

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

LÍVIA SANTOS FERNANDES

CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, ESTRUTURAL E DIELETRICA DE  
NANOCOMPÓSITOS DE PVDF/NANOTUBOS DE CARBONO

BELO HORIZONTE

2015

LÍVIA SANTOS FERNANDES

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, ESTRUTURAL E DIELÉTRICA DE  
NANOCOMPÓSITOS DE PVDF/NANOTUBOS DE CARBONO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais

Orientador: Aline Bruna da Silva

BELO HORIZONTE

2015

LÍVIA SANTOS FERNANDES

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, ESTRUTURAL E DIELÉTRICA DE  
NANOCOMPÓSITOS DE PVDF/NANOTUBOS DE CARBONO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
no curso de Engenharia de Materiais do Centro  
Federal de Educação Tecnológica de Minas  
Gerais como requisito parcial para obtenção do  
título de bacharel em Engenharia de Materiais

Aprovado em:

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Aline Bruna da Silva

---

Prof.

---

Prof.

## RESUMO

Nanocompósitos poliméricos de Poli(Fluoreto de Vinilideno)(PVDF) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), com concentrações de MWCNT variando de 0 a 1,0% em volume foram produzidos pelo método de solubilização e precipitação. Após prensagem, as amostras foram submetidas a resfriamento lento e rápido com a finalidade de avaliar a influência da taxa de resfriamento nas propriedades morfológicas, estruturais e dielétricas dos nanocompósitos. Para isso, foram realizados ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Elétrica. As análises térmica e estrutural mostraram que a variação na taxa de resfriamento não resultou em diferenças significativas no grau de cristalinidade dos nanocompósitos, entretanto, os MWCNT atuaram como agentes nucleantes na matriz de PVDF. Os resultados elétricos revelaram que não houve formação de rede percolada nos nanocompósitos, porém os mesmos apresentaram um aumento significativo da permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) combinada com baixos valores de dissipação elétrica ( $\tan \delta$ ).

Palavras-chave: Nanocompósitos. Nanotubos de carbono. PVDF. Cristalinidade. Permissividade dielétrica.

## ABSTRACT

Polymer nanocomposites of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF), and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), with MWCNT concentrations ranging from 0 to 1.0% by volume were produced by the method of solubilization and precipitation. After pressing, the samples were submitted to slow and fast cooling in order to evaluate the influence of cooling rate on morphological, structural and dielectric properties of the nanocomposites. For this, Differential Scanning Calorimetry tests were performed (DSC), X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Electrical Spectroscopy. The thermal and structural analyzes have shown that the variation in the cooling rate resulted in no significant differences in the degree of crystallinity of the nanocomposites, however, the MWCNT acted as nucleating agents in the PVDF matrix. The electrical results showed no percolated network formation in nanocomposites, though they showed a significant increase in dielectric permittivity ( $\epsilon'$ ) combined with low power dissipation value ( $\text{Tan } \delta$ ).

Keywords: Nanocomposites. Carbon nanotubes. PVDF. Crystallinity. Dielectric permittivity.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Capacitor de Placas Paralelas: (a) Preenchido com vácuo; (b) Preenchido com material dielétrico. ....	13
Figura 2 - Representação esquemática dos tipos de polarização que podem ocorrer em um material dielétrico hipotético. ....	15
Figura 3 - Representação dos tipos de nanopartículas: (a) lamelares, (b) tubulares e (c) isodimensionais. ....	17
Figura 4 - Representação esquemática do comportamento de um nanocompósito com carga condutora, (a) para uma concentração abaixo do limite de percolação elétrica e (b) para concentração no limiar de percolação. ....	18
Figura 5 - Limite de Percolação Elétrica em função da razão de aspecto das nanofibras. ....	20
Figura 6 - Possíveis disposições das nanocargas na matriz polimérica: (a), (b) e (d) resultam em nanocompósitos isolantes e (c) NPC. ....	21
Figura 7 - Dispersão das nanocargas em matrizes semicristalinas. ....	22
Figura 8 - Representação esquemática da evolução da interligação das nanocargas de NPC com agente de expansão: (a) sólido, (b) baixa expansão, e (c) alta expansão. ....	23
Figura 9 - Representação esquemática da estrutura de nanotubos de carbono. (a) nanotubo de parede simples, (b) nanotubo de parede múltipla. ....	24
Figura 10 - MEV de NPC com partículas de nanofibra de cobre em matriz de PS obtido a partir do método de solubilização e precipitação. (a) baixa ampliação e (b) maior ampliação. ....	27
Figura 11 - Variação da taxa de nucleação ( $I^*$ ) e de crescimento ( $G$ ) como função da temperatura de cristalização. ....	29
Figura 12 - Representação de um esferulito, com detalhe para a estrutura lamelar com segmentos das cadeias normais às lamelas. ....	32
Figura 13 - Solução de PVDF/DMF em agitação magnética. ....	35
Figura 14 - Dispersão de MWCNT/DMF em ultrason de banho. ....	35
Figura 15 - (a) Mistura de PVDF/MWCNT/DMF e etanol antes do gotejamento (b) Misturas durante o gotejamento. ....	36
Figura 16 - Sistema de filtração utilizado para a filtração da mistura (a) Início da filtração e (b) Final da filtração. ....	36
Figura 17 - Material após secagem na capela de exaustão (a) PVDF/MWCNT (b) PVDF puro. ....	37

Figura 18 - Molde utilizado na prensagem. ....	37
Figura 19 - Amostra resfriada em água e gelo logo depois de retirada da prensa. ....	38
Figura 20 - Corpos de prova obtidos após prensagem. Na esquerda tem-se PVDF/MWCNT e na direita PVDF puro. ....	39
Figura 21 - Esquema representativo da metodologia utilizada para obtenção dos nanocompósitos condutores. ....	39
Figura 22 - Imagens obtidas no MEV (a) PVDF puro resfriado lentamente (b) PVDF puro resfriado rapidamente. ....	42
Figura 23 - Imagens obtidas no MEV (a) PVDF/MWCNT(0,6) resfriado lentamente (b) PVDF/MWCNT(0,6) resfriado rapidamente (c) PVDF/MWCNT(1,0) resfriado lentamente e (d) PVDF/MWCNT(1,0) resfriado rapidamente. ....	43
Figura 24 - Curvas de DSC durante o aquecimento de PVDF puro resfriados lentamente e rapidamente. ....	45
Figura 25 - Curvas de DSC durante o aquecimento de PVDF/MWCNT resfriados lentamente e rapidamente com concentração de MWCNT de (a) 0,3% v (b) 0,4% v (c) 0,6% v (d) 0,8% v (e) 1,0% v. ....	46
Figura 26 - Difratoograma de raios-X das amostras de PVDF puro resfriados lentamente e rapidamente. ....	51
Figura 27 - Difratoograma de raios-X das amostras de PVDF/MWCNT resfriados lentamente e rapidamente com concentração de MWCNT de (a) 0,31% v (b) 0,4% v (c) 0,6% v (d) 0,8% v (e) 1,0% v. ....	52
Figura 28 - Difratoograma de raios-X das amostras de PVDF/MWCNT com concentração de MWCNT variando de 0 a 1,0% v (a) resfriados lentamente (b) resfriados rapidamente. ....	55
Figura 29 - Condutividade elétrica AC em função da frequência para (a) PVDF puro e nanocompósitos PVDF/MWCNT resfriados lentamente; (b) PVDF puro e nanocompósitos PVDF/MWCNT resfriados rapidamente. ....	57
Figura 30 - Permissividade elétrica ( $\epsilon'$ ) em função da frequência para (a) PVDF puro e nanocompósitos PVDF/MWCNT resfriados lentamente; (b) PVDF puro e nanocompósitos PVDF/MWCNT resfriados rapidamente. ....	59
Figura 31 - Fator de dissipação elétrica ( $\tan \delta$ ), em função da frequência para (a) PVDF puro e nanocompósitos PVDF/MWCNT resfriados lentamente; (b) PVDF puro e nanocompósitos PVDF/MWCNT resfriados rapidamente. ....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais propriedades dos NTC.....	25
Tabela 2 - Quadro comparativo das vantagens e desvantagens dos métodos de obtenção de nanocompósitos. ....	26
Tabela 3 - Valores dos ângulos de difração ( $2\theta$ ) característicos de cada fase cristalina do PVDF.....	31
Tabela 4 - Composições estudadas, com a quantidade de carga calculada em %vol e o equivalente em m%. ....	34
Tabela 5 - Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e grau de cristalinidade do PVDF puro e dos nanocompósitos de PVDF/MWCNT. ....	50
Tabela 6 – Valores de Condutividade volumétrica AC, Tan $\delta$ e $\epsilon'$ na frequência de 1Hz para as composições estudadas.....	63

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
1.1	OBJETIVO.....	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1	Comportamento Dielétrico.....	13
2.1.1	Permissividade Elétrica e Índice de Perdas.....	15
2.1.2	Nanocompósitos poliméricos condutores.....	16
2.1.3	Limite de percolação elétrica.....	19
2.1.4	Fatores que influenciam a formação da rede percolada.....	20
2.2	Nanotubo de Carbono.....	23
2.3	Processos de produção de nanocompósitos.....	25
2.3.1	Método de solubilização e precipitação.....	27
2.4	Cristalização em polímeros.....	28
2.5	Matriz utilizada.....	30
2.5.1	Poli(Fluoreto de Vinilideno) (PVDF).....	30
2.5.1.1	Fases cristalinas do PVDF.....	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1	Materiais.....	33
3.1.1	Poli(Fluoreto de Vinilideno) (PVDF).....	33
3.1.2	Nanotubos de carbono (NTC).....	33
3.1.3	Solventes.....	33
3.2	Metodologia.....	33
3.2.1	Produção dos nanocompósitos.....	33
3.2.2	Definição das composições de PVDF/MWCNT.....	33
3.2.3	Obtenção dos nanocompósitos pelo métodos de solubilização e precipitação.....	34
3.2.4	Prensagem.....	37

3.3	Caracterização .....	40
3.3.1	Caracterização Térmica .....	40
3.3.2	Caracterização Estrutural.....	40
3.3.3	Caracterização Morfológica .....	41
3.3.4	Espectroscopia elétrica .....	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1	Caracterização da Morfologia .....	42
4.1.1	Análise do comportamento térmico.....	44
4.1.2	Caracterização estrutural .....	50
4.1.3	Caracterização das propriedades elétricas .....	57
5	CONCLUSÃO.....	64

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização de materiais poliméricos para aplicação em sistemas de armazenamento de energia mostra-se muito promissora, devido às boas propriedades mecânicas e de processabilidade apresentadas por estes materiais. Contudo, a maioria dos polímeros são materiais dielétricos, uma vez que possuem uma constante dielétrica muito baixa ( $\epsilon' < 3$ ). Uma alternativa para se alcançar maiores valores de condutividade elétrica em tais materiais é a adição de cargas nanopartículas condutoras, tais como nanotubos de carbono, nanofibras ou nanopartículas metálicas, obtendo-se um nanocompósito polimérico condutor (NPC) (BARBER, 2009).

Tem sido demonstrado que a dispersão de partículas condutoras em uma matriz polimérica aumenta significativamente a permissividade dielétrica do polímero. Tal aumento é devido às partículas condutoras estarem isoladas por camadas dielétricas muito finas, formando micro-capacitores. No entanto, a perda dielétrica é muito elevada e difícil de controle, uma vez que as partículas podem facilmente formar um caminho condutor no compósito à medida que a concentração se aproxima do limite de percolação elétrica. (YANG, 2007). Dentre as cargas condutoras, os nanotubos de carbono tem despertado grande interesse dentro da nanotecnologia. A elevada razão de aspecto (relação entre comprimento e diâmetro) e as propriedades físicas promissoras fazem destes materiais vantajosos para aplicações nas áreas de reforço de materiais e desenvolvimento de componentes eletrônicos e biológicos (ARAÚJO, 2010).

A condutividade elétrica dos NPCs depende das propriedades das fases constituintes, da quantidade relativa das mesmas, e da geometria da fase dispersa. Sendo assim, a composição química da nanocarga adicionada, sua distribuição, razão de aspecto, orientação e forma irão influenciar nas propriedades finais do nanocompósito (ARENHART, 2012). A eficiente aplicação de materiais dielétricos requer o conhecimento de suas propriedades elétricas, sendo as de maior interesse a resistividade elétrica, a permissividade, o índice de perdas, o fator de dissipação e a rigidez dielétrica (CANEVAROLO, 2003). Recentemente, nanocompósitos poliméricos condutores (NPCs) tem sido alvo de muitas pesquisas no âmbito acadêmico e industrial, devido a suas excelentes propriedades multifuncionais, em comparação aos compósitos poliméricos convencionais (AL-SALEH, 2009).

O poli(Fluoreto de Vinilideno) (PVDF) é um polímero semicristalino amplamente usado em diversas aplicações, como na indústria química, médica, construção e

principalmente na indústria eletrônica devido a suas excelentes propriedades pizo e piroelétricas (KE, 20011). Por apresentar extraordinárias propriedades elétricas, aliadas à elevada elasticidade, processabilidade, e estabilidade térmica, tal polímero tem sido o centro de atenção de diversos trabalhos de investigação científica (GREGORIO, 1993). O PVDF também é notável pelo seu polimorfismo, podendo cristalizar-se em, pelo menos, quatro estruturas cristalinas distintas, dependendo das condições de processamento. A versatilidade de aplicações apresentada pelo PVDF está relacionada ao seu polimorfismo, sendo assim, grande parte das pesquisas científicas tem apresentado como foco o controle do seu polimorfismo (LIU *et al.*, 2013).

## **1.1 OBJETIVO**

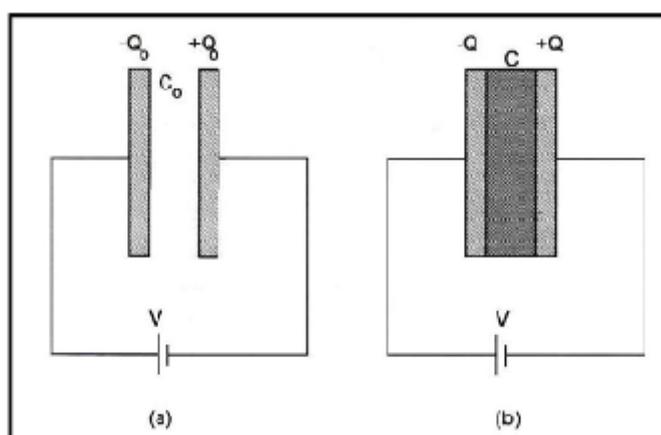
Este trabalho de conclusão de curso tem como objetivo avaliar as propriedades dielétricas alcançadas por nanocompósitos de PVDF/MWCNT, levando em consideração a influência da estrutura e morfologia obtida nos NPCs, como também a influência das condições de processamento e busca pela formação de rede percolada. Para isso, foram produzidos nanocompósitos com diferentes concentrações de nanocargas, submetidos a diferentes condições de resfriamento.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Comportamento Dielétrico

Materiais que apresentam baixa condutividade elétrica ( $<10^{-9} \text{ Sm}^{-1}$ ) são denominados como dielétricos ou isolantes. Grande parte dos materiais poliméricos são dielétricos. O comportamento de um dielétrico submetido a um campo elétrico pode ser compreendido considerando-se um capacitor de placas condutoras planas e paralelas (CANEVAROLO, 2003). Um capacitor é um dispositivo eletro-eletrônico que serve para armazenar energia elétrica no campo elétrico existente no seu interior. Basicamente um capacitor consiste em dois condutores isolados, de formato arbitrário. Um arranjo menos geral, porém mais convencional é o capacitor de placas paralelas, ilustrado na Figura 1 a seguir (ROSE, 1996).

**Figura 1 - Capacitor de Placas Paralelas: (a) Preenchido com vácuo; (b) Preenchido com material dielétrico.**



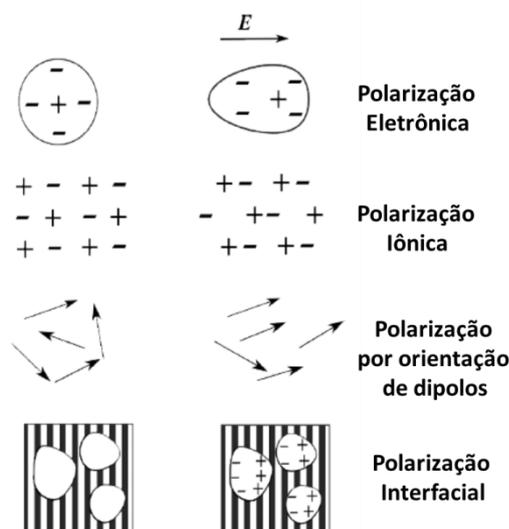
Fonte: CALLISTER (2010 apud SILVA, 2013).

Quando um material dielétrico é inserido entre as placas de um capacitor, ocorre uma redistribuição de suas cargas como resposta à tensão aplicada. As cargas positivas são atraídas para a placa negativa, e as cargas negativas são atraídas para a placa positiva. Tal processo é denominado de polarização do material (ROSE, 1996). Essa capacidade de armazenamento de cargas que os materiais dielétricos apresentam tem relação com os prováveis processos de polarização que podem acontecer no seu interior, devido à ação do campo elétrico externo. O aumento da capacitância é devido ao processo das seguintes polarizações:

- i. Polarização Eletrônica: Ocorre um pequeno deslocamento da nuvem eletrônica (carga negativa) em relação ao núcleo dos átomos (carga positiva) que constituem o material devido à ação do campo elétrico, formando dipolos elétricos. Tal polarização acontece em todos os materiais (CANEVAROLO, 2003). O tempo médio de relaxação deste processo é em torno de  $10^{-15}$  segundos, e ocorre em toda faixa de frequências (ROSE, 1996).
- ii. Polarização Iônica: O campo elétrico causa um deslocamento mútuo entre íons constituintes da molécula, distorcendo a simetria da mesma ou da rede, formando dipolos (CANEVAROLO, 2003). Este processo ocorre para intervalos de tempo da ordem de  $10^{-13}$  segundos (ROBERT, 2008).
- iii. Polarização por Orientação de Dipolos: Ocorre devido a orientação dos dipolos permanentes presentes no dielétrico, na direção do campo aplicado (ROBERT, 2008). O tempo médio de relaxação deste processo é  $>10^{-5}$  segundos, sendo então maior que nas polarizações anteriores, uma vez que esse tipo de polarização normalmente envolve a movimentação de uma estrutura molecular (ROSE, 1996).
- iv. Polarização Interfacial ou por Cargas Espaciais: Ocorre em dielétricos com descontinuidades de fases, vazios e impurezas. Devido às diferentes condutividades e permissividades das regiões, a aplicação do campo elétrico promove acúmulo de cargas espaciais nas interfaces dessas regiões, resultando na distorção do campo e no aumento da polarização (CANEVAROLO, 2003). Normalmente ocorre para frequências muito baixas, na ordem de  $10^{-5}$  a  $10^2$  Hz, ocasionando um grande aumento na permissividade relativa do material nessa faixa de frequência (ROSE, 1996).

A Figura 2 a seguir ilustra os tipos de polarizações que podem ocorrer em materiais dielétricos.

**Figura 2 - Representação esquemática dos tipos de polarização que podem ocorrer em um material dielétrico hipotético.**



Fonte: LI, 2011.

### 2.1.1 Permissividade Elétrica e Índice de Perdas

A permissividade elétrica é a capacidade de um material dielétrico polarizar-se quando sob a ação de um campo elétrico externo. Apresenta duas componentes: uma componente real ( $\epsilon'$ ), que é proporcional a quantidade de cargas armazenadas no capacitor, chamada de permissividade elétrica relativa, ou constante dielétrica do material; e a componente imaginária ( $\epsilon''$ ), denominada índice de perdas, que representa as perdas por aquecimento do material devido ao movimento das cargas, ou seja, a energia necessária para promover o alinhamento dos dipolos e movimentar as cargas livres (CANEVAROLO, 2003).

A razão entre a energia dissipada e energia armazenada no dielétrico é dada pela relação 1 a seguir (CANEVAROLO, 2003):

$$\text{Tan } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1)$$

Onde  $\text{Tan } \delta$  é o fator de dissipação ou tangente de perdas;  $\epsilon''$  é o índice de perdas e  $\epsilon'$  é a permissividade elétrica. O valor de  $\text{Tan } \delta$  para uma dada frequência ( $\omega$ ) determina a aplicação do material como dielétrico ou isolante. É desejável baixos valores de  $\text{Tan } \delta$ , uma vez que valores elevados representam uma perda desnecessária de energia, podendo até mesmo causar

falhas no sistema devido à instabilidade térmica. O fator de dissipação é considerado uma medida direta da perda de energia do dielétrico que ocorre durante a aplicação de uma corrente alterada (AC) (CANEVAROLO, 2003). Tais perdas dielétricas geralmente são associadas à: perda devido aos movimentos dos dipolos presos às moléculas ou ao movimento de portadores livres; perdas relacionadas à orientação dos dipolos existentes no material; perdas interfaciais com origem no movimento das cargas acumuladas nas interfaces a cada inversão do campo elétrico; e por fim, perdas por condutividade que estão associadas à condutividade elétrica DC do material (perda ôhmica) (LU, 2008).

Nos materiais dielétricos, a condutividade total é dada pela soma das contribuições das condutividades DC e AC, conforme é mostrado na equação 2 (LU, 2008):

$$\sigma_t = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) \quad (2)$$

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

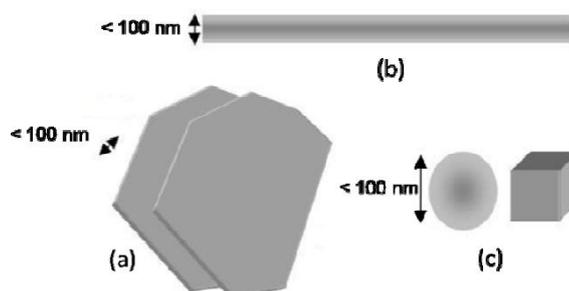
### 2.1.2 Nanocompósitos poliméricos condutores

Compósitos são materiais multifásicos, constituídos de fases quimicamente distintas e separados por uma interface. Geralmente são compostos por duas fases, uma chamada matriz, que é contínua e envolve a outra fase, sendo esta última chamada de fase dispersa (CALLISTER, 2002). Nanocompósitos poliméricos pertencem a uma nova classe de materiais compósitos, esses materiais apresentam partículas ou fases inorgânicas, ou seja, cargas, com pelo menos uma das dimensões na escala nanométrica, dispersas em uma matriz polimérica. As dimensões nanométricas fazem com que a interação entre as fases (nanopartículas e matrizes) seja mais acentuada, podendo resultar em melhores propriedades em relação aos macro ou micromateriais convencionais (LU, 2008).

Nanocompósitos poliméricos condutores (NPCs) são compostos por nanopartículas condutoras dispersas em matrizes poliméricas, são materiais avançados com tremendas oportunidades em diversos setores. Por possuírem baixa densidade, possibilidade de obtenção de filmes transparentes e finos, apresentam excelentes propriedades elétricas com concentrações extremamente baixas de nanopartículas são qualificados para aplicação nos mais variados setores tais como, em eletrônicos, células solares, sensores, embalagens, área automotiva, aeroespacial entre outros (GENARO *et al.*, 2010).

Considera-se como nanopartícula materiais que possuem dimensões inferiores a 100nm em pelo menos uma das suas dimensões, sendo divididas de acordo com sua geometria em: lamelares, tubulares e isodimensionais ou tridimensionais (ARAÚJO, 2010). Tal classificação é representada na figura 3.

**Figura 3 - Representação dos tipos de nanopartículas: (a) lamelares, (b) tubulares e (c) isodimensionais.**



Fonte: AJAYAN *et al.* (2003 apud ARAÚJO, 2010).

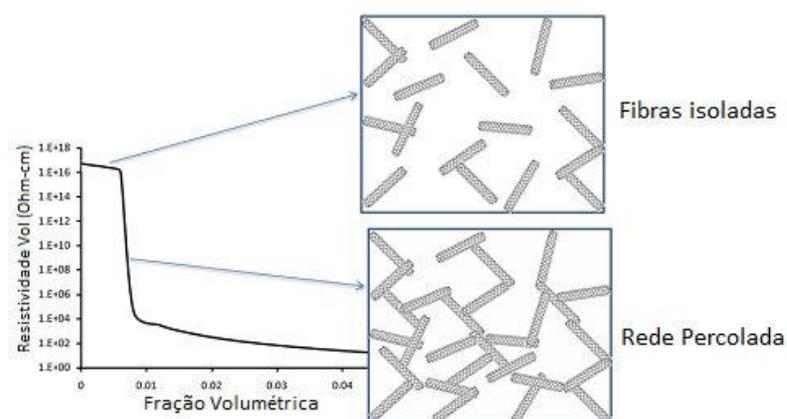
As nanocargas em forma de lamelas ou folhas (a) como argilas e o grafite, possuem uma dimensão na escala nanométrica com espessura na ordem de 1nm. As fibrosas (b), como os nanotubos de carbono e as nanofibras de celulose, possuem duas dimensões em nanômetros – espessura e largura- e razão de aspecto de até  $10^6$ . Já as esferas (c), como a sílica e os clusters, apresentam as três dimensões nanométricas com um diâmetro <100nm. (DEBELAK, 2007 apud FERREIRA, 2008).

Diversas nanocargas classificadas como eletricamente condutoras têm sido estudadas para obtenção de NPCs, dentre elas destacam-se: os nanotubos de carbono (NTC), incluindo os nanotubos de paredes simples (SWCNTs) e os nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs); as nanofibras de carbono e as partículas e nanofibras metálicas. Dentre estes, os NTCs têm sido os mais amplamente estudados para aplicações em NPCs (GENARO, 2010).

Para obter um nanocompósito polimérico condutor é necessário adicionar uma quantidade crítica de carga à matriz polimérica, que usualmente é um material isolante (GENARO, 2010). Tal concentração crítica é chamada de concentração de percolação elétrica e para essa concentração a condutividade do nanocompósito aumenta em várias ordens de grandeza, pois a carga condutora forma uma rede contínua dentro da matriz polimérica. Essa alteração nas propriedades de condução do material deve-se à formação de um caminho

contínuo, ou percolado, através da qual os elétrons podem fluir na matriz isolante (MONIRUZZAMAN *et al.*, 2006 apud SILVA, 2013). O aumento da condutividade dos nanocompósitos é associado à formação de aglomerados de nanocargas condutoras adjacentes que possibilitam que a corrente atravesse o material sem passar pelo material isolante (ARENHART, 2012). A figura 4 mostra o comportamento elétrico de um nanocompósito de matriz isolante com nanofibras condutoras.

**Figura 4 - Representação esquemática do comportamento de um nanocompósito com carga condutora, (a) para uma concentração abaixo do limite de percolação elétrica e (b) para concentração no limiar de percolação.**



Fonte: AL-SALEHAI *et al.*, 2009.

A concentração de percolação elétrica depende da geometria das partículas, ou seja, forma e tamanho das mesmas, e também dos contatos existentes entre elas e as cargas vizinhas mais próximas (SILVA, 2013). Embora a distribuição e dispersão uniformes das nanopartículas através da matriz sejam convencionalmente adotadas em grande parte da literatura científica, como condição ideal para obtenção de nanocompósitos poliméricos, a distribuição não uniforme de rede de nanopartículas pode ser preferida, pois a mesma permite compósitos altamente condutores em menores concentrações de nanopartícula (AL-SALEH *et al.*, 2009).

### 2.1.2.1 *Nanocompósitos poliméricos condutores para sistemas de armazenamento de energia*

Devido principalmente à polarização interfacial, ocorre um aumento na permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) e no índice de perdas ( $\epsilon''$ ) do material, à medida que são adicionadas nanocargas condutoras em uma matriz polimérica. Para frações de nanocarga condutoras próximas as da concentração de percolação elétrica do nanocompósito, o valor da constante dielétrica do material pode ser três ou quatro ordens de grandeza maior do que para o polímero puro (VANGARIL *et al.*, 2013). Contudo, o aumento no fator de dissipação elétrica em nanocompósitos poliméricos condutores (NPCs) é de difícil controle, pois a janela de transição isolante-condutor, para frações de carga muito próximas à da percolação elétrica é muito estreita e uma pequena variação na quantidade de carga adicionada pode levar à formação de caminhos de condução e, neste caso, o fator de dissipação elétrica aumenta em várias ordens de grandeza, devido a perdas de energia associadas à condutividade elétrica DC (perdas ôhmicas) (LU, 2008). Ou seja, ao se produzir um NPC para armazenagem de energia, embora seja chamado de NPC pelo nome, não se deseja que estes conduzam, mas que estejam num estado na eminência de conduzir, com o máximo de nanocargas condutoras para aumentar  $\epsilon'$ , porém sem criar caminhos de condução, para manter um baixo  $\epsilon''$  (VANGARIL *et al.*, 2013).

Portanto, os NPCs também podem ser aplicados como sistemas para armazenamento de energia, por exemplo em supercapacitores; para isso devem apresentar elevada permissividade elétrica,  $\epsilon'$ , e baixo fator de perdas ou de dissipação,  $\tan \delta$ . Fatores como processabilidade, boas propriedades mecânicas e baixo custo também qualificam os NPCs para tais aplicações. Tradicionalmente, cerâmicas com elevada constante dielétrica são utilizadas como materiais para capacitores (LU, 2008).

### 2.1.3 **Limite de percolação elétrica**

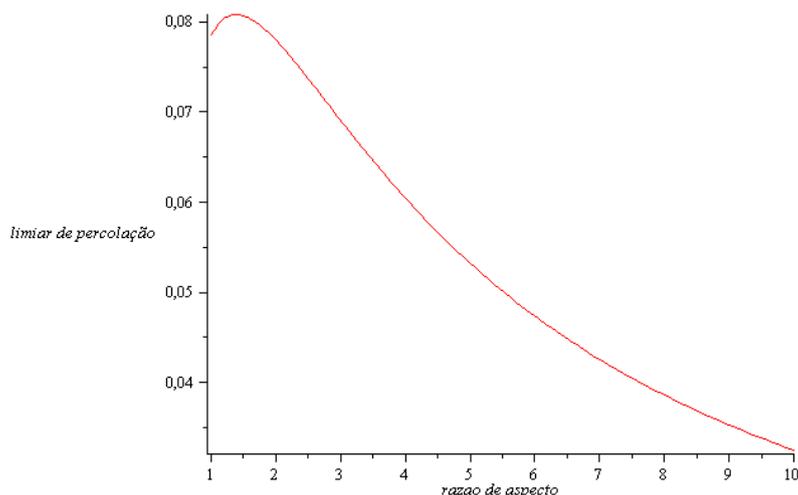
Na literatura existem diversos métodos matemáticos para determinar o limite de percolação elétrica, assim como a variação da condutividade em função da concentração de cargas em nanocompósitos condutores (ARENHART, 2012). Dentre os modelos existentes, o modelo mais utilizado leva em consideração a geometria da carga, forma e tamanho, e o seu contato com as cargas vizinhas mais próximas, ou seja, um modelo estatístico (BAKER *et al.*,

2002). No modelo de percolação, a fração volumétrica crítica de carga  $\phi_c$ , pode ser expressa em função do comprimento L e do diâmetro D da nanocarga, para cilindros de elevada razão de aspecto (L/D), de acordo com a equação 3 a seguir (ZHENG, 2007 apud SILVA, 2013):

$$\phi_c = \frac{1}{2L/D} \quad (3)$$

O comportamento geral da redução do limite de percolação elétrica em função do aumento da razão de aspecto é ilustrado na figura 5:

**Figura 5 - Limite de Percolação Elétrica em função da razão de aspecto das nanofibras.**



Fonte: ARENHART, 2012.

#### 2.1.4 Fatores que influenciam a formação da rede percolada

A seguir são destacados alguns fatores que têm influencia direta na formação da rede percolada em NPCs e conseqüentemente nas propriedades elétricas e dielétricas dos NCPs.

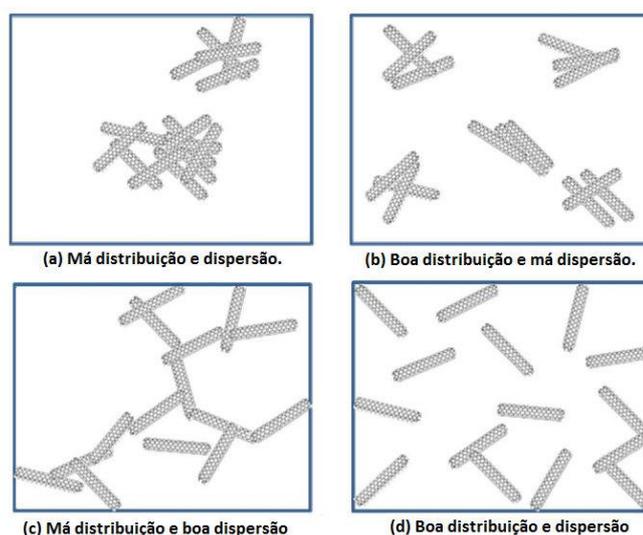
##### 2.1.4.1 Dispersão e distribuição das nanocargas

A obtenção de propriedades aperfeiçoadas nos nanocompósitos não está relacionada somente à dimensão das nanopartículas utilizadas. Assim como nos compósitos

convencionais, as propriedades do material final dependem tanto da distribuição e dispersão das nanocargas, como também da adesão das mesmas na matriz polimérica (LEMES, 2010).

O controle da dispersão das nanopartículas na matriz polimérica é um grande desafio no que diz respeito à produção dos nanocompósitos. As cargas possuem tendência natural de formarem agregados, o que implica em impedimento para que a matriz seja completamente envolvida, gerando concentração de tensões e, conseqüentemente, fragilidade do material (LEMES, 2010). A figura 6 ilustra possíveis configurações das nanopartículas na matriz polimérica.

**Figura 6 - Possíveis disposições das nanocargas na matriz polimérica: (a), (b) e (d) resultam em nanocompósitos isolantes e (c) NPC.**



Fonte: AL-SALEH *et al.*, 2009.

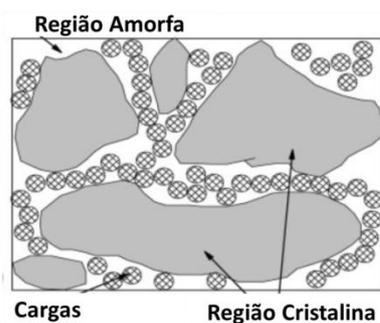
Segundo Rabello (2013), no caso dos nanotubos de carbono, para que haja transporte de carga através do nanocompósito, uma boa distribuição não é importante, mas sim a formação de um caminho de percolação, ou seja, contato entre as partículas de carga ou aproximação suficiente para que ocorra transporte de carga.

#### 2.1.4.2 *Matriz polimérica*

O tipo de polímero utilizado como matriz no nanocompósito apresenta um efeito significativo sobre a quantidade de nanocarga requerida para a percolação. A tensão superficial do polímero, a cristalinidade, polaridade e massa molar são os principais fatores que afetam o limiar de percolação (HUANG, 2002 apud AL-SALEH, 2009).

Uma melhor condutividade e menor limiar de percolação podem ser alcançados para polímeros semicristalinos, comparado a polímeros amorfos. Tal fato pode ser explicado devido à ejeção das nanocargas da região cristalina durante a cristalização e concentração das mesmas na região amorfa, fazendo com que haja maior concentração efetiva de carga nesta região (HUANG, 2002 apud AL-SALEH, 2009). Huang (2002 apud SILVA, 2013) afirma que o aumento da concentração de cargas na região amorfa provoca um aumento na probabilidade de contato entre as mesmas e de ocorrência de percolação elétrica. Segundo Yun-Jia et.al.,(2007), a região cristalina apresenta uma estrutura altamente compacta, enquanto a região amorfa é aberta, sendo assim, as nanocargas são dispersas preferencialmente nas regiões amorfas, conforme é ilustrado na figura 7.

**Figura 7 - Dispersão das nanocargas em matrizes semicristalinas.**



Fonte: YUN-JIA *et al.*, 2007.

Quanto maior é o grau de cristalinidade da matriz, maior será a região cristalina, e consequentemente, as nanocargas estarão restritas em espaços menores, o que leva a uma redução na concentração de percolação elétrica. Contudo, é importante que as nanocargas estejam bem dispersas nessa região (YUN-JIA et.al., 2007).

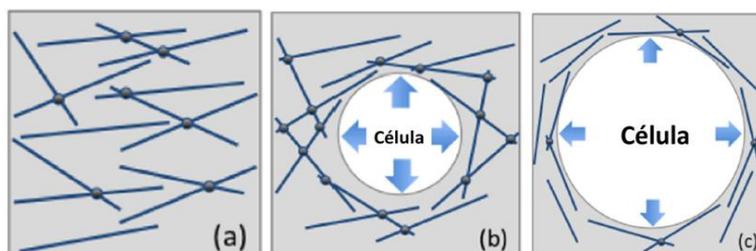
#### **2.1.4.3 Volume excluído**

Segundo Arenhart (2012), o conceito de volume excluído pode ser definido “como a região ao redor de uma partícula na qual, se outra partícula for colocada com o seu centro de massa dentro dessa região, ambas as partículas estarão em contato ou sobrepostas”.

Kotaki e colaboradores (2006) alcançaram uma diminuição de 2,5%p para 1%p do limite de percolação elétrica em nanocompósitos de nanofibras de carbono/epóxi por meio da adição de argilas altamente esfoliadas. Esta redução foi atribuída à exclusão das nanofibras

das áreas contendo camadas de argilas esfoliadas, ou seja, exclusão de volume. Ameli *et al.*, (2014) sintetizaram nanocompósitos de polipropileno/MWCNT com introdução de um agente de expansão, o dióxido de carbono, com 0,5 a 0,9% em volume, e obtiveram uma redução na ordem de 5 vezes na concentração de percolação elétrica nessa matriz. Tal fato pode ser explicado pela introdução de estrutura celular no nanocompósito, no qual, devido à presença do agente de expansão, há crescimento celular e consequente exclusão de volume disponível para a nanocarga ocupar. A figura 8 ilustra o aumento das interligações das nanocargas à medida que a expansão aumenta.

**Figura 8 - Representação esquemática da evolução da interligação das nanocargas de NPC com agente de expansão: (a) sólido, (b) baixa expansão, e (c) alta expansão.**

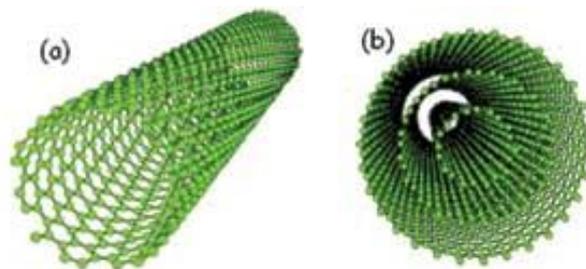


Fonte: AMELI, 2014.

## 2.2 Nanotubo de Carbono

Um nanotubo de carbono (NTC) é uma estrutura tubular composta por átomos de carbono, com um diâmetro da ordem de nanômetros e comprimento na ordem de micrômetros (MULKUL, 2010). São constituídos por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  e possuem uma estrutura cilíndrica que podem consistir em nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT), que são formados por um único cilindro de átomos de carbono; ou nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT), que possuem mais camadas e são formados por cilindros concêntricos (IJIMA, 1991 apud DELGADO *et al.*, 2007). A figura 9 representa as possíveis estruturas dos nanotubos de carbono.

**Figura 9 - Representação esquemática da estrutura de nanotubos de carbono. (a) nanotubo de parede simples, (b) nanotubo de parede múltipla.**



Fonte: ALDO, 2007.

Os NTC foram sintetizados pela primeira vez em 1993, por Iijima, nanotubos de parede simples (SWCNT) com utilização de nanopartículas metálicas como catalisadores. Os SWCNT podem ser entendidos como uma folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, fechado nas extremidades por metades fullerênicas (IJIMA *et al.*, 1993 apud TEIXEIRA, 2010).

Os NTC possuem uma elevada razão de aspecto (razão entre comprimento e diâmetro), e a estrutura gráfica que resulta em excelentes propriedades mecânicas, além de boa condutividade elétrica e térmica. Devido a tais propriedades, os NTCs tornaram-se materiais atrativos para a produção de materiais compósitos de matrizes poliméricas, sendo assim vantajosos em aplicações que requerem elevadas superfícies específicas, como é o caso de agentes de reforço em materiais compósitos (ARAÚJO, 2012). Na Tabela 1 são apresentadas algumas das principais propriedades dos NTC.

**Tabela 1 - Principais propriedades dos NTC.**

<b>Propriedades</b>	<b>Nanotubos de Carbono</b>
Densidade	0,8g/cm <sup>3</sup> para o SWCNT 1,8g/cm <sup>3</sup> para o MWCNT
Módulo elástico	~1Tpa para o SWCNT; e 0,3-1 Tpa para o MWCNT 50-500 GPa para o SWCNT; 10-60 GPa para o MWCNT
Resistência à tração	MWCNT
Resistividade elétrica	5-50 μΩ cm
Condutividade térmica	3000 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Suscetibilidade magnética	22 x 10 <sup>6</sup> EMU/g (no plano perpendicular) 0,5 x 10 <sup>6</sup> EMU/g (no plano paralelo)
Estabilidade Térmica	>700°C (no ar); 2800 °C (no vácuo)
Área Superficial	10-20 m <sup>2</sup> /g

Fonte: Xie, 2005.

Segundo Lavall *et al.*, (2008), devido à elevada razão comprimento/diâmetro e o elevado número de interações de van der Waals entre os nanotubos de carbono, há formação de agregados. Sendo assim, o grande desafio no campo de nanocompósitos polímero/nanotubo de carbono é a dispersão dos nanotubos em tubos individuais, ou agregados de poucos tubos, nas matrizes poliméricas, principalmente quando altas concentrações de NTCs são empregadas.

### 2.3 Processos de produção de nanocompósitos

Os métodos de produção de nanocompósitos podem ser: mistura com o polímero no estado fundido, mistura com polímero em solução, polimerização na presença de nanopartículas e formação de nanopartículas e polimerização simultaneamente, polimerização *in situ* (ARAÚJO, 2010). A tabela 2 apresenta de forma resumida as vantagens e desvantagens dos métodos de produção dos nanocompósitos.

**Tabela 2 - Quadro comparativo das vantagens e desvantagens dos métodos de obtenção de nanocompósitos.**

<b>Método</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Polímero fundido	Não utiliza solvente	Aumento da viscosidade em função do teor de nanopartículas
	Utiliza técnicas tradicionais de processamento	Necessidade de aplicação de elevadas tensões de cisalhamento
	Capacidade de produção industrial	Possibilidade de degradação do polímero
	Pode ser aplicado a uma grande variedade de polímeros	
Polímero em solução		Uso de grande quantidade de solvente
	Dispersão de partículas em meio líquido de baixa viscosidade	Necessidade de eliminação posterior do solvente
		Restrito a polímeros solúveis
Polimerização in-situ	Possibilidade de reação entre monômero e nanopartículas	Oligômeros podem ser formados se a polimerização for incompleta
	Fortes interações entre polímero e nanopartículas	Presença de partículas estranhas que interferem na reação
Formação de nanopartículas in-situ	-Dispersão das nanopartículas -Fortes interações entre polímero e nanopartículas	-Limitado a baixos teores de nanopartículas

Fonte: ARAÚJO, 2012.

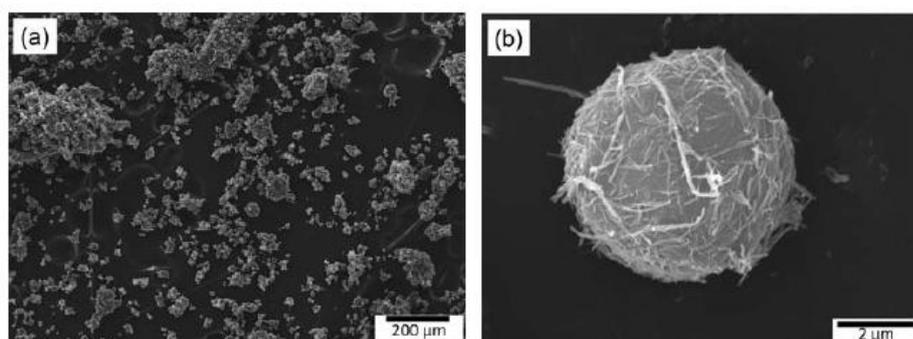
Métodos e condições de processamento utilizados em NPCs têm influência na dispersão e distribuição da nanocarga, como também na orientação e na razão de aspecto das mesmas (MOHAMMED *et al.*, 2008).

### 2.3.1 Método de solubilização e precipitação

O método de solubilização e precipitação consiste em misturar suspensões de nanopartículas com o polímero desejado em um solvente apropriado. Tal preparação normalmente segue três etapas, a primeira etapa envolve a dispersão das nanopartículas em um solvente adequado; a segunda etapa é a mistura das nanopartículas com o polímero em solução a temperatura ambiente ou sob aquecimento; e por fim a terceira etapa, onde ocorre a recuperação do nanocompósito por precipitação do solvente (LEMES, 2010). Segundo Zhang (2009 apud ARAÚJO *et al.*, 2012), agitação mecânica e principalmente ultrassom são meios utilizados neste método como auxílio na dispersão das nanopartículas em solução do polímero base.

Tal método tem sido muito utilizado para a preparação de nanocompósitos, e apresenta como principal vantagem a maneira de agitação das nanopartículas no solvente, além da possibilidade de se trabalhar em pequena escala (COLEMAN *et al.*, 2006 apud LEMES, 2010). Genaro *et al.* (2010) mostraram que nanocompósitos preparados a partir de uma solução e posterior precipitação, além de diminuir a aglomeração das nanopartículas, permite a obtenção de nanocompósitos poliméricos de partículas com morfologias únicas. A figura 10 apresenta o MEV de um NPC obtido pelo método de solubilização e precipitação.

**Figura 10 - MEV de NPC com partículas de nanofibra de cobre em matriz de PS obtido a partir do método de solubilização e precipitação. (a) baixa ampliação e (b) maior ampliação.**



Fonte: GENARO *et al.*, 2010.

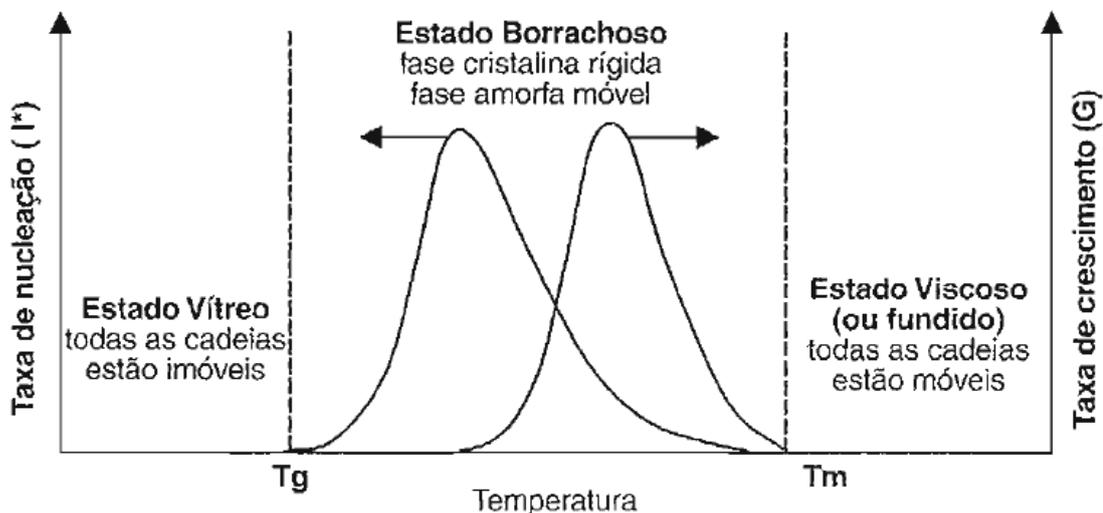
A baixa viscosidade da solução permite uma maior facilidade de dispersão das nanopartículas. Segundo Araújo (2010), este método é isento de aplicação de tensões de cisalhamento, que podem promover a degradação do polímero e consequente quebra das nanopartículas. Para Genaro *et al.* (2010), as partículas do nanocompósito podem ser facilmente separadas da mistura de solventes por meio de técnicas de separação de sólido-líquido e podem ser processadas por técnicas como moldagem por compressão, moldagem por injeção, e preparo de concentrados.

## 2.4 Cristalização em polímeros

A cristalização de materiais poliméricos a partir do estado fundido acontece com resfriamento a partir da temperatura de fusão, por meio de processos de nucleação e de crescimento, em que há formação de núcleos em pontos onde pequenas regiões de moléculas aleatórias e emaranhadas se tornam alinhadas e ordenadas, formando camadas com cadeias dobradas (CALLISTER, 2012). Polímeros cujas estruturas apresentam alguma regularidade há possibilidade de organização espacial, havendo formação de regiões cristalinas. Tal processo se dá em duas etapas, em que primeiro tem-se a nucleação ou formação de embriões, e posteriormente há crescimento dos embriões a partir dos núcleos, formando a região cristalina (CANEVAROLO, 2002).

Para que ocorra crescimento do núcleo de forma estável, é preciso que, no momento da nucleação, uma quantidade suficiente de cadeias próximas se organize de forma regular, gerando um embrião. Existem dois tipos de nucleação: homogênea e heterogênea. Na primeira, o alinhamento acidental de uma quantidade suficiente de cadeias na massa polimérica fundida é resultante de um processo aleatório. Na segunda, o alinhamento das cadeias é acelerado pela presença de impurezas ou heterogeneidades, caracterizando um super-resfriamento muito menor (CANEVAROLO, 2002). A figura 11 representa a variação da taxa de nucleação e de crescimento em função da temperatura.

**Figura 11 - Variação da taxa de nucleação ( $I^*$ ) e de crescimento ( $G$ ) como função da temperatura de cristalização.**



Fonte: CANEVAROLO, 2010.

A figura 11 mostra que a variação da taxa de nucleação ( $I^*$ ) e de crescimento linear ( $G$ ) passa por um ponto máximo entre as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ) do polímero. Devido à falta de mobilidade para o rearranjo das cadeias em temperaturas abaixo de  $T_g$ , não há nucleação e crescimento, uma vez que o polímero encontra-se no estado vítreo. Em temperaturas acima de  $T_g$ , a nucleação e crescimento são favorecidos, uma vez que a mobilidade é aumentada. Acima de  $T_m$  a presença de cristais é impossibilitada, pois o polímero está no estado viscoso ou fundido (CANEVAROLO, 2002).

O grau de cristalinidade de um polímero semicristalino representa um parâmetro importante em relação aos aspetos morfológicos, e pode ser determinado como a razão entre a quantidade do componente cristalino e a quantidade total da amostra que é constituída por porções cristalinas e amorfas. Há diferentes métodos para determinação do grau de cristalinidade de um polímero, como medida de difração de raios-x (DRX); densidade; entalpia de fusão mediante Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), dentre outros (MACHADO, 2002).

## 2.5 Matriz utilizada

### 2.5.1 Poli(Fluoreto de Vinilideno) (PVDF)

O PVDF apresenta-se como um dos importantes polímeros semicristalinos com interessantes propriedades científicas e tecnológicas. Tal destaque se deve às suas excelentes propriedades eletroativas, tais como, piezoelétricidade e elevada constante dielétrica, entre 8-12, o que não é usual entre os polímeros (LOVINGER, 1982).

O PVDF é um polímero com estrutura molecular linear, formado por unidades repetidas de  $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$ . Apresenta dipolos permanentes, devido à diferença de eletronegatividade existente entre os átomos de flúor e carbono (BROADHURST, 1984). O pequeno raio atômico do flúor não oferece um grande impedimento a rearranjos conformacionais das macromoléculas, o que favorece a ocorrência de diferentes tipos de conformações e conseqüentemente diferentes estruturas cristalinas (SILVA, 2013). Os cristalitos são ditos ser os grandes responsáveis pela estabilização dos dipolos elétricos durante o processo de cristalização, uma vez que o PVDF apresenta diferentes estruturas cristalinas e conformações (CAPITÃO, 2002). A massa molecular médio ( $\overline{M}_w$ ) do PVDF é na ordem de  $10^5$  g/mol, o que equivale a 2000 unidades de repetição (LOVINGER, 1982). A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é em torno de  $-34^\circ\text{C}$  e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) encontra-se na faixa de 165 a  $189^\circ\text{C}$ . A variação da  $T_m$  depende da fase cristalina presente no PVDF (CAPITÃO, 2002).

#### 2.5.1.1 Fases cristalinas do PVDF

O PVDF é um típico polímero semicristalino polimórfico que exhibe pelo menos quatro fases cristalinas, fases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ . Dentre essas fases, as principais fases cristalinas incluem a fase  $\alpha$ , apolar, e as fases polares  $\beta$  e  $\gamma$ . A cristalização do PVDF depende grandemente das condições de cristalização (GREGORIO, 1994 apud KE, 2011). A cristalinidade pode variar de 45 a 60%, dependendo do método de preparação da amostra e da sua história térmica (COSTA, 2009).

A fase  $\alpha$  não é piezoelétrica, e apresenta-se como a fase mais estável quando o material é resfriado a partir do estado fundido em temperaturas abaixo de  $160^\circ\text{C}$ , sendo mais comumente obtida por técnicas convencionais de extrusão de polímero (GREGORIO, 1994 apud LOPES, 2013). Segundo Gregorio (2008 apud SILVA, 2013) tal fase também pode ser

obtida por solução a altas taxas de evaporação do solvente. A fase  $\beta$  apresenta maior resposta pizoelétrica e é tipicamente obtida por estiramento mecânico de filmes na fase  $\alpha$  em temperaturas abaixo de 70°C (GREGORIO, 1994 apud LOPES, 2013). A obtenção da fase  $\beta$  também pode ser favorecida por processo de eletrofição de soluções poliméricas e por solução a baixas taxas de evaporação do solvente (GREGORIO, 2000). Além disso, segundo Dillion *et al.*, (2006 apud KE 2011), a adição de nanopartículas e a cristalização a partir da solução polimérica podem promover a formação da fase  $\beta$  no PVDF.

A fase  $\gamma$  é uma fase polar, e resulta da cristalização a partir da solução com dimetilfomamida (DMF) ou dimetilacetamida (DMA) ou ainda, a partir do fundido, em temperatura elevada, acima de 160°C e longo período de tempo, acima de 6 horas (Gregório, 2000). Tal fase também é obtida por recozimento em temperaturas próximas à temperatura de fusão (GREGÓRIO *et al.*, 2000).

Cada fase cristalina do PVDF apresenta distâncias interplanares características. Os valores do ângulo de difração ( $2\theta$ ) que estão relacionados à distância interplanar pela lei de Bragg para as fases cristalinas do PVDF estão listados na tabela 3 (MARAND, 1988).

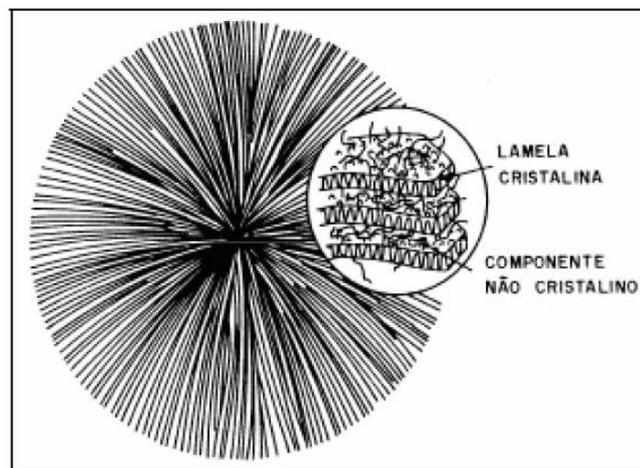
**Tabela 3 - Valores dos ângulos de difração ( $2\theta$ ) característicos de cada fase cristalina do PVDF.**

Fase	Ângulo de difração ( $2\theta$ ) (graus)	Planos Cristalinos (hkl)
$\alpha$	17,8°	(100)
	18,5°	(020)
	Pico intenso em 20,06°	(110)
	26,8°	(021)
$\beta$	Pico intenso em 20,06° e	(110) + (200)
	36,29°	(001)
$\gamma$	18,3°	(020)
	20,4°	(110) + (021)
	26,3°	(022)

Fonte: MARAND, 1988.

O PVDF cristaliza-se em estruturas denominadas esferulitos, a partir da fusão ou solução (LOVINGER, 1982). Essa estrutura é representada na figura 12.

**Figura 12 - Representação de um esferulito, com detalhe para a estrutura lamelar com segmentos das cadeias normais às lamelas.**



Fonte: LOVINGER, 1982.

Ke e colaboradores (2012) investigaram o efeito da adição de MWCNTs na cristalização e morfologia de compósitos com matriz de PVDF. Os resultados mostraram que a adição de MWCNT resulta na formação de esferulitos de tamanho pequeno, uma vez que os nanotubos restringem o crescimento dos cristais do PVDF, principalmente quando estão presentes em maiores concentrações na matriz polimérica. Os MWCNT afetaram o comportamento de cristalização de compósitos de PVDF, influenciando nos processos de nucleação e crescimento de cristais, apresentando função de agente nucleante.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Materiais**

##### **3.1.1 Poli(Fluoreto de Vinilideno) (PVDF)**

O polímero utilizado foi o Poli(Fluoreto de Vinilideno) (PVDF) Kynar 1000HD, adquirido da Arkema Ltda. Segundo o fabricante, apresenta temperatura de fusão de 169°C e densidade 1,77 g/cm<sup>3</sup>.

##### **3.1.2 Nanotubos de carbono (NTC)**

Foram utilizados nanotubos de paredes múltiplas NC7000 adquiridos da Nanocyl S.A sem funcionalização prévia (razão de aspecto ~160).

##### **3.1.3 Solventes**

Para a solubilização do PVDF e dispersão das nanocargas foi utilizado Dimetilformamida (DMF) PA. O não solvente utilizado para precipitação dos nanocompósitos foi o Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) PA.

#### **3.2 Metodologia**

##### **3.2.1 Produção dos nanocompósitos**

##### **3.2.2 Definição das composições de PVDF/MWCNT**

Para definir as composições a serem estudadas nesse trabalho realizou-se inicialmente o cálculo da fração de carga no limite teórico de percolação, ou seja, caso limite onde as cargas estão uniformemente dispersas e distribuídas ao longo da matriz. Essa análise é necessária para a produção de nanocompósitos condutores, uma vez que resulta em um valor

estimado da porcentagem mínima de nanocarga que deve ser adicionada à matriz polimérica para haja condução de energia elétrica. Tal valor foi estimado com o auxílio da equação (3), considerando o L/D para os MWCNT igual a 160. O valor obtido foi uma fração volumétrica  $\phi_c = 0,0031$  vol.

A partir do valor teórico e também com base em resultados da literatura (SILVA, 2013) foram definidas as concentrações a serem trabalhadas nesse estudo. As composições estudadas são mostradas na tabela 4, com a quantidade de MWCNT calculada em volume (%v) e também em massa (%m) respectivamente. Os cálculos foram realizados levando em consideração a densidade da matriz de PVDF e dos MWCNTs.

**Tabela 4 - Composições estudadas, com a quantidade de carga calculada em %vol e o equivalente em m%.**

<b>Amostra</b>	<b>Teor de MWCNT (%v)</b>	<b>*Quantidade de Carga (m)%</b>
PVDF/MWCNT <sub>(0,31)</sub>	0,3100	0,3135
PVDF/MWCNT <sub>(0,4)</sub>	0,4000	0,4045
PVDF/MWCNT <sub>(0,6)</sub>	0,6000	0,6067
PVDF/MWCNT <sub>(0,8)</sub>	0,8000	0,8089
PVDF/MWCNT <sub>(1,0)</sub>	1,0000	1,0111

Fonte: Próprio autor.

\* Nessa tabela os valores referentes à quantidade de carga foram expressos com quatro casas de precisão apenas para mostrar que não há diferença significativa entre a fração mássica e a volumétrica.

### 3.2.3 Obtenção dos nanocompósitos pelo métodos de solubilização e precipitação

Nanocompósitos de PVDF contendo diferentes concentrações de MWCNT foram produzidos pelo método solubilização e posterior precipitação. Para cada concentração desejada de MWCNT, partindo-se da concentração zero, ou seja, do polímero puro, foi feito a dissolução do PVDF em DMF a 80°C, durante 30 minutos, sob agitação magnética, resultando em soluções com concentração de 0,2g/ml. Esta etapa é mostrada na figura 13.

**Figura 13 - Solução de PVDF/DMF em agitação magnética.**



Fonte: Próprio autor.

Simultaneamente, os nanotubos de carbono foram dispersos em DMF à temperatura ambiente, com auxílio de um ultrassom de banho (potência de 160W), durante 40 minutos. Foram obtidas suspensões com concentração de 0,0003g/ml. A figura 14 mostra o ultrassom de banho utilizado.

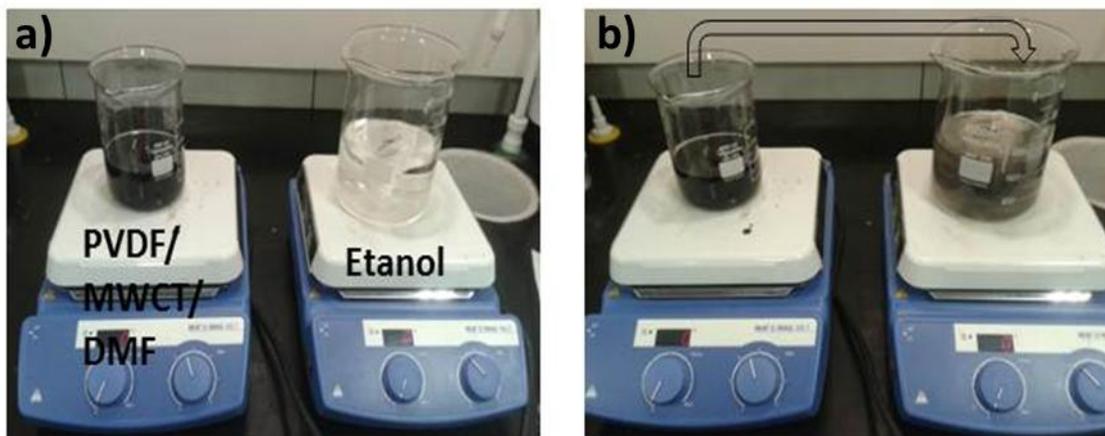
**Figura 14 - Dispersão de MWCNT/DMF em ultrason de banho.**



Fonte: Próprio autor.

Em seguida, a suspensão de MWCNT/DMF foi adicionada à solução de PVDF/DMF, e para obter uma mistura homogênea, utilizou-se o agitador magnético durante 5 minutos. A mistura resultante foi gotejada no não solvente (etanol) com o auxílio de uma seringa. O volume de etanol utilizado foi duas vezes maior que o volume da solução PVDF/MWCNT/DMF. O gotejamento foi realizado lentamente, para garantir a precipitação de uma gota por vez. Este processo é mostrado na figura 15 a seguir.

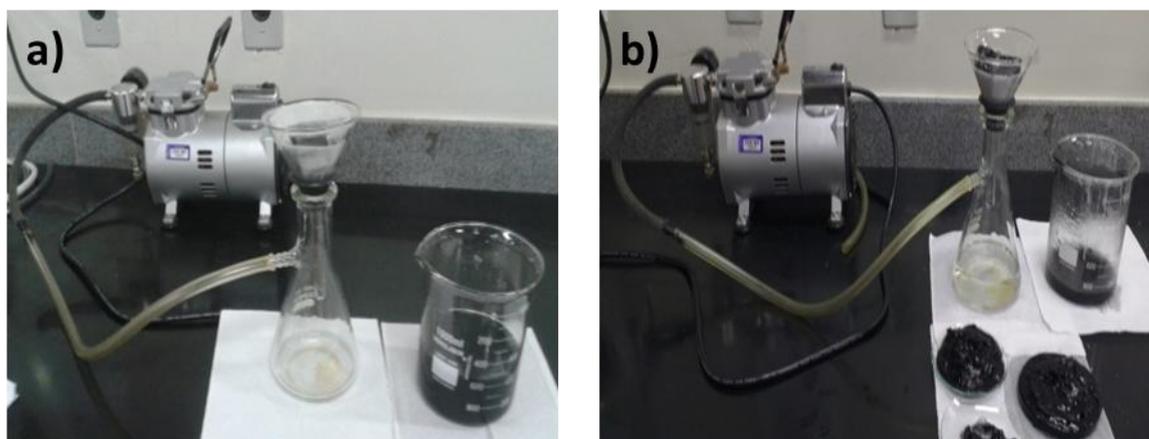
**Figura 15 - (a) Mistura de PVDF/MWCNT/DMF e etanol antes do gotejamento (b) Misturas durante o gotejamento.**



Fonte: Próprio autor.

À medida que a mistura foi sendo gotejada no etanol, ocorreu a precipitação das gotas, (polímero/MWCNT). Após a precipitação, a mistura obtida foi filtrada, com auxílio de uma bomba à vácuo, conforme é mostrado na Figura 16.

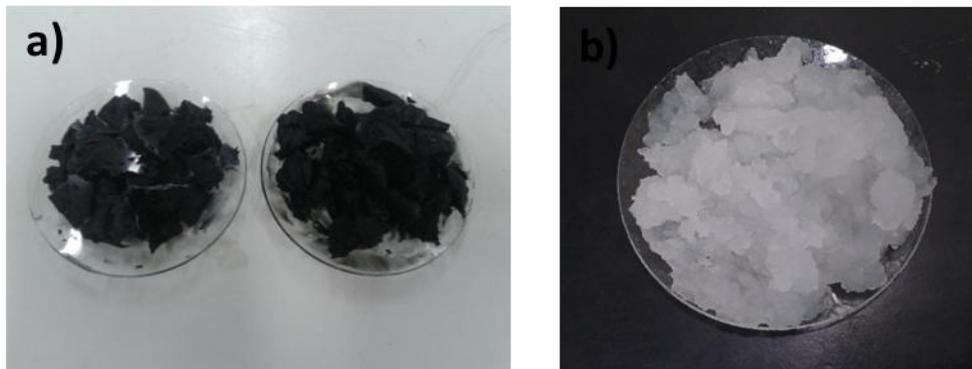
**Figura 16 - Sistema de filtração utilizado para a filtragem da mistura (a) Início da filtragem e (b) Final da filtragem.**



Fonte: Próprio autor.

Na sequência, o material obtido foi secado em capela de exaustão por 24 horas a temperatura ambiente e posteriormente em uma estufa de circulação de ar, por 24 horas a 65°C, para retirada do excesso de solvente. O material resultante da secagem é mostrado na figura 17.

**Figura 17 - Material após secagem na capela de exaustão (a) PVDF/MWCNT (b) PVDF puro.**

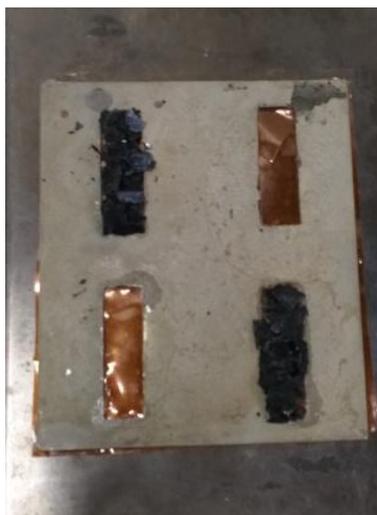


Fonte: Próprio autor.

### 3.2.4 Prensagem

As massas de nanocompósito obtidas após secagem foram prensadas a uma temperatura de 190°C e pressão de 32,5MPa durante 10 minutos. O molde utilizado possui quatro cavidades retangulares, cada uma com um volume de 2,25cm<sup>3</sup>. O molde é mostrado na figura 18 abaixo.

**Figura 18 - Molde utilizado na prensagem.**



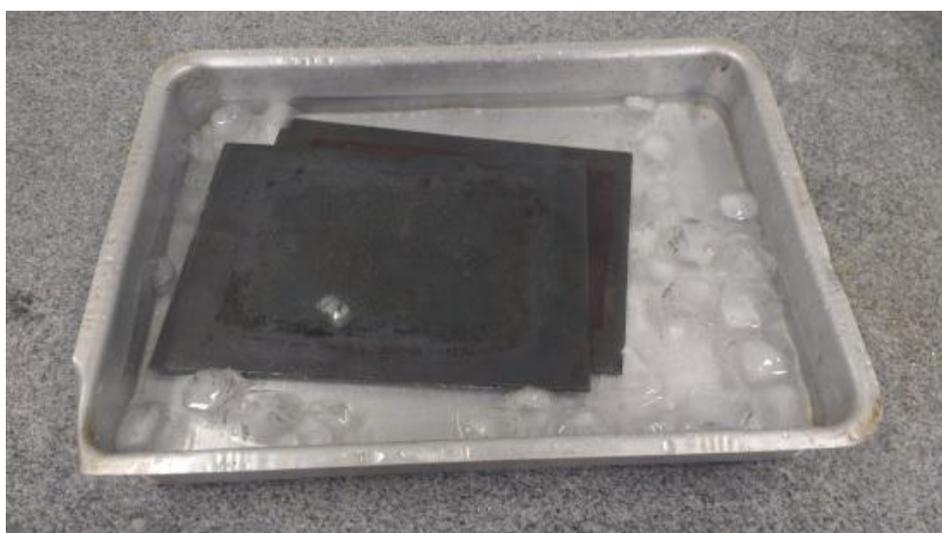
Fonte: Próprio autor.

Após a retirada da pressão, as amostras foram submetidas a diferentes condições de resfriamento a fim de se obter diferentes graus de cristalinidade. Sendo assim, metade das

amostras foram resfriadas na prensa: após a prensa ser desligada as amostras foram resfriadas nela, porém sem aplicação de pressão durante 30 minutos, e finalização do resfriamento se deu a temperatura ambiente.

Amostras com a mesma composição das anteriores também foram prensadas, nas mesmas condições, 190°C e pressão de 32,5 MPa durante 10 minutos. Contudo, após o desligamento da prensa, e retirada da pressão essas amostras foram dispostos em um recipiente contendo água e gelo, a fim de obter um resfriamento extremamente rápido, na tentativa de evitar ou diminuir a cristalinidade das amostras. O procedimento de resfriamento rápido é mostrado na Figura 19.

**Figura 19 - Amostra resfriada em água e gelo logo depois de retirada da prensa.**



Fonte: Próprio autor

No total foram obtidas 12 amostras, com concentração de MWCNT variando entre 0 e 1% v. As amostras obtidas a partir do resfriamento na prensa e as obtidas com resfriamento brusco, na bandeja com gelo e água, foram identificadas com as respectivas legendas:

- i) PVDF PURO<sub>RESF.RAPIDAMENTE</sub> e PVDF/MWCNT<sub>(X)RESF.RAPIDAMENTE</sub>;
- ii) PVDF PURO<sub>RESF.LENTAMENTE</sub> e PVDF/MWCNT<sub>(X)RESF.LENTAMENTE</sub>;

Em que X representa a porcentagem em massa de MWCNT adicionada à matriz de PVDF.

Os corpos de prova obtidos são mostrados na figura 20.

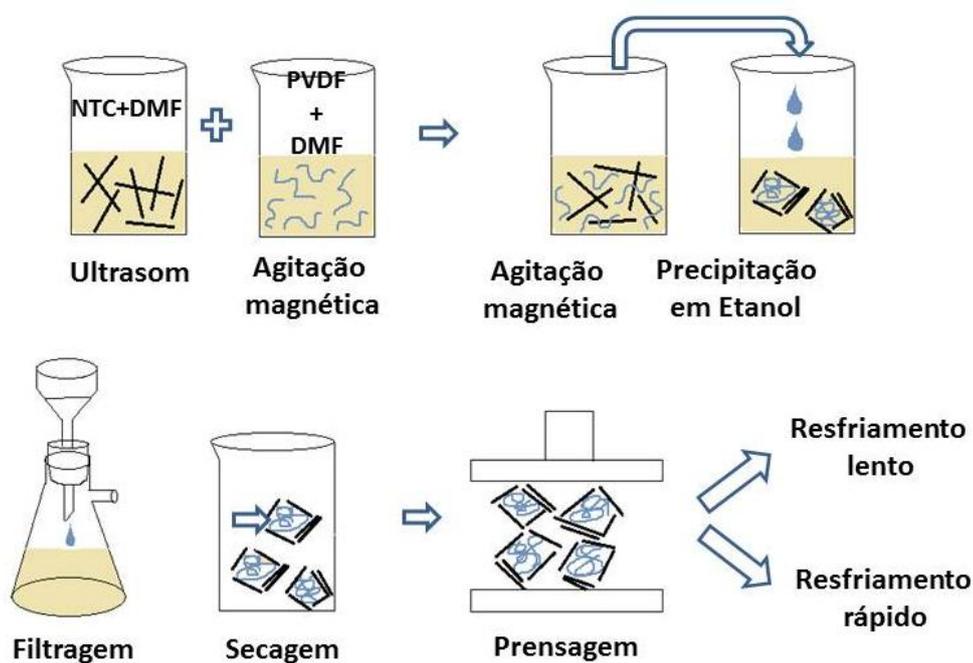
**Figura 20 - Corpos de prova obtidos após prensagem. Na esquerda tem-se PVDF/MWCNT e na direita PVDF puro.**



Fonte: Próprio autor.

A Figura 21 a seguir apresenta um esquema representativo da metodologia utilizada para obtenção dos nanocompósitos PVDF/MWCNT nesse estudo.

**Figura 21 - Esquema representativo da metodologia utilizada para obtenção dos nanocompósitos condutores.**



Fonte: Próprio autor.

### 3.3 Caracterização

#### 3.3.1 Caracterização Térmica

O comportamento térmico e a cristalinidade dos nanocompósitos foram avaliados mediante ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), utilizando o equipamento DSC-60 da marca Shimadzu. As amostras para análise foram retiradas a partir das placas moldadas por compressão. As massas das amostras foram medidas em uma balança de precisão tipo BEL, e variou entre 7 e 9 mg. O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio com fluxo do gás de 50 ml/min e velocidade de 10°C/min. A amostra foi aquecida de 30°C até 250°C, em seguida foi realizado o resfriamento até 30°C.

A cristalinidade das amostras foi obtida a partir da equação 4 a seguir (SILVA, 2013):

$$\%C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_o \times (1-w)} \times 100\% \quad (4)$$

Onde:

$\Delta H_f$  = Entalpia de fusão (área do pico de fusão);

$\Delta H_o$  = entalpia de fusão para uma amostra 100% cristalina;

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

A entalpia de fusão que foi utilizada para determinar a fração cristalina do material foi de 103,4J/g (NAKAGAWA, 1973 apud SILVA, 2013). Os valores de  $T_m$  e  $\Delta H_f$  foram obtidos com auxílio do software TA-60.

#### 3.3.2 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural, para determinação da fase cristalina do PVDF foi realizada por meio da técnica de Difração de Raios-X (DRX). O ensaio foi realizado no equipamento XRD-7000 da marca Shimadzu, utilizando feixe de energia de Cu, tensão de 40KV, corrente de 30mA, faixa de varredura ( $2\theta$ ) de 10° a 100° e velocidade de varredura 2°/min. Para a

identificação dos picos de difração foi utilizado o software OriginPro 8, consultando os valores de  $2\theta$  da literatura (MARAND, 1988).

### 3.3.3 Caracterização Morfológica

A morfologia dos nanocompósitos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura da Shimadzu, modelo SSX-550.

As amostras analisadas foram extraídas das placas moldadas por compressão e em seguida crio-fraturadas em nitrogênio líquido. As superfícies de fratura criogênica foram recobertas com uma fina camada de ouro para a análise. As imagens foram obtidas com voltagem de aceleração de 20kV.

### 3.3.4 Espectroscopia elétrica

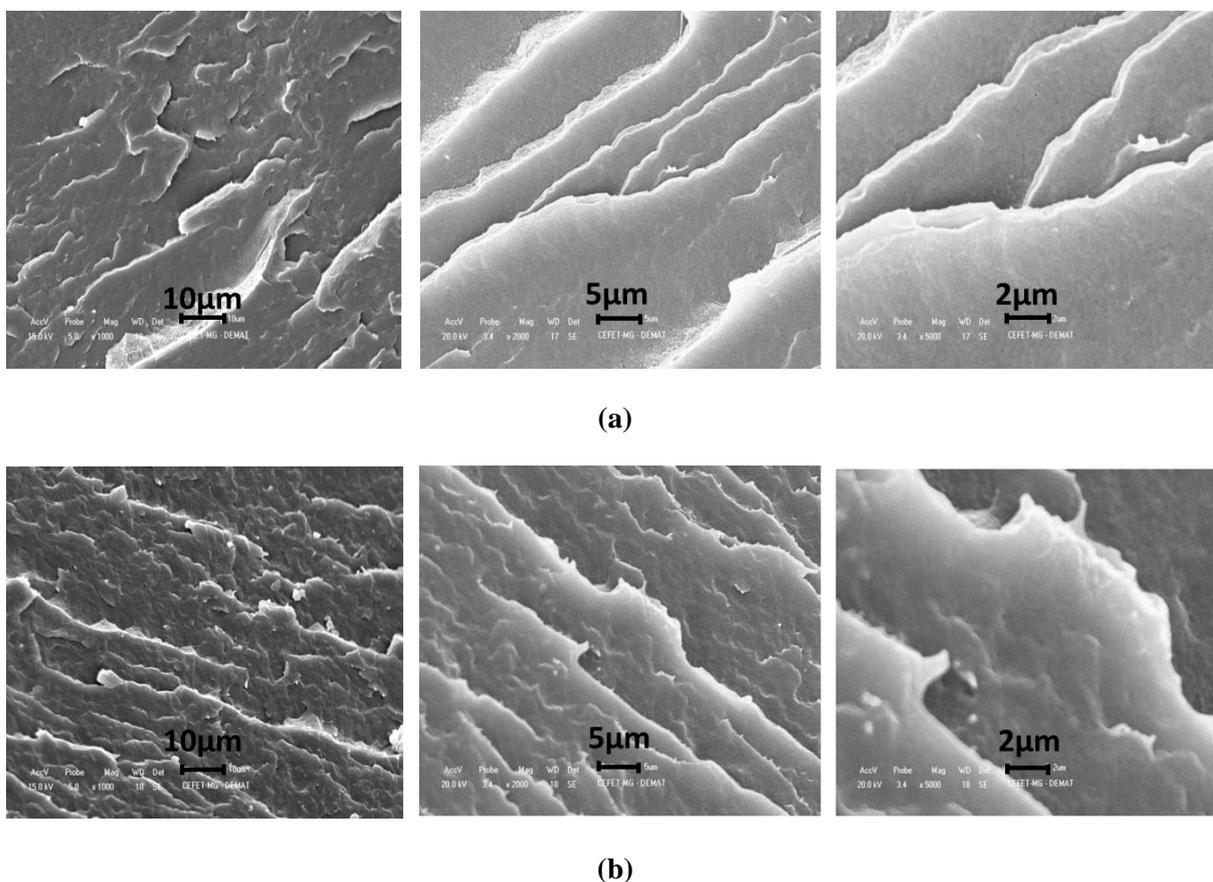
A caracterização dielétrica das amostras foi realizada por meio do ensaio de espectroscopia elétrica, utilizando um analisador de impedância Solartron-1260. As componentes real e imaginária da permissividade elétrica ( $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ ), o fator de dissipação ( $\tan\delta$ ), e a condutividade elétrica AC ( $\sigma_{AC}$ ), em função da frequência, foram determinados para a faixa de frequências entre 1 e  $10^7$  Hz. Para esta análise, as faces das amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro, a fim de obter os eletrodos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização da Morfologia

As microfotografias obtidas por MEV para os nanocompósitos produzidos nesse trabalho são apresentadas nas Figuras 22 e 23. As microfotografias mostradas na Figura 22, (a) e (b), foram obtidas para as amostras de PVDF puro, com resfriamento lento e rápido, respectivamente.

**Figura 22 - Imagens obtidas no MEV (a) PVDF puro resfriado lentamente (b) PVDF puro resfriado rapidamente.**

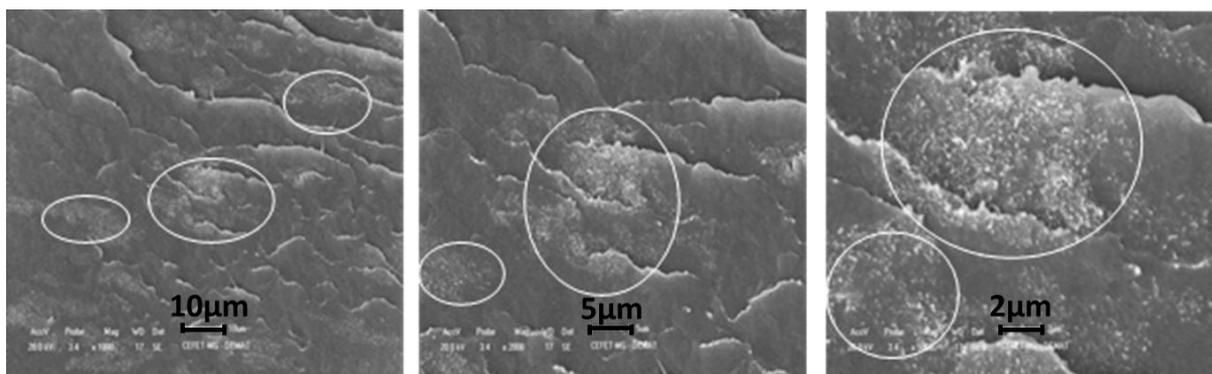


Fonte: Próprio autor.

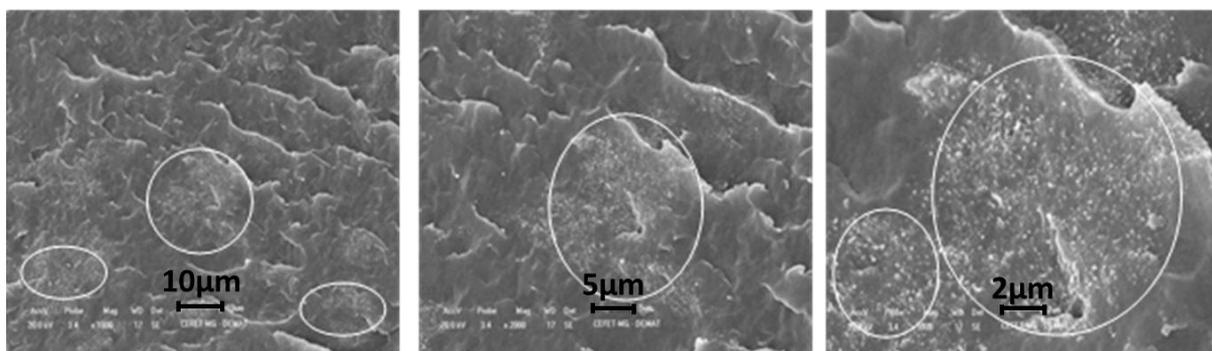
As imagens obtidas no MEV para as amostras de PVDF puro, resfriada nas duas condições, indicam a presença de uma superfície mais rugosa para a amostra resfriada rapidamente, o que pode estar associado ao mecanismo de fratura realizado nas amostras. As

microfotografias obtidas para os nanocompósitos, para as concentrações de MWCNT de 0,6 e 1,0%v, nas duas condições de resfriamento são apresentadas nas Figura 23 (a) a (d).

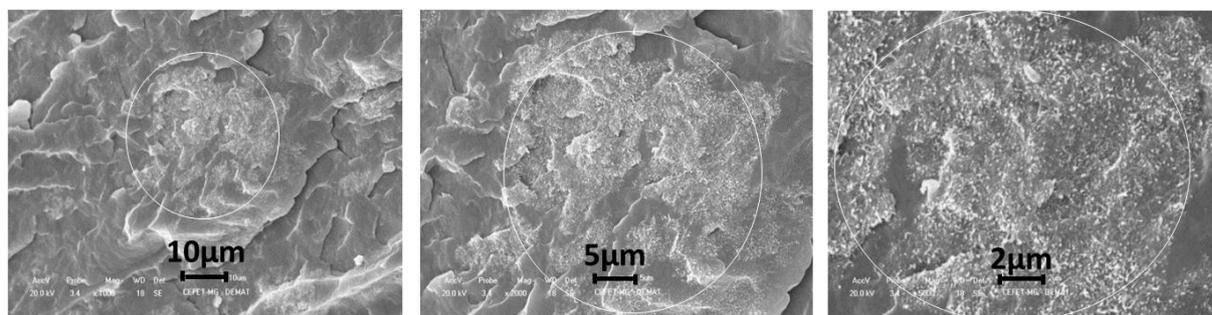
**Figura 23 - Imagens obtidas no MEV (a) PVDF/MWCNT(0,6) resfriado lentamente (b) PVDF/MWCNT(0,6) resfriado rapidamente (c) PVDF/MWCNT(1,0) resfriado lentamente e (d) PVDF/MWCNT(1,0) resfriado rapidamente.**



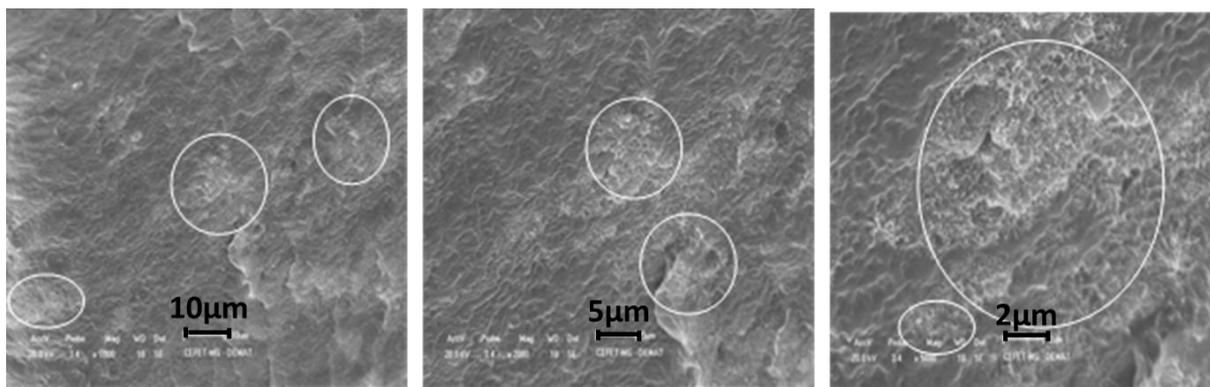
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Próprio autor.

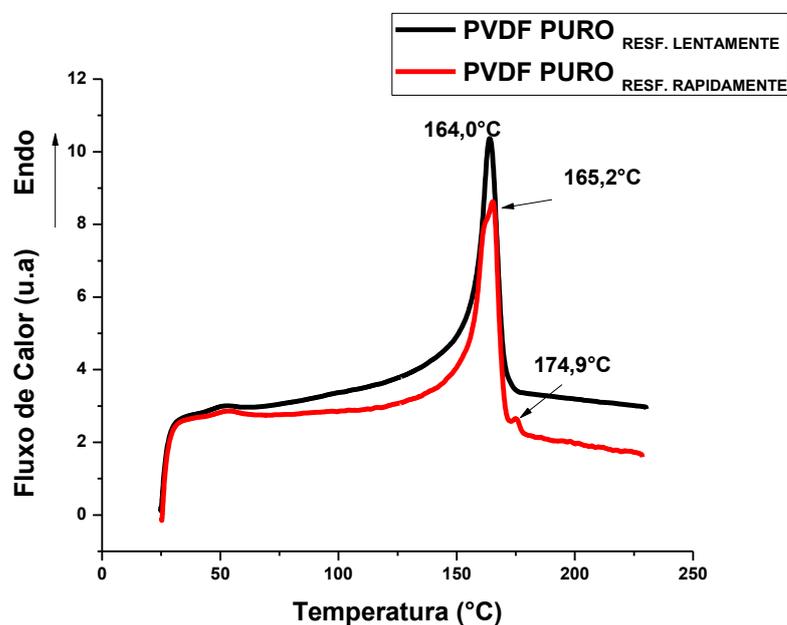
As microfotografias das Figuras 23, (a) a (d), mostram para os dois sistemas, resfriamento rápido e lento, a formação de aglomerados de nanotubos, sendo que esses aglomerados tornam-se maiores a medida que a fração de MWCNT no compósito aumenta. Os aglomerados são indicados pelos círculos brancos. Segundo Potschke (2003 apud KE, 2011), os nanotubos tendem a se agregar devido às interações de van der Waals. Através das imagens, nota-se que os nanocompósitos produzidos não alcançaram uma boa distribuição e dispersão na matriz de PVDF. Os nanocompósitos com mesma concentração de MWCNT, porém submetidos à diferentes condições de resfriamento, apresentaram resultados semelhantes.

#### 4.1.1 Análise do comportamento térmico

Os resultados obtidos para a análise do comportamento térmico das amostras de PVDF/MWCNT, com concentrações de MWCNT variando de 0 até 1,0%v, sob resfriamento lento e rápido, são mostradas nas figuras 24 e 25. Os valores da temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), entalpia de fusão ( $H_f$ ) e porcentagem de cristalinidade (%C) das amostras são mostrados na tabela 5.

A figura 24 apresenta a curva DSC para o primeiro aquecimento das amostras de PVDF puro, sob resfriamento lento e rápido.

**Figura 24 - Curvas de DSC durante o aquecimento de PVDF puro resfriados lentamente e rapidamente.**



Fonte: Próprio autor

As curvas DSC resultantes do aquecimento para as amostras de PVDF puro mostram que a amostra resfriada lentamente apresentou um pico bem definido de fusão em 164°C, enquanto a amostra resfriada rapidamente apresentou dois picos, o primeiro em 165,2°C e o segundo em 174,9°C. As temperaturas de fusão localizadas em 164 e 165°C, referem-se à fusão da fase  $\alpha$  do PVDF, conforme foi reportado por Gregório (1993). Em relação à fase do PVDF formada em 174,9°C, pico observado somente para a amostra resfriada rapidamente, há contradições na literatura se tal temperatura se refere à fase  $\alpha$  ou  $\gamma$  do PVDF. Ince-Gunduz e colaboradores (2010) estudaram o comportamento de fusão-cristalização de nanocompósitos de PVDF resfriados bruscamente após prensagem, e reportaram que esferulitos da fase  $\gamma$  apresentam temperatura de fusão em aproximadamente 6 a 7°C acima da temperatura de fusão da fase  $\alpha$ , que ocorre entre 166-168°C. Já Gregório e colaboradores (1993) reportaram que a fase  $\gamma$  do PVDF apresenta pico de fusão em temperaturas superiores a 180°C.

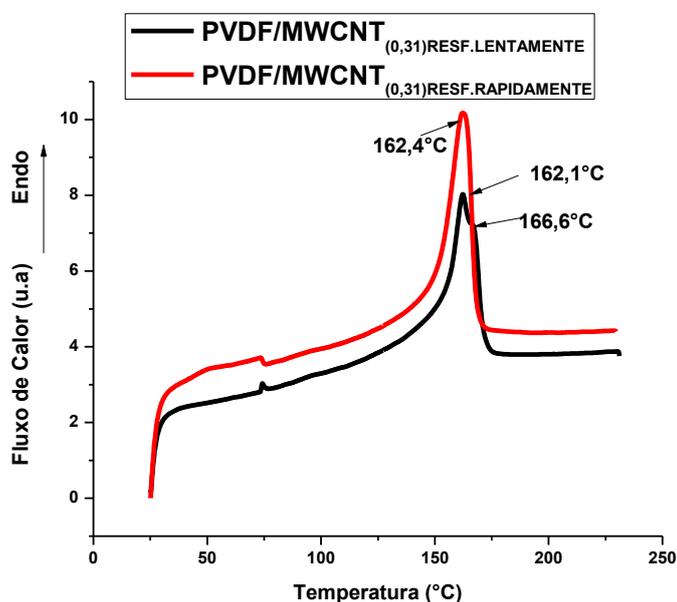
No caso da atribuição do pico em 174,9°C à fase  $\alpha$  do PVDF pode-se atribuir este pico a uma população de cristais mais perfeitos (lamelas maiores), que necessitam de maior quantidade de energia para fundir.

Em relação a cristalinidade das amostras, a amostra resfriada rapidamente apresentou cristalinidade de 50,3% enquanto a amostrada resfriada lentamente alcançou 45,2% de

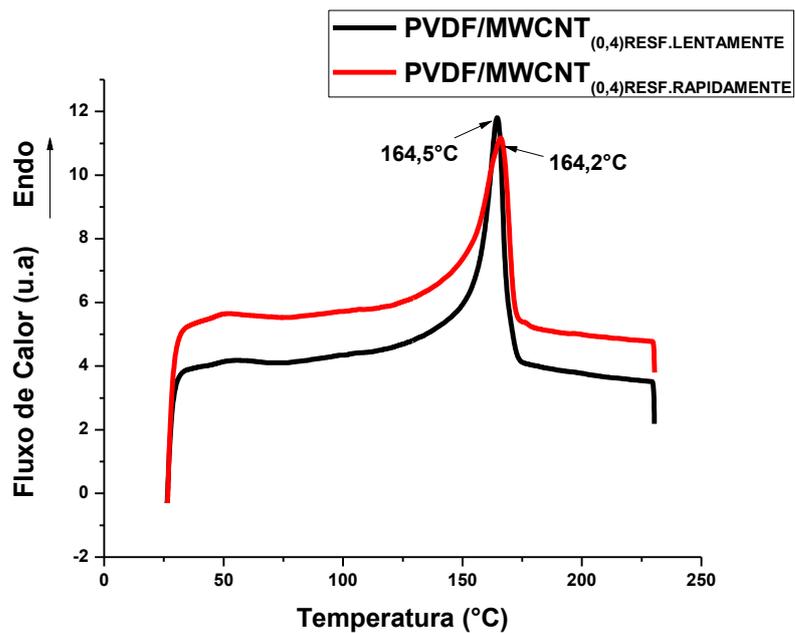
crystalinity; nesse caso a elevada taxa de taxa de resfriamento resultou em uma maior crystalinity do PVDF, resultado oposto ao esperado. Contudo, resultados similares foram reportados por Gregorio e colaboradores (1993). Esses autores mostraram que o resfriamento brusco não é suficiente para inibir a formação da fase  $\alpha$  no PVDF, neste caso, a cristalização deste polímero é controlada pelo processo de nucleação. Portanto, assim como foi reportado por Gregório, a amostra resfriada rapidamente deve ser composta por um número grande de cristais menores (maior nucleação). O maior grau de crystalinity alcançado pela amostra resfriada rapidamente pode ser explicado pela ocorrência de maior taxa de nucleação e menor taxa de crescimento dos cristais em temperaturas próximas à  $T_g$ , o que implica em maior quantidade de cristais, porém com morfologia menor.

As figuras 25 (a) a (e) apresenta as curvas DSC para o aquecimento dos nanocompósitos, sob resfriamento lento e rápido.

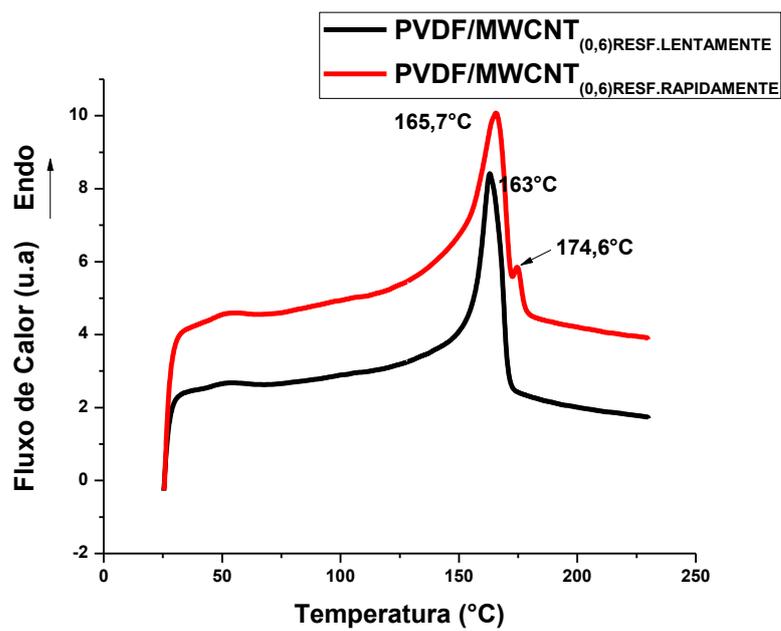
**Figura 25 - Curvas de DSC durante o aquecimento de PVDF/MWCNT resfriados lentamente e rapidamente com concentração de MWCNT de (a) 0,3%v (b) 0,4%v (c) 0,6%v (d) 0,8%v (e) 1,0%v.**



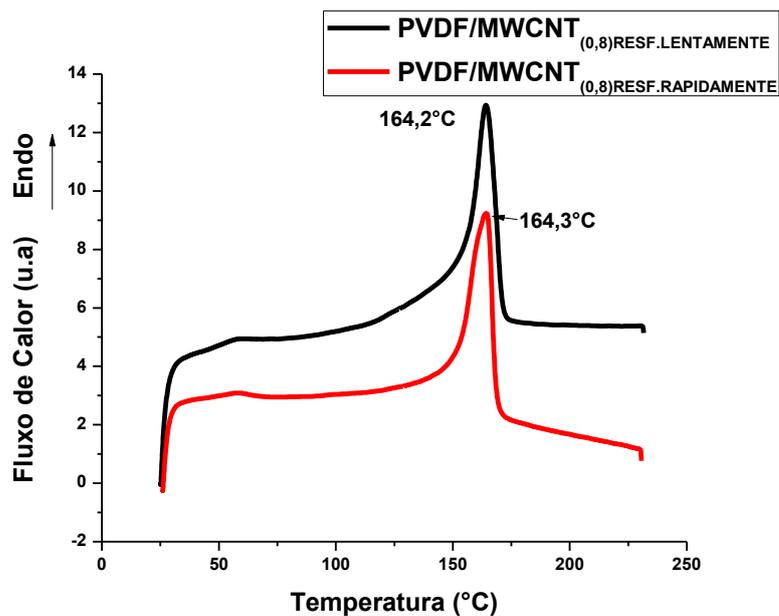
(a)



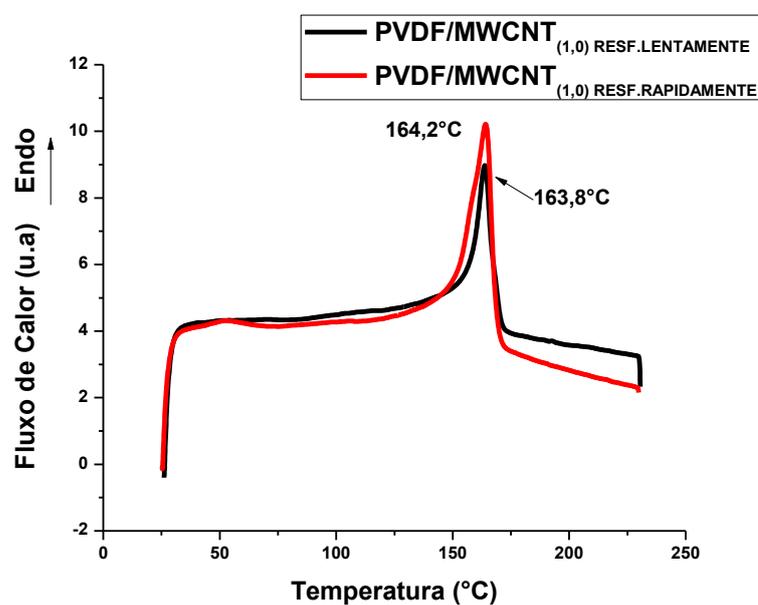
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: Próprio autor

Para todos os nanocompósitos estudados, durante o resfriamento lento, com exceção da amostra com 0,31(vol)%, foi observado apenas um pico de fusão próximo a 164°C, mesmo valor obtido para o PVDF puro resfriado nessa mesma condição, mostrando que a adição de MWCNT, dentro dos limites testados, não altera o valor da temperatura de fusão do PVDF. O

nanocompósito com 0,31%v apresentou dois picos de fusão, o primeiro em 162,1° e o segundo em 166,6°. Como a diferença entre estas temperaturas de fusão é de apenas de 4°C, e as outras fases cristalinas do PVDF são relatadas em temperaturas mais elevadas que as da fase  $\alpha$ , a presença de dois picos de fusão pode ser atribuída à formação de cristais da fase  $\alpha$  com diferentes espessuras de lamela. Essa diferença deve estar associada a dificuldade no controle da taxa de resfriamento. Por outro lado, o grau de cristalinidade das amostras sofreu uma grande variação com a adição dos MWCNT, foi aumentada de 45% (PVDF puro) para 50, 57, 58, 57 e 50%, para as amostras com 0,31, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0%v de MWCNT, respectivamente. Esses resultados mostram que os MWCNT atuaram como agente nucleante heterogêneo para a matriz de PVDF. O efeito nucleante do nanotubo de carbono no PVDF foi reportado anteriormente por Ke e colaboradores (2011), os quais demonstraram que nanocompósitos PVDF/MWCNT apresentam maior cristalinidade à medida que a quantidade de MWCNT na matriz é aumentada. Os resultados mostram ainda que para concentrações maiores de MWCNT (0,8 e 1,0%v) a cristalinidade das amostras é levemente reduzida, provavelmente devido à presença de aglomerados.

Para todos os nanocompósitos estudados, durante o resfriamento rápido, as amostras com concentrações de 0,31, 0,4, 0,8 e 1,0%v apresentaram um pico bem definido de fusão, próximos à 164°C. A amostra com 0,6%v de MWCNT apresentou pico duplo de fusão, comportamento semelhante ao observado para o PVDF puro resfriado na mesma condição. A amostra com 0,6%v de MWCNT apresentou  $T_{m1}=165,7^{\circ}\text{C}$  e  $T_{m2}=174,6^{\circ}\text{C}$ , em que a segunda temperatura de fusão se refere provavelmente à fusão da fase  $\alpha$  ou  $\gamma$  do PVDF, conforme foi discutido anteriormente para o polímero puro. Em relação ao grau de cristalinidade alcançado pelos nanocompósitos, ocorre um aumento de cristalinidade com o aumento da concentração de nanotubo de carbono, porém tal aumento ocorre até uma concentração limite e em seguida diminui. Partindo-se do polímero puro, com 50% de cristalinidade, tem-se um aumento para 52, 53 e 56%, para as amostras com 0,31, 0,4 e 0,6(vol)% de MWCNT, respectivamente. A partir da concentração de 0,8 tem-se uma diminuição da cristalinidade, o que pode estar associado à aglomeração das nanocargas devido à maior concentração das mesmas. Tal comportamento é semelhante ao observado para os nanocompósitos resfriados lentamente. Não foi observado grandes diferenças nas porcentagens de cristalinidade das amostras submetidas a resfriamento lento e rápido, contudo, o formato das curvas e a presença de um segundo pico de fusão em algumas das amostras resfriadas rapidamente indica que as morfologias dos esferulitos formados deve ser distintas, podendo variar em formato e tamanho. Maiores investigações são necessárias para chegar a uma conclusão.

A Tabela 5 apresenta e resume os principais parâmetros relacionados ao comportamento térmico obtidos na análise de DSC.

**Tabela 5 - Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e grau de cristalinidade do PVDF puro e dos nanocompósitos de PVDF/MWCNT.**

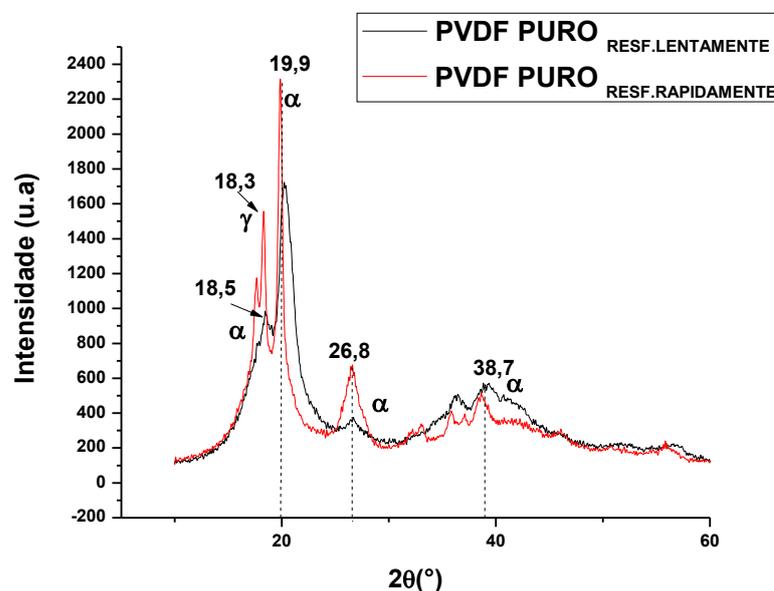
Amostra	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	%C
PVDF PURO RESF.LENTAMENTE	164,0	–	137,9	46,8	45,2
PVDF PURO RESF.RAPIDAMENTE	166,2	174,9	138,6	52,0	50,3
PVDF/MWCNT <sub>(0,31)</sub> RESF.LENTAMENTE	162,1	166,6	137,8	55,4	50,0
PVDF/MWCNT <sub>(0,31)</sub> RESF.RAPIDAMENTE	162,4	–	137,8	57,9	52,5
PVDF/MWCNT <sub>(0,4)</sub> RESF.LENTAMENTE	164,5	–	137,8	58,7	57,0
PVDF/MWCNT <sub>(0,4)</sub> RESF.RAPIDAMENTE	164,2	–	138,2	54,8	53,2
PVDF/MWCNT <sub>(0,6)</sub> RESF.LENTAMENTE	163,0	–	138,4	59,7	58,1
PVDF/MWCNT <sub>(0,6)</sub> RESF.RAPIDAMENTE	165,7	174,6	138,8	57,8	56,3
PVDF/MWCNT <sub>(0,8)</sub> RESF.LENTAMENTE	164,2	–	139,0	59,1	57,6
PVDF/MWCNT <sub>(0,8)</sub> RESF.RAPIDAMENTE	164,3	–	138,1	54,6	53,2
PVDF/MWCNT <sub>(1,0)</sub> RESF.LENTAMENTE	163,8	–	138,9	51,6	50,4
PVDF/MWCNT <sub>(1,0)</sub> RESF.RAPIDAMENTE	164,2	–	139,9	49,0	47,8

Fonte: Próprio autor.

#### 4.1.2 Caracterização estrutural

A Figura 26 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras de PVDF puro, sob resfriamento rápido e lento.

**Figura 26 - Difratograma de raios-X das amostras de PVDF puro resfriados lentamente e rapidamente.**

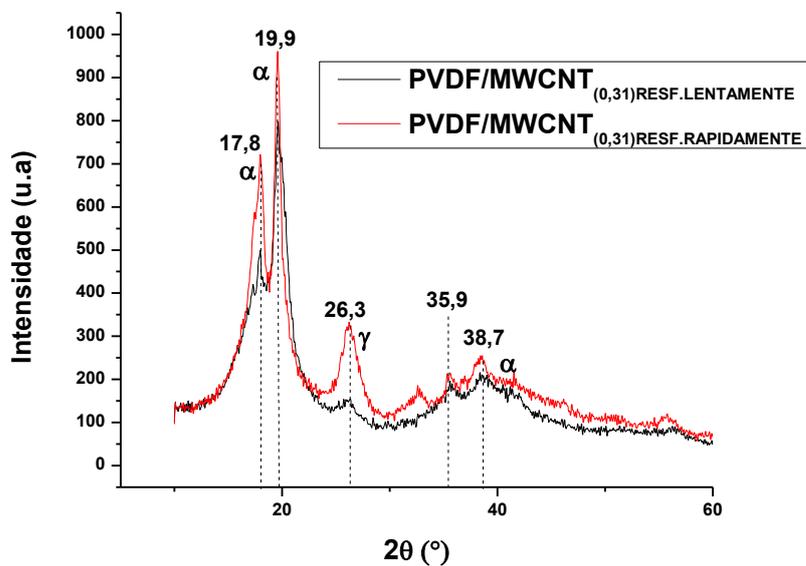


Fonte: Próprio autor

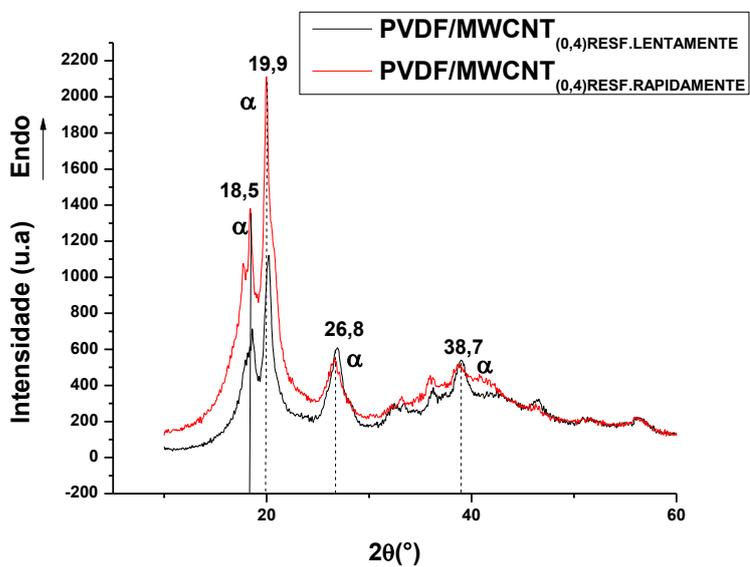
De acordo com o difratograma de raios-X, a amostra resfriada rapidamente apresentou maiores reflexões, provavelmente devido a maior cristalinidade obtida pela mesma, de 50,3% enquanto a amostrada resfriada lentamente alcançou 45,2%. Ambas as amostras apresentaram picos de difração em  $2\theta = 19,9^\circ$ ,  $26,8^\circ$  e  $38,7^\circ$ , picos característicos da fase  $\alpha$  do PVDF. A amostra resfriada rapidamente apresentou também um pico em  $2\theta = 18,3^\circ$ , característico da fase  $\gamma$  do PVDF. Esse resultado indica que a endoterma de fusão observada em  $174,9^\circ\text{C}$ , na análise de DSC, pode ser atribuída fase  $\gamma$  do PVDF. As fases obtidas em ambas as amostras, fases  $\alpha$  e  $\gamma$ , são fases não ferroelétricas.

A Figura 27 apresenta os difratogramas de Raios X obtidos para os nanocompósitos com concentrações de MWCNT variando de 0 até 1,0 (vol)%, sob resfriamento rápido e lento.

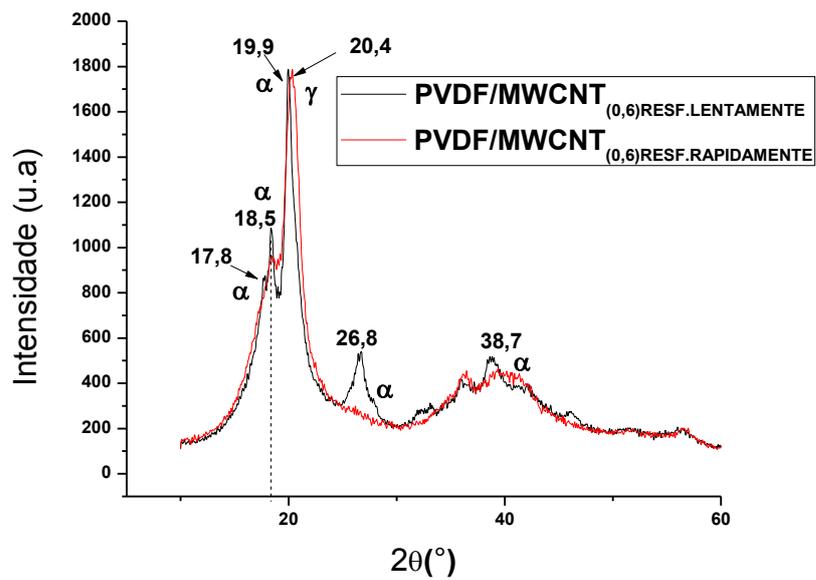
Figura 27 - Difratoograma de raios-X das amostras de PVDF/MWCNT resfriados lentamente e rapidamente com concentração de MWCNT de (a) 0,31%v (b) 0,4%v (c) 0,6%v (d) 0,8%v (e) 1,0%v.



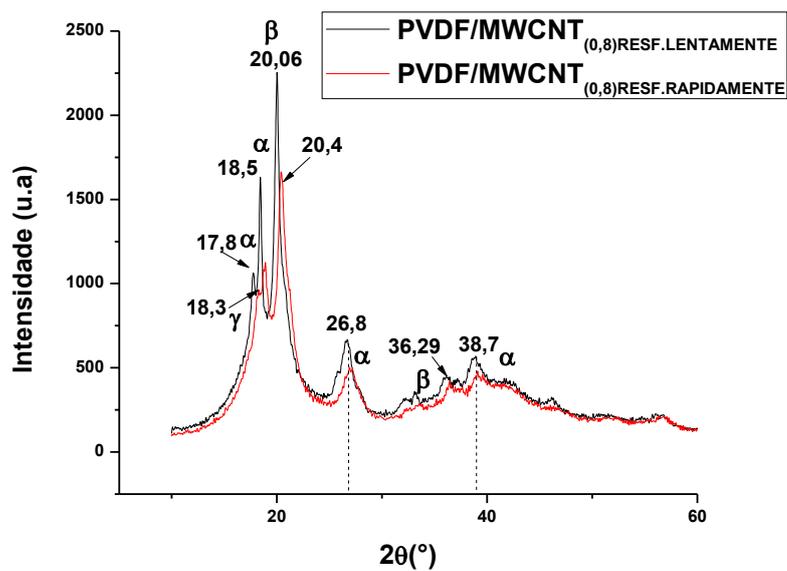
(a)



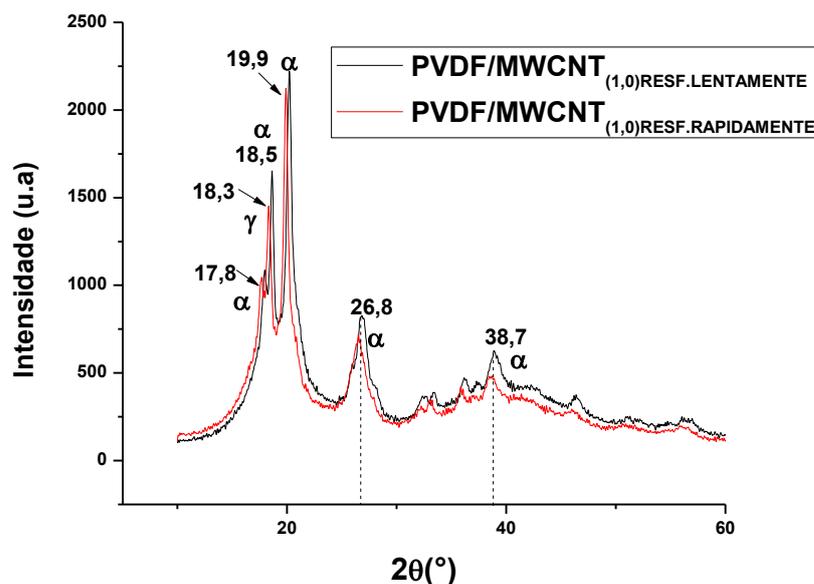
(b)

$\alpha$ 

(c)



(d)



(e)

Fonte: Próprio autor.

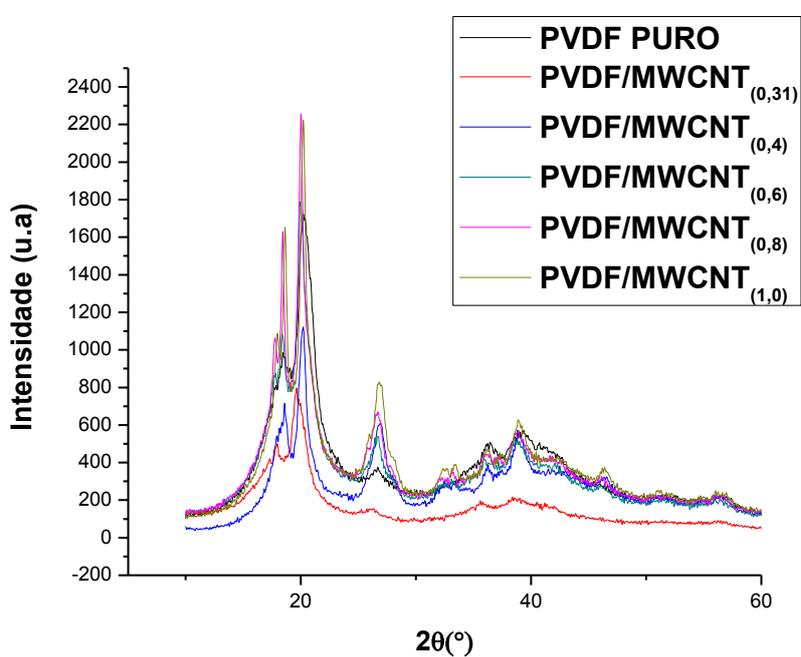
Para todos os nanocompósitos estudados, durante o resfriamento lento, todas as amostras apresentaram deflexões características da fase  $\alpha$  do PVDF, localizados em  $2\theta = 17,8^\circ, 18,5^\circ, 19,9^\circ, 20,06^\circ, 26,8^\circ$  e  $38,7^\circ$ , ou seja, o mesmo resultado estrutural observado para o PVDF puro resfriado nessa mesma condição.

Para todos os nanocompósitos estudados, durante o resfriamento rápido, também se obteve picos de difração localizados em  $2\theta = 17,8^\circ, 18,5^\circ, 19,9^\circ, 20,06^\circ, 26,8^\circ$  e  $38,7^\circ$ , que são característicos da fase  $\alpha$  do PVDF. Porém, as amostras com 0,31, 0,6, 0,8 e 1,0%v de MWCNT apresentaram picos de difração em  $2\theta = 18,3^\circ, 20,4^\circ$  e  $26,3^\circ$ , que são picos característicos da fase  $\gamma$  do PVDF. Tal resultado também foi observado para o PVDF puro resfriado rapidamente. A amostra com concentração de 0,8%v de MWCNT foi a única que apresentou picos de difração em  $2\theta = 20,06^\circ$  e  $36,29^\circ$ , esses picos são característicos da fase  $\beta$  do PVDF, que é a fase ferroelétrica. Neste caso, provavelmente a adição de nanopartículas promoveu a formação da fase  $\beta$  no PVDF, conforme reportado anteriormente por Dillion *et al.*, 2006 apud Ke 2009. Em relação à intensidade dos picos, as amostras com 0,31 e 0,4%v de MWCNT, resfriadas rapidamente, apresentaram picos de difração maiores comparadas às amostras resfriadas lentamente, o provavelmente indica um maior grau de cristalinidade das mesmas. Já nos nanocompósitos com concentração de 0,6, 0,8 e 1,0%v de nanocargas, as

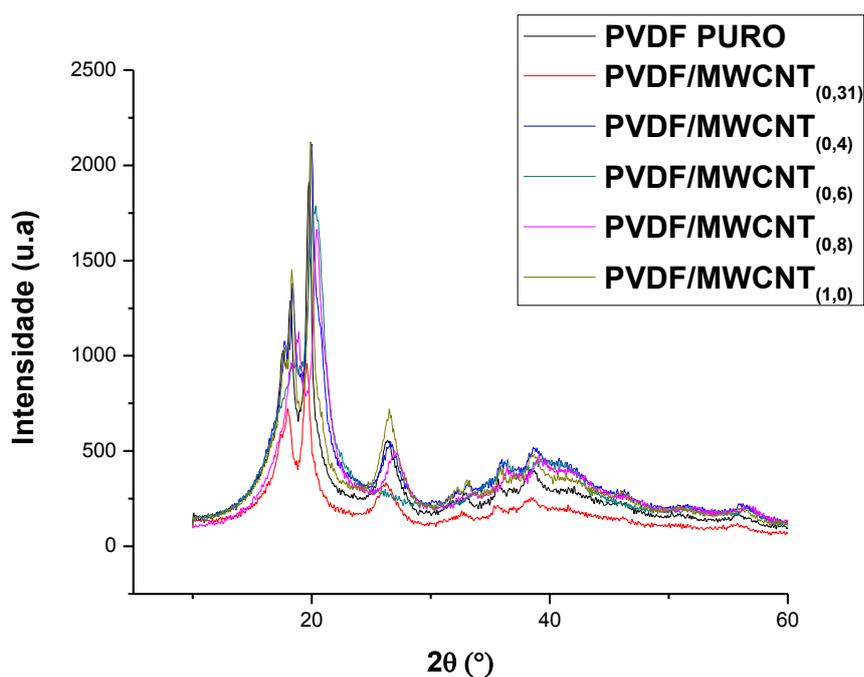
amostras submetidas à resfriamento lento apresentaram picos de difração maiores no DRX, possivelmente devido a maior cristalinidade alcançada por elas.

A Figura 28 apresenta uma comparação entre todas as amostras resfriadas lentamente e rapidamente.

**Figura 28 - Difratoograma de raios-X das amostras de PVDF/MWCNT com concentração de MWCNT variando de 0 a 1,0%v (a) resfriados lentamente (b) resfriados rapidamente.**



(a)



(b)

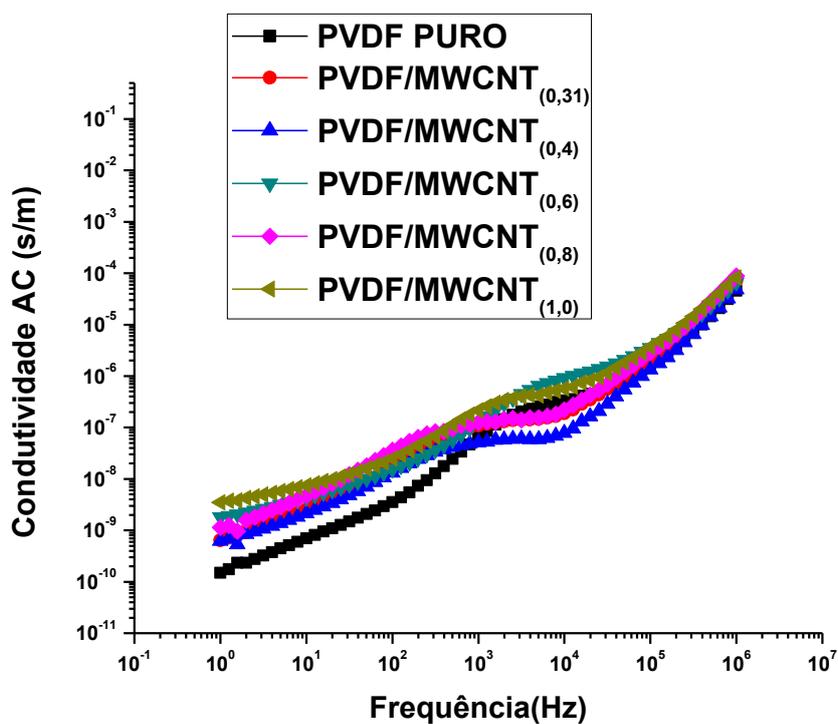
Fonte: Próprio autor.

Analisando-se o difratograma de raios-x de das amostras resfriadas lentamente e rapidamente, em conjunto, é possível observar, de forma geral, o aumento da intensidade das deflexões à medida que a concentração de MWCNT aumenta. Em ambos os gráficos mostrados, era esperado que a amostra de PVDF puro apresentasse picos de menor intensidade comparados às demais amostras, o que não ocorreu. Tal resultado provavelmente se deve à presença do halo oriundo da fração amorfa do PVDF, que no difratograma, está sob os picos cristalinos. Para se determinar a fração cristalina de um material polimérico através do DRX é necessário realizar a deconvolução dos picos, descontando-se o halo amorfo da amostra. Uma vez que os resultados do DSC mostraram que as amostras de PVDF puro obtiveram um menor grau de cristalinidade em relação aos demais nanocompósitos, é provável que o PVDF puro possua maior halo amorfo sob os picos cristalinos e menor área referente aos picos cristalinos. Os difratogramas de raios-X corroboram com os resultados obtidos por DSC, mostrando que os nanotubos de carbono atuaram como agentes nucleantes heterogêneos para o PVDF.

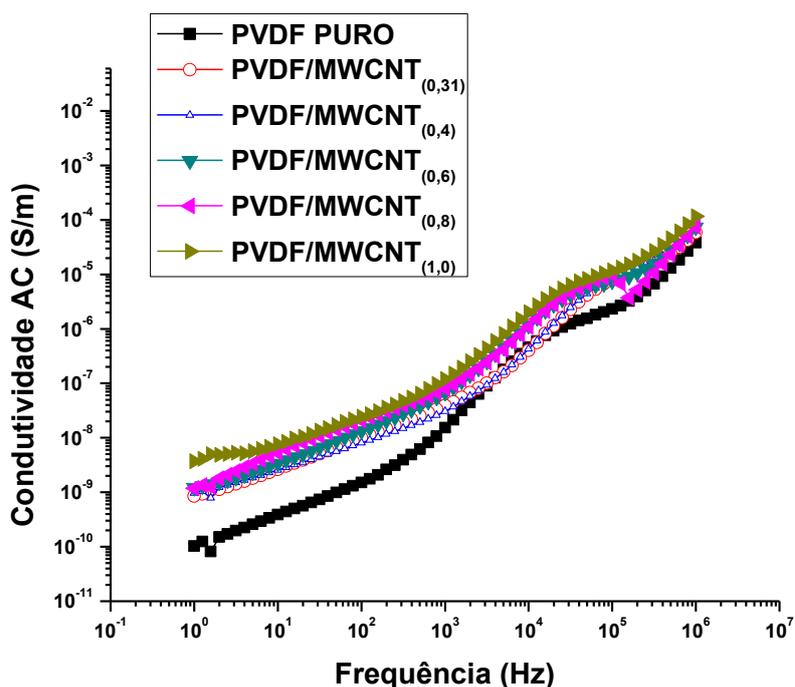
### 4.1.3 Caracterização das propriedades elétricas

Os resultados obtidos a partir da caracterização por espectroscopia elétrica são apresentados nessa seção por meio da condutividade AC, permissividade elétrica ( $\epsilon'$ ) e o fator de dissipação ( $\tan \delta$ ) em função da frequência. A Figura 29 mostra os resultados de condutividade AC em função da frequência para o PVDF e para os nanocompósitos, em (a) as amostras obtidas a partir do resfriamento lento e em (b) as amostras obtidas a partir do resfriamento rápido.

Figura 29 - Condutividade elétrica AC em função da frequência para (a) PVDF puro e nanocompósitos PVDF/MWCNT resfriados lentamente; (b) PVDF puro e nanocompósitos PVDF/MWCNT resfriados rapidamente.



(a)



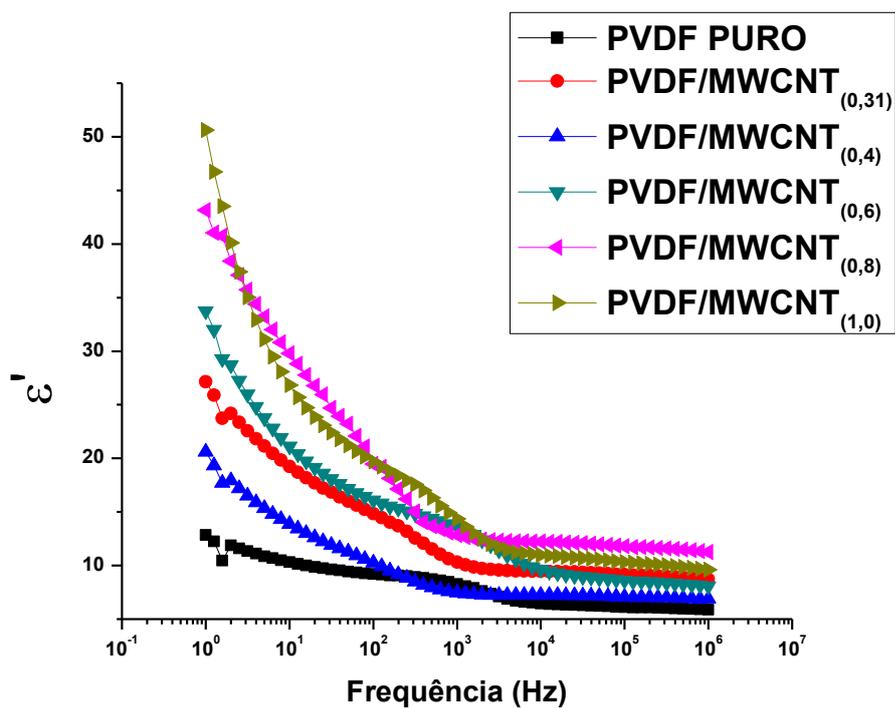
(b)

Fonte: Próprio autor.

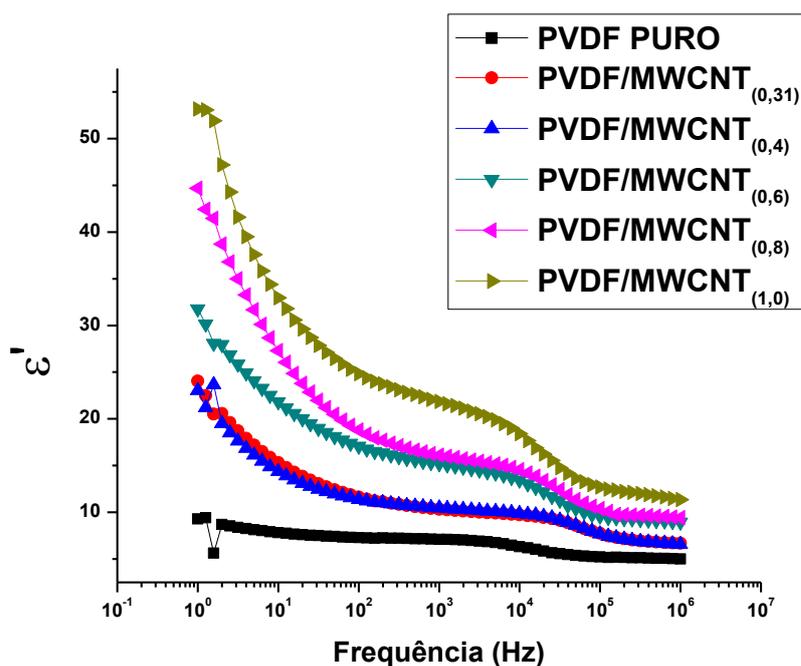
As análises da condutividade elétrica AC mostram que, para todas as amostras estudadas, em ambas as condições de resfriamento, há uma grande dependência da condutividade elétrica AC com a frequência. Esta dependência é típica de materiais isolantes, portanto, já era esperada para o PVDF puro e para os nanocompósitos com baixas frações de nanocarga. Já para os nanocompósitos com concentrações acima de 0,5% v, era esperado que uma menor dependência da condutividade AC com a frequência, o que indicaria a formação da rede percolada. Assim esse resultado mostra que não houve formação da rede percolada, uma vez que não houve um aumento abrupto na condutividade elétrica dos compósitos, conforme é mostrado na tabela 6. Este resultado provavelmente é devido ao estado de má dispersão e distribuição dos nanotubos, conforme foi mostrado na análise da morfologia (figura 23), em que é possível notar a presença de aglomerados que indicam que uma dispersão satisfatória não foi alcançada. O estado de dispersão alcançado possivelmente se deve à baixa potência do ultrassom utilizado para a dispersão dos nanotubos.

A Figura 30 mostra os resultados obtidos para a permissividade elétrica,  $\epsilon'$ , em função da frequência para o PVDF e para os nanocompósitos, em (a) as amostras obtidas a partir do resfriamento lento e em (b) as amostras obtidas a partir do resfriamento rápido.

**Figura 30 - Permissividade elétrica ( $\epsilon'$ ) em função da frequência para (a) PVDF puro e nanocompósitos PVDF/MWCNT resfriados lentamente; (b) PVDF puro e nanocompósitos PVDF/MWCNT resfriados rapidamente.**



(a)

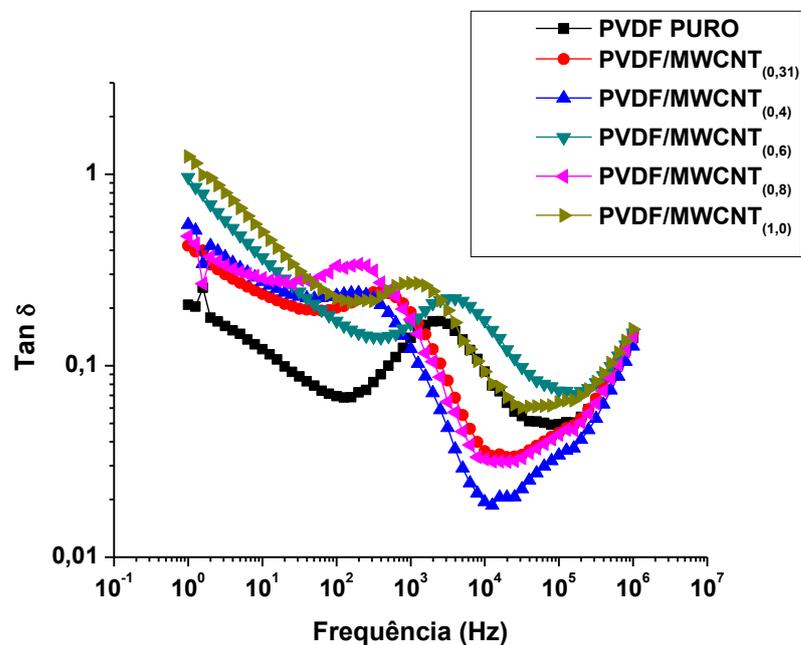


(b)

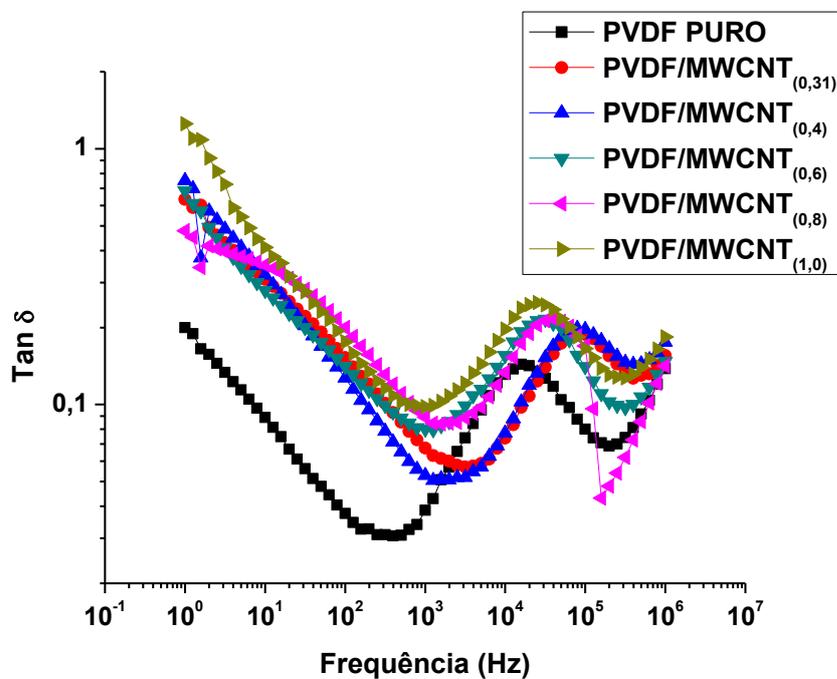
A permissividade elétrica ( $\epsilon'$ ) está relacionada com as polarizações que ocorrem no interior do material, sendo a polarização total a soma das polarizações eletrônica, iônica, molecular e interfacial. Na figura 30 a e b é possível observar que, no caso dos nanocompósitos, ou seja, sistemas heterogêneos, a contribuição da polarização interfacial é várias ordens de magnitude maior do que as demais contribuições, apresentando ocorrência em frequências mais baixas ( $10^{-5}$  a  $10^2$ ). Nessa faixa de frequência há um grande aumento na permissividade relativa do material. À medida que a concentração de nanotubos aumenta a quantidade de portadores de carga que podem ser orientados pelo campo elétrico externo também aumenta, resultando em um aumento significativo em  $\epsilon'$ . Sendo assim, conforme esperado, o nanocompósito com 1,0%v de MWCNT apresentou a maior permissividade elétrica.

A Figura 31 mostra os resultados obtidos para o fator de dissipação dielétrica,  $\text{Tan } \delta$ , em função da frequência as amostras obtidas nas duas condições de resfriamento.

Figura 31 - Fator de dissipação elétrica ( $\text{Tan } \delta$ ), em função da frequência para (a) PVDF puro e nanocompósitos PVDF/MWCNT resfriados lentamente; (b) PVDF puro e nanocompósitos PVDF/MWCNT resfriados rapidamente.



(a)



(b)

O fator de dissipação ( $\tan \delta$ ) é a razão entre a energia dissipada e a energia armazenada no dielétrico, e é desejável que seu valor seja o menor possível. Todos os nanocompósitos produzidos apresentaram  $\tan \delta$  com valores menores ou próximos a 1, ou seja, muito baixos, o que significa que pouca energia foi perdida durante a aplicação do campo elétrico externo. Conforme foi discutido anteriormente, os nanocompósitos produzidos neste trabalho não atingiram a percolação elétrica, portanto apresentam pouca ou nenhuma perda de energia associada a condução ôhmica, e por isso obteve-se baixos valores de  $\tan \delta$ . Por outro lado, os nanocompósitos mostraram uma aumento significativo na permissividade elétrica ( $\epsilon'$ ), conforme discutido anteriormente. Assim, os materiais produzidos combinam capacidade de armazenamento de cargas com baixo fator de dissipação, o que é interessante para aplicações relacionadas a dispositivos para armazenamento de energia.

Em relação ao método de preparo não foram verificadas variações significativas nas propriedades dielétricas estudadas. Provavelmente porque a cristalinidade obtida foi praticamente a mesma pelos dois métodos.

A Tabela 6 mostra uma síntese dos resultados obtidos a partir da caracterização por espectroscopia elétrica, mostrando os valores de condutividade AC,  $\epsilon'$  e  $\tan \delta$  para a frequência de 1 Hz.

**Tabela 6 – Valores de Condutividade volumétrica AC, Tan  $\delta$  e  $\epsilon'$  na frequência de 1Hz para as composições estudadas.**

<b>Material</b>	<b>Condutividade Volumétrica AC, (S/m)</b>	<b>Tan <math>\delta</math></b>	<b><math>\epsilon'</math></b>
PVDF PURO RESF.LENTAMENTE	$1,48 \times 10^{-10}$	0,21	12,83
PVDF PURO RESF.RAPIDAMENTE	$1,03 \times 10^{-10}$	0,20	9,30
PVDF/MWCNT <sub>(0,31)</sub> RESF.LENTAMENTE	$6,39 \times 10^{-10}$	0,42	27,16
PVDF/MWCNT <sub>(0,31)</sub> RESF.RAPIDAMENTE	$8,47 \times 10^{-10}$	0,63	24,04
PVDF/MWCNT <sub>(0,4)</sub> RESF.LENTAMENTE	$6,24 \times 10^{-10}$	0,54	20,60
PVDF/MWCNT <sub>(0,4)</sub> RESF.RAPIDAMENTE	$9,62 \times 10^{-10}$	0,75	23,04
PVDF/MWCNT <sub>(0,6)</sub> RESF.LENTAMENTE	$1,81 \times 10^{-9}$	0,97	33,73
PVDF/MWCNT <sub>(0,6)</sub> RESF.RAPIDAMENTE	$1,21 \times 10^{-9}$	0,68	31,78
PVDF/MWCNT <sub>(0,8)</sub> RESF.LENTAMENTE	$1,14 \times 10^{-9}$	0,48	43,16
PVDF/MWCNT <sub>(0,8)</sub> RESF.RAPIDAMENTE	$1,19 \times 10^{-9}$	0,48	44,69
PVDF/MWCNT <sub>(1,0)</sub> RESF.LENTAMENTE	$3,49 \times 10^{-9}$	1,24	50,61
PVDF/MWCNT <sub>(1,0)</sub> RESF.RAPIDAMENTE	$3,70 \times 10^{-9}$	1,25	53,16

Fonte: Próprio autor

## 5 CONCLUSÃO

O controle da taxa de resfriamento utilizado neste trabalho não foi satisfatório para a obtenção de diferenças relevantes na obtenção de grau de cristalinidade nas amostras, sendo assim, não foi possível avaliar a influência da cristalinidade nas propriedades elétricas e dielétricas dos nanocompósitos produzidos. O resfriamento brusco não inibiu a cristalização da fase  $\alpha$  do PVDF, revelando que a cristalização deste polímero é controlada pelo processo de nucleação. A presença dos nanotubos na matriz de PVDF não causou mudanças significativas nas temperaturas de fusão e de cristalização do material, porém, em algumas amostras foi observado a presença de dois picos de fusão, que possivelmente indica a presença de cristais com lamelas mais espessas, que necessitam de mais energia para fundir. Os MWCNTs atuaram como agentes nucleantes heterogêneos na matriz de PVDF, promovendo o aumento da cristalinidade do polímero.

Todos os nanocompósitos apresentaram a fase cristalina  $\alpha$ , a fase mais comum do PVDF. A fase  $\gamma$ , ao que tudo indica, também foi alcançada em algumas amostras. Já a fase  $\beta$ , que é a de maior interesse do ponto de vista tecnológico, por ser a fase ferroelétrica, foi obtida somente na amostra com concentração de 0,8%v de MWCNT. A percolação elétrica não foi alcançada, devido ao estado de dispersão e distribuição dos nanotubos através da matriz, uma vez que o ultrason de banho utilizado não foi o mais apropriado para a dispersão das nanocargas, por apresentar uma baixa potência.

O Aumento da concentração de MWCNT resultou em aumento da permissividade elétrica do nanocompósito, o que é atribuído ao grande número de portadores de carga que participam da polarização interfacial que ocorre no material. Todos os nanocompósitos apresentaram  $\tan \delta$  com valores muito baixos (menores ou próximos a 1), revelando que pouca energia foi perdida durante a aplicação do campo elétrico externo. Os materiais produzidos combinam capacidade de armazenamento de cargas com baixo fator de dissipação, o que é interessante para aplicações relacionadas a dispositivos para armazenamento de energia.

## REFERÊNCIAS

- AMELI, A.; NOFAR, M. *et al.* **Polypropylene/carbon nanotube nano/microcellular structures with high dielectric permittivity, low dielectric loss, and low percolation threshold.** *Carbon*, v.71 p. 206–217, 2014.
- ALDO J. G. ZARBIN. **Química de nanomateriais.** *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 6, 1469-1479, 2007. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, Brasil.
- AL-SALEH, M.; SUNDARARAJ, U. **A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites.** *Carbon*, v. 47, p. 2-22, 2009.
- ARAÚJO, G. R. **Compósitos PVC / nanotubos de carbono: preparação e caracterização de propriedades elétricas, térmicas e mecânicas.** 2010.103 p. Tese (Doutorado em Ciência de Engenharia de materiais). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.
- ARENHART, R. **Método de previsão de limiar de percolação e condutividade elétrica em compósitos Poliméricos por simulação de Monte Carlo.** Dissertação (Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2012.
- BAKER, D.R.; PAUL, G.; SREENIVASAN, S.; STANELY, H.E. **Continuum percolation threshold for interpenetrating squares and cubes.** *Physical Review E*, v. 66, p. 046136, 2002.
- BARBER, P.; BALASUBRAMANIAN, S.; ANGUICHAMY, Y.; GONG, S.; WIBOWO, A.; GAO, H.; PLOEHN, H.J.; LOYE, H.C.Z.; *Materials*, v.2, p. 1697-1733, 2009.
- BROADHURST, M.G.; DAVIS, F.T. **Physical basis for piezoelectricity in PVDF Ferroelectrics**, vol. 60, p. 3-13, 1984.
- CALLISTER, William. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução.** 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros.** São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- CANEVAROLO, S. **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** 1ª edição. São Paulo: Artliber Editora LTDA. 2003.
- CAPITÃO, R.C. **Estudo Morfológico do PVDF e blendas PVDF/P(VDF-TrFE).** Dissertação (mestrado em ciência dos materiais). Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2002.
- COSTA L. M. M. (M); BRETAS, R. E.S.; GREGORIO JR, R. Caracterização de filmes de PVDF-Beta obtidos por diferentes técnicas. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 19(3), p. 183-189, 2009.

DELGADO, J. *et al.*, **Nanocompuestos poliméricos semiconductores de PET/MWCNT: preparación y caracterización.** *Superficies y Vacío*, SaltilloCoah. Vol. 20, p.6-11, 2007.

FERREIRA, I. C. **Nanocompósitos PP/Grafite: Obtenção e Propriedades.**2008.85 p. Dissertação (mestrado em ciências dos materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRJ. Porto Alegre, RS.

GENARO, A. *et al.*, **Highly electrically conductive and high performance EMI shielding nanowire/polymer nanocomposites by miscible mixing and precipitation;** *The royal society of chemistry* 2010, 11 de out.2010.

GREGORIO FILHO, R.; CAPITÃO, R. C. **Morphology and phase Transition of High Melt Temperature Crystallized Poly(vinylidene fluoride).** *Journal of Material science* v.35, p.299-306, 2000.

GREGORIO, R.; CESTARI, M. **Effect of Crystallization Temperature on the Crystalline Phase Content and Morphology of Poly(vinylidene Fluoride).** 1993. Department of Materials Engineering, Federal University of São Carlos. São Carlos, SP.

INCE-GUNDUZ B.S.; *et al.*, **Impact of nanosilicates on poly(vinylidene fluoride) crystal polymorphism: Part 1.Melt-crystallization at high supercooling.** *Polymer* 51;1485–1493, 2010.

KE, K.; WEN, R.; WANG, Y.; YANG, W.; XIE, B. H.; YANG, M. B. **Crystallization behavior of poly (vinylidene fluoride)/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites.** *Journal of Material Science*, v. 46, p.1542–1550, 2011.

KE, K.; *et al.* **Crystallization and reinforcement of poly (vinylidene fluoride) nanocomposites: Role of high molecular weight resin and carbon nanotubes.** *Polymer Testing*, V. 31, p. 117–126, 2012.

KOTAKI M, WANG K, TOH ML, CHEN L, WONG SY, HE CB. **Electrically conductive epoxy/clay/vapor grown carbon fiber hybrids.** *Macromolecules*, 2006. V.39, p.908-11, 2006.

LAVALL, R.; SALES, J.; *et al.* **Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática.** *Quim.Nova*, Belo Horizonte, Vol. 33, n.1, 133-140, 2010.

LEMES, P. A. **Nanocompósitos de Poli(3-hidroxi-butirato-CO-3-hidroxi-valerato) e nanotubos de carbono.**2010. 176 p. Tese (Doutorado em ciências). Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas, SP.

LI, L., **Dielectric properties of aged polymers and nanocomposites.** Graduate Theses and Dissertations. Paper 12128, 2011.

LIU, J. *et al.* **Effect of Preparation Methods on Crystallization Behavior and Tensile Strength of Poly(vinylidene fluoride) Membranes.** *Journal Membranes*, p.389-405, 2013.

LOPES A.C.; et al. **Crystallization kinetics of montmorillonite/poly(vinylidene fluoride) composites and its correlation with the crystalline polymer phase formation.** *Thermochimica Acta* 574; 19–25, 2013.

LOVINGER, A. J. in BASSET, D. C. **Developments in crystalline polymer.** London, Applied Science Publishers Ltd., p.196-273, 1982.

LU, J.; WONG, C.P. **Nanoparticle-Based High-k Dielectric Composites: Opportunities and Challenges,** In *Nanopackaging: Nanotechnologies and Electronics Packaging*, edited by J. E. Morris, Springer, New York, 2008.

MACHADO, G. **Estudo da Morfologia e Cristalinidade em Polipropileno isotático submetido a deformação uniaxial em temperatura ambiente.** 2002.167 p. Tese (Doutorado em ciências dos materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRJ. Porto Alegre, RS.

MARAND, H.L.; STEIN, R.S, STACK G.M. Isothermal crystallization of poly(vinylidene fluoride) in the presence of high static electric fields. I. Primary nucleation phenomenon. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics** v. 26 p. 1361-1383, 1988.

MOHAMMAD, A., MEHDI, M. B., PARK, S. B. **An innovative method to reduce the energy loss of conductive filler/polymer composites for charge storage applications.** *Composites Science and Technology*, v. 78, p.24–29, 2013.

MUKUL, K. ; ANDO, Y. **Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production.** *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Nagoya. Vol. 10, p.3739-3758, 2010.

RABELLO, M.; PAOLI, M. **Aditivação de termoplásticos.** 1ª edição. São Paulo: Artliber Editora LTDA, 2013.

ROBERT, R.; et al. **Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos.** *Revista Brasileira de Ensino de Física.* Vol. 30, n. 3, 3307, 2008.

ROSE, R. M.; SHEPARD, L. A.; WULFF, J. **Structure and Properties of Materials Electronic Properties.** John Willey & Sons, New York, 1996.

SILVA, A. et al. **Synergic effect in electrical conductivity using a combination of two fillers in PVDF hybrids composites.** *European Polymer Journal Calgary*, Vol. 49, 3318–3327, 2013.

SILVA, A. **Sistemas nanoestruturados condutores baseados em nanocompósitos poliméricos condutores e Mantas eletrofiadas condutoras.** 2013. 261f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). Universidade Federal de São Carlos, Centro de ciências exatas e de tecnologia programa de pós-graduação em ciência e Engenharia de materiais, São Carlos, SP.

TEIXEIRA, A. **Síntese de nanotubos de Carbono por CVD utilizando catalisadores à base de ferro e molibdênio suportados em matrizes cerâmicas.** 2010. 157 f. Dissertação (mestrado em ciência e tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais). Comissão Nacional de energia nuclear – Centro de desenvolvimento da energia nuclear, Belo Horizonte. 2010.

VANGARIL, M. et al. **Supercapacitors:** Review of Materials and Fabrication Methods. *Journal of energy engineering*, 2013.

XIE, X.L.; MAI, Y. W.; ZHOU, X. P. **Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix:** A review. *Materials Science and Engineering*, v. 49, p. 89–112, 2005.

YANG, T.I.; KOFINAS, P. **Dielectric properties of polymer nanoparticle composites.** *Polymer* 48, 791-798, 2007.

YUN-JIA, L., MAN, X. *et al.* **Effect of the Matrix Crystallinity on the Percolation Threshold and Dielectric Behavior Percolative Composites.** WileyInterScience, 2007.