



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓPTICAS DE
NANOCOMPÓSITOS TRANSPARENTES E CONDUTORES”**

ELEN POLIANI DA SILVA ARLINDO

Ilha Solteira – SP
2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓPTICAS DE
NANOCOMPÓSITOS TRANSPARENTES E CONDUTORES”**

ELEN POLIANI DA SILVA ARLINDO

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia - UNESP – Campus de Ilha
Solteira, para obtenção do título de
Mestre em Ciência dos Materiais.
Área de conhecimento: Física da Matéria
Condensada

Ilha Solteira – SP
Fevereiro/2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

Ar52e Arlindo, Elen Poliani da Silva.
 Estudo das propriedades elétricas e ópticas de nanocompósitos transparentes e condutores / Elen Poliani da Silva Arlindo. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2010.
 97 f. : il.

 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2010

 Orientador: Marcelo Ornaghi Orlandi
 Bibliografia: p. 90-97

 1. Nanocompósitos. 2. Nanocompósitos – Propriedades elétricas.
 3. Nanocompósitos – Propriedades ópticas.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

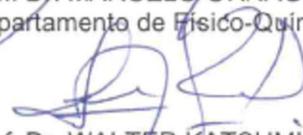
TÍTULO: Estudo das propriedades elétricas e ópticas de nanocompósitos transparentes e condutores

AUTORA: ELEN POLIANI DA SILVA ARLINDO
ORIENTADOR: Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS , Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química de Araraquara



Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. EMERSON RODRIGUES DE CAMARGO
Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR / São Carlos-SP

Data da realização: 18 de fevereiro de 2010.

*Dedico este trabalho aos meus pais:
José Luiz e Rosa, pelas oportunidades
e pelo apoio para conquistar meus
sonhos e objetivos.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pela educação, pelo incentivo e pelo amor dedicado. Sei que nem sempre foi fácil manter o equilíbrio diante das dificuldades e que abriram mão de muitos sonhos particulares pelos sonhos e necessidades dos filhos. Gostaria de soubessem que agradeço todo dia pela família maravilhosa que tenho e que nunca serei capaz de agradecer por tudo que fizeram e fazem pela nossa família.

Ao meu irmão Marco pela amizade e pela união que sempre mantivemos durante nossa vida. Tenho lindas lembranças da nossa infância e grande admiração pelo seu gigante coração.

Ao meu namorado Júnior pelo amor, lealdade, amizade e companheirismo nestes seis anos de convivência, que acabou se transformando no meu anjo da guarda por me socorrer e me acalmar nos momentos de dificuldade. Obrigada por existir e por me fazer feliz.

Ao Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi pela orientação e pela amizade. Uma pessoa pela qual cultivei grande admiração nestes anos de convivência, um profissional no qual eu me espelho. Acredito que a pesquisa precisa de mais profissionais com os seus ideais.

Aos membros da banca examinadora pelas contribuições para a melhoria do trabalho.

A todos os professores do Departamento de Física e Química e do Departamento de Matemática, que de alguma forma contribuíram para a minha formação.

Ao Prof. Dr. Hermes Adolfo de Aquino e ao Prof. Dr. José Antonio Malmonge por me introduziram na pesquisa através da iniciação científica.

A todos os meus amigos que convivo desde a infância ou adolescência que sempre me apoiaram e torceram pelo meu sucesso.

Ao Sérgio, Paula, Gabi, Pandin, Ester, Pedro, Fernanda, Givaldo (*in memorian*) e Neusa (*in memorian*) pelos momentos de descontração, pelo apoio nas dificuldades e por nos ensinarem o verdadeiro significado de família.

Aos meus familiares que torcem por mim, em especial à minha avó Rosinha, minha avó Custódia e ao meu avô Geraldo.

Ao Bruno, Carmen, Gabriel, Gilberto e Jose pelo apoio e torcida, e por me fazerem sentir parte da família.

A todos os meus amigos de graduação, de pós-graduação e de laboratório pela convivência nestes anos fora de casa. Em especial à Leane, por ter sido minha grande companheira na graduação; aos meninos da república: Ângelo Rodrigo, Alexandre, Augusto, Cícero, Elton e Guilherme, que se tornaram minha família em Ilha Solteira; e à Juliana pela companhia no laboratório e pelo auxílio na síntese das nanofitas. Com todos eu aprendi e cresci muito. Obrigada pela amizade.

Aos funcionários da graduação, da pós-graduação, da biblioteca e do departamento de Física e Química pelos auxílios prestados ao longo destes anos.

À FAPESP pela concessão da bolsa de mestrado e ao CNPq pelo financiamento deste projeto.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Nanocompósitos são materiais que combinam duas (ou mais) fases sólidas, uma das quais deve possuir dimensões nanométricas, que pode reunir em um único material várias propriedades melhoradas para uma dada aplicação e, portanto, podem permitir a coexistência de propriedades tradicionalmente antagônicas como, transparência e condutividade. O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de um nanocompósito polimérico transparente e condutor de polimetilmetacrilato – PMMA com nanofitas do sistema *Indium Tin Oxide* – ITO. Para isto primeiramente estudou-se a influência da temperatura na síntese das nanoestruturas de ITO e depois de obtida a temperatura de síntese que proporcionou o crescimento de nanofitas de ITO com maior condutividade e maior transparência no espectro visível, estudou-se a influência da inserção destas nanofitas nas propriedades ópticas e elétricas de filmes nanocompósitos de PMMA. Como as nanofitas obtidas são emaranhadas, para a obtenção do nanocompósito foi realizada uma separação prévia das mesmas utilizando duas dispersões distintas: sendo a primeira em um ultrassom convencional e a segunda em uma ponta ultrasônica. Depois de dispersas, as nanofitas foram misturadas ao PMMA comercial dissolvido em concentrações mássicas de 1%, 2%, 5% e 10% de nanofitas. As soluções foram então depositadas sobre substrato de vidro e, depois de secos, os filmes foram destacados. As caracterizações ópticas mostraram que a transmitância no espectro visível dos filmes diminui em função do aumento da quantidade de nanofitas no compósito. Neste estudo, as caracterizações elétricas mostraram que ocorreu percolação das nanofitas no polímero após a inserção de 5% em massa de nanofitas. As imagens de MET para os filmes corroboraram os resultados previstos pelas caracterizações elétricas. Os filmes preparados pelas duas dispersões apresentaram a mesma transmitância no espectro visível, entretanto os filmes obtidos por meio da dispersão das nanofitas na ponta ultrasônica apresentaram menor resistência elétrica e, desta forma, pode-se concluir que a dispersão pela ponta ultrasônica é mais eficiente haja vista que as nanofitas encontram-se distribuídas mais uniformemente pelo polímero.

Palavras chave: Nanocompósitos. Propriedades elétricas. Propriedades ópticas.

ABSTRACT

Nanocomposites are materials which have two or more solid phases, and one of these phases should be in nano-sized scale range. These materials can have several properties increased for special application and it is possible to obtain composites with traditionally antagonistic combinations of properties, such as transparency in the visible range of light and good conductivity. The main goal of this work is obtain a transparent and conductive polymer-based nanocomposite using polymethylmethacrylate – PMMA and ITO (Indium Tin Oxide) nanobelts. To reach this goal it was first studied the influence of temperature on the synthesis of nanostructured ITO. Once the temperature of synthesis was optimized to ensure the growth of ITO nanobelts with both good conductivity and good transparency in the visible spectrum, we studied the influence of ITO nanobelts on the electrical and optical properties of nanocomposites of PMMA. Because the synthesized nanobelts are entangled each other, to obtain the composite it was realized a separation of them using two different ways; first using a conventional ultrasound and after an ultrasonic tip. Then, nanobelts were mixed with commercial PMMA dissolved in THF 10% in mass concentrations of 1%, 2%, 5% and 10%. So, the solution was deposited over a glass substrate by casting. The results showed that films transmittance in visible range decreases by increasing the amount of nanobelts. The electrical characterization showed that percolation occurred after 5%wt of filler. TEM images of composites corroborate the results provided by the electrical measures. The films prepared using both dispersions had the same transmittance in the visible spectrum, despite of the films obtained by dispersing the nanobelts in ultrasonic tip had a lower electrical resistance. Thus it can be concluded that the dispersion by ultrasonic tip is more efficient considering that the nanobelts are better dispersed in the composite. These results are promising once indicates that it is possible to produce conductive and transparent in the visible range films, which have great technological interest.

Key-words: Nanocomposites. Electrical properties. Optical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Ilustração da possível incorporação de nanofitas de ITO em uma matriz polimérica.	17
Figura 2:	Desenho esquemático do modelo de crescimento por vapor-líquido-sólido (VLS).	21
Figura 3:	Imagens in situ de MET durante o processo de crescimento de nanofios de Ge.	21
Figura 4:	Desenho esquemático das possíveis estruturas formadas sob uma variedade de condições, a partir do crescimento VLS.	22
Figura 5:	Desenho esquemático da estrutura cristalina do óxido de índio dopado com estanho.	23
Figura 6:	Fórmula estrutural do polimetilmetacrilato – PMMA.	27
Figura 7:	Ilustração da configuração utilizada no forno tipo tubo com o respectivo mapa da temperatura em função da posição no tubo de alumina utilizado para sínteses de nanoestruturas de ITO.	31
Figura 8:	Difratograma de raios-X para o negro de fumo utilizado como agente redutor nas sínteses.	32
Figura 9:	a) e b) Imagens de FEG-MEV para o negro de fumo utilizado como agente redutor nas sínteses.	32
Figura 10:	Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X.	35
Figura 11:	Energia de gap óptico obtido para o PMMA por Zidan <i>et al.</i>	42
Figura 12:	Arranjo experimental para medida elétrica pelo método de quatro pontas.	43
Figura 13:	Representação do circuito RC em paralelo no plano complexo	48
Figura 14:	Material obtido na síntese de 1150°C: a) nas paredes do tubo de alumina; b) após coletado.	50
Figura 15:	Difratograma de raios-X do material obtido nas sínteses de temperaturas: a) 1200°C e b) 1190°C.	51
Figura 16:	Difratograma de raios-X do material obtido nas sínteses de temperaturas: a) 1180°C, b) 1170°C e c) 1160°C.	52

Figura 17:	Difratograma de raios-X do material obtido na síntese de 1150°C.	52
Figura 18:	Difratograma de raios-X do material obtido nas sínteses de temperaturas: a) 1140°C, b) 1130°C e c) 1120°C.	53
Figura 19:	Difratograma de raios-X do material obtido nas sínteses de temperaturas: a) 1110°C, b) 1100°C e c) 1090°C.	54
Figura 20:	Difratograma de raios-X do material obtido nas sínteses de temperaturas: a) 1080°C e b) 1070°C.	54
Figura 21:	Difratograma de raios-X do material obtido nas sínteses de temperaturas: a) 1060°C e b) 1050°C.	55
Figura 22:	Difratograma de raios-X do material obtido nas sínteses de temperaturas: a) 1040°C, b) 1030°C, c) 1020°C e d) 1010°C.	56
Figura 23:	Material obtido na síntese com temperatura de 1150°C: a) e b) Imagens de FEG-MEV; c) Histograma da distribuição de larguras.	57
Figura 24:	Imagens de FEG-MEV dos materiais obtidos nas sínteses com as temperaturas: a) e b) 1080°C; c) e d) 1070°C.	57
Figura 25:	Histogramas de distribuição de larguras para os sistemas: a) 1080°C e b) 1070°C.	58
Figura 26:	a) Comportamento elétrico para as nanofitas crescidas com diferentes temperaturas, b) Imagem de FEG-MEV do substrato utilizado para a caracterização elétrica da nanofita.	59
Figura 27:	Espectro de UV-Vis para as nanofitas crescidas com diferentes temperaturas.	60
Figura 28:	Rendimento das sínteses em função da temperatura para o SnO ₂ e o In ₂ O ₃ .	61
Figura 29:	Difratograma de raios-X: a) nanofitas da forma como são obtidas; b) após dispersão.	62
Figura 30:	Imagens de FEG-MEV para o material obtido na síntese com temperatura de 1150°C.	63
Figura 31:	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) para o material obtido na síntese de temperatura de 1150°C.	63

Figura 32:	Espectro de EDX: a) para a nanofita e b) para a esfera presente em sua extremidade.	64
Figura 33:	Desenho esquemático do modelo de crescimento por vapor-líquido-sólido (VLS) autocatalítico.	65
Figura 34:	Ilustração esquemática do mecanismo de crescimento de dendrites nas nanofitas.	65
Figura 35:	Resultados do ajuste realizado para as nanofitas, na qual $R1=70 \Omega$, $C1=2,8 \times 10^{-10}$, $R2=370 \Omega$ e $C2=5,5 \times 10^{-9}$.	67
Figura 36:	Ilustração do circuito equivalente ao comportamento elétrico de uma nanofita.	67
Figura 37:	Filme de PMMA puro e filmes de PMMA/ITO com diferentes proporções mássicas obtidos por meio da dispersão em: (a) ultrassom convencional e b) ponta ultrasônica.	68
Figura 38:	Espectro de UV-Vis para o PMMA puro e o para os filmes nanocompósitos obtidos com as nanofitas dispersas em: a) ultrassom convencional e b) ponta ultrasônica.	69
Figura 39:	Figura 39: Valores das energias de gap óptico para os filmes nanocompósitos obtidos com as nanofitas dispersas em: ultrassom convencional e ponta ultrasônica.	70
Figura 40:	Transmitância média a 550 nm e resistência elétrica média em função da concentração de nanofitas para os filmes correspondentes à dispersão em um ultrassom convencional.	71
Figura 41:	Transmitância média a 550 nm e resistência elétrica média em função da concentração de nanofitas para os filmes correspondentes à dispersão por meio da ponta ultrasônica.	72
Figura 42:	Diagrama de impedância para o PMMA puro e para os nanocompósitos com 1%, 2%, 5% e 10% em massa de nanofitas de ITO obtido por meio da dispersão das mesmas em ultrassom convencional.	74
Figura 43:	Resultados do ajuste realizado para o PMMA, na qual $R=2,0 \times 10^8 \Omega$, $Q=2,1 \times 10^{-11}$ e $n=0,98$.	75
Figura 44:	Resultados do ajuste realizado para o nanocompósitos com 1% de nanofitas de ITO, na qual $R1=1,9 \times 10^8 \Omega$, $Q=2,0 \times 10^{-11}$, $n=0,98$, $R2=3,4 \times 10^3 \Omega$ e $C=9,0 \times 10^{-10} F$.	76

- Figura 45: Resultados do ajuste realizado para o nanocompósitos com 2% de nanofitas de ITO, na qual $R_1=1,0 \times 10^8 \Omega$, $Q=1,9 \times 10^{-11}$, $n=0,98$, $R_2=3,7 \times 10^3 \Omega$ e $C=5,8 \times 10^{-10} F$. 76
- Figura 46: Resultados do ajuste realizado para o nanocompósitos com 5% de nanofitas de ITO, na qual $R_1=3,0 \times 10^5 \Omega$, $R_2=5,2 \times 10^5 \Omega$, $C_1=5,1 \times 10^{-13} F$ e $C_2=4,7 \times 10^{-12} F$. 77
- Figura 47: Resultados do ajuste realizado para o nanocompósitos com 10% de nanofitas de ITO, na qual $R_1=3,5 \times 10^4 \Omega$, $R_2=4,6 \times 10^4 \Omega$, $C_1=3,1 \times 10^{-12} F$ e $C_2=1,8 \times 10^{-11} F$. 78
- Figura 48: Diagrama de impedância para o PMMA puro e para os nanocompósitos com 1%, 2%, 5% e 10% em massa de nanofitas de ITO obtido por meio da dispersão das mesmas em ponta ultrasônica. 78
- Figura 49: Resultados do ajuste realizado para o nanocompósitos com 1% de nanofitas de ITO, na qual $R_1=6,7 \times 10^7 \Omega$, $Q=1,9 \times 10^{-11}$, $n=0,99$, $R_2=2,7 \times 10^3 \Omega$ e $C=5,3 \times 10^{-10} F$. 79
- Figura 50: Resultados do ajuste realizado para o nanocompósitos com 2% de nanofitas de ITO, na qual $R_1=7,1 \times 10^7 \Omega$, $Q=1,9 \times 10^{-11}$, $n=0,99$, $R_2=3,7 \times 10^3 \Omega$ e $C=4,6 \times 10^{-10} F$. 79
- Figura 51: Resultados do ajuste realizado para o nanocompósitos com 5% de nanofitas de ITO, na qual $R_1=4,3 \times 10^4 \Omega$, $R_2=5,3 \times 10^5 \Omega$, $C_1=4,9 \times 10^{-12} F$ e $C_2=1,5 \times 10^{-11} F$. 80
- Figura 52: Resultados do ajuste realizado para o nanocompósitos com 10% de nanofitas de ITO, na qual $R_1=1,6 \times 10^3 \Omega$, $R_2=1,8 \times 10^3 \Omega$, $C_1=7,7 \times 10^{-11} F$ e $C_2=7,0 \times 10^{-11} F$. 80
- Figura 53: Ilustração do circuito equivalente ao comportamento elétrico dos filmes nanocompósitos sem percolação das nanofitas. 81
- Figura 54: Ilustração do circuito equivalente ao comportamento elétrico dos filmes nanocompósitos com percolação das nanofitas. 81
- Figura 55: Resistências médias obtidas por caracterização por corrente contínua e corrente alternada para os filmes com as nanofitas dispersas em ultrasom convencional. 82
- Figura 56: Resistências médias obtidas por caracterização por corrente contínua e corrente alternada para os filmes com as nanofitas dispersas na ponta ultrasônica. 83

Figura 57: Imagens de MET para o nanocompósito obtido por meio da dispersão em ultrassom convencional: a) e b) com 1% em massa de nanofitas de ITO; e c) e d) com 5% em massa de nanofitas de ITO. 84

Figura 58: Imagens de MET para o nanocompósito obtido por meio da dispersão na ponta ultrasônica: a) e b) com 1% em massa de nanofitas de ITO; c) e d) com 2% em massa de nanofitas de ITO; e) e f) com 5% em massa de nanofitas de ITO; e g) e h) com 10% em massa de nanofitas de ITO. 85

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Comparação da transmitância a 550 nm para os filmes nanocompósitos obtidos pelos distintos métodos dispersão. 70
- Tabela 2: Resistência elétrica encontrada pelo método de quatro pontas, pelo método de duas pontas e condutividade para os filmes obtidos pela dispersão em um ultrasom convencional. 73
- Tabela 3: Resistência elétrica encontrada pelo método de quatro pontas, pelo método de duas pontas e condutividade para os filmes obtidos pela dispersão em uma ponta ultrasônica. 73

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Materiais nanoestruturados unidimensionais	19
2.2	Mecanismo de crescimento vapor-líquido-sólido – VLS	20
2.3	Óxido de índio dopado com estanho – Sistema ITO	23
2.4	Materiais poliméricos	24
2.4.1	<i>Polimetilmetacrilato – PMMA</i>	26
2.5	Nanocompósitos poliméricos	27
2.5.1	<i>Nanocompósitos transparentes e condutores</i>	28
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
3.1	Síntese das nanoestruturas	30
3.2	Obtenção do nanocompósito	33
3.3	Caracterização das nanoestruturas	34
3.3.1	<i>Caracterização estrutural e morfológica</i>	34
3.3.2	<i>Caracterização óptica</i>	38
3.3.3	<i>Caracterização elétrica em corrente contínua</i>	40
3.4	Caracterização do nanocompósito	40
3.4.1	<i>Caracterização óptica</i>	40
3.4.2	<i>Caracterização elétrica em corrente contínua</i>	42
3.4.3	<i>Caracterização elétrica em corrente alternada</i>	44

3.4.4	<i>Caracterização morfológica</i>	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	Nanoestruturas	50
4.1.1	<i>Influência da temperatura</i>	50
4.1.2	<i>Sistema escolhido</i>	61
4.2	Nanocompósito	68
5	CONCLUSÕES	87
	REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados são definidos como aqueles que crescem com pelo menos uma de suas dimensões nanométricas. Dentre eles, as nanopartículas, os nanotubos, os nanofios e as nanofitas, têm atraído recentemente muita atenção devido as suas geometrias, suas novas propriedades e conseqüentemente potencial de aplicações (1 - 7).

Uma das possíveis aplicações para estas nanoestruturas que vêm sendo amplamente empregada, principalmente em dispositivos óptico-eletrônicos, é a deposição de uma camada destes materiais sobre dispositivos, como alternativa para alterar as propriedades superficiais dos mesmos.

Porém a aplicação destas nanoestruturas nestes dispositivos torna-se inviável pelo alto custo e pela dificuldade em manter homogênea a deposição ao longo de grandes dimensões (2, 4, 7).

Uma alternativa para minimizar estes problemas é a utilização de nanocompósitos, que origina da combinação de duas ou mais fases sólidas, uma das quais deve estar em dimensões nanométricas, que possibilita a união de várias propriedades em um único material e, por isso, são comumente chamados de multifuncionais. Os compósitos de matriz polimérica (nanocompósitos poliméricos) vêm obtendo sucesso no que diz respeito à superação de combinações de propriedades tradicionalmente antagônicas (8, 9), como por exemplo: transparência no espectro visível e condutividade.

Vários métodos têm sido empregados para a obtenção de tais propriedades como, por exemplo, a incorporação de nanotubos de carbono ou mesmo de nanopartículas de ITO em uma matriz polimérica. A grande vantagem na utilização de nanotubos é a possibilidade de contato entre as nanoestruturas, ou seja, de percolação a partir de 5% em volume. Por outro lado, a condutividade dos nanotubos é altamente dependente do seu diâmetro e da sua chiralidade, gerando nanotubos condutores e semicondutores, e ainda é desconhecido um mecanismo que produza apenas nanotubos de carbono condutores (10, 11, 12). As nanopartículas do sistema *Indium Tin Oxide* - ITO, por outro lado, possuem condutividade altamente controlada, porém são necessários 20% em volume para

que ocorra percolação, o que ocasiona uma grande perda de transparência nos filmes resultantes (8).

Em estudos já realizados obteve-se nanofitas de ITO com boa condutividade elétrica (13). Desta forma, acredita-se que utilizando estas nanofitas de ITO ao invés de nanopartículas, seja possível obter um material transparente e condutor com baixa quantidade de nanofitas incorporada à matriz polimérica, uma vez que, assim como os nanotubos, seu formato unidimensional pode facilitar sua interconectividade no polímero, como ilustra a Figura 1.

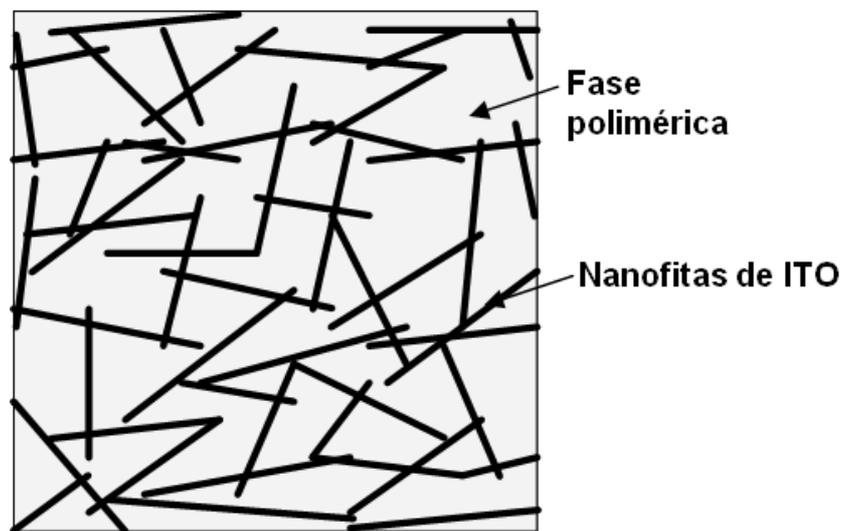


Figura 1: Ilustração da possível incorporação de nanofitas de ITO em uma matriz polimérica.

Como matriz polimérica para utilização neste nanocompósito, escolheu-se o Polimetilmetacrilato (PMMA) pelo fato de este ser um polímero comercial que apresenta alta transparência no espectro visível e boas propriedades mecânicas.

Desta forma este trabalho tem como objetivo geral a obtenção de um nanocompósito transparente e condutor e o entendimento das suas propriedades em função dos seus constituintes, na qual se espera que a condutividade dos nanocompósitos seja variável em função da quantidade de nanofitas incorporada ao polímero, e que seja possível, por meio dos resultados experimentais, encontrar a quantidade de nanofitas necessária para percolação.

Para isto, primeiramente foi realizado um estudo da influência da temperatura na síntese das nanofitas de óxido de índio dopado com estanho (*Indium Tin Oxide* - ITO), utilizando o método de redução carbotérmica com a co-evaporação dos óxidos. Posteriormente foi desenvolvida uma metodologia para incorporação das nanofitas

condutoras de ITO na matriz polimérica – PMMA e foi estudada a influência da quantidade de nanofitas nas propriedades morfológicas, elétricas e ópticas do polímero.

No capítulo 2 são apresentados alguns resultados reportados na literatura para a síntese de materiais nanoestruturados unidimensionais e um dos mecanismos de crescimento a partir do qual estes materiais podem crescer – VLS. São apresentadas as principais características do sistema ITO e do PMMA. E por fim, alguns resultados relacionados à obtenção de nanocompósitos poliméricos transparentes e condutores.

No capítulo 3 é apresentado o procedimento experimental, na qual são descritos os materiais, a configuração utilizada durante a síntese das nanofitas de ITO e a metodologia para a obtenção dos filmes nanocompósitos. No final do capítulo apresenta-se uma breve descrição do princípio de funcionamento das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos na síntese das nanoestruturas de ITO onde é proposto um modelo de mecanismo de crescimento para as nanofitas. Em relação aos filmes nanocompósitos é realizada uma comparação dos filmes obtidos por diferentes métodos de dispersão, na qual se discute a respeito da percolação dos mesmos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais nanoestruturados unidimensionais

Os materiais nanoestruturados são classificados como bidimensionais (2D), unidimensionais (1D) e zero dimensional (0D). As nanoestruturas bidimensionais possuem apenas uma de suas dimensões nanométricas, como por exemplo, os filmes finos. As nanoestruturas unidimensionais são definidas como aquelas que possuem duas dimensões nanométricas, como os nanotubos, os nanofios e as nanofitas. Por fim, as nanoestruturas zero dimensionais são aquelas que possuem todas as dimensões nanométricas, como as nanopartículas.

A descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima em 1991 (14) impulsionou a síntese de materiais nanoestruturados unidimensionais devido às suas propriedades mecânicas, químicas e elétricas (15). Desde então nanoestruturas de diversas morfologias como fios, agulhas, varas, fitas, entre outras, foram sintetizadas (1, 16).

As nanoestruturas do tipo fitas (nanofitas), que possuem seção transversal retangular ou quadrada, vêm sendo produzidas por meio da evaporação térmica dos óxidos. Pan, et al. (17) obtiveram nanofitas de ZnO sem a presença de catalisador em um forno tipo tubo, com o controle da pressão, temperatura e tempo de evaporação. Com o mesmo procedimento Yan, et al. (7) e Kong, et al. (18) sintetizaram nanofitas de In_2O_3 .

Outro método para síntese de nanoestruturas é a redução carbotérmica, que é um processo de evaporação no qual os óxidos de interesse são misturados a alguma forma de carbono, proporcionando crescimento de materiais em temperaturas de síntese inferiores em relação aos métodos de evaporação térmica tradicionais. Esta redução na temperatura deve-se ao fato de que a maioria dos óxidos possui uma maior pressão de vapor quanto menor seu estado de oxidação (19, 20).

Utilizando este método, nanofitas de óxido de estanho foram obtidas, na qual o SnO_2 foi misturado mecanicamente com 5% em massa de negro de fumo. A mistura foi colocada na região de maior temperatura (1260°C) e em um forno tipo tubo, onde

havia controle da temperatura, tempo de evaporação e do fluxo do gás de arraste (20). Com este mesmo procedimento nanofitas de MgO foram sintetizadas, a única variação foi a utilização de estanho metálico como catalisador (3).

2.2 Mecanismo de crescimento vapor-líquido-sólido – VLS

Até meados de 1958, os cristais que cresciam essencialmente em uma única direção tinham seu crescimento explicado pelo “Mecanismo Frank”, baseado no conceito de crescimento de cristais com a ajuda de um defeito estrutural. Uma pequena imperfeição (discordância) surge a partir de um defeito de empacotamento de átomos, e cria uma região de nucleação preferencial, a nucleação bi-dimensional é desnecessária e o crescimento pode ocorrer com baixa supersaturação. Porém em um estudo realizado por Webb para fios de nove metais diferentes crescidos a partir da fase vapor foi verificada coerência com o modelo de discordâncias apenas para o paládio. Essa discrepância estimulou a criação de novas teorias para descrever o crescimento a partir da fase vapor (21, 22).

Wagner e Ellis (21, 23, 24, 25) realizaram um estudo da morfologia, características do crescimento, defeitos estruturais, e o papel das impurezas no crescimento de microfios de silício e observaram três importantes fatores: os fios de silício não apresentavam defeitos estruturais, uma impureza era essencial para o crescimento e um pequeno glóbulo estava presente como típico no crescimento dos fios. Como resultado deste estudo, um novo modelo de crescimento foi desenvolvido para explicar a dinâmica de crescimento em conformidade com as observações acima. Este modelo foi aceito e até hoje vem sendo bastante utilizado para descrever o crescimento de nanoestruturas unidimensionais de diversos materiais, ficando conhecido por mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS).

O mecanismo de crescimento VLS ocorre devido à adsorção de reagentes gasosos por uma gota líquida metálica, que atua como catalisador do processo envolvido. A gota metálica pode adsorver o vapor, porém a adsorção é limitada e se houver vapor suficiente a gota pode tornar-se supersaturada, gerando nucleação. Uma vez que um primeiro núcleo é formado, o crescimento é orientado por esse

núcleo e são formadas estruturas monocristalinas, com diâmetro limitado pelo diâmetro da gota metálica (1, 3, 16, 25, 26), como ilustra a Figura 2.

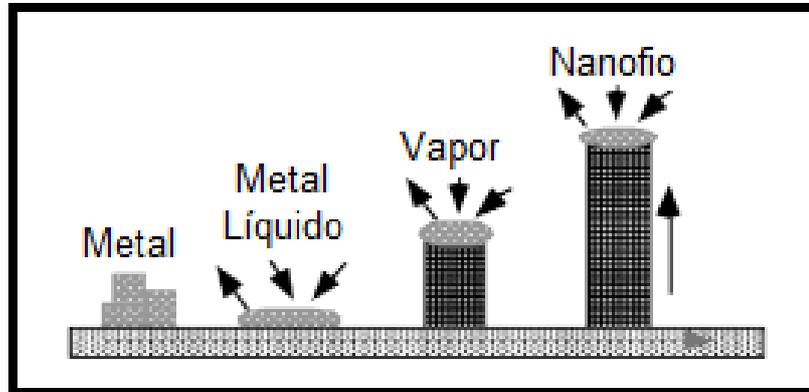


Figura 2: Desenho esquemático do modelo de crescimento por vapor-líquido-sólido (VLS) (27).

Wu et al. (27) realizaram a primeira observação em tempo real em um microscópio eletrônico de transmissão (MET), para o crescimento de nanofios de germânio utilizando partículas catalisadoras de ouro e comprovaram as etapas do mecanismo de crescimento VLS, como é mostrado na Figura 3. Em (a) uma partícula de ouro ainda no estado sólido a 500°C, em (b) inicia-se a formação de uma liga de Au/Ge a 800°C, neste estágio o ouro encontra-se principalmente no estado sólido, em (c) a liga Au/Ge já se encontra no estado líquido, em (d) ocorre a nucleação dos nanocristais de germânio na superfície da liga, em (e) os nanocristais se alongam com a condensação do germânio e eventualmente forma-se um fio, como em (f). Em (g) é possível observar vários outros exemplos de nucleação e em (h, i) pode-se observar dois eventos de nucleação em uma única gota líquida.

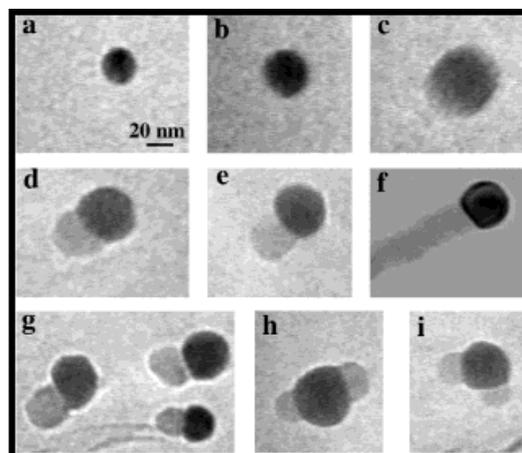


Figura 3: Imagens *in situ* de MET durante o processo de crescimento de nanofios de Ge (27).

Este mecanismo de crescimento pode dar origem a estruturas de várias formas e tamanhos, como ilustra a Figura 4. As estruturas S1, S2 e S3 são respectivamente, estrutura em forma de cone, estrutura uniforme e estrutura em forma de agulha. As estruturas de S4 a S9 são combinações das estruturas anteriores. Em todos os casos a esfera preta representa a liga metálica, catalisadora do crescimento. Porém nas estruturas S1, S8 e S9 a esfera exterior é devido à integração dos componentes da estrutura em questão na liga, na qual coexistem a liga e os componentes da estrutura crescida, o crescimento do segmento entre a linha sólida e a linha pontilhada se dá pela supersaturação e nucleação a partir da liga presente nesta esfera. A região da estrutura S6 crescida entre a linha sólida e a linha pontilhada é devido à difusão dos átomos da liga ou do vapor dos componentes, a região central (região uniforme) é devido ao vapor que pousa diretamente na superfície da esfera (28).

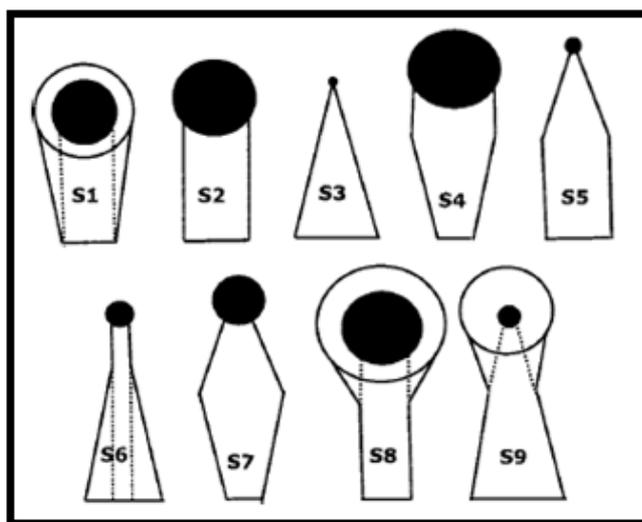


Figura 4: Desenho esquemático das possíveis estruturas formadas sob uma variedade de condições, a partir do crescimento VLS (28).

Uma pequena variação para o mecanismo VLS ocorre quando a liga catalisadora é produto da própria síntese, resultando no mecanismo de crescimento VLS auto-catalítico. Nanofitas de óxido de estanho foram sintetizadas por este método a partir da evaporação carbotérmica onde um dos produtos da reação química envolvida na síntese era o estanho metálico, na forma de gota, que serviu de catalisador para o crescimento de nanofitas tanto de SnO quanto de SnO₂ dependendo da quantidade de oxigênio disponível na atmosfera de síntese (20).

2.3 Óxido de índio dopado com estanho – Sistema ITO

O sistema *Indium Tin Oxide* – ITO pode ser formado tanto por óxido de índio dopado com estanho quanto por óxido de estanho dopado com índio. Neste sistema ocorre a substituição de alguns átomos do elemento do óxido por outros átomos do dopante, como ilustra a Figura 5, na qual tem-se a estrutura cúbica do óxido de índio com alguns átomos de estanho ocupando posições que originalmente pertenciam a átomos de índio.

Esta dopagem gera níveis de ocupação do *gap* de energia do In_2O_3 e ocasiona um aumento na condutividade elétrica em relação ao óxido puro, sendo esta fortemente dependente da razão óxido/dopante. Entretanto, o grande interesse em relação a este sistema não é somente em relação a sua alta condutividade, mas também pela sua alta transparência no espectro visível.

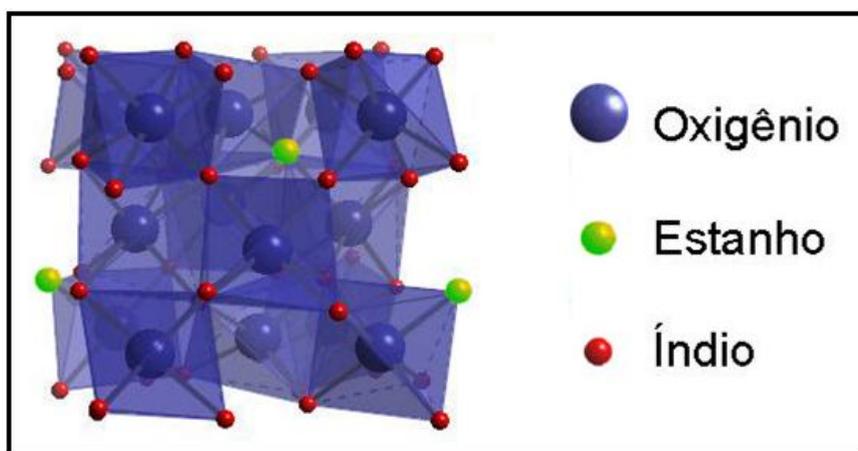


Figura 5: Desenho esquemático da estrutura cristalina do óxido de índio dopado com estanho.

A condutividade elétrica do sistema ITO é dependente da concentração e mobilidade dos portadores livres, e a concentração destes portadores está relacionada à concentração de defeitos. Com a introdução do dopante é possível obter uma concentração máxima de portadores livres e, portanto obter uma condutividade máxima. Entretanto uma concentração muito alta de portadores livres pode degradar a mobilidade dos portadores devido à dispersão da impureza e, além disso, não haverá sítios disponíveis para uma concentração muito alta de átomos do dopante, sendo assim não contribuirão para o aumento da condutividade (29, 30).

Filmes finos deste sistema vêm sendo utilizados como eletrodos transparentes, sensores de gás, heterojunções em células solares, entre outras aplicações (31 - 39).

Embora existam inúmeras pesquisas para este material na forma de filme ou nanopartículas, a produção de nanoestruturas unidimensionais de ITO ainda é pequena. Começou a ser reportada na literatura a partir de 2001, depois do primeiro estudo sobre nanofitas de In_2O_3 (5, 6).

Nanofios de óxido de índio dopado com estanho foram sintetizados utilizando a mistura de índio metálico e óxido de estanho como material de partida. Os nanofios cresceram pelo mecanismo VLS autocatalítico, sendo a partícula catalisadora composta por uma liga rica em índio. Entretanto a síntese não resultou em um material homogêneo, parte do material resultante era formado por outras estruturas (5).

Wan, *et al.* (6) obtiveram nanofios de ITO homogêneos utilizando o mesmo material de partida descrito acima, porém com partículas de ouro como catalisador.

2.4 Materiais poliméricos

Polímeros são macromoléculas com unidades químicas repetitivas denominadas meros. Quando um polímero tem apenas um tipo de mero, usa-se a expressão homopolímero e quando há mais de um tipo de mero, é designado copolímero. As moléculas dos polímeros podem ser classificadas pela origem, tamanho, forma e estrutura. Em relação à origem podem ser naturais ou sintéticos. O tamanho molecular é especificado em função do peso molecular ou do grau de polimerização. A forma se relaciona ao grau de torção, espiralamento e dobra da cadeia. A estrutura depende da maneira pela qual as unidades estruturais estão unidas entre si. São possíveis estruturas lineares, ramificadas, com ligações cruzadas ou em rede (40, 41).

Os materiais poliméricos tiveram grande penetração na indústria de transformação logo após a Segunda Guerra Mundial, quando passaram a substituir materiais como madeira, metais, vidros, fibras naturais entre outros. Atualmente são utilizados em grande escala, em diversos setores da economia mundial como, por

exemplo, em indústria automobilística, naval e aeroespacial, construção civil, em eletrônicos, embalagens, entre outras aplicações (41, 42).

Os polímeros naturais encontram-se entre os mais antigos materiais utilizados pelo homem, como a madeira (celulose), algodão (celulose), borracha, entre outros. Entretanto a síntese artificial de materiais poliméricos só começou a ser dominada a partir da segunda metade do século XIX. Nessa época começaram a surgir polímeros modificados a partir de materiais naturais. Somente no início do século XX os processos de polimerização começaram a ser viabilizados, permitindo a síntese plena de polímeros a partir de seus meros. Dentre os polímeros descobertos nesta época destacam-se a baquelite (resina termofixa), a borracha sintética, o poli(cloreto de vinilia) (PVC), o polietileno (PE), o poli(teraftalato de etileno) (PET) e o polimetilmetacrilato (PMMA) (43).

Os polímeros podem ser obtidos por três processos envolvendo reações de adição, condensação e modificação de outro polímero. A poliadição envolve a polimerização de um monômero com bifuncionalidade, ou seja, duas funções reativas na mesma molécula; uma das características principais desta polimerização é a necessidade de um iniciador, o fato de os monômeros encontrarem-se apenas em contato não é condição suficiente para que haja reação. Na policondensação os pares de monômeros com grupos funcionais distintos vão reagindo primeiramente entre si, formando a unidade monomérica, estas unidades se combinam formando um dímero, posteriormente os dímeros se combinam para a formação de um tetrâmero e assim sucessivamente. Já a obtenção de um polímero a partir da modificação de outro, envolve a modificação da estrutura e grupos funcionais de um polímero ou a combinação com outras moléculas de polímero com estrutura e propriedades diferentes (43).

Devido ao tamanho da cadeia polimérica torna-se impossível uma conformação totalmente periódica a longo alcance, desta forma os materiais poliméricos podem possuir certa cristalinidade, porém esta não se manifesta completamente, portanto sempre haverá algumas regiões amorfas no polímero. Uma transição característica da região amorfa é a transição vítrea, que ocorre quando o material passa de um estado vítreo para um estado em que as cadeias adquirem certa mobilidade. Esta transição ocorre em uma determinada faixa de temperatura, específica para cada material, em que é definida uma temperatura intermediária conhecida por temperatura de transição vítrea T_g .

Os polímeros abrangem uma grande faixa de propriedades, que vão de materiais flexíveis a materiais rígidos e com grande resistência ao impacto. Este comportamento mecânico está diretamente relacionado aos valores das suas respectivas T_g s, de forma que materiais que possuem T_g abaixo da temperatura ambiente, naturalmente encontram-se em um estado de mobilidade das cadeias, ou seja, em um estado borrachoso. Desta forma uma pequena tensão aplicada ao mesmo promoverá uma grande deformação. Na situação inversa, em que a T_g é superior à temperatura ambiente, os materiais encontram-se em um estado vítreo, ou seja, uma tensão aplicada ao mesmo causará pouca deformação, pois é necessária a aplicação de uma tensão capaz de vencer a rigidez das cadeias, haja vista que no estado vítreo as cadeias não possuem mobilidade. Já em polímeros semicristalinos, uma vez que os cristais se formam, mesmo encontrando-se acima da T_g apresentarão rigidez, devido às forças intermoleculares que mantêm ligadas as regiões cristalinas.

2.4.1 Polimetilmetacrilato – PMMA

O PMMA foi descoberto na década de 20 pela empresa *Rohm and Haas* e começou a ser produzido comercialmente na década de 30. Sua característica mais importante é a alta transparência no espectro visível, o que o tornou substituto do vidro em diversas aplicações, com a vantagem de ser mais resistente ao impacto. É comumente usado para a confecção de peças de diversos setores, como o de ótica (tampas de equipamentos e lentes), o automotivo (lanternas, painel indicador e triângulos), o de saúde (embalagens de comprimidos, sondas, incubadoras e materiais esterilizáveis) e muitos outros.

O polimetilmetacrilato – PMMA é um polímero composto por cadeias lineares (Figura 6), com densidade de aproximadamente $1,2 \text{ g/cm}^3$. É um polímero totalmente amorfo devido à configuração aleatória dos átomos de carbono assimétricos, sua temperatura de transição vítrea T_g encontra-se em torno de 105°C (41, 40, 43).

A polimerização do PMMA ocorre por poliadição, que ocorre em moléculas com duas funções reativas, porém para que a reação ocorra é necessária a utilização de um iniciador.

Uma das grandes vantagens na utilização do PMMA em relação a outros polímeros transparentes é a possibilidade de despolimerização total, que consiste no caminho inverso da polimerização, na qual se partindo do polímero recupera-se o monômero. Esta possibilidade representa uma alternativa para a recuperação e utilização do material, considerando o seu elevado consumo (41, 44, 45, 46).

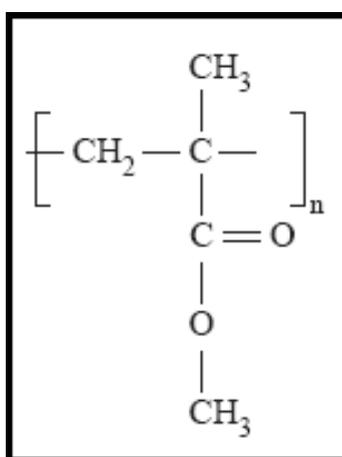


Figura 6: Fórmula estrutural do polimetilmetacrilato – PMMA.

2.5 Nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos são obtidos pela combinação de duas ou mais fases sólidas, uma das quais deve possuir pelo menos uma dimensão nanométrica. A partir de um nanocompósito é possível reunir em um único material várias propriedades melhoradas para uma dada aplicação. A fase macroscópica pode ser composta por cerâmicas, metais, polímeros, entre outros. Os compósitos de matriz polimérica são conhecidos por nanocompósitos poliméricos (8, 9).

Nos últimos anos, os nanocompósitos poliméricos atraíram interesse tanto em pesquisas quanto na indústria, tornando-se um dos mais práticos e versáteis materiais disponíveis para aplicações variadas, devido às suas excelentes

propriedades mecânicas. Outras propriedades deste tipo de compósito incluem propriedades ópticas, magnéticas e elétricas (42, 47, 48, 49).

2.5.1 Nanocompósitos transparentes e condutores

Uma das grandes vantagens na utilização de nanocompósitos poliméricos é a possibilidade de unir em um único material propriedades tradicionalmente antagônicas, como transparência e condutividade.

Os materiais condutores são opacos, como resultado de uma absorção e consequente reemissão da luz visível. A absorção ocorre pela excitação do elétron para um estado energético superior ainda não ocupado e a reemissão ocorre pelo decaimento deste elétron, a cor resultante do material é determinada pela composição espectral da luz refletida.

Os materiais isolantes podem ser transparentes à luz visível, uma vez que a energia necessária para excitar um elétron é maior que 3 eV, e a luz visível encontra-se no intervalo de 1,8 a 3,1 eV. Alguma absorção mesmo em materiais transparentes pode ocorrer como consequência da polarização eletrônica. Materiais naturalmente transparentes podem tornar-se coloridos, translúcidos ou mesmo opacos. A coloração é resultado da inserção de impurezas que passam a ocupar níveis energéticos proibidos e podem então absorver luz visível. A translucidez e opacidade podem ocorrer se o feixe de luz incidente experimentar reflexão e/ou refração no interior do material, o que normalmente ocorre em materiais policristalinos, que possuem um índice de refração anisotrópico, em materiais bifásicos, em materiais que contém pequenos poros, e em polímeros altamente cristalinos (42).

Utilizando nanocompósitos poliméricos pode ser possível, com uma matriz polimérica transparente e uma nanoestrutura condutora, melhorar a condutividade do material, desde que haja contato entre as nanoestruturas no polímero.

A condutividade elétrica de compósitos que consistem de uma matriz polimérica preenchida com estruturas condutoras é usualmente discutida em termos da teoria de percolação. A percolação é um evento que ocorre quando uma fase torna-se contínua em um sistema de duas ou mais fases. Para certa fração da fase

condutora presente em uma matriz isolante, a condutividade elétrica do sistema pode ser aumentada por várias ordens de grandeza quando a inter-conectividade é alcançada pela fase condutora (50, 51).

Carotenuto, *et al.* (8) conseguiram aumentar a condutividade de filmes de poli(vinilpirrolidona) – PVP com nanopartículas de ITO somente a partir de 60% em massa de ITO, o que ocasionou uma grande perda de transparência nos filmes, entretanto os filmes com ITO apresentaram melhores propriedades mecânicas quando comparados com o PVP puro, devido à boa interface de adesão polímero-cerâmica.

Em nanocompósitos de PMMA e nanopartículas de ITO foi obtida percolação a partir de 6% em massa de ITO, porém para esta concentração a transmitância na região da luz visível era menor que 5%. Este resultado pode ter sido obtido pela distribuição bimodal do tamanho das partículas de ITO, que apresentavam algumas partículas entre 10-20 nm e outras na faixa de 50-100 nm (52). Para este mesmo tipo de nanocompósito foi observado um limiar de percolação a partir de 0,5% em volume de nanopartículas de ITO e um aumento na condutividade de sete ordens de grandeza a partir de 0,8% em volume de nanoestrutura (50).

Também utilizando o PMMA como matriz, porém nanotubos de carbono como nanoestrutura, foi alcançada, com uma concentração de 3% em massa de nanotubos, uma transmitância na região visível em torno de 65%, entretanto a condutividade dos filmes não ultrapassou 0,01 S/cm (15).

Como os nanotubos de carbono são geralmente insolúveis a alguns sistemas orgânicos, Li, *et al.* (53) utilizaram nanotubos funcionalizados com PMMA com o objetivo de aumentar a condutividade do polímero com menores quantidades de nanotubos. Na funcionalização, grupos funcionais são covalentemente ligados à superfície dos nanotubos, na qual esta ligação é permanente e mecanicamente estável. A partir das medidas elétricas de quatro pontas foi observado uma condutividade máxima de aproximadamente $7,7 \times 10^{-5}$ S/cm, um aumento de oito ordens de grandeza em relação à condutividade do PMMA puro.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese das nanoestruturas

As nanofitas de ITO foram sintetizadas pelo método de redução carbotérmica com a co-evaporação dos óxidos. Como já foi discutido, neste processo a reação entre o carbono e os óxidos é de fundamental importância na síntese e, desta forma, a temperatura e a atmosfera do forno devem ser altamente controladas, evitando principalmente a entrada de oxigênio, haja vista que este pode reagir com o carbono antes que o mesmo reduza os óxidos.

Desta forma vários parâmetros podem alterar a composição, a morfologia e o rendimento do material crescido. Nesta síntese os parâmetros mais significativos são: composição do material de partida (proporção carbono/óxido), fluxo de gás de arraste inerte, tempo de síntese e temperatura de síntese. Em um trabalho anterior foram investigados os três primeiros parâmetros, os resultados mostraram que a combinação destes parâmetros que proporcionou um material com maior homogeneidade, maior transparência, maior condutividade e um maior rendimento foi a proporção molar para o material de partida de $1\text{SnO}_2+1\text{C}$ e $1\text{In}_2\text{O}_3+1\text{C}$, um fluxo de nitrogênio de $80\text{ cm}^3/\text{min}$ e um tempo de síntese de 60 min (13). O quarto parâmetro, a influência da temperatura no material resultante, foi investigado de 1200°C à 990°C , com intervalo de 10°C e na menor temperatura praticamente não houve material formado.

As sínteses foram realizadas em um tubo de alumina dentro de um forno tipo tubo (EDG Equipamentos, modelo FT-HI 40). Como a temperatura é um parâmetro de extrema importância na formação da estruturas, foi realizada uma calibração entre a temperatura do forno e a temperatura dentro do tubo de alumina e um mapa da temperatura em função da posição no tubo de alumina (Figura 7). Para isto, utilizou-se um termopar que foi primeiramente posicionado no centro do tubo e deslocado de 2 em 2 cm a cada 6 min para obter a temperatura respectiva à cada posição, enquanto o forno encontrava-se em uma temperatura de 1100°C . Através do mapa obtido, observa-se que existe uma região ($\pm 4\text{ cm}$) em que a

temperatura possui uma variação de apenas 5°C em relação à temperatura real.

O método de redução carbotérmica foi realizado com a co-evaporação dos óxidos, onde dois materiais distintos são evaporados ao mesmo tempo. Para isto o SnO₂ (Sigma-Aldrich, 99,9% de pureza) e o In₂O₃ (Sigma-Aldrich, 99,99% de pureza) foram misturados mecanicamente ao agente redutor, negro de fumo (Union Carbide, > 99% de pureza) em proporções molares 1:1 para ambos os óxidos.

Essas misturas (materiais de partida) foram colocadas em cadinhos de alumina individuais e introduzidas lado a lado na região mais quente do forno, no centro do mesmo. As extremidades do tubo foram fechadas com tampas de alumínio e vedadas com *o-rings* de *viton* e como gás de arraste inerte foi utilizado nitrogênio comercial (99,999% de pureza) com fluxo de 80 cm³/min sendo que a saída do tubo foi conectada a um borbulhador de água para evitar a entrada de oxigênio pela saída do gás de arraste. As taxas de aquecimento e resfriamento foram de 10°C/min, para cada uma das temperaturas, por 60 min. A Figura 7 ilustra a configuração do forno utilizado na síntese.

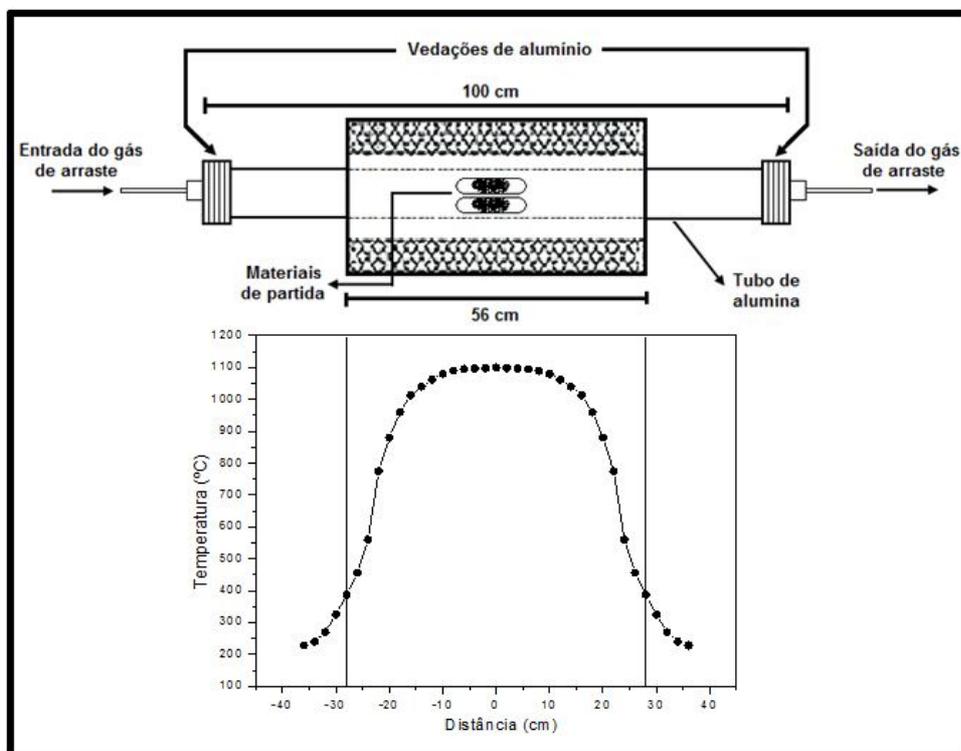


Figura 7: Ilustração da configuração utilizada no forno tipo tubo com o respectivo mapa da temperatura em função da posição no tubo de alumina utilizado para sínteses de nanoestruturas de ITO.

A caracterização por DRX (Figura 8) para o negro de fumo utilizado no trabalho indica que trata-se de um material amorfo, os picos no difratograma de raios-X são relativos ao porta-amostra utilizado.

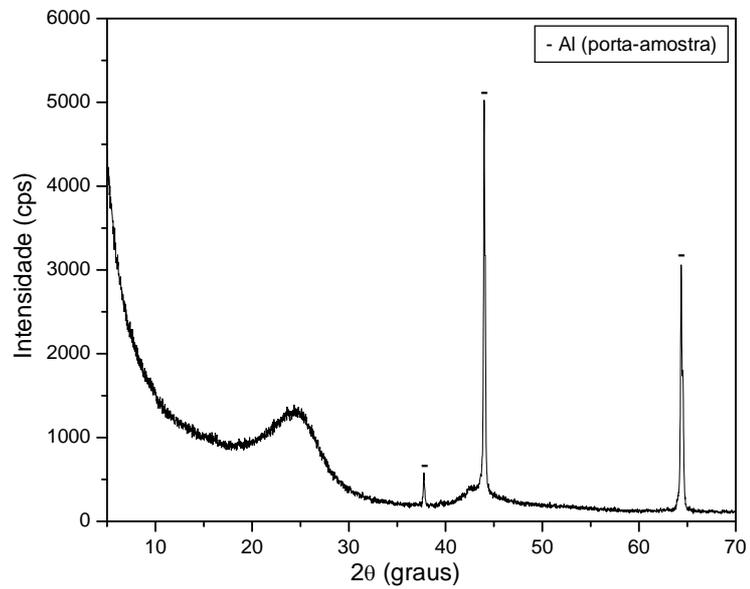


Figura 8: Difratograma de raios-X para o negro de fumo utilizado como agente redutor nas sínteses.

As imagens de MEV (Figura 9) revelam que o material é composto por um aglomerado de partículas, em sua grande parte nanométricas.

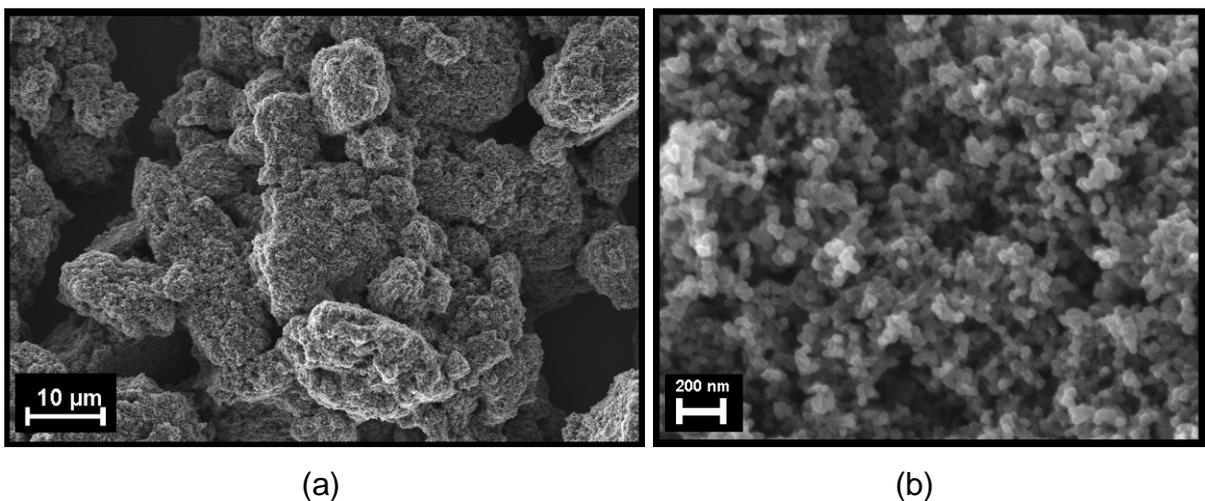


Figura 9: a) e b) Imagens de FEG-MEV para o negro de fumo utilizado como agente redutor nas sínteses.

3.2 Obtenção do nanocompósito

Depois de encontrada a temperatura de síntese que proporcionou o crescimento de nanofitas de ITO com maior homogeneidade, transparência e condutividade, partiu-se para a obtenção do nanocompósito.

Como o material obtido na síntese consiste em um emaranhado de nanofitas, para a aplicação no nanocompósito, necessitou-se então de uma separação prévia destas nanofitas. Neste trabalho utilizaram-se dois tipos distintos de dispersão: em um ultrassom convencional (lavadora) e em uma ponta ultrasônica, com o objetivo de encontrar qual dispersão proporciona uma melhor separação das fitas e, portanto uma percolação com menor concentração de nanofitas na matriz polimérica.

Em ambos os casos as nanofitas foram suspensas em álcool isopropílico e deixadas em cada ultrassom por cerca de dez minutos. Depois de realizadas as dispersões, as suspensões foram deixadas em repouso por dez minutos, passado este tempo retirou-se apenas o material sobrenadante, uma vez que o material decantado representa as nanofitas que a dispersão não foi capaz de separar e/ou excesso de metal.

Após este processo, de cada dispersão foi separada uma quantidade conhecida de nanofitas que foi misturada com o PMMA (Sigma-Aldrich, peso molecular médio 120.000 g/mol) dissolvido em 10% em Tetrahidrofurano (THF) em proporções mássicas de 1, 2, 5 e 10 % de nanofitas. Então a solução foi depositada em substrato de vidro por *casting*, e foi seca em temperatura ambiente.

3.3 Caracterização das nanoestruturas

3.3.1 Caracterização estrutural e morfológica

Para a determinação das fases cristalinas em que os materiais obtidos nas sínteses cresceram, utilizou-se a técnica de difração de raios-X (DRX) com um equipamento da Shimadzu, modelo XRD 6000, que utiliza a radiação $K\alpha$ do cobre.

Os raios-X são ondas eletromagnéticas normalmente geradas pela desaceleração de um feixe de elétrons de alta energia, ou devido à transição eletrônica envolvendo elétrons orbitais. Os raios-X gerados neste processo podem ser de dois tipos: contínuo e característico.

Os raios-X contínuo são gerados pela perda de energia através de interações coulombicas dos elétrons com o núcleo do alvo. Como neste processo é possível qualquer valor de perda de energia até a máxima energia do elétron incidente, tem-se então um espectro contínuo de emissão de raios-X. Já os raios-X característicos são devido à transições eletrônicas características de cada elemento: se o elétron incidente possui energia cinética maior do que a energia de ionização da camada K do átomo, a colisão do elétron causa a emissão de um elétron do átomo deixando-o com uma vacância em sua camada interna. De forma a diminuir a energia do sistema um elétron de uma camada superior (L ou M) salta para a camada interna e o excesso de energia é emitido na forma de um fóton de raios-X.

Os comprimentos de onda dos raios-X são da ordem de alguns angstroms. A difração é um fenômeno ondulatório que ocorre quando a onda encontra um obstáculo da mesma ordem de grandeza do seu comprimento de onda. No início do século 20, era absolutamente impossível a fabricação de uma rede de difração nanométrica, porém Laue teve a idéia de utilizar um material cristalino como rede de difração tridimensional e nos conduziu à difração de raios-X. Desde então, esta técnica é comumente utilizada na observação do espaçamento dos átomos em uma molécula, na análise de fases e na determinação do tamanho de cristalitos em amostras cristalinas (54).

Quando raios-X monocromáticos incidem sobre uma estrutura ordenada de um cristal, ou seja, em um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d , os feixes refletidos por dois planos subseqüentes apresentarão o fenômeno da difração se a diferença entre seus caminhos ópticos for um número inteiro de comprimento de onda, havendo assim interferência construtiva, $n\lambda=2d\text{sen}\theta$, equação conhecida como Lei de Bragg.

O difratômetro é o aparelho usado para determinar os ângulos nos quais a difração ocorre; suas características principais estão representadas na Figura 10. A amostra (S) é suportada de maneira que sejam possíveis rotações ao redor do eixo denominado O. O feixe de raios-X monocromático (o comprimento de onda monocromático é obtido com o auxílio de filtros ou monocromadores) é gerado no ponto T e as intensidades dos feixes difratados são detectadas com um contador (C).

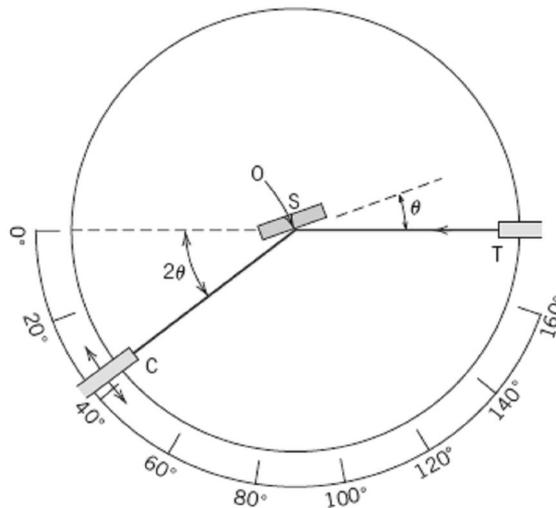


Figura 10: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X.

O contador é móvel e também pode ser girado ao redor do eixo O, este encontra-se mecanicamente ligado à amostra de tal maneira que uma rotação θ da amostra é acompanhada por uma rotação 2θ do contador; isto assegura que os ângulos de incidência e de reflexão sejam mantidos iguais entre si. Colimadores estão incorporados ao longo do caminho do feixe a fim de produzir um feixe bem definido e paralelo. A utilização de filtros fornece um feixe praticamente monocromático. À medida que o contador se move numa velocidade angular constante, um registrador automaticamente desenha a intensidade do feixe difratado como uma função de 2θ .

Por meio do difratograma de raios-X é possível determinar a estrutura cristalina do material estudado, uma vez que as posições angulares dos picos de difração fornecem informações sobre o tamanho e a geometria da célula unitária, enquanto que o arranjo de átomos dentro da célula unitária está associado com as intensidades relativas destes picos, o que torna possível também a observação de orientação preferencial (42, 54).

Para a realização das análises de DRX, as amostras, da forma como foram retiradas do forno, foram colocadas sobre porta-amostra de alumínio. Como os principais picos relativos às fases tanto do óxido de índio quanto do óxido de estanho encontram-se no intervalo de 5 a 75°, utilizou-se este intervalo de 2θ , com passo de 0,02° e velocidade de 1°/min. Para as análises das fases obtidas por DRX, os difratogramas foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pelo método computacional – *Search Match*.

As características morfológicas dos materiais obtidos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV – Zeiss, modelo Supra 35), que permite obter imagens com resolução superior à um MEV convencional. Para completar as análises morfológicas e também estruturais utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão (Jeol - Modelo 3010, acelerado em 300 KV) equipado com EDX e peça polar que possibilita a realização de imagens de alta resolução (HRTEM).

É conhecido que a luz visível possui comprimentos de onda da ordem de 400 a 700 nm. Desta forma, os efeitos de difração da luz são críticos quando os objetos possuem comprimentos da mesma ordem de grandeza de seu comprimento de onda. Sendo assim, torna-se impossível a observação de nanoestruturas com uso de microscópios ópticos. Por essa razão o uso de microscópios eletrônicos é indispensável para a caracterização morfológica em nanomateriais. A grande vantagem dos microscópios eletrônicos em relação ao microscópio óptico é a alta resolução, da ordem de 2 a 5 nm para o MEV, 1 nm para o FEG-MEV e 0,2 nm para o MET, enquanto que no óptico essa resolução não ultrapassa 0,2 μm (19, 55).

Por meio da microscopia eletrônica de varredura é possível uma caracterização morfológica dos materiais, na qual é possível observar a forma, a homogeneidade, a existência de defeitos macroscópicos, informações sobre domínios em materiais magnéticos, entre outras.

O microscópio eletrônico de varredura consiste basicamente de uma fonte de elétrons (canhão de elétrons), lentes eletromagnéticas, bobinas de varredura e detectores. O canhão eletrônico tradicional é composto por um filamento que depois de aquecido emite elétrons termoionicamente. Outro tipo de canhão que produz um feixe eletrônico menor e, portanto permite imagens com maior resolução, é o canhão por emissão de campo (FEG), que emite elétrons por meio da aplicação de um forte campo elétrico em uma região altamente localizada. As lentes eletromagnéticas possuem a finalidade de produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra, o que causa uma emissão de elétrons com grande espalhamento, estes elétrons são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal gera informação de apenas um ponto da amostra, para construir a imagem completa de uma área é produzida uma variação no campo magnético das bobinas de varredura, o que provoca um deslocamento no ângulo de incidência do feixe eletrônico, desta forma, uma varredura ponto a ponto na amostra produz a imagem final (55, 56).

Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra são emitidos elétrons e raios-X. Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados. Os secundários, que são elétrons espalhados inelasticamente e, portanto possuem baixa energia, fornecem informações da topografia da superfície da amostra. Os retroespalhados, que são elétrons espalhados elasticamente e possuem alta energia, fornecem imagens características de variação de composição química na amostra, pois a quantidade de elétrons retroespalhados é diretamente proporcional ao número atômico dos elementos presentes na amostra (55, 56).

Os raios-X são gerados quando o elétron do feixe incidente possui energia suficiente para arrancar um elétron de uma camada interior de um átomo, este pode retornar ao seu estado de energia inicial com a movimentação de um dos elétrons de uma camada mais externa para a camada interior vacante. Nesse processo há liberação de energia na forma de fóton, sendo que este possui comprimento de onda da ordem dos raios-X e as energias desses raios-X são características do elemento químico que as gerou. Na espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDX), as energias destes raios-X são detectadas e o elemento químico pode ser identificado.

Enquanto que na microscopia eletrônica de varredura são analisados os elétrons refletidos pela amostra, na microscopia eletrônica de transmissão os elétrons do feixe incidente possuem energia suficiente para atravessar a amostra, desde que esta possua baixa espessura (geralmente menor do que 100 nm), e são analisados os sinais resultantes da interação sofrida por estes elétrons transmitidos. Isto permite à técnica de MET e suas outras técnicas, como: difração de elétrons (que possibilita conhecimento da estrutura e a direção de crescimento do material analisado) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução – HRTEM (que fornece resolução atômica e, portanto permite a identificação de defeitos nesta ordem de grandeza), uma análise tanto morfológica quanto estrutural.

Para a obtenção das imagens tanto de MEV quanto de MET, o material obtido na síntese foi disperso em ultra-som em uma suspensão de álcool isopropílico. Para as amostras de MEV algumas gotas do material sobrenadante foram depositadas em um substrato de silício condutor. Já para a MET, as gotas com o material foram depositadas sobre grades de cobre recobertas com um filme ultrafino de carbono, substrato específico para este tipo de caracterização.

3.3.2 Caracterização óptica

Para encontrar o grau de transmitância das nanoestruturas obtidas na região do espectro visível, que é um parâmetro importante para decidir a respeito da temperatura de síntese que proporciona o material mais adequado, utilizou-se um espectrofotômetro de UV-Vis da VARIAN modelo CARY 50.

A absorção molecular na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) depende da estrutura eletrônica da molécula, esta absorção é quantizada e gera a passagem de elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado. Desta forma, o espectro que se origina de uma única transição eletrônica deveria corresponder a uma linha única e discreta. Entretanto na prática isto só ocorre para moléculas simples no estado gasoso, uma vez que à absorção eletrônica superpõem-se os subníveis rotacionais e vibracionais. Nas moléculas mais complexas, que contêm um número maior de átomos, a multiplicidade destes

subníveis gera um conjunto de linhas discretas que resulta em bandas largas de absorção (57, 58).

As principais características de uma banda de absorção são a sua posição e intensidade. A posição da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para promover uma transição eletrônica. Já a intensidade de absorção depende da probabilidade de interação entre a energia radiante e o sistema eletrônico, de modo a permitir a passagem do estado fundamental para um estado excitado, e da polaridade do estado excitado (58). A intensidade de uma absorção pode ser expressa em transmitância (T) definida como:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

onde I_0 é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra e I é a intensidade da radiação que emerge da amostra. Uma expressão mais conveniente para a intensidade da absorção é obtida pela lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para várias técnicas que se fundamentam na absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, onde intensidade da absorção é medida em termos da absorbância A , dada por:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

em que a absorvidade molar (ϵ) é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente. O termo c é a concentração da espécie absorvente e b , a distância percorrida pelo feixe, ou seja, a espessura da amostra. Relacionando a transmitância com a absorbância, tem-se:

$$A = \log \frac{1}{T}$$

Para encontrar estes parâmetros, foi colocada em uma cubeta de quartzo a mesma proporção nanoestrutura/solvente para os todos os sistemas para que fosse possível uma comparação entre os mesmos. As nanoestruturas foram então

dispersas em ultrassom e aguardado um tempo de 10 min para que o material não disperso decantasse, uma vez que no filme utiliza-se apenas o material sobrenadante.

3.3.3 Caracterização elétrica em corrente contínua

As propriedades elétricas das nanofitas foram investigadas utilizando um dispositivo para a caracterização elétrica praticamente individual. Para isto, as nanofitas foram dispersas em ultrassom em uma suspensão de álcool isopropílico e uma gota do material sobrenadante foi depositada sobre substrato de vidro entre eletrodos de ouro feitos por litografia. A distância entre os eletrodos era de 10 μm . O contato entre os eletrodos foi estabelecido por pequenas agulhas com o auxílio de um microscópio óptico e como fonte de tensão utilizou-se uma fonte estabilizada Keithley modelo 237 no modo duas pontas.

3.4 Caracterização do nanocompósito

3.4.1 Caracterização óptica

Para encontrar o grau de transmitância dos filmes nanocompósitos obtidos na região do espectro visível, que é um parâmetro importante para possíveis aplicações desses filmes em dispositivos utilizou-se também um espectrofotômetro de UV-Vis da VARIAN modelo CARY 50.

Como os filmes possuem espessuras distintas e já foi visto que a absorbância depende da espessura da amostra, foi realizada uma normalização dos dados obtidos em função da espessura. Para isto, através dos dados da porcentagem de transmitância ($\%T$) em função do comprimento de onda, conhecendo a espessura do filme é possível encontrar os valores do produto $\mathcal{E}C$, até então desconhecido,

através das relações entre a absorvância e a transmitância, sendo $T = 100(\%T)$. Como \mathcal{E} depende do comprimento de onda é preciso encontrar seu valor ponto a ponto e assim encontrar a $(\%T)$ para qualquer espessura, todos os filmes foram normalizados com espessura de 20 μm .

Um parâmetro importante que pode ser determinado por meio dos dados de UV-VIS é a influência da energia de *gap* óptico nos filmes com acréscimo das nanofitas de ITO.

A energia do *gap* óptico pode ser determinada pela análise da dependência da absorção próxima à borda de absorção, ou seja, próximo ao comprimento de onda de corte da janela de transmitância. O coeficiente de absorção α é dado por:

$$\alpha = \frac{A}{t} \text{ e } \alpha = B \frac{(E_{\text{fot}} - E_{\text{gap}})^n}{E_{\text{fot}}}$$

onde A é a absorvância, t a espessura dos filmes, B é uma constante que depende da estrutura do material, E_{fot} é a energia do fóton incidente dada por $(h\nu)$, sendo h a constante de Planck e ν a frequência do fóton, e E_{gap} é a energia de *gap* óptico. O valor de n está relacionado ao tipo de transição envolvida, pois a absorção em materiais origina-se de diferentes mecanismos. Para o caso das transições ópticas, existem duas classes principais: as transições diretas ($n=1/2$), que não envolve no processo a energia de fônon; e a transições indiretas ($n=2$), que envolve também a energia de fônon (59, 60, 61).

Desta forma considerando apenas transições indiretas e plotando $(\alpha E_{\text{fot}})^{1/2} \times E_{\text{fot}}$ e considerando apenas a linearidade da curva na região correspondente à borda de absorção tem-se que a E_{gap} corresponde ao valor da energia para $\alpha = 0$. Como no exemplo (Figura 11) em que foi obtido uma energia de *gap* óptico de 4,2 eV para filmes de PMMA (60).

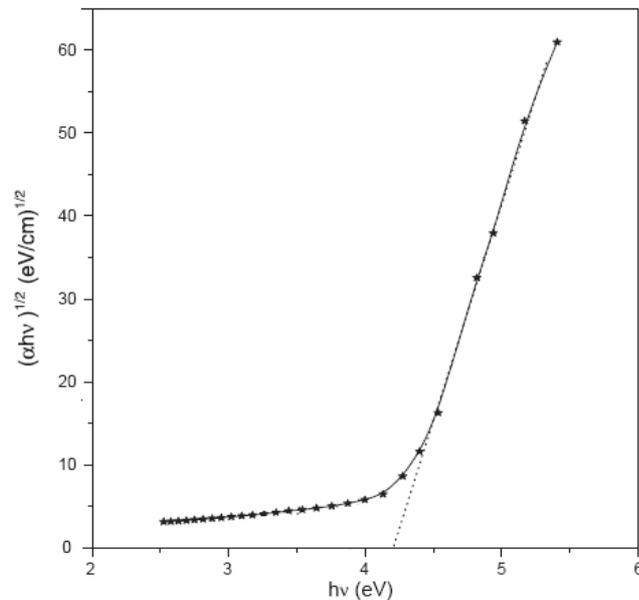


Figura 11: Energia de *gap* óptico obtido para o PMMA por Zidan *et al.* (60)

Para encontrar estes parâmetros foram realizadas as medidas nos filmes no intervalo de 200 a 1000 nm.

3.4.2 Caracterização elétrica em corrente contínua

Com o objetivo de encontrar a condutividade elétrica global do nanocompósito, realizou-se a caracterização elétrica em corrente contínua em uma fonte Keithley modelo 236 no modo duas pontas e quatro pontas com acessório Signatone modelo S-301-4.

O método mais simples para encontrar parâmetros elétricos em materiais, conhecendo-se com precisão as dimensões do material, é a medida elétrica por duas pontas, na qual é medida a diferença de potencial (V) em função da corrente elétrica (I) que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico contínuo aplicado. Entretanto, a resistência elétrica obtida a partir da equação (V/I) não engloba somente a resistência característica da amostra em questão, mas também a resistência de contato entre a amostra e os eletrodos, entre outros fatores. Quando se trata de uma amostra altamente isolante este problema não se manifesta significativamente, uma vez que a resistência da amostra é muitas ordens de

grandeza maior do que a resistência de contato. Desta forma, a informação obtida é praticamente de efeitos da própria amostra. Estes efeitos tornam-se significativos quando se trata de uma amostra condutora ou semicondutora fazendo com que o método de duas pontas não forneça uma resistência real para este tipo de amostra.

Uma alternativa para minimizar estes problemas é a utilização do método de quatro pontas, sendo que duas delas servem para “transportar” a corrente (I) e as outras duas para monitorar a diferença de potencial (V). Um multímetro conectado às pontas internas monitora a diferença de potencial, que não é a mesma aplicada pela fonte. Essa diferença de potencial monitorada nas pontas internas é originada pelo campo elétrico formado devido à diferença de potencial entre as pontas externas (62), como ilustra a Figura 12.

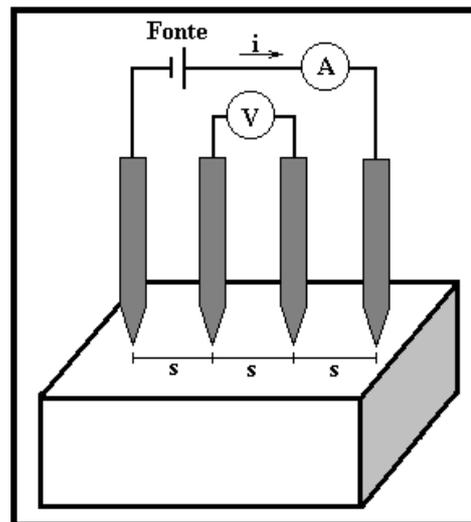


Figura 12: Arranjo experimental para medição elétrica pelo método de quatro pontas.

Para a utilização do método quatro pontas é necessário a utilização de “fatores de correção” que estão relacionados ao formato e arranjo das amostras.

Quando se analisa filmes finos é comum encontrar a resistividade ρ em termos de resistência de folha (R_s), que é definida por:

$$\rho = R_s t$$

Sendo t a espessura do filme e a resistência de folha dada por:

$$R_s = \left(\frac{V}{I} \right) F$$

Onde V é a diferença de potencial entre os eletrodos internos, I a corrente aplicada entre os eletrodos externos e F o fator de correção geométrico para a resistência de folha, dado por (62):

$$F = \frac{\pi}{\ln 2} \cong 4,53$$

Desta forma a resistividade dos filmes, utilizando o método de quatro pontas pode ser calculada por meio da equação:

$$\rho = 4,53 \left(\frac{V}{I} \right) t$$

Para encontrar estes parâmetros, as medidas foram realizadas em vários pontos distintos dos filmes e considerado o valor média das mesmas. No modo duas pontas, foi aplicada uma diferença de potencial e medida a resposta da corrente, ambas nos eletrodos externos. Como o modo quatro pontas não é válido para amostras isolantes, este método foi aplicado apenas nas amostras que apresentaram percolação. Para isto foi aplicada uma corrente nos eletrodos externos e medida a diferença de potencial entre os eletrodos internos.

3.4.3 Caracterização elétrica em corrente alternada

Como o nanocompósito é constituído por diferentes fases, os portadores de carga devem possuir distintos tempos de relaxação em cada fase e a resposta pode então ser separada em relação à frequência. Para tanto foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância (HP 4192A), com intervalo de frequência de 10 Hz a 10 MHz.

A grande vantagem na utilização da técnica de espectroscopia de impedância é a possibilidade de distinguir contribuições individuais para condução que surgem de diferentes fontes como intergranular, intragranular, e regiões de interface entre o eletrodo e a amostra, uma vez que medidas em corrente contínua mostram apenas o efeito global de todas estas contribuições (50, 63, 64).

Esta técnica utiliza a aplicação de uma excitação senoidal e mede a resposta do material em relação a esta excitação, quando é aplicada uma tensão senoidal do tipo:

$$V(t) = V_0 e^{i(\omega t + \theta)}$$

O material responde também de forma senoidal somente com fase diferente:

$$I(t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)}$$

Sendo V_0 a amplitude da tensão aplicada, I_0 a amplitude da corrente, ω a frequência angular e θ e ϕ as respectivas fases.

A impedância é definida como:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} \Rightarrow Z = \left(\frac{V_0}{I_0} \right) e^{i(\theta - \phi)}$$

Definindo $\beta = \theta - \phi$, que representa a diferença de fase entre a tensão aplicada e a corrente medida e $Z_0 = (V_0/I_0)$, tem-se que:

$$Z = Z_0 e^{i\beta} \Rightarrow Z = Z_0 \cos \beta + i Z_0 \sin \beta$$

Desta forma é possível separar a contribuição da impedância em real e imaginária:

$$Z' = Z_0 \cos \beta \quad \text{e} \quad Z'' = Z_0 \sin \beta$$

E tem-se então:

$$Z = Z' + iZ''$$

Já pode ser observado que a impedância é similar à resistência e, portanto também é dada em ohm (Ω). A diferença entre ambas resulta do fato de que a primeira representa a oposição a um fluxo de cargas em corrente alternada e a outra a oposição em corrente contínua. Cada componente da impedância representa esta oposição em relação a diferentes efeitos. A impedância real fornece informações de efeitos resistivos e, portanto é igual à resistência (R). Por sua vez, a impedância

imaginária fornece informações de efeitos capacitivos e indutivos, sendo chamada de reatância (X) (63). Desta forma a equação para a impedância se reduz a:

$$Z = R + iX$$

Outras três propriedades comumente utilizadas em espectroscopia de impedância é a admitância $Y = (1/Z)$, a condutância G e a susceptância B .

$$Y = G + iB$$

Em função dos parâmetros fornecidos por esta técnica, é possível separar as diferentes contribuições para a condutividade do material através de circuitos associados adequadamente, levando em conta efeitos resistivos, capacitivos e indutivos, quando houver, para modelar o comportamento elétrico dos materiais.

A impedância segue as mesmas regras da associação de resistores. Para circuitos em série, tem-se:

$$Z = \sum Z_i$$

Da mesma forma, para circuitos associados em paralelo, tem-se:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{\sum Z_i}$$

Considerando um material que possua apenas efeitos resistivos e capacitivos, é possível comparar seu mecanismo de condução com a associação de um circuito formado apenas por resistor e capacitor (RC), modelo primeiramente proposto por Debye e adaptado por Cole, *et al.* (65). Desta forma, como um resistor ideal só possui efeitos resistivos sua impedância é igual à R . Já para um capacitor ideal, tem-se:

$$C = \frac{Q(t)}{V(t)} \Rightarrow I(t) = i\omega CV(t) \Rightarrow Z = \frac{1}{i\omega C}$$

Desta forma para um circuito RC em série, tem-se:

$$Z = R + \frac{1}{i\omega C}$$

Para um circuito RC em paralelo, tem-se:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + i\omega C \Rightarrow Y = \frac{1}{R} + i\omega C$$

Como a admitância é dada por:

$$Y = G + iB$$

Logo:

$$G = 1/R \text{ e } B = \omega C$$

Como:

$$G = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

$$B = \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

E, portanto:

$$Z' = \frac{G}{G^2 + B^2} = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2}$$

$$Z'' = -\frac{B}{G^2 + B^2} \Rightarrow -\frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 R^2 C^2}$$

Rearranjando estas duas últimas equações, utilizando a condição de que $\omega C = B$ e a relação entre B e Z' e Z'' , tem-se:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2$$

Exatamente a equação de uma circunferência de centro $(R/2; 0)$.

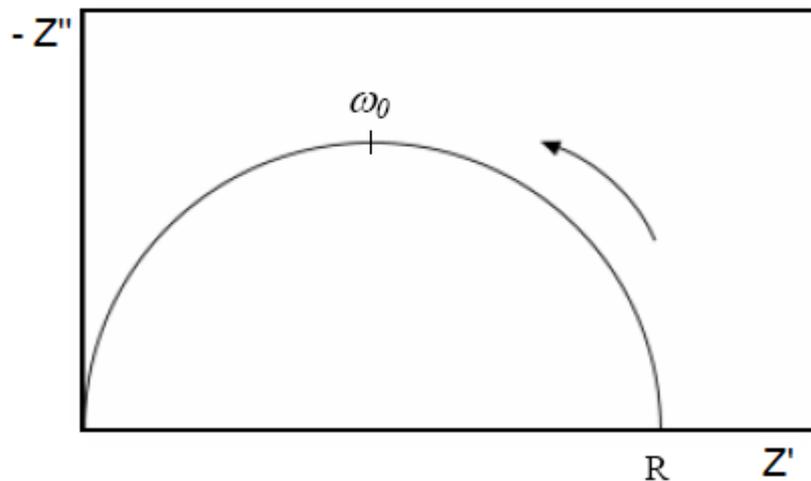


Figura 13: Representação do circuito RC em paralelo no plano complexo.

Como as coordenadas do topo da circunferência são $(R/2; R/2)$, é possível encontrar a frequência nesse ponto substituindo nas equações da impedância real e imaginária, chegando a:

$$\omega_0 = \frac{1}{RC}$$

Que representa a frequência de relaxação, sendo o seu inverso conhecido por constante de tempo do circuito:

$$\tau = RC$$

Desta forma as várias contribuições podem ser separadas em semicírculos característicos, ou seja, com parâmetros próprios como, por exemplo, o tempo de circuito, resistência ou capacitância associada. Entretanto, é importante ressaltar que normalmente obtém-se semicírculos descentralizados, já que na prática os materiais nunca se comportam como elementos ideais (capacitores ou resistores), além da não homogeneidade do sistema. Desta forma criou-se um elemento como artifício matemático para ajustar os dados teóricos aos experimentais, conhecido como elemento de fase constante (EPC) que possui comportamento tanto de um resistor quanto de um capacitor, a impedância para este elemento é definida como:

$$Z_{EPC} = Q(i\omega)^{-n}$$

em que n indica se o elemento possui comportamento mais próximo de um resistor ou de um capacitor, de forma que para $n=0$ tem-se um resistor ideal e para $n=1$ tem-se um capacitor ideal (63).

Para a caracterização por espectroscopia de impedância longitudinal dos filmes, utilizou-se o acessório de quatro pontas Signatone modelo S-301-4. Para as nanofitas realizou-se as medidas no mesmo substrato utilizado na caracterização elétrica de corrente contínua. Sendo que os resultados foram modelados por meio do programa EQUIVCRT desenvolvido por Boukamp (66).

3.4.4 Caracterização morfológica

Para a caracterização morfológica dos nanocompósitos utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (Philips - Modelo CM 200, acelerado em 200 KV), importante para verificar como as nanofitas de ITO estão distribuídas na matriz polimérica, e a partir de que concentração há contato entre as mesmas.

Como a técnica MET exige que a amostra possua baixa espessura, para isto, mergulhou-se as grades de cobre recobertas com um filme ultrafino de carbono na solução do polímero dissolvido com as devidas proporções de nanofitas por poucos instantes, o solvente foi seco à temperatura ambiente da mesma forma como na preparação normal do nanocompósito. Este procedimento gerou filmes sobre as grades com espessura suficiente para a devida caracterização.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Nanoestruturas

4.1.1 Influência da temperatura

O material resultante em todas as sínteses foi retirado das paredes do tubo em uma região em torno de 25 cm a partir do centro do tubo, região em que a temperatura encontrava-se em torno de 500°C. O material formado apresentou coloração cinza e aspecto de algodão, como ilustrado na Figura 14.

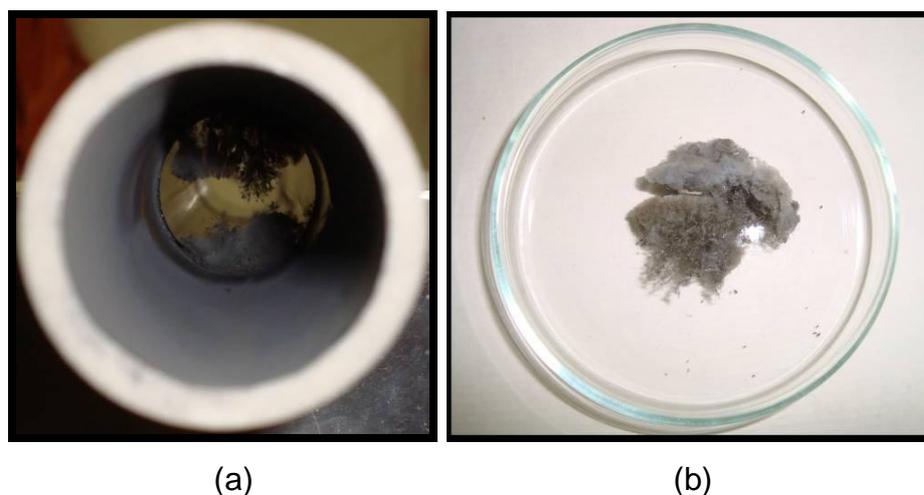


Figura 14: Material obtido na síntese de 1150°C: a) nas paredes do tubo de alumina; b) após coletado.

A partir da variação da temperatura de síntese observou-se mudanças tanto na estrutura química quanto na morfologia do material resultante.

A Figura 15 ilustra os difratogramas para as sínteses de 1200°C e 1190°C, na qual pode-se verificar a formação de um material não homogêneo, haja vista que há crescimento de materiais em várias fases distintas, tais como: o In_2O_3 (ficha JCPDS #6-416), o estanho metálico Sn (ficha JCPDS #4-673), uma liga metálica rica em estanho $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$ (ficha JCPDS #48-1547) e o óxido de estanho em diferentes estados de oxidação: SnO (ficha JCPDS #6-395), SnO_2 (ficha JCPDS #41-1445) e

Sn_2O_3 (ficha JCPDS #25-1259). Em todos os difratogramas a fase do alumínio corresponde ao porta amostra utilizado.

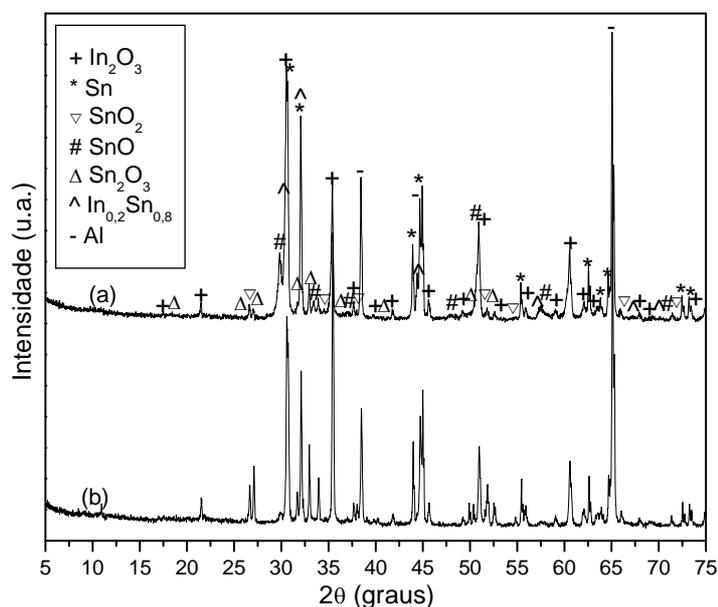


Figura 15: Difratograma de raios-X do material obtido nas sínteses de temperaturas: a) 1200°C e b) 1190°C.

A Figura 16 ilustra os difratogramas de raios-X para as sínteses nas temperaturas de 1180°C, 1170°C e 1160°C, na qual verifica-se o crescimento de apenas três fases, a fase relativa ao óxido de índio e fases de metais, como o estanho metálico e uma liga metálica rica em estanho. Pelas intensidades relativas dos picos para a fase do óxido de índio é possível observar uma orientação preferencial em 35,5°, relativo aos planos (400). Como a estrutura do óxido de índio é cúbica, essa orientação preferencial indica um crescimento anisotrópico na direção relativa aos planos (400), fator desejado uma vez que as nanofitas procuradas crescem exclusivamente em uma única direção. Entretanto nota-se que a quantidade de metal é alta e como as nanoestruturas desejadas de ITO crescem na fase de um dos óxidos em questão, esta alta quantidade de metal indica que estas temperaturas são capazes de reduzir boa parte do material de partida a seu estado metálico e na síntese não há oxigênio suficiente para que estes cresçam na forma de óxido, ou seja, este excesso de metal representa parte indesejável no material resultante.

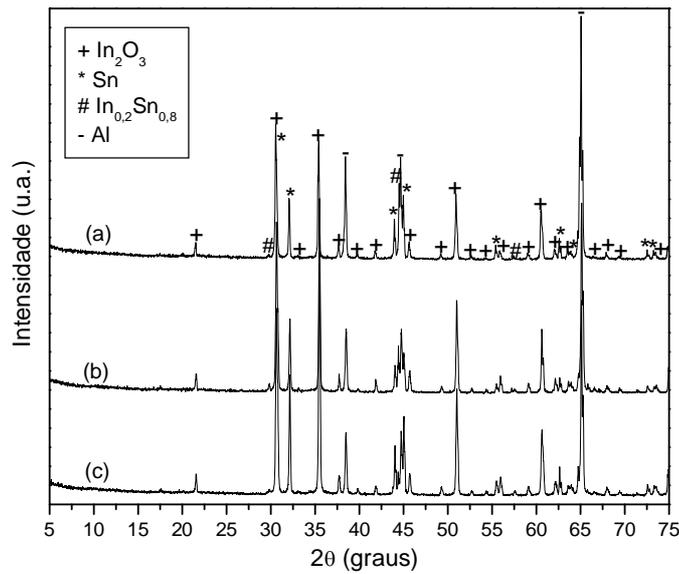


Figura 16: Difratograma de raios-X do material obtido nas sínteses de temperaturas: a) 1180°C, b) 1170°C e c) 1160°C.

O material obtido na síntese de temperatura de 1150°C mostrou-se homogêneo (Figura 17), haja vista que as estruturas deste material cresceram na fase cúbica do óxido de índio com orientação preferencial expressiva em 35,5°, relativo aos planos (400). Em menor proporção pode-se observar também a presença de uma liga metálica rica em estanho $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$.

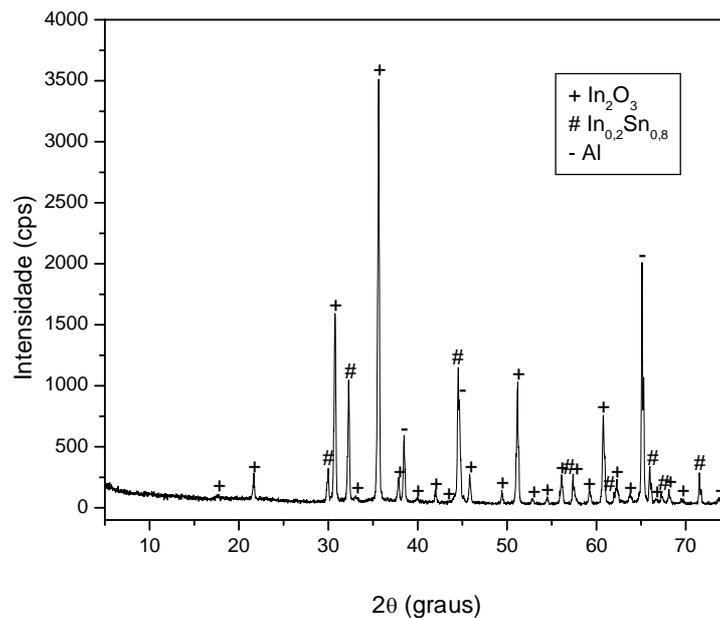


Figura 17: Difratograma de raios-X do material obtido na síntese de 1150°C.

A Figura 18 mostra os difratogramas de raios-X para as temperaturas de síntese de 1140°C, 1130°C e 1120°C. Para as três temperaturas o material obtido cresceu na fase do óxido de índio e possui em menor concentração as fases de estanho metálico e da liga metálica rica em estanho. Apenas para a temperatura de 1120°C foi identificada a presença de uma liga metálica rica em índio In_3Sn (ficha JCPDS #7-345).

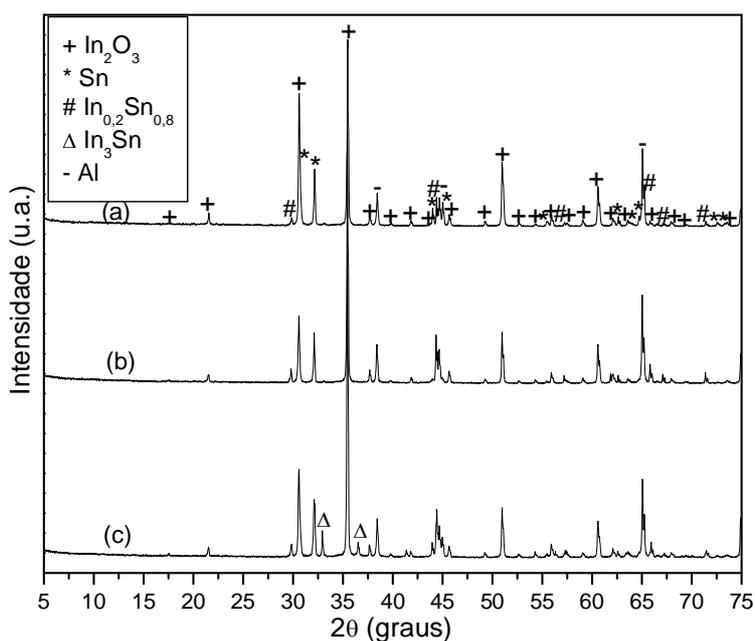


Figura 18: Difratograma de raios-X do material obtido nas sínteses de temperaturas: a) 1140°C, b) 1130°C e c) 1120°C.

Os difratogramas de raios-X para as temperaturas de 1110°C, 1100°C e 1090°C (Figura 19) mostraram que o material obtido para essas temperaturas apresentaram as mesmas fases para as temperaturas de 1140°C e 1130°C. Sendo que todas essas temperaturas são caracterizadas por duas fases metálicas, que como já discutido, esta alta quantidade de metal é indesejável no material resultante.

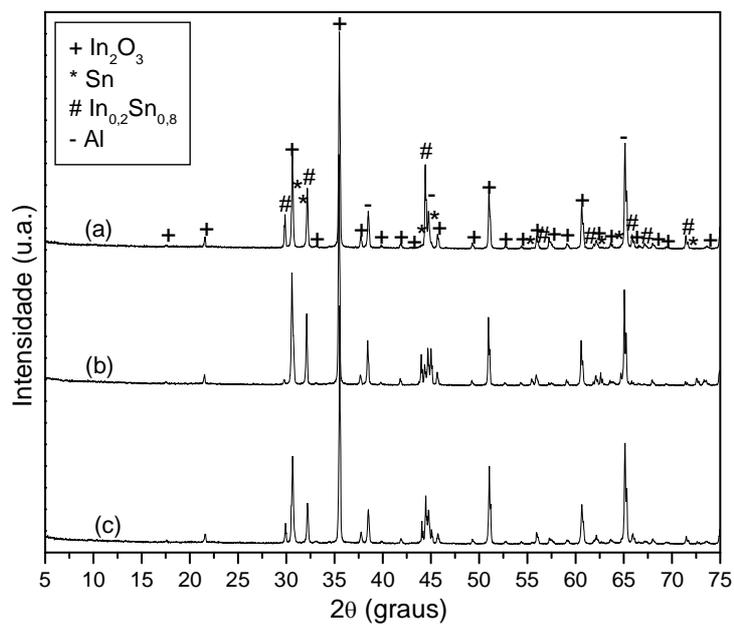


Figura 19: Difratograma de raios-X do material obtido nas sínteses de temperaturas: a) 1110°C, b) 1100°C e c) 1090°C.

A Figura 20 mostra os difratogramas para as temperaturas de 1080°C e 1070°C, os quais apresentaram as mesmas fases observadas para a temperatura de 1150°C, com orientação preferencial ainda mais expressiva em 35,5°.

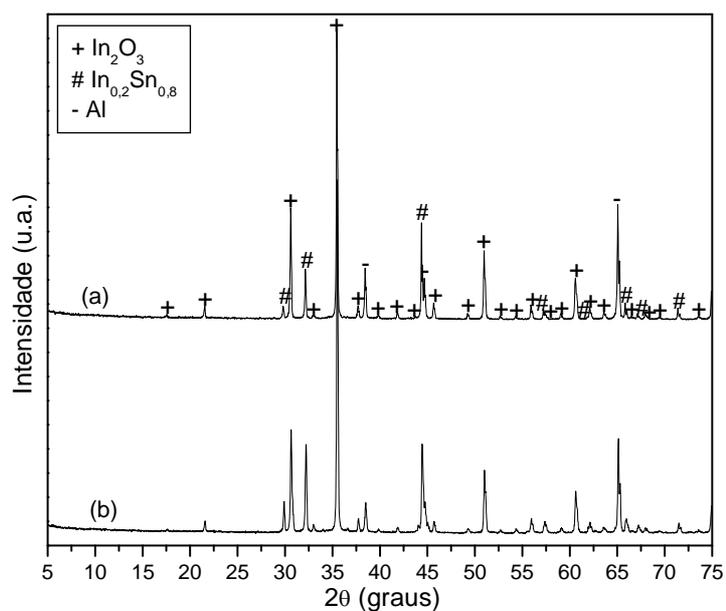


Figura 20: Difratograma de raios-X do material obtido nas sínteses de temperaturas: a) 1080°C e b) 1070°C.

Os materiais obtidos nas temperaturas de 1060°C e 1050°C (Figura 21) também cresceram na fase cúbica do óxido de índio, orientados preferencialmente nos planos (400), e em menor proporção é possível observar a presença de metal tanto na forma da liga rica em estanho $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$ quanto de índio metálico (ficha JCPDS #5-642).

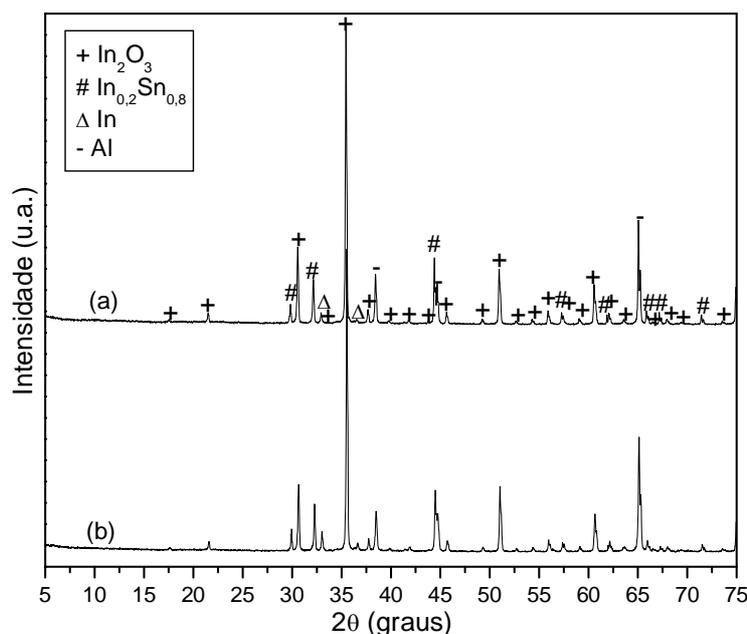


Figura 21: Difratoograma de raios-X do material obtido nas sínteses de temperaturas: a) 1060°C e b) 1050°C.

A partir da temperatura de 1040°C até 1010°C (Figura 22), limite na qual foi possível a coleta de material suficiente para a caracterização, é possível a observação de um material com mais fases, embora a fase principal continue sendo a fase de óxido de índio com orientação preferencial em uma direção, e as fases secundárias sejam todas relativas a alguns metais, tais como: a liga rica em estanho $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$, o índio metálico e a liga rica em índio In_3Sn .

Estes sistemas mostram-se não adequados para a finalidade deste trabalho já que se busca um material nanoestruturado de ITO, logo o material resultante das sínteses deve possuir como fase principal um dos óxidos deste sistema e deve possuir o mínimo de fases secundárias, uma vez que estas fases secundárias por tratarem-se de metais não apresentarão transparência no espectro visível.

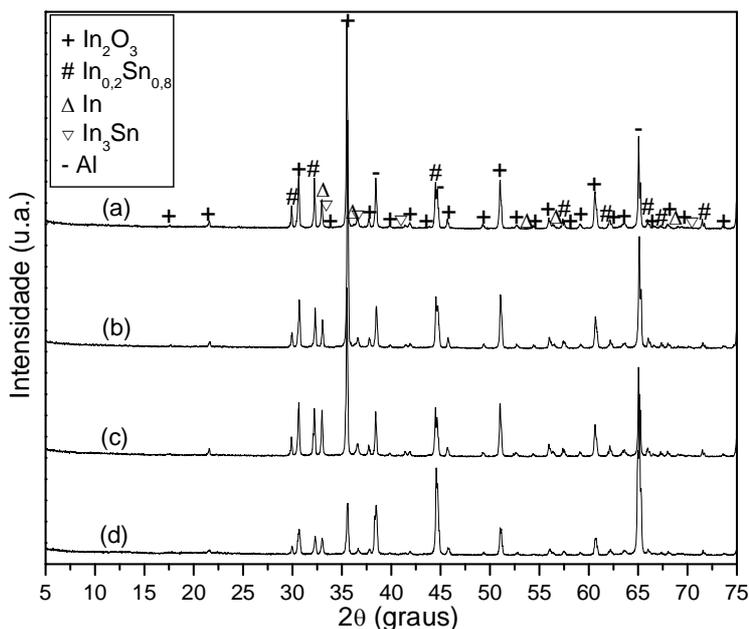


Figura 22: Difratograma de raios-X do material obtido nas sínteses de temperaturas: a) 1040°C, b) 1030°C, c) 1020°C e d) 1010°C.

A análise de DRX para os sistemas estudados mostrou que as temperaturas de síntese que proporcionaram o crescimento dos materiais com apenas com duas fases características: uma fase de óxido e outra fase metálica, ou seja, os sistemas mais homogêneos foram os sistemas relativos às temperaturas de 1150°C, 1080°C e 1070°C.

A Figura 23 ilustra as imagens de MEV do material obtido na síntese de 1150°C. Pode-se observar que o material é composto por estruturas nanométricas, uniformes ao longo do comprimento e livres de defeitos superficiais aparentes. Pela Figura 23-b nota-se que as nanoestruturas possuem seção transversal quadrada, o que corrobora o resultado obtido na DRX que indica o crescimento das nanofitas na fase cúbica do In_2O_3 . A Figura 23-c ilustra uma nanofita com comprimento elevado, porém com largura uniforme de aproximadamente 63 nm. Este fato é interessante para a aplicação no nanocompósito já que este aspecto pode auxiliar na percolação e a baixa largura não influenciará na perda de transparência dos filmes.

A Figura 23-d ilustra o histograma da distribuição de larguras das nanofitas obtidas para este material, em que se observa uma distribuição monomodal centrada

na faixa de 51-100 nm, e aproximadamente 90% nanofitas possuem larguras na região entre 1-150 nm.

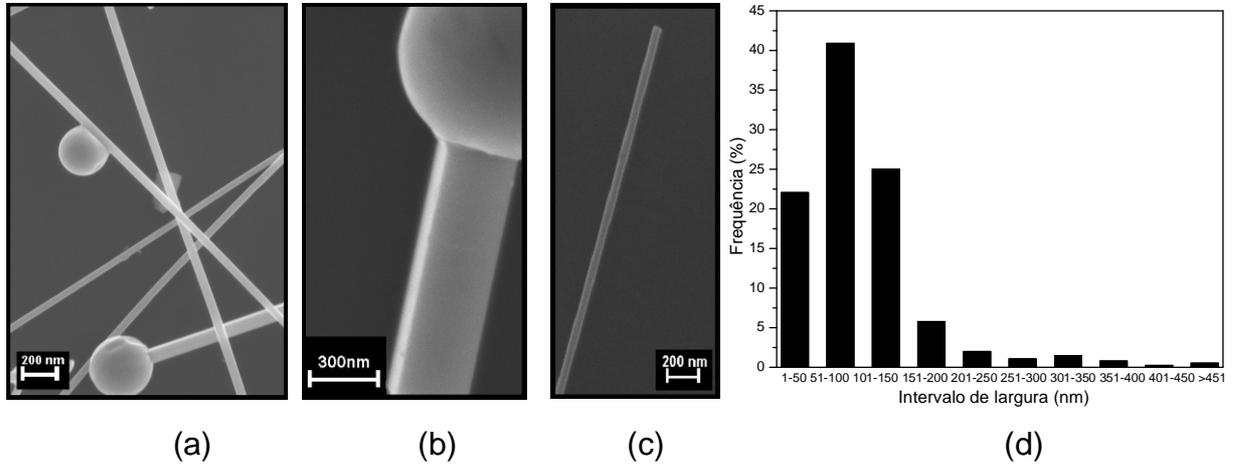


Figura 23: Material obtido na síntese com temperatura de 1150°C: a) e b) Imagens de FEG-MEV; c) Histograma da distribuição de larguras.

A Figura 24 ilustra imagens de MEV para as temperaturas de síntese de 1080°C e 1070°C. Estes sistemas apresentam estruturas homogêneas ao longo do comprimento. A orientação expressiva nos planos (400) observada pela DRX deve estar relacionada ao elevado comprimento destas estruturas.

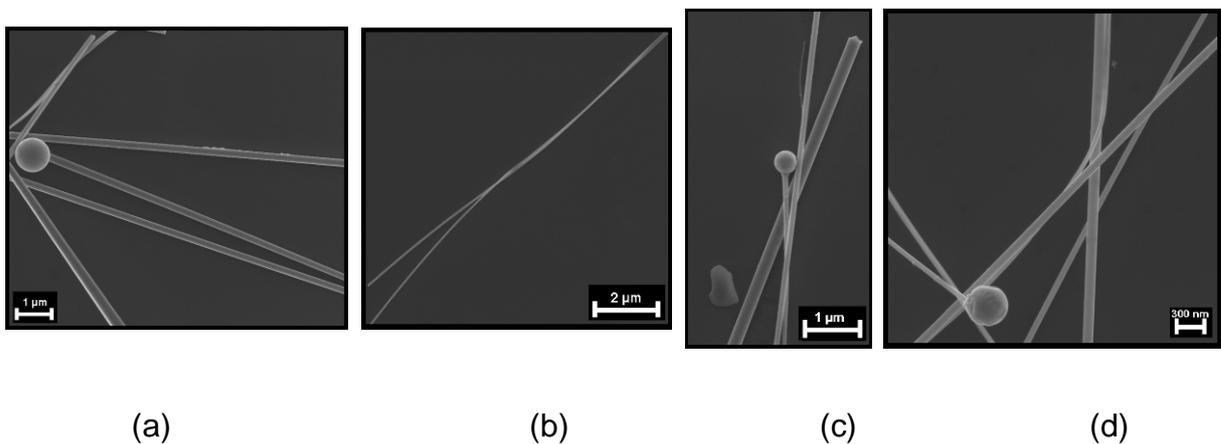


Figura 24: Imagens de FEG-MEV dos materiais obtidos nas sínteses com as temperaturas: a) e b) 1080°C; c) e d) 1070°C.

Os histogramas da (Figura 25) indicam que a maior parte das estruturas encontra-se na faixa de 1 – 200 nm tanto para a temperatura de 1080°C quanto para a temperatura de 1070°C.

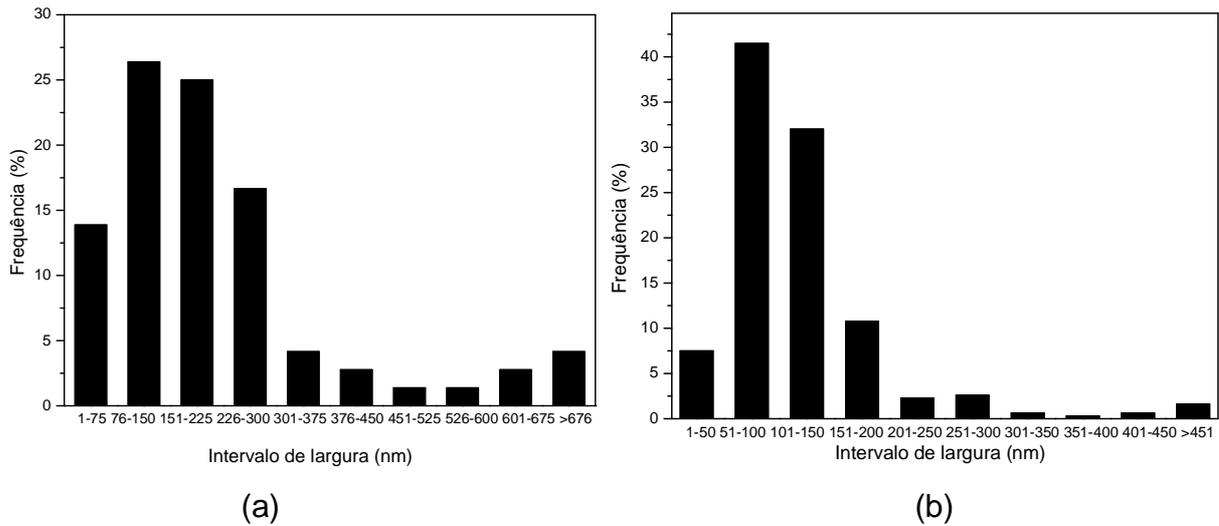


Figura 25: Histogramas de distribuição de larguras para os sistemas: a) 1080°C e b) 1070°C.

Para a aplicação desejada para as nanoestruturas, é importante conhecer as propriedades elétricas e ópticas destes sistemas homogêneos, para então decidir qual dos três é mais viável para dada aplicação, já que as imagens de MEV indicaram que os três sistemas apresentaram características morfológicas satisfatórias.

A Figura 26 ilustra a resposta elétrica das nanofitas crescidas a 1150°, 1080°C e 1070°C. Observa-se que para todas as sínteses a corrente varia linearmente com a tensão aplicada, com resistências da ordem de $10^3 \Omega$ para as temperaturas de 1080°C e 1070°C e da ordem de $10^2 \Omega$ para a temperatura de 1150°C. A partir destas resistências calculou-se a condutividade das nanofitas já que:

$$\rho = \frac{RA}{L} \text{ e } \rho = \frac{1}{\sigma} \Rightarrow \sigma = \frac{L}{RA}$$

sendo ρ a resistividade, A a área do material, L seu respectivo comprimento e σ a condutividade. Para o caso das medidas realizadas para as nanofitas, o comprimento pode ser considerado a distância entre os eletrodos. Como as nanofitas de ITO possuem seção transversal quadrada sua área é dada por $A=t^2$, sendo t a espessura das mesmas. Como os histogramas apresentam aproximadamente a mesma largura média, para efeito de comparação fixou-se 100 nm.

Considerando estas condições as condutividades encontradas para os sistemas de temperatura de 1150°C, 1080°C e 1070°C foram de aproximadamente $4,5 \times 10^6$ S/m, $1,3 \times 10^5$ S/m e $5,0 \times 10^5$ S/m respectivamente. Estas condutividades encontram-se várias ordens de grandeza acima da condutividade para nanofitas de In_2O_3 puro, que possuem condutividade em torno de 1×10^2 S/m (6).

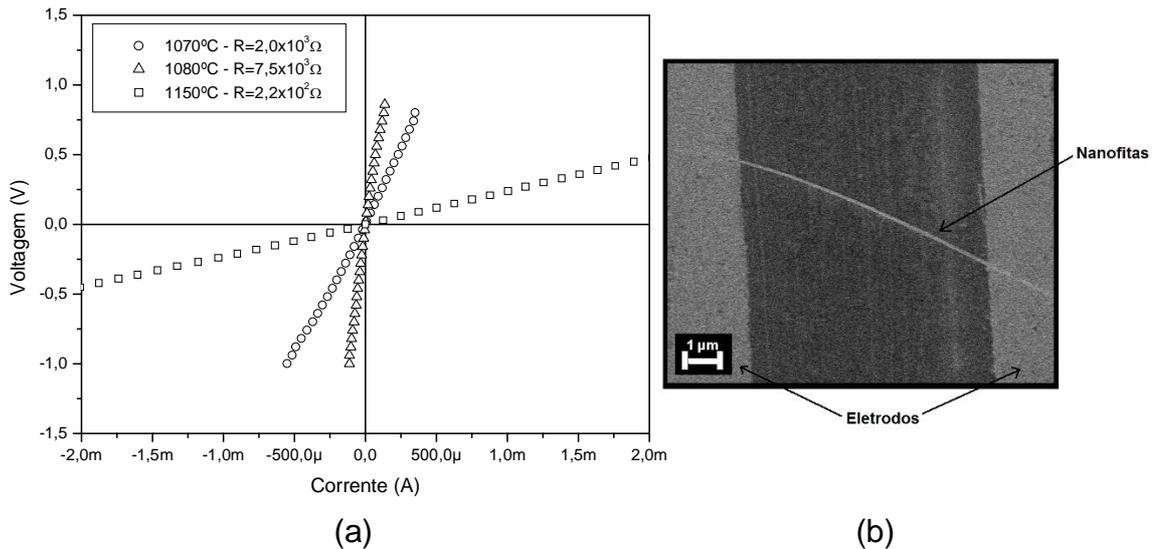


Figura 26: a) Comportamento elétrico para as nanofitas crescidas com diferentes temperaturas, b) Imagem de FEG-MEV do substrato utilizado para a caracterização elétrica da nanofita.

A Figura 27 ilustra o espectro de UV-Vis para as nanofitas crescidas a 1150°C, 1080°C e 1070°C. Onde novamente a síntese de temperatura de 1150°C mostra-se mais adequada para a aplicação no nanocompósito por possuir maior transmitância na região do visível. Para todas as sínteses é possível observar a presença de uma banda de absorção em torno de 840 nm, a qual não é característica do ITO, esta absorção é característica das esferas metálicas presentes na extremidade das nanofitas (34, 67).

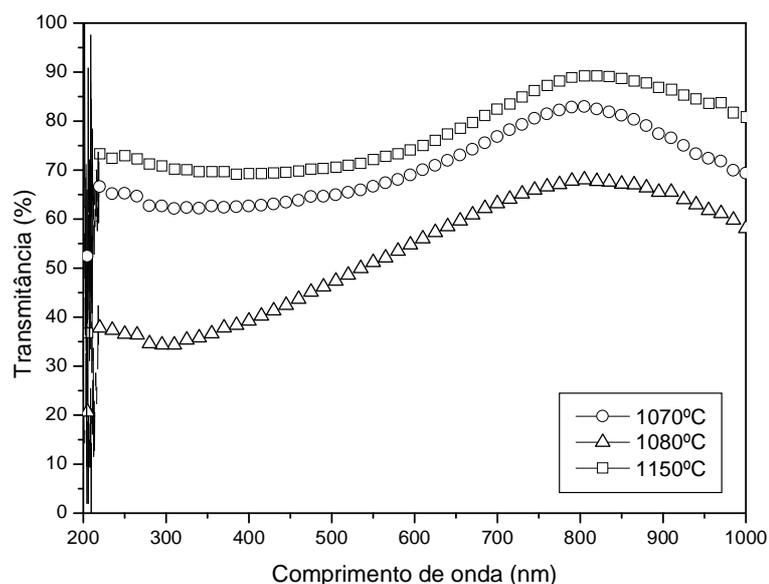


Figura 27: Espectro de UV-Vis para as nanofitas crescidas com diferentes temperaturas.

A Figura 28 ilustra o gráfico do rendimento das sínteses em função da temperatura para o In_2O_3 e para o SnO_2 . O rendimento foi calculado a partir da sobra de cada cadinho após a síntese, considerando que este material era composto apenas pelo óxido em questão, uma vez que as temperaturas utilizadas devem ser suficientes para evaporar todo o carbono. É importante ressaltar que o rendimento serve apenas para encontrar a porcentagem em massa de óxido que determinada temperatura é capaz de evaporar, e não qual a porcentagem de material formado para cada síntese.

Pelo gráfico é possível observar que o rendimento para ambos os óxidos aumenta com a temperatura, com uma tendência de saturação. A saturação para o In_2O_3 inicia-se em torno de 1130°C enquanto para o SnO_2 parece iniciar nas últimas temperaturas que foram realizadas, em torno de 1190°C .

A principal informação que o rendimento da síntese fornece é a partir de que temperatura não há aumento significativo na evaporação dos materiais de partida, pois como as sínteses são realizadas a temperaturas elevadas, a menor temperatura que proporcionar a maior quantidade possível de material evaporado torna-se mais viável, como alternativa de economia de energia, uma vez que a partir desta temperatura, em geral a quantidade a mais de material evaporado não compensa a diferença no gasto de energia.

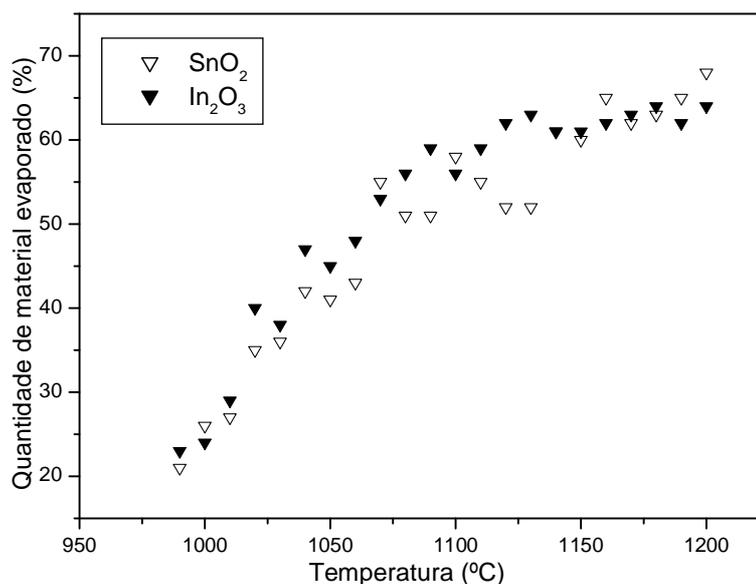


Figura 28: Rendimento das sínteses em função da temperatura para o SnO₂ e o In₂O₃.

Para os sistemas estudados a temperatura a partir da qual a quantidade de material evaporado para ambos os óxidos não sofre ganhos significativos é a temperatura de 1150°C, que corresponde exatamente à temperatura que proporcionou o crescimento de um material nanoestruturado homogêneo e dentre os homogêneos o mais condutor e o mais transparente.

4.1.2 Sistema escolhido

Como mostrado acima, a temperatura de síntese que resultou em um material mais homogêneo, mais condutor, mais transparente e com maior rendimento foi a temperatura de 1150°C. Com o objetivo de descobrir mais características deste sistema, ele foi caracterizado em detalhes.

A Figura 29 mostra o difratograma de raios-X das nanofitas antes e após a dispersão, na qual qualitativamente é possível observar uma diminuição na quantidade de metal e um aumento na orientação preferencial em 35,5°. Este resultado indica que a dispersão foi capaz de remover o excesso de metal presente

no material obtido e de separar algumas estruturas maiores que não cresceram no formato de fita, ou seja, que não possuíam direção preferencial de crescimento.

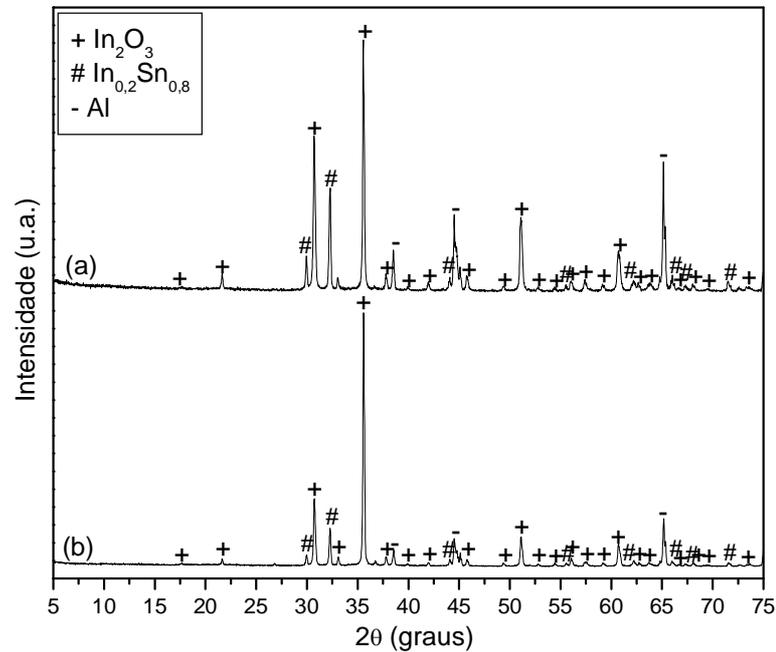


Figura 29: Difratograma de raios-X: a) nanofitas da forma como são obtidas; b) após dispersão.

A Figura 30 ilustra mais imagens de MEV para este sistema, nota-se que as nanoestruturas possuem seção transversal quadrada (Figura 30-a), como já foi observado. As figuras também ilustram a presença de esferas em uma das extremidades das fitas, este fato indica que o crescimento das nanofitas ocorre pelo mecanismo VLS. É possível observar que em algumas nanofitas ocorre o aparecimento de dendrites (Figura 30-b e Figura 30-c), que são ramificações que crescem perpendicularmente ao eixo de crescimento da nanofita e também possuem esferas em suas extremidades, o que é um indício de que o crescimento das dendrites também ocorre por VLS. A presença destas dendrites é um fator positivo para a aplicação das nanofitas de ITO no nanocompósito já que pode facilitar o contato entre as nanofitas e, portanto facilitar a percolação das mesmas no polímero.

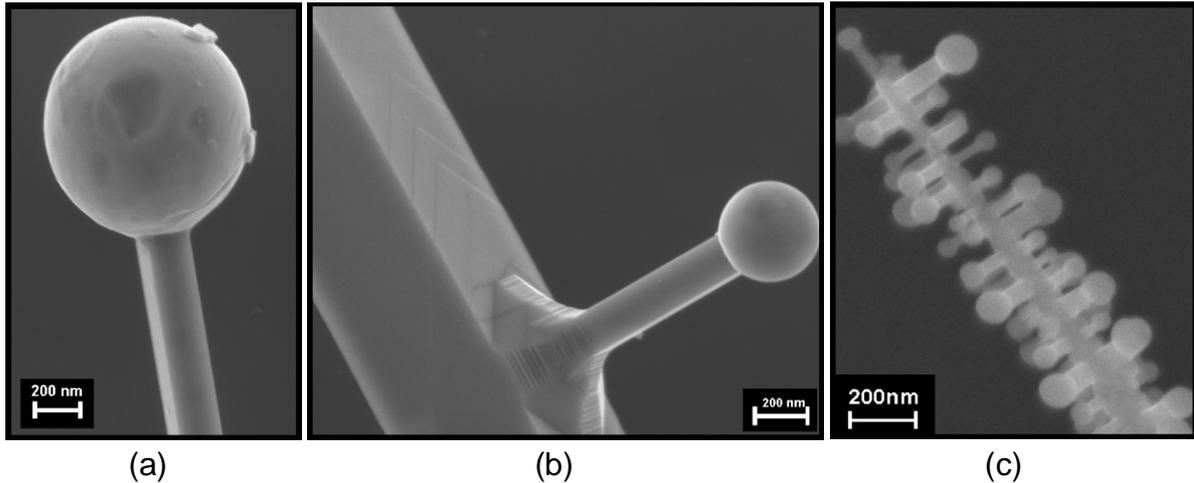


Figura 30: Imagens de FEG-MEV para o material obtido na síntese com temperatura de 1150°C.

A Figura 31 ilustra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), na qual é possível observar novamente uma nanofita que não possui defeitos aparentes e possui largura homogênea ao longo do seu comprimento. Na Figura 31-b observa-se que a distância interplanar é de aproximadamente $(0,52 \pm 0,01)$ nm ao longo da direção de crescimento, o qual corresponde aos planos (200) na fase do In_2O_3 . Este resultado comprova que a orientação preferencial para os planos (400) nos difratogramas de raios-X corresponde à direção de crescimento, uma vez que os planos (400) e (200) fazem parte da mesma família de planos. A orientação preferencial é expressiva nos planos (400), pois a intensidade relativa para os planos (200) é muito baixa.

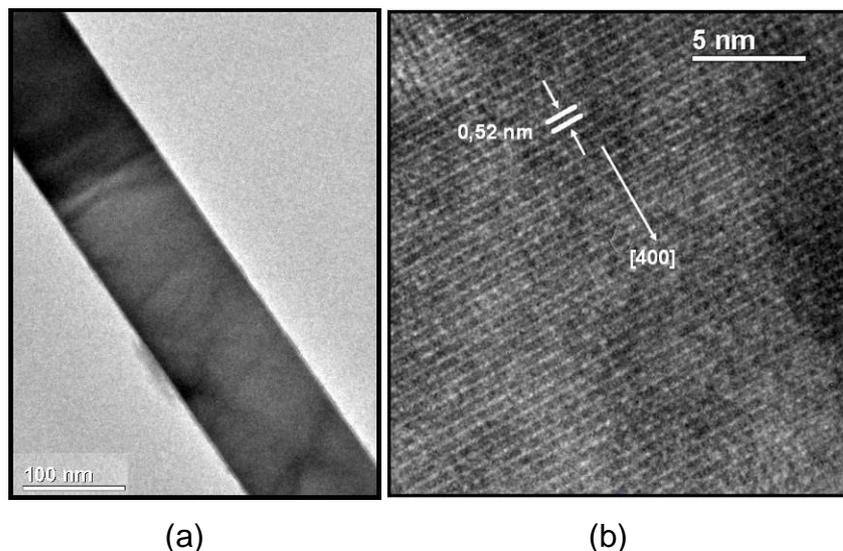


Figura 31: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) para o material obtido na síntese de temperatura de 1150°C.

As análises de EDX (Figura 32) mostraram que as nanofitas possuem uma grande quantidade de índio, uma pequena quantidade de oxigênio e de estanho. Por outro lado as esferas são compostas por uma liga metálica rica em estanho, em uma proporção In:Sn de 22:78, o que está de acordo com a DRX, onde foi observada a presença de uma fase correspondente a uma liga metálica $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$.

Sabe-se que as nanofitas possuem oxigênio em sua composição e a técnica de DRX indicou como fase principal do material obtido na síntese, a fase de óxido de índio. Desta forma, pode-se afirmar que as nanofitas são de óxido de índio, entretanto as análises de EDX indicaram a presença de estanho metálico nas nanofitas, o que indica que há alguns átomos de estanho na estrutura do óxido de índio, dado que não é possível observar por meio da DRX uma vez que a estrutura cristalina do óxido não é alterada. Portanto esses dados indicam que as nanofitas são formadas por óxido de índio dopado com estanho, ou seja, pelo sistema ITO.

O fato de a esfera ser composta apenas por metal (índio e estanho) que são líquidos na temperatura de formação das nanofitas comprova que o crescimento das nanofitas se dá por VLS.

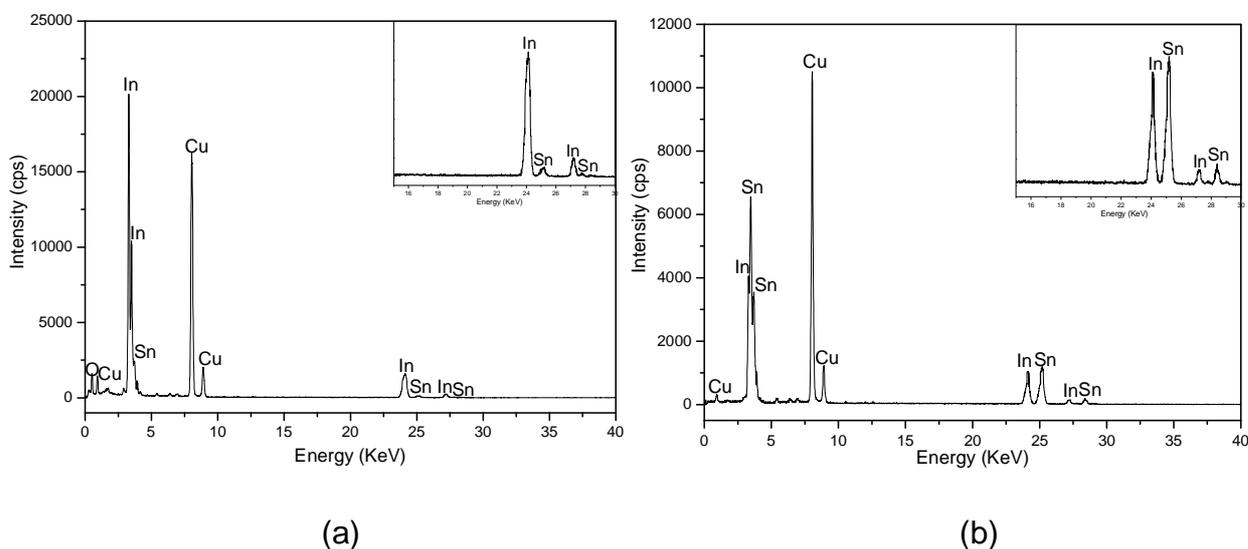


Figura 32: Espectro de EDX: a) para a nanofita e b) para a esfera presente em sua extremidade.

Como já foi discutido no capítulo 2, o mecanismo de crescimento VLS ocorre devido à adsorção de reagentes gasosos por uma gota metálica líquida, que atua como catalisador do sistema envolvido. A Figura 33 ilustra as etapas deste mecanismo, uma gota metálica (b) presente em uma região mais fria do forno pode adsorver o vapor (a) trazido pelo gás de arraste. Porém a adsorção é limitada e se

houver vapor suficiente na síntese a gota pode tornar-se supersaturada, gerando nucleação (c) e, posteriormente, o crescimento da nanofita (d) (25).

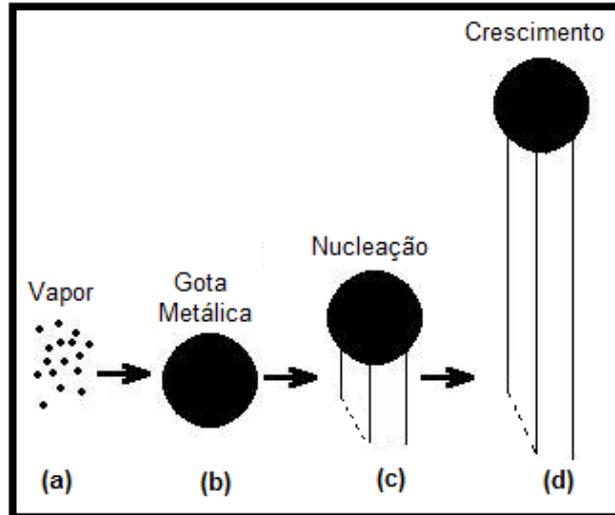


Figura 33: Desenho esquemático do modelo de crescimento por vapor-líquido-sólido (VLS) autocatalítico.

A Figura 34 ilustra as etapas do crescimento das dendrites: primeiramente, uma nanofita depois de formada serve como substrato para a deposição de partículas metálicas líquidas (a), essas partículas servirão de sítio ativo para a adsorção de vapor de In_2O_3 presente na atmosfera de síntese (b) após a supersaturação das gotas pelo vapor, núcleos sólidos são formados, esses núcleos crescem pela contínua adsorção de vapor nas gotas metálicas (c), formando assim as dendrites.

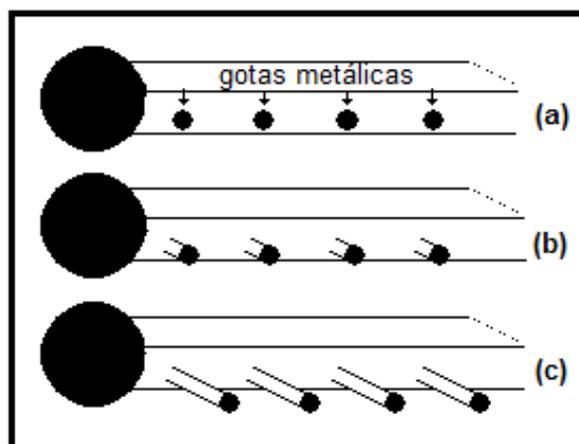
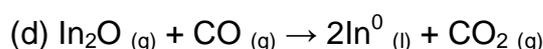
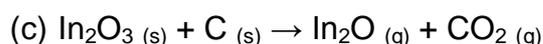
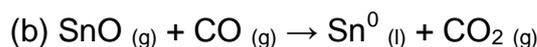
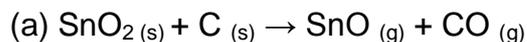


Figura 34: Ilustração esquemática do mecanismo de crescimento de dendrites nas nanofitas.

Neste trabalho a gota líquida metálica catalisadora do sistema é gerada na própria síntese o que faz com que o mecanismo responsável pelo crescimento das nanofitas seja auto-catalítico. Durante a síntese das nanofitas as reações que podem ocorrer com os materiais de partida (óxido/carbono) presente nos cadinhos são as seguintes:



O SnO_2 é reduzido à estanho metálico por meio das equações de redução (a) e (b). Já o In_2O_3 também pode ser reduzido a índio metálico por meio das equações (c) e (d), entretanto para que a equação de redução (d) ocorra o In_2O eventualmente reage com o monóxido de carbono gerado pela reação (a). Estas equações indicam como foram gerados os metais, que como já visto, formaram uma liga rica em estanho, a qual serviu de catalisador para o crescimento das nanofitas.

A Figura 35-a ilustra o diagrama de impedância para a nanofita e a respectiva simulação de um possível circuito equivalente. Observa-se por meio do ajuste que o comportamento elétrico das nanofitas corresponde a uma associação de um circuito RC em paralelo, em série com outro circuito RC paralelo. De forma que pela ordem de grandeza das resistências, um circuito RC paralelo representa o comportamento elétrico da esfera metálica composta pela liga metálica rica em estanho $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$ presente na extremidade das nanofitas e o outro circuito ao comportamento da nanofita de ITO que apresentou resistência similar à obtida pelo método de duas pontas para este mesmo sistema.

Na Figura 35-b é possível observar o comportamento da impedância real e imaginária em função da frequência. Cada pico na curva relativa à impedância imaginária em função da frequência representa um processo de relaxação. Nota-se a presença de pelo menos dois picos definidos, o que corresponde com o circuito equivalente proposto que possui dois processos de relaxações distintos. Observa-se que o ajuste não corresponde ao comportamento observado até aproximadamente 1×10^5 Hz, o que indica que a nanofita não se comporta como um capacitor ideal.

Entretanto, substituindo o capacitor por um elemento de fase constante não proporcionou melhor ajuste.

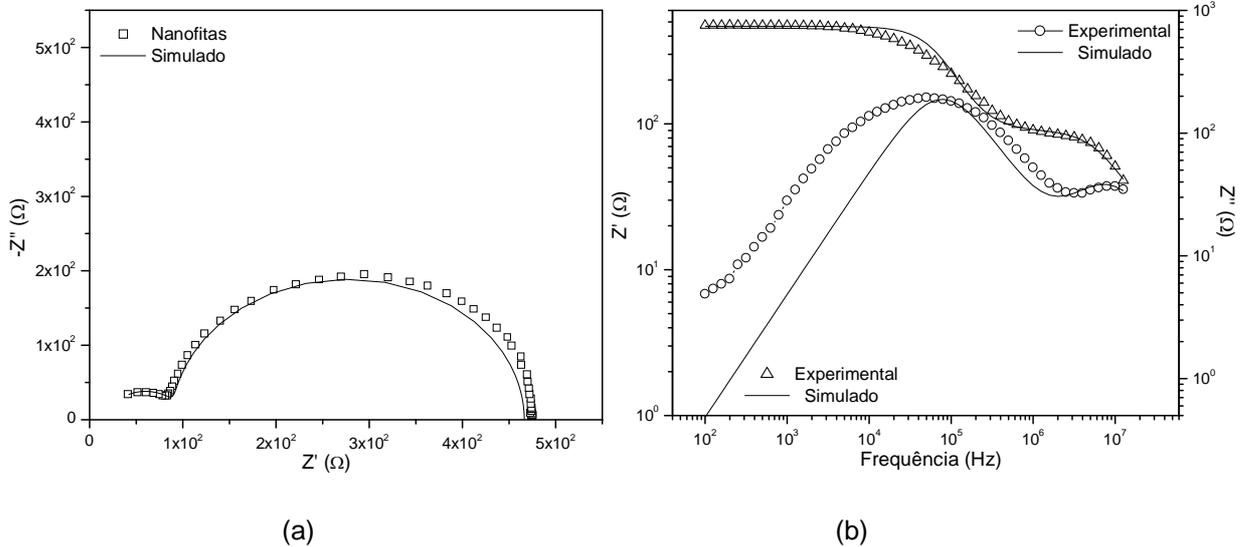


Figura 35: Resultados do ajuste realizado para as nanofitas, na qual $R_1=70 \Omega$, $C_1=2,8 \times 10^{-10}$, $R_2=370 \Omega$ e $C_2=5,5 \times 10^{-9}$.

A Figura 36 ilustra o circuito elétrico equivalente que corresponde ao comportamento elétrico de uma nanofita de ITO, na qual o primeiro circuito RC em paralelo corresponde ao comportamento elétrico da nanofita de ITO e o segundo corresponde à esfera metálica presente em sua extremidade.

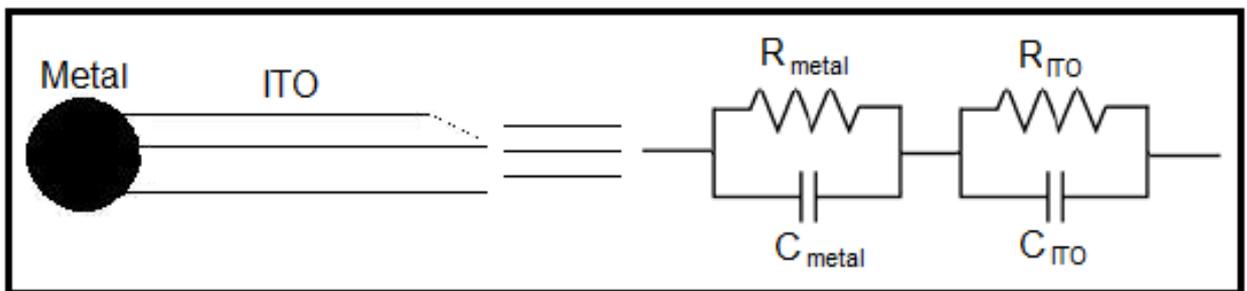


Figura 36: Ilustração do circuito equivalente ao comportamento elétrico de uma nanofita.

4.2 Nanocompósito

A Figura 37-a e a Figura 37-b mostram os filmes nanocompósitos obtidos por meio da dispersão em um ultrassom convencional e em uma ponta ultrasônica, respectivamente. Pela imagem se observa uma boa transparência óptica para todas as composições, também é possível observar que a transparência dos filmes diminui com o aumento da fase convidada para ambas às dispersões.



(a)



(b)

Figura 37: Filme de PMMA puro e filmes de PMMA/ITO com diferentes proporções mássicas obtidos por meio da dispersão em: (a) ultrassom convencional e b) ponta ultrasônica.

A Figura 38-a ilustra o espectro de UV-Vis para o PMMA puro e para diferentes concentrações do nanocompósito obtido por meio do ultrassom convencional. Observa-se que o PMMA transmite cerca de 90% da luz visível e que possui uma absorção característica em 275 nm, que é atribuída ao grupo carbonila na

macromolécula polimérica (60), e cai abruptamente a zero em 257 nm, absorção conhecida como janela de transmitância óptica, na qual a energia fornecida é suficiente para promover a excitação de um elétron. Pode-se observar que a transmitância diminui em função do aumento da quantidade de nanofitas no nanocompósito e que houve um deslocamento na janela de transmitância, uma vez que a queda abrupta (comprimento de onda de corte) na transmissão ocorre em maiores comprimentos de onda. Isso indica que com o incremento de nanofitas no PMMA é possível diminuir a região de absorção de radiação ultravioleta. A Figura 38-b ilustra o espectro de UV-Vis para o PMMA puro e para diferentes concentrações do nanocompósito obtidos por dispersão na ponta ultrasônica. Pode-se observar que assim como nos filmes anteriores a transmitância diminui em função do aumento da quantidade de nanofitas no nanocompósito e que também houve um deslocamento na janela de transmitância com o aumento da quantidade de nanofitas.

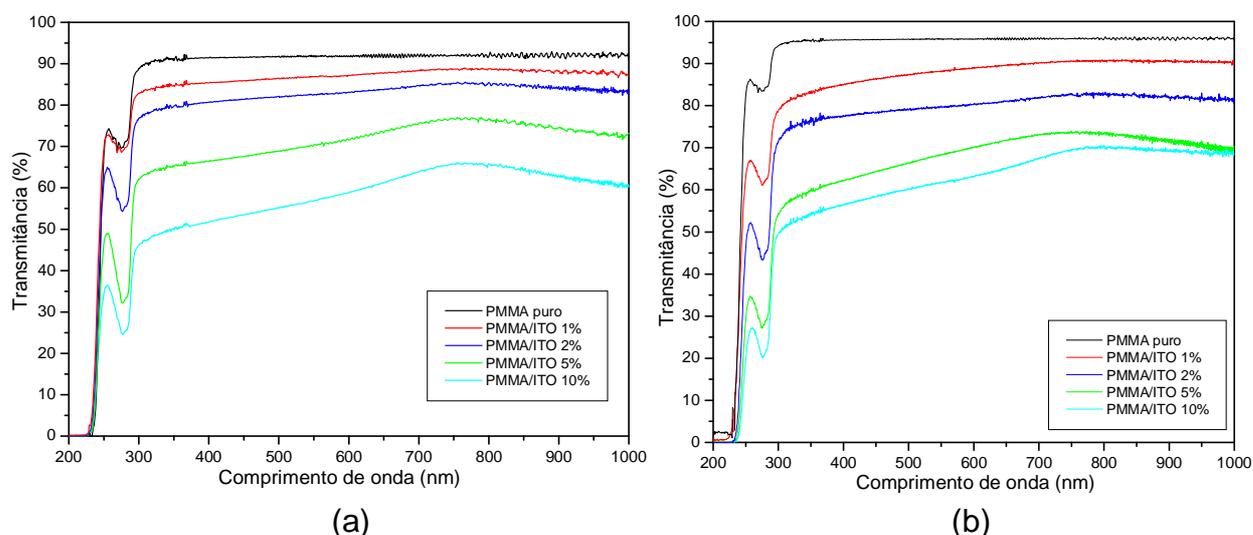


Figura 38: Espectro de UV-Vis para o PMMA puro e o para os filmes nanocompósitos obtidos com as nanofitas dispersas em: a) ultrasom convencional e b) ponta ultrasônica.

A Tabela 1 possui os valores da transmitância a 550 nm para os filmes correspondentes às análises de UV-Vis mostradas acima com diferentes proporções polímero/nanofitas. Observa-se que para a mesma concentração de nanofitas os filmes apresentaram praticamente a mesma transmitância para os dois métodos de dispersão.

Tabela 1: Comparação da transmitância a 550 nm para os filmes nanocompósitos obtidos pelos distintos métodos dispersão.

Concentração de nanofitas	1%	2%	5%	10%
(%T a 550 nm) – ultrassom convencional	87%	83%	70%	60%
(%T a 550nm) – ponta ultrasônica	88%	80%	68%	62%

A Figura 39 ilustra o comportamento da energia de *gap* óptico para os filmes nanocompósitos em função do aumento da quantidade de nanofitas de ITO. Para os filmes preparados com as nanofitas dispersas em ultrassom convencional, observa-se que ocorre uma queda abrupta na energia de *gap* do PMMA puro para o filme com 1% em massa de nanofitas e esta permanece praticamente constante para as demais concentrações de nanofitas. Os filmes preparados com as nanofitas dispersas na ponta ultrasônica apresentam o mesmo comportamento até a concentração de 1% de nanofitas, porém a energia de *gap* sofre ainda uma queda menos acentuada até a concentração de 2% e depois permanece praticamente constante até 10% em massa de nanofitas. Esta diminuição na energia de *gap* óptico justifica o aumento no comprimento de onda de corte observado nos espectros com o aumento da quantidade de nanofitas para ambas as dispersões.

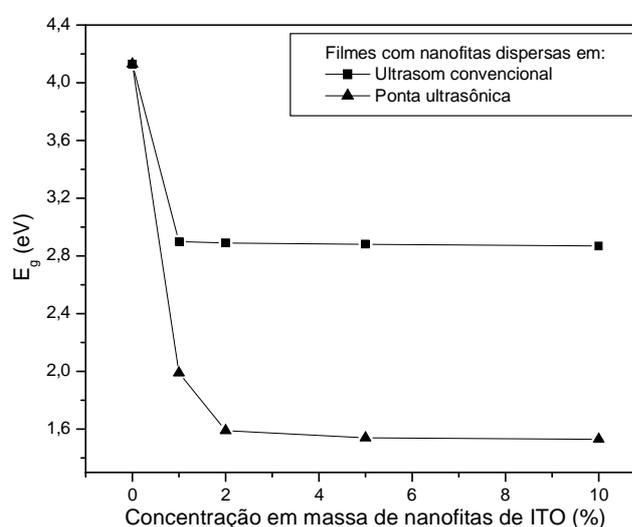


Figura 39: Valores das energias de *gap* óptico para os filmes nanocompósitos obtidos com as nanofitas dispersas em: ultrassom convencional e ponta ultrasônica.

A Figura 40 ilustra o comportamento da transmitância média dos filmes para o comprimento de onda de 550 nm e da resistência elétrica média em função da concentração de nanofitas para os filmes preparados por meio da dispersão em um

ultrassom convencional. No comportamento elétrico é possível observar que até uma quantidade de 2% em massa de nanofitas não ocorre percolação, ou seja, não há contato entre as nanofitas no polímero. A percolação é observada a partir de 5%, concentração na qual a transmitância média é de aproximadamente 59%. Para a concentração de 10% em massa de nanofitas ocorre uma alteração na resistência de várias ordens de grandeza em relação ao PMMA puro e uma diminuição na transmitância para aproximadamente 48%.

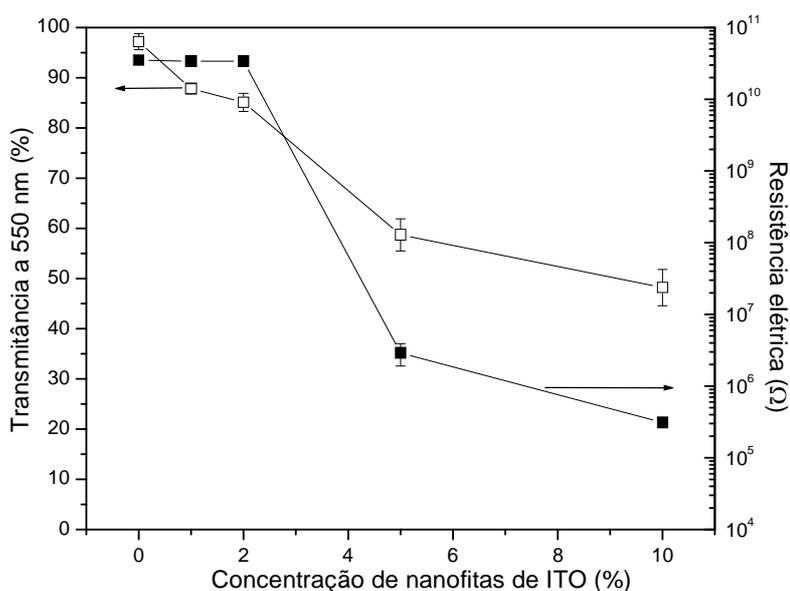


Figura 40: Transmitância média a 550 nm e resistência elétrica média em função da concentração de nanofitas para os filmes correspondentes à dispersão em um ultrassom convencional.

Já para o nanocompósito obtido a partir da dispersão das nanofitas em uma ponta ultrasônica (Figura 41) observa-se também que a percolação inicia-se somente a partir de 5% em massa de nanofitas, concentração na qual a transmitância média é de aproximadamente 63%, e esta é totalmente alcançada em torno de 10%, chegando próximo ao valor da resistência das nanofitas puras, sendo que para esta concentração a transmitância média encontra-se em torno de 50%. Sendo que estes valores para as resistências são menores do que os valores encontrados por Capozzi *et al.* (50) e Kim *et al.* (15) ainda com transmitância superior, ou seja, os filmes obtidos por este tipo de dispersão possuem maior condutividade e maior transparência no espectro visível do que os filmes nanocompósitos encontrados na literatura.

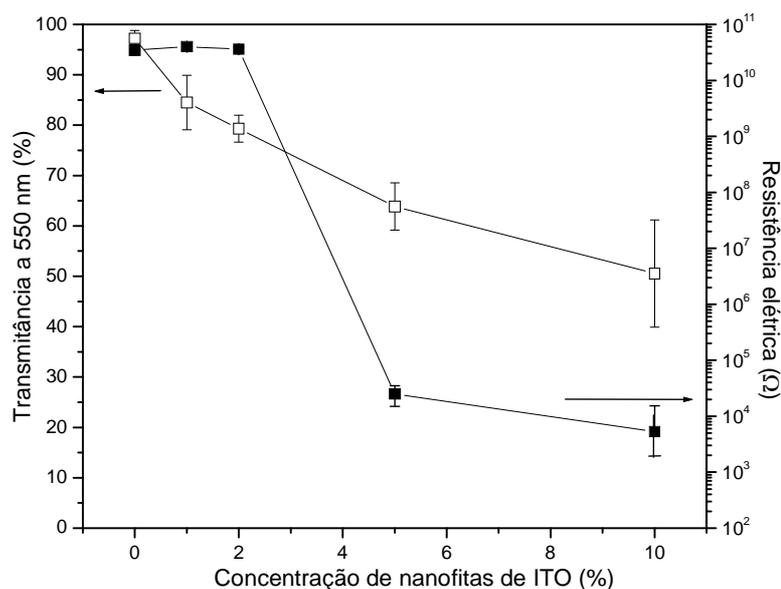


Figura 41: Transmitância média a 550 nm e resistência elétrica média em função da concentração de nanofitas para os filmes correspondentes à dispersão por meio da ponta ultrasônica.

A Tabela 2 e a Tabela 3 contém os valores das resistências elétricas médias encontradas pelo método duas pontas, as resistências elétricas encontradas pelo método de quatro pontas, as resistências de folha e as condutividades dos filmes de PMMA puro e para diferentes proporções mássicas do nanocompósito obtidos pela dispersão por meio do ultrassom convencional e da ponta ultrasônica, respectivamente.

Nos filmes obtidos a partir das nanofitas dispersas em um ultrassom convencional, nota-se que as resistências encontradas a partir do método de duas pontas permanecem inalteradas até uma quantidade de 2% de nanofitas de ITO, e para a concentração de 5% de nanofitas ocorre uma diminuição de quatro ordens de grandeza, e de 5% para 10% a diminuição é de uma ordem de grandeza, com valor aproximado de $3,1 \times 10^5 \Omega$. Este valor encontra-se três ordens de grandeza acima da resistência elétrica encontrada para as nanofitas também por este método.

Para os filmes que apresentaram percolação é possível a realização das medidas elétricas pelo método quatro pontas, que elimina efeitos de contato e eletrodos. Os filmes com 5% e 10% em massa de nanofitas apresentaram uma resistência de $5 \times 10^4 \Omega$ e $8 \times 10^3 \Omega$, respectivamente. Estes valores correspondem a condutividades de 0,2 e 1,4 S/m.

Tabela 2: Resistência elétrica encontrada pelo método de quatro pontas, pelo método de duas pontas e condutividade para os filmes obtidos pela dispersão em um ultrassom convencional.

Filme	R (2 pontas)	R (4 pontas)	R _s	σ
PMMA	$3,5 \times 10^{10} \Omega$	-	-	-
PMMA/ITO 1%	$3,4 \times 10^{10} \Omega$	-	-	-
PMMA/ITO 2%	$3,4 \times 10^{10} \Omega$	-	-	-
PMMA/ITO 5%	$2,9 \times 10^6 \Omega$	$5,4 \times 10^4 \Omega$	$2,5 \times 10^5 \Omega$	0,2 S/m
PMMA/ITO 10%	$3,1 \times 10^5 \Omega$	$7,8 \times 10^3 \Omega$	$3,5 \times 10^4 \Omega$	1,4 S/m
Nanofitas	$2,2 \times 10^2 \Omega$	-	-	$4,5 \times 10^6$ S/m

Para os filmes com as nanofitas dispersas na ponta ultrasônica é observado o mesmo comportamento até 2%, para a concentração de 5% ocorre uma diminuição de seis ordens de grandeza e de 5% para 10% a diminuição é de uma ordem de grandeza, com valor aproximado de $5,3 \times 10^3 \Omega$. Este resultado é expressivo uma vez que este valor é de apenas uma ordem de grandeza superior à resistência elétrica encontrada para as nanofitas também por este método.

Para os filmes que apresentaram percolação foi possível a realização das medidas elétricas pelo método quatro pontas. Os filmes com 5% e 10% em massa de nanofitas apresentaram uma resistência de $9,4 \times 10^3 \Omega$ e $5,3 \times 10^2 \Omega$, respectivamente, que correspondem a condutividades de 10,7 e 23,8 S/m.

Por meio da dispersão pela ponta ultrasônica, já com a concentração de 5% de nanofitas foi possível atingir resultados superiores à outra dispersão mesmo se comparado com o filme com 10% em massa de nanofitas dispersas em um ultrassom convencional.

Tabela 3: Resistência elétrica encontrada pelo método de quatro pontas, pelo método de duas pontas e condutividade para os filmes obtidos pela dispersão em uma ponta ultrasônica.

Filme	R (2 pontas)	R (4 pontas)	R _s	σ
PMMA	$3,5 \times 10^{10} \Omega$	-	-	-
PMMA/ITO 1%	$4,0 \times 10^{10} \Omega$	-	-	-
PMMA/ITO 2%	$3,6 \times 10^{10} \Omega$	-	-	-
PMMA/ITO 5%	$2,5 \times 10^4 \Omega$	$9,4 \times 10^3 \Omega$	$4,3 \times 10^3 \Omega$	10,7 S/m
PMMA/ITO 10%	$5,3 \times 10^3 \Omega$	$5,3 \times 10^2 \Omega$	$2,4 \times 10^3 \Omega$	23,8 S/m
Nanofitas	$2,2 \times 10^2 \Omega$	-	-	$4,5 \times 10^6$ S/m

A Figura 42 ilustra o diagrama de impedância para o PMMA puro e para os filmes de PMMA com 1%, 2%, 5% e 10% em massa de nanofitas de ITO dispersas em ultrassom convencional.

Nota-se que até 2% não é possível a observação de um semicírculo completo, o que indica que para identificar a relaxação do polímero seria necessário realizar a análise partindo de menores frequências. Com 5% de nanofitas já é possível a observação completa dos processos de relaxações envolvidos, a resistência encontrada a partir do ponto do semicírculo que intercepta o eixo das abscissas é de aproximadamente $3,0 \times 10^5 \Omega$, valor intermediário aos valores encontrados para as resistências por meio das medidas de quatro pontas e duas pontas, ou seja, a resistência encontrada pelo diagrama de impedância é a resistência global do filme, o que indica que o comportamento observado é consequência das contribuições do polímero juntamente com as nanofitas. Para os filmes com 10% em massa de nanofitas pode-se observar este mesmo comportamento.

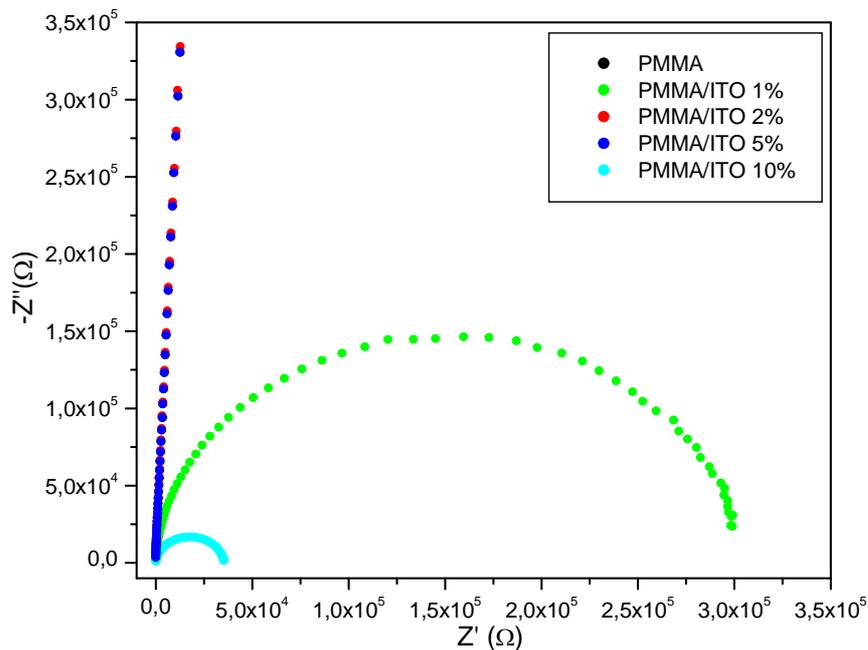


Figura 42: Diagrama de impedância para o PMMA puro e para os nanocompósitos com 1%, 2%, 5% e 10% em massa de nanofitas de ITO obtido por meio da dispersão das mesmas em ultrassom convencional.

A Figura 43-a e a Figura 43-b ilustram o ajuste realizado para o PMMA para os resultados de impedância. O circuito equivalente encontrado para o comportamento elétrico observado para os filmes de PMMA é um circuito $R(EPC)$ em paralelo, na qual a resistência encontrada pelo circuito corresponde a $R = 2,0 \times 10^8 \Omega$ e a constante correspondente ao elemento de fase constante (EPC) é $Q = 2,1 \times 10^{-11}$ com $n = 0,98$. Pelo valor de n pode-se concluir que EPC neste caso é muito próximo de uma capacitância ideal. Este ajuste é necessário devido a pouca informação das relaxações poliméricas, já que para estes filmes a caracterização por impedância deve ser iniciada a menores frequências. Para todos os filmes o desvio no ajuste em torno de 1 MHz deve-se a algum efeito indutivo nos cabos utilizados para realização das medidas.

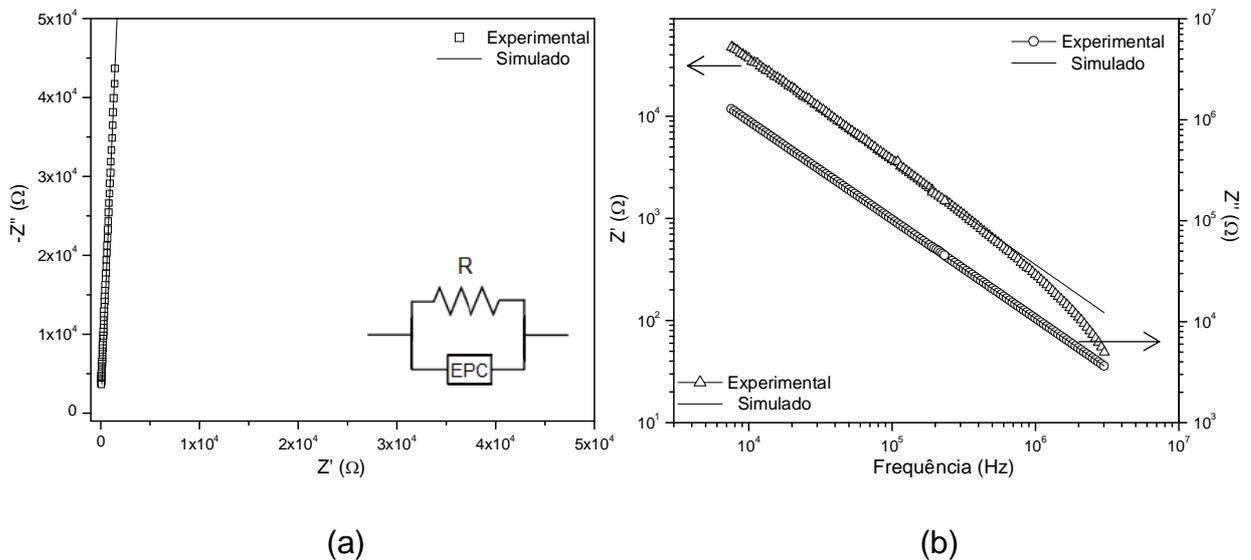


Figura 43: Resultados do ajuste realizado para o PMMA, na qual $R=2,0 \times 10^8 \Omega$, $Q=2,1 \times 10^{-11}$ e $n=0,98$.

Para os filmes com 1% em massa de nanofitas (Figura 44) foi possível ajustar os dados obtidos utilizando um circuito equivalente que representa as contribuições do PMMA e das nanofitas em série (como a resistência da liga metálica presente nas nanofitas é baixa, no polímero a contribuição observada para as nanofitas é o efeito global das mesmas, que resulta praticamente do comportamento apenas da fase ITO). Uma associação em série de ambas contribuições indica que para esta concentração os portadores de carga podem percorrer apenas pelo polímero ou podem percorrer preferencialmente pelo polímero e encontrar nanofitas pelo

caminho, uma vez que em ambos os casos a resistência resultante da associação será a resistência do PMMA, pois $R_1 \gg R_2$.

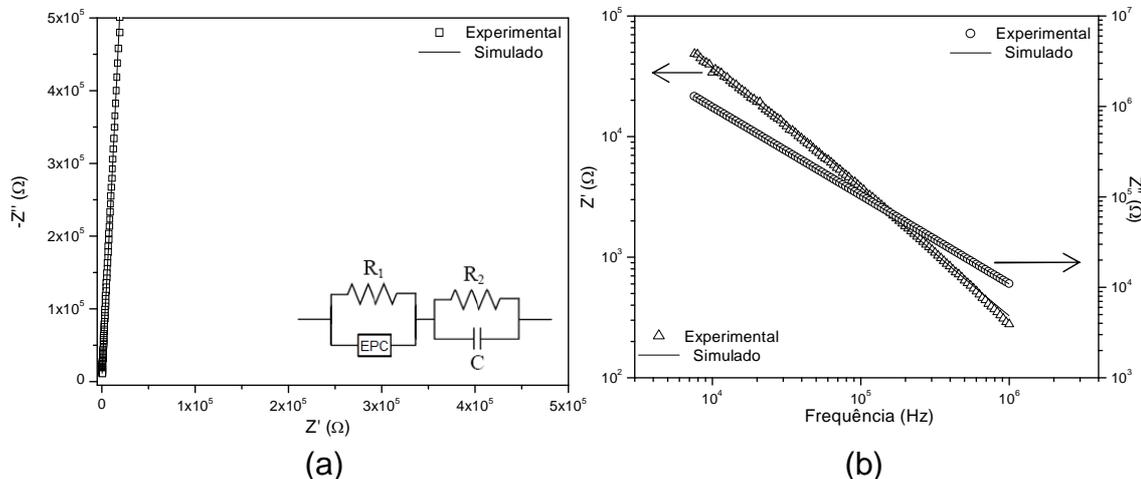


Figura 44: Resultados do ajuste realizado para o nanocompósitos com 1% de nanofitas de ITO, na qual $R_1=1,9 \times 10^8 \Omega$, $Q=2,0 \times 10^{-11}$, $n=0,98$, $R_2=3,4 \times 10^3 \Omega$ e $C=9,0 \times 10^{-10} F$.

A Figura 45 ilustra ao ajuste realizado para os filmes com 2% em massa, na qual se observa o mesmo comportamento relativo aos filmes com 1% de nanofitas.

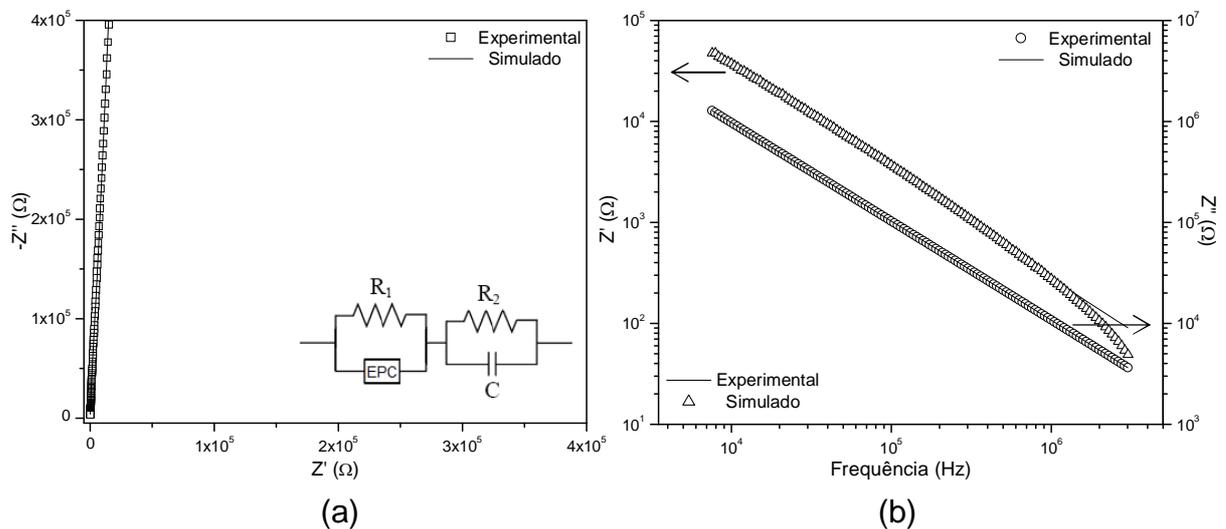


Figura 45: Resultados do ajuste realizado para o nanocompósitos com 2% de nanofitas de ITO, na qual $R_1=1,0 \times 10^8 \Omega$, $Q=1,9 \times 10^{-11}$, $n=0,98$, $R_2=3,7 \times 10^3 \Omega$ e $C=5,8 \times 10^{-10} F$.

Já para os filmes com 5% em massa de nanofitas (Figura 46) o ajuste realizado indicou um circuito com as contribuições do PMMA e das nanofitas em paralelo. A associação das contribuições em paralelo indica que para esta concentração as

nanofitas encontram-se em contato entre si na matriz polimérica, uma vez que os portadores de carga podem percorrer dois caminhos possíveis: pelo polímero ou apenas pelas nanofitas. Sendo assim o mesmo percorre o filme por meio das nanofitas, já que sempre percorre o caminho de menor resistência. No circuito obtido R_1 representa a resistência equivalente entre a resistência do PMMA e a resistência das nanofitas. Como já discutido, e também pelo fato de tratar-se de uma equivalência em paralelo em que $R_{nanofitas} \ll R_{PMMA}$, esta resistência equivalente é praticamente a $R_{nanofitas}$.

No circuito relativo à contribuição do PMMA foi possível ajustar os dados com um circuito RC em série substituindo o elemento de fase constante (EPC), que ajustou os dados para o PMMA puro. Este melhor ajuste para a contribuição do polímero deve-se ao fato de que o filme de 5% por ser mais condutor foi capaz de ativar esta relaxação do polímero, a qual no polímero puro apareceria apenas em baixas frequências ou para esta mesma faixa de frequência em maiores temperaturas (68).

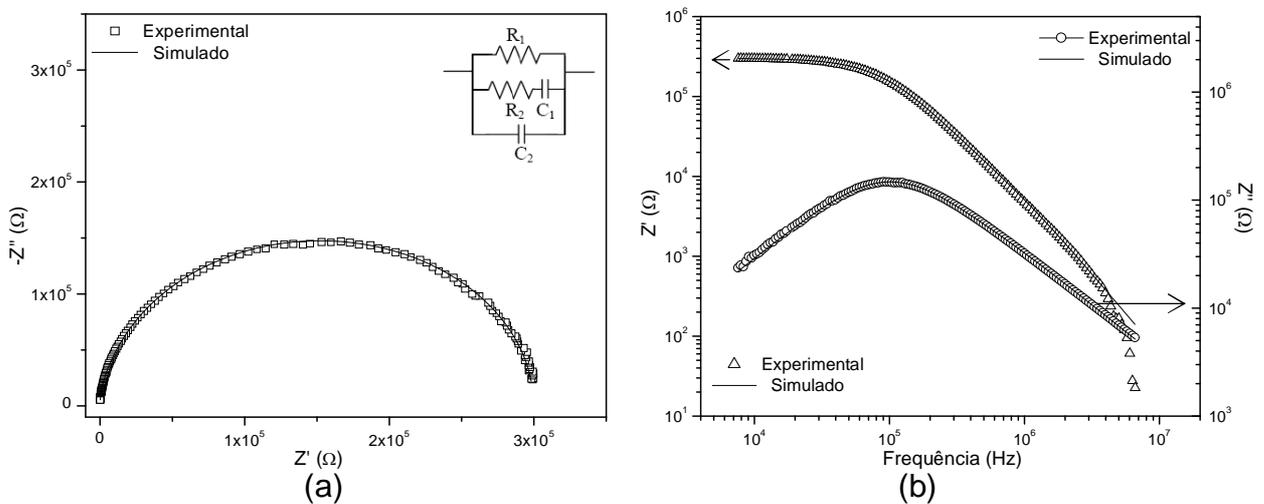


Figura 46: Resultados do ajuste realizado para o nanocompósitos com 5% de nanofitas de ITO, na qual $R_1=3,0 \times 10^5 \Omega$, $R_2=5,2 \times 10^5 \Omega$, $C_1=5,1 \times 10^{-13} \text{ Fe}$ $C_2=4,7 \times 10^{-12} \text{ F}$.

A Figura 47 ilustra o ajuste realizado para os filmes com 10% em massa de nanofitas de ITO, na qual se observa o mesmo comportamento para os filmes com 5%, resultado esperado uma vez que como com 5% em massa de nanofitas, as mesmas já encontram-se em contato com o polímero, com o aumento da quantidade de nanofitas espera-se que também haja contato entre as mesmas.

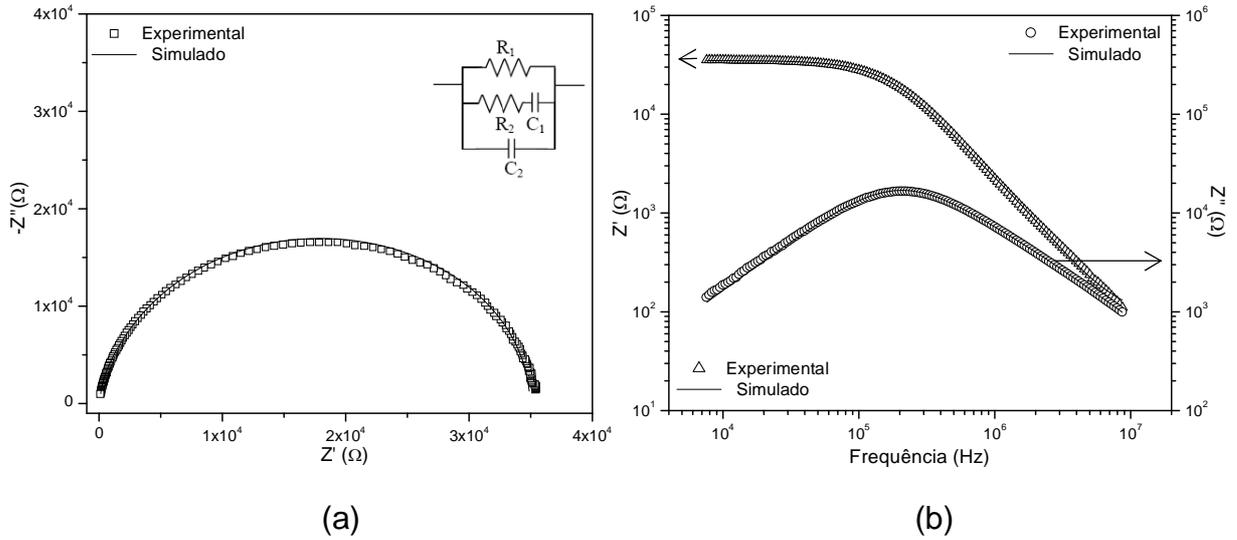


Figura 47: Resultados do ajuste realizado para o nanocompósitos com 10% de nanofitas de ITO, na qual $R_1=3,5 \times 10^4 \Omega$, $R_2=4,6 \times 10^4 \Omega$, $C_1=3,1 \times 10^{-12} \text{ Fe}$ $C_2=1,8 \times 10^{-11} \text{ F}$.

A Figura 48 ilustra o diagrama de impedância para o PMMA puro e para os filmes de PMMA com 1%, 2%, 5% e 10% em massa de nanofitas de ITO dispersas na ponta ultrasônica, na qual se observa um comportamento similar aos filmes com a dispersão em ultrassom convencional.

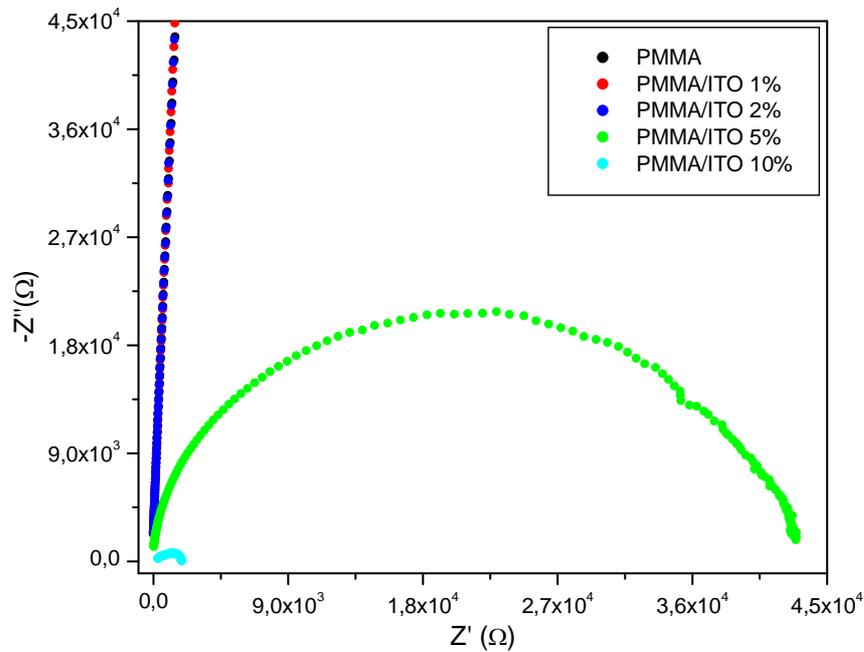


Figura 48: Diagrama de impedância para o PMMA puro e para os nanocompósitos com 1%, 2%, 5% e 10% em massa de nanofitas de ITO obtido por meio da dispersão das mesmas em ponta ultrasônica.

Nos ajustes realizados para os dados de espectroscopia de impedância dos filmes obtidos por meio da dispersão das nanofitas na ponta ultrasônica, foram obtidos os mesmos circuitos equivalentes quando comparado com as mesmas concentrações da dispersão pelo ultrassom convencional (Figura 49, Figura 50, Figura 51 e Figura 52). Como já esperado houve apenas diferenças nos valores das resistências para os filmes com 5% e 10%, na qual para os filmes obtidos pela dispersão das nanofitas na ponta ultrasônica apresentaram resistência mais próxima à resistência das nanofitas, fato que indica que as nanofitas encontram-se em contato com outras nanofitas porém melhores dispersas, ou seja, distribuídas de forma mais uniforme pela matriz polimérica.

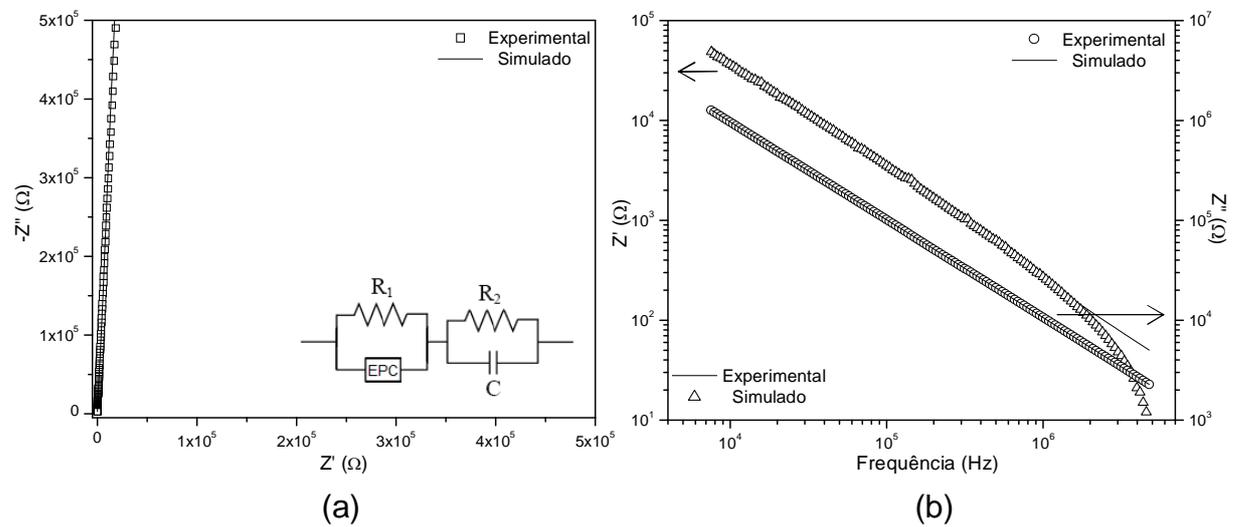


Figura 49: Resultados do ajuste realizado para o nanocompósitos com 1% de nanofitas de ITO, na qual $R_1=6,7 \times 10^7 \Omega$, $Q=1,9 \times 10^{-11}$, $n=0,99$, $R_2=2,7 \times 10^3 \Omega$ e $C=5,3 \times 10^{-10} F$.

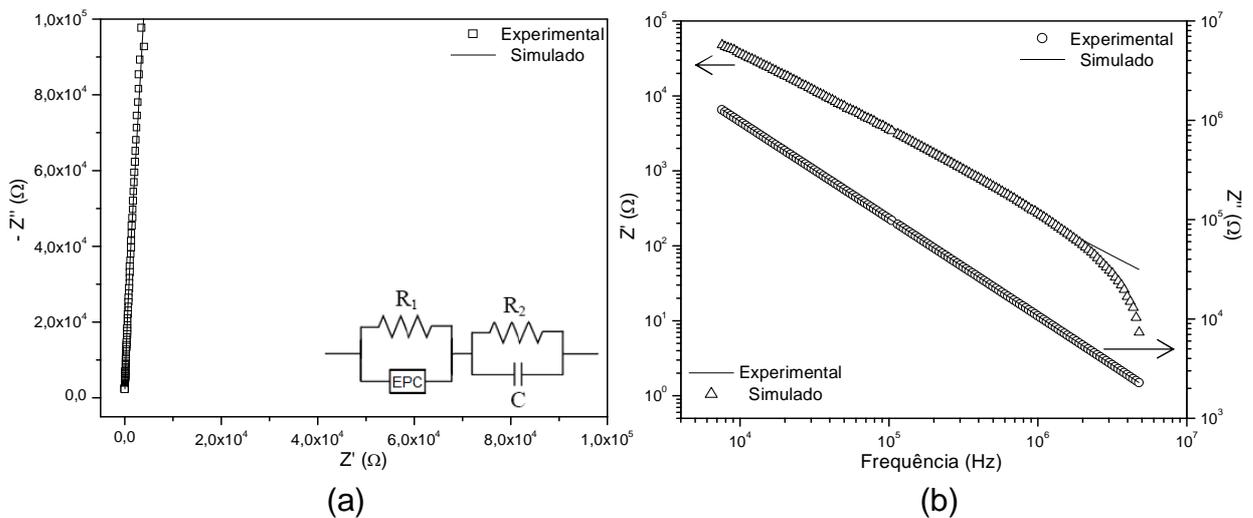


Figura 50: Resultados do ajuste realizado para o nanocompósitos com 2% de nanofitas de ITO, na qual $R_1=7,1 \times 10^7 \Omega$, $Q=1,9 \times 10^{-11}$, $n=0,99$, $R_2=3,7 \times 10^3 \Omega$ e $C=4,6 \times 10^{-10} F$.

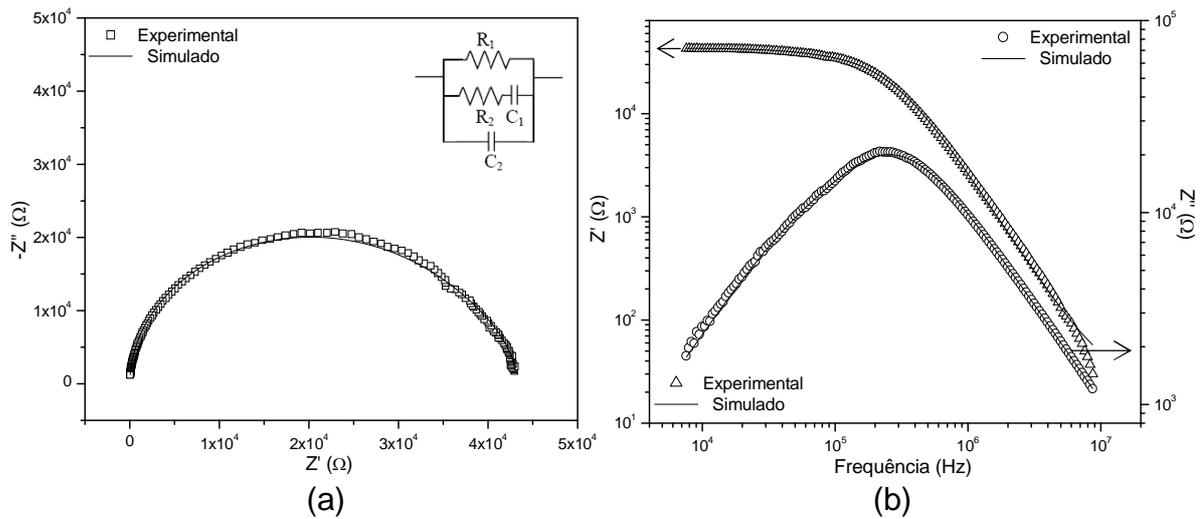


Figura 51: Resultados do ajuste realizado para o nanocompósitos com 5% de nanofitas de ITO, na qual $R_1=4,3 \times 10^4 \Omega$, $R_2=5,3 \times 10^5 \Omega$, $C_1=4,9 \times 10^{-12} \text{ Fe}$ $C_2=1,5 \times 10^{-11} \text{ F}$.

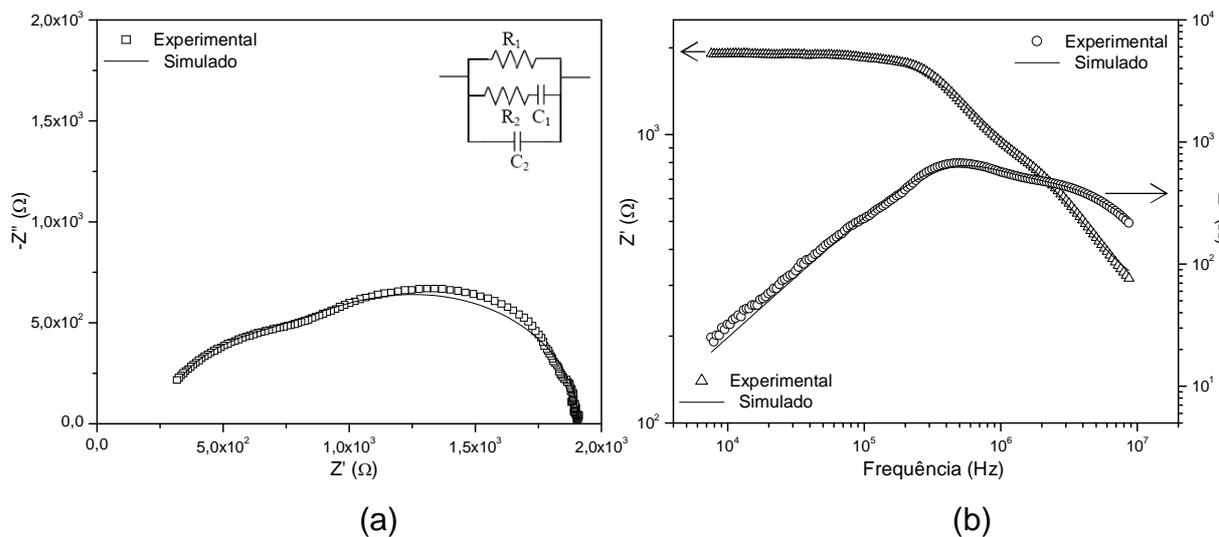


Figura 52: Resultados do ajuste realizado para o nanocompósitos com 10% de nanofitas de ITO, na qual $R_1=1,6 \times 10^3 \Omega$, $R_2=1,8 \times 10^3 \Omega$, $C_1=7,7 \times 10^{-11} \text{ Fe}$ $C_2=7,0 \times 10^{-11} \text{ F}$.

A Figura 53 ilustra o circuito equivalente que corresponde ao comportamento elétrico dos filmes nanocompósitos em que não ocorre percolação das nanofitas. O primeiro circuito RC em paralelo corresponde ao comportamento elétrico da PMMA puro e o segundo corresponde ao comportamento elétrico do conjunto nanofitas e esferas metálicas, no qual o efeito resultante é praticamente o comportamento das nanofitas de ITO. Como discutido anteriormente, para estes filmes os portadores de carga podem percorrer pelo polímero e encontrar nanofitas pelo caminho, porém obrigatoriamente em algumas regiões os mesmos percorrem apenas pelo polímero,

desta forma a resistência observada para os filmes é praticamente a resistência do PMMA puro.

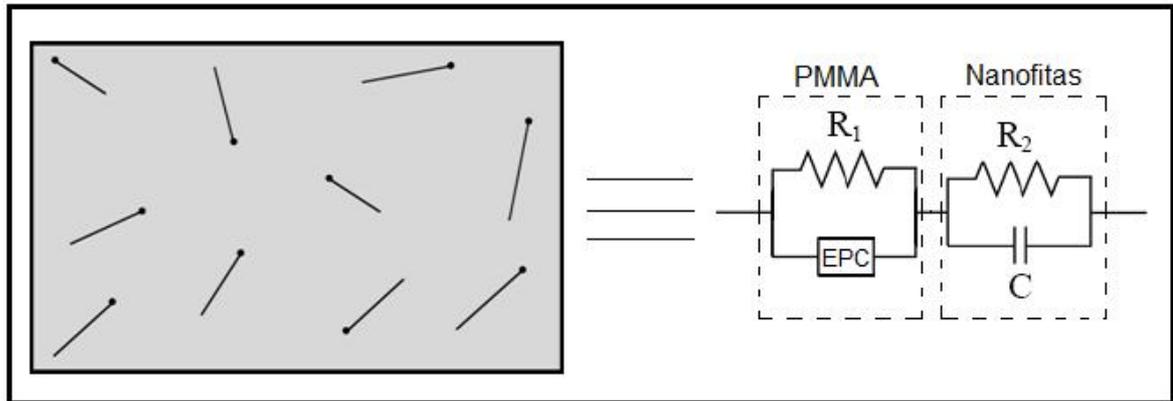


Figura 53: Ilustração do circuito equivalente ao comportamento elétrico dos filmes nanocompósitos sem percolação das nanofitas.

Já o circuito equivalente que corresponde ao comportamento elétrico dos filmes nanocompósitos em que ocorre percolação das nanofitas está ilustrado na Figura 54. Para estes filmes o comportamento elétrico resultante corresponde a uma associação em paralelo entre o comportamento elétrico do PMMA e das nanofitas. Neste caso as nanofitas devem estar distribuídas pelo PMMA de forma que existe contato entre as mesmas ao longo da matriz polimérica, ou seja, formando um caminho preferencial para os portadores de carga.

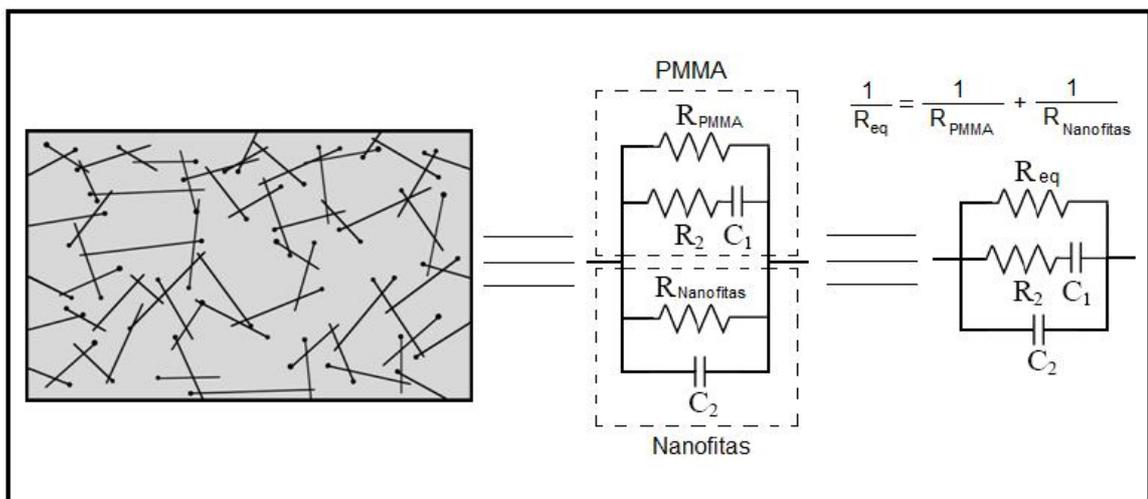


Figura 54: Ilustração do circuito equivalente ao comportamento elétrico dos filmes nanocompósitos com percolação das nanofitas.

A Figura 55 mostra o comportamento da resistência dos filmes com nanofitas dispersas em ultrassom convencional obtidas pelo método de duas pontas (corrente contínua) e pela espectroscopia de impedância (corrente alternada).

É possível observar que por meio da técnica de impedância obteve-se uma resistência menor para todos os filmes. Para os filmes de PMMA puro e para os filmes em que não ocorre percolação (1% e 2%) esta menor resistência deve estar relacionada ao fato de ser necessário menores frequências para observar todas as relaxações destes filmes. Já as resistências menores para a caracterização por corrente alternada para as concentrações de 5% e 10% está relacionada à maior sensibilidade desta técnica. A resistência resultante é praticamente a resistência das nanofitas, porém a resistência observada nos filmes encontra-se maior do que à resistência para a nanofita pura, isto deve-se ao fato de as nanofitas não estarem idealmente dispersas e pelo fato de não haver contato direto entre as mesmas por encontrarem-se envolvidas pelo polímero.

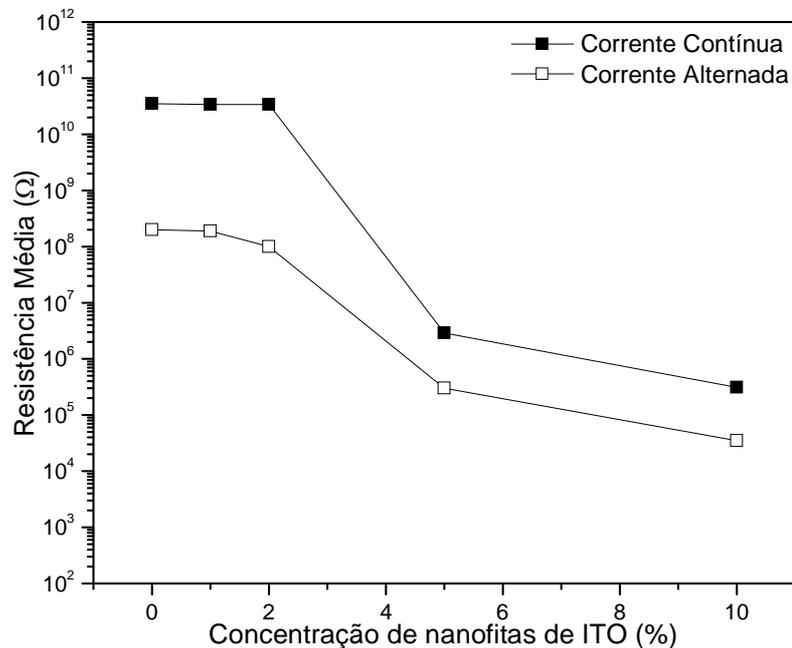


Figura 55: Resistências médias obtidas por caracterização por corrente contínua e corrente alternada para os filmes com as nanofitas dispersas em ultrassom convencional.

A Figura 56 mostra o comportamento das resistências dos filmes com nanofitas dispersas na ponta ultrasônica obtidas pelo método de duas pontas (corrente contínua) e pela espectroscopia de impedância (corrente alternada).

Assim como para a outra dispersão, é possível observar que por meio da técnica de impedância obteve-se uma resistência menor para todos os filmes. Porém para os filmes de 5% e 10% em massa de nanofitas de ITO dispersas na ponta ultrasônica, as resistências obtidas encontram-se muito próximas às resistências das nanofitas, o que como já discutido indica que a ponta ultrasônica proporciona uma melhor dispersão das mesmas.

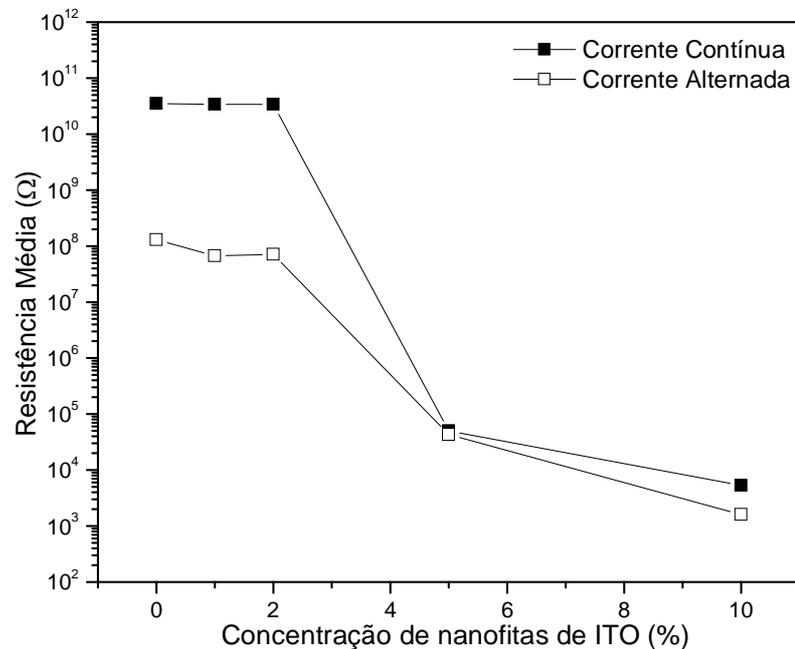


Figura 56: Resistências médias obtidas por caracterização por corrente contínua e corrente alternada para os filmes com as nanofitas dispersas na ponta ultrasônica.

A Figura 57 mostra as imagens obtidas por MET, para os filmes com as nanofitas dispersas no ultrasom convencional com 1% e 5% em massa de nanofitas. Em todas as imagens é possível observar ao longo dos filmes fraturas na superfície, típicas do PMMA puro (69). Para 1% de nanofitas há apenas algumas nanofitas isoladas pelo polímero, indicando que nesta concentração as nanofitas ficam tão distantes umas das outras que não há percolação. Por outro lado os filmes de 5%, as nanofitas estão dispersas de forma que há contato entre elas. É esperado que

este contato melhora à medida que aumenta a quantidade de nanofitas no nanocompósito. As imagens estão de acordo com a distribuição das nanofitas proposta pelo ajuste dos dados de espectroscopia de impedância.

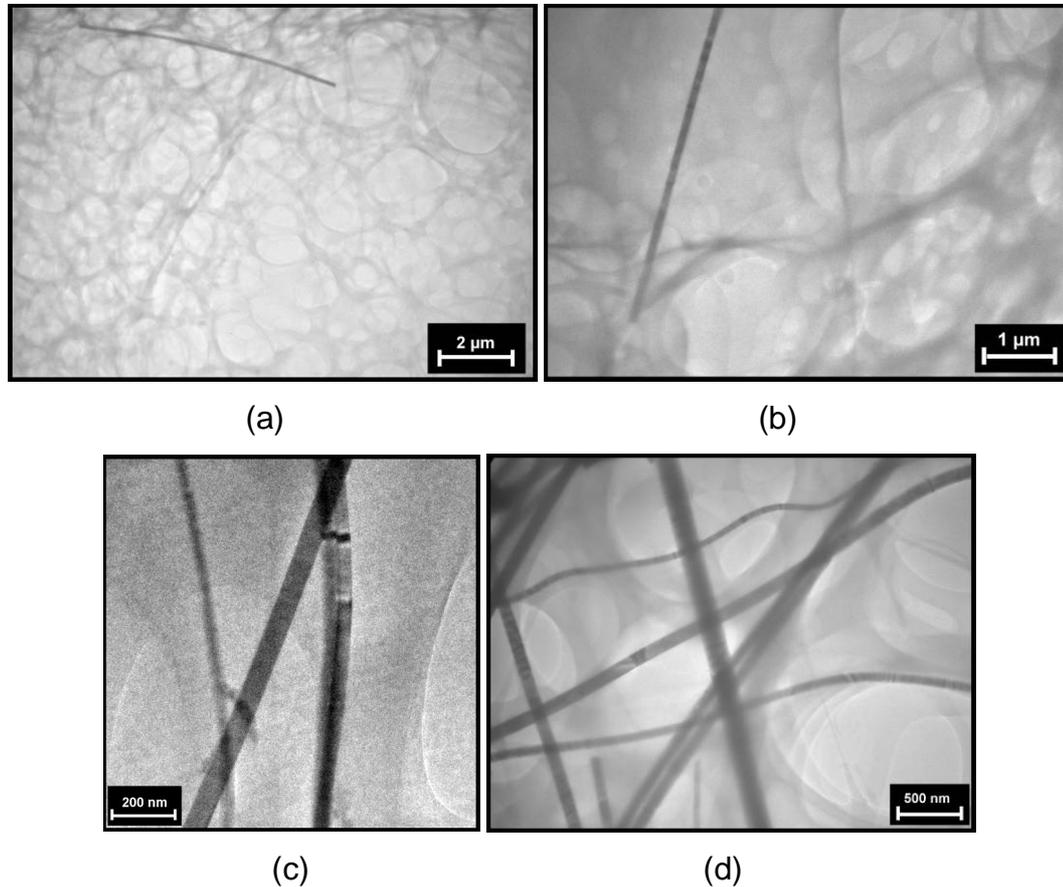


Figura 57: Imagens de MET para o nanocompósito obtido por meio da dispersão em ultrassom convencional: a) e b) com 1% em massa de nanofitas de ITO; e c) e d) com 5% em massa de nanofitas de ITO.

A Figura 58 mostra as imagens obtidas por MET, para os filmes com as nanofitas dispersas na ponta ultrasônica com 1%, 2%, 5% e 10% em massa de nanofitas. Também é possível observar que até 2% de nanofitas há apenas algumas nanofitas isoladas pelo polímero, já para os filmes de 5% e 10%, as nanofitas encontram-se em contato, porém dispersas umas das outras. Novamente a distribuição das nanofitas observada pela técnica de MET concorda com o previsto pelos ajustes dos dados para a técnica de impedância.

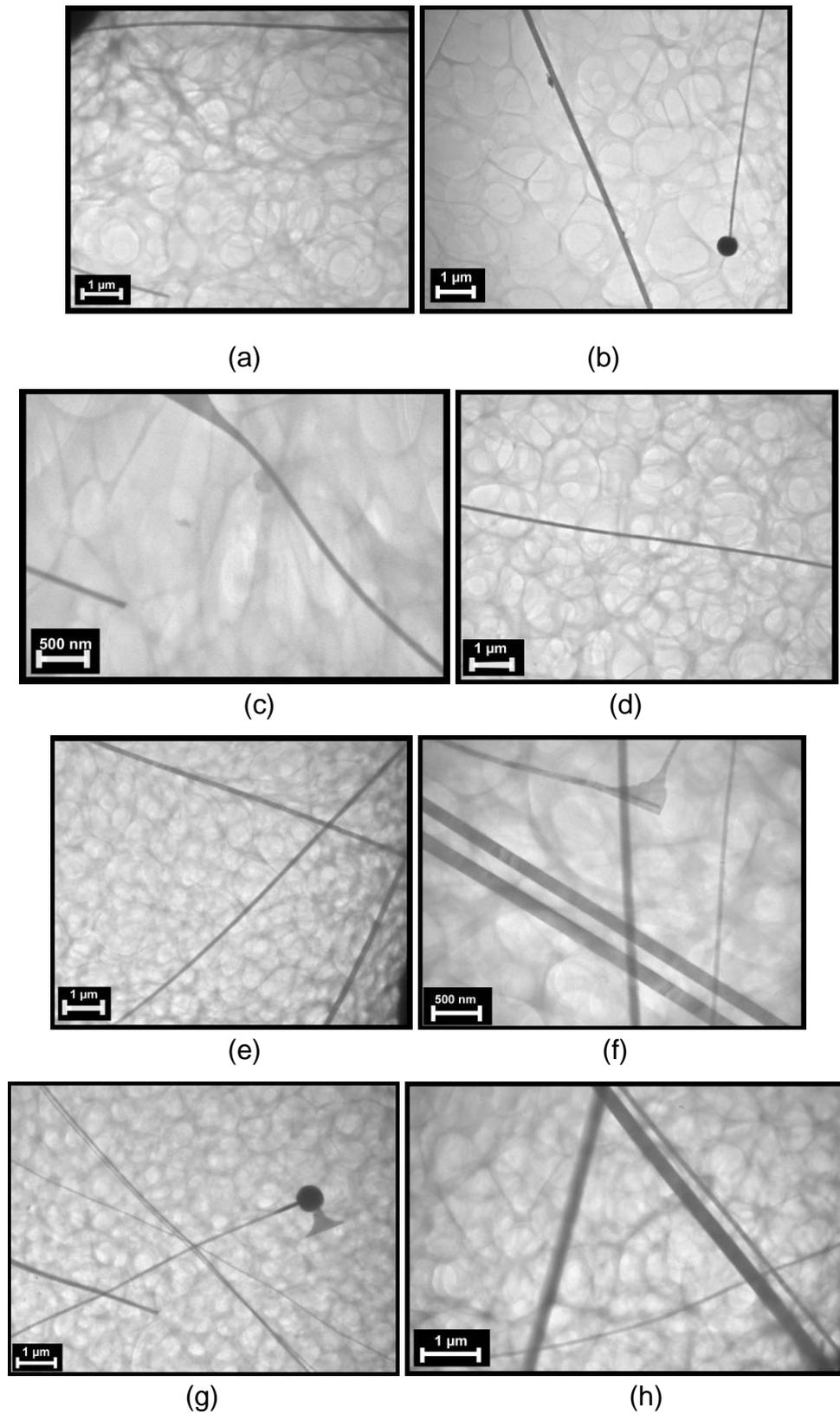


Figura 58: Imagens de MET para o nanocompósito obtido por meio da dispersão na ponta ultrasônica: a) e b) com 1% em massa de nanofitas de ITO; c) e d) com 2% em massa de nanofitas de ITO; e) e f) com 5% em massa de nanofitas de ITO; e g) e h) com 10% em massa de nanofitas de ITO.

As caracterizações para os filmes nanocompósitos obtidos por meio das duas dispersões distintas para as nanofitas de ITO indicaram que para ambos os casos existe interconectividade entre as nanofitas no polímero entre 2% e 5% em massa das mesmas, sendo que os filmes obtidos por meio da dispersão das nanofitas na ponta ultrasônica apresentaram menores resistências elétricas. Entretanto, para a caracterização óptica os filmes com as mesmas quantidades de nanofitas apresentaram a mesma transmitância no espectro visível independente do método de dispersão.

5 CONCLUSÕES

A partir do estudo da variação da temperatura de síntese obtiveram-se três temperaturas que proporcionaram o crescimento de um material homogêneo, crescido na fase cúbica do In_2O_3 , orientado preferencialmente na direção (400), e contendo em menor quantidade uma fase correspondente a uma liga metálica rica em estanho $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$: 1150°C, 1080°C e 1070°C. Os resultados de UV-VIS e as medidas elétricas indicaram que a síntese de 1150°C é a mais transparente e a mais condutora, portanto mais adequada para a aplicação no compósito. Por estes fatores este sistema foi o escolhido para o prosseguimento do trabalho, além do fato de ter apresentado maior rendimento.

Na análise por FEG-MEV para a síntese de temperatura de 1150°C observou-se que as nanofitas são uniformes ao longo do comprimento, livres de defeitos superficiais aparentes e possuem secção transversal quadrada. A HRTEM permitiu confirmar que a orientação preferencial observada pela DRX está relacionada à direção de crescimento. As análises de EDX mostraram que as nanofitas são compostas predominantemente por índio e oxigênio e as esferas são compostas por uma liga metálica rica em estanho. A presença de metal na esfera está relacionada ao mecanismo de crescimento VLS. Na análise da resposta elétrica das nanofitas foi encontrada uma resistência da ordem de $10^2 \Omega$, resistência muito inferior à resistência de nanofitas de óxido de índio puro.

Nanocompósitos de PMMA e nanofitas de ITO foram obtidos por *casting*, utilizando dois tipos de dispersão para as nanofitas: ultrasom convencional e ponta ultrasônica.

Os espectros de UV-VIS, para os filmes com as nanofitas dispersas no ultrasom comum, mostraram que o PMMA puro transmite cerca de 90% e cai abruptamente à zero em 257 nm, absorção conhecida como janela de transmitância óptica. Pode-se observar um deslocamento na janela de transmitância, deslocamento confirmado pelo cálculo do *gap* óptico, o que indica que com o incremento de nanofitas no PMMA é possível diminuir a região de absorção de radiação ultravioleta. Para os filmes obtidos com as nanofitas dispersas na ponta ultrasônica observou-se o mesmo comportamento em relação ao outro método de

dispersão, uma vez que para as mesmas concentrações os filmes correspondentes apresentaram praticamente a mesma transmitância no espectro visível.

Em relação ao comportamento elétrico do nanocompósito, foi possível observar, para ambos os métodos de dispersão, que até uma quantidade de 2% em massa de nanofitas não ocorre percolação. A percolação se inicia a partir de 5% em massa de nanofitas.

Por meio dos resultados de espectroscopia de impedância foi possível encontrar os circuitos equivalentes para cada filme, na qual se obteve que até 2% em massa de nanofitas o circuito que corresponde a este comportamento resulta de uma equivalência em série entre o comportamento elétrico observado para o PMMA e para as nanofitas, fato que indica que independente do caminho percorrido pelos portadores de carga a resistência resultante deste sistema é aproximadamente a resistência do PMMA puro. Já a partir de 5% em massa de nanofitas o circuito equivalente corresponde a uma associação em paralelo entre o comportamento do PMMA e das nanofitas, sendo assim a resistência resultante deste circuito é praticamente a resistência das nanofitas. Desta forma pode-se concluir que para estes filmes existe um caminho formado apenas por nanofitas em que os portadores de carga podem percorrer ao longo do filme.

Como já dito as caracterizações elétricas para os filmes obtidos pelos distintos métodos de dispersão mostraram o mesmo comportamento para as correspondentes concentrações, houve apenas diferenças nos valores das resistências para os filmes com 5% e 10%, na qual para os filmes obtidos pela dispersão das nanofitas na ponta ultrasônica apresentaram resistência mais próxima à resistência das nanofitas, fato que indica que as nanofitas encontram-se em contato com outras nanofitas, porém melhores dispersas, ou seja, distribuídas mais uniformemente pela matriz polimérica e portanto, que este método de dispersão mostra-se mais eficiente para este caso.

Por meio da MET foi possível confirmar o já previsto pelas caracterizações elétricas, ou seja, que existe contato entre as nanofitas no polímero somente a partir de 5% em massa das mesmas.

Os resultados mostraram que os filmes com as nanofitas dispersas na ponta ultrasônica possuem maior condutividade e maior transparência no espectro visível do que os filmes nanocompósitos encontrados na literatura e, portanto é possível alterar por várias ordens de grandeza a resistência de filmes de PMMA com baixas

concentrações de nanofitas de ITO, sem alterar significativamente na sua transparência no espectro visível.

REFERÊNCIAS

1. BURDA, C.; CHEN, X.; RADHA, N.; EL-SAYED, A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Reviews**, Washington, v. 105, n. 4, p. 1025-1102, 2005.
2. JOHNSON, M. C.; ALONI, S.; MCCREADY, D. E.; BOURRET-COURCHESNE, E. D. Controlled Vapor-Liquid-Solid growth of indium, gallium, and tin oxide nanowires via chemical vapor transport. **Crystal Growth & Design**, Washington, v. 6, n. 8, p. 1936-1946, 2006.
3. YAN, Y.; ZHOU, L.; ZHANG, J.; ZENG, H.; ZHANG, Y.; ZHANG, L. Synthesis and growth discussion of one-dimensional mgo nanostructures: nanowires, nanobelts, and nanotubes in VLS mechanism. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 112, n. 28, p. 10412-10417, 2008.
4. PENG, X. S.; WANG, Y. W.; ZHANG, J.; WANG, X. F.; ZHAO, L. X.; MENG, G. W.; ZHANG, L. D. Large-scale synthesis of In_2O_3 nanowires. **Applied Physycs A**, Nova York, v. 74, n. 3, p. 437-439, 2002.
5. CHEN, Y. Q.; JIANG, J.; WANG, B.; HOU, J. G. Synthesis of tin-doped indium oxide nanowires by self-catalytic VLS growth. **Journal of Physics D: applied physics**, Bristol, v. 37, n. 23, p. 3319-3322, 2004.
6. WAN, Q.; DATTOLI, E. N.; FUNG, W. Y.; GUO, W.; CHEN, Y.; PAN, X.; LU, W. High-performance transparent conducting oxide nanowires. **Nano Letters**, Washington, v. 6, n. 12, p. 2909-2915, 2006.
7. YAN, Y.; ZHOU, L. Competitive growth of In_2O_3 nanorods with rectangular cross section. **Applied Physics A**, Nova York, v. 92, n. 2, p. 401-405, 2008.
8. CAROTENUTO, G.; VALENTE, M.; SCIUME, G.; VALENTE, T.; PEPE, G.; RUOTOLO, A.; NICOLAIS, L. Preparation and characterization of transparent/conductive nanocomposites films, **Journal of Materials Science**, Nova York, v. 41, n. 17, p. 5587-5592, 2006.
9. WINEY, K. I.; VAIA, R. A. Polymer Nanocomposites. **MRS Bulletin**, Warrendale, v. 32, n. 4, p. 314-321, 2007.

-
10. TANS, S. J.; DEVORET, M. H.; DAI, H.; THESS, A.; SMALLEY, R. E.; GEERLIGS, L. J.; DEKKER, C. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. **Nature**, Londres, v. 386, n. 6624, p. 474-477, 1997.
 11. MINTMIRE, J. W.; BUNLAP, B. I.; WHITE, C. T. Are fullerene tubules metallic? **Physical Review Letters**, College Park, v. 68, n. 5, p. 631-634, 1992.
 12. NOZAKI, T.; KARATSU, T.; OHNISHI, K.; OKAZAKI, K. A pressure-dependent selective growth of single-walled and multi-walled carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. **Carbon**, Tokyo, v. 48, n. 1, p. 232-238, 2010.
 13. LUCINDO, J. A. **Estudo do crescimento e caracterização de nanofitas do sistema ITO**. 2009. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Ilha Solteira, 2009.
 14. IIJIMA, S. Helical microtubes of grafitic carbon. **Nature**, Londres, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
 15. KIM, D. O.; LEE, M. H.; LEE, J. H.; LEE, T.; KIM, K. J.; LEE, Y. K.; KIM, T.; CHOI, H. R.; KOO, J. C.; NAM, J. Transparent flexible conductor of poly(methylmethacrylate) containing highly-dispersed multiwalled carbon nanotube. **Organic Electronics**, Amsterdam, v. 9, n.1, p. 1-13, 2008.
 16. WANG, C.; WANG, B.; YANG, Y. YANG, G. Thermodynamic and kinetic size limit of nanowire growth. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 109, n. 20, p.9966-9969, 2005.
 17. PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANG, Z. L. Nanobelts of semiconducting oxides. **Science**, Nova York, v. 291, n. 5510, p. 1947-1949, 2001.
 18. KONG, X. Y.; WANG, Z. L. Structures of indium oxide nanobelts. **Solid State Communications**, Oxford, v. 128, n. 1, p. 1-4, 2003.
 19. LEITE, E. R.; GOMES, J. W.; OLIVEIRA, M. M.; LEE, E. J. H.; LONGO, E. VARELA, J. A.; PASKOCIMAS, C. A.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F.; PIZANI, P. S.; SOARES, P. C. Synthesis of SnO₂ nanoribbons by a carbothermal reduction process. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Stevenson Ranch, v. 2, n. 2, p. 125-128, 2002.

-
20. ORLANDI, M. O. **Síntese e caracterização de nanoestruturas à base de SnO₂**. 2005. 101 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 2005.
21. WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C.; JACKSON, K. A.; ARNOLD, S. M. Study of the filamentary growth of silicon crystals from the vapor. **Journal of Applied Physics**, Nova York, v. 35, n, 10, p. 2993-3000, 1964.
22. CAMPOS, L. C. **Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor**. 2006. 106 f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, 2006.
23. GREINER, E. S.; GUTOWSKI, J. A.; ELLIS, W. C. Preparation of silicon ribbons. **Journal of Applied Physics**, Nova York, v. 32, n, 11, p. 2489-2490, 1961.
24. WAGNER, R. S.; TREUTING, R. G. Morphology and growth mechanism of silicon ribbons. **Journal of Applied Physics**, Nova York, v. 32, n, 11, p. 2490-2491, 1961.
25. WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C. Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth. **Applied Physics Letters**, Nova York, v. 4, n. 5, p. 89-90, 1964.
26. TAN, Y. T.; LI, N.; GÖSELE, U. Is there a thermodynamic size limit of nanowires grown by the Vapor-Liquid-Solid process? **Applied Physics Letters**, Nova York, v. 83, n. 6, p.1199-1201, 2003.
27. WU, Y.; YANG, P. Direct observation of Vapor-Liquid-Solid nanowire growth. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 123, n. 13; p. 3165-3166, 2001.
28. MOHAMMAD, S. N. Analysis of the Vapor-Liquid-Solid mechanism for nanowire growth and a model for this mechanism. **Nano Letters**, College Park, v. 8, n. 5, p. 1532-1538, 2008.
29. KULKARNI, A. K.; KNICKERBOCKER, S. A. Estimation and verification of the electrical properties of indium tin oxide based on the energy diagram. **Journal Vacuum Science Technological A**, Nova York, v. 14, n. 3, p. 1709-1713, 1996.

-
30. OHYA, Y.; YAMAMOTO, T.; BAN, T. Equilibrium dependence of the conductivity of pure tin-doped indium oxide on oxygen partial pressure and formation of an intrinsic defect cluster. **Journal of the American Ceramic Society**, Oxford, v. 91, n. 1, p. 240-245, 2008.
31. RAY, S.; BANERJEE, R.; BASU, N.; BATABYAL, A. K.; BARUA, A. K. Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering. **Journal Applied Physics**, Nova York, v. 54, n. 6, p.3497-3501, 1983.
32. ENOKI, H.; ECHIGOYA, J.; SUTO, H. The intermediate compound in the In_2O_3 - SnO_2 system. **Journal of Materials Science**, Londres, v. 26, n. 15, p. 4110-4115, 1991.
33. WERNER, J.; BEHR, G.; BIERGER, W.; KRABBES, G. Chemical transport of restricted solid solutions of In_2O_3 and SnO_2 : experiments and thermodynamic process analysis. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 165, n. 3, p. 258-267, 1996.
34. ALAM, M. J.; CAMERON, D. C. Characterization of transparent conductive ITO thin films deposited on titanium dioxide film by a sol-gel process. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 142, 144, p. 776-780, 2001.
35. EDERTH, J.; HESZLER, P.; HULTAKER, A.; NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C. G. Indium tin oxide films made from nanoparticles: models for the optical and electrical properties. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 445, n. 2, p. 199-206, 2003.
36. WARSCHKOW, O.; ELLIS, E. D.; GONZALEZ, G. B.; MASON, T. O. Defect structures of tin-doped indium oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 86, n. 10, p. 1700-1706, 2003.
37. UTSUMI, K.; IIGUSA, H.; TOKUMARU, R.; SONG, P. K.; SHIGESATO, Y. Study on In_2O_3 - SnO_2 transparent and conductive films prepared by d.c. sputtering using high density ceramic targets. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 445, n. 2, p. 229-234, 2003.
38. HOSHI, Y.; KATO, H.; FUNATSU, K. Structure and electrical properties of ITO thin films deposited at high rate by facing target sputtering. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 445, n. 2, p. 245-250, 2003.

-
39. YUMOTO, H.; SAKO, T.; GOTOH, Y.; NISHIYAMA, K.; KANEKO, T. Growth mechanism of Vapor-Liquid-Solid (VLS) grown indium tin oxide (ITO) whiskers along the substrate. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 203, n. 2, p. 136-140, 1999.
40. MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 191 p.
41. CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artliber, 2002. 183 p.
42. CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.
43. MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e polímeros**. São Paulo: Manole, 2005. 506 p.
44. EBEWELE, R. O. **Polymer science and technology**. Nova York: CRC Press, 1996. 345 p.
45. CABRAL, L. C. **Blendas de poli (metacrilato de metila) (PMMA) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD)**. 2001. 116 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2001.
46. ANTÓNIO, N. N. **Estudo dos mecanismos de despolimerização térmica do poli(metacrilato de metilo)**. 2007. 53 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.
47. XU, J.; LI, X.; LIU, J.; WANG, X.; PENG, Q.; LI, Y. Solution route to inorganic nanobelt-conducting organic polymer core-shell nanocomposites. **Journal of Polymer Science: part A**, Hoboken, v. 43, n. 13, p. 2892-2900, 2005.
48. PAIVA, L. B. **Estudo das propriedades de nanocompósitos de polipropileno/ polipropileno grafitizado com anidrido maleico e montmorilonita organofílica**. 2005. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2005.
49. MAI, Y.; YU, Z. **Polymer nanocomposites**. New York: Woodhead, 2006. 577 p.

-
50. CAPOZZI, C. J.; LI, Z.; SAMUELS, R. J.; GERHARDT, R. A. Impedance spectroscopy and optical characterization of polymethyl methacrylate/indium tin oxide nanocomposites with three-dimensional Voronoi microstructures. **Journal of Applied Physics**, Nova York, v. 104, n. 11, p. 1-10, 2008.
51. GROSSIORD, N.; KIVIT, P. J. J.; LOOS, J.; MEULDIJK, J.; KYRYLYUK, A. V.; SCHOOT, P.; KONING, C. E. On the influence of the processing conditions on the performance of electrically conductive carbon nanotube/polymer nanocomposites. **Polymer**, Oxford, v. 49, n. 12, p. 2866-2872, 2008.
52. CAPOZZI, C. J.; GERHARDT, R. A. Novel percolation mechanism in PMMA matrix composites containing segregated ITO nanowire networks. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 17, n. 14, p. 2515-2521, 2007.
53. LI, M.; WANG, X.; TIAN, R.; LIU, F.; HU, H.; CHEN, R.; ZHENG, H.; WAN, L. Preparation, solubility, and electrorheological properties of carbon nanotubes/poly(methyl methacrylate) nanocomposites by in situ functionalization. **Composites: part A**, Oxon, v. 40, n. 4, p. 413-417, 2009.
54. CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray diffraction**. 2. ed. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1978. 555 p.
55. MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. 2007. 97 f. Apostila (Laboratório de Metais) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2007.
56. JORGE JR, A. M.; BOTTA, W. J. **Microscopia eletrônica de varredura e sua utilização na resolução de problemas industriais**. 2003. 137 f. Apostila, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 2003.
57. ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 807-812, 2004.
58. SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1979. 299 p.
59. ALANI, S. K. J. Determination of the optical gap of amorphous materials. **International Journal of Electronics**, Londres, v. 75, n. 6, p. 1153-1163, 1993.

-
60. ZIDAN, H. M.; ELNADER, M. A. Structural and optical properties of pure PMMA and metal chloride-doped PMMA films. **Physica B**, Amsterdam, v. 355, n. 1-4, p. 308-317, 2005.
61. RAJA. V.; SARMA, A. K.; NARASIMHA RAO, V. V. R. Optical properties of pure and doped PMMA-CO-P4VPNO polymer films. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 57, n. 30, p. 4678-4683, 2003.
62. GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.
63. ORLANDI, M. O. **Caracterização de sistemas varistores a base de SnO₂ – MnO₂**. 2002. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2002.
64. OOMAN, K. V.; MALHOTRA, L. K. Studies of ambient dependent electrical behavior of nanocrystalline SnO₂ thin films using impedance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, Nova York, v. 87, n. 10, p. 7457-7465, 2000.
65. COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I – alternating current characteristics. **Journal of Chemical Physics**, Nova York, v. 9, n. 4, p. 341-351, 1941.
66. BOUKAMP, B. A. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 20, n. 1, p. 31-44, 1986.
67. LEE, J. Y.; YANG, J. W.; CHAE, J. H.; PARK, J. H.; CHOI, J. I.; PARK H. J., KIM, D. Dependence of intermediated noble metals on the optical and electrical properties of ITO/metal/ITO multilayers. **Optics Communications**, Amsterdam, v. 282, n. 12, p. 2362–2366, 2009.
68. OTHMAN, L.; CHEW, K. W.; OSMAN, Z. Impedance spectroscopy studies of poly(methyl methacrylate)-lithium salts polymer electrolyte systems. **Ionics**, Heidelberg, v. 13, n. 5, p. 337-342, 2007.

-
69. YEH, J. M.; CHANG, K. C.; PENG, C. W.; LAI, M. C.; HUNG, C. B., HSU S. C.; HWANG, S. S.; LIN, H. R. Effect of dispersion capability of organoclay on cellular structure and physical properties of PMMA/clay nanocomposite foams. **Materials Chemistry and Physics**, Lausana, v. 115, n. 2-3, p. 744-750, 2009.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)