bem distribuídos na manta nanofibrilica reforça a hipótese de que eles se encontram em regiões específicas da manta, indicando que a dispersão dos mesmos foi insuficiente. Nota-se também que algumas fibras que têm nanotubos em seu interior não tiveram diâmetro constante como à maioria das mantas, indicando que os defeitos presentes nos nanotubos de carbono refletem na morfologia das fibras.

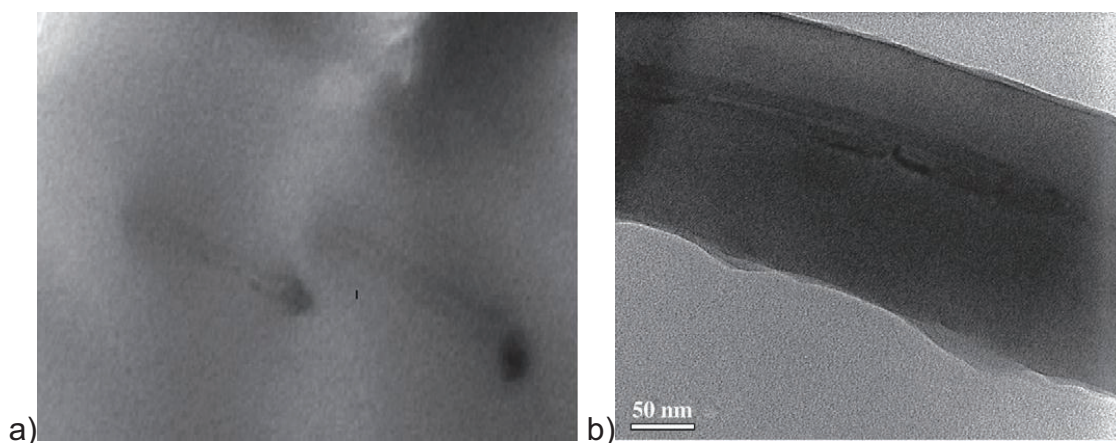
Jeong et al. <sup>[51]</sup> examinaram as propriedades elétricas do compósito poliamida 6,6/MWNT em função da concentração de nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxílicos e amídicos. O resultado mostrou que as propriedades de corrente versus voltagem I-V das mantas nanofibrilicas aumentou com o aumento da concentração, sendo a morfologia mostrada pela figura 4.19. O limite de percolação encontrado pelo autor foi de aproximadamente 6% de nanotubos de carbono em massa na manta.





**Figura 4.19:** Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura de (a) nanofibras produzidas a partir de uma concentração de 15% em massa de poliamida 6,6, (b), (c) e (d) são imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão do compósito poliamida 6,6/MWNT com 2%, 10% e 20% em massa respectivamente <sup>[51]</sup>.

Jose et al. <sup>[49]</sup> produziram um nanocompósito de poliamida 6/MWNT visando aumentar a resistência mecânica do compósito (figura 4.20). Os resultados mostraram que, mesmo com adição de apenas 0,1 e 1% em massa de nanotubos de carbono, o módulo de armazenamento aumentou significativamente. Argumentaram que a combinação dos nanotubos de carbono e o processamento em escala nanométrica resultaram no aumento das propriedades mecânicas e estruturais da poliamida 6.



**Figura 4.20:** Microscopia Eletrônica de Transmissão do compósito poliamida 6/MWNT com 1% em massa de carga <sup>[49]</sup>.

### 4.3.3 – Calorimetria Diferencial de Varredura

As análises de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas para verificar a influência do processo de eletrofiação e de suas variáveis de processamento no comportamento térmico das mantas nanofibrílicas. Santos e Guerrini et. al. <sup>[52]</sup> encontraram no termograma dos grãos de poliamida 6,6 o mesmo comportamento, onde o pico de fusão e o pico de cristalização foram encontrados nas temperaturas de 263 e 220°C respectivamente. Percebeu-se a presença de uma endoterma na faixa de 30 a 80°C em todas as mantas nanofibrílicas, podendo estar associada a três possibilidades: transição de Brill, endoterma pré-fusão e evaporação do solvente. A transição de Brill seria a temperatura em que a fase  $\gamma$  é formada, gerando uma endoterma difusa e pequena que geralmente ocorre entre a temperatura de fusão (265°C) e a temperatura de transição vítrea (50°C) envolvendo grupos pequenos e adjacentes. Esta transição foi encontrada em poliamida 6 e poliamida 6,6 não-orientados, sendo que ela ocorre entre 80 e 170°C para a poliamida 6 e entre 130 e 230°C para a poliamida 6,6 <sup>[34, 59, 60]</sup>. Outra possibilidade, proposta por Simal et al. <sup>[60]</sup>, é que a endoterma encontrada pode ser o que eles

denominaram de endoterma de pré-fusão, explicando que ela pode ter ocorrido devido a um processo de relaxação das mantas.

A poliamida 6,6 é um polímero higroscópico, sendo que no estado sólido absorve lentamente até aproximadamente 8% em massa de água. Por este motivo, previamente antes de fazer as análises em DSC, as mantas foram colocadas em uma estufa a 50°C. Já no processamento via solução, a poliamida é dissolvida em ácido fórmico sem secagem na estufa. Dessa forma, a solução se torna sensível quando processada em condições onde temperatura e umidade variam. Entretanto, estas variações de umidade e temperatura não foram evidenciadas na morfologia das mantas, uma vez que a faixa de umidade no qual se trabalhou foi entre 40 e 50% e a faixa de temperatura de 18 a 25°C [21]. Casper et al. [61] avaliaram a influência da umidade ambiente no processamento por eletrofiação de soluções de poliestireno em THF na morfologia das mantas resultantes sem secagem na estufa. Os resultados indicaram que a umidade não altera a forma das fibras e seus respectivos diâmetros. Entretanto, a umidade afeta a quantidade, forma e tamanho dos poros constituintes das fibras.

A tabela 4.3 abaixo mostra os valores de temperatura de fusão ( $T_f$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ), grau de cristalinidade (%C) e porcentagem de solvente residual ( $X_{r,s}$ ).

**Tabela 4.4:** Valores de  $T_f$ ,  $\Delta H_f$ ,  $T_c$  e  $\Delta H_c$  para as mantas orientadas com diferentes parâmetros de processo. Os termogramas se encontram no apêndice A.

Amostra	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_f$ (°C)	Valores			
				$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_v$ (J.g <sup>-1</sup> )	$X_{r,s}$ (%)	Crist (%)
Grãos PA 66 pura	220,0	51,9	263,0	76,5	-	-	37,1
F15o6	237,0	29,9	265,9	61,2	6,1	1,9	29,7
F15o5	237,8	17,2	264,4	37,4	6,5	2,0	18,1
F15o4	237,5	17,1	264,2	32,5	9,2	2,8	15,8

F18o6	236,6	34,1	264,6	61,6	7,2	2,2	29,9
F18o5	238,0	29,8	264,9	58,4	34,5	10,4	28,3
F18o4	237,1	21,3	265,0	40,6	10,1	3,0	19,7
N15o6	237,0	33,9	263,4	70,3	38,3	11,5	34,1
N15o5	232,5	22,8	260,5	50,5	190,1	57,5	24,5
N15o4	236,5	24,7	264,6	48,2	60,4	18,2	23,4
N18o6	230,5	28,3	260,0	76,9	110,2	33,2	37,3
N18o5	235,6	36,4	263,5	75,3	135,1	40,7	36,5
N18o4	232,1	23,3	260,6	57,5	162,0	48,9	27,9

Observando a tabela 4.3, verificou-se um aumento acima de 14°C na temperatura de cristalização em 9 das 12 amostras estudadas em relação ao polímero puro, além de entalpias menores, significando que as mantas dos nanocompósitos de poliamida 6,6 com nanotubos de carbono de múltiplas camadas cristalizam antes do polímero puro. Com relação aos parâmetros de processo, observou-se um leve aumento no valor das entalpias de cristalização e fusão com o aumento da concentração polimérica na maioria dos casos, com exceção da amostra N18o5. Li et al. <sup>[62]</sup> compararam filmes com mantas obtidas da poliamida 6, 66 e 1010 em THF, verificando que as temperaturas de fusão dos dois materiais estavam próximas. Também observaram entalpias de fusão menores nas mantas do que nos filmes e afirmaram que isso seria uma evidência que as mantas possuem menores porcentagens de cristalinidade do que o material de origem. Em relação ao campo elétrico, percebeu-se uma tendência em diminuir as entalpias de fusão e cristalização com a diminuição do campo elétrico, com exceção das amostras N18o5 e F18o6. O campo elétrico também influenciou na porcentagem de cristalização dos nanocompósitos, sendo que quanto maior o campo maior fase cristalina é apresentada no compósito. Em relação à funcionalização dos nanotubos de carbono, este parâmetro aparentemente influenciou na porcentagem de solvente residual, sendo

observada uma maior porcentagem de solvente residual em todas as mantas orientadas com nanotubos de carbono não-funcionalizados.

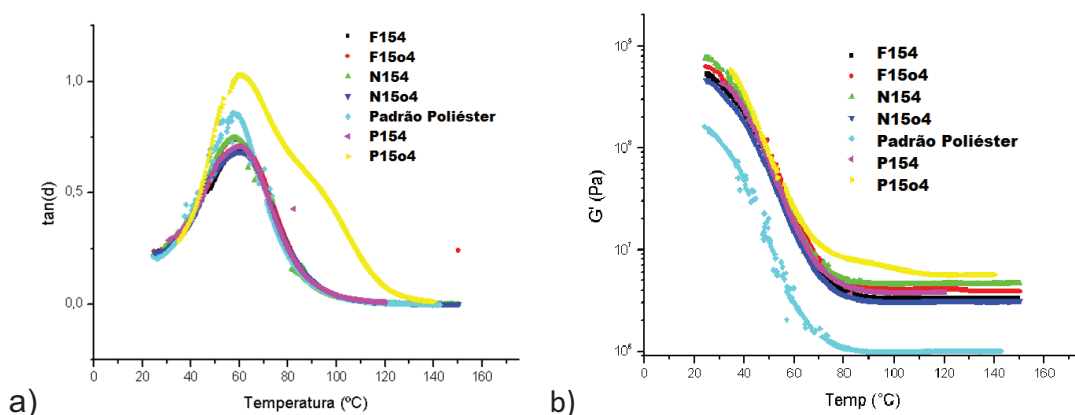
#### 4.3.4 - Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A tabela 4.4 e a figura 4.21 abaixo fornecem os dados obtidos através da análise térmica dinâmico-mecânica nos compósitos com poliéster.

**Tabela 4.5:** Dados da análise dinâmico-mecânica dos compósitos de resina poliéster com nanofibras de nanocompósitos de poliamida 66/MWNT.

<b>Amostra</b>	<b>G' (Pa)</b>	<b>tanδ</b>	<b>Tg (°C)</b>
1. Padrão poliéster puro	1,68x10 <sup>8</sup>	0,8561	57,71
2. P154/poliéster	6,0x10 <sup>8</sup>	0,7081	59,45
3. N154/poliéster	7,67x10 <sup>8</sup>	0,7470	58,88
4. F154/poliéster	6,30x10 <sup>8</sup>	0,7405	59,76
5. P15o4/poliéster	9,85x10 <sup>8</sup>	1,00	61,32
6. N15o4/poliéster	4,62x10 <sup>8</sup>	0,6832	60,09
7. F15o4/poliéster	5,36x10 <sup>8</sup>	0,7050	60,53





**Figura 4.21:** Valores de: a)  $\tan \delta$  em função da temperatura (°C); b)  $G'$  (Pa) em função da temperatura (°C).

Pela análise da tabela 4.4 e os gráficos das figuras 4.21, observou-se que todas as amostras que continham nanofibras apresentaram aumento de  $G'$  e de  $T_g$  mostrando que as mantas nanofibrílicas poderão ser eficientemente utilizadas como reforços de resinas de poliéster. Por outro lado, com exceção da amostra 5, todos os compósitos apresentaram também uma diminuição de  $\tan \delta$ , promovida pelo melhor ancoramento das moléculas da resina de poliéster nas nanofibras e provavelmente pelo aumento do grau de cura da resina.

O uso de MWNT não-funcionalizados em nanofibras não alinhadas (amostra 3), por outro lado aumentou o módulo, mas diminuiu a  $T_g$  e aumentou  $\tan \delta$ , mostrando que a introdução de MWNT não-funcionalizados, embora deixasse o compósito mais rígido (pelo aumento da rigidez das nanofibras), diminuiu o ancoramento das moléculas de poliéster nas nanofibras e o grau de cura da resina de poliéster. A funcionalização dos MWNT (amostra 4) diminuiu o módulo do compósito, porém aumenta o  $T_g$  do mesmo (o compósito fica menos rígido, porém o grau de cura da resina aumenta).

Já a não-funcionalização das MWNT em nanofibras alinhadas (amostra 6) diminuiu o módulo, a  $\tan \delta$  e a  $T_g$  do compósito indicando que o mesmo ficou menos rígido e menos curado, mas com melhor ancoramento entre as

moléculas de poliéster e as nanofibras. A funcionalização dos MWNT em nanofibras alinhadas (amostra 7) aumentou o módulo e a  $\tan \delta$  mas não modificou a  $T_g$  do compósito (isto é o compósito ficou mais rígido, mas provavelmente com menor ancoramento entre as moléculas de poliéster e as nanofibras, o grau de cura permanecendo inalterável).

## 5 – CONCLUSÕES

- O processo de obtenção do nanocompósito por mistura em solução se mostrou eficiente, porém, uma maior dispersão do nanotubo nos compósitos seria melhor;
- As mantas apresentaram diâmetro médio na faixa de 50 a 250nm, indicando uma larga distribuição de tamanhos
- Através da análise morfológica das mantas, observou-se que quanto maior a concentração e o campo elétrico mais heterogêneo se mostravam a distribuição de tamanho das nanofibras;
- A funcionalização influi de forma significativa na formação do nanocompósito, sendo fundamental para melhorar a interação polímero / MWNT;
- Os melhores parâmetros de processo foram obtidos para as amostras com concentração polimérica de 15%, campo elétrico de  $4\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ , funcionalizados e orientados, ou seja, a amostra F15o4, que morfológicamente se mostrou com fibras com menor diâmetro e homogeneidade;
- A partir dos dados do DSC, concluiu-se que a concentração e o campo elétrico como variáveis de processo influenciam na temperatura de fusão, uma vez que maiores valores de entalpias foram encontrados e, por sua vez, maior cristalinidade.
- A análise de DMTA mostrou que os compósitos de poliéster com as mantas nanofibrílicas apresentaram um aumento do módulo elástico e da Tg e diminuição da  $\tan \delta$ , mostrando que as nanofibras poderão servir como reforço em resinas de poliéster, já que uma boa interface entre as nanofibras e o poliéster foi formada.



## 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência do grau de funcionalização dos nanotubos de carbono, bem como a condição ideal de dispersão;
- Utilizar uma bomba no sistema de eletrofiação para controlar a vazão da solução;
- Estudar o efeito da umidade e da temperatura ambiente na formação dos nanocompósitos via eletrofiação;
- Estudar as propriedades elétricas das mantas dos nanocompósitos com nanotubos de carbono;
- Estudar a variação na concentração de nanotubos de carbono nas propriedades do compósito.



## 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] KOHAN, M. I. **Nylon plastics handbook**. Munich, Vienna, New York: Hanser, 1995.

[2] WELGOS, R. J. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Second edition, New York: John Willey and Sons, 1985, vol. 11. pp 445-475.

[3] FELDMAN, D.; BARBALATA, A. **Synthetic polymers: technology, properties, applications**. London: Chapman & Hall, 1996.

[4] RHODIA, P., A., S. **Literatura sobre poliamida 6,6**, Santo André: Rhodia, v.1, 1997.

[5] [www.plasticoemrevista.com.br](http://www.plasticoemrevista.com.br)

[6] TANAKA, K; YAMABE, T; FUKUYU, K., “*The Science and Technology of Carbon Nanotubes*”, Elsevier Science Ltd, first edition, 1999, pp 29, 40-48.

[7] COLEMAN, J.N.; KHAN, U.; BLAU, W.J.; GUN'KO, Y.K., **Carbon**, v.44, 1624-1652, 2006.

[8] WHITE, C. T.; ROBERSTON, D. H.; MINTMIRE, J. W., **Phys. Rev. B** **47**, 5485 (1993).

[9] TANAKA, K.; YAMABE, T., “*Electronic Structure of Conductive Conjugated Systems and Their Physicochemical Properties in Advances in Quantum Chemistry*”, Vol. 17, ed. P. -0. Lowdin, Academic Press, New York, 1985, pp. 251.

[10] HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A., *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 68, 1579.

[11] SAITO, R.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G; DRESSELHAUS, M. S., *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 60, 2204; *Phys. Rev. B*, 1992, 46, 1804.

[12] ISSI, J. -P; CHARLIER, J. -C. Electronic conduction In World of Carbon, *Appl. Phys. A*, 1998, 67, 79.

[13] ABRAHAM, E.; ANDERSON, P. W.; LICCIARDELLO, D. C.; RAMAKRISHNAN, T. V., *Phys. Rev. Lett.*, 1979, 42, 613.

[14] FAGAN, S. B. SOUZA FILHO, A. G. *Química Nova*, vol. 30, n° 7, PP 1695-1703, 2007.

[15] MICKELSON, E. T.; HUFFMAN, C. B.; RINZLER, A. G.; SMALLEY, R. E.; HAUGE, R. H.; MARGRAVE, J. L. *Chem. Phys. Letters*, 1998, v. 296, p. 188.

[16] MICKELSON, E. T.; HUFFMAN, C. B.; RINZLER, A. G.; SMALLEY, R. E.; HAUGE, R. H.; MARGRAVE, J. L. *J. Phys. Chem. B*, 1999, v. 103, p. 4318.

[17] O'CONNELL, M. J.; BACHILO, S. M.; HUFFMAN, C. B.; MOORE, V. C.; STRANO, M. S.; HAROZ, E. H.; RIALON, K. L.; BOUL, P. J.; NOON, W. H.; KITTRELL, C.; MA, J. P.; HAUGE, R. H.; WEISMAN, R. B.; SMALLEY, R. E. *Science*, 2002, v. 297, 593.

[18] BACHILO, S. M.; STRANO, M. S.; KITTRELL, C.; HAUGE, R. H.; SMALLEY, R. E.; WEISMAN, R. B. *Science*, 2002, v. 298, 2361.

[19] HILL, D. E.; LIN, Y.; RAO, A. M.; ALLARD, L. F.; SUN, Y. P. *Macromolecules*, 2002, v. 35, 9466.



[20] LIN, Y.; RAO, A. M.; SADANADAN, B.; KENIK, E. A.; SUN, Y. P. **J. Am. Chem. Soc.**, 2002, v. 106, 1294.

[21] - GUERRINI, L. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S., **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº4, p. 286 – 293, 2006.

[22] FRENOT, A.; CHRONAKIS, I.S., Polymer nanofibers assembled by electrospinning, **Current Opinion Colloid Interf. Science**. 8 (2003) 64–75.

[23] DEITZEL, J.M.; KLEINMEYER, J.; HARRIS, D.; TAN, N.C.B., The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles, **Polymer** 42 (2001) 261–272.

[24] HUANG, Z.M.; ZHANG, Y.-Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S., **Composites Science and Technology** 63 (2003) 2223–2253.

[25] FONG, H.; RENEKER, D. H. **Electrospinning and formation of nanofibers**. In: Salen D. R., editor. Structure formation in polymeric fibers. Munich: Hanser; 2001. pp 225-246.

[26] RENEKER, D. H.; CHUN, I. Nanometer diameter fibers of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, v.7, 1996, pp. 216-223.

[27] HENDRICKS, Jr C. D.; CARSON, R. S.; HOGAN, J. J.; SCHNEIDER, J. M. Photomicrography of electrically sprayed heavy particules. **AIAA J.** 1964; 2 (4) pp 733-737

[28] O'KONSKI, C. T.; THACHER, H. C. **Journal of Physical Chemistry**, 1953; 57, p 955.

[29] SHIN, Y. M.; HOHMAN, M. M.; BRENNER, M. P.; RUTLEDGE, G. C. Electrospinning: a whipping fluid jet generates submicron polymer fibers. **Appl. Phys. Lett.** 2001; 78. pp 1149-1151.

[30] KOOMBHONGSE, S.; RENEKER, D. H.; Branched and split fibers form electrospinning process. Book of abstracts. In: *New Frontiers in Fiber Science, Sprint Meeting*, 2001.

[31] SHKADOV, V. Ya.; SHUTOV, A. A.; Disintegration of a charged viscous jet in a high electric field. **Fluid Dynamic Research**, 2001, 28. pp 23-29.

[32] YARIN, A. L.; KOOMBHONGSE, S.; RENEKER, D. H. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. **J. Appl. Phys.** 2001. 89 (9), 4836-4846.

[33] RENEKER, D. H.; CHUN, I. Nanometer diameter fibers of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, v.7, 1996, pp. 216-223.

[34] SANTOS, C. R. **Obtenção de nanofibras por eletrofiação de soluções de nanocompósitos de poliamida 6,6/montmorilonita**. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

[35] DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **J. Electrostatics** 1995; 35 (2-3), pp 151-160.

[36] FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. **Polymer** 1999, 40, pp 4585-4592.

[37] DEITZEL, J. M.; KLEINMEYER, J.; HARRIS, D.; TAN, N. C. B. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. **Polymer** 2001; 42, pp 261-272.

[38] DEMIR, M. M.; YILGOR, E.; ERMAN, B.; Electrospinning of polyurethane fibers. **Polymer** 2002; 43, pp 3303-3309.

[39] LIU, H. Q.; HSIEH, Y. L. Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. **J. of Polymer Sci. Part B: Polymer Physics**, 2002, 40, pp 2119-2129.

[40] FONG, H.; RENEKER, D. H. **Electrospinning and formation of nanofibers**. In: Salen D. R., editor. Structure formation in polymeric fibers. Munich: Hanser; 2001. pp 225-246.

[41] ZONG, X.; KIM, K.; FANG, D.; RAN, S.; HSIAO, B. S.; CHU, B.; **Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes**. **Polymer** 2002; 43(16), pp 4403-4412.

[42] THOSTENSON, E.T.; CHUNYU, L.; CHOU, T.-W., Nanocomposites in context, **Composites Science Technology**. 65 (2005) 491–516.

[43] SALALHA, W.; DROR, Y.; KHALFIN, R.; COHEN, Y.; YARIN, A.; ZUSSMAN, E., Carbon nanotubes embedded in oriented polymer nanofibers by electrospinning, **Langmuir** 19 (2003) 7012–7020.

[44] KO, F.; GOGOTSI, Y.; ALI, A.; NAGUIB, N.; YE, H.; YANG, G.; LI, C.; WILLIS, P., Electrospinning of continuous carbon nanotube-filled nanofiber yarns, **Advanced Materials**, 15 (2003) 1161–1165.

[45] YE, H.; LAM, H.; TITCHENAL, N.; GOGOTSI, Y.; KO, F., Reinforcement and rupture behavior of carbon nanotubes–polymer nanofibers, **Applied Physical Letter**. 85 (2004) 1775–1777.

[46] GE, J.J.; HOU, H.; LI, Q.; GRAHAM, M.J.; GREINER, A.; RENEKER, D.H.; HARRIS, F.W.; CHENG, S.Z.D., Assembly of well-aligned multiwalled carbon nanotubes in confined polyacrylonitrile environments: electrospun composite nanofiber sheets, **Journal of American Chemical Society**. 126 (2004) 15754–15761.

[47] SEN, R.; ZHAO, B.; PEREA, D.; ITKIS, M. E.; HU, H.; LOVE, J.; BEKYAROVA, E.; HADDON, R. C. Preparation of single-walled carbon nanotubes reinforced polystyrene and polyurethane nanofibers and membranes by electrospinning. **Nano Lett.** 4 (2004) 459-464.

[48] SCAMPICCHIO, M.; BULBARELLO, A.; ARECCHI, A.; MARINNO, S. **Electrochemistry Communications**, 10, (2008) 991- 994.

[49] JOSE, M. V. et. al. **Polymer**, 48 (2007) 1096 – 1104.

[50] BAZBOUZ, M. B.; STYLIOS, G. K. **European Polymer Journal** 44 (2008) 1 – 12.

[51] JEONG, J. S. et. al. **Diamonds and Related Materials**, 15 (2006) 1839 – 1843.

[52] GUERRINI, L. M. **Processamento de nanofibras por eletrofiação de soluções poliméricas**. Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

[53] LI, L.; BELLAN, L. M.; CRAIGHEAD, H. G.; FREY, M. W. Formation and properties of nylon-6 and nylon-6/montmorillonite composite nanofibers. **Polymer**, v. 20, 2006, pp. 1-10.

[54] SUPAPHOL, P.; MIT UPPATHAN, 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, 2005, pp 933-942.

[55] BRETAS, R. E. S.; AVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos, EdUFSCar, 2005.

[56] HIROSHI, A.; JAMES, L. W.; FELLERS, J. F. A. Rheological and optical properties investigation of aliphatic (nylon 66, PyBLG) and aromatic (kevlar,

nomex) polyamide solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 23, 1976, pp 2293-2314.

[57] GULPTA, P.; ELKINS, C.; LONG, T. E.; WILKES, G. L. Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. **Polymer** 46 (2005), pp 4799 – 4810.

[58] ZHANG, C.; YUAN, X.; WU, L.; HAN, Y.; SHENG, J. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. **European polymer Journal** 41 (2005), pp 423-432.

[59] MARTIN, R. A. **Estudo das transformações estruturais em fibras de náilon6 e 6,6 submetidas a tratamento térmico**. 1996. – Dissertação (mestrado) – Programa de pós graduação em ciência e engenharia de materiais – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

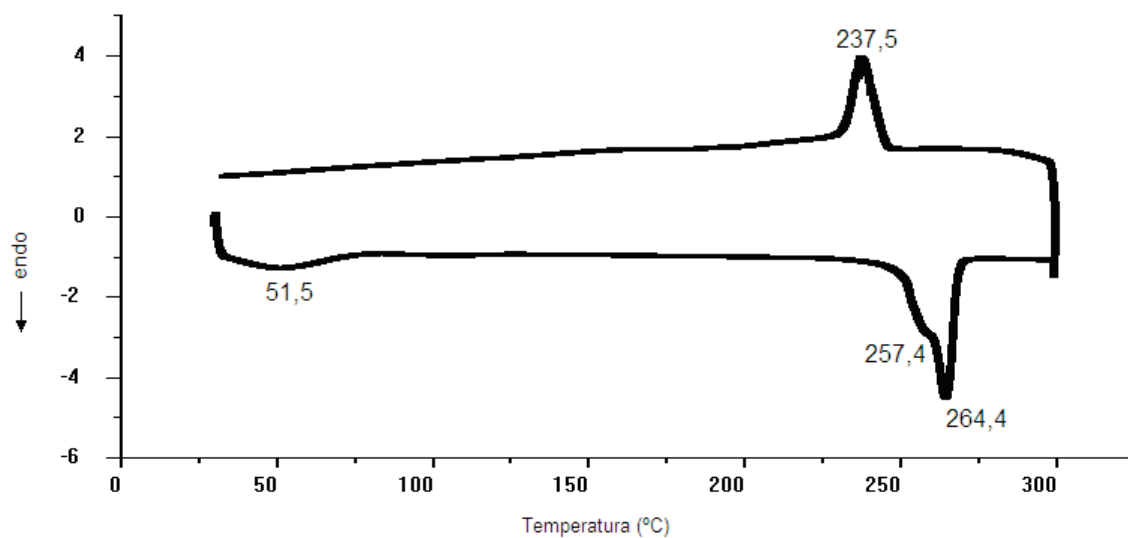
[60] SIMAL, A. L.; MARTIN, A. R. Structure of heat-treated nylon 6 and 6,6 fibers. Li. Recrystallization mechanism. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, pp 543 – 574, 1997.

[61] CASPER, C. L., et al. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. **Macromolecules**, v. 37, p. 573 – 578, dec. 2003.

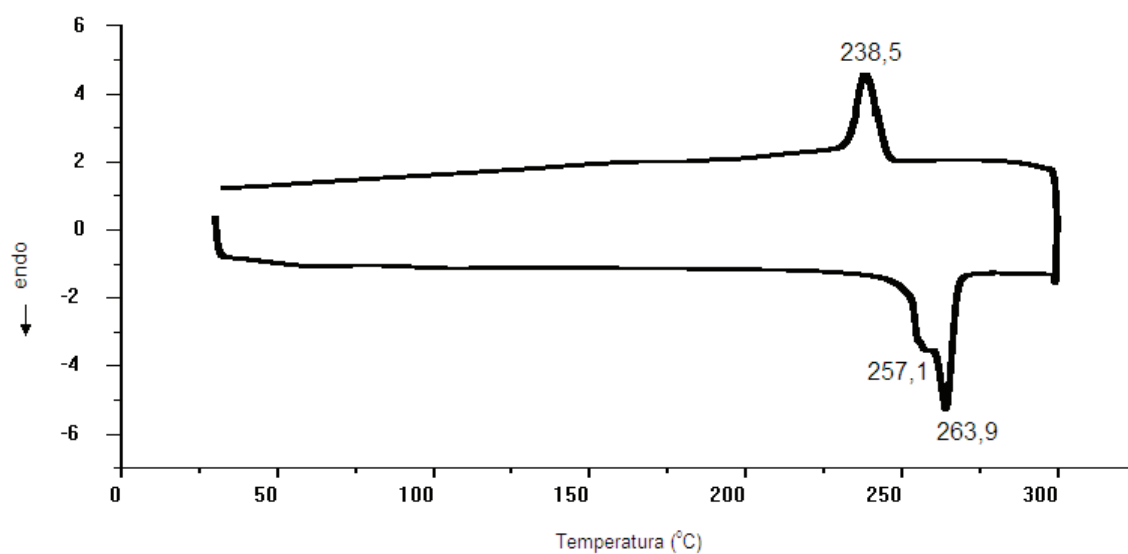
[62] LI, Y.; HUANG, Z.; LU, Y. Electrospinning of nylon 6, 66 and 1010 termpolymer. **European Polymer Journal**, 2006. In press.

## APÊNDICE A

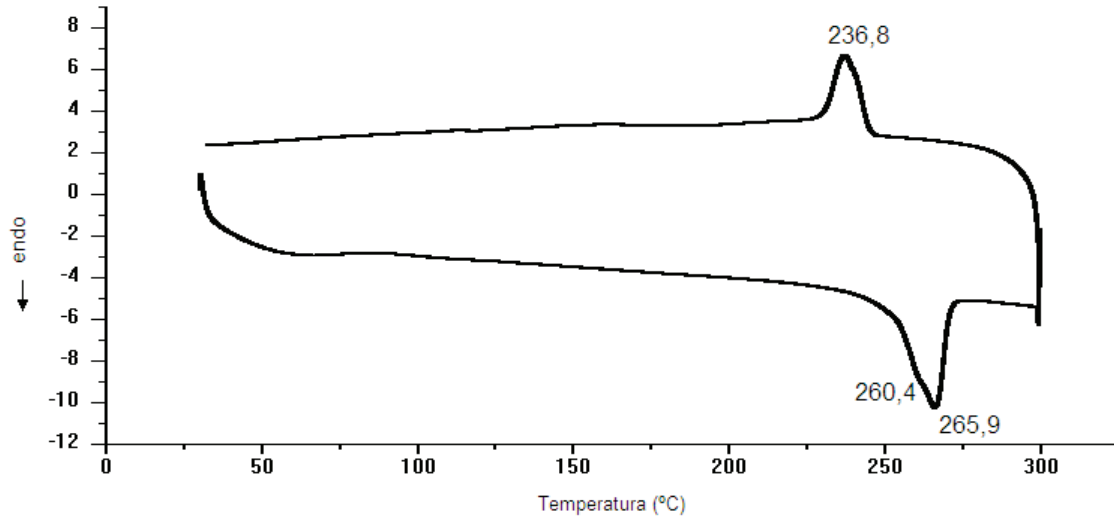
Termogramas das mantas F15o4, F15o5, F15o6, F18o4, F18o5, F18o6, N15o4, N15o5, N15o6, N18o4, N18o5 e N18o6 discutidos no sub capítulo 4.3.3



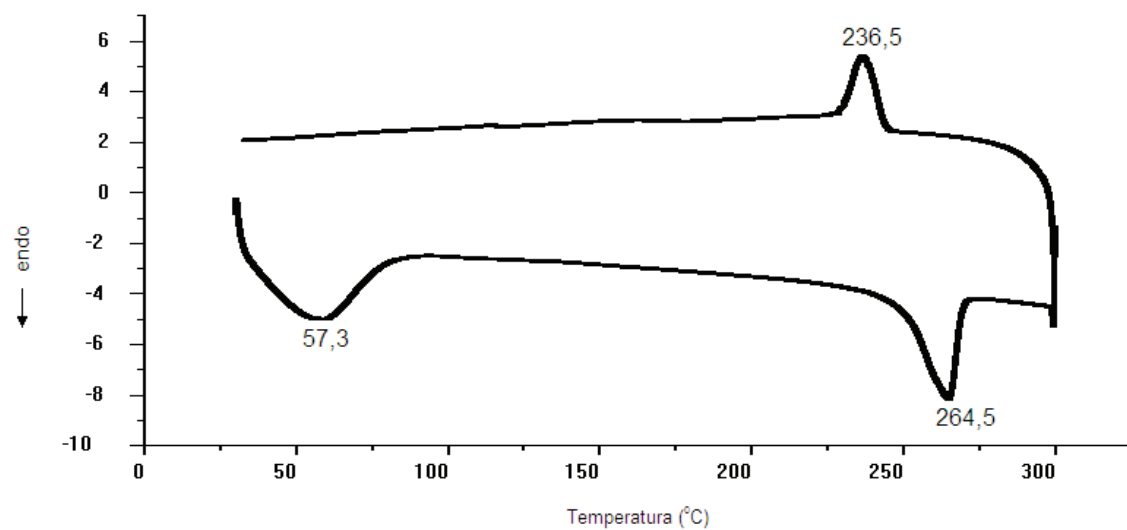
**Figura A1:** Termograma da manta F15o4 (MWNT funcionalizado, 15% m.V<sup>-1</sup>, 20kV, 5 cm de distância).



**Figura A2:** Termograma da manta F15o5 (MWNT funcionalizado, 15% m.V<sup>-1</sup>, 25kV, 5 cm de distância).

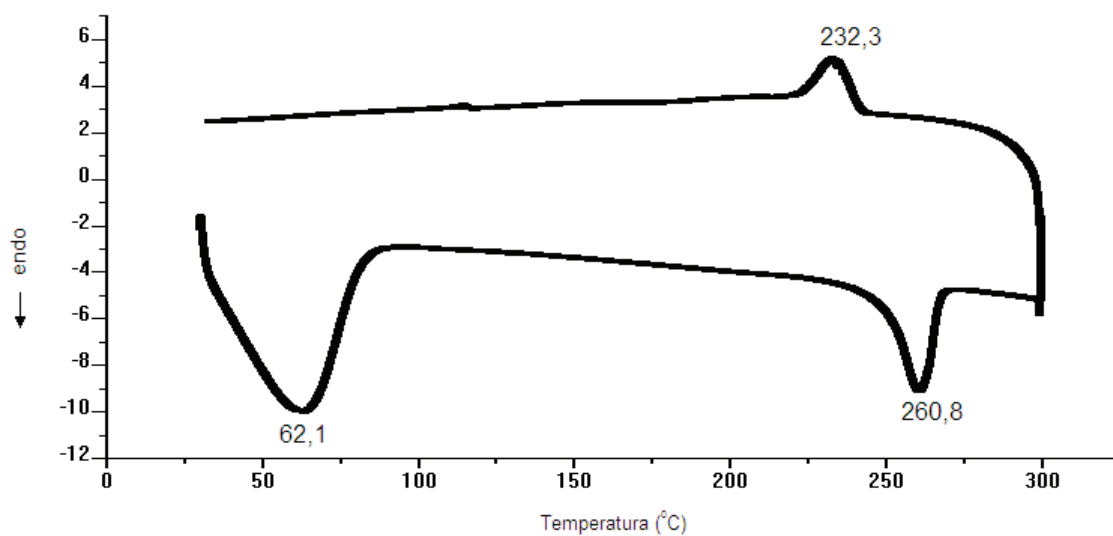


**Figura A3:** Termograma da manta F15o6 (MWNT funcionalizado, 15% m.V<sup>-1</sup>, 30kV, 5 cm de distância).

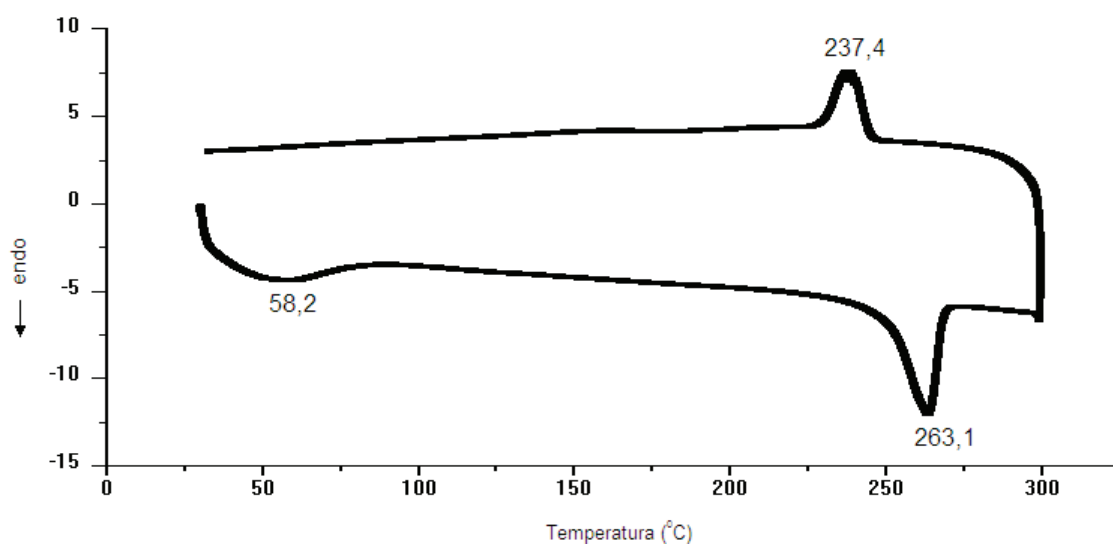


**Figura A4:** Termograma da manta N15o4 (MWNT não-funcionalizado, 15% m.V<sup>-1</sup>, 20kV, 5 cm de distância).

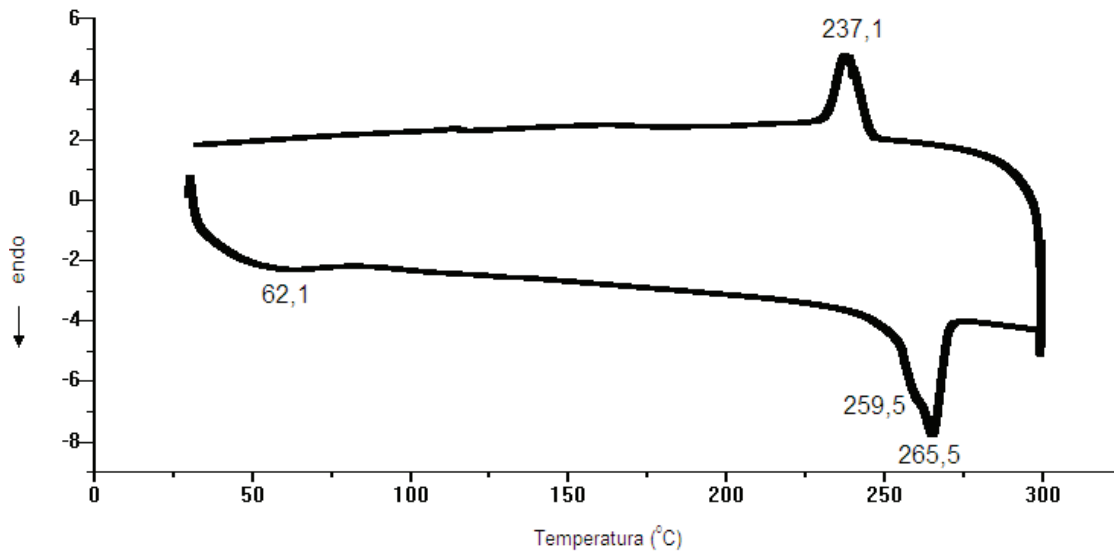




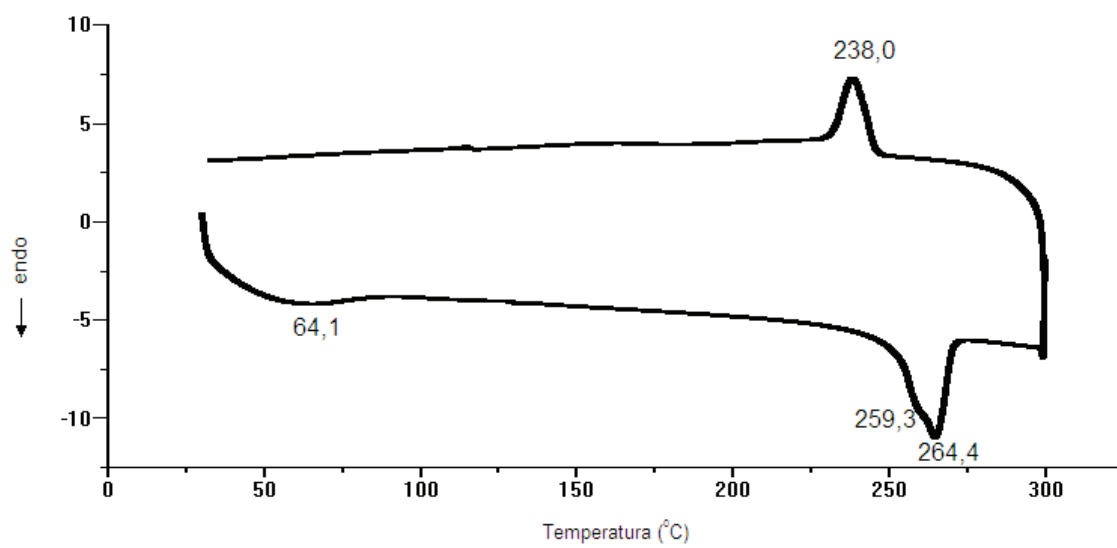
**Figura A5:** Termograma da manta N15o5 (MWNT não-funcionalizado, 15% m.V<sup>-1</sup>, 25kV, 5 cm de distância).



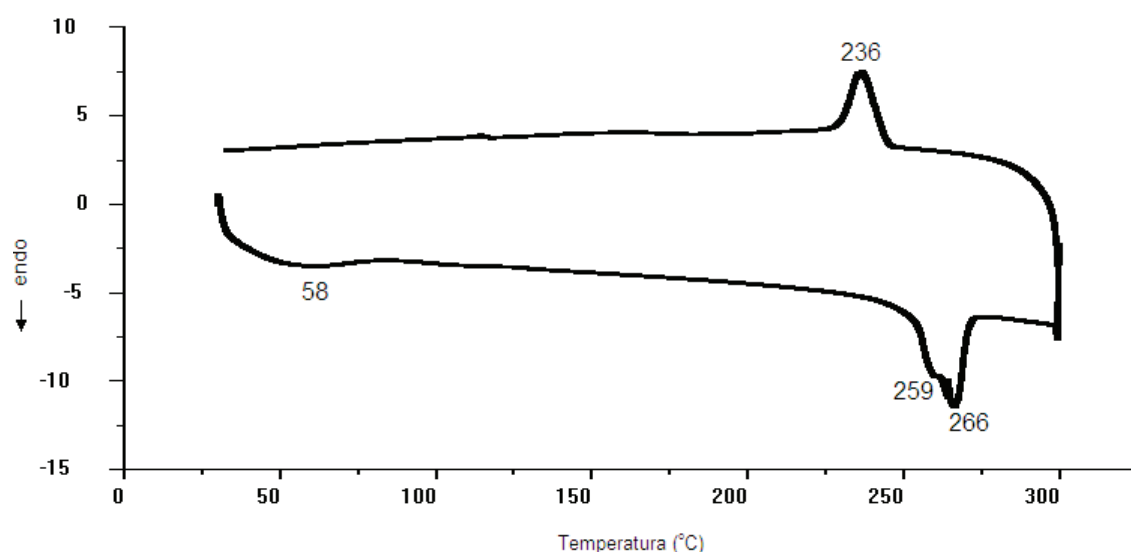
**Figura A6:** Termograma da manta N15o6 (MWNT não-funcionalizado, 15% m.V<sup>-1</sup>, 30kV, 5 cm de distância).



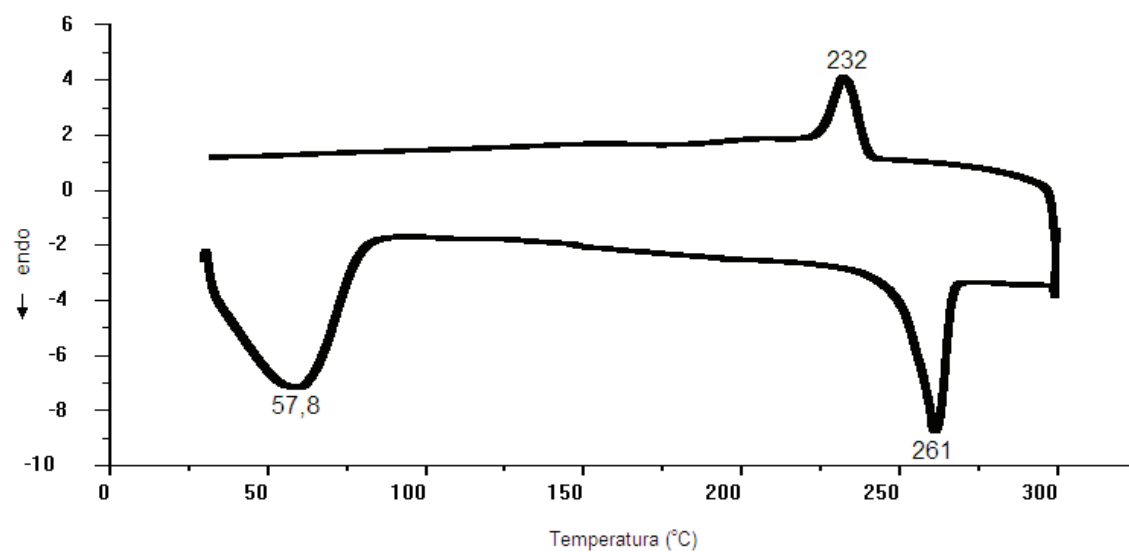
**Figura A7:** Termograma da manta F18o4 (MWNT funcionalizado, 18% m.V<sup>-1</sup>, 20kV, 5 cm de distância).



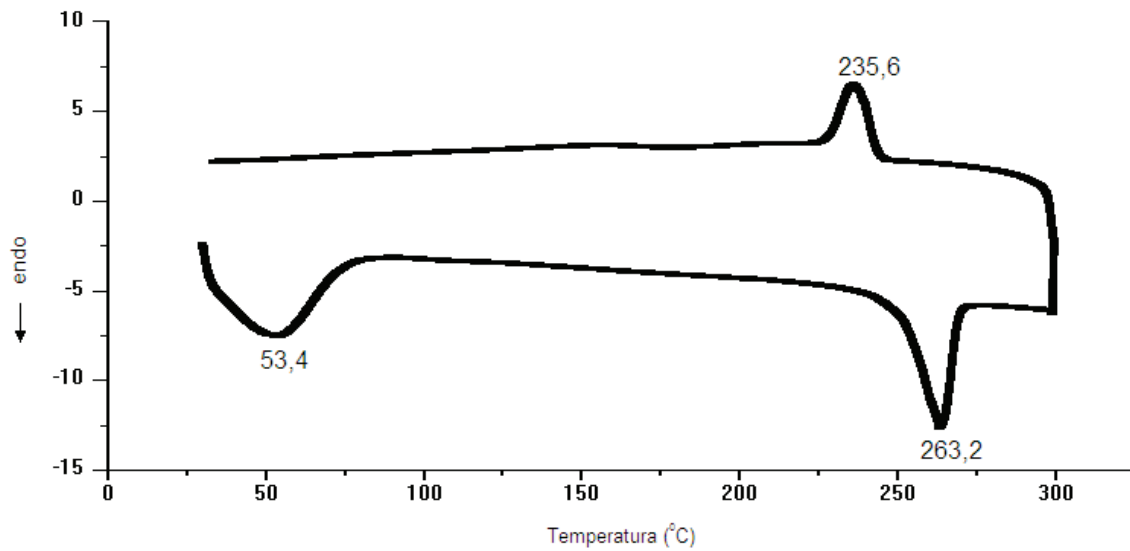
**Figura A8:** Termograma da manta F18o5 (MWNT funcionalizado, 18% m.V<sup>-1</sup>, 25kV, 5 cm de distância).



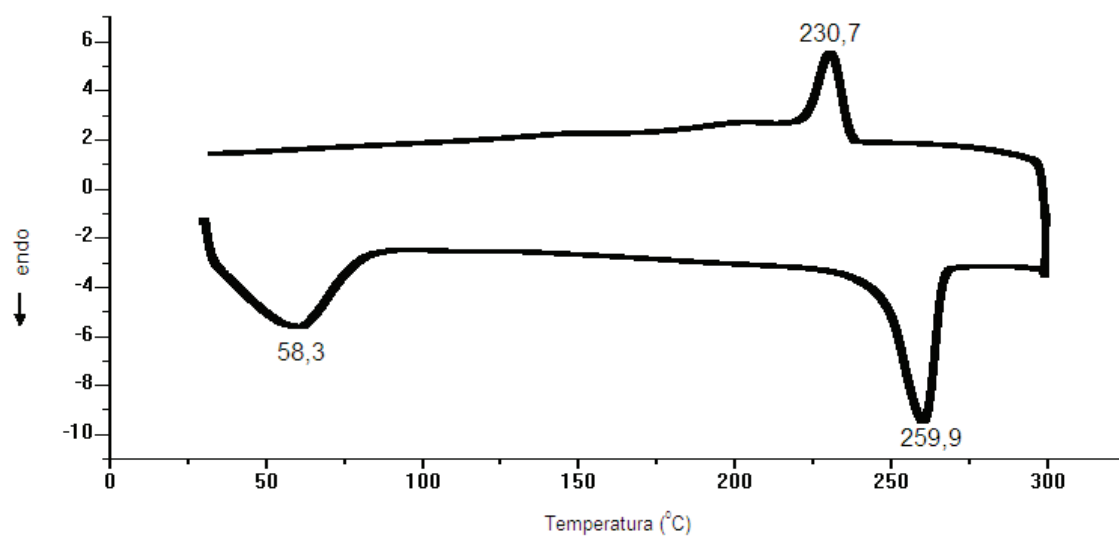
**Figura A9:** Termograma da manta F18o6 (MWNT funcionalizado, 18% m.V<sup>-1</sup>, 30kV, 5 cm de distância).



**Figura A10:** Termograma da manta N18o4 (MWNT não-funcionalizado, 18% m.V<sup>-1</sup>, 20kV, 5 cm de distância).



**Figura A11:** Termograma da manta N18o5 (MWNT não-funcionalizado, 18% m.V<sup>-1</sup>, 25kV, 5 cm de distância).



**Figura A12:** Termograma da manta N18o6 (MWNT não-funcionalizado, 18% m.V<sup>-1</sup>, 30kV, 5 cm de distância).