

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS  
ENERGÉTICAS E NUCLEARES (PROTEN)

**ALDO BUENO DOS SANTOS**

**COMPÓSITOS DE POLI (METACRILATO DE METILA)/  
NANOFOLHAS DE GRAFITE: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO  
E EFEITOS RADIOLÍTICOS**

RECIFE

2007

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**ALDO BUENO DOS SANTOS**

**COMPÓSITOS DE POLI (METACRILATO DE METILA)/  
NANOFOLHAS DE GRAFITE: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO  
E EFEITOS RADIOLÍTICOS**

Dissertação submetida ao Mestrado do Programa de Pós-graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (PROTEN). Departamento de Energia Nuclear, da Universidade Federal de Pernambuco, para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área de concentração: Aplicação de Radioisótopos.

**ORIENTADOR:**

**PROF<sup>o</sup>. DR. ELMO SILVANO DE ARAÚJO.**

**CO-ORIENTADORA:**

**PROF<sup>a</sup>. DRA. ANA PAULA LIMA PACHECO**

**RECIFE-PERNAMBUCO-BRASIL  
DEZEMBRO-2007**

**S237c**

**Santos, Aldo Bueno dos**

Compósitos de Poli (Metacrilato de Metila) / nanofolhas de grafite: preparação, caracterização e efeitos radiolíticos / Aldo Bueno dos Santos.- Recife: O Autor, 2007.  
97 folhas, il : tabs, graf.

Dissertação ( Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (PROTEN) , 2007.

Inclui bibliografia.

1. Energia Nuclear. 2. Nanocompósitos condutores. 3.PMMA. 4. Irradiação gama. 5. Grafite. 6. Espectroscopia . 7. Viscosimetria. Título

**UFPE**

**621.4837**

**CDD (22. ed.)**

**BCTG/2008-044**

**COMPÓSITOS DE POLI(METACRILATO DE METILA)/NANOFOLHAS DE GRAFITE: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E EFETOS RADIOLÍTICOS**

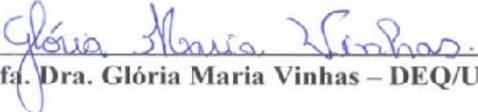
**Aldo Bueno dos Santos**

**APROVADO EM: 13.12.2007**

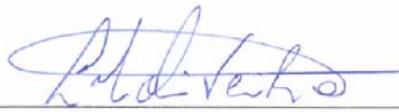
**ORIENTADOR: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo**

**CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Ana Paula Lima Pacheco**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
**Profa. Dra. Glória Maria Vinhas – DEQ/UFPE**

  
\_\_\_\_\_  
**Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida – DEQ/UFPE**

  
\_\_\_\_\_  
**Profa. Dra. Leticia Maria de Oliveira – DECIV/UFPE**

**Visto e permitida a impressão**

  
\_\_\_\_\_  
**Coordenador do PROTEN/DEN/UFPE**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a DEUS, pelo dom da vida.

Ao Dr. Elmo Araújo, pela confiança depositada, incentivo e valiosas discussões científicas na orientação desse trabalho.

À co-orientadora deste trabalho, Dra. Ana Paula Pacheco, pela colaboração e sugestões nos momentos decisivos.

A Dra. Patrícia Lopes de Araújo, pelos esclarecimentos que foram de fundamental importância para o direcionamento de minhas pesquisas.

As Dras. Kátia Aquino e Letícia Oliveira que forneceram informações valiosas desde o início.

Aos Drs. Carlos Costa Dantas, Yêda Medeiros, Glória Vinhas por suas contribuições e sugestões para a finalização deste trabalho.

A colaboração do pessoal da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE nas análises realizadas, em especial aos amigos Eliete, Érida, Conceição e Ricardo.

A Dra. Maria Elena Leyva González da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (IPRJ), Departamento de Materiais, por sua contribuição e pelos artigos e sugestões relevantes.

Ao CRCN (Centro Regional de Ciências Nucleares) pela utilização de seus equipamentos e instalações durante a realização dos experimentos e ao apoio do técnico Paulo Jacinto que, com muita paciência e competência ajudou na montagem e operação dos instrumentos.

Ao departamento de Energia Nuclear (DEN) pela oportunidade de realizar esse trabalho, e os professores: Carlos Alberto Brayner e André Maciel Neto pela paciência e orientação dentro do departamento.

Aos Funcionários do DEN : Lia, Zacarias, Nilvânia, Edvaldo, Magali, Antonio, Juarez e Eliete.

A meus pais por me ensinarem a valorizar os estudos e aos irmãos pelo apoio e incentivo.

A minha querida esposa Marta por me incentivar e transmitir tranqüilidade, e a meus filhos Gabrielle e Rafael, pelo carinho, admiração e compreensão nos momentos em que não podia estar presente.

A meus colegas professores: Ana Carmela, Viriato Leal, Gilvan Farias, Gilvan Lindolfo, Gilvan Correia, Leoana Sá, Rosely Breckenfeld, Nívio Bernardo, Fabíola Barbosa, Ivson Braga, Ronaldo Andrade, Josimar Santana, Marcos André Nunes, Raquel Farias, José Alves, Jânio Araújo, Wagner Ribeiro, Alcinésio Menezes, Antheogenes Menezes, José Edson, Waldones Maximíno, Robson Queiroz, Lourdes Prazeres e Givaldo Gentil pela disponibilidade em ajudar nos momentos difíceis.

Aos amigos José Araújo e Cleomácio Miguel, profissionais que fazem valer o sentido da palavra equipe.

Aos meus colegas do grupo de polímeros, Flávio Ferreira, Abene Ribeiro, William Barbosa, Carlas Ferreira, Renata Francisca, Alexandre Rangel, pela força e incentivo.

A Ildenir César, por me ensinar a nunca desistir de meus objetivos (In memoriam).

“Bom mesmo é ir a luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, pois o triunfo pertence a quem se atreve... A vida é muita para ser insignificante”.

Charlie Chaplin

# Compósitos de Poli (Metacrilato de Metila)/ Nanofolhas de Grafite: Preparação, Caracterização e Efeitos Radiolíticos

**Autor: Aldo Bueno dos Santos**

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Elmo Silvano de Araújo

Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Ana Paula Lima Pacheco

## RESUMO

Atualmente existe um grande interesse na preparação de compósitos de PMMA/grafite. Tanto o grafite em pó quanto, principalmente, na forma de nanofolha são utilizados na preparação de compósitos condutores neste trabalho. O grafite nanofolha foi obtido partindo-se do grafite flocos, conforme a técnica de intercalação química que utiliza  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$ . Após esse tratamento o grafite intercalado (GIC) é colocado no forno microondas onde expande 75 vezes, denominado-se grafite expandido (GE). Em seguida é disperso em solução alcoólica a 70%, depois de lavado e seco, dá origem ao grafite nanofolha. Foram preparados dois tipos de compósitos: PMMA/grafite pó e PMMA/grafite nanofolha com percentuais de grafite variando até 8,0% e 6,0% em peso, respectivamente. Na prática, os compósitos de PMMA/grafite nanofolha, na concentração de 0,25% em peso, que apresentaram condutividade elétrica da ordem de  $10^{-9} S.cm^{-1}$ , quando irradiados com doses de 30, 60 e 100 kGy, alteram sua condutividade elétrica para valores da ordem de  $10^{-8}$ ,  $10^{-6}$  e  $10^{-5} S.cm^{-1}$  respectivamente. O limiar de percolação para os compósitos de PMMA/grafite (nanofolha e pó) foram de 0,22 e 1,66% respectivamente. A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilitou observar as diversas morfologias e dimensões do grafite. Mudanças no expoente crítico de percolação mostraram dependência com a forma e concentração de grafite na matriz de PMMA. Com os valores de massa molar polimérica obtidos através de viscosimetria, foi possível concluir que a diminuição da massa molar polimérica durante o processo de irradiação pouco influencia na condutividade elétrica do compósito. Isto porque, apesar da radiólise do PMMA, novos níveis de eletrocondutividade são formados durante a irradiação dos compósitos, contribuindo para condutividade elétrica do sistema. Análises de FT-IR das diversas formas de grafite, e dos compósitos, revelaram que durante as etapas do processo de intercalação química, ocorre a introdução do grupo hidroxila (OH), sendo este fundamental para melhorar as interações, entre a carga de grafite e o PMMA. Análise de RMN ( $^1H$ ), possibilitou determinar a taticidade do PMMA.

Palavras-chave: nanocompósitos condutores, PMMA, irradiação gama, grafite, espectroscopia, viscosimetria.

# **Nanocomposites of Poly (Methyl Metacrylate)/Graphite nanosheets : Preparation, Characterization and Radiolytic Effects**

**Author: Aldo Bueno dos Santos**

Advisor: Prof<sup>o</sup>. Elmo Silvano de Araújo

Co-advisor: Prof<sup>a</sup>. Ana Paula Lima Pacheco

## **ABSTRACT**

Nowadays there is a great interest in the preparation of PMMA/graphite composites, either in graphite powder or in nanosheet forms. They are used mainly in the production of conducting composites. In this work graphite nanosheets were obtained by chemical intercalation using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub>. After this treatment, the intercalated graphite (GIC) is put into a microwave oven where it expands 75 times, so being called expanded graphite (EG). Next, it is dispersed in a 70% alcohol solution, then, it is washed and dried, producing graphite nanosheets. Two kinds of composites were prepared: PMMA/graphite powder and PMMA/graphite nanosheet with graphite percentages up to 6% and 8% (wt/wt) respectively. The PMMA/graphite nanosheet composites with 0.25% of graphite (wt/wt) presented electrical conductivity in the order of 10<sup>-9</sup> S.cm<sup>-1</sup>, however when irradiated with doses of 30, 60 and 100 kGy, their electrical conductivity changes to values in the order of 10<sup>-8</sup>, 10<sup>-6</sup> and 10<sup>-5</sup> S.cm<sup>-1</sup> respectively. The percolation threshold for the PMMA/graphite (nanosheet and powder) composites were 0.22 and 1.66% (wt/wt) respectively. Scanning Electronic Microscopy analyses (SEM) show different morphologies and dimensions of graphite nanosheets. Changes on critical exponent (t) showed dependency with form and concentration of graphite into the PMMA matrix, on the other hand, the diminution of the viscosity-average molar mass during the irradiation process had little influence on the electrical conductivity, because of the new levels formation of electroconductivity those during the irradiation is independent of PMMA radiolysis. Those levels contribute to the electrical conductivity observed in the system. FT-IR analyses of the diverse forms of graphite and composites, show that during the chemical intercalation process occurs the introduction of hydroxyl groups (OH). These new chemical groups are fundamental for improving the interactions between graphite filler and PMMA. RMN (<sup>1</sup>H) analysis made it possible to determine the tacticity of the PMMA.

**Key words:** Conducting Nanocomposite, PMMA, Gamma irradiation, Graphite, viscosity, spectroscopy

## LISTA DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 1.</b> Sistema percolado .....	23
<b>Figura 2.</b> Sistema abaixo do limiar de percolação .....	24
<b>Figura 3.</b> Sistema próximo do limiar de percolação .....	24
<b>Figura 4.</b> Sistema acima do limiar de percolação.....	25
<b>Figura 5.</b> Curva clássica da teoria de percolação, relacionando a condutividade de uma mistura polimérica com a fração volumétrica da carga condutora: (A) região não percolativa; (B) região de percolação; e (C) patamar de condutividade (Condutividade elétrica próxima da carga) .....	27
<b>Figura 6.</b> Estruturas de uma folha de grafite: (A) ligações sigma e (B) ressonância .....	30
<b>Figura 7.</b> Representação das interações entre camadas (I e II) de grafite [Estrutura hexagonal do grafite] .....	31
<b>Figura 8.</b> Representação de uma nanofolha de carbono (A) e um nanotubo de carbono (B).....	31
<b>Figura 9.</b> MEV do grafite expandido; <b>(A)</b> estrutura tipo acordeom e <b>(B)</b> Separação entre as lagartas.....	33
<b>Figura 10.</b> MEV do grafite expandido (A) e do grafite esfoliado (B).....	34
<b>Figura 11.</b> Efeito da geometria do grafite na formação de redes condutoras (RC) dentro da matriz polimérica: (A) Polímero/grafite nanofolha: (B) Polímero/grafite pó.....	35
<b>Figura 12.</b> Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM): Formação de redes condutoras dentro da matriz polimérica.....	35
<b>Figura 13.</b> Estruturas do MMA e PMMA.....	37

<b>Figura 14.</b> Representações do PMMA: (A) sindiotático (PMMA-st); (B) isotático (PMMA-it) e (C) atático .....	39
<b>Figura 15.</b> Relação entre a condutividade elétrica e a dose absorvida em compósito de PMMA/ grafite.....	41
<b>Figura 16.</b> Esquema do sistema de medidas das resistências elétricas: (A) gaiola de Faraday; (B) eletrômetro; (C) computador (D) filmes de PMMA e dos compósitos de PMMA com grafite em pó e grafite nanofolha 2003).....	47
<b>Figura 17.</b> MEV do grafite pó (GP).....	52
<b>Figura 18.</b> MEV do grafite flocos (GF), sem tratamento: (A) vista da superfície ampliada 25 vezes e (B) vista transversal, ampliada 2500 vezes.....	53
<b>Figura 19.</b> MEV do grafite ácido natural tratado (GIC) ou grafite intercalado: (A) ampliada 500 vezes e (B) ampliada 5000 vezes.....	53
<b>Figura 20.</b> MEV do grafite expandido (GE) que apresentam morfologia semelhante a uma lagarta: (A) ampliada 140 vezes e (B) ampliada 65 vezes.....	54
<b>Figura 21.</b> MEV do grafite expandido (GE) que apresentam morfologias semelhantes a uma lagarta: (A) e (B) ampliada 500 vezes.....	54
<b>Figura 22.</b> MEV do grafite expandido (GE) em detalhes: (A) ampliada 8500 vezes e (B) ampliada 3000 vezes.....	55
<b>Figura 23.</b> MEV do grafite nanofolha: (A) evidenciando que ele é micrométrico em duas dimensões e nanométrico em uma dimensão; (B) área superficial de aproximadamente $6\mu\text{m}^2$ .....	55
<b>Figura 24.</b> Espectro FT-IR do grafite pó.....	57
<b>Figura 25.</b> Espectro FT-IR do grafite flocos (GF).....	57

<b>Figura 26.</b> Espectros FTIR do grafite: (A) intercalado (GIC); (B) expandido (GE) e (C) nanofolha.....	58
<b>Figura 27.</b> Espectro FTIR do PMMA sintetizado através de ondas ultrasônicas.....	59
<b>Figura 28.</b> FT-IR do PMMA/grafite nanofolha a 0,15% em peso após extração das nanofolhas de grafite.....	60
<b>Figura 29.</b> Espectro RMN ( $^1\text{H}$ ) do PMMA puro.....	61
<b>Figura 30.</b> Espectro RMN ( $^1\text{H}$ ) do PMMA/grafite nanofolha 0,15% em peso.....	61
<b>Figura 31.</b> Condutividade elétrica em função da dose de radiação gama e da concentração de grafite pó em compósitos de PMMA / grafite pó.....	63
<b>Figura 32.</b> Condutividade elétrica em função da dose de radiação gama e da concentração de grafite nanofolha em compósitos de PMMA / grafite nanofolhas.....	64
<b>Figura 33.</b> Variações dos expoentes críticos (t) para os compósitos de PMMA /grafite pó não irradiado e irradiado com doses 30, 60 e 100 kGy.....	67
<b>Figura 34.</b> Variações dos expoentes críticos (t), em função da concentração, para os compósitos de PMMA/grafite nanofolha não irradiados e irradiados com doses de 30, 60 e 100 kGy.....	68
<b>Figura 35.</b> Gráfico do expoente crítico em função da dose de radiação gama para compósitos de PMMA / grafite pó e nanofolha.....	69
<b>Figura 36.</b> Perda de massa molar viscosimétrica ( $M_v/M_{v_0}$ ) e o índice de degradação do PMMA/grafite nanofolha 0,25% m/m, em função da dose de irradiação gama.....	72
<b>Figura 37.</b> Recíproco da massa molar viscosimétrica e dose (30-100 kGy), para compósito de PMMA / grafite nanofolha a 0,25%.....	73

<b>Figura 38.</b> Gráfico quartil-quartil da condutividade elétrica para o compósito de PMMA / grafite nanofolha (0,25%), irradiado à 60 kGy.....	74
<b>Figura 39.</b> Distribuição dos dados da condutividade elétrica para os compósitos de PMMA / grafite nanofolha (0,25%, 60 kGy).....	75
<b>Figura 40.</b> Estrutura do trans-poliacetileno evidenciando suas ligações simples e duplas.....	86
<b>Figura 41.</b> Estruturas químicas dos polarons e bipolarons formados pela dopagem do: <b>A)</b> politiofeno; <b>B)</b> polipirrol.....	87

## LISTA DE TABELAS

	Página
<b>Tabela 1.</b> Escala de condutividade elétrica .....	21
<b>Tabela 2.</b> Condutividade elétrica dos materiais orgânicos e inorgânicos .....	22
<b>Tabela 3.</b> Equações para cálculo de viscosidade de soluções .....	49
<b>Tabela 4.</b> Limiar de percolação (Wp), expoente crítico (t) e coeficiente de correlação (r) para os compósitos de PMMA/grafite pó com concentração de 0,15; 0,25; 0,5; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 8% (em peso).....	69
<b>Tabela 5.</b> Limiar de percolação, expoente crítico e coeficiente de correlação (r) para os compósitos de PMMA / nanofolha com concentração de 0,15; 0,25; 0,5; 1,5; 2; 3; 4; 5 e 6% (em peso).....	70
<b>Tabela 6.</b> Condutividade de alguns polímeros desdopados e dopados.....	88
<b>Tabela 7.</b> Dados experimentais dos tempos de efluxo, viscosidade relativa ( $\eta_r$ ) , específica ( $\eta_{esp}$ ) , e reduzida ( $\eta_{red}$ ) para o PMMA dos compósito de PMMA/grafite nanofolha 0,25% em concentração de 0,19g/dL.....	95
<b>Tabela 8.</b> Dados experimentais dos tempos de efluxo, viscosidade relativa ( $\eta_r$ ) , específica ( $\eta_{esp}$ ) , e reduzida ( $\eta_{red}$ ) para o PMMA dos compósito de PMMA/grafite nanofolha 0,25% em concentração de 0,72g/dL.....	95
<b>Tabela 9.</b> Relação da dose com: Mv; recíproco de Mv do PMMA retirado do compósito (PMMA/grafite nanofolha) e índice de degradação.....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<b>ACF</b>	Fibra de carbono Ativado (activated carbon fiber)
<b>APS</b>	Persulfato de amônia
<b>BPO</b>	Peróxido de benzoíla
<b>C</b>	Concentração da Solução
<b>CA</b>	Carbono Ativo (activated carbon)
<b>FTIR</b>	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier
<b>GE</b>	Grafite expandido (expanded graphite)
<b>GIC</b>	Grafite intercalado
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>Mv</b>	Massa molar viscosimétrica média
<b>NanoG</b>	Grafite nanofolha
<b>p</b>	Probabilidade de percolação
<b>p<sub>c</sub></b>	Probabilidade crítica
<b>PMMA</b>	Poli(metacrilato de metila )
<b>PPY</b>	Polipirrol
<b>PTP</b>	Politiofeno
<b>PPP</b>	Poli (p-fenileno)
<b>PANI</b>	Polianilina
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>RPE</b>	Ressonância Paramagnética Eletrônica
<b>t</b>	Expoente crítico de percolação
<b>V<sub>EG</sub></b>	Volume do grafite expandido
<b>V<sub>GIC</sub></b>	Volume grafite intercalado
<b>Wp</b>	Percentagem em peso no limiar de percolação
<b>W</b>	Percentagem em peso do componente condutor

### GREGOS

$\alpha$	Índice de degradação
$\rho$	Resistividade Elétrica
$\eta_{rel}$	Viscosidade relativa

$\eta_0$	Viscosidade do solvente
$\eta_{\text{esp}}$	Viscosidade específica
$\eta_{\text{red}}$	Viscosidade reduzida
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
$\varphi$	Coefficiente de correlação populacional
$\lambda$	Comprimento de onda
$\sigma$	Condutividade elétrica

## SUMÁRIO

	Página
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	20
2.1 Aspectos gerais de condutividade elétrica em compósitos de polímero/metal.....	20
2.2 Teoria da percolação.....	22
2.2.1 Limiar de percolação.....	23
2.2.2 Distribuição homogênea de dados de percolação.....	26
2.3 Tunelamento ou efeito túnel.....	28
2.4 Estrutura do grafite.....	29
2.5 Métodos de preparação do grafite.....	32
2.6 Compósitos preparados com carga de grafite.....	34
2.7 Poli(Metacrilato de metila) (PMMA).....	37
2.7.1 Processo de polimerização do MMA (Metacrilato de metila).....	38
2.8 Efeito da radiação gama no PMMA.....	40
2.9 Efeito da radiação gama em compósitos de PMMA/grafite.....	41
2.10 Efeito da irradiação gama no grafite.....	42
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	43
3.1 Obtenção de nanofolha de grafite.....	43
3.2 Síntese do PMMA.....	44
3.3 Compósito de PMMA com grafite em pó e com nanofolha de grafite.....	44
3.4 Preparação dos Filmes.....	44
3.4.1 Filme de PMMA.....	45

3.4.2 Filmes dos compósitos de PMMA com grafite em pó e nanofolhas de grafite.....	45
3.5 Medidas das espessuras dos filmes.....	45
3.6 Irradiação dos filmes.....	46
3.7 Caracterização Espectroscópica das Amostras.....	46
3.7.1 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	46
3.7.2 Ressonância Magnética Nuclear [RMN ( <sup>1</sup> H)].....	46
3.8 Determinação das resistências elétricas.....	47
3.9 Análise Viscosimétrica do PMMA.....	48
3.9.1 Cálculo do Índice de degradação ( $\alpha$ ) .....	50
3.9.2 Cálculo do grau de degradação (G).....	50
3.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	51
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>52</b>
4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
4.1.1 MEV do grafite pó.....	52
4.1.2 MEV das diversas etapas morfológicas para obtenção do grafite nanofolha.....	52

4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	56
4.2.1 FTIR para as diversas formas de grafite.....	56
4.2.2 FTIR do PMMA sintetizado e do compósito de PMMA / grafite nanofolha.....	59
4.3 Ressonância magnética nuclear - RMN ( <sup>1</sup> H).....	60
4.4 Condutividade elétrica e limiar de percolação (Wp) para os compósitos de PMMA/grafite pó e PMMA/grafite nanofolha.....	62
4.5 Teste do coeficiente de correlação linear (r).....	65
4.6 Expoente Crítico de percolação(t) .....	66
4.7 Massa molar viscosimétrica (M <sub>v</sub> ) e Índice de degradação (α).....	71
4.8 Grau de degradação (G).....	72
4.9 Considerações estatísticas.....	73
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>76</b>
<b>6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>78</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>79</b>
APÊNDICE A - Aspectos gerais sobre polímeros condutores.....	85
APÊNDICE B - Tabelas de condutividades elétricas e percentuais de grafite pó e nanofolhas, para compósitos (PMMA/ grafite) não irradiados e irradiados.....	89
APÊNDICE C - Cálculos do t-student para os coeficientes de correlação dos compósitos.....	92
APÊNDICE D - Dados experimentais das viscosidades dos compósitos de PMMA/grafite nanofolha (0,19 e 0,72 g/dL) .....	95
APÊNDICE E - Publicações de trabalhos científicos em congressos.....	96
APÊNDICE F - Cálculo da taticidade do PMMA .....	97

## 1 INTRODUÇÃO

Durante muitos anos os polímeros foram considerados compostos tipicamente isolantes, tendo em vista que os mesmos são formados, na sua maioria, por átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. No entanto, nos últimos anos, diversos polímeros capazes de conduzir eletricidade foram sintetizados: polipirrol (PPY), politiofeno (PTP), poliparafenileno (PPP) e polianilina (PANI). Esses polímeros são semicondutores, porém quando passam pelo processo de dopagem (com ácidos, radiação, etc.), tornam-se condutores de eletricidade. A dopagem leva à formação de defeitos na cadeia principal e estes defeitos, dependendo do polímero, podem ser do tipo: sólitons, polarons e bipolarons, que são radicais cátions distribuídos na cadeia principal do polímero, responsáveis pelo transporte das cargas ao longo das cadeias poliméricas, esses polímeros atualmente estão sendo empregados para obtenção de nanomateriais (Apêndice A).

A nanotecnologia é a ciência que estuda os materiais os quais apresentem pelo menos uma dimensão nanométrica, ou seja, um bilionésimo de metro. As propriedades desses materiais são determinadas pelo tamanho e pela morfologia, originando uma fascinante sintonia em suas propriedades físico-químicas. Os exemplos mais claros foram as descobertas dos fulerenos em 1985 e dos nanotubos de carbono em 1991. Essas novas estruturas de carbono são bastante versáteis para se integrarem às diversas áreas do conhecimento e são capazes de promover uma inter/multidisciplinaridade muito forte. Hoje, as pesquisas com nanofolhas e nanotubos de carbono cruzam as fronteiras da química, da física, das ciências dos materiais, da biologia e desenvolvem-se rapidamente na área da farmacologia.

Cientistas do mundo inteiro, nos últimos dez anos, vêm preparando novos materiais com a finalidade de diversificar, ressaltar ou acrescentar-lhes novas propriedades. Um destes materiais são os compósitos e nanocompósitos, que são formados por uma fase contínua (matriz polimérica) e outra dispersa (metais, grafite, sílica ou monômeros). As substâncias da fase descontínua, ao serem acrescentadas à matriz polimérica, funcionam como um reforço, melhorando ou conferindo novas propriedades ao sistema polimérico. A matriz polimérica

funcionará como uma malha recebendo a carga (fase descontínua). No caso de compósitos de PMMA/grafite, a idéia principal é que sejam mantidas as propriedades mecânicas do polímero e se obtenham as propriedades elétricas da substância adicionada. Por exemplo, a preparação de um compósito condutor pode ser realizada adicionando-se, nas devidas proporções, a um polímero que apresenta propriedades isolantes ou de pouca condutividade elétrica, grafite em pó ou na forma de nanofolha, que apresentam propriedades condutoras, resultando em compósitos condutores de eletricidade. São muitos os casos em que a condutividade elétrica dos materiais poliméricos é requerida, por exemplo: dissipação de cargas estáticas, proteção contra interferência eletromagnética e para embalagens de componentes eletrônicos.

Atualmente o uso de materiais compósitos vem se difundindo, e o PMMA é um excelente polímero para servir como matriz polimérica e acondicionar os diversos materiais.

O poli (metilmetacrilato) (PMMA) é um dos polímeros com grande aplicação devido as suas características, tais como: transparência, boas propriedades mecânicas, termoplasticidade, além de baixo custo. O PMMA é bastante requisitado na área médica para confecção de materiais cirúrgicos. Estudos recentes mostram que diversas formas de grafite em pó e nanofolha vêm sendo utilizados na preparação desses compósitos condutores. A utilização da técnica de polimerização *in situ* em conjunto com banho ultrasônico permite uma melhor dispersão das partículas condutoras durante o processo de polimerização do PMMA, conferindo um melhor aprisionamento da carga condutora ao polímero, facilitando a formação de redes condutoras. As nanofolhas de grafite têm apresentado excelentes resultados em se tratando de condutividade elétrica, pois os compósitos desse material permitem uma maior formação de sítios de nanopartículas de grafite. Isto facilita a sua dispersão na matriz polimérica (*hospedeiro*) dando origem aos nanomateriais.

O objetivo desse trabalho é sintetizar o PMMA, preparar nanofolhas de grafite e nanocompósitos poliméricos de PMMA/grafite, também observar o comportamento elétrico destes compósitos submetidos a diferentes doses de irradiação gama.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Aspectos gerais de condutividade elétrica em compósitos de polímero/metal

A condutividade nos compósitos é resultado da dispersão uniforme do metal na forma de pó em uma matriz polimérica. O inconveniente deste sistema é que a dispersão do metal no polímero não é homogênea e as partículas remanescentes isoladas não contribuem para condutividade no compósito, a menos que estejam em uma concentração bem elevada. Uma concentração alta de carga (metal) tende a destruir as propriedades mecânicas do polímero, tornando os materiais tipicamente frágeis e duros (BLYTHE, 1979).

Compósitos que utilizam prata em pó podem ser preparados e apresentam elevada condutividade elétrica, na ordem de  $10^6 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  com carga de 85% ( em massa), quando se usa uma matriz isolante.

Em geral, as características dos compósitos, formados por metais na forma de pó, e um polímero, são insatisfatórias para muitas aplicações, devido à diminuição em suas propriedades mecânicas. Altas concentrações de carga (metais) no polímero não são toleradas, assim uma exigência comum é que os compósitos sejam antiestáticos e apresentem boas propriedades plásticas. Estes compósitos devem apresentar condutividade elétrica suficiente para permitir a passagem das cargas afastadas e resistividade suficiente para impedir passagens de corrente nas pessoas que, acidentalmente, possam se conectar às fontes elétricas (BLYTHE, 1979).

As principais aplicações desses compósitos, descritas na literatura, são para recobrimento antiestático, que utiliza materiais compósitos com condutividade elétrica ( $\sigma = 10^{-6}$  a  $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ ) e para blindagem de radiação eletromagnética, materiais com condutividade elétrica ( $\sigma = 10^{-3}$  a  $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ ), (LEYVA et al., 2003).

O negro de fumo é uma das cargas mais utilizadas na preparação de compósito condutor, tem sido usado há muito tempo na indústria de borracha, principalmente porque é um material compatível, tendo boa aderência ao

polímero, não muda muito a densidade da matriz e apresenta baixo custo. O limiar de condutividade verificado para compósitos com negro de fumo, é em torno de  $100 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  ( $1,0 \text{ S.cm}^{-1}$ ) (BLYTHE,1979).

As partículas de negro de fumo tendem a formar trilhas condutoras na matriz isolante. Essas trilhas dependem da quantidade de carga utilizada. Em baixas concentrações de negro de fumo, a resistividade da composição é, essencialmente, a do meio isolante. Com aumento do teor de carga, um valor de concentração crítica é atingido, a partir daí a resistividade começa a decrescer rapidamente. Essa concentração é chamada composição de percolação, devido à formação de um caminho condutor dentro da matriz isolante (SANTOS et al., 2001).

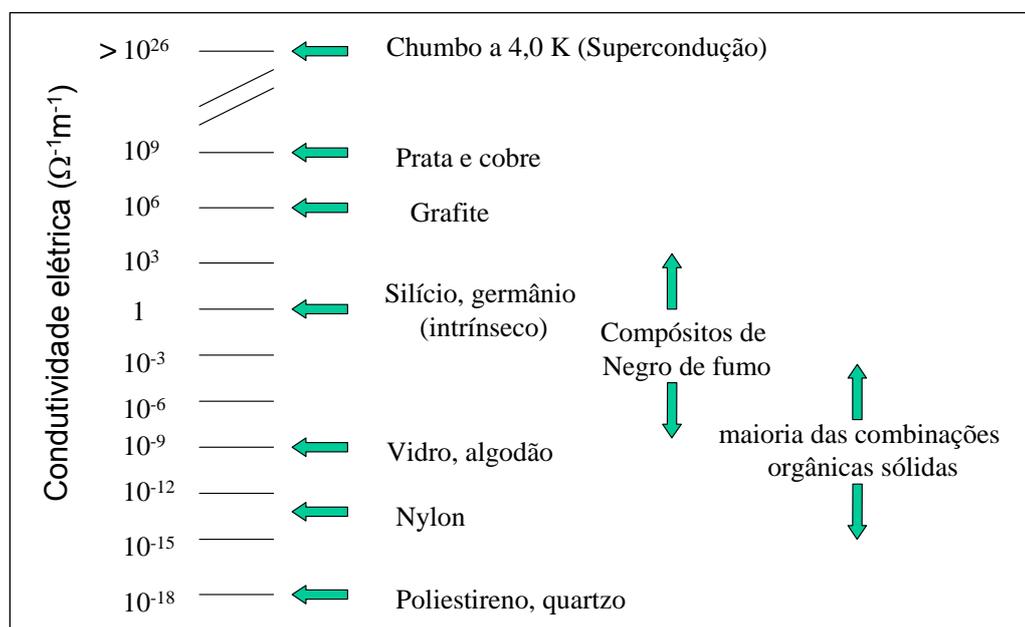
Atualmente, um dos compósitos que apresentam os melhores valores de condutividade elétrica são os preparados a partir de nanofolhas de grafite, tendo como matriz o PMMA. O limiar de percolação ocorre em uma concentração de nanofolhas de grafite de aproximadamente 0,31% v/v (concentração crítica), quando se utiliza o PMMA como matriz polimérica (CHEN et al., 2003 a).

A tabela 1 mostra os intervalos de condutividade elétrica (em  $\text{S.cm}^{-1}$ ), que são válidos para qualquer polímero ou material polimérico. Constitui uma tabela de fundamental importância, porque todas as comparações de condutividade elétrica são baseadas na mesma. A tabela 2 mostra a condutividade elétrica ( $\sigma$ ) dos principais materiais orgânicos e inorgânicos.

**Tabela 1.** Escala de condutividade elétrica (STEVENS,1999).

Material	Condutividade ( $\text{S.cm}^{-1}$ )
Isolante	$\sigma < 10^{-8}$
Semicondutor	$\sigma = 10^{-7}$ a $10^{-1}$
Condutor	$\sigma > 10^2$

**Tabela 2.** Condutividade elétrica dos materiais orgânicos e inorgânicos (BLYTHE, 1979).

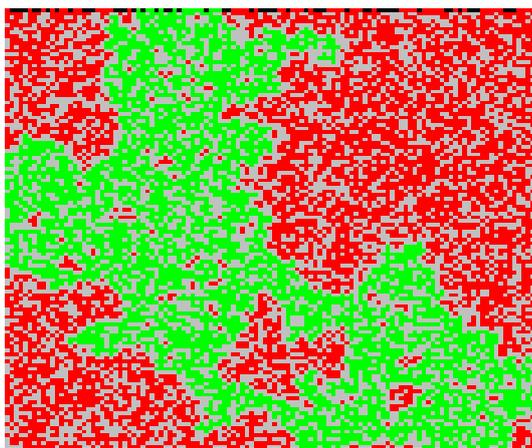


## 2.2 Teoria da percolação

Em 1957, os matemáticos, Broadbent e Hammersly propuseram a teoria da percolação para estudar a propagação de fluidos em meios desordenados. O processo de percolação consiste na propagação do estado de uma célula ativa às células vizinhas, que depois de ativadas continuam o processo. O processo termina quando não há mais células do agregado para serem ativadas. A duração do processo de percolação depende de dois fatores: o tamanho do agregado e a forma como está ligado. Quanto ao primeiro, é evidente que, quanto maior for o agregado, maior será a duração do processo. O segundo é mais sutil, mas revela-se o mais importante: um agregado muito ligado percola mais rapidamente do que um pouco ligado, porque no primeiro, cada célula ativa um número maior de células vizinhas (EFROS, 1987).

A mudança na condutividade dos polímeros isolantes, com a adição de cargas condutoras de eletricidade, tem sido explicada pela teoria da percolação (TAYLOR e FRANCIS, 1985).

Considerando um sistema percolado qualquer representado pela Figura 1 (NOLIN, 2006). Neste caso, a cor vermelha representa uma matriz polimérica; e a cor verde, uma substância (agregado principal). No nosso caso, o agregado principal será o grafite, que se movimenta no seu interior. Quando o agregado principal se estender a toda escala do sistema (ligar os dois lados opostos do sistema), como mostra a Figura 1, dizemos que o sistema percolou (NOLIN, 2006).



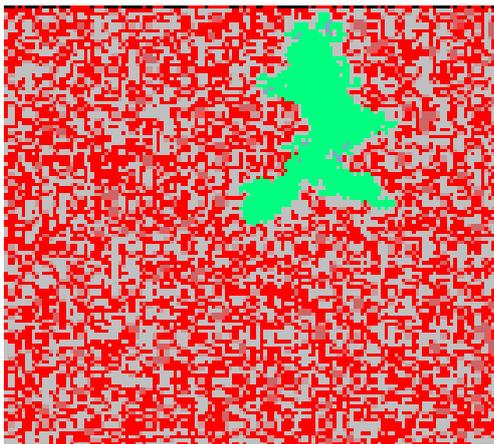
**Figura 1.** Sistema percolado (NOLIN, 2006).

### 2.2.1 Limiar de percolação

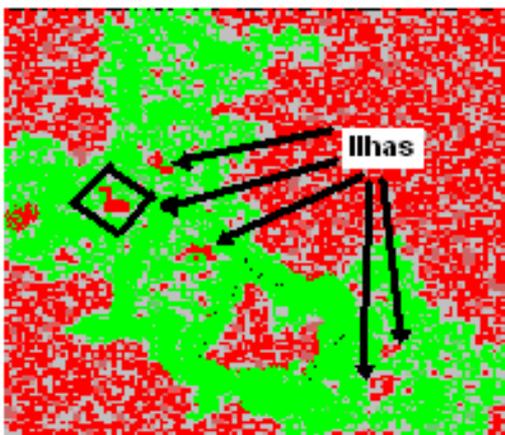
Considerando  $p$  a probabilidade de percolação e  $p_c$  a probabilidade crítica, no limite, quando o tamanho do sistema (matriz / agregado principal) tende para o infinito, a probabilidade de percolação ( $p$ ) é dada por  $p$ : 0 para  $p < p_c$  e 1 para  $p > p_c$ . Para sistemas pequenos, aumentando-se  $p$ , aumenta-se a probabilidade de percolação uma vez que aumenta a probabilidade de existir um “caminho” que liga dois lados opostos do sistema, como indicado na Figura 1 (NOLIN, 2006). No limite, quando o sistema é infinito, existe uma probabilidade  $p_c$ , chamada probabilidade crítica ou limiar de percolação, abaixo da qual o sistema nunca percola, e acima da qual o sistema percola sempre. A transição de percolação pode ser vista como uma transição de fase, análoga às transições de fase térmicas, onde a temperatura crítica separa regiões de estabilidade de duas fases diferentes (NOLIN, 2006). Assim, para o valor crítico  $p_c$ , ocorre uma transição de

fase e o sistema exibe um agregado “gigante”, isto é, o agregado principal estende-se, pela primeira vez, a toda escala do sistema. Investiga-se agora a estrutura deste agregado.

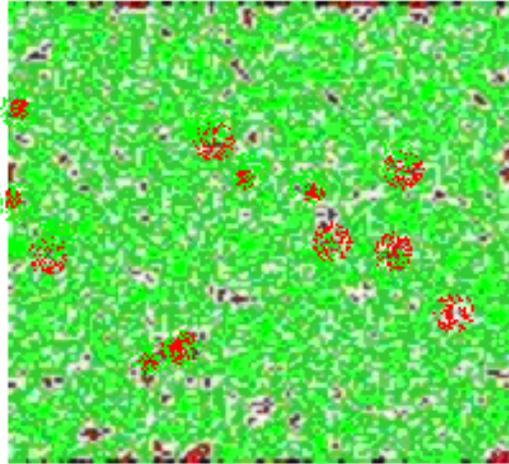
As Figuras 2, 3 e 4 representam sistemas abaixo, próximos e acima do limiar de percolação, respectivamente.



**Figura 2.** Sistema abaixo do limiar de percolação (NOLIN, 2006).



**Figura 3.** Sistema próximo do limiar de percolação (NOLIN, 2006).



**Figura 4.** Sistema acima do limiar de percolação (NOLIN, 2006).

De acordo com a Figura 3, o valor de  $p$  encontra-se muito próximo da probabilidade crítica, e a estrutura do agregado de percolação (cor verde) é particularmente interessante, podendo ser considerado como o início da percolação. Neste caso é observado um agregado pouco uniforme, “recortado” com buracos (ilhas) de todos os tamanhos e com uma fronteira irregular que percorre todo o sistema (NOLIN, 2006). O curioso é que cada um destas ilhas, como mostra a Figura 3 em tons de vermelho, quando ampliado exibe a mesma estrutura que o agregado principal, isto é, numa escala menor, o agregado principal tem uma estrutura semelhante, sendo “recortado” com ilhas de todos os tamanhos e com uma fronteira irregular. No limite de um sistema infinito, em  $p = p_c$ , o agregado de percolação é semelhante em todas as escalas. Qualquer ampliação de uma parte do sistema apresenta o mesmo tipo de estrutura. Isto é um exemplo de invariância de escala, semelhante à que descrevemos no contexto das transições de fase térmicas, e significa que a estrutura do sistema no ponto crítico – neste caso, o limiar de percolação é bastante complexo. A fronteira do agregado de percolação, na transição, é semelhante a uma linha de costa, uma curva irregular (com estruturas) em todas as escalas (NOLIN, 2006).

A Figura 4 mostra que o sistema está acima do limiar de percolação. A cor verde está representando o agregado principal, que percolou, estendendo-se à escala do sistema. No limite de um sistema infinito, a maior parte desse pertence ao agregado principal, formando uma massa uniforme, sobrando apenas pequenas ilhas de cor vermelha, desconectadas umas das outras (NOLIN, 2006).

A concentração crítica do aditivo condutor, utilizada no compósito no limiar de percolação, deve ser a mais baixa possível de forma a preservar as propriedades mecânicas do material polimérico, diminuir custos e minimizar os problemas de processamento.

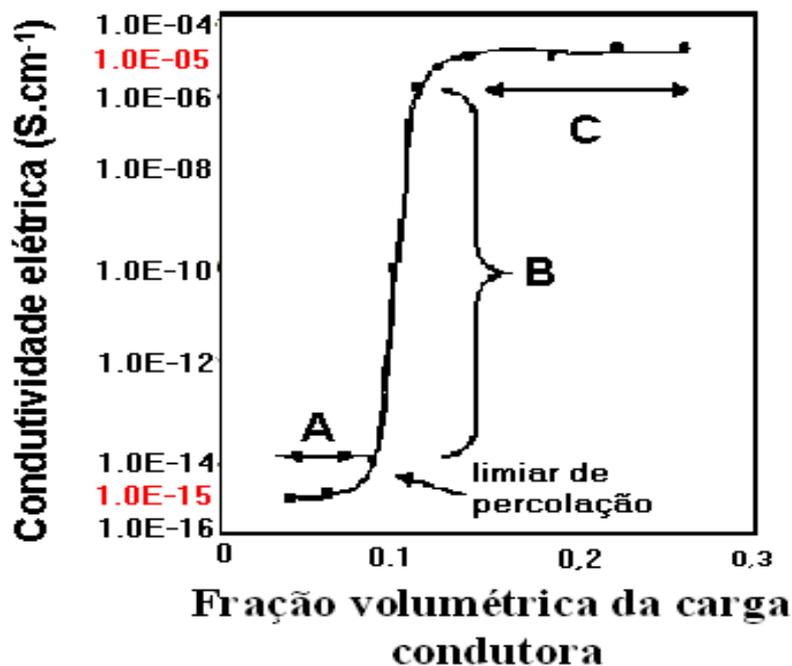
### 2.2.2 Distribuição homogênea de dados de percolação

Dados homogêneos oriundos de processo de percolação possuem distribuição que tendem para uma função de Gauss (EFROS, 1987). Neste caso, a variável aleatória  $X$  (observada durante o processo de percolação), que torne todos os valores reais  $-\infty < X < +\infty$ , tem uma distribuição normal (ou Gaussiana), quando a sua função, densidade de probabilidade, é dada pela equação 1 (MEYER, 1983):

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{1}{2}\left[\frac{x - \mu}{\sigma}\right]^2\right) \quad (1)$$

Onde  $\mu$  e  $\sigma$  são, respectivamente, a média e o desvio padrão.

A Figura 5 mostra o fenômeno de percolação para uma mistura entre um polímero convencional e um aditivo condutor. De acordo com a teoria de percolação no “ponto crítico”, conhecido como limiar de percolação, as propriedades elétricas do sistema mudam bruscamente. (NASR et al., 1999).



**Figura 5.** Curva clássica da teoria de percolação, relacionando a condutividade de uma mistura polimérica com a fração volumétrica da carga condutora: (A) região não percolativa; (B) região de percolação; e (C) patamar de condutividade (Condutividade elétrica próxima da carga) (NASR et al.,1999).

Observa-se na curva, a qual representa o fenômeno de percolação (Figura 5), que em baixas frações volumétricas ( $< 0,1$ ) do aditivo condutor, a condutividade da mistura é essencialmente aquela do meio isolante, e a região pode ser chamada de não percolativa (região **A**). Quando a fração volumétrica do aditivo condutor aumenta, atinge-se o limiar de percolação e, a partir deste ponto, acontece um drástico aumento da condutividade em função do aumento da fração volumétrica do aditivo condutor na mistura. A região contínua de aumento da condutividade (região **B**) denomina-se região de percolação. Se depois da região de percolação, continuarmos aumentando a fração volumétrica do aditivo condutor na mistura, atingiremos um valor (patamar) de condutividade próximo à do aditivo condutor puro (região **C**) (NASR et al., 1999).

O limiar de percolação de um compósito pode ser determinado a partir das equações clássicas da teoria de percolação. Segundo a teoria da percolação, a condutividade ( $\sigma$ ) da mistura está relacionada com a fração volumétrica do

componente condutor ( $f$ ) pela equação 2 (BANERJEE e MANDAL, 1995; SOARES et al., 1998; WANG e RUBNER, 1992).

$$\sigma = c(f - f_p)^t \quad (2)$$

Onde:  $\sigma$  = condutividade elétrica,  $c$  = constante de proporcionalidade,  $f$  = fração volumétrica do polímero condutor na mistura,  $f_p$  = fração volumétrica do componente condutor no limiar de percolação,  $t$  = expoente crítico.

Segundo a teoria da percolação, o expoente crítico ( $t$ ) representa o número médio de contatos por partícula na concentração crítica (limiar de percolação), e o valor esperado deve oscilar entre 1,5 e 2,0. No entanto, valores de  $t$  acima de 2 são reportados na literatura, sendo explicados como um fenômeno de múltipla percolação (LEVON et al., 1993; NASR et al., 1999; SOARES et al., 1998).

Aplicando o logaritmo à equação 2, esta é transformada na equação linear 3:

$$\log \sigma = \log c + t \log(f - f_p) \quad (3)$$

A partir do gráfico do  $\log \sigma$  versus  $\log(f - f_p)$ , podemos determinar experimentalmente, a concentração do aditivo condutor ( $f_p$ ), correspondente ao limiar de percolação, e o expoente crítico ( $t$ ) da mistura.

### 2.3 Tunelamento ou efeito túnel

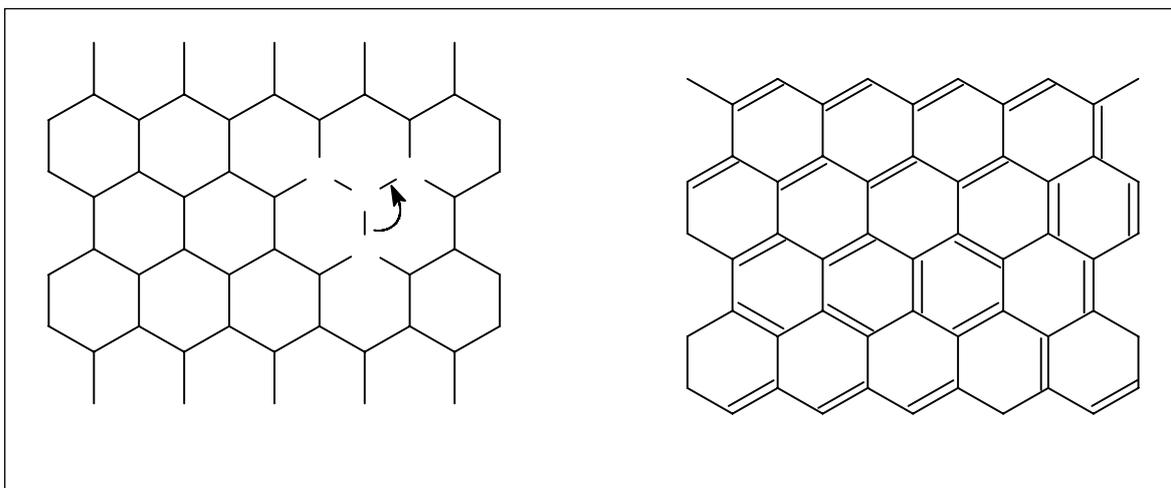
Efeito de tunelamento é um efeito quântico que permite a uma partícula (qualquer objeto quântico) atravessar regiões que são proibidas classicamente, como barreira de potencial. Esse processo de escape ocorre sem apresentar energia igual ao valor máximo da barreira. A interpretação desse fenômeno só é possível, quando se aplica o tunelamento quântico ao modelo (CEMBER, 1987).

O efeito túnel já vem sendo utilizado para explicar a condutividade elétrica em compósitos, como por exemplo, nos trabalhos de Ezequerra e seus colaboradores (1991). Esses pesquisadores utilizaram dois tipos de grafite: (G1) com dimensão de  $40\mu\text{m}$  e (G2) com  $9,0\mu\text{m}$  dispersos em uma matriz polimérica de polietileno, em baixas concentrações de grafite ( $\pm 1,0\%$  m/m). Apesar da falta de contato contínuo entre as partículas, o aumento da condutividade foi observado. O mecanismo de tunelamento foi considerado predominante nesta faixa de concentração (EZQUERRA et al., 1991).

Para o caso de mais altas concentrações de grafite, o contato físico entre as partículas é mais provável de acontecer. A condutividade de tal sistema é essencialmente controlada pelas partículas conectadas fisicamente, sendo mais adequada à explicação do fenômeno de condutividade elétrica (EZQUERRA et al., 1991).

## 2.4 Estrutura do grafite

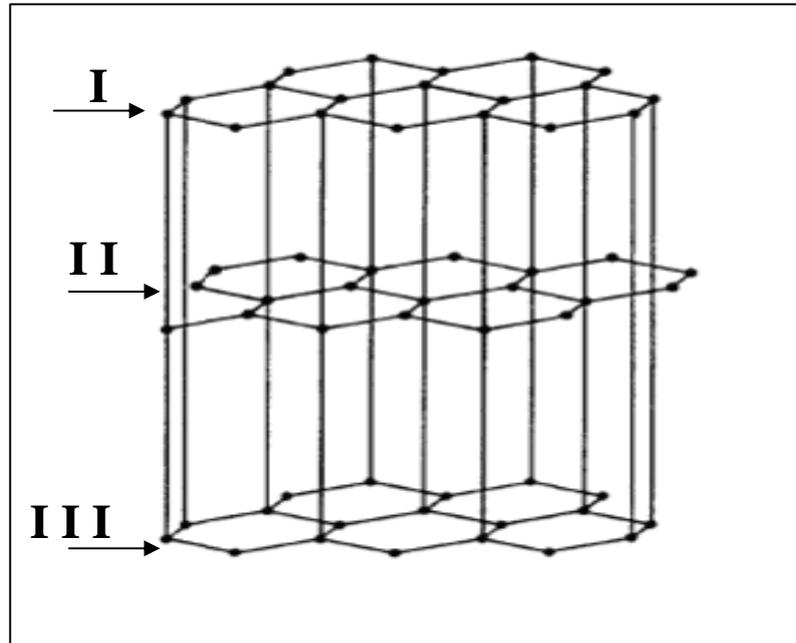
Na estrutura do grafite os átomos estão arranjados na forma de anéis hexagonais fundidos, em enormes folhas planares (Figura 6). Cada átomo de carbono está cercado por três vizinhos mais próximos, posicionados em ângulos de  $120^\circ$  um em relação ao outro, e portanto, a estrutura molecular é baseada em ligações  $\sigma$  produzidas pela superposição de orbitais híbridos  $sp^2$  em cada átomo de carbono. Em cada um deles, através de toda a estrutura há orbitais  $p$  que permanecem não hibridizados, cada um contendo um elétron, e estes orbitais  $p$  estão perfeitamente situados para uma superposição  $p\pi - p\pi$ . O movimento livre dos elétrons nesta nuvem  $\pi$  explica a condutividade elétrica do grafite. A ressonância se dá devido a interação entre elétrons livres dos carbonos, que formam um arranjo de ligações  $\pi$  (duplas) distribuídas na extensão da folha de grafite (Figura 6B). (BRADY e HUMISTON, 1986).



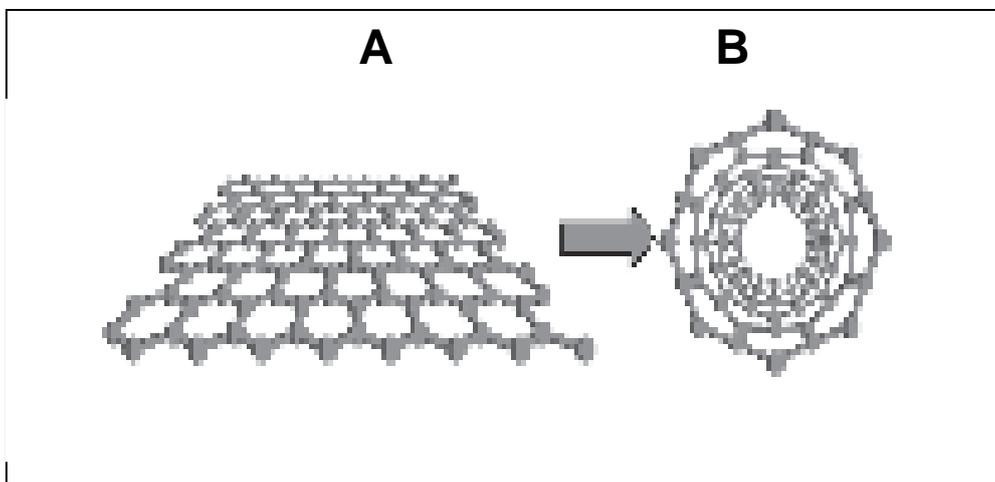
**Figura 6.** Estruturas de uma folha de grafite: (A) ligações sigma e (B) ressonância (BRADY e HUMISTON, 1986).

Na estrutura completa de grafite os planos de átomos de carbono estão empilhados em camadas, de forma que cada átomo de carbono situa-se sobre outro na camada de grafite (Figura 7) dentro de qualquer camada, os átomos de carbono adjacentes estão relativamente próximos (141pm), enquanto que o espaçamento entre os planos sucessivos é muito maior (335 pm). Os diferentes planos de átomos de carbono não são mantidos juntos por ligação covalente, mas em vez disso, forças de London as quais são muito fracas (BRADY e HUMISTON, 1986).

Um nanotubo de carbono é conceitualmente constituído como sendo formado a partir de uma nanofolha de grafite (grafeno) enrolada de forma cilíndrica (Figura 8). Apesar de muitos progressos terem sido realizados no aprimoramento dos diferentes métodos de síntese dos nanotubos, o entendimento do processo de crescimento ainda não atingiu um estágio onde seja possível controlar a estrutura do nanotubo. É importante notar que a maneira pela qual a folha de grafeno é enrolada determina a estrutura dos nanotubos e suas propriedades físicas (FILHO e FAGAN, 2007).



**Figura 7.** Representação das interações entre camadas (I e II) de grafite [Estrutura hexagonal do grafite] (BRADY e HUMISTON, 1986).



**Figura 8.** Representação de uma nanofolha de carbono (A) e um nanotubo de carbono (B)

## 2.5 Métodos de preparação do grafite

Diversas formas de grafite vêm sendo estudadas nos últimos anos. Na área médica, devido a sua excelente compatibilidade com corpo humano, o carbono ativado (**CA**) é empregado como filtro de sangue. Novos medicamentos são preparados com fibra de carbono ativado (**FCA**) e apresentam boa capacidade de absorção de chumbo. Os compostos de grafite, na área médica, são preparados pela técnica de aquecimento rápido a temperaturas entre 900 e 1000°C, resultando na expansão próxima de 200mL/g (WANCI et al., 1999).

O grafite expandido (GE) obtido pela técnica de aquecimento rápido, devido a sua alta capacidade de absorção de óleos pesados, tem sido pesquisado desde os anos 90. A pesquisa vem sendo desenvolvida para resolver problemas ambientais, tais como: remoção de poluentes de águas, recuperação e reciclagem de óleos pesados (VIEIRA et al., 2006).

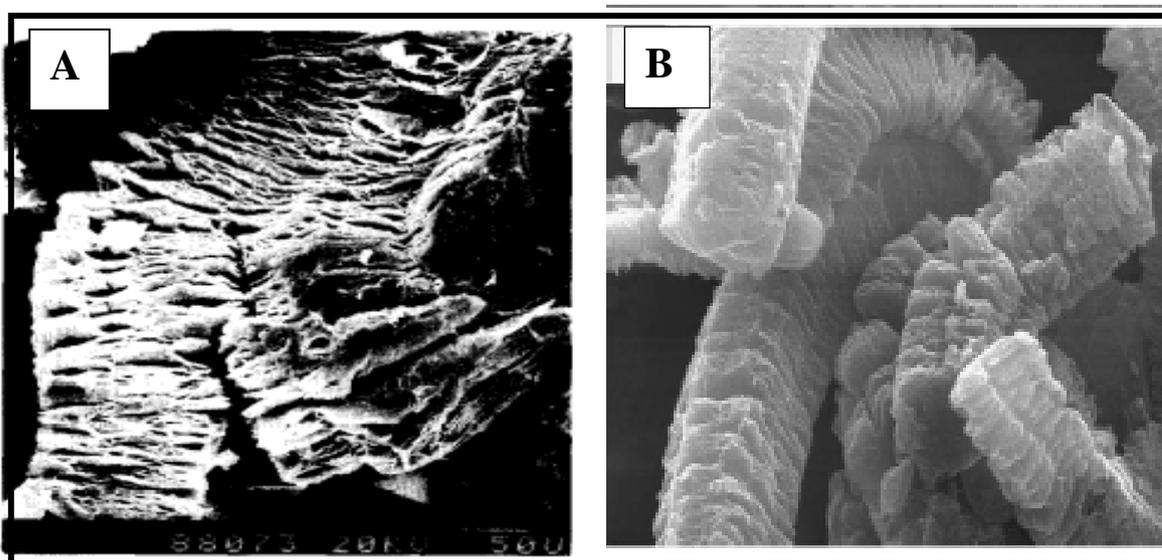
A partir dos últimos 10 anos, a esfoliação de grafite utilizando um forno microondas vem sendo bastante empregada, principalmente porque pode ser realizada em curto espaço de tempo e com menor consumo de energia (CHUAN et al., 1996; TRYBA et al., 2005).

Nos estudos de Tryba e colaboradores (2005), foram preparadas duas amostras de grafite natural tratado em meio ácido (GICs). A primeira (GIC1) foi obtida através da intercalação eletroquímica com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e a segunda (GIC2) pela intercalação química com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Depois de lavadas e secas, as amostras foram ao forno microondas para expansão. O forno microondas foi utilizado com potência variando entre 500 a 1000W, durante 40 segundos. O maior coeficiente de termoesfoliação, que corresponde à razão do volume do grafite expandido ( $V_{EG}$ ) pelo volume do grafite intercalado ( $V_{GIC}$ ), ou seja  $[V_{EG}/V_{GIC}]$  foi observado quando se utilizou a potência de 500W (TRYBA et al., 2005).

O processo de intercalação dos flocos de grafite deve ser feito com bastante cuidado, pois um tempo de tratamento pequeno (15 minutos) implica dizer que coexistirão duas espécies de grafite, intercalado (GIC) e o grafite flocos (GF). Se esta mistura de grafite for utilizada, o coeficiente de termoesfoliação  $V_{GE}/V_{GIC}$  será menor, implica dizer que nem todo grafite foi expandido, conseqüentemente, os

resultados obtidos de condutividade elétrica serão mais baixos do que seria possível para o sistema. No entanto, um tempo de tratamento adequado (acima de 120 minutos) será suficientemente necessário para converter todo grafite GF em grafite intercalado (GIC), o que resultará em sistemas com os maiores rendimentos de condutividade possíveis (ZHENG et al.,2002)

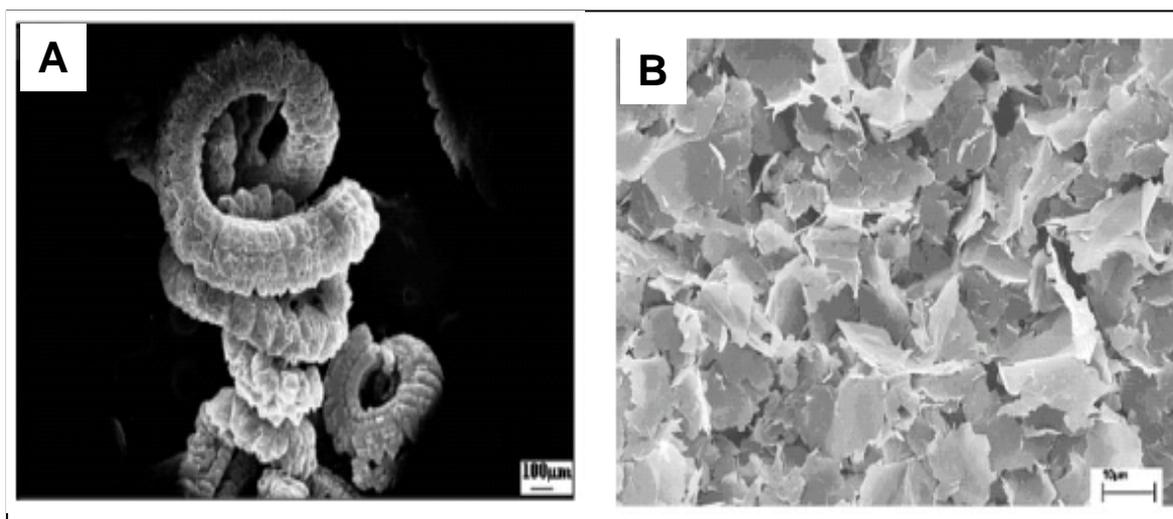
Diversos cloretos de metais têm sido intercalados com grafite natural de tamanho de 5-400 $\mu$ m. As reações de intercalação com cloretos não permitem a difusão no espaço interplanar do grafite. A concentração de grafite na borda é bem mais alta do que na parte central, ocasionando assim uma estrutura não uniforme. A intercalação de cloreto pode ocorrer pelo método do sal fundido, com esse método o cloro oxida a superfície do grafite e penetra em suas camadas. O gás cloro, formado durante o processo de intercalação, tem um importante papel na difusão dos cloretos. Chuan e colaboradores (1996) utilizaram o grafite Nanshu, originário da China, e intercalaram ácido sulfúrico, ácido nítrico e cloreto de cobre II ( $\text{CuCl}_2$ ) durante 7 dias, a 528 $^{\circ}$ C. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra mostrou que a estrutura se assemelha a uma lagarta (Worm-like), serra (sawtooth-like) ou um acordeom (accordeon-like), como mostra a Figura 9.



**Figura 9.** MEV do grafite expandido; (A) estrutura tipo acordeom ; e (B) Separação entre as lagartas (TRYBA et al., 2005; CHUAN et al., 1996) .

Outras micrografias de grafite expandido e grafite esfoliado (folha), podem ser vistas também na Figura 10.

A Figura 10 mostra a micrografia de duas formas de grafite. A Figura 10A apresenta o grafite na forma de lagarta (Worm-like), que pode ser chamado também de grafite expandido. A Figura 10B mostra o grafite na forma de nanofolha, que corresponde ao grafite expandido depois do processo de esfoliação.



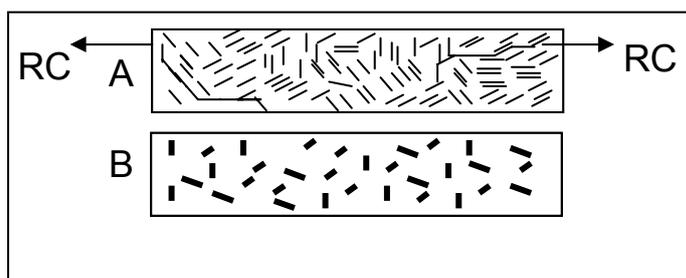
**Figura 10.** MEV do grafite expandido (A) e do grafite esfoliado (B).

## 2.6 Compósitos preparados com carga de grafite

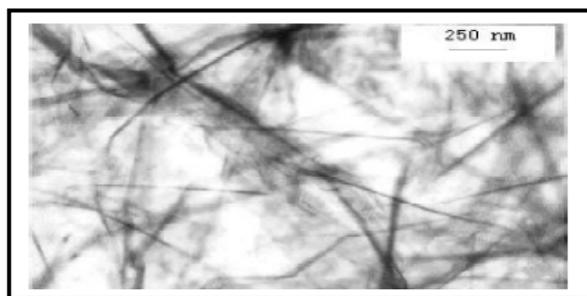
Compósitos de PMMA, com grafite em pó e PMMA com grafite nanofolha, foram obtidos através de uma polimerização *in situ* utilizando MMA (metilmetacrilato) e grafite em pó ou nanofolha, com uma percentagem variando de 0,5 a 12% em volume, e foi utilizado como iniciador o BPO (peróxido de benzoíla) em temperatura de 60 °C. Os compósitos foram dispersos em solução de clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>). As variações nas condutividades elétricas dos compósitos foram medidas e observaram-se variações elétricas de 10<sup>-13</sup> para 10<sup>-5</sup> S.cm<sup>-1</sup>. O limiar de percolação foi alcançado numa concentração do grafite, na matriz polimérica, de 3,19% e 0,31% em volume, para o grafite em pó e nanofolha, respectivamente. O limiar de percolação foi atingido primeiro quando se utilizou o grafite nanofolha (CHEN et al., 2003 a).

Compósitos de PMMA/grafite ou poliestireno/grafite, tanto na forma de pó (7500 mesh) como nanofolha, podem ser preparados via polimerização *in situ*, o grafite nanofolha foi preparado de acordo com Chen e colaboradores (2003b) e Tryba e colaboradores (2005). O compósito de poliestireno/grafite pó atingiu o limiar de percolação quando foi acrescentada uma carga de 7,0% de grafite pó em peso, enquanto que para o grafite nanofolha apenas 1,0% em peso de nanofolha foi suficiente para atingir o limiar de percolação. Por outro lado, um percentual de grafite nanofolha de 4,0% fez com que a condutividade atingisse um valor de  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  (CHEN et al., 2003b).

A Figura 11 representa o efeito da geometria na dispersão de grafite (nanofolha e pó) dentro de uma matriz polimérica. Na forma de nanofolha ocorre a formação de redes condutoras, como pode ser observado na Figura 12.



**Figura 11.** Efeito da geometria do grafite na formação de redes condutoras (RC) dentro da matriz polimérica: (A) Polímero/grafite nanofolha; (B) Polímero/grafite pó (CHEN et al., 2003b).



**Figura 12.** Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM): Formação de redes condutoras dentro da matriz polimérica (CHEN et al., 2002).

Nanocompósitos de grafite flocos e grafite expandido foram preparados, dissolvendo-se o PMMA em clorofórmio e logo em seguida foi acrescentado o

grafite. Para obtenção dos compósitos, o grafite flocos (não tratado) foi levado ao banho ultrasom e o solvente clorofórmio foi evaporado. Na preparação dos compósitos de PMMA / grafite expandido, inicialmente o grafite flocos foi submetido à intercalação química com ácido sulfúrico e ácido nítrico, nas proporções de 4:1. Em seguida, o grafite intercalado (GIC), foi lavado, secado a 60°C, expandido em um forno através da técnica de aquecimento rápido (900°C, 15s). Os resultados obtidos mostraram que o tempo de tratamento do grafite, influencia na condutividade elétrica, um tempo de 120 minutos implica a intercalação de um número maior de grupos funcionais que funcionarão como cargas condutoras. Por outro lado, o conteúdo de enchimento (pó, nanofolhas ou flocos) e a morfologia também influenciam na condutividade elétrica dos compósitos. Compósitos de PMMA grafite flocos apresentaram expoente crítico de  $1,8 \pm 0,1$ , enquanto que os de PMMA/ grafite expandido são de  $2,1 \pm 0,1$ . O limiar de percolação para os compósitos de PMMA / grafite expandido e PMMA/ grafite flocos foram 0,6 e 2,0% em volume, respectivamente. Nos compósitos de PMMA / grafite pó o limiar de percolação é a 4,5% em volume (ZHENG et al., 2002).

Alguns compósitos de poliestireno com grafite foram sintetizados usando técnica de polimerização por enchimento (“*filling*”). O grafite utilizado foi tratado previamente com uma mistura de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e depois foi aquecido a 800°C por 30s. Após ter sido seco, o grafite (GE – grafite expandido) foi adicionado a 50mL de estireno em proporções variadas e depois foi acrescentado 0,6% de BPO (peróxido de benzoíla), em atmosfera de nitrogênio. O sistema foi aquecido em banho de óleo a 85°C durante 4 horas e o compósito obtido foi seco sob vácuo a 60°C. Esses compósitos atingem o limiar de percolação em concentrações abaixo de 2,5% em peso de GE (XIAO et al., 2001).

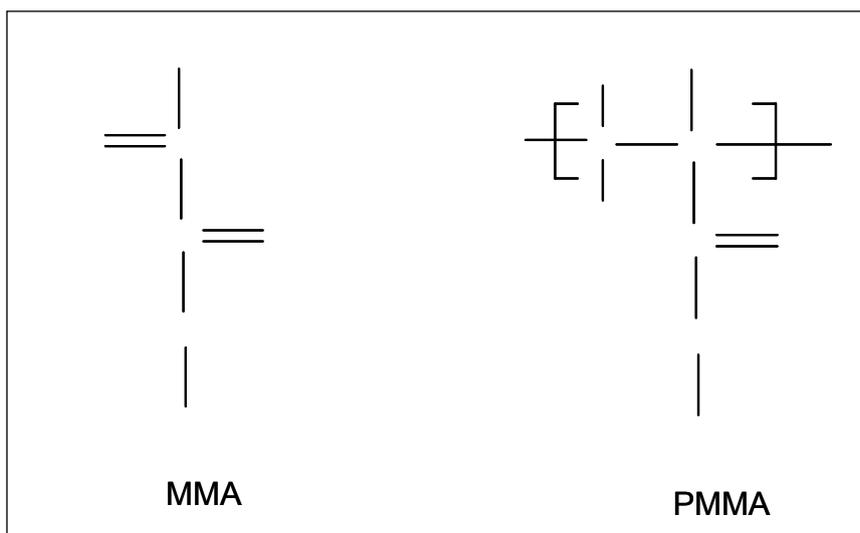
Nanocompósitos de polianilina/grafite podem ser preparados misturando grafite expandido com 1mL de anilina, 10mL de álcool etílico a 95% e colocado 30mL de HCl 1M. A mistura é levada ao banho ultrasom por 1 hora e depois acrescentado persulfato de amônia (APS), depois acrescentado 40mL de HCl 1M e colocado num banho de gelo por duas horas. A condutividade elétrica medida nos compósitos (1,5% de grafite) apresentaram valores 6 vezes maior que a PANI pura (DU et al., 2004).

Um outro polímero que vem sendo utilizado como matriz polimérica na síntese de compósitos com negro de fumo é o nylon 6. Na forma de pó, o negro de fumo é misturado com nylon em proporções de até 40% em peso, prensados e moldados sob pressão de 10 a 24MPa, com temperatura variando de 200 a 230°C. Foi observado pelos autores que a resistividade elétrica ( $\rho$ ) atinge ordem de magnitude maior que  $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$  e mostra faixas de concentração com transição de percolação. O limiar de percolação ocorre em concentrações de negro de fumo de 9,0% em peso (PINTO et al., 1999).

## 2.7 Poli(Metacrilato de metila) (PMMA)

O PMMA é um polímero semelhante ao vidro, com boa resistência química, alta resistência a intempéries, resistência a impactos, transparência e grande capacidade de refletir luz e que pode ser utilizado como matriz polimérica em compósitos condutores (MANO,1988b). Para a síntese deste polímero utiliza-se o MMA (Metacrilato de metila) como monômero.

A Figura 13 representa as estruturas do MMA (Metacrilato de Metila) e do seu polímero, o PMMA, respectivamente.

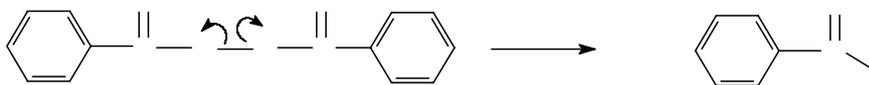


**Figura 13.** Estruturas do MMA e PMMA (ODIAN, 1991).

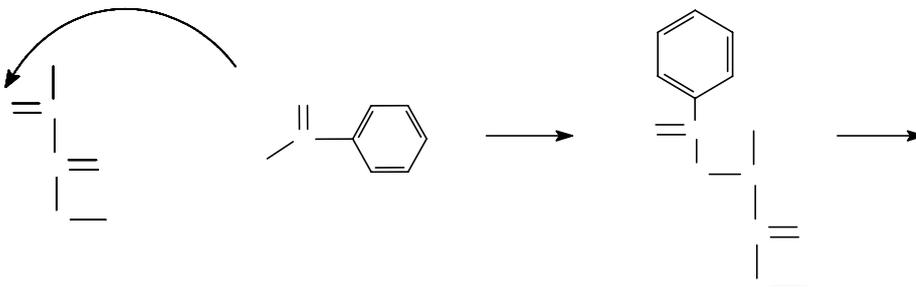
### 2.7.1 Processo de polimerização do MMA (Metacrilato de metila)

Para obtenção do PMMA, inicialmente o monômero é colocado para aquecer à temperatura de 60°C, então acrescenta-se peróxido de benzóila (BPO). A temperatura é controlada por aproximadamente 2 horas para obtenção do PMMA (STEVENS,1999). O esquema a seguir descreve as etapas (I – IV) do mecanismo para obtenção do PMMA, esse mecanismo é semelhante para obtenção dos compósitos.

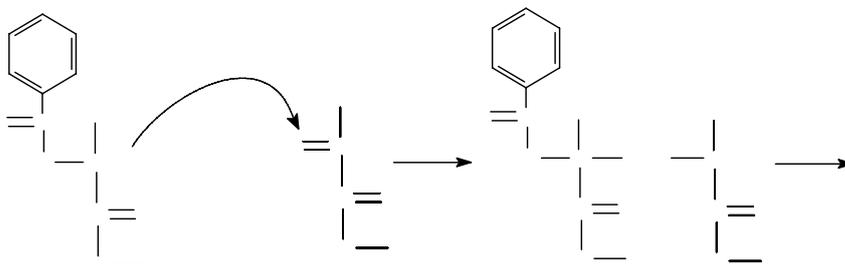
Etapa I: Decomposição térmica do BPO



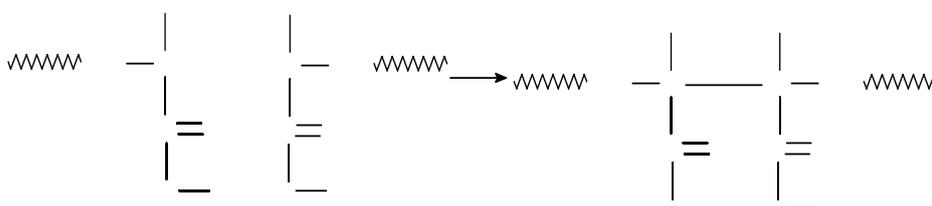
Etapa II: Iniciação da polimerização



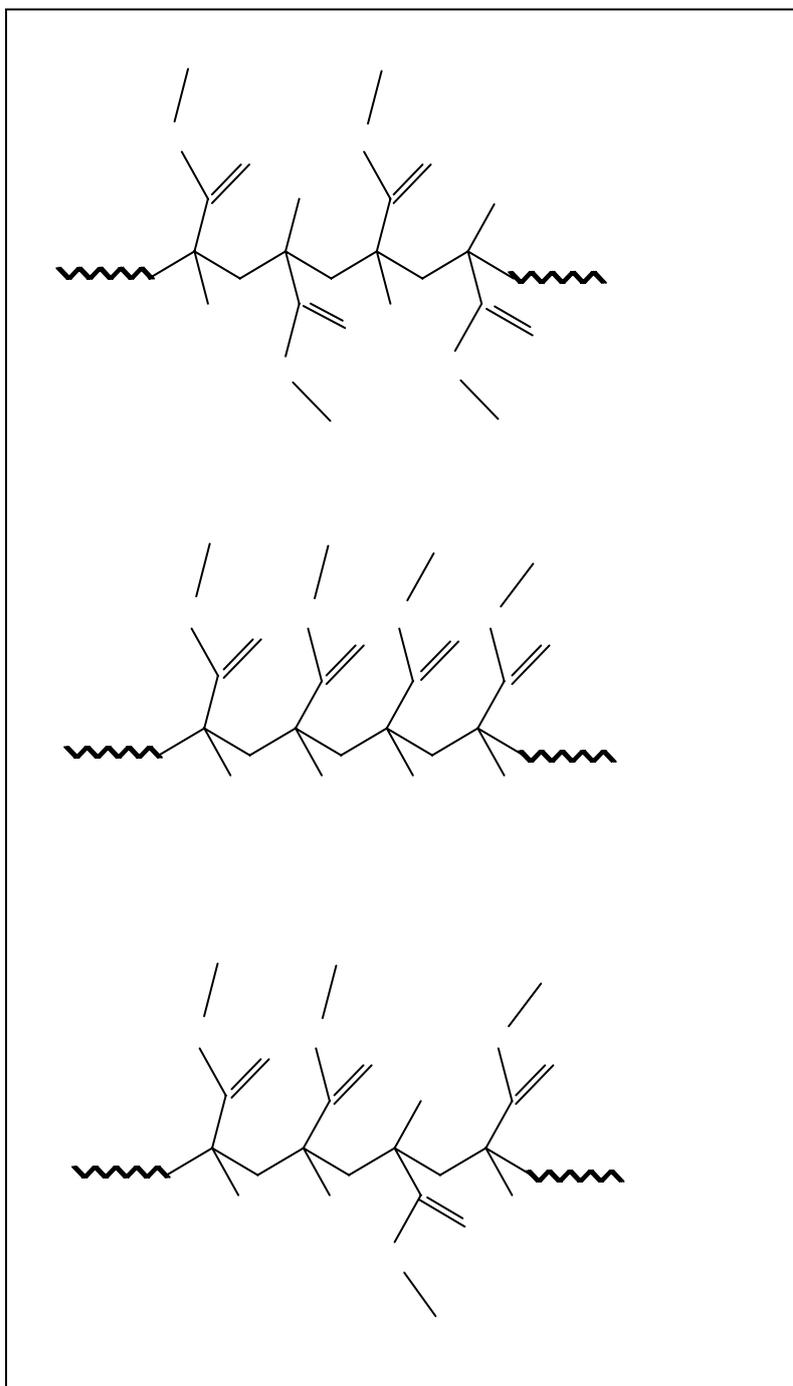
Etapa III: Propagação da polimerização



Etapa IV: Terminação por combinação de radicais



Apesar de ter sido ressaltada a terminação por combinação de radicais, ainda podem ocorrer três outras formas: desproporcionamento, transferência de cadeia e transferência para o solvente, destacaremos a terminação por combinação (CANEVAROLO, 2002).



**Figura 14.** Representações do PMMA: (A) sindiotático (PMMA-st); (B) isotático (PMMA-it) e (C) atático (STEVENS, 1999).

Para se obter polímeros onde se exija uma alto percentual de estereorregularidade, utilizam-se os catalisadores Ziegler-Natta ou metalocênicos, a partir desses catalisadores, descobertos em 1953, é possível obter, por exemplo, PMMA sindiotático, atático ou isotático. A utilização de catalisadores à base de lítio e magnésio, juntamente com solventes polares, como o THF (tetrahidrofurano) à baixa temperatura ( $-70^{\circ}\text{C}$ ), favorecem a formação do PMMA sindiotático (MAKIMOTO, 1966).

As propriedades químicas (resistência à oxidação, resistência à água) e mecânicas (resistência à tração, resistência à compressão) do PMMA dependem de como estão arranjados os átomos na molécula, ou seja, da regularidade de como se dispõem os grupos laterais ao longo da cadeia. Na configuração sindiotática (Figura 14A), os grupos laterais estão dispostos de maneira alternada; isotática (Figura 14B) os grupos laterais são dispostos em um mesmo lado; e atático (Figura 14C), não há regularidade nessa distribuição (MANO, 1988a).

## **2.8 Efeito da radiação gama no PMMA**

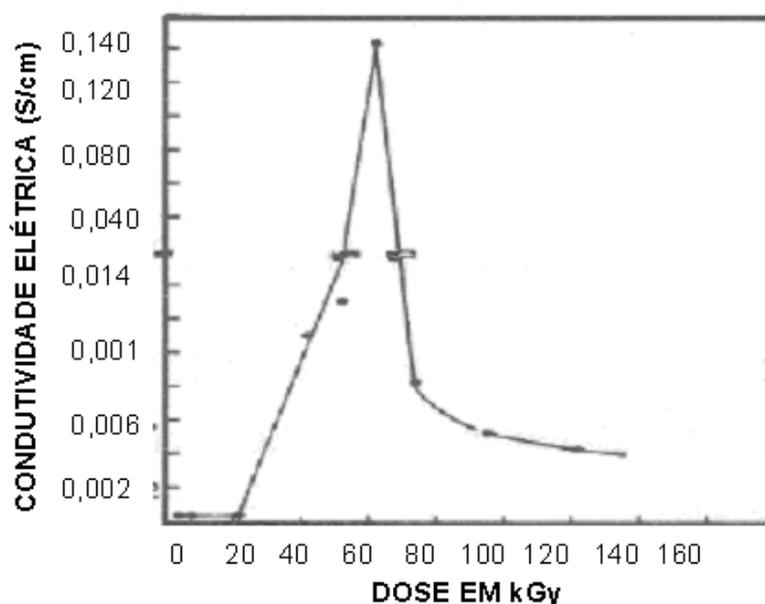
O PMMA é um polímero que sofre preferencialmente cisão da cadeia principal devido à presença de carbono quaternário com conseqüente redução na massa molar (AQUINO, 2000; ARAUJO, 1995).

Cisão e reticulação são fenômenos que ocorrem simultaneamente durante o processo de irradiação dos polímeros, no entanto, apenas um desses efeitos predominará, o que dependerá da estrutura do polímero e das condições de irradiação. No caso do PMMA o efeito de cisão será predominante (GLEGG e COLLYER, 1991). De maneira geral polímeros que possuem átomos de carbono quaternário ligados a grupos volumosos, quando irradiados, sofrem cisão na cadeia, enquanto que polímeros que possuem átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono, sofrem reticulação (CHAPIRO, 1962).

## 2.9 Efeito da radiação gama em compósitos de PMMA/grafite

O PMMA sindiotático (Figura 14A) vem sendo utilizado na preparação de compósitos com cargas condutoras de eletricidade e expostos à radiação gama para acompanhamento das mudanças em seu comportamento elétrico.

Compósitos de PMMA/grafite quando irradiados com a dose de 60 kGy alcançam um valor máximo de condutividade de  $0,14 \text{ S.cm}^{-1}$  como mostra a Figura 15 (QUINGBO et al.,1993).



**Figura 15.** Relação entre a condutividade elétrica e a dose absorvida em compósitos de PMMA / grafite. (QUINGBO et al.,1993).

A análise microscópica de compósitos de PMMA / grafite não apresenta uma distribuição regular, esse tipo de compósito apresenta grandes dificuldades de homogeneidade, assim a mudança de condutividade elétrica com a dose absorvida não pode ser explicada por formar apenas agregados (“clouster”) de partículas condutoras (QUINGBO et al.,1993).

Quando uma dose de radiação gama é aplicada sobre compósitos PMMA/grafite, muitos elétrons são excitados para outros níveis de energia, e o aumento da condutividade elétrica de materiais compósitos sólidos pode ser explicado pelo movimento de elétrons livres, havendo formação de novas bandas

de condução entre o polímero PMMA e o grafite, facilitando a passagem de corrente elétrica (QUINGBO et al.,1993).

Para a dose absorvida que excede ao pico de dose total ou seja acima de 60kGy a energia destrói em alguma extensão os materiais compósitos devido à radiólise do PMMA (QUINGBO et al.,1993).

Durante a irradiação do PMMA acontecerá a cisão do PMMA que provocará o fenômeno de radiólise. Na radiólise, dependendo da dose de radiação aplicada, poderão ocorrer interferências no transporte de carga elétrica. Como acontece o fenômeno de cisão na cadeia principal, e paralelamente elétrons livres são formados, surgem novos níveis de energia (no “gap”) e estes níveis aumentam a eletrocondutividade no compósito. Os novos níveis formados no “gap” mantêm a condutividade elétrica (QUINGBO et al.,1993).

## **2.10 Efeito da irradiação gama no grafite**

É razoável supor que a irradiação de uma amostra de grafite com raios gama de alta energia produz defeitos na rede do grafite. Esta possibilidade foi recentemente discutida teoricamente por Telling e co-autores. De acordo com esses pesquisadores, vacâncias produzidas pela irradiação são estabilizadas pela criação de defeitos heptágono-pentágono e, simultaneamente, uma reticulação entre camadas de grafeno vizinhas é formada se dois átomos deslocados se encontram ( TELLING et al., 2005).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudados três tipos de amostras: poli(metacrilato de metila) (PMMA), compósito de PMMA com grafite em pó e compósito de PMMA com grafite nanofolha.

#### 3.1 Obtenção de nanofolha de grafite

O grafite expandido é obtido a partir do grafite flocos (100 mesh, Aldrich). Em uma solução recém-preparada de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , Dinâmica) e ácido nítrico ( $HNO_3$ , Dinâmica), na proporção de 4:1, foi adicionado 5,0g de grafite flocos. A mistura foi homogeneizada e colocada em agitação durante 16 horas. O produto obtido, grafite intercalado (GIC) recebe sucessivas lavagens com água destilada até que o meio esteja neutro. Apenas água destilada é suficiente, não se deve colocar base, esta poderia agregar-se ao grafite interferindo nos resultados. Parte da umidade do grafite é retirada colocando-o em uma placa de petri e cobrindo-o com papel alumínio por 48 horas. Em seguida, o grafite foi colocado na estufa a  $80^{\circ}C$  durante 24 horas e depois guardado em recipiente bem vedado, para evitar a umidade ambiental. Uma alíquota de 0,05g deste grafite foi colocada no microondas (modelo NN-S42 B, 800W, Panasonic) durante 6 segundos, sendo obtido o grafite expandido. Visando à obtenção da forma de lagarta, acrescenta-se uma solução 70% v/v de etanol em água destilada e deixa-se durante 8 horas no banho ultrassônico. Utiliza-se uma centrífuga (CELM LS-3), durante 5 minutos sob rotação de 4000 rpm para separar o grafite da solução. Após secagem à temperatura de  $80^{\circ}C$  (24h), o grafite na forma de nanofolha pode ser usado para preparação dos compósitos.

### 3.2 Síntese do PMMA

O PMMA foi sintetizado utilizando-se 5g de metacrilato de metila (MMA) (Aldrich) e 1% de peróxido de benzoíla (BPO) (Vetec). O sistema reacional foi colocado em um aparelho de ultrasom (Quimis, 40kHz), com um banho à temperatura controlada (60 a 65<sup>0</sup>C) durante 4 horas. Após este tempo o sistema foi desligado por 24 horas para garantir a completa polimerização. O PMMA sintetizado foi dissolvido em metil etil cetona (Cinética) e transformado em filmes, pela técnica de derrame de solução em placas de petri seguida de evaporação lenta do solvente (*casting*).

### 3.3 Compósito de PMMA com grafite em pó e com nanofolha de grafite

Os compósitos de PMMA, com grafite em pó ( $\leq 20\mu\text{m}$ , Fluka) e nanofolha de grafite, foram obtidos colocando-se 5g de MMA nas seguintes proporções em massa com o grafite em pó (%) ou nanofolha (%): 0,15%; 0,25%; 0,50%; 1,50%; 2,00%; 3,00%; 4,00% ; 5,00%; 6,00% e 8,00%. Em seguida deixou-se a mistura em temperatura entre 60-65<sup>0</sup>C no banho ultrasônico (Quimis, 40kHz) por 20 minutos para a homogeneização do sistema. A essa mistura foi adicionado 1,0% de BPO que foi mantida no ultrasom por mais 2 horas. No final da homogeneização o sistema permaneceu em repouso por 24 horas.

### 3.4 Preparação dos Filmes

Os filmes dos compósitos foram preparados pelo método “*casting*” (CHEN et al., 2003a).

### **3.4.1 Filme de PMMA**

Ao PMMA foi acrescentado metil etil cetona em quantidade suficiente para atingir uma concentração de 0,6g/10mL, deixando-se dissolver por cerca de 24 horas sob agitação. Após esse tempo, a solução foi transferida para uma placa de *petri* de 10cm de diâmetro, tampada e permaneceu em repouso durante sete dias a temperatura ambiente de aproximadamente 29<sup>0</sup>C. Em seguida, as placas ficaram semi-abertas durante 5 dias, depois os filmes foram removidos das placas e acondicionados em dessecador com sílica gel.

### **3.4.2 Filmes dos compósitos de PMMA com grafite em pó e nanofolhas de grafite**

Os filmes dos compósitos foram feitos utilizando-se a mesma metodologia apresentada para os filmes de PMMA (item 3.4.1), porém tomando o cuidado de utilizar o grafite nos percentuais desejados para cada amostra sintetizada (item 3.3 ).

### **3.5 Medidas das espessuras dos filmes**

As medidas das espessuras foram feitas aleatoriamente na extensão dos filmes, sendo em média três medidas para cada filme, utilizando micrômetro com precisão na terceira casa decimal. A dimensão da superfície destes filmes foi de 0,5 x 1,5 cm. A espessura média resultante dos filmes foi de 0,108mm  $\pm$  0,034.

### **3.6 Irradiação dos filmes**

Todos os filmes foram irradiados na presença do ar atmosférico, à temperatura ambiente (29<sup>o</sup>C), no intervalo de dose de 30, 60 e 100 kGy. A irradiação foi realizada com radiação gama proveniente de uma fonte de <sup>60</sup>Co, tipo “Gammacell”, modelo 220 SN 65R. A taxa de dose foi de 11,67 kGy/h em janeiro de 2006.

### **3.7 Caracterização Espectroscópica das Amostras**

#### ***3.7.1 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)***

Análises dos grupos principais do sistema foram realizadas por FT-IR. As amostras das diversas formas de grafite, do PMMA e dos compósitos foram analisadas em pastilhas de KBr e por leitura direta dos filmes. Foi preciso dissolver os filmes em metil etil cetona (MEC), deixar dissolvendo no agitador por uma semana, depois decantar e centrifugar para retirar a carga de grafite. Com esse procedimento, houve uma melhora na resolução desses espectros, já que os compósitos com grafite perdem resolução devido à reflexão ocasionada pela carga do grafite que possui coloração cinza escuro.

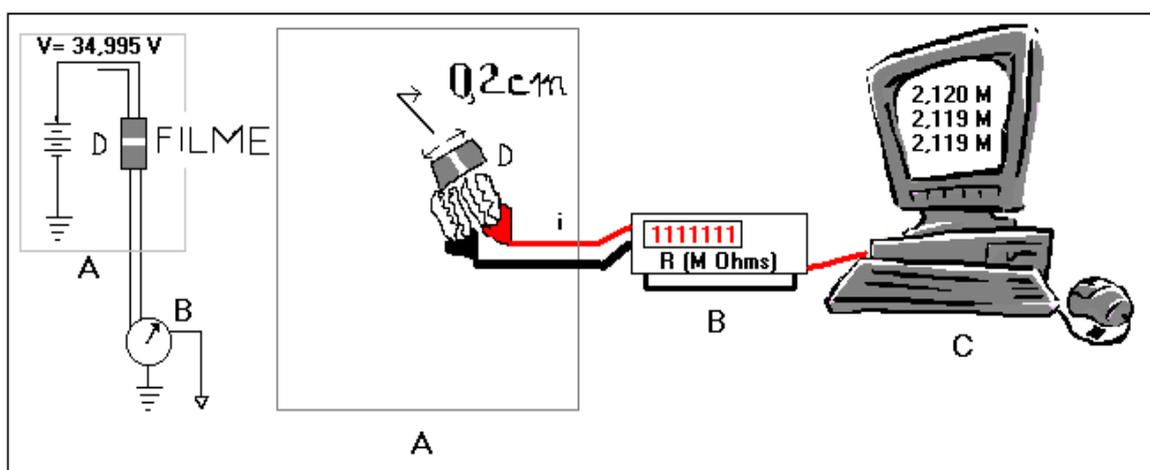
Os espectros foram obtidos com um equipamento FTIR BRUKER, e foram analisados para o comprimento de onda 4000 - 400cm<sup>-1</sup>.

#### ***3.7.2 Ressonância Magnética Nuclear [RMN (<sup>1</sup>H)]***

Para obtenção dos espectros RMN(<sup>1</sup>H), a fim de determinar a estereorregularidade dos compósitos, foi utilizado um equipamento VARIAN UNITY plus, na frequência de 300MHz, empregando clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) como solvente.

### 3.8 Determinação das resistências elétricas

As resistências elétricas tanto do PMMA sintetizado, quanto dos compósitos, foram determinadas utilizando-se um eletrômetro programável modelo 617 da KEITHLEY. O eletrômetro foi calibrado com um padrão de resistência de 200 G $\Omega$ .



**Figura 16.** Esquema do sistema de medidas das resistências elétricas: (A) gaiola de Faraday; (B) eletrômetro; (C) computador (D) filmes de PMMA e dos compósitos de PMMA com grafite em pó e grafite nanofolha (LIMA, 2003).

Foram utilizadas amostras de polímeros na forma de filmes com 1,5cm x 0,5cm, onde as extremidades destes filmes foram cobertas com cola de prata, para formar os eletrodos de contato (Figura 16 D). A solução condutora de prata, para formação dos eletrodos, foi adquirida comercialmente e apresenta as seguintes especificações: Eletrically Conductive Paint, CP-2000, TP-2, Delta Technologies Limited. O solvente utilizado para dissolução da solução condutora foi o acetato de etila.

A distância de 0,2cm, entre os eletrodos, foi escolhida baseada nas medidas de resistência elétrica, feitas em filmes condutores, no trabalho de Lima (1999). O sistema de medida da resistência elétrica é mostrado na Figura 16. Na parte coberta com a cola de prata, foram colocadas duas garras metálicas, que conectaram os filmes ao eletrômetro (Figura 16 D). Este sistema estava ligado a

um computador (Figura 16 C), o qual foi programado para fazer 20 leituras para cada filme, em intervalos de 20 segundos para cada amostra. Foram realizadas três repetições para cada tipo de amostra.

O cálculo da condutividade elétrica ( $\sigma = \rho^{-1}$ ) dos filmes poliméricos e dos compósitos de PMMA/grafite (pó e nanofolha) foi realizado a partir da resistência elétrica ( R ) medidas através do eletrômetro. Para isto utilizou-se a equação de Moon e Spencer (1961), (BLYTHE,1979).

$$R = \frac{\rho_s}{\pi} \cosh^{-1} \frac{d}{2r_0} \quad (4)$$

Onde, R é a medida da resistência elétrica entre os dois pontos na superfície,  $r_0$  é o raio do contato circular dos eletrodos, d (0,2cm neste trabalho) é a distância entre os eletrodos e  $\rho_s$  corresponde à resistividade superficial. A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) é calculada a partir do recíproco da resistividade superficial ( $1/\rho_s$ ).

### 3.9 Análise Viscosimétrica do PMMA

O método viscosimétrico foi utilizado na determinação da massa molar do PMMA puro e do extraído dos compósitos (PMMA / grafite nanofolhas) por se tratar de uma técnica simples, de baixo custo e que fornece resultados bastante precisos.

Foi utilizado o viscosímetro OSTWALD, o que tornou possível obter as leituras dos valores de tempos de efluxo da solução polimérica e do solvente puro (metil-etil-cetona). Foram realizadas 10 medidas para cada solução em banho termostático à temperatura controlada a  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Com os tempos de efluxo médio do PMMA, foram determinadas as viscosidades relativas, específicas e reduzidas, utilizando as equações da tabela 3. Onde,  $\eta$  e  $\eta_0$  são, respectivamente, a viscosidade cinemática da solução polimérica e do solvente puro;  $\eta_{rel}$  é a viscosidade relativa;  $\eta_{esp}$  é a viscosidade específica;  $\eta_{red}$  é a

viscosidade reduzida;  $\eta_{iner}$  é a viscosidade inerente;  $t$  e  $t_0$  são os tempos de efluxo da solução polimérica e do solvente puro e  $C$  é a concentração das soluções poliméricas (MANO, 1988a e STEVENS, 1999).

Como os compósitos obtidos apresentam carga de grafite, para determinação das viscosidades, foi necessário criar um procedimento experimental diferenciado no sentido de retirar o grafite do interior da matriz polimérica. Assim, foram escolhidos os filmes dos compósitos PMMA / grafite nanofolha-0,25% em peso, não irradiados e irradiados com doses de 30, 60 e 100kGy, devido a seus excelentes resultados de condutividade elétrica. Os filmes foram dissolvidos em 100mL de metil etil cetona, em seguida, colocados em agitador magnético durante 3 dias, a fim de separar completamente o grafite, deixou-se decantar por mais 4 dias. O grafite nanofolha ficou precipitado no recipiente. A fase sobrenadante (PMMA dissolvido) foi retirada e centrifugada para garantir a máxima retirada de grafite. A solução PMMA / metil etil cetona foi derramada em placa de petri, coberta e deixada em repouso durante 7 dias. A partir dos filmes formados, prepararam-se soluções em duplicata com concentrações 0,19 e 0,72g/dL (concentrações ideais para o método D-otimizado).

O método utilizado para obtenção das viscosidades foi o D-otimizado (NETO e PIMENTEL, 1996).

A tabela 3 apresenta as principais equações para calcular a viscosidade das soluções.

**Tabela 3.** Equações para cálculo de viscosidade de soluções (STEVENS, 1999., CANEVAROLO, 2002).

Tipo de viscosidade	Símbolos e definições de equações
Viscosidade relativa	$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \cong \frac{t}{t_0}$
Viscosidade específica	$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cong \frac{t - t_0}{t_0}$
Viscosidade reduzida	$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C}$
Viscosidade inerente	$\eta_{iner} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$
Viscosidade intrínseca	$[\eta] = \left( \frac{\eta_{esp}}{C} \right)_{c=0} = \left( \frac{\ln \eta_{rel}}{C} \right)_{c=0}$

De posse do valor da viscosidade intrínseca  $[\eta]$ , que é obtida, graficamente, pela extrapolação da reta  $\eta_{red} \times C$ , foi possível calcular a massa molar viscosimétrica média ( $M_v$ ), do PMMA sintetizado e do PMMA extraído dos compósitos de PMMA / grafite nanofolha-0,25%, utilizando a equação de Mark-Houwink (equação 5). Os valores de  $K$  e  $a$  são iguais a  $6,8 \cdot 10^{-5}$  e 0,72 para o PMMA em metil-etil-cetona (MEC) a 25°C.

$$[\eta] = K(M_v)^a \quad (5)$$

### 3.9.1 Cálculo do Índice de degradação ( $\alpha$ )

O índice de degradação corresponde ao número de cisões na cadeia principal por molécula inicial (equação 6).  $M_{v0}$  é a massa molar do PMMA/grafite nanofolha não irradiado e  $M_v$  é a massa molar viscosimétrica após irradiação (GUILLET, 1987).

$$\alpha = \frac{M_{v0}}{M_v} - 1 \quad (6)$$

### 3.9.2 Cálculo do grau de degradação (G)

O grau de degradação polimérico, valor G, representa o número de eventos radiolíticos por cada 100 eV de energia absorvida e pode ser determinado por meio da equação deduzida por Charlesby (1960). A equação de Charlesby, a qual utiliza valores de massa molar numérica, foi modificada por Araújo (1998), que relacionou a massa molar viscosimétrica média do polímero em função da dose. A equação deve ser utilizada quando o sistema obedece a uma distribuição de massa molar de Flory ou “mais provável”, caracterizada pela linearidade do recíproco da massa molar viscosimétrica em função da dose. A equação 7 representa a relação para o PMMA.

$$\frac{10^6}{M_v} = \frac{10^6}{M_{v0}} + 0,0566GR \quad (7)$$

onde  $M_v$  e  $M_{v0}$  são as massas molares viscosimétricas médias do polímero irradiado e não irradiado, respectivamente, e  $R$  é a dose em kGy. A relação  $10^6/M_v$  em função da dose é linear e a declividade da reta fornece o valor  $G$ .

### **3.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Foi utilizado um aparelho JSM 6360 class maximum com frequência de 70Hz resolução de 3,0 nm e 400.000 vezes de aumento. Através desta técnica é possível acompanhar as diversas formas do grafite caracterizando sua morfologia.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

#### 4.1.1 MEV do grafite pó

A Figura 17 mostra a micrografia do grafite na forma de pó. O grafite pó (GP) não recebeu nenhum tipo de tratamento, sendo colocado diretamente no meio reacional para obtenção dos compósitos de PMMA/grafite pó. Pode-se observar que o material apresenta uma morfologia heterogênea, o que é um dos fatores que limitam sua mobilidade no compósito e, conseqüentemente, a dispersão do material dentro da matriz polimérica.

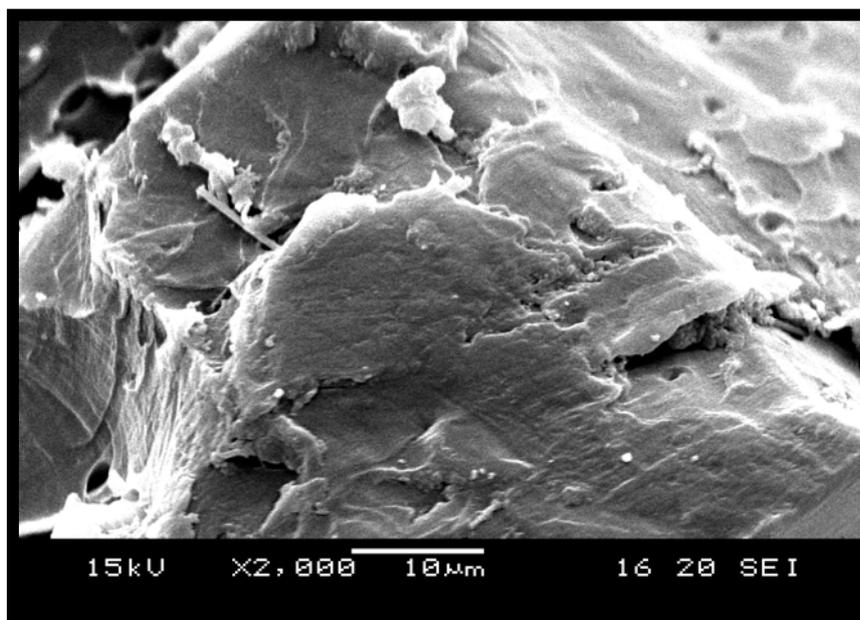
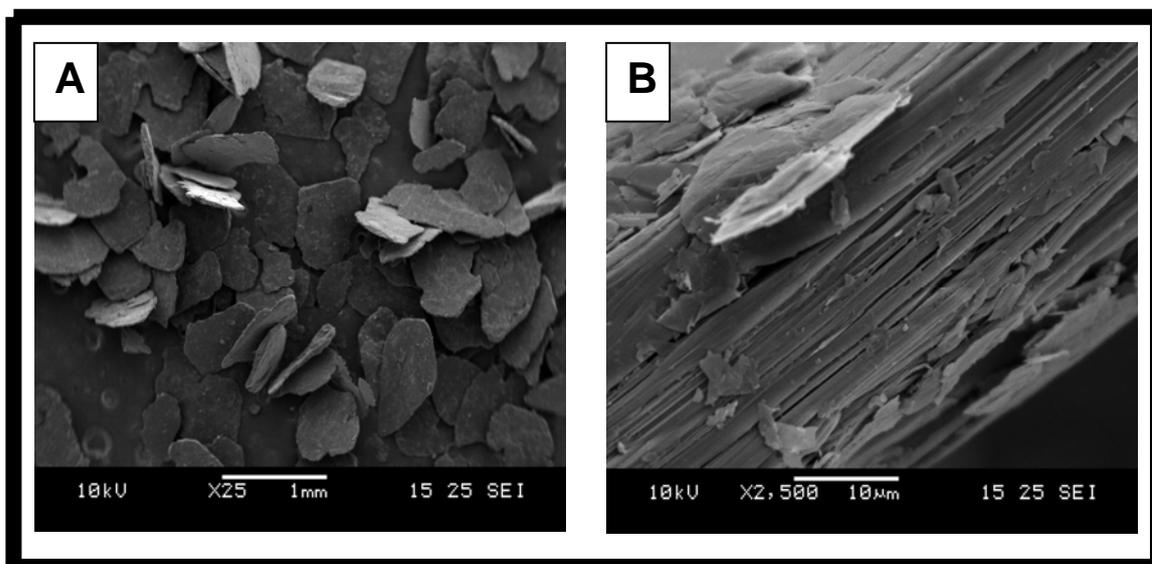


Figura 17. MEV do grafite pó (GP).

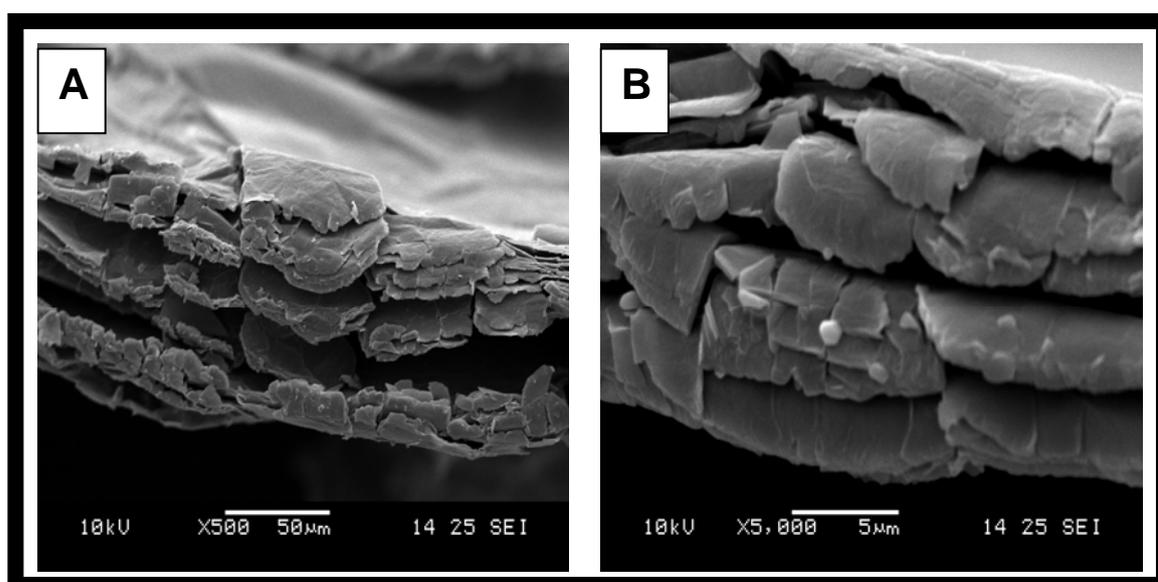
#### 4.1.2 MEV das diversas etapas morfológicas para obtenção do grafite nanofolha

Para obtenção do grafite nanofolha, que será acrescentado ao meio reacional para preparação dos compósitos de PMMA/grafite nanofolha, é

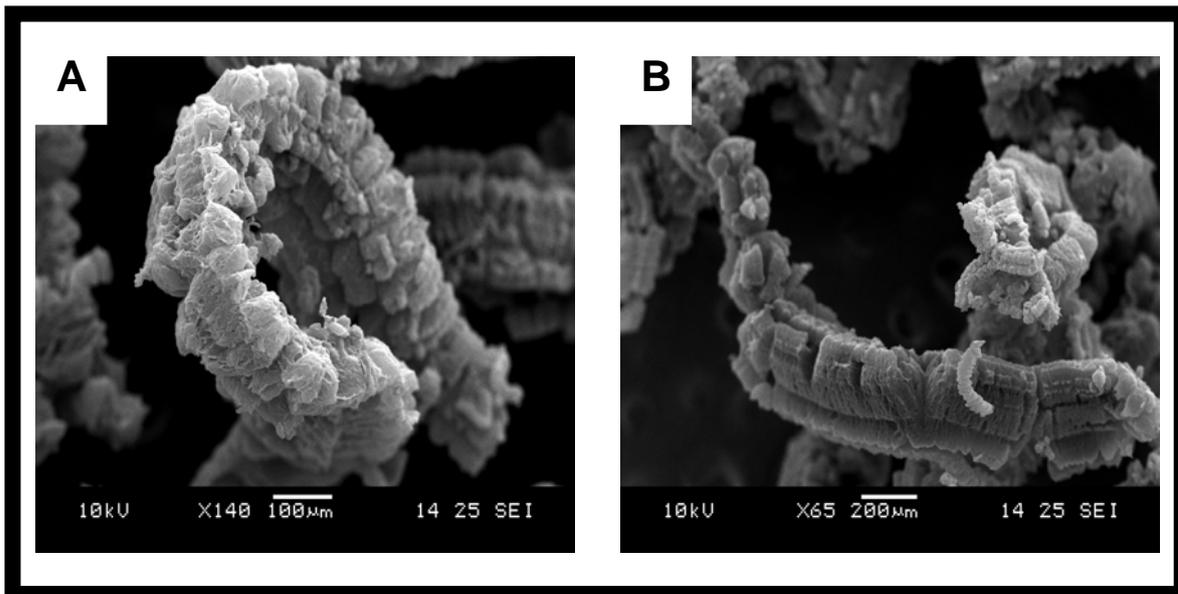
necessário partir do grafite flocos (GF) (Figura 18), o qual apresenta diversas camadas bastante compactadas (Figura 18B). Em seguida, o GF é intercalado (Figura 19) com dois ácidos concentrados, sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), na proporção de 4:1, até chegar ao grafite tratado ácido (GIC). A morfologia do GIC apresenta camadas sobrepostas e separadas por pequenos espaços vazios entre as partículas (Figura 19B). Em seguida, o GIC é colocado em forno microondas onde se obtém o grafite expandido (GE), que apresenta forma de lagarta (Figuras 20 e 21), com estrutura semelhante a uma colméia (Figura 22).



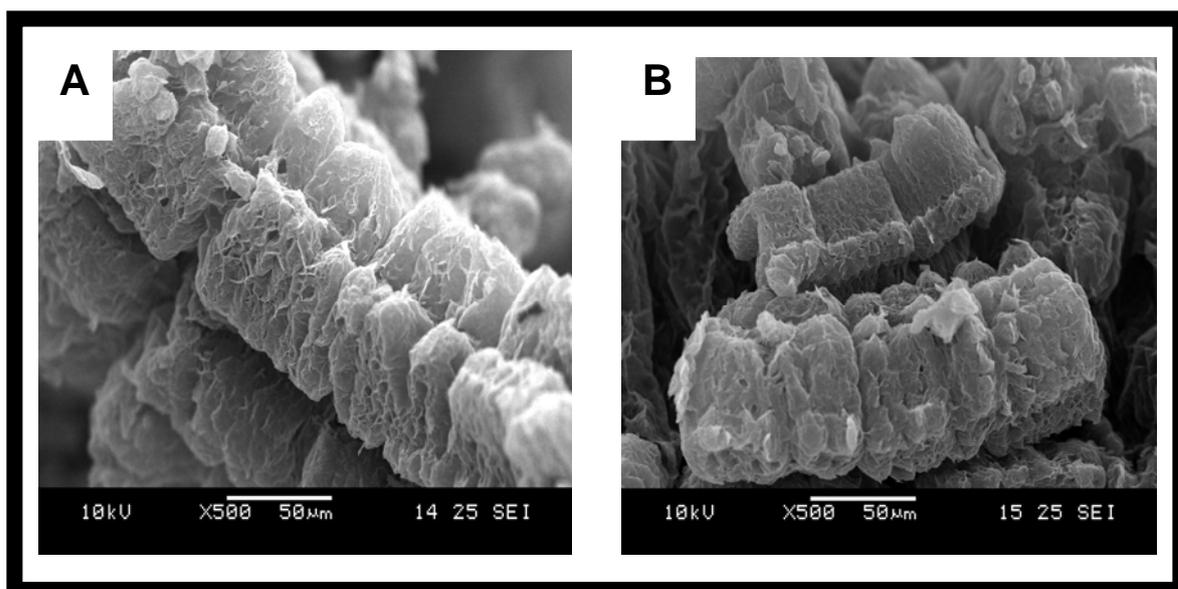
**Figura 18.** MEV do grafite flocos (GF), sem tratamento: (A) vista da superfície ampliada 25 vezes e (B) vista transversal, ampliada 2500 vezes.



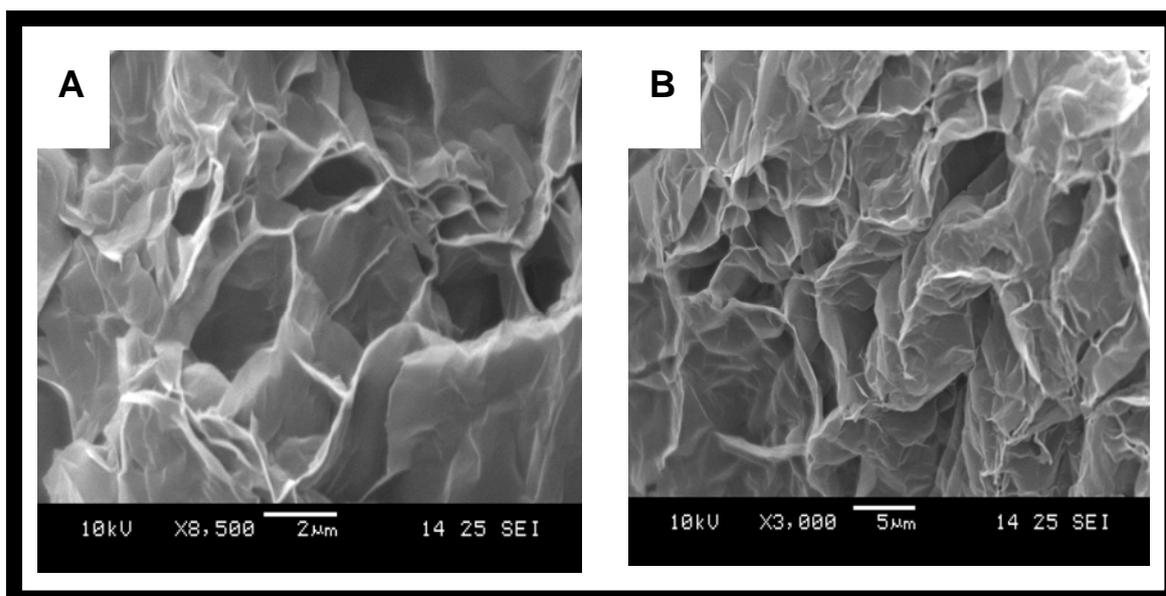
**Figura 19.** MEV do grafite ácido natural tratado (GIC) ou grafite intercalado: (A) ampliada 500 vezes e (B) ampliada 5000 vezes.



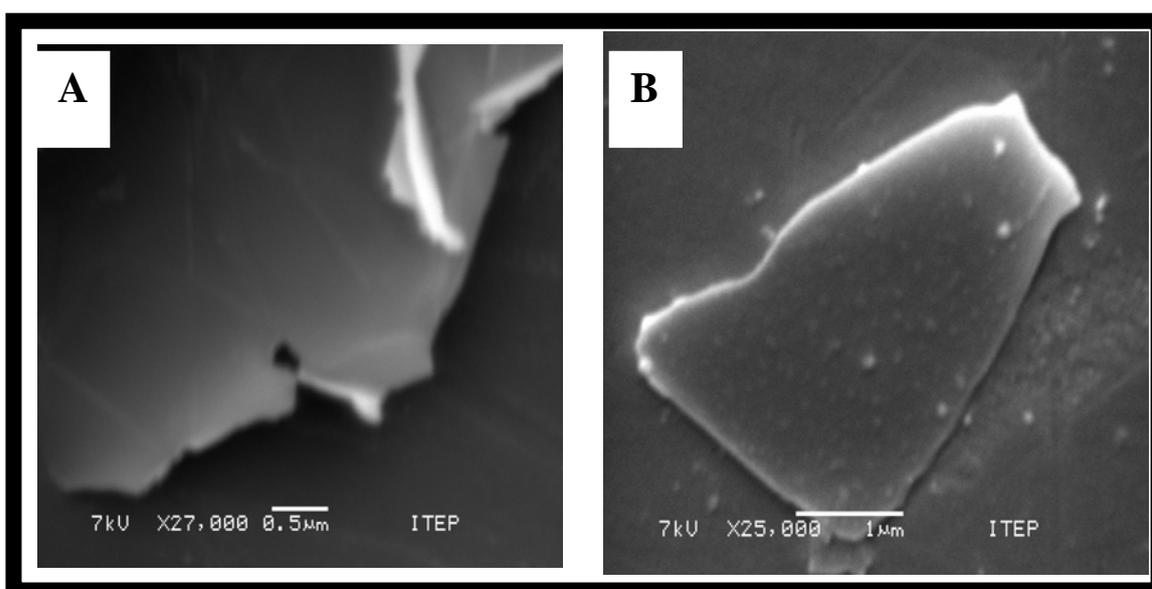
**Figura 20.** MEV do grafite expandido (GE) que apresentam morfologia semelhante a uma lagarta: (A) ampliada 140 vezes e (B) ampliada 65 vezes.



**Figura 21.** MEV do grafite expandido (GE) que apresentam morfologias semelhantes a uma lagarta: (A) e (B) ampliada 500 vezes.



**Figura 22.** MEV do grafite expandido (GE) em detalhes: (A) ampliada 8500 vezes e (B) ampliada 3000 vezes.



**Figura 23.** MEV do grafite nanofolha: (A) evidenciando que ele é micrométrico em duas dimensões e nanométrico em uma dimensão; (B) área superficial de aproximadamente  $6\mu\text{m}^2$ .

A Figura 23 representa as dimensões das nanofolhas de grafite. O caráter nanométrico do grafite facilita sua dispersão dentro da matriz polimérica, com isso obtêm-se filmes (polímero / carga) mais homogêneos. Os grupos hidroxilas (OH), presentes nas nanofolhas, fazem a interação da matriz com o grafite. Estes

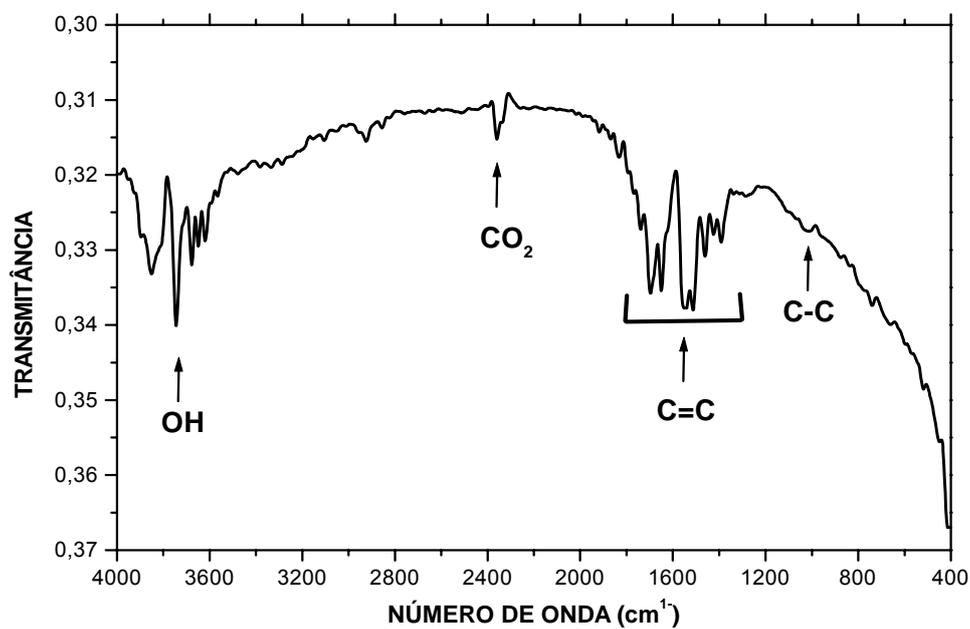
grupos são provenientes do processo de intercalação e são ligados quimicamente às nanofolhas de grafite (CHEN et al., 2004). Estas hidroxilas promovem a melhora no fluxo de cargas (aumentando a condutividade elétrica) nos compósitos.

## 4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

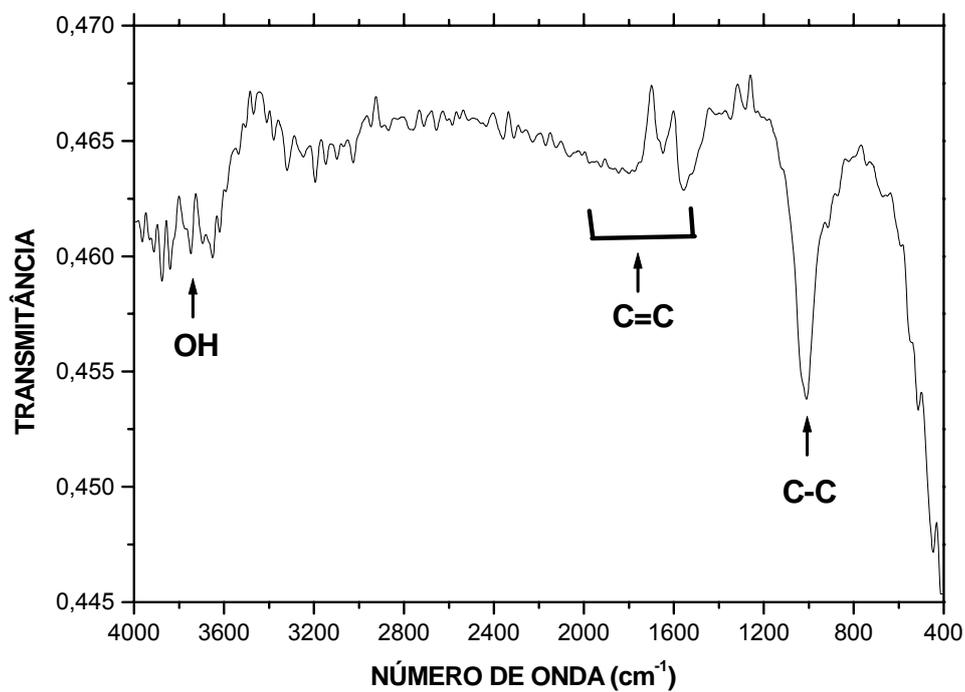
### 4.2.1 FTIR para as diversas formas de grafite

A Figura 24 representa o espectro de FTIR para o grafite pó sem tratamento prévio. Os picos que aparecem na região de  $3850 - 3550\text{cm}^{-1}$  são provenientes de reações oxidativas entre o grafite e o ambiente (ar). Particularmente, em  $3700\text{cm}^{-1}$  observa-se um pico estreito que corresponde a grupos hidroxila (OH). O formato estreito é característico de interações fracas entre as hidroxilas. O pico localizado em  $2400\text{cm}^{-1}$ , corresponde ao gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) presente na atmosfera durante a análise espectroscópica do grafite pó. Na região entre  $1800\text{cm}^{-1}$  e  $1600\text{cm}^{-1}$  aparecem os estiramentos C=C provenientes das estruturas ressonantes do grafite (Figura 6B). Em  $1000\text{cm}^{-1}$  observa-se um pico de intensidade baixa correspondente a C-C. Essa baixa intensidade é justificada pela pouca interação entre as estruturas de grafite, fazendo com que os picos predominantes sejam os de C=C da fase ressonante (SILVERSTEIN, 1979).

O espectro de FTIR do grafite flocos (Figura 25) apresenta os picos da oxidação do grafite pelo ambiente, na região de  $3800 - 3550\text{cm}^{-1}$ , como ocorre com o grafite pó. A baixa intensidade do grupo OH ( $3700\text{cm}^{-1}$ ) e dos estiramentos C=C ( $1800-1600\text{cm}^{-1}$ ) pode ser explicada por uma maior interação entre as camadas do grafite flocos. As interações entre as estruturas cristalinas do grafite flocos, possivelmente desativa algumas ligações  $\pi$  dos estágios ressonantes (Figura 6B) promovendo um aumento na intensidade do estiramento das ligações C-C ( $1000\text{cm}^{-1}$ ). Na Figura 7 é possível visualizar como ocorrem as interações entre as estruturas do grafite flocos e a presença da grande concentração de ligações C-C.



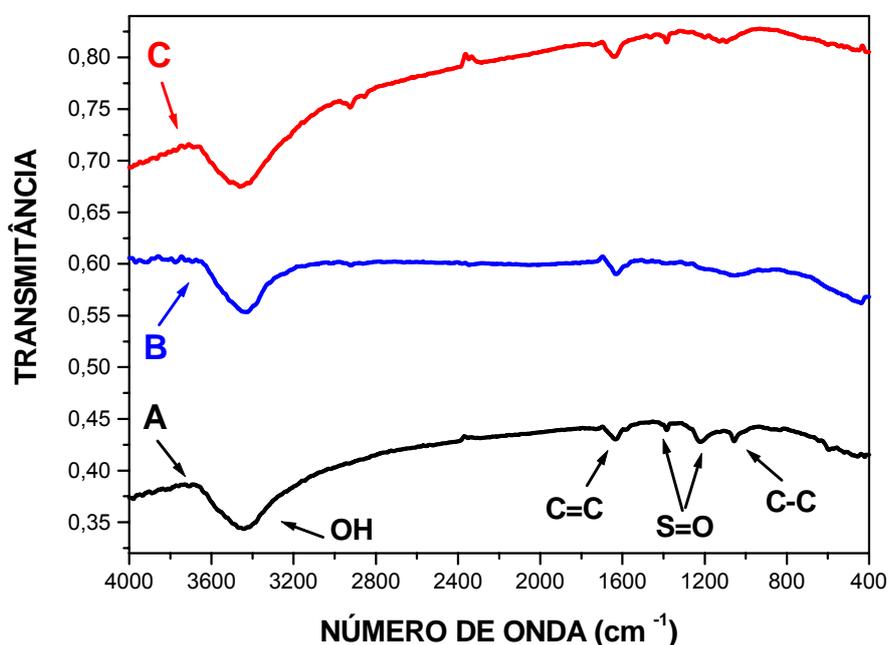
**Figura 24.** Espectro FT-IR do grafite pó.



**Figura 25.** Espectro FT-IR do grafite flocos (GF).

A Figura 26 mostra espectros de FT-IR dos grafites: (A) intercalado (GIC), (B) expandido (GE) e (C) nanofolha. Os picos presentes no GIC são:  $3433\text{cm}^{-1}$

(OH);  $1600\text{cm}^{-1}$  (C=C);  $1380\text{cm}^{-1}$  e  $1200\text{cm}^{-1}$  (S=O, deformação axial e angular) e  $1000\text{cm}^{-1}$  (C-C). No GE e nanofolhas também se observam os picos de S=O. Estes picos são resultantes de resíduos de ácido sulfúrico da etapa de intercalação, porém no GIC e nanofolha as intensidades são menores (BOURDO, 2005). As bandas de S=O foram reduzidas (GE e nanofolhas), provavelmente pela liberação de  $\text{SO}_2$ , durante o processo de aquecimento realizado no forno microondas.

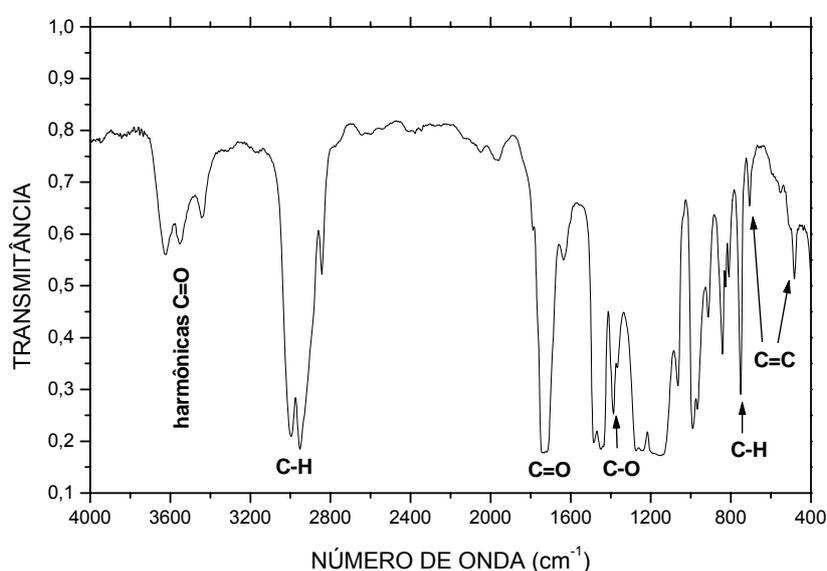


**Figura 26.** Espectros FTIR do grafite: (A) intercalado (GIC); (B) expandido (GE) e (C) nanofolha.

A presença do grupo hidroxila (OH), em  $3433\text{cm}^{-1}$ , quimicamente ligado as três formas de grafite, ajuda no aprisionamento do grafite nas moléculas da matriz polimérica (PMMA) (CHEN et al., 2004). Para o caso dos compósitos de PMMA / grafite nanofolhas, estas hidroxilas melhoram as interações entre o grafite nanofolha e a matriz polimérica, resultando em maiores níveis de condutividade elétrica (CHEN et al., 2003a).

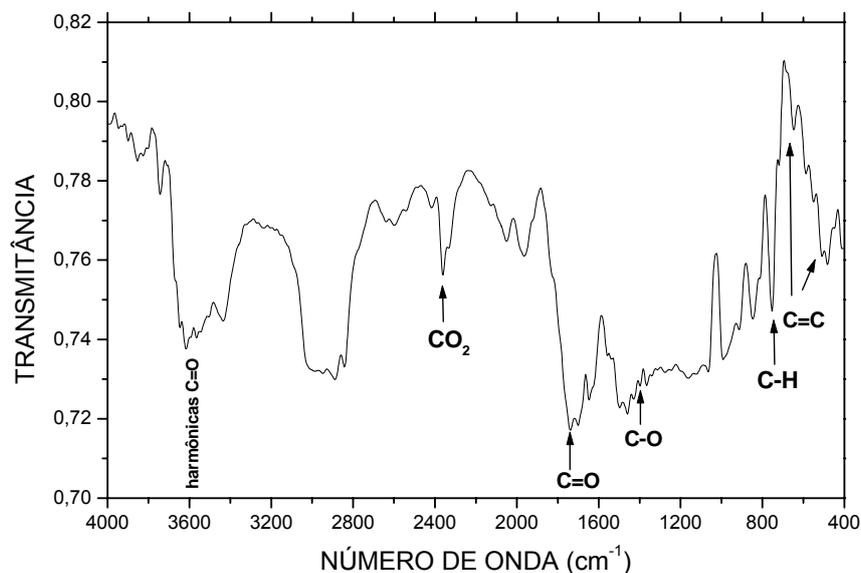
#### 4.2.2 FTIR do PMMA sintetizado e do compósito de PMMA / grafite nanofolha.

A Figura 27, mostra que, no PMMA, foram identificados os seguintes picos: harmônicas do estiramento (ou deformação axial) da carbonila C=O, ( $3600 - 3400\text{cm}^{-1}$ ); estiramentos C-H ( $3000\text{cm}^{-1}$  e  $780\text{cm}^{-1}$ ) e C=O ( $1775\text{cm}^{-1}$ ); picos C-O ( $1380\text{cm}^{-1}$ ) e deformações axiais C=C, do anel benzênico do BPO, ( $780-450\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 27.** Espectro FTIR do PMMA sintetizado através de ondas ultrasônicas

O compósito de PMMA / grafite nanofolhas a 0,25% em peso foi o que apresentou os melhores resultados nas medidas de resistência elétrica e na homogeneidade. Sendo assim, este compósito também foi analisado por FTIR (Figura 28). A comparação entre os espectros das figuras 27 e 28 mostra que as posições dos principais picos característicos do PMMA, não apresentam alterações significativas, mesmo quando o PMMA é sintetizado na presença da nanocarga.



**Figura 28.** FT-IR do PMMA/grafite nanofolha a 0,25% em peso após extração das nanofolhas de grafite.

#### 4.3 Ressonância magnética nuclear - RMN ( $^1\text{H}$ )

As análises de RMN ( $^1\text{H}$ ) do PMMA puro e do PMMA extraído do compósito (grafite nanofolha 0,25%), Figuras 29 e 30, mostram os seguintes picos característicos do PMMA:  $\alpha$ -metil (0,9, 1,0, e 1,2 ppm);  $\beta$ -metileno (multiplete entre 1,7 e 2,0 ppm); prótons de metil éster (3,6 ppm) e picos de prótons benzênicos (meta, para, orto) do BPO (*m* 7,4; *p* 7,5; *o* 8,2 ppm) (SILVERSTEIN, 1979; WHITE; FILISCO, 1982).

Na Figura 30 aparecem sinais de  $\text{CH}_2$  (5,5 ppm) e  $\text{CH}$  (5,9 ppm) provenientes da etapa de terminação da cadeia polimérica (WHITE; FILISCO, 1982; SILVERSTEIN, 1979).

Os picos que aparecem na região de 0,6 ( $\alpha$ -metil) a 2,2 ppm ( $\beta$ -metileno) foram utilizados para determinação da taticidade do PMMA (SANTOS et al., 2006; WHITE; FILISCO, 1982). Tanto o PMMA puro quanto o retirado do compósito apresentou sindiotaticidade em torno de 58% (35% heterotático e 7% isotático),

mostrando que a presença do grafite nanofolha durante a síntese do compósito não influencia significativamente na estereorregularidade do PMMA(apêndice F).

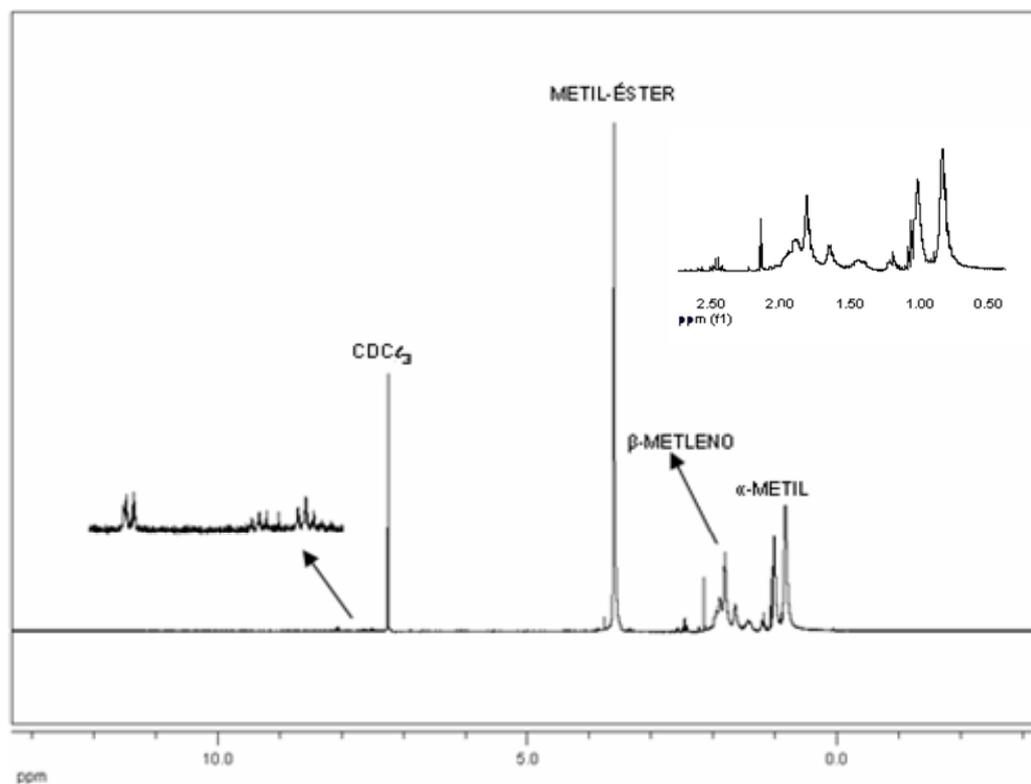


Figura 29. Espectro RMN ( $^1\text{H}$ ) do PMMA puro.

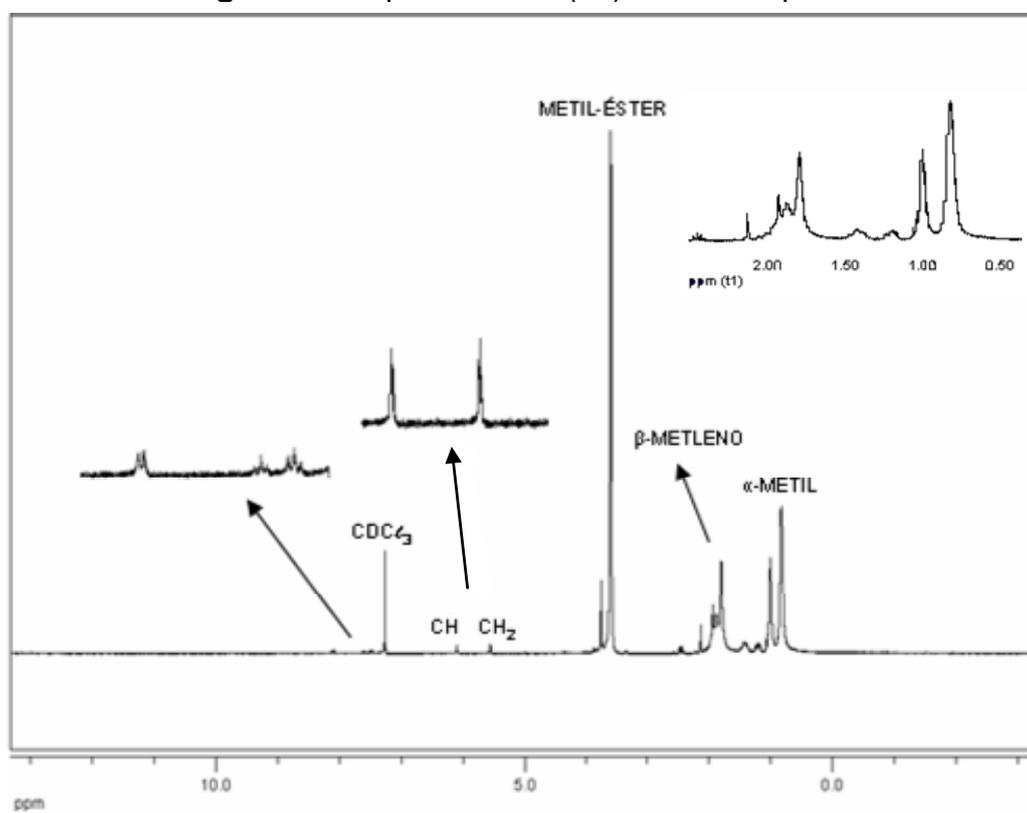


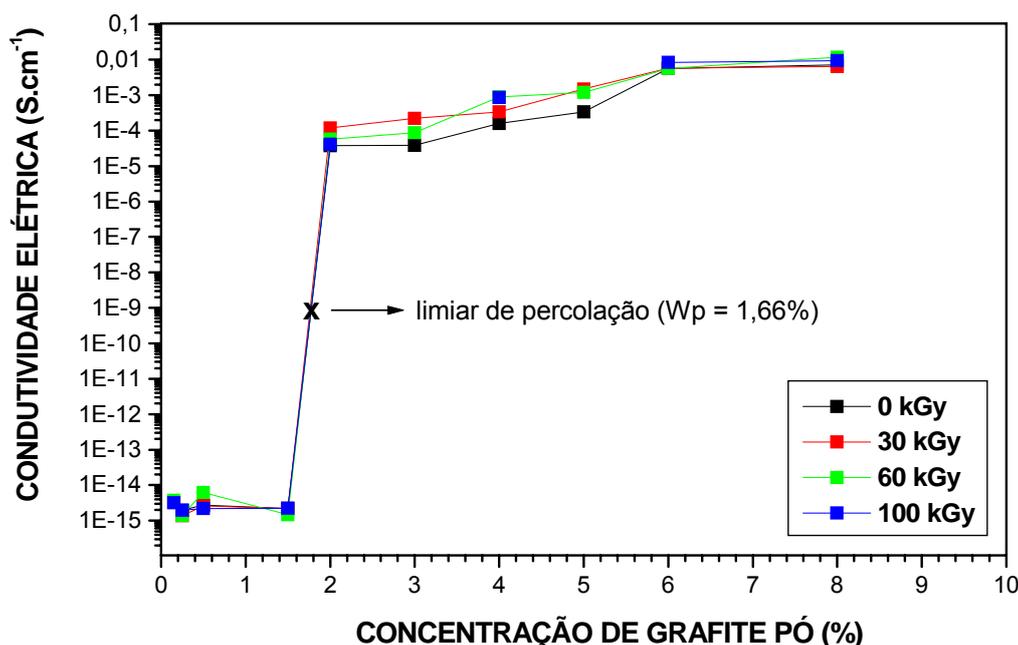
Figura 30. Espectro RMN ( $^1\text{H}$ ) do PMMA/grafite nanofolha 0,25% em peso.

#### **4.4 Condutividade elétrica e limiar de percolação ( $W_p$ ) para os compósitos de PMMA/grafite pó e PMMA/grafite nanofolha**

Filmes de PMMA / grafite pó em várias concentrações em peso (0,15; 0,25; 0,5; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 8%), foram irradiados com radiação gama (30; 60 e 100kGy). As variações da condutividade elétrica destes filmes podem ser vistas na Figura 31.

Na Figura 31 e Apêndice B observa-se que o compósito PMMA / grafite pó atinge limiar de percolação quando a concentração de grafite na matriz polimérica está entre 1,5 e 2,0% (em peso), e que as doses de radiação gama aplicadas nos filmes dos compósitos, não afetaram a condutividade elétrica. Este fato pode ser justificado, apesar do processo radiolítico sofrido pelo compósito, considerando que paralelamente são formados elétrons livres que geram novos níveis de eletrocondutividade. Estes novos níveis de energia contribuem para passagem de corrente elétrica dentro da matriz polimérica (QUINGBO et al., 1993).

O limiar de percolação ( $W_p$ ), calculado graficamente, através do método das tangentes paralelas (BARNES et al., 1992) foi de 1,66%, como está destacado no gráfico.

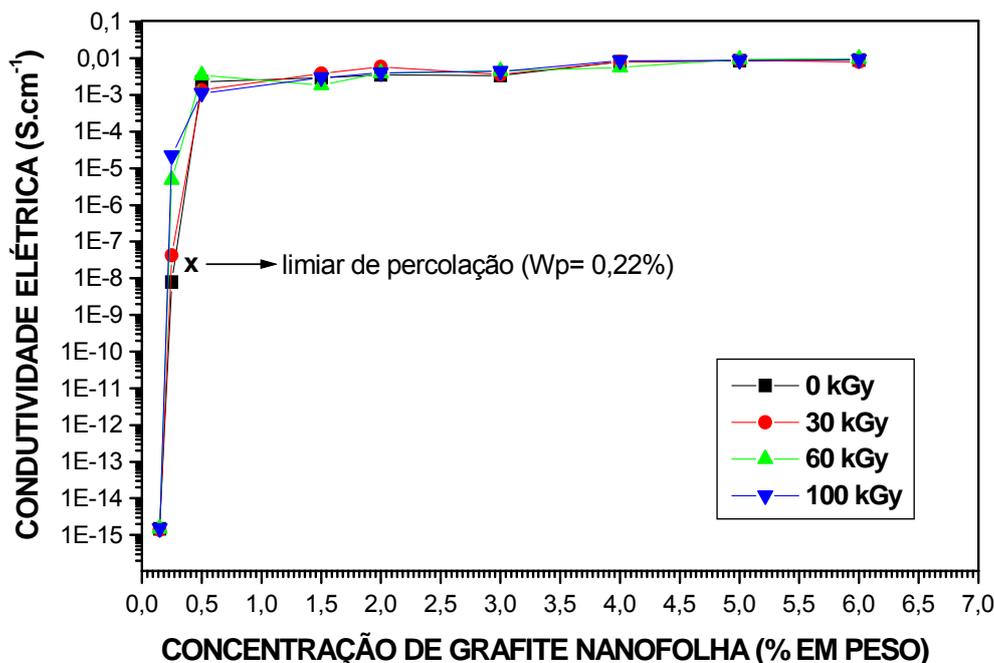


**Figura 31.** Condutividade elétrica em função da dose de radiação gama e da concentração de grafite pó em compósitos de PMMA / grafite pó.

As variações na condutividade elétrica de compósitos de PMMA / grafite nanofolhas (0,15; 0,25; 0,5; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6%) foram analisadas em função da dose de radiação gama (30; 60 e 100kGy). Na Figura 32 e Apêndice B, pode-se observar que a condutividade elétrica ( $S.cm^{-1}$ ) do compósito de PMMA / grafite nanofolha-0,25% (em peso) sem irradiar é de  $7,90 \times 10^{-9} S.cm^{-1}$ , porém não atingindo a faixa de semicondutividade ( $10^{-7}$  a  $10^{-1} S.cm^{-1}$ ). Uma dose de 30 kGy, para o mesmo tipo de compósito provoca uma variação de condutividade de  $7,90 \times 10^{-9}$  para  $4,27 \times 10^{-8} S.cm^{-1}$ , também não atingindo a faixa de semicondutividade. Na dose de 60 kGy ocorre a percolação elétrica, onde o compósito varia de  $7,90 \times 10^{-9}$  para  $4,86 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$ , ou seja, atingindo a faixa de semicondutividade. Uma dose de 100 kGy para o mesmo compósito (PMMA/grafite nanofolha-0,25%) provoca um aumento de condutividade elétrica para  $2,21 \times 10^{-5} S.cm^{-1}$ .

O limiar de percolação calculado graficamente (Figura 32) para os compósitos de PMMA/grafite nanofolha é em torno de 0,22%. Na prática observa-se que uma concentração de 0,25% de grafite nanofolha dentro da matriz de PMMA, combinado com uma dose de radiação de 60 kGy é suficiente para que o compósito atinja a faixa de semicondutividade elétrica. Isso implica dizer que,

para esse tipo de compósito, essa é a combinação ótima e que evitará o uso de nanofolhas de grafite em excesso, o que poderia provocar uma redução nas propriedades mecânicas dos compósitos (BLYTHE,1979).



**Figura 32.** Condutividade elétrica em função da dose de radiação gama e da concentração de grafite nanofolha em compósitos de PMMA / grafite nanofolhas.

O limiar de percolação para o grafite pó ( $W_p$ ) é maior em relação ao grafite nanofolha, isso pode ser explicado pela geometria das partículas. O grafite pó que apresenta geometria esférica, pode influenciar na condutividade do material, pois não recebe nenhum tratamento químico para protegê-lo da oxidação: um fenômeno que tornará a condutividade do material menor. Por outro lado, o tamanho das partículas também pode influenciar, pois as esferas maiores aumentarão a resistividade dos compósitos, conseqüentemente reduzirá a passagem de corrente elétrica, ocasionando a diminuição na condutividade elétrica. Áreas muito grandes implicam um número menor de contatos, devido ao aumento do volume livre entre as partículas e, por conseguinte, a diminuição da condutividade elétrica ( $\sigma$ ). Estruturas na forma de fibras e flocos são muito mais eficientes (BLYTHE, 1979).

Os compósitos de PMMA/grafite nanofolha apresentam um limiar de percolação ( $W_p$ ) muito menor em relação aos compósitos de PMMA/grafite pó. Para se chegar ao grafite nanofolha, utilizou-se um tratamento químico, cujo processo de intercalação promove a formação de grupos funcionais, como por exemplo: hidroxila (OH), que favorecerá as interações entre o PMMA e as nanofolhas de grafite (TRYBA et al., 2005). As nanofolhas de grafite, por serem de dimensões nanométricas, apresentam uma dispersão maior e conseqüentemente constituem um número de sítios maior. Aumentando assim, a formação de redes condutoras dentro da matriz polimérica. Suas pequenas dimensões e geometria esfoliada permitem que os elétrons atravessem o material com menor perda de energia.

#### 4.5 Teste do coeficiente de correlação linear ( $r$ )

Um ponto importante diz respeito à interpretação do valor de  $r$  obtido a partir de uma amostra. Estando necessariamente entre -1 e +1, o valor de  $r$  por si só deve dar uma boa idéia do grau da correlação linear. Em geral, o valor de  $r$  é calculado com base nos  $n$  elementos de uma amostra aleatória que representa apenas uma estimativa do verdadeiro coeficiente de correlação populacional ( $\phi$ ). A correta interpretação de um valor de  $r$  calculado está diretamente ligada ao número de pontos com base no qual foi calculado. Muitas vezes, deseja-se saber se um dado valor de  $r$ , combinado com o respectivo tamanho da amostra ( $n$ ), permite concluir, a um determinado nível de significância ( $\alpha$ ), que realmente existe correlação entre as variáveis. Neste caso, testam-se as seguintes hipóteses:

$H_0$ ,  $\phi = 0$ , não existe correlação linear entre as variáveis analisadas.

$H_1$ ,  $\phi \neq 0$ , existe correlação linear entre as variáveis analisadas.

Esse teste pode ser feito através da equação 8, com nível de significância  $\alpha = 5\%$ , que será testada como um t de Student com  $n - 2$  graus de liberdade.

$$t_{n-2,\alpha} = r \sqrt{\frac{n-2}{1-r^2}} \quad (8)$$

No caso do  $t_{\text{Experimental}} \leq t_{\text{Crítico}}$ , aceita-se a hipótese nula  $H_0$ . Caso,  $t_{\text{Experimental}} > t_{\text{Crítico}}$ , rejeita-se a hipótese nula  $H_0$ , aceitando assim, a hipótese alternativa  $H_1$ .

De acordo com os cálculos, realizados no Apêndice C, pode-se concluir que as correlações, as quais podem ser vistas nas figuras do item 4.7 (expoente crítico), foram bastante significativas para as suas respectivas doses. Sendo assim, cada reta de regressão representa fielmente as variações dos logaritmos da condutividade elétrica. Deste modo os valores de  $r$  são indicativos de quanto a reta de regressão fica bem determinada em função da correlação entre os pontos experimentais.

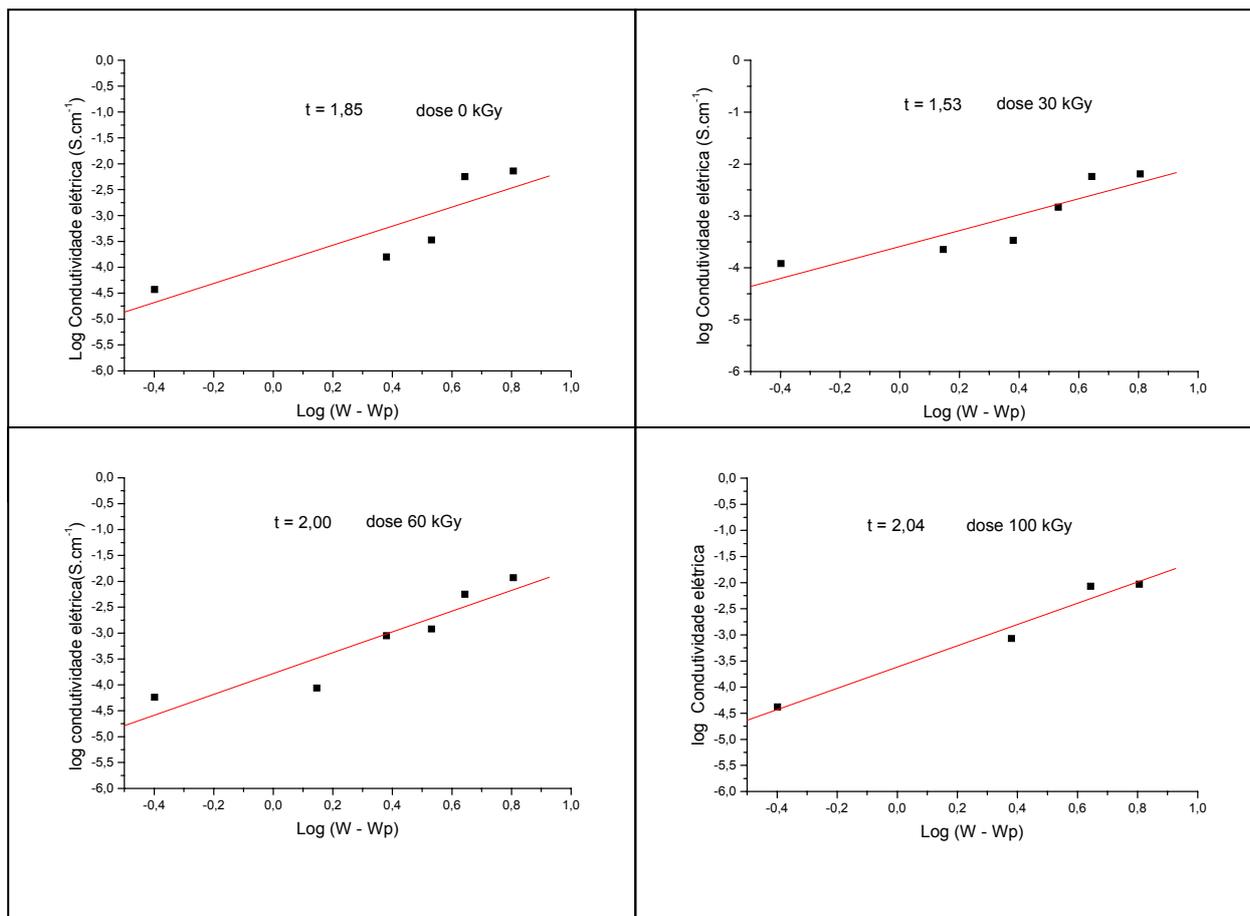
#### 4.6 Expoente Crítico de percolação (t)

Um dos parâmetros considerados de relevância, quando se trabalha com polímeros condutores e compósitos condutores, é a determinação do expoente crítico (t), que está relacionado com o número médio de contatos entre as partículas dentro da matriz polimérica. Ele é calculado pela relação entre o  $\log \sigma$  e  $\log (W-W_p)$  e, para compósitos de PMMA / grafite pó, o expoente crítico (t) atinge valores universais entre 1,5 e 2,0 (CHEN et al, 2003a). Devido ao número maior de contato entre as partículas dentro da matriz polimérica, os compósitos de PMMA/grafite nanofolha, o expoente crítico (t) atinge valores acima de 2,0 pela formação de um número maior de redes condutoras.

Os resultados obtidos neste trabalho para expoente crítico (t), referente aos compósitos de PMMA/grafite pó, sem irradiar e irradiados com doses (30; 60 e 100 kGy) foram: 1,85; 1,53; 2,00 e 2,04, respectivamente. No PMMA/ grafite nanofolha, o “t” para filmes sem irradiar e irradiados com as mesmas doses foram: 2,50; 2,30 ; 1,30 e 1,20, respectivamente.

O limiar de percolação ( $W_p$ ) foi calculado graficamente, plotando-se a condutividade elétrica ( $S.cm^{-1}$ ), e a concentração de grafite (% em peso ). De

posse do gráfico, o valor de  $W_p$  é obtido levando-se em consideração o limite inferior e superior da curva, de onde é tirado o ponto médio (ponto de inflexão), que corresponde ao valor onde a curva muda de sentido (BARNES et al., 1992). Os valores obtidos de  $W_p$  para os compósitos de PMMA/grafite pó foram em torno de 1,66% e, para PMMA/grafite nanofolha, 0,22%. A Figura 33 mostra os valores dos expoentes críticos ( $t$ ) para os compósitos de PMMA / grafite pó.

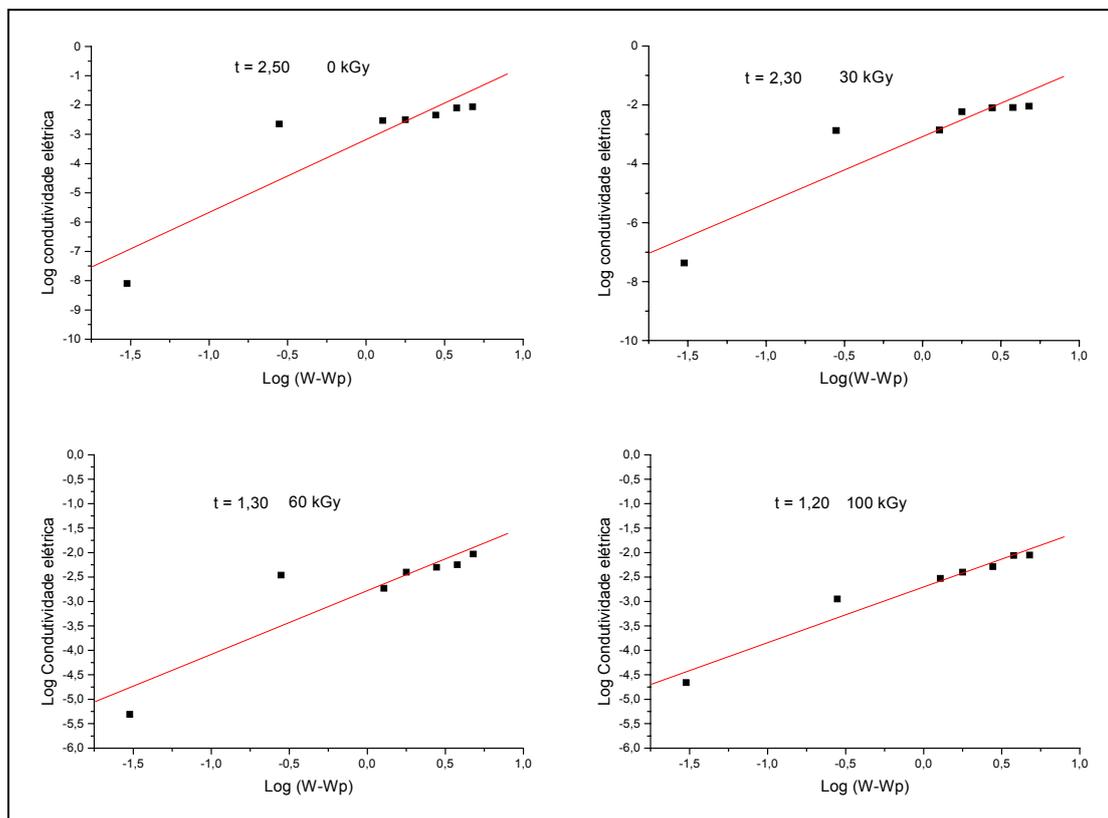


**Figura 33.** Variações dos expoentes críticos ( $t$ ) para os compósitos de PMMA /grafite pó não irradiado e irradiado com doses 30, 60 e 100 kGy.

O limiar de percolação ( $W_p$ ) para os compósitos de PMMA/grafite nanofolha foi calculado de forma idêntica ao de grafite pó. O limiar de percolação para estes compósitos atingiram valores menores que os encontrados para os compósitos de PMMA/grafite pó. O valor médio encontrado, para os compósitos com grafite nanofolhas, é de 0,22% (em peso) (Tabela 5 e Figura 34). Como o grafite nanofolha apresenta os grupos hidroxila, que permitem uma melhor interação e ordenação entre as nanofolhas de grafite e a matriz polimérica, este

compósito vai precisar de um número menor de partículas para atingir a concentração crítica (CHEN et al., 2003a; EFROS, 1987).

A Figuras 34 mostra os valores dos expoentes críticos, em função da concentração e da dose, para os compósitos de PMMA / grafite nanofolha.

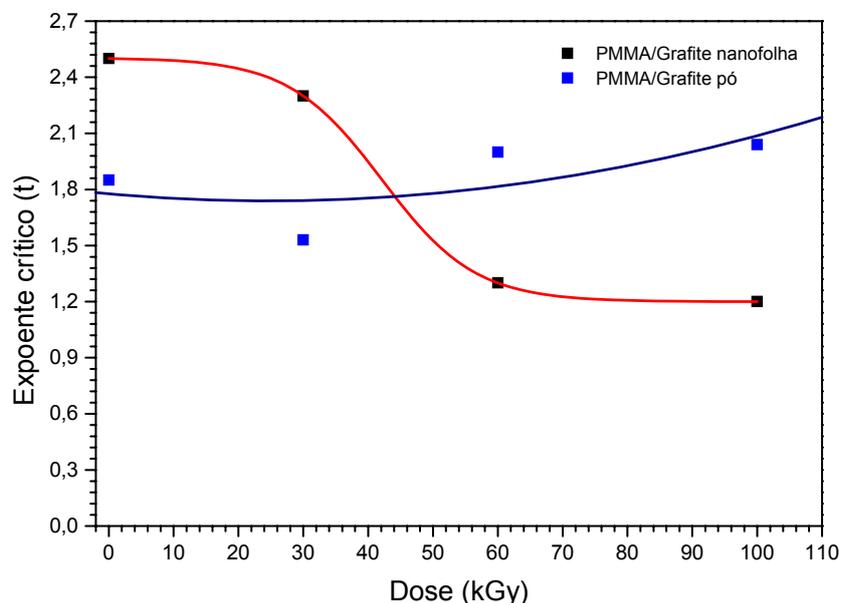


**Figura 34.** Variações dos expoentes críticos ( $t$ ), em função da concentração, para os compósitos de PMMA/grafite nanofolha não irradiados e irradiados com doses de 30, 60 e 100 kGy.

Para o sistema PMMA/grafite pó, espera-se um limiar de percolação ( $W_p$ ) entre 1,50 e 2,00% e graficamente obteve-se o valor de 1,66% (Tabela 4 e Figura 31). Para o sistema PMMA/grafite nanofolha, espera-se um limiar de percolação ( $W_p$ ) entre 0,15 e 0,25% e graficamente obteve-se o valor de 0,22% (Tabela 5 e Figura 32).

A Figura 35 mostra o gráfico do expoente crítico ( $t$ ), que foi calculado a partir da equação 3, utilizando-se o logaritmo da ( $\sigma$ ) X  $\text{log}(W-W_p)$ , onde o valor de  $t$  é o coeficiente angular da reta. Os valores de  $t$  variaram entre 1,53 e 2,04 para os filmes não irradiados e irradiados de PMMA/grafite pó nas doses de 30, 60 e

100kGy e 2,50 a 1,20 para os filmes de PMMA/ grafite nanofolha nas mesmas doses (CHEN et al., 2003; ZHEND et al., 2002).



**Figura 35.** Gráfico do expoente crítico em função da dose de radiação gama para compósitos de PMMA / grafite pó e nanofolha.

A tabela 4 mostra os dados do limiar de percolação, expoente crítico e concentração de grafite, para os compósitos de PMMA/grafite pó.

**Tabela 4.** Limiar de percolação ( $W_p$ ), expoente crítico ( $t$ ) e coeficiente de correlação ( $r$ ) para os compósitos de PMMA/grafite pó com concentração de 0,15; 0,25; 0,5; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 8% (em peso).

DOSE (kGy)	$W_p$ (em peso)	Expoente crítico ( $t$ )	$r$
0	1,66	1,85	0,87
30	1,66	1,53	0,90
60	1,66	2,00	0,94
100	1,66	2,04	0,98

Depois da irradiação os compósitos de PMMA/grafite pó, os valores dos expoentes críticos ( $t$ ) ficam dentro do intervalo de 1,5 a 2,0. Apesar da diminuição do expoente crítico ( $t$ ), em 30 kGy, não houve significativa alteração na condutividade elétrica dos compósitos (Figuras 31 e 34). Sendo assim, sugere-se

que a radiação gama não altera o número de contatos dentro da matriz polimérica.

A Tabela 5 apresenta os valores do limiar de percolação ( $W_p$ ), expoente crítico e coeficiente de correlação ( $r$ ) para os compósitos de PMMA / nanofolha com concentração de: 0,15; 0,25; 0,5; 1,5; 2; 3; 4; 5 e 6% em peso.

**Tabela 5.** Limiar de percolação, expoente crítico e coeficiente de correlação ( $r$ ) para os compósitos de PMMA / nanofolha com concentração de 0,15 a 6,00%.

DOSE (kGy)	$W_p$ (em peso)	Expoente crítico (t)	r
0	0,22	2,50	0,90
30	0,22	2,30	0,92
60	0,22	1,30	0,90
100	0,22	1,20	0,98

Para o grafite nanofolha, foram encontrados valores de  $t$  acima de 2,0 (Tabela 5 e Figura 35), o que está de acordo com a literatura devido a fenômenos de múltipla percolação (LEVON, et al., 1993). Por outro lado, foi observada uma diminuição do expoente crítico ( $t$ ) quando os compósitos irradiados apresentaram doses de radiação gama superiores a 30 kGy. Sugere-se, então, que a interação da radiação gama os compósitos pode causar cisão na cadeia principal do polímero, e conseqüentemente, diminuição no número de contatos, entre as partículas dentro da matriz. Entretanto, tal diminuição não é suficientemente alta a ponto de causar diminuição significativa da condutividade elétrica.

De acordo com Neto (1991), do ponto de vista experimental, os coeficientes de correlação linear ( $r$ ) (Tabelas 4 e 5) constituem-se bons valores tanto para os compósitos de PMMA / grafite pó e PMMA / grafite nanofolha.

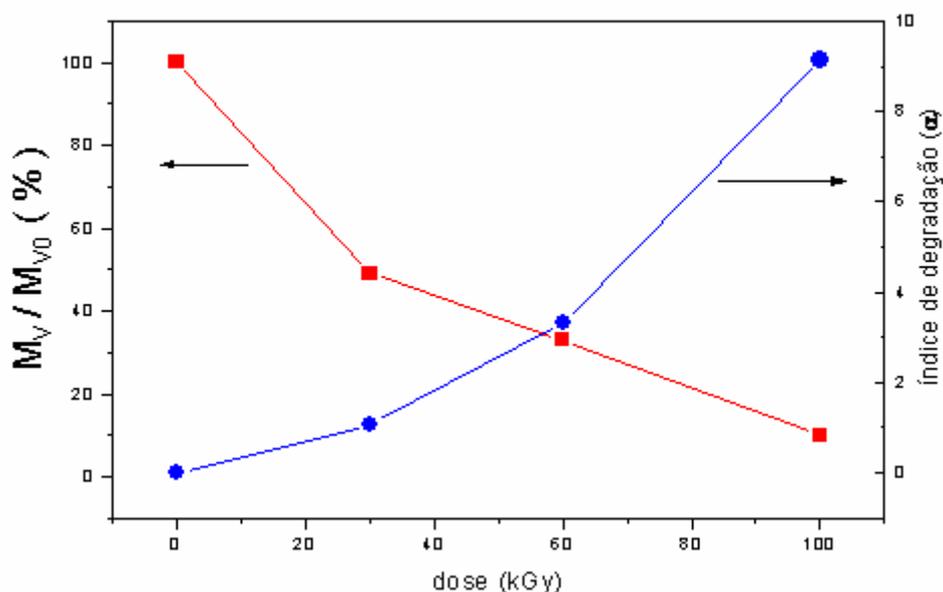
#### 4.7 Massa molar viscosimétrica ( $M_v$ ) e Índice de degradação ( $\alpha$ )

A medida da massa molar viscosimétrica ( $M_v$ ) do PMMA presente no compósito, é importante para acompanhar as alterações que possam estar acontecendo, durante o processo de irradiação dos compósitos. As Tabelas 7 e 8 (Apêndice D) mostram as viscosidades relativas, específicas e reduzidas dos compósitos PMMA / grafite nanofolhas a 0,25%, nas concentrações de 0,19 g/dL e 0,72 g/dL.

Na dose de 60 kGy, a massa molar inicial ( $3,0 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ) sofre uma redução de 35% atingindo o valor de  $1,0 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ . Mesmo com esta redução de massa molar, para  $1,0 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ , esta massa molar ainda é equivalente a massa do PMMA sintetizado comercialmente. Isto indica que o PMMA, sintetizado para os compósitos, possui a qualidade adequada (alta massa molar) para exposições à radiação gama até a dose de 100 kGy, pois mesmo degradando ainda apresentam massas molares ao nível do PMMA comercial.

Todos os dados dos tempos de efluxo e das viscosidades relativa, específica e reduzida estão no Apêndice D.

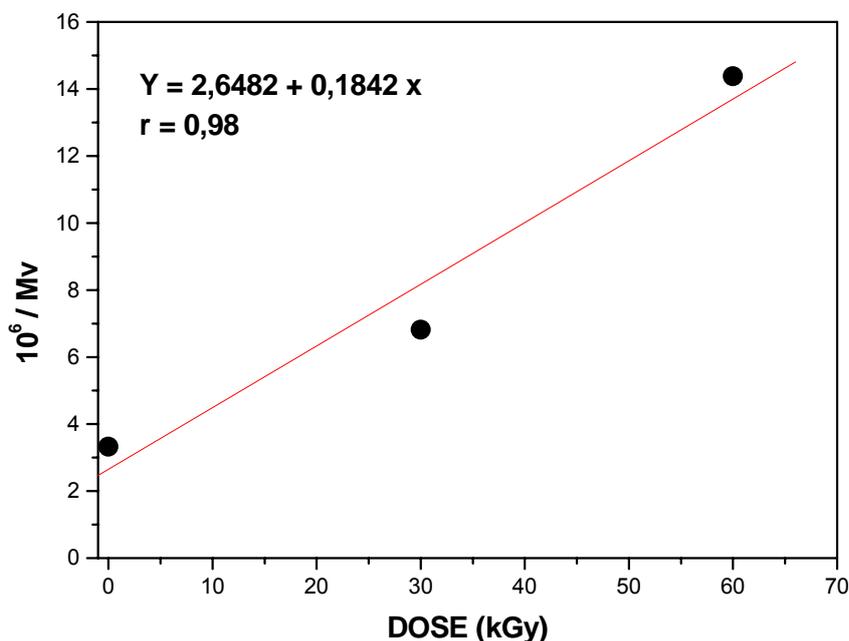
A Figura 36 mostra o comportamento da perda de massa molar viscosimétrica média ( $M_v/M_{v_0}$ ) e o índice de degradação do PMMA/grafite nanofolha 0,25% m/m com a dose de irradiação. Observa-se através do gráfico que com aumento da dose, há diminuição da massa molar viscosimétrica e paralelamente aumento no índice de degradação, no entanto até 60 kGy, os valores de massa molar obtidos estão dentro de um valor usualmente utilizado para fins comerciais ( $1,0 \cdot 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ).



**Figura 36.** Perda de massa molar viscosimétrica ( $M_v/M_{v0}$ ) e o índice de degradação do PMMA/grafite nanofolha 0,25% m/m, em função da dose de irradiação gama.

#### 4.8 Grau de degradação (G)

A Figura 37 representa as variações do recíproco da massa molar viscosimétrica do PMMA retirado do compósito PMMA / grafite nanofolha-0,25% em função da dose. Utilizando-se a equivalência da equação calculada pelo ajuste linear obtido na reta, Figura 38, tabela 9 apêndice D, com a equação 7, se calcula o valor G ( $G = 0,1842 / 0,0566$ ). Para o PMMA retirado do compósito PMMA / grafite nanofolha-0,25% o valor G foi de 3,2 cisões / 100 eV. Observa-se que este valor está acima dos valores relatados na literatura, para PMMA comercial. No entanto esse resultado era esperado, tendo em vista o fato de que o PMMA analisado não apresenta aditivos comerciais de processamento. A literatura apresenta alguns valores G, calculados para PMMA comercial, irradiados com raios gama, a 25°C e no ar. Os valores G e as diversas formas de apresentação das amostras, segundo Lima (2002), Araújo (1995) e Charlesby (1960), foram de 2,6 (filme), 1,80 (corpo de prova) e 1,60 (pó), respectivamente.



**Figura 37.** Recíproco da massa molar viscosimétrica e dose (0-60 kGy), para compósito de PMMA / grafite nanofolha a 0,25%.

A comparação de valores G, de um determinado polímero, deve ser feita considerando os seguintes fatores: forma de apresentação da amostra, condições de irradiação, tipo de radiação e composição do sistema (polímero e aditivos).

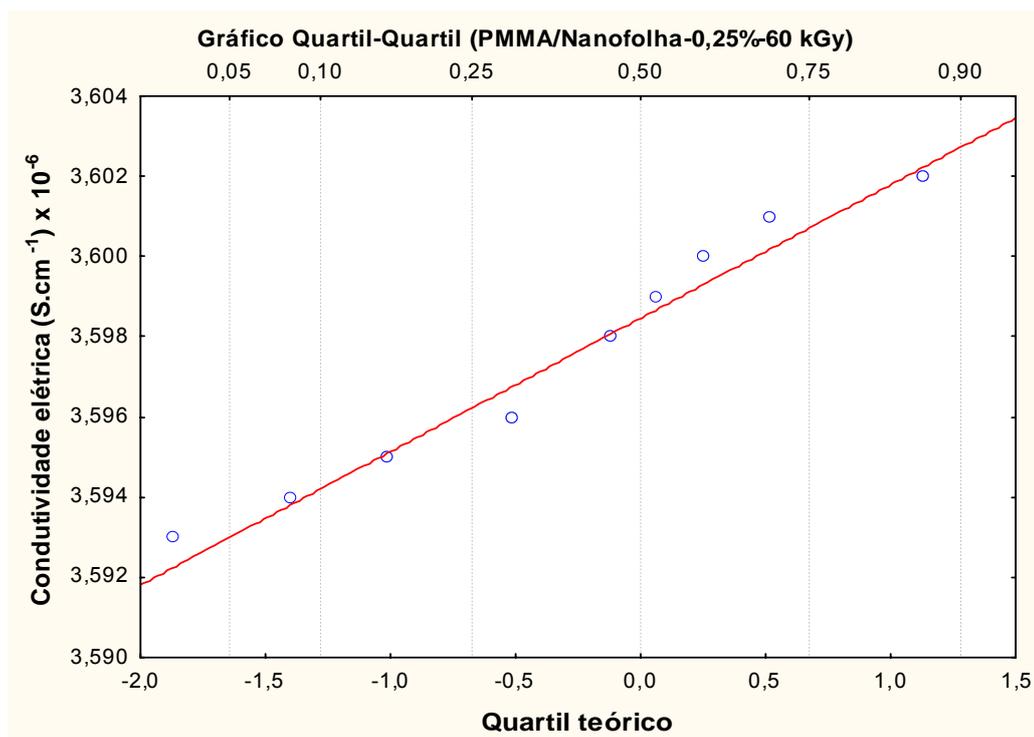
O PMMA utilizado na preparação dos compósitos de grafite nanofolhas foi sintetizado juntamente com a carga (grafite) e não recebeu nenhum tipo de aditivo de processamento. Por isso, era de se esperar que o G atingisse valores maiores que os citados na literatura.

#### 4.9 Considerações estatísticas

De acordo com Efron (1987), quando os dados provenientes do processo de percolação são homogêneos, eles possuem distribuição do tipo gaussiana (distribuição de probabilidade normal). Sendo assim, foram comparados os resultados de otimização dos valores de condutividade elétrica dos compósitos de nanofolha, do ponto de vista do tipo de distribuição de probabilidade aplicada.

Neste caso, utilizou-se a análise estatística gráfica. De acordo com Hesel e Hirsch (1995), na hipótese de os valores apresentarem uma distribuição de probabilidade normal, os pontos estarão alinhados em uma reta. Quanto mais afastados da reta, menos adequada é a distribuição proposta (teste de normalidade gráfica). Neste tipo de gráfico, é possível também detectar eventuais pontos anômalos (“outliers”).

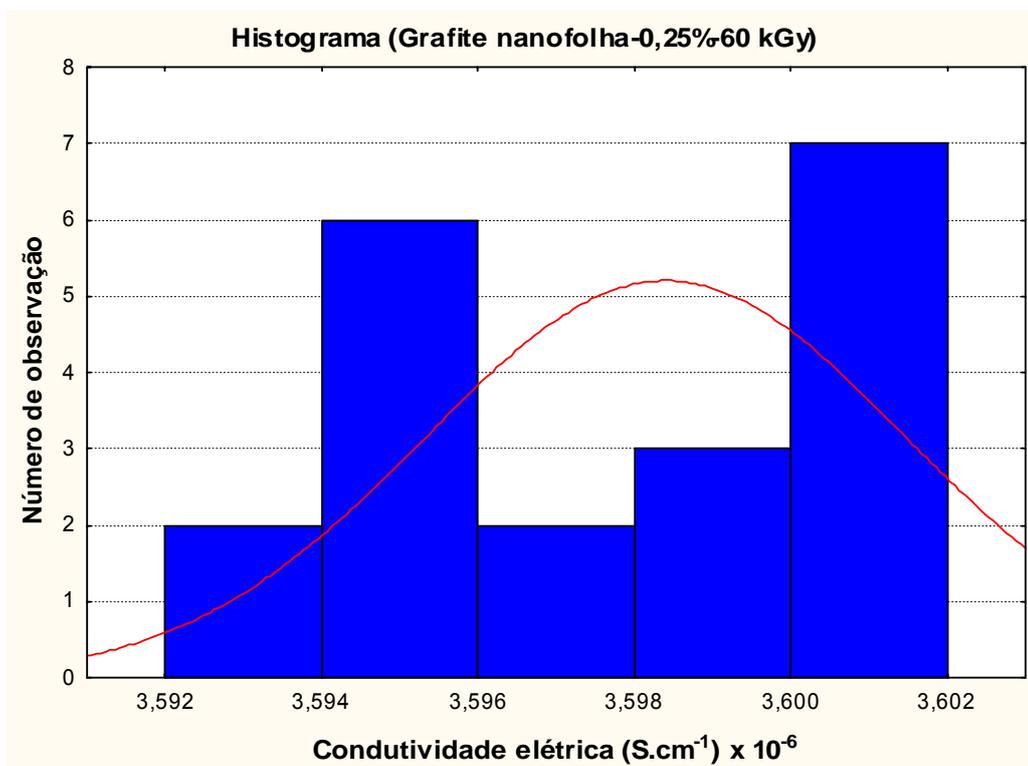
A Figura 38 mostra o teste de normalidade gráfica da distribuição dos dados de condutividade elétrica para os compósitos de PMMA/grafite nanofolha (0,25%), irradiado a 60 kGy. Foram realizadas 20 leituras de resistência elétrica, as quais foram convertidas para condutividade elétrica. As resistências de valores iguais aparecem sobrepostas no gráfico, por isso o número de pontos (no gráfico) é menor (9 pontos).



**Figura 38.** Gráfico quartil-quartil da condutividade elétrica para o compósito de PMMA / grafite nanofolha (0,25%) irradiado à 60 kGy.

A Figura 39 representa a distribuição dos dados da condutividade elétrica para os compósitos de PMMA / grafite nanofolha (0,25%, 60 kGy). Era de se esperar que os valores tendessem a uma gaussiana (HESEL e HIRSCH, 1995; MURTEIRA, 1990), porém a utilização de poucos dados não favoreceu à

representação do comportamento da distribuição de probabilidade normal, comprovada na Figura 39. Com a utilização de mais leituras experimentais a tendência é que os resultados sejam mais semelhantes a uma gaussiana, reafirmando a homogeneidade da condutividade no filme.



**Figura 39.** Distribuição dos dados da condutividade elétrica para os compósitos de PMMA / grafite nanofolha (0,25%, 60 kGy).

## 5 CONCLUSÕES

O método de preparação de grafite utilizando microondas, intercalação química e ultrassom, foi eficiente para obtenção de nanofolhas de grafite. A dimensão nanométrica das nanofolhas foi caracterizada por Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As dimensões das nanofolhas de grafite favorecem as interações dentro da matriz polimérica (PMMA), resultando em uma melhor homogeneidade do sistema. A baixa densidade e área superficial elevada propiciam o uso de uma menor concentração de grafite nanofolha com maior eficiência na condução elétrica do compósito.

Análises de FT-IR das diversas formas de grafite e dos compósitos revelaram que durante as etapas do processo de intercalação química ocorre a introdução do grupo hidroxila (OH), sendo este fundamental para melhorar as interações entre a carga de grafite e o PMMA.

Análise de RMN ( $^1\text{H}$ ) possibilitou a caracterização do PMMA e determinação de sua estereoregularidade (sindiotaticidade em torno de 55%; 32% heterotático e 13% isotático).

Análise viscosimétrica possibilitou determinar as massas molares do PMMA. A partir da comparação dos resultados das amostras não irradiadas e irradiadas, concluiu-se que a diminuição da massa molar durante o processo de irradiação pouco influenciou na condutividade elétrica do compósito.

Os filmes de PMMA/grafite pó não irradiados e irradiados (30, 60 e 100kGy) atingiram o limiar de percolação na concentração de grafite em torno de 1,66% (em peso), com expoente crítico ( $t$ ) variando de 1,5 a 2,0. Para os filmes de PMMA/grafite nanofolha, não irradiados e irradiados nas mesmas doses, o limiar de percolação foi atingido quando na concentração de grafite de 0,22% (em peso), com  $t$  variando de 1,2 a 2,5. A concentração de grafite para percolação no PMMA/grafite nanofolhas foi 87% menor que o PMMA/grafite pó,

O expoente crítico ( $t$ ) para os filmes de PMMA/grafite nanofolha, não irradiados e irradiados com 30 kGy, atingiram valores acima de 2,0, devido à ocorrência de fenômenos de múltipla percolação. Para as doses de 60 e 100kGy, há uma diminuição de  $t$  (1,2 e 1,3) sem alteração nos valores da condutividade

elétrica. Sugere-se que os compósitos obtidos encontram aplicação como material antiestático, que utiliza materiais compósitos com condutividade elétrica na ordem de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> e, para blindagem de radiação eletromagnética, materiais com condutividade elétrica de  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$  S.cm<sup>-1</sup>, uma vez que a condutividade elétrica desses compósitos encontra-se nessa faixa de aplicação.

Os compósitos de PMMA/grafite nanofolha, com concentração de 0,25% em peso, que apresentam condutividade elétrica na ordem de  $10^{-9}$  S.cm<sup>-1</sup>, quando irradiados com doses de 30, 60 e 100 kGy, alteram sua condutividade elétrica para valores da ordem de  $10^{-8}$ ,  $10^{-6}$  e  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>, respectivamente. No entanto, quando se utiliza uma concentração de grafite nanofolha de 0,5% em peso, o efeito da radiação gama já não se torna significativo, ou seja, essa concentração já é suficientemente alta para induzir a percolação elétrica, no compósito. Sugerindo que, dependendo da aplicação e propriedades, apenas a incorporação de 0,5% de nanofolhas de grafite em uma matriz de PMMA é suficiente para formar nanocompósitos semicondutores.

## **6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

- Misturar as nanofolhas de grafite a novos polímeros.
- Aumentar as doses de radiação gama e relacionar com a condutividade elétrica.
- Testar as propriedades mecânicas dos compósitos antes e depois da irradiação gama.
- Acrescentar aditivos radioprotetores aos compósitos durante o seu processamento e avaliar o grau de proteção.

## REFERÊNCIAS

AQUINO, K. A. Estabilização Radiolítica do Polimetacrilato de metila usando aditivos comerciais. 2000. 68f. **Dissertação** (Mestrado em Energia Nuclear)-Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2000.

ARAÚJO, V. H. Effects of gamma-irradiation on some properties of durolon polycarbonate, **Radiation Physics and Chemistry**, v. 53, p. 79-84, 1998.

ARAÚJO, V. H. **Efeitos da radiação gama no Poli(metacrilato de metila)**. 1995. 67f Dissertação (Mestrado em Energia Nuclear)-Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1995.

BARNES, JD., DENNEY, RC., THOMAS, MJK, **Análise química quantitativa**. São Paulo: Ed. LTC., p. 466-467, 1992.

BANERJEE, P.; MANDAL, B. M. Conducting polyaniline nanoparticle blends with extremely low percolation thresholds, **Macromolecules**, v.28, p.3940-3943, 1995.

BLYTHE, A. R., **Electrical properties of polymers**. New York: Cambridge University Press, p.122-129, 1979.

BOURD, S.E.; VISWANATHAN, T. Graphite/Polyaniline (GP) composites: Synthesis and characterization, **Carbon**, v.43, p. 2983–2988, 2005.

BRADY, J.E.; HUMISTON, G. E, Química geral. Rio de Janeiro-RJ: Ed. LTC., p.332-334, 1986.

CANEVAROLO, S. V., **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Ed. Artliber, 2002. p.180.

CEMBER, H. **Introduction to Health Physics**. New York: Pergamon, p.61-62, 1987.

CHAPIRO, A. **Radiation Chemistry of Polymeric Systems**. New York: John Wiley & Sons, cap.1,4 e 8 , 1962.

CHARLESBY, A. **Atomic radiation and polymers**. New York: Pergamon Press, cap. 1, 2, 3 e 30, 1960.

CHEN, G.; WENG, W.; WU, D.; WU, C. PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties, **European Polymer Journal**, v.39, p.2329-2335, 2003 a.

CHEN, G.; WENG, W.; WU, D.; WU, C. Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite, **Polymer**, v.44, p.1781-1784, 2003b.

CHEN, G.; WENG, W.; WU, D.; WU, C. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites, **Carbon**, v.41, p.579-625, 2002.

CHEN, G.; WENG, W.; WU, D.; WU, C. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique, **Carbon**, v.42, p.753-759, 2004.

CHUAN, X.; CHEN, D.; ZHOU, X. Intercalation of  $\text{CuCl}_2$  into expanded graphite, **Carbon**, v.35, p.311-313, 1996.

DU, X.S.; XIAO, M.; MENG, Y.Z. Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites, **European polymer journal**, v.40, p.1489-1493, 2004.

EFROS, A., **Física y Geometría del Desorden**, Ed. MIR Moscou, n. 59, p.7-10, 170, 1987.

EZQUERRA, T. A.; KULESCZA, M.; BALTA-CALLEJA, F. J. Electrical Transport in Polyethylene-Graphite Composite Material, **Synthetic Metals**, v.41-43 p.915-920, 1991.

FAEZ, R.; REIS, C.; SCANDIUCCI, P.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M. Polímeros Condutores, **Química Nova na Escola**, n.11, p.13-18, 2000.

FILHO, A. G. S, FAGAN, S. B, Funcionalização de nanotubos de carbono, **Química nova**, v.30, n.06 , p. 1-9, 2007.

GLEGG, D. W. ; COLLYER, A. A., **Irradiation Effects on Polymer**. London and New York: Ed. Elsevier Applied Science, cap. 2,3 e 19, 1991.

GUILLET, J. **Polymers photophysis and photo chemistry**. New York, Cambridge University Press, 1987.

HESEL, D. R.; HIRSCH, R. M. **Statiscal methods in water resources**. Amsterdam: Elsevier Science, 529 p, 1995.

HULMAN, M; SKÁKALOVÁ, V.; ROTH, S.; KUZMANY, H. Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes and graphite irradiated by gamma rays. **Journal of Applied Physics**. v. 98, n. 024311, 5 p. 2005.

LEYVA, E.; BARRA, O.; SOARES, G. **Obtenção in situ de misturas condutoras da eletricidade a base de polianilina**, Instituto de macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, p.01- 06, 2003.

LEVON, K.; MARGOLINA, A.; PATASHINSKY, A. Z. Multiple percolation in conducting polymer blends, **Macromolecules**, v.26, p.4061-4063, 1993.

LIMA, A. P. C. **Novas Rotas de Preparação de Filmes de Polianilina e Caracterização Dosimétrica para Radiação Gama em altas Doses** . 2003. 103f. Tese (Doutorado em Energia Nuclear)-Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

LIMA, A. P. C. **Efeitos da radiação gama nas propriedades elétricas da polianilina**. 1999. 83 p. (Dissertação de Mestrado) Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco.

LIMA, I. S. **Estabilização Radiolítica do Poli(metacrilato de Metila) em mistura físicas com Poliestireno**. 2002. 86f. Tese (Doutorado em Energia Nuclear)- Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.

MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher, 111p, 1988a.

MANO, E. B. **Polímeros como material de engenharia**. São Paulo: Edgard Blücher, cap.2, 3 e 5, 1988b.

MAKIMOTO, T. Stereoregulating behaviour of organoalkali and organoalkaline earth compounds in polymerization of methyl methacrylate, *Die Makromolekulari*, v. 90, p12-25, 1966.

MELO. C. P. Polímeros Condutores. **Ciência Hoje**, v.06, n.36, p.39-47, out., 1987.

MEYER, P. L. **Probabilidade: aplicações à estatística** 2. ed., Rio de Janeiro: LTC, p 426, 1983.

MURTEIRA, B. J. F. **Probabilidades e estatística**. Lisboa: McGraw-Hill, 2 ed. 1990.

NASR, G.M.; OSMAN, H.M.; ABU-ABDEEN, M.; ABOUD, A. I.; On the percolative behavior of carbon black-rubber interlinked systems, **Polymer Testing**, v.18, p.483-493, 1999.

NETO, P.L. **Estatística**. São Paulo: Edgard blucher LTDA, 11 ed. p.186, 1991.

NETO, B. B.; PIMENTEL, M. F. Calibração: Uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**, v.13, n.3, p.268-277, 1996.

NOLIN, P. Critical Exponents of Planar Gradient Percolation. In: XIV MATH, v.2. **Impress**. PR, 2006, 32p.

ODIAN, G. **Principle of polymerization**. 3. ed. New York: John Wiley e Sons, cap. 3 e 8, 1991.

PINTO, G.; LÓPEZ-GONZALEZ, C.; JIMÉNEZ-MARTÍN, A. Polymer Composites by compression Molding of a Mixture of Carbon Black and Nylon 6 Powder, **Polymer Composites**, v.20, n.6, p.804-808, 1999.

QINGBO, Z.; LIYING, Z.; YUZHEN, S. Radiation Study on Polymer–Matrix Composite Materials, **Radiat. Phys. Chem.**, v.42, n.1-3, p.73-75, 1993.

ROCHA-FILHO, R. C. Nobel 2000 – Polímeros Condutores: Descoberta e Aplicações. **Química Nova na Escola**, n.12, p.11-14, 2000.

SANTOS, A. B.; ARAUJO, E. S.; PACHECO, A. P. L.; ARAUJO, P. L. Electrical percolation induced by  $\gamma$ -irradiation in PMMA/graphite nanosheets composite films. In: World Polymer Congress MACRO 2006, 41<sup>st</sup> International Symposium on macromolecules, 2006, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. **Anais**. Rio de Janeiro: 2006, p. 53.

SANTOS, M. A.; MATOSSO, L. H. C.; DEFÁCIO, R.; AVLYANOV, J. Compósitos de borracha natural com compostos condutivos à base de negro de fumo e polímero condutor. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 11, n.3, p. 126-134, 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compound**, 3. ed. New York : John Wiley Sons, cap. 3-5, 1979.

SOARES, B. G.; GAMBOA, K. M. N.; FERREIRA, A. J. B.; UETI, E.; CAMARGO, S. S. Effect of the mold temperature on the electrical properties of carbon-black-loaded Polystyrene/SB block copolymer blends, **J. Appl. Polym. Sci.**, v.69, p.825-833, 1998.

STEVENS, M. P. **Polymer chemistry an introducion**, New York: Oxford University Press, cap. 1, 3, 4-6,1999.

TAYIOR & FRANCIS. **Introduction to Percolation Theory**. USA: Library of Congress, cap. 1 ,1985.

EL-BARBARY, A. A.; TELLING, R. H.; EWELS, C. P.; HEGGIE, M. I.; BRIDDON, P. R. Structure and energetics of the vacancy in graphite. **Physical Review B**. v. 68, n. 144107, 7p, 2003.

TRYBA, B.; MORAWSKI, A. W.; INAGAKI, M. Preparation of Exfoliated Graphite by Microwave Irradiation, **Carbon**, v.43, n.2397-2429, p.2417–2419, 2005.

VIEIRA, F.; CISNEIROS, I.; ROSA,N.G.; TRINDADE, G.M.Influence of the natural flake graphite particle size on the textural characteristic of exfoliated graphite used for heavy oil sorption, **Carbon**, v.44, p.2587-2592, 2006.

XIAO, P.; XIAO, M.; GONG, K. Preparation of exfoliated graphite/polystyrene composite by polymerization-filling technique. **Polymer**, v.42, p.4813-4816, 2001.

WANJI, S.; SHIZHU, W.; NAIZHEN, C.; LU, Z.; WEI, Z.; YINGJIE, L.; JIALIN, G. Expanded Graphite – A New Kind of Biomedical Material. **Carbon**, v.37, p.356-358, 1999.

WANG, Y.; RUBNER, M.F. Electrically conductive Semiinterpenetrating Polymer Networks of Poly(3-octylthiophene), **Macromolecules**, v 25, p.3284-3290, 1992.

WHITE, A. J.; FILISKO, F. E. Tacticity determination of poly(methyl methacrylate) (PMMA) by high – resolution NMR, Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, v 20, p. 525-529, 1982.;

ZHENG, W.; WONG, S.; SUE, H. Tranport behavior of PMMA/expanded graphite nanocomposites. **Polymer**, v 73, p. 6767-6773, 2002.

## APÊNDICE A: Aspectos gerais sobre polímeros condutores

### Polímeros Condutores

Existe, atualmente, uma quantidade muito grande de polímeros naturais e sintéticos. O grande desenvolvimento de polímeros sintéticos teve início no século XX. Na realidade, um dos fatores que favoreceu o desenvolvimento de polímeros sintéticos foi a II Guerra Mundial. A partir daí, os conceitos de polímeros começaram a ser estudados.

A idéia de associar as propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros ocorreu em 1950, pela incorporação de cargas condutoras (negro de fumo, fibras metálicas ou fibras de carbono) aos polímeros, produzindo os chamados polímeros condutores extrínsecos (carga condutora é adicionada ao polímero). Recentemente, outras classes de polímeros condutores intrínsecos vêm sendo estudadas, e suas propriedades específicas têm dado grande contribuição para uso em diversas aplicações. Estes polímeros conduzem corrente elétrica sem necessitar da incorporação de cargas condutoras.

A descoberta dos polímeros condutores intrínsecos (PIC) teve início acidentalmente no laboratório Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976. A tentativa de sintetizar o poliacetileno coube a um estudante de Shirakawa, que produziu um lustroso filme prateado, parecido com folhas de alumínio. O estudante revendo sua metodologia, observou que havia colocado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária resultando no filme condutor (ROCHA-FILHO, 2000).

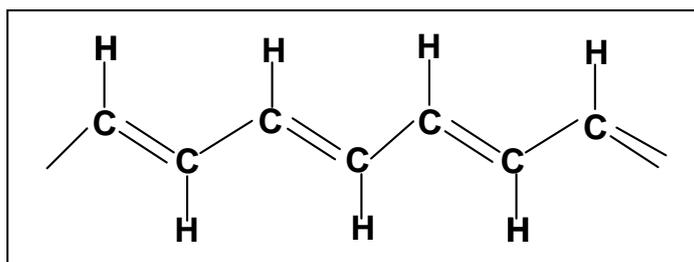
Em 1977, Shirakawa, trabalhando com MacDiarmid e colaboradores na Universidade de Pensilvânia (EUA), verificou que após a dopagem do poliacetileno com iodo havia um sensível aumento na condutividade elétrica deste polímero (FAEZ et al., 2000).

Algumas observações em relação aos polímeros condutores podem ser feitas:

1. Deslocalização das ligações pi ( $\pi$ ) conjugadas estendidas na cadeia principal;

2. Aceitadores de elétrons [ $\text{AsF}_5$  (pentafluoreto de arsênio) e halogênios] e doadores de elétrons (metais alcalinos). A condutividade varia de acordo com a concentração do dopante;
3. O dopante também pode rearranjar duplas ligações de polímeros não conjugados tornando-o um modo conjugado condutor;
4. A condutividade pode ser influenciada por fatores configuracionais e conformacionais;
5. A cristalinidade na direção do alinhamento molecular promove um significativo aumento da condutividade.

Uma propriedade importante de um polímero condutor é a presença de ligações duplas conjugadas ao longo da cadeia polimérica. Na conjugação (Figura 40), as ligações entre os átomos de carbono são, alternadamente, simples e duplas.



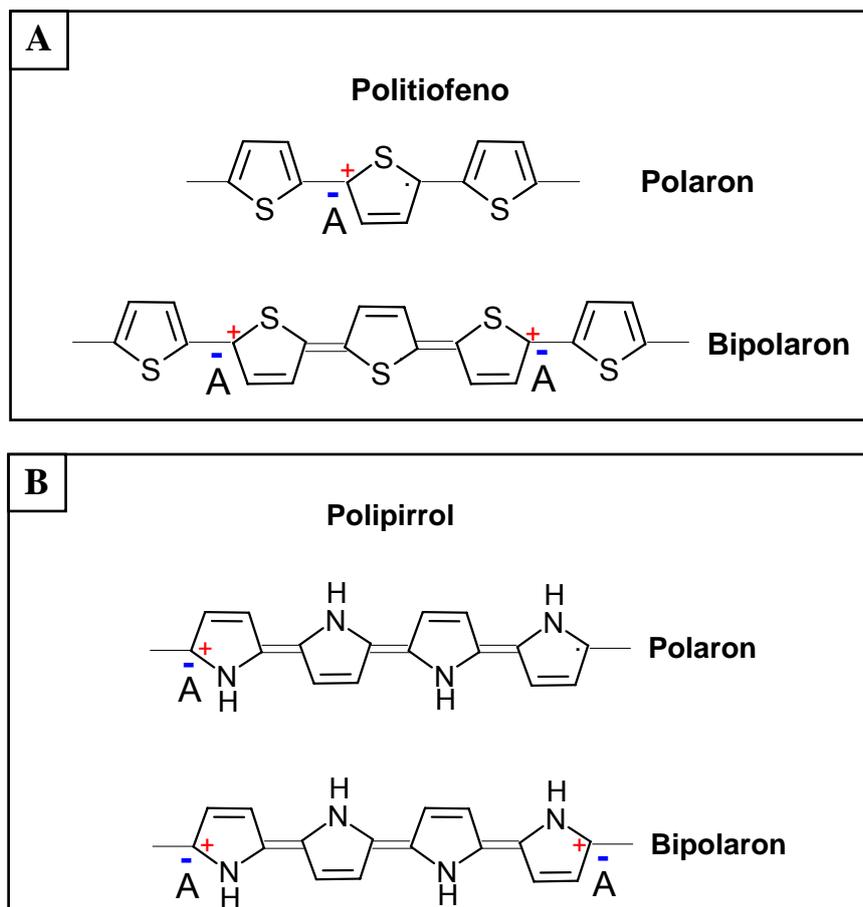
**Figura 40.** Estrutura do trans-poliacetileno evidenciando suas ligações simples e duplas.

Não basta que o polímero tenha ligações duplas conjugadas, para que ele se torne condutor elétrico. A neutralidade estrutural polimérica tem que ser perturbada, tanto por meio de remoção de elétrons (oxidação) como pela inserção de elétrons (redução). Este processo é conhecido como dopagem.

A presença dos dopantes no polímero condutor tem a função de balancear a carga resultante da remoção ou adição de elétrons na cadeia polimérica. Esse processo de dopagem é diferenciado nos semicondutores inorgânicos, onde a dopagem é a adição de certos elementos ao nível de impurezas. A formação de defeitos na estrutura do semicondutor, pelo dopante, gera o aparecimento de novos níveis de energia proporcionando o aumento da condutividade elétrica destes materiais (LIMA, 1999; MELO, 1987).

Nos semicondutores inorgânicos os dopantes são adicionados na ordem de ppm, enquanto nos polímeros orgânicos condutores eles representam cerca de 10 a 50% em peso da composição do material.

A Figura 41 representa os defeitos denominados de polaron e bipolaron, para o politiofeno e o polipirrol dopado.



**Figura 41:** Estruturas químicas dos polarons e bipolarons formados pela dopagem do: **A)** politiofeno; **B)** polipirrol

Os principais dopantes oxidantes são o  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{IF}_5$ , e os redutores são o  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .

Em geral a condutividade ( $\sigma$ ) é expressa em unidades de Siemens (S) por centímetro (cm) e os materiais são classificados em isolantes ( $\sigma < 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ ), semicondutores ( $\sigma < 10^{-7} < 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ ) e condutores ( $\sigma > 10^2 \text{ S.cm}^{-1}$ ) (STEVENS, 1999).

Na tabela a seguir estão representadas as condutividades de polímeros desdopados e dopados.

**Tabela 6** : Condutividade de alguns polímeros desdopados e dopados.

Material	Condutividade (S.cm <sup>-1</sup> )	Condutividade (S.cm <sup>-1</sup> )
	desdopado	dopado
Poliétileno	10 <sup>-20</sup>	10 <sup>-6</sup>
Poliacetileno	10 <sup>-13</sup>	10 <sup>-6</sup>
Polifenilacetileno	1,3. 10 <sup>-18</sup>	4,5. 10 <sup>-9</sup>

**APÊNDICE B: Tabelas de condutividades elétricas e percentuais de grafite pó e nanofolhas, para compósitos (PMMA/ grafite) não irradiados e irradiados.**

**TABELA DE CONDUTIVIDADE X PERCENTUAL DE GRAFITE PÓ**  
0,0 kGy

CONDUTIVIDADE( $\sigma$ )	LOG ( $\sigma$ )	W	Wp	log(W-Wp)
1,48E-15	-1,48E+01	0,15	1,66	-----
1,96E-15	-1,47E+01	0,25	1,66	-----
2,75E-15	-1,46E+01	0,50	1,66	-----
<b>2,18E-15</b>	<b>-1,47E+01</b>	<b>1,50</b>	<b>1,66</b>	-----
<b>3,73E-05</b>	<b>-4,43E+00</b>	<b>2,00</b>	<b>1,66</b>	<b>-0,47</b>
1,64E-05	-4,79E+00	3,00	1,66	0,13
1,59E-04	-3,80E+00	4,00	1,66	0,37
3,38E-04	-3,47E+00	5,00	1,66	0,52
5,57E-03	-2,25E+00	6,00	1,66	0,64
7,20E-03	-2,14E+00	8,00	1,66	0,80

**TABELA DE CONDUTIVIDADE X PERCENTUAL DE GRAFITE PÓ**  
30 kGy

CONDUTIVIDADE( $\sigma$ )	LOG ( $\sigma$ )	W	Wp	log(W-Wp)
3,29E-15	-1,45E+01	0,15	1,66	-----
1,36E-15	-1,49E+01	0,25	1,66	-----
2,61E-15	-1,46E+01	0,50	1,66	-----
<b>2,18E-15</b>	<b>-1,47E+01</b>	<b>1,50</b>	<b>1,66</b>	-----
<b>1,19E-04</b>	<b>-3,92E+00</b>	<b>2,00</b>	<b>1,66</b>	<b>-0,47</b>
2,22E-04	-3,65E+00	3,00	1,66	0,13
3,39E-04	-3,47E+00	4,00	1,66	0,37
1,48E-03	-2,83E+00	5,00	1,66	0,52
5,79E-03	-2,24E+00	6,00	1,66	0,64
6,44E-03	-2,19E+00	8,00	1,66	0,80

**TABELA DE CONDUTIVIDADE X PERCENTUAL DE GRAFITE PÓ**  
60 kGy

CONDUTIVIDADE( $\sigma$ )	LOG ( $\sigma$ )	W	Wp	log(W-Wp)
3,76E-15	-1,44E+01	0,15	1,66	-----
1,41E-15	-1,49E+01	0,25	1,66	-----
6,18E-15	-1,42E+01	0,50	1,66	-----
<b>1,47E-15</b>	<b>-1,48E+01</b>	<b>1,50</b>	<b>1,66</b>	-----
<b>5,77E-05</b>	<b>-4,24E+00</b>	<b>2,00</b>	<b>1,66</b>	<b>-0,47</b>
8,79E-05	-4,06E+00	3,00	1,66	0,13
9,00E-04	-3,05E+00	4,00	1,66	0,37
1,19E-03	-2,92E+00	5,00	1,66	0,52
5,59E-03	-2,25E+00	6,00	1,66	0,64
1,17E-02	-1,93E+00	8,00	1,66	0,80

TABELA DE CONDUTIVIDADE X PERCENTUAL DE GRAFITE  
PÓ  
100 kGy

CONDUTIVIDADE( $\sigma$ )	LOG ( $\sigma$ )	W	Wp	log(W-Wp)
3,22E-15	-1,45E+01	0,15	1,66	-----
1,96E-15	-1,47E+01	0,25	1,66	-----
2,21E-15	-1,47E+01	0,50	1,66	-----
<b>2,25E-15</b>	<b>-1,46E+01</b>	<b>1,50</b>	<b>1,66</b>	-----
<b>4,13E-05</b>	<b>-4,38E+00</b>	<b>2,00</b>	<b>1,66</b>	<b>-0,47</b>
1,30E-05	-4,89E+00	3,00	1,66	0,13
8,54E-04	-3,07E+00	4,00	1,66	0,37
1,28E-04	-3,89E+00	5,00	1,66	0,52
8,44E-03	-2,07E+00	6,00	1,66	0,64
9,33E-03	-2,03E+00	8,00	1,66	0,80

TABELA DE CONDUTIVIDADE X PERCENTUAL DE  
GRAFITE NANOFOLHA  
0 KGy

CONDUTIVIDADE( $\sigma$ )	LOG ( $\sigma$ )	W	Wp	log(W-Wp)
<b>1,48E-15</b>	<b>-1,48E+01</b>	<b>0,15</b>	<b>0,22</b>	-----
<b>7,90E-09</b>	<b>-8,10E+00</b>	<b>0,25</b>	<b>0,22</b>	<b>-1,52</b>
2,25E-03	-2,65E+00	0,50	0,22	-0,55
2,96E-03	-2,53E+00	1,50	0,22	0,11
3,15E-03	-2,50E+00	2,00	0,22	0,25
4,62E-03	-2,34E+00	3,00	0,22	0,44
8,01E-03	-2,10E+00	4,00	0,22	0,58
8,64E-03	-2,06E+00	5,00	0,22	0,68
8,93E-03	-2,05E+00	6,00	0,22	0,76

TABELA DE CONDUTIVIDADE X PERCENTUAL DE  
GRAFITE NANOFOLHA  
30 KGy

CONDUTIVIDADE( $\sigma$ )	LOG ( $\sigma$ )	W	Wp	log(W-Wp)
<b>1,38E-15</b>	<b>-1,49E+01</b>	<b>0,15</b>	<b>0,22</b>	-----
<b>4,27E-08</b>	<b>-7,37E+00</b>	<b>0,25</b>	<b>0,22</b>	<b>-1,52</b>
1,36E-03	-2,87E+00	0,50	0,22	-0,55
1,38E-03	-2,86E+00	1,50	0,22	0,11
5,90E-03	-2,23E+00	2,00	0,22	0,25
7,87E-03	-2,10E+00	3,00	0,22	0,44
8,10E-03	-2,09E+00	4,00	0,22	0,58
8,85E-03	-2,05E+00	5,00	0,22	0,68
8,06E-03	-2,09E+00	6,00	0,22	0,76

TABELA DE CONDUTIVIDADE X PERCENTUAL DE  
GRAFITE **NANOFOLHA** **60 KGy**

CONDUTIVIDADE( $\sigma$ )	LOG ( $\sigma$ )	W	Wp	log(W-Wp)
<b>1,50E-15</b>	<b>-1,48E+01</b>	<b>0,15</b>	<b>0,22</b>	-----
<b>4,86E-06</b>	<b>-5,31E+00</b>	<b>0,25</b>	<b>0,22</b>	<b>-1,52</b>
3,48E-03	-2,46E+00	0,50	0,22	-0,55
1,85E-03	-2,73E+00	1,50	0,22	0,11
3,97E-03	-2,40E+00	2,00	0,22	0,25
4,98E-03	-2,30E+00	3,00	0,22	0,44
5,68E-03	-2,25E+00	4,00	0,22	0,58
9,35E-03	-2,03E+00	5,00	0,22	0,68
9,76E-03	-2,01E+00	6,00	0,22	0,76

TABELA DE CONDUTIVIDADE X PERCENTUAL DE  
GRAFITE **NANOFOLHA** **100 KGy**

CONDUTIVIDADE( $\sigma$ )	LOG ( $\sigma$ )	W	Wp	log(W-Wp)
<b>1,50E-15</b>	<b>-1,48E+01</b>	<b>0,15</b>	<b>0,22</b>	-----
<b>2,21E-05</b>	<b>-4,66E+00</b>	<b>0,25</b>	<b>0,22</b>	<b>-1,52</b>
1,11E-03	-2,95E+00	0,50	0,22	-0,55
2,93E-03	-2,53E+00	1,50	0,22	0,11
4,02E-03	-2,40E+00	2,00	0,22	0,25
5,12E-03	-2,29E+00	3,00	0,22	0,44
8,62E-03	-2,06E+00	4,00	0,22	0,58
8,84E-03	-2,05E+00	5,00	0,22	0,68
9,17E-03	-2,04E+00	6,00	0,22	0,76

## APÊNDICE C: Cálculos do t-student para os coeficientes de correlação dos Compósitos

### Cálculos do t-Student para os coeficientes de correlação dos compósitos

Nestes casos, utilizou-se a equação 08, ou seja, o valor de  $t_{\text{Experimental}}$  foi calculado por,  $t_{n-2} \alpha = r \sqrt{\frac{n-2}{1-r^2}}$  com nível de significância  $\alpha = 5\%$ .

#### (a) Compósito PMMA/grafite pó

##### (a.1) Dose de 0 kGy

$n = 5$  e  $r = 0,87$ , assim,

$$t_{5-2,5\%} = 0,87 \sqrt{\frac{5-2}{1-0,87^2}} = t_{3,5\%} = 0,87 \sqrt{\frac{3}{0,2431}} = 3,06. \text{ O valor crítico de } t_{3,5\%} \text{ foi de } 2,35,$$

portanto,  $t_{\text{Experimental}} > t_{\text{Crítico}}$ , ou seja  $H_0$  pode ser rejeitada. Deste modo, conclui-se que existe a correlação positiva.

##### (a.2) Dose de 30 kGy

$n = 6$  e  $r = 0,90$ , assim,

$$t_{6-2,5\%} = 0,90 \sqrt{\frac{6-2}{1-0,90^2}} = t_{4,5\%} = 0,90 \sqrt{\frac{4}{0,19}} = 4,13. \text{ O valor crítico de } t_{4,5\%} \text{ foi de } 2,13,$$

portanto,  $t_{\text{Experimental}} > t_{\text{Crítico}}$ , ou seja  $H_0$  pode ser rejeitada. Deste modo, conclui-se que existe a correlação positiva.

**(a.3) Dose de 60 kGy**

$n = 6$  e  $r = 0,90$ , assim,

$$t_{6-2,5\%} = 0,94 \sqrt{\frac{6-2}{1-0,94^2}} = t_{4,5\%} = 0,94 \sqrt{\frac{4}{0,12}} = 5,43. \text{ O valor crítico de } t_{4,5\%} \text{ foi de } 2,13,$$

portanto,  $t_{\text{Experimental}} > t_{\text{Crítico}}$ , ou seja  $H_0$  pode ser rejeitada. Deste modo, conclui-se que, existe a correlação positiva.

**(a.4) Dose de 100 kGy**

$n = 4$  e  $r = 0,98$ , assim,

$$t_{4-2,5\%} = 0,98 \sqrt{\frac{4-2}{1-0,98^2}} = t_{2,5\%} = 0,98 \sqrt{\frac{2}{0,0396}} = 6,96. \text{ O valor crítico de } t_{2,5\%} \text{ foi de } 2,92,$$

portanto,  $t_{\text{Experimental}} > t_{\text{Crítico}}$ , ou seja  $H_0$  pode ser rejeitada. Deste modo, conclui-se que, existe a correlação positiva.

**(b) Compósito PMMA/grafite nano G****(b.1) Dose de 0 kGy**

$n = 7$  e  $r = 0,90$ , assim,

$$t_{7-2,5\%} = 0,90 \sqrt{\frac{7-2}{1-0,90^2}} = t_{5,5\%} = 0,90 \sqrt{\frac{5}{0,19}} = 4,62. \text{ O valor crítico de } t_{5,5\%} \text{ foi de } 2,02,$$

portanto,  $t_{\text{Experimental}} > t_{\text{Crítico}}$ , ou seja  $H_0$  pode ser rejeitada. Deste modo, conclui-se que, existe a correlação positiva.

**(b.2) Dose de 30 kGy**

$n = 7$  e  $r = 0,92$ , assim,

$$t_{7-2,5\%} = 0,92 \sqrt{\frac{7-2}{1-0,92^2}} = t_{5,5\%} = 0,92 \sqrt{\frac{5}{0,1536}} = 5,25. \text{ O valor crítico de } t_{5,5\%} \text{ foi de } 2,02,$$

portanto,  $t_{\text{Experimental}} > t_{\text{Crítico}}$ , ou seja  $H_0$  pode ser rejeitada. Deste modo, conclui-se que, existe a correlação positiva.

**(b.3) Dose de 60 kGy**

$n = 7$  e  $r = 0,90$ , assim,

$$t_{7-2,5\%} = 0,90 \sqrt{\frac{7-2}{1-0,90^2}} = t_{5,5\%} = 0,90 \sqrt{\frac{5}{0,19}} = 4,62. \text{ O valor crítico de } t_{5,5\%} \text{ foi de } 2,02,$$

portanto,  $t_{\text{Experimental}} > t_{\text{Crítico}}$ , ou seja  $H_0$  pode ser rejeitada. Deste modo, conclui-se que, existe a correlação positiva.

**(b.4) Dose de 100 kGy**

$n = 7$  e  $r = 0,98$ , assim,

$$t_{7-2,5\%} = 0,98 \sqrt{\frac{7-2}{1-0,98^2}} = t_{5,5\%} = 0,98 \sqrt{\frac{5}{0,0396}} = 11,01. \text{ O valor crítico de } t_{5,5\%} \text{ foi de } 2,02,$$

portanto,  $t_{\text{Experimental}} > t_{\text{Crítico}}$ , ou seja  $H_0$  pode ser rejeitada. Deste modo, conclui-se que, existe a correlação positiva.

**APÊNDICE D: Dados experimentais das viscosidades dos compósitos de PMMA/grafite nanofolha (0,19 E 0,72 g/dL)**

**Tabela 7.** Dados experimentais dos tempos de efluxo, viscosidade relativa ( $\eta_r$ ), específica ( $\eta_{esp}$ ), e reduzida ( $\eta_{red}$ ) para o PMMA dos compósito de PMMA/grafite nanofolha 0,25% em concentração de 0,19g/dL.

Dose (kGy)	Tempo efluxo(s)	$\eta_r$	$\eta_{esp}$	$\eta_{red}$
0	57,75	1,127	0,194	0,666
30	54,72	1,070	0,070	0,367
60	53,70	1,050	0,0525	0,263
100	53,87	1,054	0,054	0,280

**Tabela 8.** Dados experimentais dos tempos de efluxo, viscosidade relativa ( $\eta_r$ ), específica ( $\eta_{esp}$ ), e reduzida ( $\eta_{red}$ ) para o PMMA dos compósitos de PMMA/grafite nanofolha 0,25% em concentração de 0,72g/dL.

Dose (kGy)	Tempo efluxo(s)	$\eta_r$	$\eta_{esp}$	$\eta_{red}$
0	82,48	1,613	0,614	0,852
30	65,61	1,284	0,284	0,394
60	66,29	1,297	0,297	0,412
100	78,34	1,533	0,533	0,740

O tempo médio de efluxo foi de 51,12 segundos, e o solvente utilizado foi o metil etil cetona a 25°C.

**Tabela 9.** Relação da dose com:  $M_v$ ; recíproco de  $M_v$  do PMMA retirado do compósito (PMMA/grafite nanofolha) e índice de degradação

Dose (kGy)	$M_v$	$10^6/M_v$	$\alpha$
0	$3,0 \times 10^5$	3,328	*****
30	$1,5 \times 10^5$	6,815	1,05
60	$7,0 \times 10^4$	14,381	3,32
100	$3,0 \times 10^4$	33,730	9,13

**APÊNDICE E: Publicação de trabalhos científicos em congresso**

SANTOS, A. B.; ARAUJO, E. S.; PACHECO, A. P. L.; ARAUJO, P. L. Electrical percolation induced by  $\gamma$ -irradiation in PMMA/graphite nanosheets composite films. In: World Polymer Congress MACRO 2006, 41<sup>st</sup> International Symposium on macromolecules, 2006, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. **Anais**. Rio de Janeiro: 2006, p. 53.

AQUINO, K. A. S. ; SANTOS, Aldo Bueno dos ; SILVA, Flávio Ferreira da ; OLIVEIRA, Geneci Costa ; ARAÚJO, Elmo Silvano de . Effects of ultrasound and time of magnetic stirring in relative viscosity of PVC, PS and PMMA diluted solutions. In: Macro2006 World Polymer Congress/ 41st International Symposium on Macromolecules, 2006, Rio de Janeiro, 2006.

SANTOS, A. B.; ARAUJO, E. S.; PACHECO, A. P. L.; ARAUJO, P. L. Combined effect of gamma radiation and graphite concentration (powder and nanosheets) in composites prepared with poly(methyl methacrylate). In: International Nuclear Atlantic Conference – INAC, Nuclear Energy and Energetic Challenges for 21<sup>st</sup> Century: XV ENFIR, VIII ENAN, 2007, Santos, SP, Brasil. **CDROOM**. Rio de Janeiro: Brazilian Association for Nuclear Energy – ABEN, 2007, 7p.

**APÊNDICE F: Cálculo da taticidade do PMMA (WHITE, FILISKO, 1982)**

Região isotática (a): de 1,4 a 1,55 ppm área igual a 0,17; de 1,6 a 1,68 ppm área igual a 0,20 e de 2,05 a 2,2 ppm área igual a 0,06 = 0,43 u.a (13%)

Região atática (b): de 1,7 a 2,05 ppm área igual a 1,00; de 1,55 a 1,66 ppm área igual a 0,04 = 1,04 u.a (32%).

Região da área total (T): 0,6 a 2,2 ppm

Área total de todos os picos é igual a 3,3 u.a

Área da região sindiotática é Área total – (a+b) = 3,3 - ( 0,43 + 1,04) = 1,83 u.a (55%).

# 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](#)