

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS BLUMENAU
COORDENADORIA ESPECIAL DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Johann Gueths

**Análise Comparativa do Método de Dispersão e Concentração de Grafeno na
Estrutura e Propriedades de Compósitos de Poliuretano Termoplástico e Nanoplaças
de Grafeno**

Blumenau/SC

2020

Johann Gueths

**Análise Comparativa do Método de Dispersão e Concentração de Grafeno na
Estrutura e Propriedades de Compósitos de Poliuretano Termoplástico e Nanoplacas
de Grafeno**

Trabalho de Conclusão do Curso de graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, campus Blumenau, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Claudia Merlini, Dr^ª.

Blumenau/SC

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Gueths, Johann

Análise Comparativa do Método de Dispersão e Concentração de Grafeno na Estrutura e Propriedades de Compósitos de Poliuretano Termoplástico e Nanoplaças de Grafeno / Johann Gueths ; orientadora, Claudia Merlini, 2020.

69 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Compósitos poliméricos condutores de eletricidade. 3. Dispersão. 4. Nanoplaças de grafeno. 5. Poliuretano termoplástico. I. Merlini, Claudia. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. III. Título.

Johann Gueths

**Análise Comparativa do Método de Dispersão e Concentração de Grafeno na
Estrutura e Propriedades de Compósitos de Poliuretano Termoplástico e Nanoplaças
de Grafeno**

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de “Bacharel em Engenharia de Materiais” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina campus Blumenau.

Blumenau, 27 de novembro de 2020.

Johann Gueths
Acadêmico

Banca Examinadora:

Prof.^a Claudia Merlini, Dr.^a
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Johnny De Nardi Martins, Dr.
Avaliador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Larissa Nardini Carli, Dr.^a
Avaliadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Trabalho dedicado especialmente aos meus pais e familiares.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Prof^a Dr^a Claudia Merlini pela orientação e todo auxílio prestado nessa etapa tão importante da graduação. Muito obrigado pela paciência e dedicação a mim concedidas. Admiro muito a grande profissional que você é, sempre muito atenciosa e disposta para sanar qualquer dúvida, passando conselhos e sugestões e a todo o momento buscando o desenvolvimento dos seus alunos.

A todos os acadêmicos que compõem Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM), em especial ao Mestrando Vinícius de Menezes Schiefferdecker e a Doutoranda Danay Manzo Jaime pelo auxílio com a produção das amostras e realização dos testes de condutividade.

Agradeço também ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas (IFAM) pela disposição e execução das análises termogravimétricas.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) Campus Blumenau e seus Professores, em específico àqueles que estiveram presentes durante a minha caminhada na graduação em Engenharia de Materiais que, com muita dedicação, excelência, cuidado e tranquilidade, transmitem seus conhecimentos e experiências aos seus alunos.

Um agradecimento especial aos meus familiares, em particular aos meus pais, Jean e Marta, que sempre me incentivaram, investindo nos meus estudos e sempre acreditando na minha capacidade. Saibam que vocês são os melhores exemplos que eu poderia ter, principalmente de perseverança, determinação e fé. Sendo assim, desejo que um dia eu seja capaz de retribuir pelo menos um pouco de tudo que fizeram e ainda fazem por mim!

Também agradeço fortemente a minha namorada Camila pelo companheirismo, parceria, paciência e os diversos esclarecimentos prestados durante as horas de estudo. Além das palavras de consolo e apoio nos momentos de estresse e ansiedade comumente presentes na graduação. Saiba que é um grande privilégio poder dividir essa vitória com você!

Por fim, agradeço a todos os meus amigos do curso de Engenharia de Materiais, em especial aos colegas da turma 14.2 pelos bons momentos passados e os anos de convivência e amizade.

RESUMO

Os compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCEs) têm se mostrado materiais versáteis, utilizados em diversas aplicações como, por exemplo, absorção de radiação eletromagnética em componentes eletrônicos, adesivos condutores, além de sensores químicos, mecânicos e biosensores. Em geral, uma boa dispersão das cargas contribui de forma positiva nas propriedades finais dos compósitos, por isso, esse aspecto deve ser tratado com rigor. Esse desafio é ainda maior quando se trata de nanocargas, devido à elevada energia de superfície e maior reatividade, as nanocargas tendem a se aglomerar. Buscando avaliar a influência do método de dispersão e da concentração de carga, esse trabalho focou-se na fabricação de filmes de poliuretano termoplástico (TPU) contendo nanoplaquetas de grafeno (xGnP) como carga condutora. Os filmes foram produzidos através do método por mistura em solução (*casting*), sendo que na etapa de dispersão das nanocargas utilizaram-se dois métodos distintos, um em banho de ultrassom e outro em uma ponteira ultrassônica. Foi avaliada a influência do método de dispersão e concentração de partícula condutora na condutividade elétrica. Os resultados de condutividade elétrica mostram uma maior eficiência para as amostras dispersas através da ponteira de ultrassom, atingindo um valor de $2,74 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ com 10% em massa (%m) de xGnP, enquanto que em banho ultrassônico atingiu-se $7,60 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$. Esse efeito também foi visualizado a partir da comparação entre os valores de limiar de percolação elétricos, onde, para ponteira atingiu-se 1,00%m, enquanto que para o banho obteve-se um limiar de 2,48%m. Após a avaliação da condutividade elétrica, avaliou-se a morfologia e as propriedades térmicas, apenas para os compósitos produzidos com o uso da ponteira. Ao avaliar a morfologia das membranas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) verificaram-se certos aglomerados localizados, principalmente em concentrações maiores, porém, em geral, obteve-se boa dispersão e distribuição das cargas. Por meio da análise termogravimétrica (TGA) foi possível identificar dois estágios de degradação, referentes aos segmentos rígidos e flexíveis presentes no TPU, além disso, verificou-se uma queda da estabilidade conforme o aumento da concentração de xGnP. Através da análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) verificou-se que as bandas observadas para os compósitos foram idênticas as analisadas para o TPU puro, não havendo a absorção de bandas adicionais.

Palavras-chave: Compósitos poliméricos condutores de eletricidade. Nanoplaquetas de grafeno. Poliuretano termoplástico. Dispersão. *Casting*.

ABSTRACT

Electricity conducting polymeric composites (CPCEs) have proven to be versatile materials, used in various applications such as absorption of electromagnetic radiation in electronic components, conductive adhesives, biosensors, as well as chemical and mechanical sensors. In general, a good dispersion of fillers contributes positively to the final properties of composites, so this aspect must be treated with rigor. This challenge is even greater when it comes to nanofillers, due to the high surface energy and higher reactivity, it tends to agglomerate. In order to evaluate the influence of the dispersion method and particle concentration, this paper was focused on the manufacture of thermoplastic polyurethane (TPU) films containing graphene nanoplateletes (xGnP) as conductive filler. The films were produced by the casting method, and two different dispersion methods were used, ultrasonic bath and ultrasonic tip. The influence of the dispersion method and conductive particle concentration on the electrical conductivity were evaluated. The results of electrical conductivity showed a higher efficiency for the samples dispersed through the ultrasonic tip, reaching a value of $2.74 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ with 10% by mass (%m) of xGnP, while in ultrasonic bath it was reached $7.60 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$. This effect was also visualized from the comparison between the electric percolation threshold values, where for the tip reached 1.00% m, while for the bath a threshold of 2.48% m was obtained. After evaluating the electrical conductivity, the morphology and thermal properties were evaluated, only for composites produced with the use of the tip. When evaluating the morphology of the membranes using scanning electron microscopy (MEV), certain localized agglomerates were verified, mainly at higher concentrations, but, in general, good dispersion and distribution of fillers were obtained. Through thermogravimetric analysis (TGA) it was possible to identify two stages of degradation, referring to the rigid and flexible segments present in the TPU, in addition, there was a drop in stability as the concentration of xGnP increased. Through Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis it was verified that the bands observed for composites were identical to those analyzed for pure TPU, and there was no absorption of additional bands.

Keywords: Polymeric electricity conducting composites. Graphene nanoplateletes. Thermoplastic polyurethane. Dispersion. Casting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curva de percolação mostrando a variação da condutividade elétrica em função da adição de carga condutora em uma matriz polimérica isolante.	22
Figura 2 – Esquema ilustrando o efeito da razão aspecto na formação de redes condutoras e redução do limiar de percolação para compósitos com a mesma concentração de carga condutora.	24
Figura 3 – Distribuição granulométrica de partículas de negro de fumo dispersas em água considerando diferentes métodos de preparação.	28
Figura 4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão de amostras de negro de fumo dispersão sob diferentes métodos. (Obs.: a barra inserida nas imagens corresponde a 200 nm).	28
Figura 5 – Análise de Espectroscopia Raman de amostras de NTC antes e após deterioração devido processo de sonicação agressivo.	29
Figura 6 – Condutividade elétrica em função da concentração de carga utilizada para diferentes cargas carbonáceas.	31
Figura 7 – Estrutura cristalográfica do grafite.	32
Figura 8 – Diferentes morfologias analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura do: a) grafite natural em flocos; b) grafite intercalado; c) grafite expandido; d) nanoplacas de grafite.	33
Figura 9 – Morfologias de dispersão de nanocargas lamelares: a) aglomerado;	34
Figura 10 – Micrografia obtida de um Microscópio Eletrônico de Transmissão para o xGnP.	36
Figura 11 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo do xGnP: (a) com ampliação de 1.000x e (b) com ampliação de 15.000x.	36
Figura 12 – Estrutura da unidade de repetição do TPU a base de poliéter, onde o radical R refere-se ao isocianato utilizado na síntese do polímero.	38
Figura 13 – Representação esquemática da morfologia dos segmentos rígidos e flexíveis do TPU.	39
Figura 14 – Estrutura química do TPU.	41
Figura 15 – Fluxograma do processo de produção dos filmes por mistura em solução: a) Agitação da solução contendo THF+TPU; b) Adição do xGnP na solução; c) Pré dispersão do xGnP; d) Dispersão das nanocargas através de um banho de ultrassom; e) Dispersão da carga condutora por meio da ponteira de ultrassom; f) Disposição da solução final em uma placa de Petri; g) Obtenção do filme após evaporação do solvente (<i>casting</i>).	44
Figura 16 – Desenho ilustrativo da disposição dos eletrodos utilizados no equipamento por meio do método duas pontas.	45
Figura 17 – Esquema ilustrativo do equipamento utilizado para as medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontas.	46
Figura 18 – Equipamento empregado para realização das análises de MEV.	47
Figura 19 – Equipamento empregado para realização das análises de TGA.	48
Figura 20 – Equipamento empregado para realização das análises de FTIR.	49
Figura 21 – Condutividade elétrica dos compósitos de TPU/xGnP de acordo com a concentração mássica das cargas condutoras.	51
Figura 22 – Curvas de $\log(\sigma) \times \log(f-f_p)$ para os compósitos obtidos utilizando-se os métodos de dispersão em: (a) Banho e (b) Ponteira.	52
Figura 23 – Comparação da condutividade elétrica máxima alcançada por compósitos de matriz TPU e PU contendo diferentes concentrações de xGnP e fabricados por diferentes métodos de produção.	54
Figura 24 – Superfície de fratura analisada via MEV com ampliação de 2000x correspondente ao filme de TPU puro.	56

Figura 25 – Superfícies de fratura analisadas via MEV com ampliação de 2000x correspondente ao filme de TPU/xGnP contendo: a) 2,5% m; b) 5% m; c) 7,5% m; d) 10% m.	57
Figura 26 – Curvas de TGA das amostras de TPU Puro e dos compósitos TPU/xGnP contendo 5 e 10% m de carga condutora.	58
Figura 27 – Curvas de DTG das amostras de TPU Puro e dos compósitos TPU/xGnP contendo 5 e 10% m de carga condutora.	59
Figura 28 – Espectros de infravermelho TPU puro e para os compósitos contendo 2,5; 5; 7,5 e 10% m de xGnP.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do TPU Elastollan® 1180 A10 da empresa Basf.	42
Tabela 2 – Propriedades do xGnP® M25 da empresa XG Sciences.	42
Tabela 3 – Proporção em massa e em volume de xGnP adicionado para cada 1g de TPU..	43
Tabela 4 – Valores de condutividade elétrica para o TPU puro e os compósitos de TPU/xGnP obtidos pelos diferentes métodos de dispersão.	50
Tabela 5 – Valores de f_p , t e R^2 para os compósitos de TPU/xGnP dispersos pelos dois diferentes métodos.	52
Tabela 6 – Valores de T_i , T_{pico} , T_f e Massa Residual para TPU Puro e os compósitos TPU/xGnP contendo 5 e 10% m de carga.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Reflexão total atenuada
CPCEs	Compósitos poliméricos condutores de eletricidade
DTG	Termogravimetria derivativa
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GCI	Grafite condutor intercalado
GE	Grafite expandido
IFAM	Instituto Federal do Amazonas
ISO	Organização Internacional de Normalização
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LSCN	Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais
LTE	Laboratório de Ensaios Térmicos e Espectroscopia
MDI	Difenilmetano diisocianato
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MT	Montmorilonita
MT-PPy	Cargas condutoras nanoestruturadas de montmorilonita/polipirrol
NFC	Negro de fumo condutor
NTC	Nanotubo de carbono
PP	Polipropileno
PPy	Polipirrol
PU	Poliuretano
TDI	Tolueno diisocianato
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TPEs	Elastômeros termoplásticos
TPU	Poliuretano termoplástico
TPU/MT-PPy	Compósito polimérico com matriz de TPU e carga de Mt-PPy
TPU/PPy	Compósito polimérico com matriz de TPU e carga de PPy
TPU/xGnP	Compósito polimérico com matriz de TPU e carga de xGnP
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
xGnP	Nanoplacas de grafeno

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	Condutividade elétrica
σ_c	Condutividade elétrica da fase condutora
f	Fração mássica de carga condutora
f_p	Fração mássica de carga condutora no limiar de percolação elétrico
t	Expoente crítico
T_f	Temperatura de degradação final
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_i	Temperatura de degradação inicial
T_m	Temperatura de fusão
T_{pico}	Temperatura na qual a taxa de degradação máxima
$\%m$	Percentual mássico
$\%v$	Percentual volumétrico
Δm	Perda de massa em cada estágio de degradação
V	Diferença de potencial elétrico
w	Espessura da amostra
ρ	Resistividade elétrica
d	Diâmetro da amostra
I	Corrente elétrica
R^2	Coefficiente de correlação linear

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	19
3.2 TEORIA DA PERCOLAÇÃO	21
3.3 Métodos de Fabricação de CPCEs	25
3.3.1 Mistura no estado fundido	25
3.3.2 Polimerização <i>in situ</i>	26
3.3.3 Mistura em solução	26
3.4 MATERIAIS CARBONÁCEOS.....	30
3.4.1 Grafite	31
3.4.2 Grafeno	34
3.5 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS (TPEs)	37
3.5.1 Poliuretano termoplástico (TPU)	38
4 METODOLOGIA	41
4.1 MATERIAIS	41
4.1.1 Tetrahidrofurano (THF)	41
4.1.2 Poliuretano termoplástico (TPU)	41
4.1.3 Nanoplacas de grafeno (xGnP)	42
4.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DAS MEMBRANAS DE TPU/xGnP.....	42
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	44
4.3.1 Determinação da condutividade elétrica	44
4.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	48
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
4.3.4 Análise termogravométrica (TGA)	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	50
5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	55
5.3 ANÁLISE TERMOGRAVOMÉTRICA.....	58
5.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	60
6. CONCLUSÃO	62
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1 INTRODUÇÃO

A incorporação de cargas condutoras em matrizes poliméricas isolantes possibilita a obtenção de compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCEs). Dessa forma, além de associarem as propriedades elétricas, térmicas e magnéticas das cargas condutoras ou semicondutoras, juntamente com a boa processabilidade advinda dos polímeros, os CPCEs ainda garantem ótima resistência à corrosão, baixa densidade e, eventualmente, baixo custo de produção, dependendo do processo, da carga e do polímero utilizado. (SOUZA, 2019; RAMÔA, 2011). Sendo assim, suas características e propriedades estão atreladas a diversas aplicações, como: sensores, biosensores, blindagens eletromagnéticas, entre outras. (ROSA, 2014; BERTOLINI, 2018; KUESTER, 2013; RAMÔA, 2015; CATALDI; ATHANASSIOU; BAYER, 2018; PEREIRA, 2009). Isso faz com que esse material venha obtendo destaque nas últimas décadas, tanto sob o ponto de vista científico, quanto tecnológico.

Para a produção de CPCEs é possível empregar partículas condutoras ou pós metálicos, entretanto, desvantagens como sua alta densidade e baixa resistência a corrosão os tornam menos visados. Desse modo, dentre as partículas condutoras, as cargas nanocarbonáceas se sobressaem, devido, principalmente, sua inércia química, arranjo molecular, elevada razão de aspecto e baixa densidade, variando entre 1,3 e 2,3 g/cm³. (BOMBAZAR, 2020). As cargas carbonáceas condutoras mais utilizadas são: o nanotubo de carbono (NTC), o negro de fumo condutor (NFC), o grafite e mais recentemente, o grafeno. (MERLINI *et al.*, 2017; BOMBAZAR, 2020). No entanto, pressupõe-se que cargas com maiores razões de aspecto, como o grafeno e os nanotubos de carbono interajam melhor com a matriz polimérica e formem caminhos condutores mais facilmente. Já quanto à área de superfície específica, o grafeno se destaca frente às demais, aparecendo como uma ótima opção de carga na produção de CPCEs.

Com o intuito de desenvolver compósitos economicamente viáveis e, portanto, utilizando a menor concentração de carga possível, é imprescindível que haja a minimização do limiar de percolação elétrico do compósito. Esse parâmetro indica a concentração crítica de carga condutora, no qual, a partir dela, tem-se um aumento significativo da condutividade elétrica, mesmo com pequenos acréscimos da concentração de partículas condutoras. (ARENHART, 2012; MOREIRA, 2005; MARTINS, 2008). Além desse aspecto, para o desenvolvimento de CPCEs eficazes, é primordial que as partículas condutoras presentes na matriz polimérica formem uma rede condutora contínua, possibilitando o fluxo de elétrons devido à geração de caminhos condutores. (ARENHART,

2012). Em ambos os casos, faz-se necessário realizar uma boa dispersão das cargas, sendo esse um dos fatores críticos na fabricação desses compósitos.

Assim que adicionadas à matriz, as nanocargas tendem à aglomeração, já que, normalmente, a força de interação partícula-partícula é superior à força de interação partícula-polímero, afetando negativamente as propriedades finais do compósito. Sendo assim, a dispersão das partículas é assegurada por meio do método de mistura escolhido, bem como a boa interação entre a matriz e a carga. (BOMBAZAR, 2020; VARGAS, 2016)

Os principais métodos empregados para a dispersão de cargas por meio da fabricação de compósitos poliméricos por mistura em solução são: agitação mecânica, agitação magnética e sonicação. Em virtude da melhor eficiência de desaglomeração das partículas, muitas vezes opta-se pela utilização da sonicação, principalmente no caso da fabricação de nanocompósitos, onde a aglomeração é mais pronunciada. (COELHO; MORALES, 2017; SÁ; LIMA, 2005)

A desarticulação dos aglomerados e a separação de partículas resultantes do processo de ultrassom acontecem devido efeito da cavitação. Esse fenômeno é responsável pela formação e colapso de bolhas de ar geradas através das ondas ultrassônicas, sendo a etapa de implosão essencial para promover a desaglomeração das cargas. O método por ultrassom possui duas principais formas de dispersão, sendo por meio do banho ou de uma ponteira. A principal diferença entre os equipamentos se deve ao fato da ponteira ser empregada diretamente na amostra em solução, enquanto que no banho utiliza-se um tanque com água deionizada no qual a amostra é parcialmente imersa. (COELHO; MORALES, 2017; SÁ; LIMA, 2005; MA *et al.*, 2010)

Além do método de mistura, a viscosidade da matriz polimérica também deve ser levada em consideração, visto que com o aumento da viscosidade da matriz tem-se uma dificuldade de mistura, acarretando em uma menor dispersão e, conseqüentemente, uma piora nas propriedades do compósito. Desse modo, a escolha adequada tanto do tipo e fração de carga, quanto da matriz polimérica é muito importante na fabricação de CPCEs. (DOS SANTOS *et al.*, 2020; BOMBAZAR, 2020).

Diversas matrizes poliméricas têm sido utilizadas na fabricação de CPCEs, dependendo da aplicação e carga condutora empregada. Dentre os vários termoplásticos disponíveis, o poliuretano termoplástico (TPU) é um material bastante promissor para a formulação de um material flexível, com vasto potencial de aplicação. O TPU é um material polimérico que associa as propriedades e processabilidade dos termoplásticos juntamente com as propriedades das borrachas vulcanizadas, dispensando a utilização de

agentes de vulcanização. Sua grande vantagem na utilização em matrizes de CPCEs se dá pela suas características flexíveis e facilidade de processamento. (DOS SANTOS *et al.*, 2020; SOUZA, 2019; RAMÔA, 2015)

Os CPCEs podem ser aplicados em diversos setores, contribuindo desde organizações voltadas a indústria aeronáutica e aeroespacial, até mesmo para a fabricação de equipamentos eletrônicos e aplicações destinadas à área médica, por exemplo. Além disso, esses materiais podem estar associados ao desenvolvimento de novas tecnologias. Baseado nesse contexto, esse trabalho visa o desenvolvimento de compósitos poliméricos formados a partir da incorporação de nanoplacas de grafeno como carga condutora em uma matriz de TPU. A partir de diversas análises efetuou-se a comparação entre os métodos de dispersão utilizados na produção dos compósitos, bem como a influência da concentração de carga na estrutura, propriedades elétricas e térmicas dos compósitos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de diferentes métodos de dispersão de modo a desenvolver compósitos constituídos por uma matriz polimérica de poliuretano termoplástico (TPU) contendo nanoplaquetas de grafeno (xGnP) como carga condutora dispersa, a fim de atingir valores de condutividade elétrica maximizados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar uma análise comparativa da influência da concentração e do método de dispersão do xGnP na condutividade elétrica dos compósitos desenvolvidos;
- Avaliar o melhor método, ponteira ou banho de ultrassom, no método de dispersão durante a produção dos compósitos;
- Analisar a morfologia e as propriedades térmicas dos compósitos desenvolvidos a partir do método mais eficiente;
- Avaliar a viabilidade de fabricação de compósitos de TPU com diferentes concentrações de xGnP a partir do método de mistura em solução.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa seção serão abordados os principais conceitos e teorias para o melhor entendimento do trabalho desenvolvido.

3.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Um material compósito pode ser definido como um sistema multifásico, constituído de dois ou mais materiais, insolúveis entre si, os quais apresentam composições, estruturas ou propriedades distintas e estão separados por uma interface. A interface é um plano hipotético que une a fase dispersa e a matriz, permitindo a transferência de esforços entre elas. O principal objetivo da fabricação de compósitos é obter materiais finais com propriedades distintas das presentes nos materiais isolados. As propriedades de um compósito dependem, principalmente, da composição química dos componentes, da geometria e orientação da fase dispersa (formato e tamanho), da fração (volumétrica ou mássica) de carga, bem como da qualidade da interface. (AGARWAL; BROUTMAN, 1990)

Os compósitos poliméricos são aqueles em que a matriz é constituída especificamente por um material polimérico, em que a fase dispersa ou carga adicionada pode apresentar diferentes funções, como por exemplo: melhorar o desempenho mecânico da matriz, modificar propriedades elétricas, ópticas e térmicas, ou apenas reduzir custos. Em alguns casos, determinadas cargas podem desempenhar mais de uma função. No caso dos compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCEs), a principal tarefa desempenhada pela carga, ou partícula condutora, é aumentar a condução de eletricidade do material. (CALLISTER; RETHWISCH, 2013; FELLER *et al.*, 2003)

3.1.1. Compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCEs)

Os compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCEs) têm despertado um grande interesse científico e tecnológico por associarem as propriedades físicas e processabilidade dos polímeros isolantes com o comportamento elétrico, óptico e magnético dos materiais condutores, possibilitando o uso em várias aplicações, como: absorção de radiação eletromagnética, adesivos condutores, além de sensores químicos, mecânicos e biosensores por exemplo. (RAMÔA, 2011)

Esses compósitos são desenvolvidos tradicionalmente através da mistura de um polímero isolante com uma carga condutora, como por exemplo: grafeno, grafite expandido (GE), negro de fumo condutor (NFC), nanotubos de carbono (NTCs), além de pós, fibras ou *flakes* metálicos, tais como: alumínio, níquel, prata e cobre. As cargas metálicas apresentam maior condutividade elétrica, em contra partida, possuem uma densidade superior aos materiais carbonáceos. Por exemplo, o cobre apresenta uma condutividade elétrica de $6,0 \cdot 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$, já a prata $6,8 \cdot 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ e o níquel $1,5 \cdot 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$. Sendo que, esses materiais apresentam, respectivamente, densidade de 8,96, 10,49 e 8,91 g/cm^3 (CALLISTER; RETHWISCH, 2013; MAMUYA *et al.*, 2002). Além disso, as cargas metálicas têm maior tendência à oxidação, desse modo, o grafeno e os NTCs destacam-se por apresentarem condutividade elétrica na ordem dos 10^2 a 10^4 S.cm^{-1} , maior resistência à corrosão e baixa densidade (variando de 1,3 a 2,3 g/cm^3). (BOMBAZAR, 2020). As propriedades destes materiais podem ser controladas pela concentração e composição química das fases presentes, tamanho, forma, distribuição e dispersão da partícula condutora, bem como o método e condições de processamento. Estes parâmetros são muito importantes para ajustar a estrutura e propriedades do compósito de acordo com os requisitos exigidos em determinada aplicação, além disso, são aspectos que devem ser levados em consideração, de forma que o polímero isolante forme uma matriz contínua e a carga condutora se disperse e se distribua de forma homogênea. (RAMÔA, 2011; YUE *et al.*, 2014)

A obtenção dos CPCEs envolve a seleção dos materiais utilizados como carga condutora e matriz isolante, bem como a determinação da concentração ideal de cada fase. As propriedades elétricas do compósito são dependentes da proporção entre os componentes, onde, quanto maior a concentração de carga, maior a condutividade elétrica do compósito. O valor máximo possível de se atingir variará de acordo com a condutividade elétrica intrínseca da carga. Diferentemente das propriedades mecânicas dos compósitos, a condutividade elétrica não é definida conforme a regra das misturas, pois é necessário considerar a eficiência e a capacidade de formação de redes condutoras a partir do contato entre as cargas. Além disso, não apresenta um comportamento linear com a adição da partícula condutora. (ARENHART, 2012)

A capacidade efetiva de condução elétrica dos CPCEs depende da formação de redes contínuas de cargas condutoras na matriz. A organização e a concentração das cargas condutoras, além de suas propriedades geométricas, são alguns critérios que definem se a rede contínua é ou não formada, sendo que a teoria mais comumente empregada para

explicar esse fato é a teoria da percolação elétrica, tema que será abordado na próxima seção.

3.2 TEORIA DA PERCOLAÇÃO

A condutividade elétrica em materiais compósitos pode ser explicada através da teoria de percolação. Segundo Coelho (2014), essa teoria foi matematicamente desenvolvida em 1957 por Simon Broadbent e John Hammersley com o objetivo de descrever fenômenos físicos aleatórios como a percolação de fluidos em meios porosos, a propagação de incêndios em florestas e o fluxo de corrente elétrica através de materiais, tudo isso por meio de análises e estudos estatísticos.

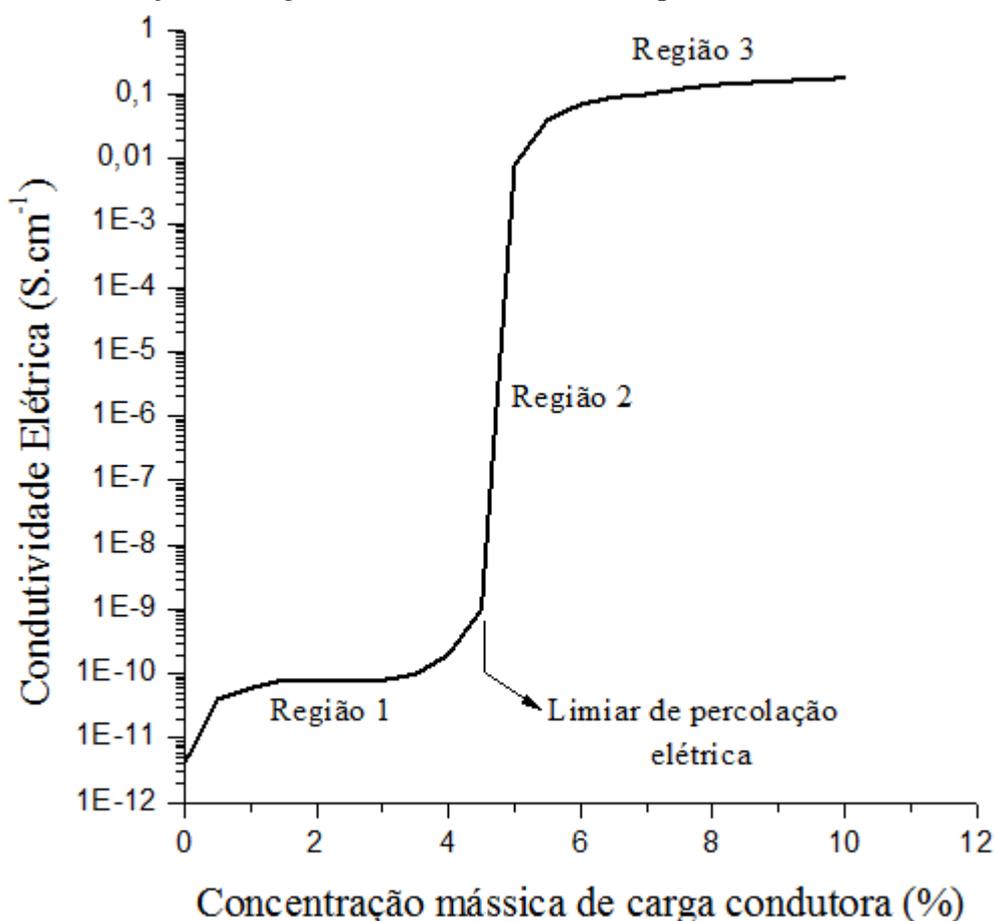
Uma das analogias investigadas por Broadbent e Hammersley foi verificar a capacidade de infiltração generalizada da água em uma rocha porosa submersa. Segundo a teoria, a água é capaz de atingir o centro da rocha dependendo da proporção de espaços vazios (poros). Conforme o estudo há uma concentração de poros abertos comunicantes a partir da qual a probabilidade do líquido alcançar o centro da rocha passa de 0 para 100%. Essa proporção crítica é chamada de limiar de percolação. (GRIMMET, 1989; COELHO, 2014)

A teoria da percolação aplicada aos CPCEs compara a rede condutora formada pelas partículas de carga condutora com os vazios presentes na analogia da rocha submersa. A rede condutora permite que a corrente elétrica atravesse o material e a condutividade do material aumenta da mesma forma que os poros comunicantes permitem que a água chegue até o centro da rocha. Sendo assim, o limiar de percolação elétrico corresponde à concentração crítica de carga condutora em que a condutividade elétrica da mistura aumenta drasticamente. (ARENHART, 2012; KE *et al.*, 2018)

A Figura 1 apresenta uma curva da variação da condutividade elétrica em função da concentração de determinada carga condutora adicionada em uma matriz polimérica isolante hipotética. Dessa forma, em baixas frações de carga a condutividade da mistura é muito próxima àquela do meio isolante, isso se dá, pois a fase condutora está completamente dispersa e distribuída na matriz, inexistindo contato entre as cargas condutoras e, conseqüentemente, impossibilitando a passagem dos transportadores de carga através das barreiras isolantes formadas pela matriz (Região 1 da Figura 1). Essa região é denominada como sendo a região não percolativa. O ponto classificado como limiar de percolação elétrico se deve a concentração crítica de carga, no qual, a partir dela, tem-se um

aumento significativo da condutividade elétrica, mesmo com pequenos acréscimos da concentração. O limiar de percolação elétrico indica uma mudança na morfologia da mistura, possibilitada pelo aumento na concentração de carga condutora, passando a formar redes condutoras contínuas que facilitam o transporte de elétrons através do material (Região 2 da Figura 1). A região de aumento contínuo da condutividade elétrica é chamada de região percolativa. Para concentrações superiores ao limiar de percolação, a condutividade elétrica da mistura aproxima-se da condutividade intrínseca da carga e não deve aumentar mesmo se a fração continuar a crescer. Este comportamento pode ser observado na Região 3 apontada no gráfico da Figura 1. (MOREIRA, 2005; MARTINS, 2008)

Figura 1 – Curva de percolação mostrando a variação da condutividade elétrica em função da adição de carga condutora em uma matriz polimérica isolante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo a teoria da percolação, o limiar de percolação elétrico pode ser calculado de acordo com a Equação 2:

$$\sigma = \sigma_c (f - f_p)^t \quad \text{Equação 2}$$

Sendo que σ corresponde à condutividade elétrica da mistura, σ_c representa a condutividade da fase condutora, f representa a fração mássica de carga condutora na mistura, f_p é a fração mássica da carga condutora no limiar de percolação, e t um expoente crítico. (VARGAS, 2016). O expoente crítico representa o número médio de contatos por carga no limiar de percolação. Em geral, esse valor varia entre 1,1 e 1,3 para sistemas bidimensionais e entre 1,6 e 2 para sistemas tridimensionais. (RAMÔA, 2011)

Os valores da concentração de carga condutora no limiar e o expoente crítico podem ser calculados experimentalmente a partir da linearização da Equação 2. Dessa forma, através da aplicação de um logaritmo, tem-se a seguinte equação (Equação 3):

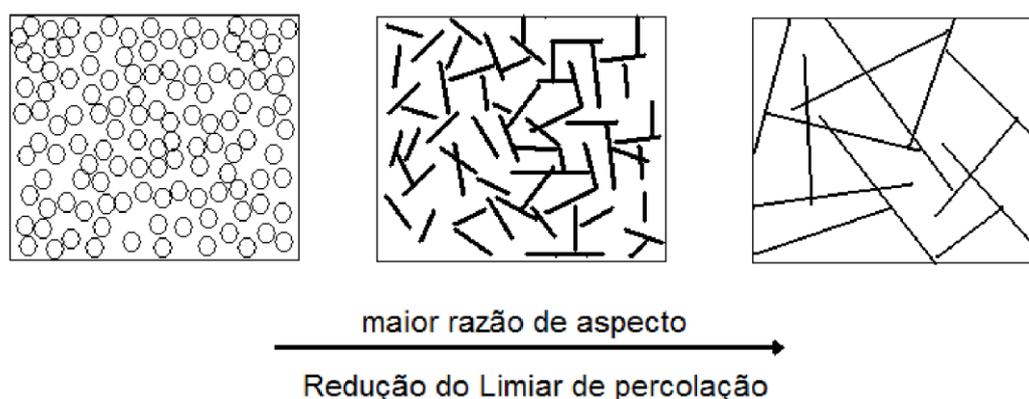
$$\log \sigma = \log \sigma_c + t \cdot \log (f - f_p) \quad \text{Equação 3}$$

A interação entre as cargas condutoras, entre as macromoléculas do polímero isolante e entre o polímero e as cargas são alguns dos principais fatores que afetam no limiar de percolação elétrico e no número médio de contatos entre as cargas. Para uma maior eficiência, ou seja, maior condutividade em baixas concentrações de carga condutora, é importante que haja uma boa interação entre os componentes. Assim, a carga permanecerá bem dispersa e distribuída na matriz polimérica, havendo a formação de uma rede condutora, logo, conforme aumenta-se a concentração de partículas condutoras tem-se um aumento da condutividade elétrica. A formação das redes condutoras não é favorecida quando tem-se uma interação muito alta entre as cargas, pois, dessa maneira, aumenta-se a probabilidade de formação de grandes aglomerados, dificultando a dispersão. (RAMÔA, 2011; KUESTER, 2013)

Como exemplificado anteriormente através da Figura 1, para que ocorra um aumento significativo da condutividade elétrica deve-se utilizar uma concentração de carga superior ao limiar de percolação elétrico. Porém, o emprego de maiores quantidades de cargas resulta em aumento de custo e, em alguns casos verifica-se uma redução das propriedades mecânicas do compósito. Sendo assim, além de ser importante determinar o limiar de percolação elétrico do material, muitos trabalhos buscam formas de reduzi-lo. (ARENHART, 2012)

Um fator que influencia diretamente o limiar de percolação elétrico é a razão de aspecto da carga condutora. Essa característica está diretamente relacionada à forma física da carga condutora empregada, pois se deve a partir da relação entre o comprimento e o diâmetro (L/D) e ou espessura das partículas. Quanto maior a razão de aspecto, maior a área de superfície específica da carga. Isto implica também em um maior expoente crítico, pois aumenta o número de contatos médios por partículas. Sendo assim, para uma mesma concentração de carga condutora, quanto maior a razão de aspecto, menor o limiar de percolação, como é indicado na Figura 2. Portanto, a utilização de cargas condutoras em formatos fibrosos ou lamelares são mais vantajosos quando comparados às cargas particuladas esféricas, já que as cargas condutoras esféricas apresentam uma relação próxima a 1, visto a similaridade entre o seu diâmetro e comprimento. (VARGAS, 2016)

Figura 2 – Esquema ilustrando o efeito da razão aspecto na formação de redes condutoras e redução do limiar de percolação para compósitos com a mesma concentração de carga condutora.



Fonte: Arenhart, 2012.

Bombazar, 2020 comparou a condutividade elétrica de compósitos de matriz de polipropileno (PP) utilizando diferentes cargas condutoras. Desse modo, foi possível avaliar a influência da razão de aspecto no limiar de percolação elétrico e na condutividade máxima alcançada. De acordo com os resultados, os NTCs se mostraram mais eficientes, seguidos das nanoplacas de grafeno (xGnP) e, por último, dos compósitos contendo grafite condutor intercalado (GCI). O compósito com 2% em volume (%) de NTCs apresentou uma condutividade elétrica cerca de 8 ordens de grandeza maior que o compósito com a mesma concentração de xGnP e, ainda, cerca de 11 ordens de grande maior do que o compósito com 5%v de GCIs. Os melhores resultados obtidos para compósitos com NTCs, mesmo em menores concentrações com relação às outras partículas, é atribuído à alta razão de aspecto dessa carga, facilitando a formação da rede condutora e, conseqüentemente,

atingindo menores limiares de percolação. Já as xGnPs se sobressaíram com relação aos GCIs devido à sua melhor dispersão na matriz e por terem maior área de superfície específica, visto que possuem menor número de camadas de grafeno na sua estrutura.

Souza, 2019 dispersou partículas de polipirrol (PPy) e montmorilonita-polipirrol (MT-PPy) em uma matriz de poliuretano termoplástico (TPU). Através das análises, verificou que ao adicionar a carga lamelar (MT-PPy) tem-se um ganho significativo das propriedades elétricas. Enquanto que, para o compósito TPU/PPy o limiar de percolação foi de 12%*m*, para o TPU/MT-PPy verificou-se um limiar de 7,5%*m*. Essa redução está diretamente ligada a maior razão de aspecto encontrada nas cargas lamelares em comparação às partículas com geometria esférica.

3.3 MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE CPCEs

Dentre os métodos utilizados para a preparação de CPCEs, destacam-se os seguintes: mistura em solução, polimerização *in situ* e mistura no estado fundido. Todos os métodos de processamento afetam as propriedades finais do compósito, sendo que, um dos fatores mais importantes a se controlar é a boa dispersão e distribuição das cargas na matriz polimérica. A distribuição está associada à homogeneidade da amostra, enquanto que a dispersão descreve o estado de aglomeração dos aditivos utilizados. (COELHO; MORALES, 2017)

3.3.1 Mistura no estado fundido

Na maior parte das aplicações industriais estes compósitos são obtidos através da mistura por fusão, justamente por esse processo permitir a produção em larga escala, acarretando em um menor custo, além da eliminação do uso de solventes. Na mistura por fusão as cargas condutoras são incorporadas em matrizes poliméricas utilizando-se: extrusoras, normalmente de dupla rosca, para a obtenção de melhor dispersão e distribuição das cargas ou reômetros de torque. Nestes processos, as propriedades elétricas dos CPCEs dependerão da interação entre os componentes, da reologia da mistura, e das condições de processamento, tais como taxa de cisalhamento, temperatura, tempo de mistura entre outras. (KUESTER, 2013; BOMBAZAR, 2020).

Ramôa (2011) estudou compósitos de poliuretano termoplástico com NFC e NTC pelos métodos de mistura por solução e fusão, e observou que ambos os métodos de mistura se mostraram apropriados. Porém, os compósitos obtidos por fusão apresentaram

menores limiares de percolação elétrica já que a alta taxa de cisalhamento propiciada pelos equipamentos acarretou em uma dispersão bem efetiva. Em contra partida, o método por fusão, em alguns casos, pode provocar o alinhamento das cargas, afetando negativamente na formação das redes condutoras, tornando o material anisotrópico. (KUESTER, 2013; BOMBAZAR, 2020)

3.3.2 Polimerização *in situ*

A polimerização *in situ* é outra técnica de fabricação empregada no desenvolvimento de CPCEs. Esse método consiste na adição e dispersão da carga em uma solução (monômero ou solvente) e, em seguida, submete-se o processo de polimerização. Uma das vantagens desse processo é a possibilidade da incorporação de uma alta concentração de cargas dispersas devido à forte interação destas com a matriz promovida pela polimerização. (COELHO; MORALES, 2017; KUESTER, 2013; LOPES, 2007)

3.3.3 Mistura em solução

Similar ao processo de polimerização *in situ*, a mistura em solução é um dos métodos mais comuns para a fabricação de CPCEs, isso se deve à facilidade de execução e por essa ser uma técnica favorável à dispersão de partículas nanométricas. Esse processo envolve três etapas principais: dispersão das cargas em solvente adequado à solubilização do polímero; mistura e dispersão das cargas na solução com o polímero solubilizado e, por fim, consolidação do compósito pela evaporação do solvente, etapa também conhecida por *casting*. (COELHO; MORALES, 2017)

A dispersão das cargas no solvente é o estágio fundamental para a obtenção de um compósito com ótimas propriedades e normalmente, é iniciada através de agitação, por meio da utilização de agitadores magnéticos ou até métodos mecânicos. (BOMBAZAR, 2020). A agitação é empregada, em geral, como uma pré-dispersão e auxilia na quebra dos aglomerados maiores, porém não possui grande eficiência e capacidade para a quebra de pequenos aglomerados, ou, até mesmo a separação total das partículas, para isso, a técnica de sonicação é bastante empregada. (COELHO; MORALES, 2017; GREEN; HERSAM, 2010)

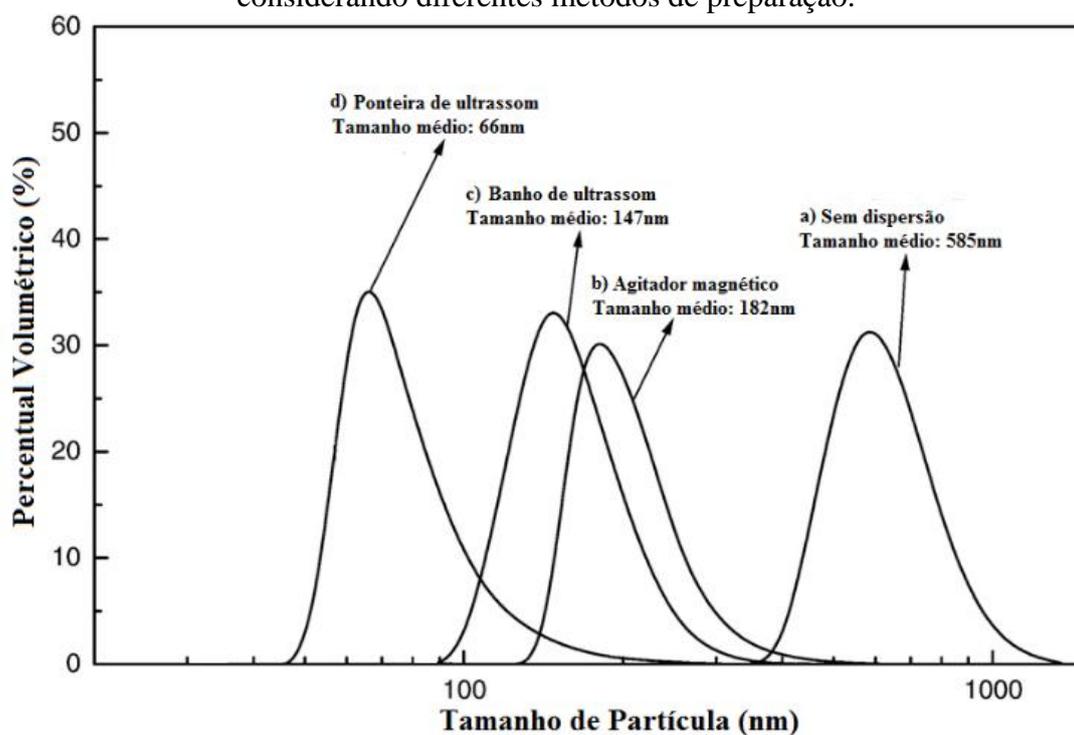
No método de dispersão por ultrassom, a quebra dos aglomerados é causada em virtude do efeito de cavitação, fenômeno de formação e colapso de bolhas de ar geradas através das ondas ultrassônicas. A cavitação pode ser dividida em três principais etapas,

sendo: nucleação (formação de bolhas de ar microscópicas), crescimento e implosão das bolhas. Sendo a última etapa capaz de promover a desarticulação dos aglomerados e a separação das partículas. (SÁ; LIMA, 2005; MA *et al.*, 2010)

Existem basicamente dois equipamentos empregados na sonicação: o tipo banho ou tanque e o tipo ponteira ou sonicador. A principal desvantagem do banho de ultrassom se dá, pois, diferentemente do sonicador, as ondas ultrassônicas não são diretamente aplicadas na amostra, comprometendo a eficiência do equipamento, necessitando de mais tempo de dispersão. Além disso, o fenômeno de cavitação não ocorre de maneira uniforme em todo o tanque, sendo afetada, principalmente, nas extremidades do equipamento. (SÁ; LIMA, 2005)

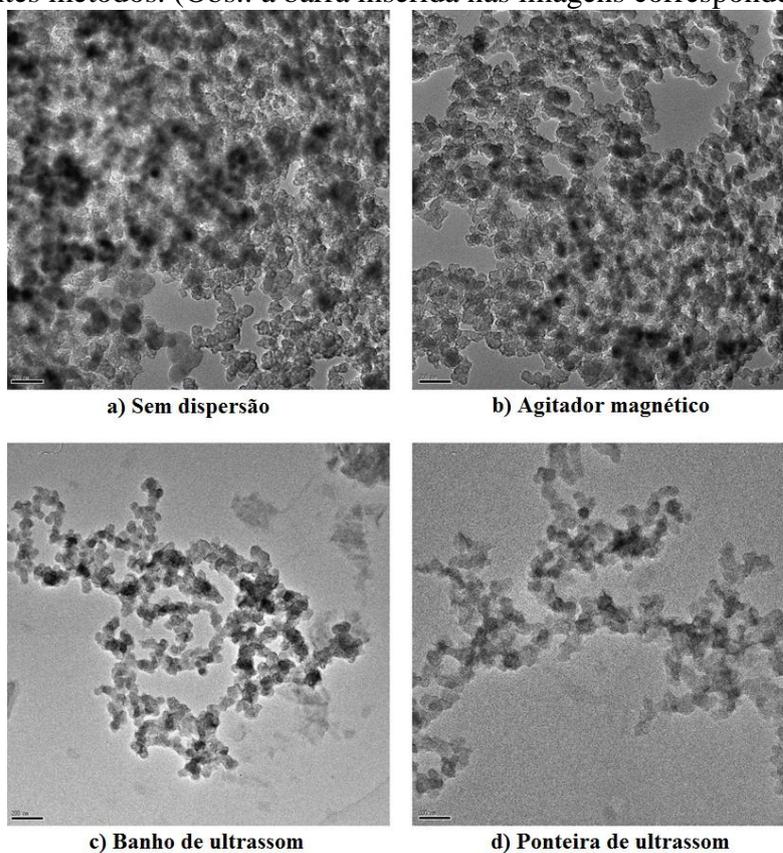
Hwang *et al.* (2008) analisou e comparou diferentes métodos de dispersão para o negro de fumo e constatou a superioridade do método de ultrassom frente a agitação magnética (Figura 3). Além disso, verificou-se a melhor eficiência da ponteira de ultrassom quando comparada ao banho de ultrassom. Os aglomerados iniciais, antes de qualquer processo de dispersão, apresentavam valores médios de aproximadamente 585 nm e foram reduzidos a tamanhos médios de partícula de 66 nm por meio do método por ponteira de ultrassom. Enquanto, no processo por banho de ultrassom, atingiu-se uma média de aproximadamente 147 nm. Além disso, vale destacar que as partículas, segundo fabricante, apresentavam diâmetros da ordem de 45 nm, comprovando que o efeito da ponteira de ultrassom foi altamente eficiente, capaz de promover a quebra de boa parte dos aglomerados. Através das imagens realizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão a superioridade do método de sonicação por ponteira fica ainda mais visível, conforme apresentado na Figura 4.

Figura 3 – Distribuição granulométrica de partículas de negro de fumo dispersas em água considerando diferentes métodos de preparação.



Fonte: Adaptado de Hwang *et al.*, 2008.

Figura 4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão de amostras de negro de fumo dispersão sob diferentes métodos. (Obs.: a barra inserida nas imagens corresponde a 200 nm).

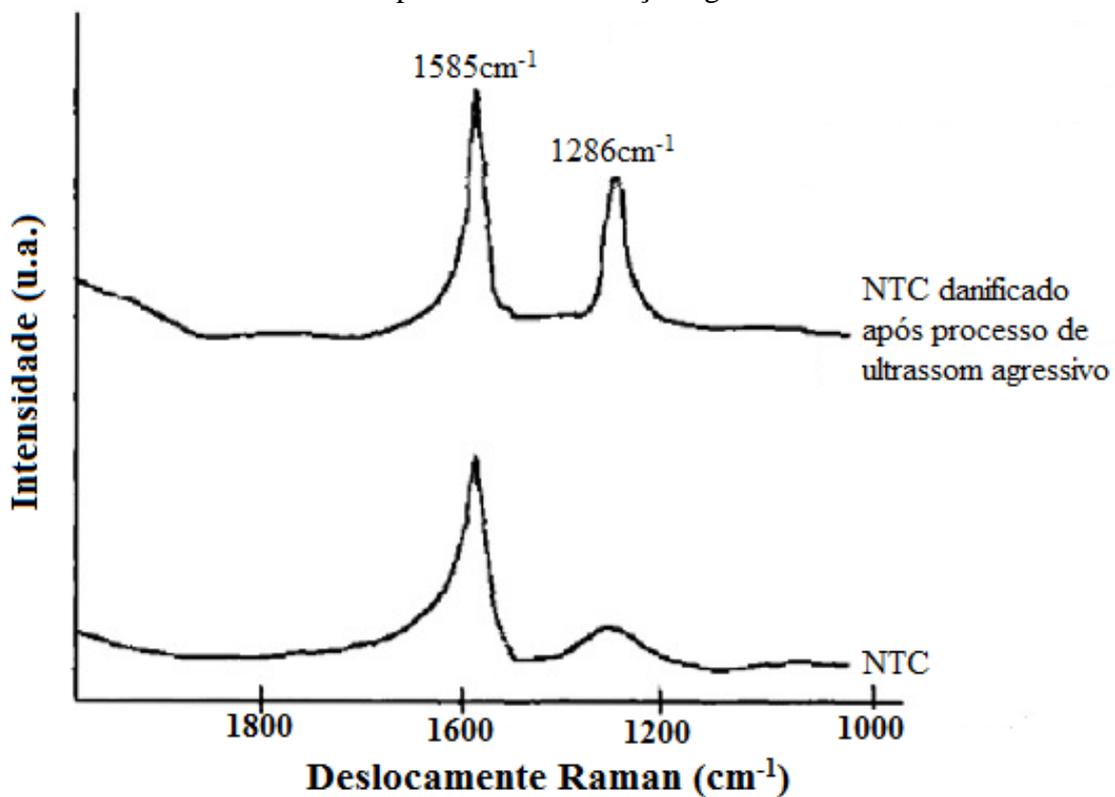


Fonte: Adaptado de Hwang *et al.*, 2008.

Mesmo apresentando grandes vantagens, o processo por ponteira pode ser muito agressivo, podendo até mesmo danificar as cargas, para que isso não ocorra o tempo e a potência devem ser bem estabelecidos. Além disso, em alguns casos, faz-se necessária a utilização de um banho de gelo e aplicações em breve intervalos, a fim de diminuir a temperatura da amostra e evitar a evaporação precoce do solvente. (MA *et al.*, 2010).

Quando o tratamento de sonicação por sonda apresenta uma potência muito elevada e/ou expõe-se a amostra por um longo período de tempo, as cargas podem ser facilmente e seriamente danificadas. Ma *et al.* (2010) confirmou, através da Espectroscopia Raman (Figura 5) de uma amostra NTC exposta a um longo tempo de sonicação, um aumento significativo na intensidade da banda D (1286 cm^{-1} , banda que representa desordem do carbono sp^3 nos NTCs), sugerindo a geração de defeitos de superfície. Em casos extremos, as camadas de grafeno dos NTCs são completamente destruídas e os nanotubos são convertidos em nanofibras amorfas de carbono, deteriorando as propriedades elétricas e mecânicas dos compósitos finais.

Figura 5 – Análise de Espectroscopia Raman de amostras de NTC antes e após deterioração devido processo de sonicação agressivo.



Outra desvantagem de sonicadores por ponteira é a possível contaminação da amostra com titânio, material com o qual é constituída a haste do equipamento e que pode ser liberado em decorrência do seu desgaste durante a dispersão, podendo ser inconveniente para posteriores análises a serem realizadas na amostra. Dessa forma, o controle das variáveis do processo é essencial para evitar esses problemas. (COELHO; MORALES, 2017)

3.4 MATERIAIS CARBONÁCEOS

O carbono é um dos elementos mais abundantes na natureza e por isso sempre foi amplamente estudado. Devido aos seus quatro elétrons na camada de valência, os átomos de carbono possuem a propriedade conhecida por encadeamento, ou seja, os átomos podem ligar-se entre si e formar diferentes compostos com estruturas e propriedades completamente diferentes. O grafite e o diamante são as formas alotrópicas do carbono conhecidas há mais tempo, sendo que apenas em 1985 o fulereno foi descoberto pelos Professores Robert F. Curl Jr., Harold W. Kroto e Richard E. Smalley, seguindo-se da descoberta dos nanotubos por Iijima em 1991. Somente em 2004 que os pesquisadores da Universidade de Manchester Andre Geim e Konstantin Novoselov obtiveram e caracterizaram pela primeira vez o grafeno, em seguida, seus estudos renderam o prêmio Nobel de Física de 2010. (RAMÔA, 2011; NEGRETI, 2016; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013)

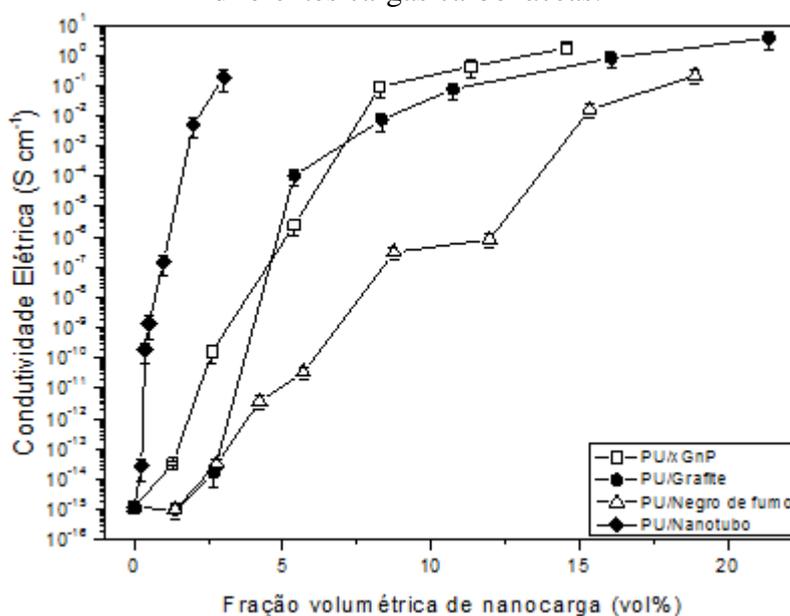
Essa multiplicidade de materiais de carbono é consequência da capacidade de hibridização desse elemento. As distintas hibridizações são consequência do número de átomos vizinhos a um átomo de carbono em questão. Portanto, caso haja dois átomos de carbonos vizinhos, o carbono assumirá uma hibridização do tipo sp para conseguir ligar-se de maneira estável a esses dois átomos. O carbono tenderá a hibridizar-se na forma sp^2 se houverem três átomos vizinhos. Por fim, se houver quatro átomos vizinhos, o carbono assumirá a hibridização sp^3 . (NEGRETI, 2016)

As cargas carbonáceas já vêm sendo utilizadas há muitos anos como cargas condutoras em CPCEs, como é o caso do grafite e do negro de fumo. Essas cargas são amplamente utilizadas devido, principalmente, ao baixo custo associado. (HUANG, 2002). Porém, apesar de serem mais caros, os NTCs e o grafeno possuem maiores razões de aspecto e maiores áreas de superfície específicas, o que resulta, em geral, em altos valores de condutividade elétrica em concentrações mais baixas do que normalmente é observado

quando utilizado o negro de fumo ou o grafite. Dessa forma, o NTCs e o grafeno se tornam materiais muito viáveis.

Essa característica fica evidente através do estudo de Merlini *et al.*, 2017, no qual fabricou-se compósitos poliméricos contendo diferentes cargas carbonáceas e avaliou-se a condutividade elétrica conforme as diferentes concentrações (Figura 6). Percebe-se que em pequenas concentrações de nanotubos de carbono (NTC) e nanoplacas de grafeno (xGnP) atingiu-se uma condutividade elétrica superior, quando comparado ao negro de fumo e ao grafite expandido.

Figura 6 – Condutividade elétrica em função da concentração de carga utilizada para diferentes cargas carbonáceas.

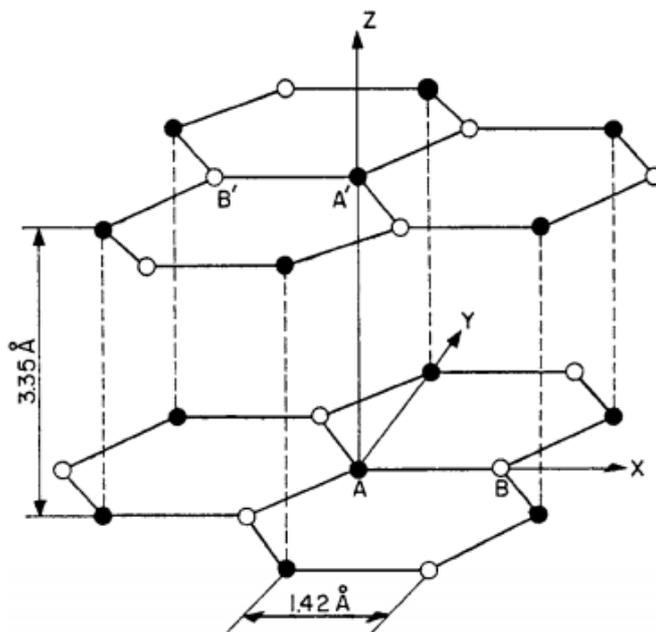


Autor: Merlini *et al.*, 2017.

3.4.1 Grafite

O grafite é um material cristalino, formado por camadas de carbono constituídas por átomos dispostos num padrão hexagonal, onde cada átomo no cristal de grafite é hibridizado trigonalmente, possuindo hibridização sp^2 e, portanto, sendo um carbono insaturado contendo uma dupla ligação e três ligações simples, ou seja, três ligações σ e uma ligação π . Estas camadas estão empilhadas em uma sequência AB e ligadas por forças de van der Waals. Conforme ilustrado na Figura 7, existem quatro átomos por célula unitária identificados como A, A', B e B'. (CHUNG, 2002)

Figura 7 – Estrutura cristalográfica do grafite.



Fonte: Adaptado de Chung, 2002.

O grafite é um material anisotrópico, sendo um bom condutor elétrico e térmico no interior das camadas e, isolante elétrico e térmico perpendicularmente às camadas, devido as fracas interações de van der Waals. Além disso, essa fraca interação permite que os planos deslizem facilmente uns relação aos outros, dando ao grafite sua natureza macia e lubrificante. (CHUNG, 2002; BOMBAZAR, 2020)

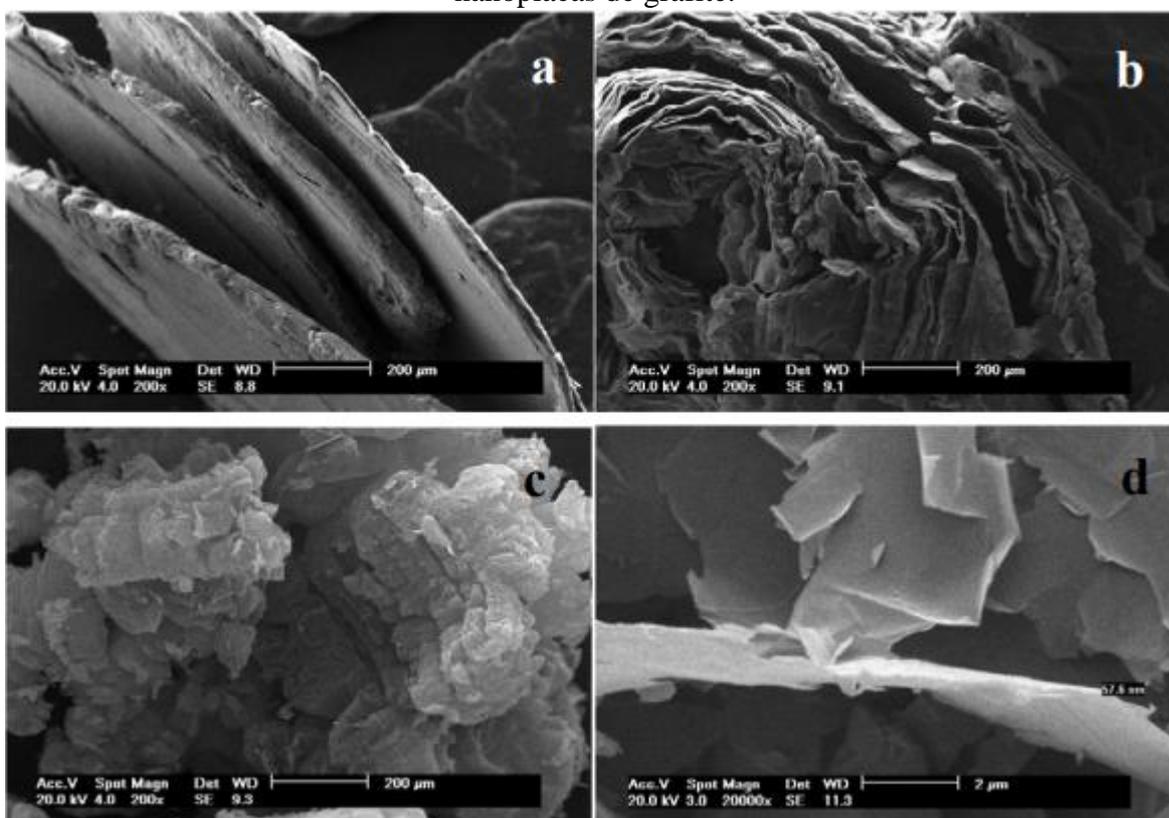
O grafite é naturalmente abundantes, especialmente no Brasil, justificando, assim, seu baixo custo em relação às demais cargas carbonáceas condutoras. Além disso, o grafite apresenta uma condutividade elétrica de aproximadamente 10^4 S.cm^{-1} , uma área de superfície específica de aproximadamente $10 \text{ m}^2/\text{g}$ para o grafite natural e cerca de $90 \text{ m}^2/\text{g}$ para o grafite esfoliado e uma baixa densidade, variando de 2,09 e 2,23 g/cm^3 . (BOMBAZAR, 2020)

Devido ao pequeno espaçamento entre os planos (3,35 Å), não há afinidade nem espaço físico para que os polímeros utilizados como matriz permeiam por entre os planos paralelos aumentando a interação com a matriz. Por isso, em muitos casos realiza-se uma modificação da estrutura do grafite, a fim de aumentar essa interação, reduzir o limiar de percolação elétrica e, conseqüentemente, aumentar a condutividade elétrica de compósitos condutores contendo o grafite como carga condutora. Uma das alternativas é modificar a estrutura e propriedades do grafite a partir de reações químicas, utilizando-se agentes intercalantes que possibilitam a formação de grafite intercalado e esfoliado. A esfoliação do grafite resulta na modificação da estrutura cristalográfica, área superficial, densidade,

reatividade química e, dependendo do agente intercalante utilizado, a condutividade elétrica do material final pode ser maior do que do grafite convencional (Figura 8 (a)). (CHUNG, 2002; CHEN *et al.*, 2001; GENG; WANG; KIM, 2009)

Para obtenção de grafite intercalado, adicionam-se agentes intercalantes, incorporados no interstício interplanar do cristal, de modo que a estrutura de camadas do grafite seja mantida, porém haja um aumento da distância basal, conforme Figura 8 (b). Em seguida, através do aquecimento do grafite intercalado a aproximadamente 1000 °C e num curto período de tempo (variando de 5 à 30 s) tem-se a decomposição do agente intercalante. O aquecimento rápido provoca uma expansão da dimensão perpendicular às camadas de carbono de cada partícula do grafite intercalado, que é transformada quase que instantaneamente em grafite expandido (Figura 8 (c)). Por fim, com o intuito de reduzir ainda mais o limiar de percolação elétrico e facilitar a penetração da matriz por entre as lamelas de grafite, é possível realizar a sonicação do grafite expandido, resultado em nanoplacas de grafite (Figura 8 (d)). (MONTAGNA; BASSO; GALLAND, 2009; GHENO *et al.*, 2009)

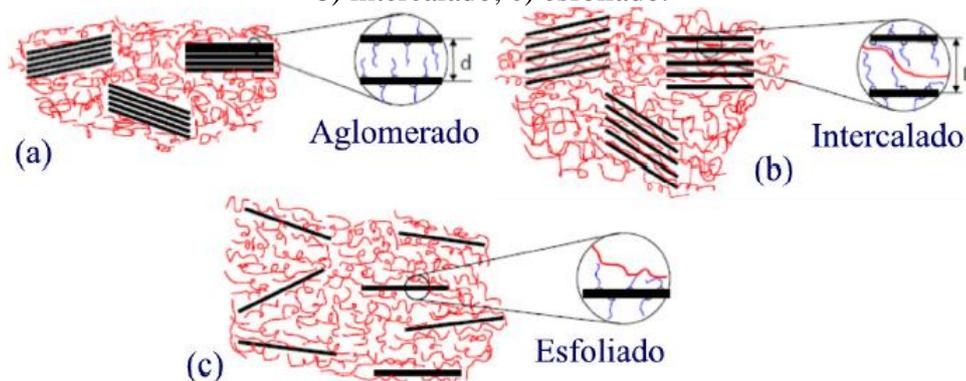
Figura 8 – Diferentes morfologias analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura do: a) grafite natural em flocos; b) grafite intercalado; c) grafite expandido; d) nanoplacas de grafite.



Fonte: Montagna; Basso; Galland, 2009.

Através do desenho esquemático representado pela Figura 9 é possível visualizar os estados de dispersão presentes em cargas que apresentam estruturas lamelares. Na morfologia aglomerada (Figura 9 (a)), a nanocarga não sofre perturbação na sua estrutura de galerias pela matriz polimérica, ocorrendo, geralmente, quando há uma incompatibilidade entre a matriz e a carga, ou ainda quando não realizou-se nenhuma alternativa capaz de permitir que as macromoléculas poliméricas adentrem por entre as lamelas. Quando há certa penetração da matriz polimérica por entre as estruturas planares, verifica-se um aumento da distância entre as lamelas, caracterizando na intercalação da estrutura e representado pela Figura 9 (b). Por fim, quando essa distância é muito grande e se dá a desordem das lamelas (esfoliação), observa-se a completa interação entre carga e matriz, o que aumenta significativamente a área superficial efetiva e, conseqüentemente, reduz o limiar de percolação elétrico, conforme relatado na Figura 9 (c). (GHENO *et al.*, 2009)

Figura 9 – Morfologias de dispersão de nanocargas lamelares: a) aglomerado; b) intercalado; c) esfoliado.



Fonte: Ferreira, 2012.

3.4.2 Grafeno

Há pouco tempo, o interesse que até então era voltado ao grafite, passou a ser focado em um novo material, o grafeno. Anteriormente o grafeno era considerado termodinamicamente instável e, dessa forma, impossível de existir no estado isolado. Porém, no ano de 2004 Geim e Novoselov descobriram uma forma de obter o grafeno isolado e verificaram excelentes propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas dessa material, estimulando o interesse de diversos cientistas das mais diferentes áreas. (BOMBAZAR, 2020)

O grafeno é definido como sendo uma única camada (folha) da estrutura do grafite, portanto, esse material possui apenas um plano de átomos de carbono dispostos em uma

configuração hexagonal. Além de estudos demonstrando as altas propriedades mecânicas do material, como elevado módulo de elasticidade (aproximadamente 1 TPa) e resistência intrínseca (cerca de 130 GPa), o grafeno possui altos valores de condutividade elétrica e térmica, atingindo até $2 \times 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$ e 5000 W/m.K , respectivamente. Por fim, devido seu formato lamelar (Figura 7) e espessura da ordem de 3 nm, o grafeno apresenta uma alta área de superfície específica ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$), sendo superior as do grafite ($10 \text{ m}^2/\text{g}$) e dos nanotubos de carbono ($1300 \text{ m}^2/\text{g}$). (SEGUNDO, VILAR, 2017; CHEN, TANG, LI, 2010; WEI, KIVIOJA, 2013; MERLINI *et al.*, 2017; NOVOSELOV *et al.*, 2004)

Segundo Kauling *et al.* (2018) diversas classificações podiam ser empregadas a fim de definir o tipo da carga de grafeno utilizada. Entretanto, recentemente a Organização Internacional de Normalização (ISO) desenvolveu uma norma (ISO/TS 80004-13: 2017) baseada na quantidade de lamelas presentes, facilitando a nomenclatura a qual deve ser empregada, sendo:

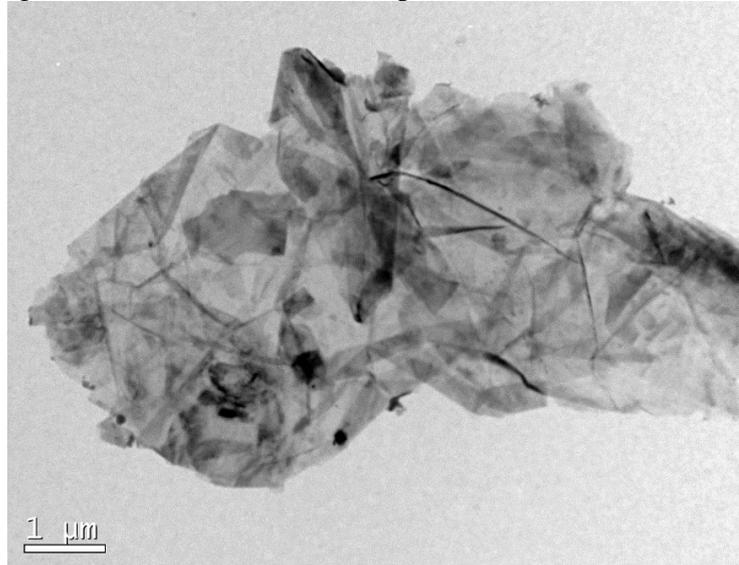
- **Grafeno:** uma única camada de átomos de carbono organizados em uma configuração hexagonal;
- **Bicamadas de grafeno:** duas folhas de grafeno sobrepostas bem definidas;
- **Poucas camadas de grafeno:** consiste de três a dez lamelas de grafeno sobrepostas bem definidas;
- **Nanoplacas de grafeno (xGnP):** espessura entre 1 e 3 nm com dimensões laterais variando de 100 nm até 100 μm .

Atualmente, os métodos mais conhecidos e utilizados para a produção de grafeno puro não são viáveis para a fabricação em larga escala, já que, além de apresentarem processos altamente demorados, permitem a obtenção de baixíssima quantidade da nanocarga, resultando em uma rota de produção altamente cara. Desse modo, uma ótima opção para o emprego de grafeno em compósitos poliméricos condutores é a utilização de nanoplacas de grafeno (xGnP). Já que, devido menor número de processos e pureza, os xGnPs se tornam economicamente mais vantajosas quanto à folha única de grafeno e, ainda assim, podendo atingir ótimas propriedades. (BOMBAZAR, 2020; KAULING *et al.*, 2018; HE *et al.*, 2017)

Através da Figura 10 referente ao estudo de Merlini *et al.*, 2017 e as Figuras 11 (a) e (b), relativo ao trabalho de Bombazar, 2020, é possível verificar análises microscópicas do xGnP, evidenciando a sua estrutura lamelar. Também é possível observar que as cargas

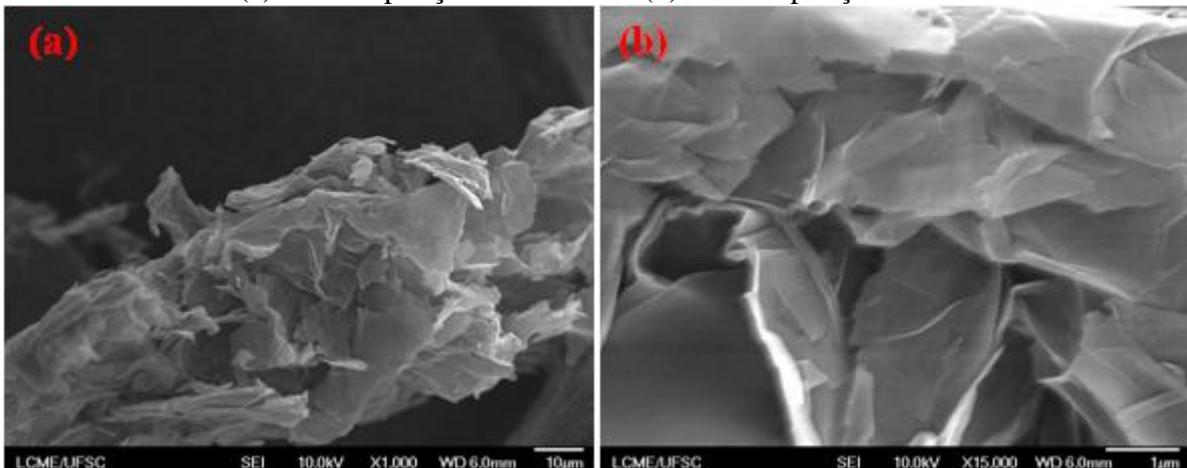
apresentam uma certa distribuição de tamanho, além disso constata-se camadas de grafeno sobrepostas (Figura 11 (b)).

Figura 10 – Micrografia obtida de um Microscópio Eletrônico de Transmissão para o xGnP.



Autor: Merlini *et al.*, 2017.

Figura 11 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo do xGnP: (a) com ampliação de 1.000x e (b) com ampliação de 15.000x.



Fonte: Bombazar, 2020.

O xGnP é adicionado visando diferentes melhorias e funções, porém uma de suas propriedades mais fascinantes é a sua alta condutividade elétrica superficial, tendo sido mencionados numerosos CPCEs. Bombazar (2020) destaca que para haver uma melhor eficiência das propriedades finais do compósito é necessário que haja uma boa dispersão e distribuição das lamelas de grafeno na matriz polimérica, logo, é ideal que durante a fabricação do compósito promova-se a separação dessas lamelas, fazendo com que o polímero permeie toda a superfície da carga. Em seus estudos, Bombazar desenvolveu

compósitos de polipropileno e xGnP, onde obteve uma condutividade máxima, considerando 5%v de xGnP, de $5,62 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ para as amostras moldadas por compressão e de $2,46 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ referentes as amostras fabricadas por injeção. Além disso, constatou-se um limiar de percolação elétrico de 2,5%v (moldados por injeção) e de 2,9%v (moldados por compressão).

Já os estudos de Imran, Lou e Shivakumar (2017) reportaram um limiar de percolação de 5%v para compósitos de polipropileno com xGnP, atingindo uma condutividade elétrica de até $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ com 20%v da carga condutora, valor elevado se considerarmos que a condutividade do polipropileno puro é de aproximadamente $10^{-15} \text{ S.cm}^{-1}$. Além disso, um limiar de percolação elétrico de 0,5%v de xGnP em compósitos com poliuretano termofixo e uma condutividade elétrica máxima de aproximadamente $1,75 \text{ S.cm}^{-1}$ (com 14,6%v) foram relatados nos estudos e análises de Merlini *et al.* (2017). Sendo assim, destaca-se a eficiência na utilização do xGnP como carga condutora em CPCEs.

3.5 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS (TPEs)

A utilização de elastômeros termoplásticos (TPEs) como matrizes em compósitos contendo cargas condutoras é uma alternativa para a produção de materiais flexíveis e com propriedades elétricas desejadas para diversas aplicações. Alguns estudos mostram que a vulcanização dos elastômeros pode reduzir a condutividade elétrica da mistura obtida. Portanto, os TPEs surgem como uma solução muito interessante, pois combinam a facilidade de processamento dos polímeros termoplásticos com as propriedades mecânicas da borracha vulcanizada, sem que haja a necessidade da utilização de agentes de vulcanização e podendo ser reprocessados ou reciclados. (DROBNY, 2007; RAMÔA *et al.*, 2014)

Os TPEs são constituídos por duas fases, sendo uma flexível e outra rígida. A fração flexível apresenta uma estrutura desordenada, com uma temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente, conferindo a maleabilidade necessária ao polímero. Já a fase rígida tem a função de fornecer estabilidade térmica, bem como restringir a movimentação molecular da fase flexível, atuando do mesmo modo que as ligações cruzadas em borrachas vulcanizadas. (DROBNY, 2007)

Estes materiais podem ser processados por solução ou a partir de técnicas de processamento realizadas em termoplásticos, tais como extrusão, injeção e entre outras. Quando o TPE é dissolvido em um determinado solvente ou aquecido acima da T_g ou

temperatura de fusão (T_m) do segmento rígido, o material pode fluir e ser conformado. Após o resfriamento ou evaporação do solvente o material recupera a elasticidade e resistência. (DROBANY, 2007)

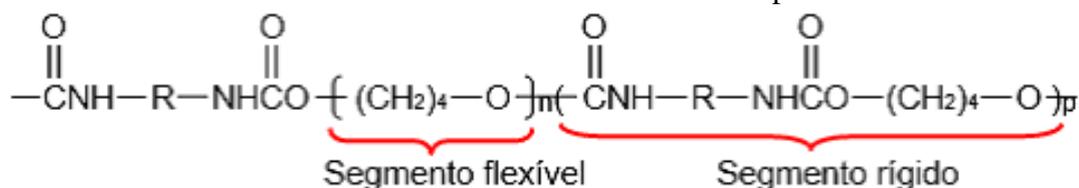
3.5.1 Poliuretano termoplástico (TPU)

Entre os diversos TPEs já estudados e desenvolvidos, o poliuretano termoplástico (TPU) é atualmente um dos materiais mais versáteis, isso por combinar elevada elasticidade (atingindo até 850% de alongamento na ruptura) e alta resistência à abrasão. Por fim, os TPUs possuem também resistência à hidrólise e a solventes, grande facilidade de processamento por extrusão, injeção e mistura em solução, além de fácil pigmentação e aditivação. (RAMÔA, 2015)

A síntese do TPU advém do processo de polimerização no qual não verifica-se a adição simultânea e de forma competitiva entre os dois monômeros. Uma sequência de polimerizações separadas é empregada, de modo a incorporar diferentes monômeros em uma cadeia polimérica, resultando em copolímeros lineares em bloco, constituídos por segmentos rígidos e flexíveis de base poliéster ou poliéter. (RAMÔA *et al.*, 2013). A estrutura química do TPU é composta a partir de três componentes principais: um diol de cadeia longa, um diisocianato e um diol de cadeia curta. O diol de cadeia longa reage com o diisocianato a fim de formar o segmento flexível, já o diol de cadeia curta, após reação com o diisocianato, forma o segmento rígido. (HARADA, 2014; DE SOUSA, 2020)

Na produção de poliuretanos, diferentes tipos de isocianatos são utilizados, variando em: aromáticos, alifáticos ou cicloalifáticos, sendo os isocianatos aromáticos os mais empregados. Segundo Ionescu (2005), cerca de 95% desses isocianatos são derivados do tolueno diisocianato (TDI) e do difenilmetano diisocianato (MDI). A estrutura química do TPU está representada pela Figura 12, onde o radical R depende do tipo de isocianato utilizado para a síntese do polímero. (DE SOUSA, 2020)

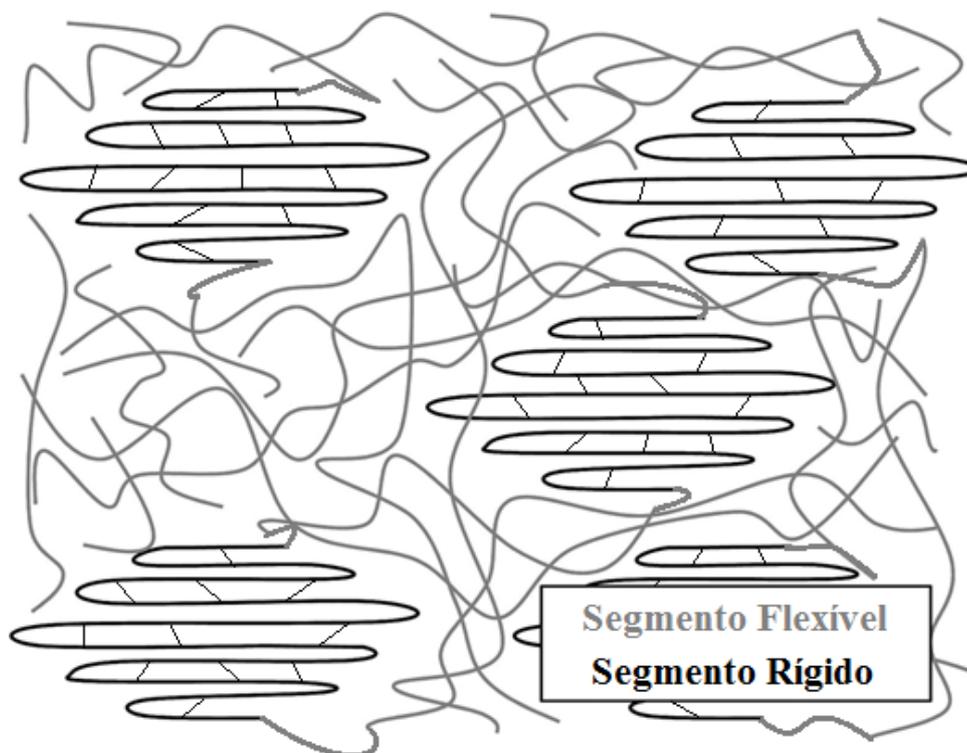
Figura 12 – Estrutura da unidade de repetição do TPU a base de poliéter, onde o radical R refere-se ao isocianato utilizado na síntese do polímero.



Fonte: De Sousa, 2020.

Os TPUs podem apresentar estrutura semicristalina ou amorfa, dependendo da quantidade de segmentos rígidos e flexíveis presentes. Os segmentos rígidos possuem uma tarefa importante dentro dos domínios cristalinos por permitirem pontes de hidrogênio entre os grupos uretanos e os carboxílicos (Figura 13). Estes domínios cristalinos evitam a deformação permanente do segmento macio do poliéster ou poliéter elastomérico quando a cadeia está estirada, ancorando fisicamente os segmentos flexíveis, reforçando o material mecanicamente e favorecendo a recuperação elástica. (AMICO *et al.*, 2011; RAMÔA *et al.*, 2013; DE SOUSA, 2020)

Figura 13 – Representação esquemática da morfologia dos segmentos rígidos e flexíveis do TPU.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As forças de ligação entre as moléculas dos segmentos rígidos dependem da proximidade e do rearranjo espacial destes, e podem ser reduzidas com o uso de solventes ou a partir do aquecimento do material, permitindo que o mesmo seja processado através de técnicas de fabricação comumente usadas para polímeros termoplásticos. (RAMÔA, 2015)

As propriedades dos TPUs são dependentes da quantidade, estrutura química e massa molar dos segmentos rígidos e flexíveis, bem como da maneira com que as fases presentes estão separadas. Com o aumento do teor de segmentos rígidos, o TPU, geralmente, mostra um aumento da sua dureza, acompanhado pelo aumento da temperatura

de transição vítrea. Portanto, TPUs contendo de 20 a 25% m de segmentos rígidos são caracterizados como flexíveis, enquanto TPUs com cerca de 50% m da fase PU são considerados rígidos. (VILAR, 2004)

Além dos aspectos anteriormente destacados, outro fator é capaz de interferir diretamente nas propriedades e características do TPU. Enquanto os TPUs produzidos à base de poliéster costumam ser mais dúcteis e apresentam maior resistência a abrasão e ao calor quando comparados aos fabricados à base de poliéster, os TPUs à base de poliéter apresentam uma dureza mais elevada, além de boa resistência à umidade e solicitações mecânicas em baixas temperaturas. (DOS SANTOS *et al.*, 2020)

Diversos estudos já foram reportados através da utilização do TPU como matriz polimérica em compósitos contendo cargas condutoras. Ramoa *et al.* (2015) e Dos Santos *et al.* (2020) utilizaram, respectivamente, TPU à base de poliéter e poliéster como matriz na fabricação de CPCEs. Em ambos os estudos fabricou-se amostras considerando o processo de mistura no estado fundido através da utilização de um misturador interno. Além disso, empregou-se as mesmas cargas, sendo: PPy e MT-PPy. Ao comparar os dados de condutividade elétrica verificou-se uma superioridade dos compósitos no qual empregou-se TPU à base de poliéster como matriz. Onde, para valores acima de 15% m de MT-PPy teve-se uma diferença de cerca de 1 ordem de magnitude em relação à matriz à base de poliéter, bem como, observou-se um menor limiar de percolação elétrico e maior expoente crítico. Esses efeitos se dão devido à maior polaridade apresentada no TPU à base de poliéster. A incorporação do aditivo MT-PPy em polímeros polares, assim como o TPU à base de poliéster, promove ligações de hidrogênio entre os grupos uretano e as hidroxilas presentes na estrutura da carga, gerando uma maior interação entre os componentes do compósito.

Assim como Ramoa *et al.* (2015), Souza (2019) também empregou o TPU à base de poliéter como matriz na elaboração de compósitos contendo PPy e MT-PPy, porém, nesse caso, as amostras foram obtidas através do método por solução. Comparando os dados, verificou-se melhores resultados de condutividade elétrica para as amostras fabricadas via solução. Enquanto que no método por fusão obteve-se uma condutividade máxima de $1,50 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ com 30% m de MT-PPy, para as amostras produzidas por solução verificou-se uma condutividade de $4,09 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ com apenas 20% m de carga. Esse efeito deve-se pela boa dispersão e distribuição das cargas condutoras na matriz pelo método em solução, a baixa viscosidade da mistura e o método de dispersão ultrassônico que permite uma maior eficiência em comparação ao misturador interno.

4 METODOLOGIA

Nesse tópico serão abordadas e destacadas todas as etapas do processo de obtenção dos filmes de TPU contendo nanoplaquetas de grafeno como carga condutora. Além disso, será apresentada a lista de materiais utilizados, seus fornecedores e eventuais características, bem como as técnicas de caracterização empregadas.

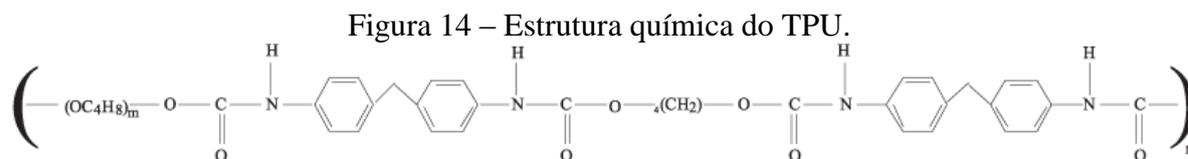
4.1 MATERIAIS

4.1.1 Tetrahidrofurano (THF)

Para a solubilização do TPU utilizou-se o solvente THF fornecido pela empresa Sigma Aldrich com uma densidade igual a $0,889 \text{ g/cm}^3$.

4.1.2 Poliuretano termoplástico (TPU)

O polímero empregado como matriz para incorporação da carga nanoestruturada foi o TPU à base de poliéter e MDI fornecidos pela Basf (Elastollan® 1180 A10) na forma de *pellets* incolores, sua estrutura está representada através da Figura 14.



Fonte: Lavall *et al.*, 2010.

Além de boa flexibilidade em baixas temperaturas, o material apresenta ótimas características de amortecimento, bem como capacidade de resistência a propagação de rasgos. Na Tabela 1 são apresentadas algumas das propriedades do TPU aplicado nos estudos.

Tabela 1 – Propriedades do TPU Elastollan® 1180 A10 da empresa Basf.

Propriedades típicas	Valores típicos	Método de análise
Densidade (g/cm ³)	1,11	DIN EN ISO 1183-1-A
Dureza Shore A	80	DIN ISO 7619-1 (3s)
Resistência à tração (MPa)	45	DIN 53504-S2
Alongamento na ruptura (%)	650	DIN 53504-S2
Resistência ao rasgamento (kN/m)	55	DIN ISO 34-1.B (b)

Fonte: Basf.

4.1.3 Nanoplacas de grafeno (xGnP)

A carga condutora nanoestruturada empregada para a elaboração dos filmes foi o grafeno na forma de nanoplacas fornecido pela empresa XG Sciences. Dentre os diferentes tipos fornecidos pela empresa, utilizou-se o xGnP Grade M, esse material consiste de algumas folhas de grafeno empilhadas, com uma área superfície específica variando entre 120 e 150 m²/g. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades referentes a nanocarga condutora empregada.

Tabela 2 – Propriedades do xGnP® M25 da empresa XG Sciences.

Propriedade	Paralelo	Perpendicular
Percentual de Carbono (%)	> 99,5	> 99,5
Densidade (g/cm ³)	2,20	2,20
Condutividade Térmica (W/m.K)	3000	6
Módulo de Elasticidade (MPa)	1000	Não informado
Resistência à tração (MPa)	5	Não informado
Condutividade Elétrica (S.cm ⁻¹)	10 ⁷	10 ²

Fonte: XG Sciences.

4.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DOS FILMES DE TPU/xGnP

Para a confecção dos filmes de compósito TPU/xGnP empregou-se o processo por mistura em solução. Para isso, primeiramente, preparou-se soluções contendo 1 g de TPU e 20 mL de THF. As soluções foram mantidas sob agitação magnética à temperatura

ambiente por 1 h, conforme Figura 15 (a). Em seguida, adicionaram-se diferentes quantidades de carga condutora (Figura 15 (b)), respeitando-se as seguintes proporções: 0, 2,5, 5, 7,5 e 10%*m* de xGnP. As quantidades adicionadas estão apresentadas na Tabela 3. Conforme fluxograma apresentado na Figura 15 (c) é possível observar que após a adição da carga condutora efetuou-se uma pré-dispersão com o auxílio do agitador magnético por 30 min.

Tabela 3 – Proporção em massa e em volume de xGnP adicionado ao TPU.

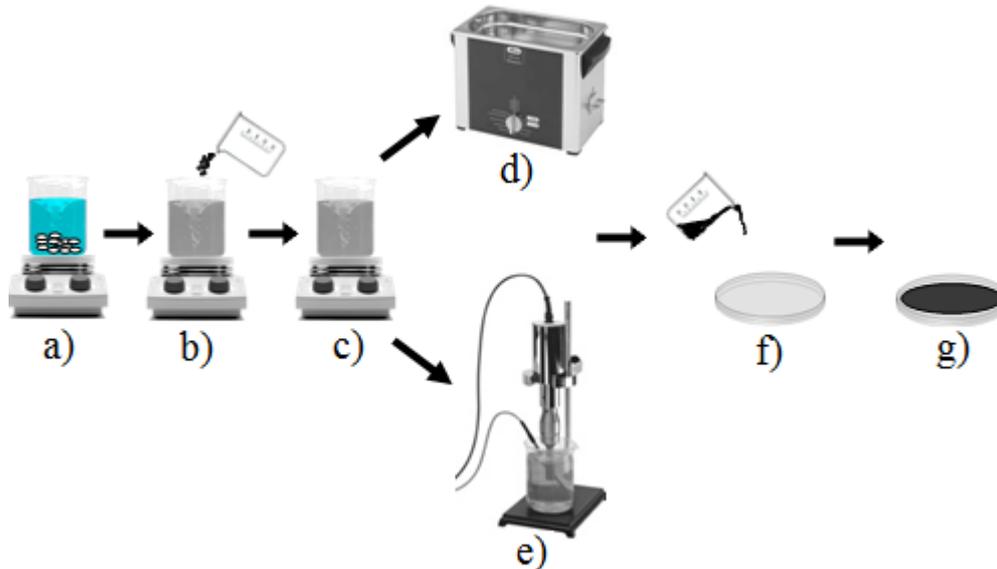
Fração mássica (%<i>m</i>)	Massa (g)	Fração volumétrica (%<i>v</i>)	Volume (cm³)
2,5	0,026	1,29	0,012
5	0,053	2,60	0,024
7,5	0,081	3,93	0,037
10	0,112	5,35	0,051

Fonte: Elaborado pelo autor.

Posteriormente, realizou-se a dispersão das cargas condutoras, para isso, empregou-se dois diferentes métodos. Inicialmente realizou-se a dispersão através da utilização de um banho de ultrassom da marca Elma modelo S 30H Elmasonic (Figura 15 (d)), neste caso as soluções foram mantidas por 45 min e expostas a uma temperatura máxima de aproximadamente 45 °C, conforme estabelecido previamente. Com o intuito de avaliar a eficiência da dispersão e efeito nas propriedades elétricas, empregou-se outro método de dispersão. Para isso, utilizou-se a ponteira de ultrassom Sonics modelo VCX 750, com potência de 35% (263 W) à 20 °C utilizando-se um banho de gelo com o objetivo de retardar a evaporação do solvente devido aquecimento da amostra (Figura 15 (e)). Nesse caso, as amostras foram expostas por seis ciclos de dispersão, sendo quatro ciclos de 1 min e 30 s de duração e dois ciclos de 2 min, onde, entre cada ciclo, houve um intervalo de 30 s.

Por fim, após a etapa de dispersão do xGnP as soluções foram vertidas em placas de Petri previamente identificadas (Figura 15 (f)). Então, o sistema foi deixado em repouso dentro de uma capela desligada por cerca de 24 horas, sendo possível a evaporação completa do solvente, etapa conhecida como *casting* (Figura 15 (g)).

Figura 15 – Fluxograma do processo de produção dos filmes por mistura em solução: a) Agitação da solução contendo THF+TPU; b) Adição do xGnP na solução; c) Pré dispersão do xGnP; d) Dispersão das nanocargas através de um banho de ultrassom; e) Dispersão da carga condutora por meio da ponteira de ultrassom; f) Disposição da solução final em uma placa de Petri; g) Obtenção do filme após evaporação do solvente (*casting*).



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

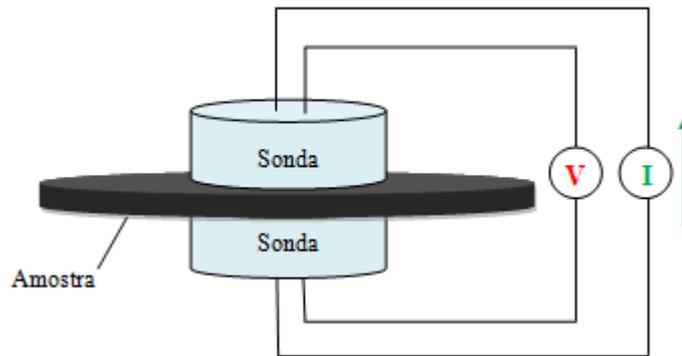
Nessa seção serão apresentadas todas as análises realizadas para a caracterização das amostras, bem como quais equipamentos e parâmetros foram utilizados.

4.3.1 Determinação da condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica das amostras foram realizadas à temperatura ambiente por meio de dois diferentes métodos de medição. Empregou-se o método de duas pontas para a medição da condutividade elétrica dos compósitos com uma condutividade de até 10^{-7} S.cm⁻¹. Já para as amostras com valor de condutividade elétrica superiores a 10^{-7} S.cm⁻¹ utilizou-se o método padrão quatro pontas. Todas as amostras foram avaliadas na forma de filmes com espessuras variando entre 0,1 e 0,2 mm.

No método duas pontas a corrente elétrica é aplicada entre duas sondas e a diferença de potencial entre elas é medida. Neste caso, a corrente foi aplicada utilizando uma fonte de tensão contínua Keithley 6220 e a diferença de potencial foi medida com um eletrômetro Keithley 6517A. Na Figura 16 é possível observar uma ilustração da disposição dos eletrodos neste método.

Figura 16 – Desenho ilustrativo da disposição dos eletrodos utilizados no equipamento por meio do método duas pontas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A condutividade elétrica foi calculada a partir da Equação 4, onde ρ é a resistividade elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$); d é o diâmetro da sonda (cm); V é a diferença de potencial (V); I é a corrente elétrica (A); w é a espessura da amostra (cm).

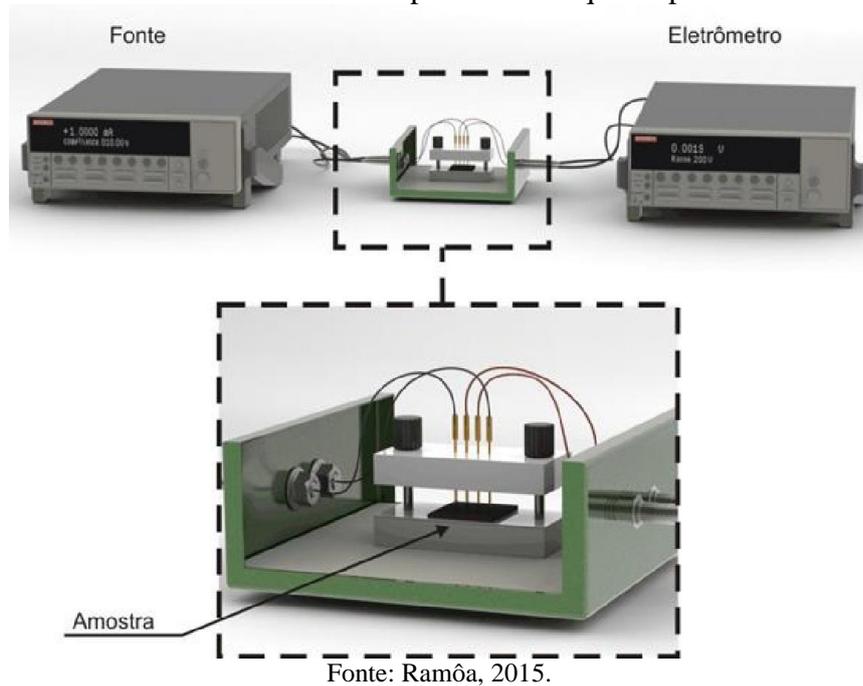
$$\rho = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot \frac{V}{I} \cdot w \quad \text{Equação 4}$$

A condutividade elétrica foi calculada de acordo com a Equação 5, sendo: ρ a resistividade elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$) e σ a condutividade elétrica ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) do material.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Equação 5}$$

No método padrão quatro pontas a corrente é aplicada entre os terminais externos utilizando-se uma fonte de tensão de corrente contínua da marca Keithley, modelo 6220. Já a diferença de potencial é medida entre os terminais internos com um eletrômetro Keithley, modelo 6517A. O equipamento utilizado pode ser observado na Figura 17.

Figura 17 – Esquema ilustrativo do equipamento utilizado para as medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontas.



Para este método a condutividade elétrica foi calculada a partir da Equação 6 apresentada abaixo, em que: σ corresponde a condutividade elétrica ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$); I é a corrente elétrica (A); V é a diferença de potencial (V); w é a espessura da amostra (cm) e $\ln 2/\pi$ é um fator de correção.

$$\sigma = \frac{I}{V} \cdot \frac{1}{w} \cdot \frac{\ln 2}{\pi} \quad \text{Equação 6}$$

Foram realizados quatro medições de condutividade elétrica em cada lado da amostra. O valor de condutividade elétrica obtido foi resultado da média e desvio padrão dos cinco valores medidos. As medidas foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) campus Florianópolis.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), da UFSC em Florianópolis. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo JSM-6390LV (Figura 18) com fonte de elétrons de tungstênio operando a uma tensão de 10 kV.

As análises de MEV foram realizadas para as membranas de TPU e TPU/xGnP na forma de filmes dispersas por meio da ponteira de ultrassom. Para a preparação, fraturaram-se as amostras criogenicamente após a imersão dos filmes em nitrogênio líquido. Em seguida, posicionaram-se as amostras em um porta-amostra de alumínio contendo uma fita dupla face de carbono e, por fim, por meio da técnica de *sputtering*, realizou-se a deposição de íons metálicos de ouro permitindo melhor resolução da imagem.

Figura 18 – Equipamento empregado para realização das análises de MEV.



Fonte: LCME.

4.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu modelo TGA-50 (Figura 19) localizado no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas (IFAM). As amostras analisadas por esse método foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, variando de 30 a 700 °C, sob atmosfera de Nitrogênio operando com uma vazão de 50 mL/min. A quantidade de amostra analisada foi de aproximadamente 5 mg e utilizando-se um cadinho de platina.

Figura 19 – Equipamento empregado para realização das análises de TGA.



Fonte: NSU.

4.3.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de infravermelho foram realizadas utilizando-se o modo de reflexão total atenuada (ATR) em um espectrômetro Parkin Elmer modelo Frontier. As medições foram realizadas no Laboratório de Ensaios Térmicos e Espectroscopia (LTE) da UFSC campus Blumenau. Os espectros foram obtidos considerando uma faixa de número de onda de 4500 a 400 cm^{-1} , sob uma resolução de 4 cm^{-1} e utilizando 16 *scans* de varredura. Assim como na determinação da condutividade elétrica, as amostras de TPU e TPU/xGnP foram medidas na forma de filmes, conforme Figura 20, porém, nesse caso, analisou-se apenas as amostras dispersas por meio da ponteira de ultrassom. A análise de FTIR foi utilizada para identificar bandas de absorção características dos materiais avaliados, bem como possíveis deslocamentos nessas bandas, podendo indicar a ocorrência de interações entre os componentes das misturas.

Figura 20 – Equipamento empregado para realização das análises de FTIR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Os valores de condutividade elétrica das amostras dos compósitos TPU/xGnP contendo diferentes frações mássicas de carga, preparados utilizando dois métodos de dispersão distintos (banho e ponteira de ultrassom) estão apresentados na Tabela 4 e Figura 21. A partir da Figura 21 é possível observar que a condutividade elétrica varia de acordo com as diferentes proporções estudadas e com o método de dispersão utilizado na preparação do compósito.

Tabela 4 – Valores de condutividade elétrica para o TPU puro e os compósitos de TPU/xGnP obtidos pelos diferentes métodos de dispersão.

Material	Método de Dispersão	Condutividade Elétrica (S.cm ⁻¹)
xGnP	-	$(6,9 \pm 0,4).10^{2(*)}$
TPU puro	-	$(1,88 \pm 0,12).10^{-12}$
TPU/2,5% m xGnP	Banho de Ultrassom	$(3,25 \pm 0,42).10^{-12}$
TPU/5% m xGnP		$(6,92 \pm 0,66).10^{-8}$
TPU/7,5% m xGnP		$(1,47 \pm 0,14).10^{-7}$
TPU/10% m xGnP		$(7,60 \pm 0,19).10^{-7}$
TPU/2,5% m xGnP	Ponteira de Ultrassom	$(1,81 \pm 0,94).10^{-8}$
TPU/5% m xGnP		$(2,78 \pm 0,32).10^{-7}$
TPU/7,5% m xGnP		$(1,10 \pm 0,28).10^{-3}$
TPU/10% m xGnP		$(2,74 \pm 0,80).10^{-2}$

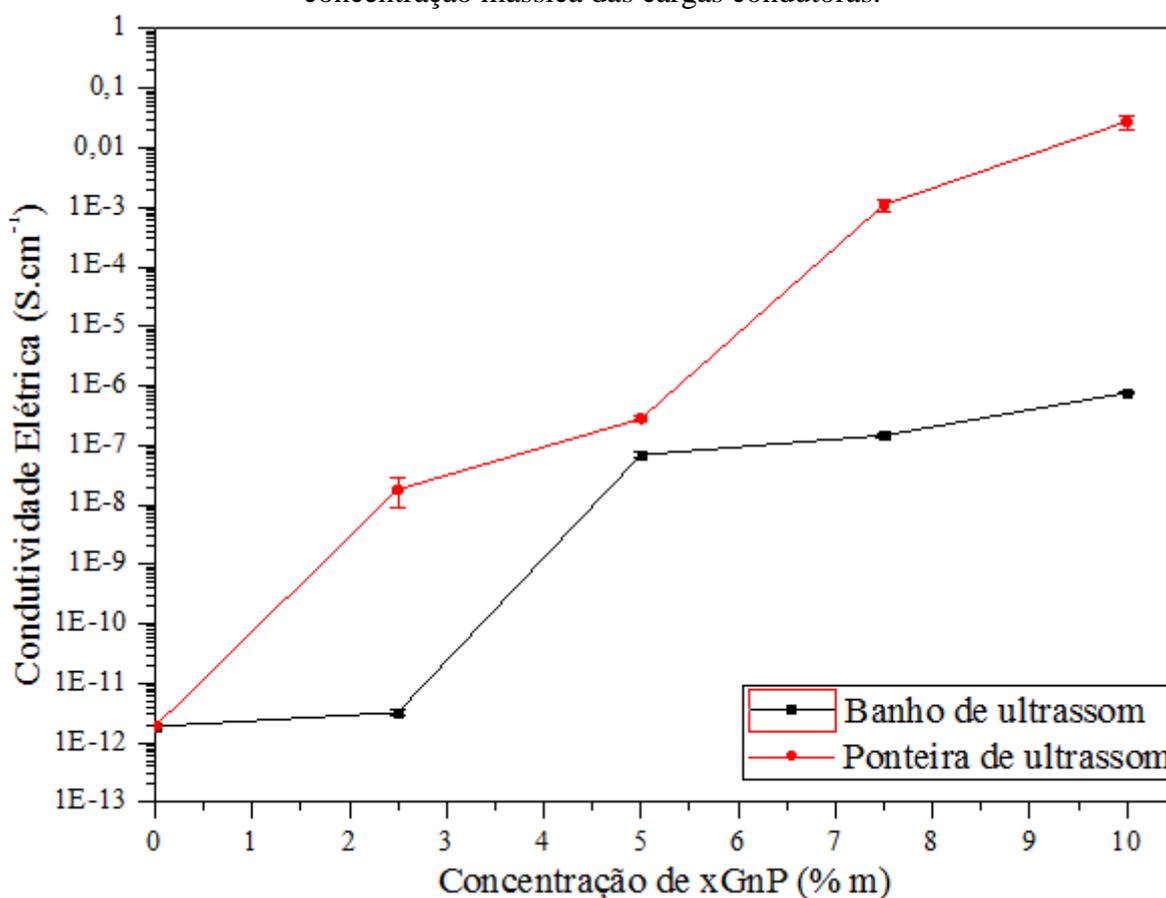
(*)Condutividade elétrica medida pelo método de quatro pontas (Merlini *et al.*, 2017).

Fonte: Elaborado pelo autor.

O filme de TPU puro apresentou valor de condutividade elétrica de $1,88.10^{-12}$ S.cm⁻¹, caracterizando-o como um material isolante. Em contrapartida, utilizou-se, na produção dos nanocompósitos, o xGnP, considerado como material condutor, uma vez que, possui condutividade elétrica de $6,9.10^2$ S.cm⁻¹ (MERLINI *et al.*, 2017). Dessa forma, à medida que o xGnP foi incorporado à matriz polimérica, houve um ganho na condutividade, independentemente do método de dispersão empregado. No entanto, pôde-se observar que

ao alterar o método de dispersão do xGnP, tem-se uma alteração significativa na condutividade elétrica dos compósitos. Esse efeito ficou ainda mais evidenciado em concentrações maiores, onde, verificou-se, que os compósitos obtidos com o uso da ponteira de ultrassom, apresentaram maiores valores de condutividade elétrica, o que pode ser atribuído à maior eficiência da ponteira na dispersão das cargas. A máxima condutividade elétrica alcançada foi de $2,74 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, referente ao compósito de TPU/10% m xGnP, cuja dispersão foi realizada utilizando-se de uma ponteira de ultrassom, representando um aumento de 10 ordens de grandeza em comparação ao TPU puro.

Figura 21 – Condutividade elétrica dos compósitos de TPU/xGnP de acordo com a concentração mássica das cargas condutoras.

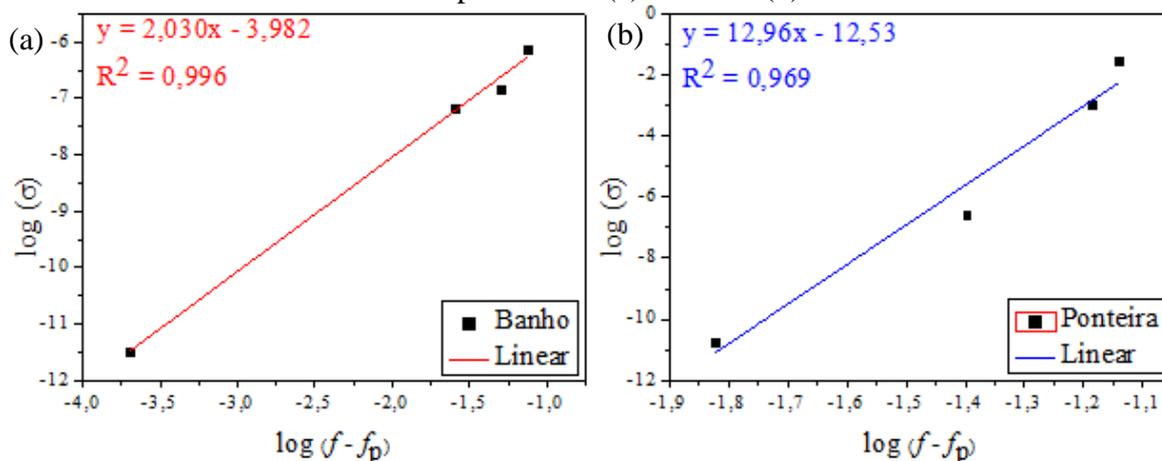


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os limiares de percolação elétrico dos compósitos de TPU/xGnP dispersos por ponteira e banho foram calculados experimentalmente conforme a variação da condutividade elétrica e concentração de carga condutora. Para isto, estimou-se diferentes valores para a fração correspondente ao limiar de percolação elétrico (f_p) e, em seguida, traçaram-se diferentes curvas do logaritmo da condutividade em função do logaritmo da fração mássica de xGnP avaliada (f) subtraída de f_p , conforme a Equação 3. Desse modo,

definiu-se o limiar a partir da curva que obteve coeficiente de correlação linear (R^2) mais próximo a 1. A Figura 22 apresenta as curvas de $\log(\sigma)$ x $\log(f-f_p)$ com os melhores coeficientes lineares para ambos os métodos avaliados. Os valores de f_p , R^2 e expoente crítico (t) estão expostos na Tabela 5.

Figura 22 – Curvas de $\log(\sigma)$ x $\log(f-f_p)$ para os compósitos obtidos utilizando-se os métodos de dispersão em: (a) Banho e (b) Ponteira.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 – Valores de f_p , t e R^2 para os compósitos de TPU/xGnP dispersos pelos dois diferentes métodos.

Método de Dispersão	t	R^2	Limiar de Percolação Elétrico (f_p)
Banho de Ultrassom	2,030	0,996	2,48% m
Ponteira de Ultrassom	12,96	0,969	1,00% m

Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor do limiar de percolação elétrica para os compósitos dispersos por meio do banho de ultrassom foi de 2,48% m, enquanto que para ponteira obteve-se um f_p de 1,00% m. Essa medida corresponde à concentração crítica de carga condutora em que a condutividade elétrica dos compósitos aumenta drasticamente. Esse aspecto deve-se a formação de uma rede condutora contínua, facilitando o transporte dos elétrons através do material. Verificou-se um limiar inferior para os compósitos produzidos por ponteira devido a sua maior eficiência de dispersão quando comparado ao banho, o mesmo evidenciado anteriormente pelo gráfico de condutividade. Esse efeito é confirmado através do expoente crítico (t) do compósito obtido com o uso da ponteira, para o qual obteve-se $t = 12,96$, enquanto que para o compósito produzido sob o método de dispersão em banho, o valor de

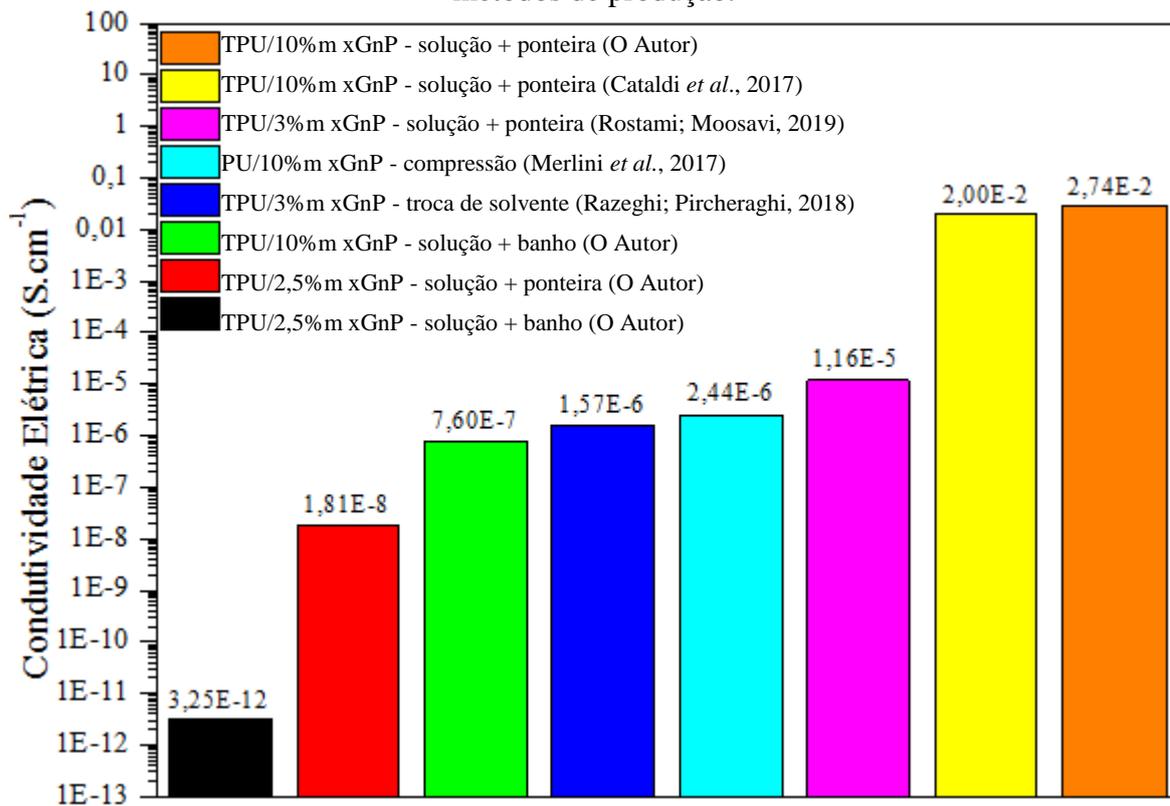
t foi de 2,030. O resultado indica que há um maior número de contatos entre as cargas nas amostras dispersas por meio do sonicador. Sendo assim, conclui-se que menores frações de xGnP são suficientes para formação de uma rede condutora contínua de eletricidade quando foi empregado a ponteira de ultrassom como método de dispersão na produção dos compósitos por mistura em solução.

Em geral, o expoente crítico varia de 2 a 4 segundo a teoria clássica para sistemas tridimensionais. Porém, para o compósito disperso por ponteira observou-se um t significativamente superior. Esse comportamento pode estar associado ao fato dessa teoria não levar em consideração algumas características específicas de adição de cargas condutoras como a forma, tamanho e razão de aspecto das partículas. Por fim, altos valores de expoente crítico estão associados, em geral, devido ao mecanismo de salto de elétrons. (MERLINI *et al.*, 2017)

A Figura 23 compara os resultados de condutividade elétrica dos compósitos desenvolvidos nesse trabalho com outros estudos reportados na literatura. Os resultados para esse trabalho expostos pelas cores laranja e verde, fazem referência aos compósitos contendo 10%*m* xGnP, já as cores vermelho e preto, referentes às amostras contendo 2,5%*m* xGnP. Através da comparação dos dados verifica-se um resultado superior para a amostra utilizando-se do método de dispersão por ponteira ultrassônica.

Em seus estudos, Cataldi *et al.*(2017) e Rostami; Moosavi (2019) relataram os resultados obtidos após o desenvolvimento de compósitos de TPU/xGnP onde também foi empregado o processo de fabricação por mistura em solução sob auxílio da ponteira de ultrassom durante a etapa de dispersão. Porém, com o intuito de aumentar a interação entre a carga e a matriz, Rostami; Moosavi (2019) optaram pela realização de uma funcionalização prévia da carga por meio de uma mistura ácida. Já Razeghi; Pircheraghi (2018) reportaram em seus estudos compósitos de TPU/xGnP utilizando cargas funcionalizadas com modificações na polaridade, também com o intuito de aumentar a interação com a matriz e dificultar a aglomeração da fase dispersa, nesse caso empregou-se o método por troca de solvente. Por fim, Merlini *et al.*(2017) utilizaram um poliuretano termofixo (PU) derivado do óleo de mamona para o desenvolvimento de compósitos PU/xGnP por meio do método de compressão. É importante destacar que a concentração mássica máxima de xGnP utilizada nos compósitos relatados pelos trabalhos foram diferentes, como está indicado na legenda da Figura 23.

Figura 23 – Comparação da condutividade elétrica máxima alcançada por compósitos de matriz TPU e PU contendo diferentes concentrações de xGnP e fabricados por diferentes métodos de produção.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores superiores de condutividade elétrica alcançados nas amostras dispersas pela ponteira de ultrassom, tanto demonstrado nesse trabalho, quanto nos resultados evidenciados por Cataldi *et al.*(2017) mostram a boa eficiência do processo por mistura em solução empregado. Esse efeito pode ser justificado pela diminuição da viscosidade atingida por essa rota de fabricação (quando comparado a mistura por fusão) que, associado à eficiência da ponteira de ultrassom, permitiu a obtenção de uma boa capacidade de dispersão e distribuição das partículas condutoras na matriz de poliuretano termoplástico. A dispersão adequada contribui para a formação de caminhos condutores e, consequentemente, no aumento significativo de condutividade elétrica.

Considerando os resultados dos compósitos produzidos por Rostami; Moosavi (2019) e Razeghi; Pircheraghi (2018) é possível observar que mesmo não atingindo valores de condutividade superiores, quando levado em consideração a fração mássica utilizada (3% m), esses compósitos se sobressaem. Comparando esses resultados com o obtido nesse trabalho, por exemplo, onde, com uma concentração similar de 2,5% m de xGnP atingiu-se $3,25 \cdot 10^{-12}$ e $1,81 \cdot 10^{-8}$ S.cm⁻¹ (banho e ponteira, respectivamente) é notável a eficiência na etapa de funcionalização da carga, já que, desse modo, tem-se uma melhora na interação

entre carga e matriz, evitando a formação de aglomerados e, conseqüentemente, facilitando o deslocamento de elétrons pelo material devido a maior capacidade de formação das redes condutoras, mesmo em frações inferiores.

Em relação aos compósitos desenvolvidos por Merlini *et al.* (2017), verificou-se uma inferioridade do resultado de condutividade elétrica com 10% m de xGnP, quando comparado ao realizado nesse estudo com a mesma fração de carga e sob efeito da ponteira de ultrassom. Isso pode estar atrelado ao fato da dificuldade de dispersão presente no processo de fabricação de compósitos utilizando matrizes termofixas, principalmente devido elevada viscosidade e mistura manual das cargas, acarretando em uma possível formação de aglomerados. Além disso, outra vantagem atrelada à utilização de uma matriz termoplástica como o TPU, é a possibilidade do reprocessamento e reciclagem do material.

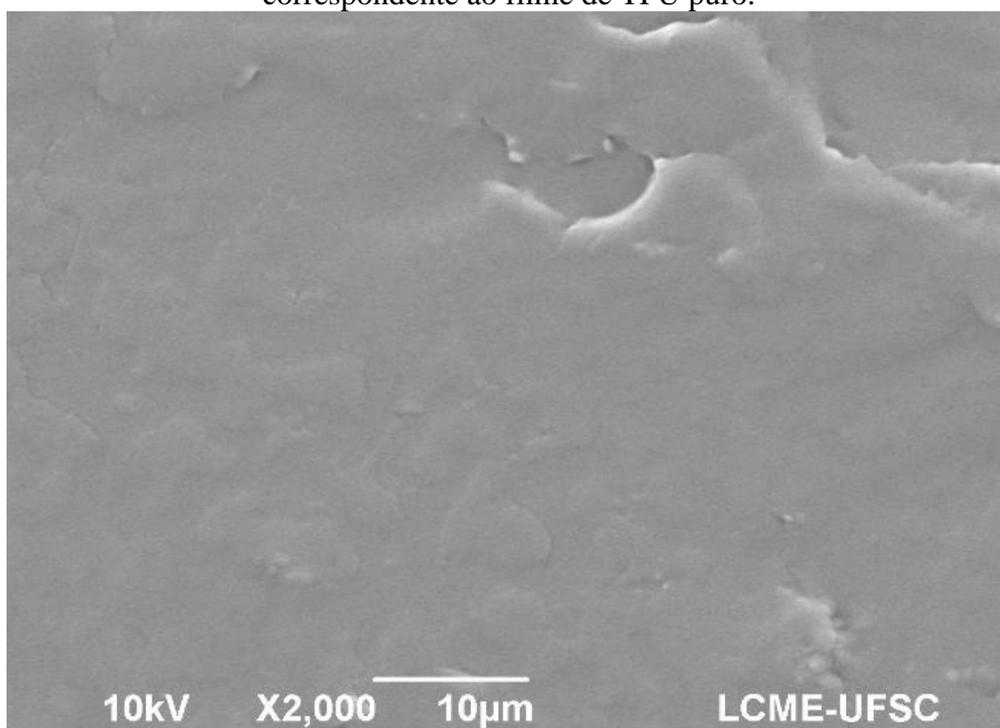
As demais análises realizadas, conforme serão demonstradas nas seções seguintes, como MEV, TGA e FTIR consideraram apenas as amostras fabricadas utilizando-se do método de dispersão com ponteira ultrassônica, já que esse equipamento facilitou a formação dos caminhos condutores, atingindo menor limiar de percolação elétrico e, conseqüentemente, maiores valores de condutividade, apresentando uma maior eficiência quando comparado as amostras fabricadas empregando o banho de ultrassom.

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Tendo como principais objetivos avaliar a dispersão, distribuição, orientação, bem como a estrutura da carga empregada na matriz polimérica, os corpos de prova moldados via *casting* e utilizando como meio dispersante a ponteira de ultrassom foram fraturados criogenicamente através de imersão em nitrogênio líquido. Em seguida as regiões fragmentadas foram avaliadas via MEV.

A partir da Figura 24 é possível avaliar a microscopia da superfície fraturada para a amostra de TPU puro, onde é verificada a predominância de regiões lisas, caracterizando uma típica fratura frágil. Já no canto superior direito, é visível certa irregularidade na superfície da amostra, evidenciando que a fratura não foi completamente frágil, havendo uma pequena deformação plástica da amostra.

Figura 24 – Superfície de fratura analisada via MEV com ampliação de 2000x correspondente ao filme de TPU puro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

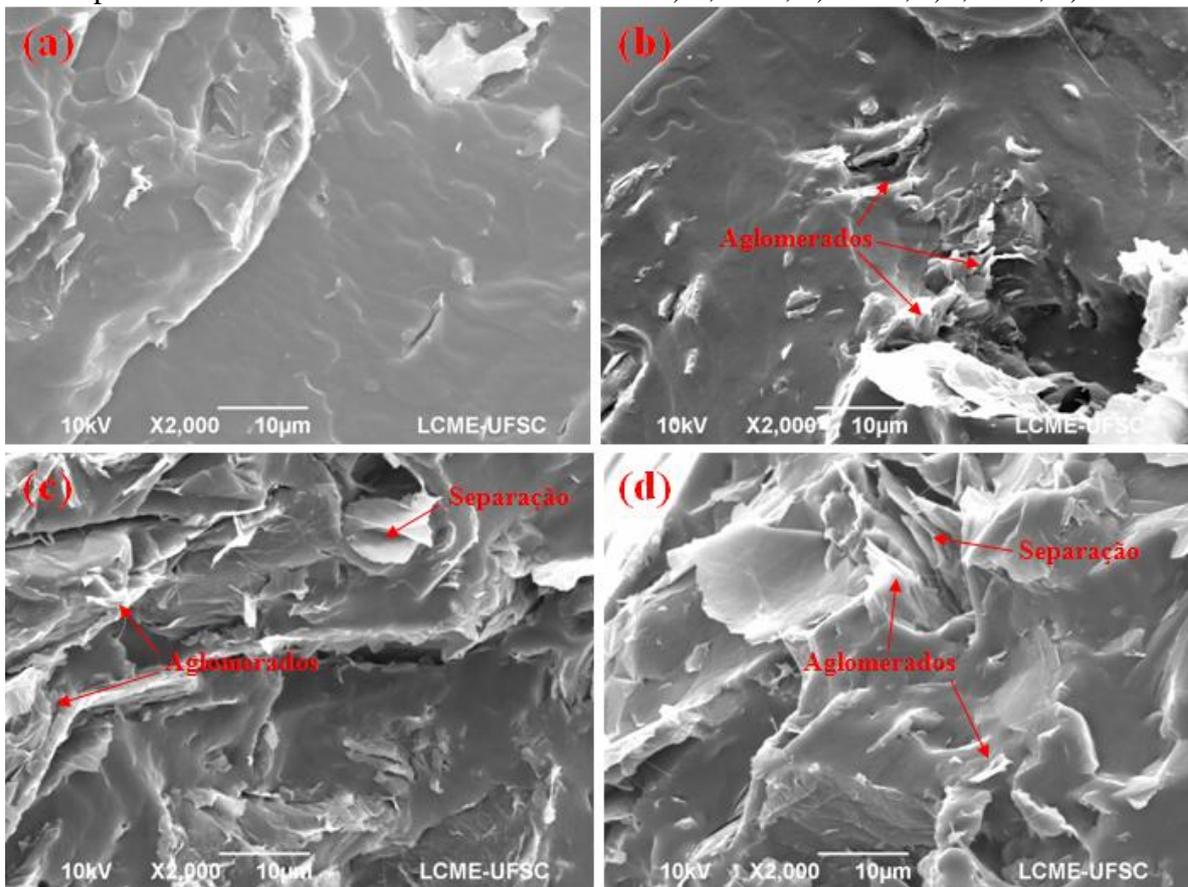
A Figura 25 apresenta as micrografias obtidas por MEV dos compósitos de TPU contendo diferentes frações mássicas de xGnP. Em todas as amostras constata-se que há uma orientação aleatória das cargas, isso está relacionado ao método de produção empregado no desenvolvimento dos compósitos. O processo de mistura em solução, por não necessitar da passagem do material por uma matriz de conformação, diferentemente de alguns processos de fabricação no estado fundido, como a moldagem por injeção ou extrusão, não impõe elevado cisalhamento o que resulta na não orientação das cargas em uma única direção. Sendo assim, obtêm-se materiais isotrópicos, portanto, suas propriedades não são afetadas conforme a direção analisada.

Por meio da análise da amostra contendo 2,5%*m*, correspondente à Figura 25 (a), não verificou-se a presença de aglomerados, constatando facilidade de dispersão devido pequena fração de carga utilizada. Já para as amostras contendo maiores concentrações, sendo 5, 7,5 e 10%*m* de xGnP, referente a Figura 25 (b), (c) e (d), respectivamente, constatou-se a presença de alguns aglomerados localizados, indicando que houve certa dificuldade na quebra e separação desses durante a fabricação dos compósitos contendo maiores concentrações de xGnP.

Com relação à distribuição, para todas as amostras analisadas, verifica-se uma uniformidade em toda a matriz. Porém, devido à maior concentração de carga, esse efeito

foi mais evidente através da Figura 25 (c) e (d), referente aos compósitos contendo 7,5 e 10% m, respectivamente. Além disso, constata-se certa separação das lamelas de grafeno, demonstrando boa eficiência de dispersão do método por ponteira ultrassônica, mesmo não conseguindo romper completamente com os aglomerados presentes. Porém, apenas pelo MEV não é possível verificar se houve a esfoliação completa das camadas, dessa forma, seria necessário uma análise por MET.

Figura 25 – Superfícies de fratura analisadas via MEV com ampliação de 2000x correspondente ao filme de TPU/xGnP contendo: a) 2,5% m; b) 5% m; c) 7,5% m; d) 10% m.

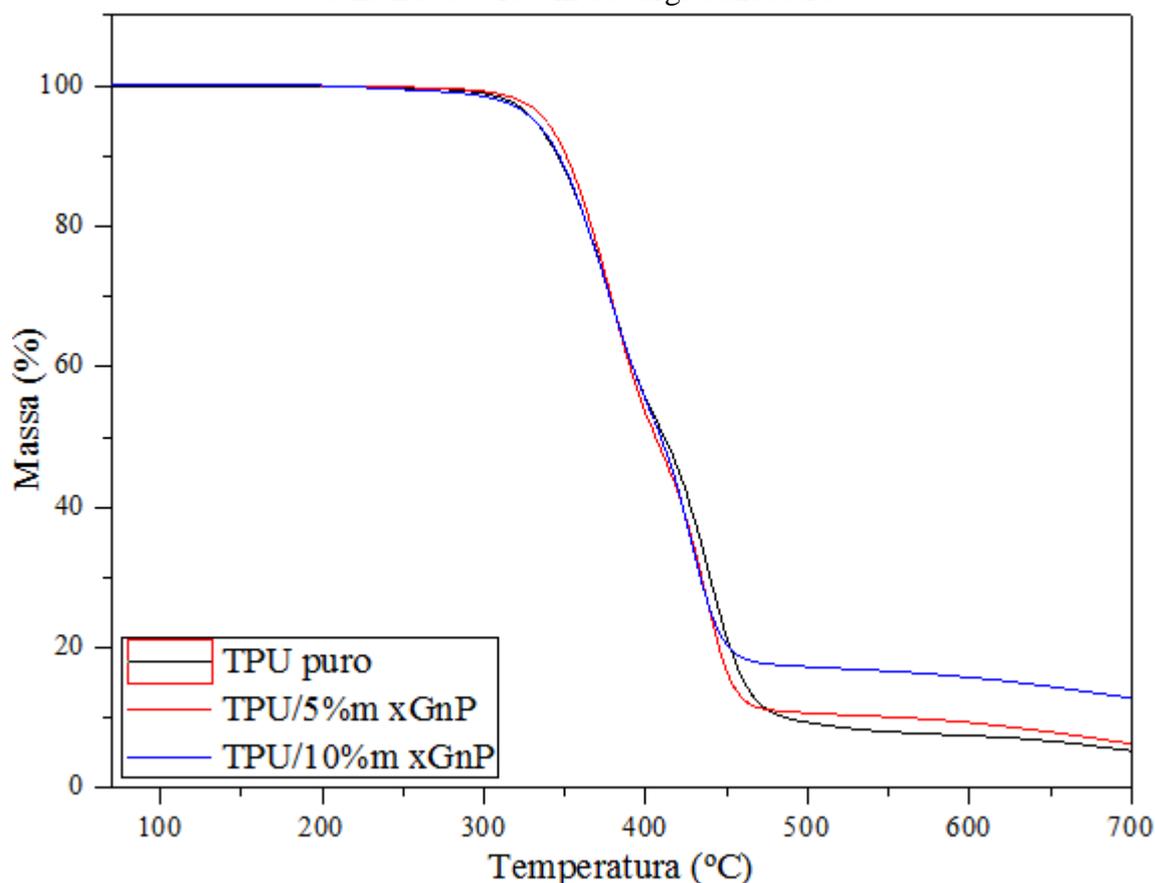


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 ANÁLISE TERMOGRAVOMÉTRICA

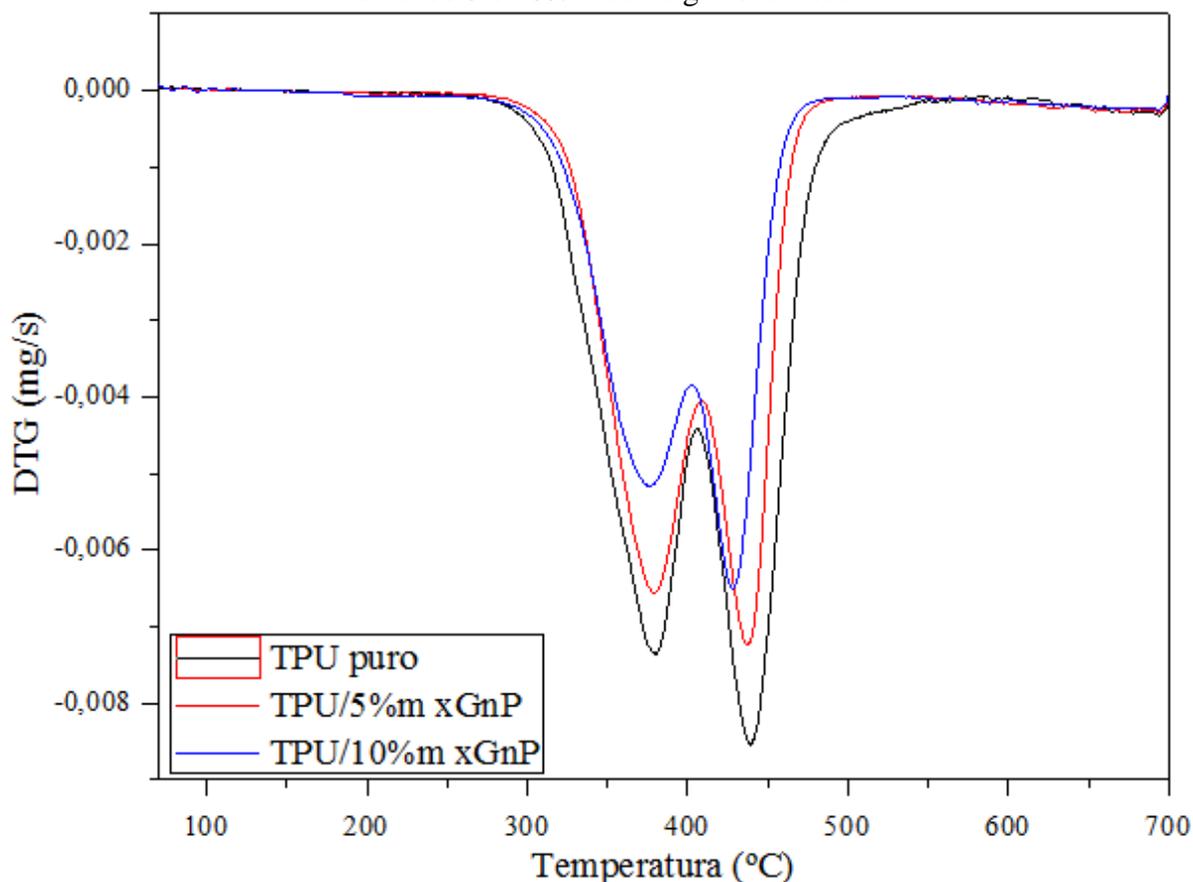
Na Figura 26 estão apresentadas as curvas de TGA obtidas para o TPU puro, bem como para os compósitos contendo 5 e 10% m de xGnP produzidos por meio do método de dispersão por ponteira de ultrassom. Já na Figura 27 estão apresentadas as curvas de Termogravimetria Derivativa (DTG). Por fim, os principais resultados obtidos a partir das avaliações estão apresentados na Tabela 6, onde T_i e T_f representam a temperatura de início e fim dos estágios de degradação térmica, respectivamente, já T_{pico} faz referência a temperatura no qual a taxa de degradação é máxima. Além disso, Δm refere-se à perda de massa em cada estágio avaliado.

Figura 26 – Curvas de TGA das amostras de TPU Puro e dos compósitos TPU/xGnP contendo 5 e 10% m de carga condutora.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27 – Curvas de DTG das amostras de TPU Puro e dos compósitos TPU/xGnP contendo 5 e 10%*m* de carga condutora.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 – Valores de T_i , T_{pico} , T_f e Massa Residual para TPU Puro e os compósitos TPU/xGnP contendo 5 e 10%*m* de carga.

Material	1º Estágio				2º Estágio				Massa Residual (%)
	T_i (°C)	T_{pico} (°C)	T_f (°C)	Δm (%)	T_i (°C)	T_{pico} (°C)	T_f (°C)	Δm (%)	
TPU Puro	307	380	406	33,0	406	440	480	61,5	5,5
TPU /5%<i>m</i> xGnP	317	380	405	33,0	405	437	467	60,5	6,5
TPU /10%<i>m</i> xGnP	317	377	404	32,5	404	428	460	54,5	13,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através das análises dos resultados correspondentes as curvas de DTG, observa-se que o TPU apresenta dois estágios de degradação. O primeiro estágio está relacionado à etapa de degradação térmica da fase rígida, já o segundo ocorre de maneira mais lenta e está atribuído à fração flexível do material. Os segmentos rígidos degradam-se primeiramente por apresentarem ligações mais fracas, sendo assim, menor energia é requerida para a quebra das ligações presentes na sua estrutura. Além disso, as taxas de

degradação de cada estágio dependem da quantidade de fração de segmentos rígidos e flexíveis. (STRANKOWSKI *et al.*, 2018; CATALDI *et al.*, 2017; ESCÓCIO *et al.*, 2011)

Já com relação aos compósitos analisados, verifica-se que à medida que aumenta-se a concentração mássica de carga condutora tem-se um aumento da T_i referente ao primeiro estágio de degradação térmica, obtendo um ganho de 10 °C com relação ao TPU puro, em contra partida, a T_{pico} para esse mesmo estágio permanece quase inalterada. Além disso, analisando os dados para o segundo estágio de degradação verifica-se que houve uma tendência de redução na estabilidade térmica conforme a adição de xGnP. Esse efeito pode estar atrelado à alta condutividade térmica da carga, aumentando a transferência de calor para a matriz e, conseqüentemente, acelerando a degradação térmica do material. (STRANKOWSKI *et al.*, 2018; CATALDI *et al.*, 2017; DA CUNHA, 2015; CARADONNA *et al.*, 2017; QUAN *et al.*, 2009)

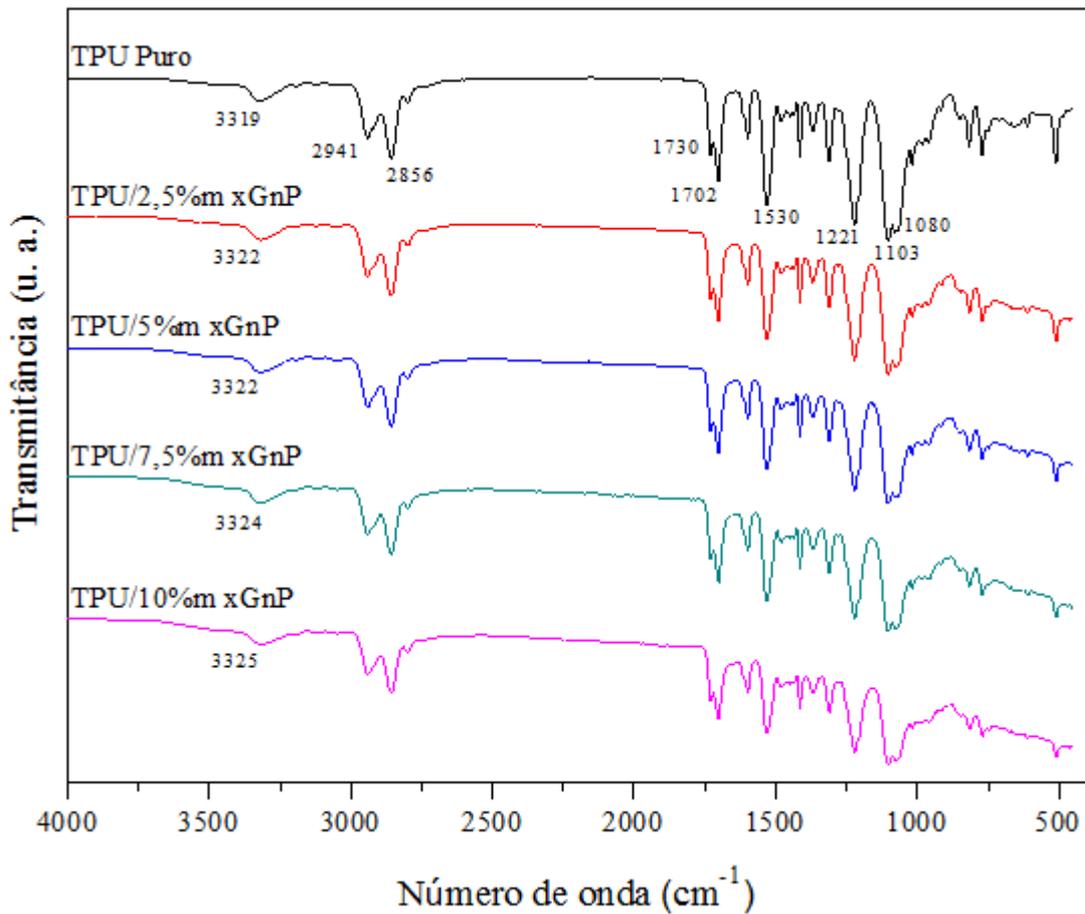
Com o aumento da fração mássica de xGnP também é verificado um maior valor da massa residual, aumentado de 5,5% (TPU) para 13% (TPU/10% m xGnP). Esse efeito pode ser explicado, pois as nanoplacas de grafeno são cargas que apresentam elevada estabilidade térmica, não sofrendo degradação térmica dentro da faixa de temperatura avaliada (30 a 700 °C). Sendo assim, a carga permanece quase inalterada durante o ensaio e, desse modo, tem-se o aumento da massa residual. (DA CUNHA, 2015; QUAN *et al.*, 2009)

5.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros de infravermelho obtidos pela análise de FTIR, tanto relacionados ao TPU puro, quanto aos compósitos contendo de 2,5 a 10% m de xGnP estão ilustrados na Figura 28. Dessa forma, as principais bandas observadas para o TPU, estão relacionadas, primeiramente, à absorção do grupo –NH ligado (3319 cm^{-1}), deformação axial simétrica e assimétrica do CH_2 alifático (2941 cm^{-1} e 2856 cm^{-1}), estiramento vibracional do grupo carbonila C=O livre (1730 cm^{-1}) e ligado ao hidrogênio (1702 cm^{-1}). Já o estiramento vibracional do grupo –NH referente ao uretano está associado à banda em 1530 cm^{-1} . Por fim, o grupo C–O–C do éter relaciona-se às bandas presentes em 1221 cm^{-1} e 1103 cm^{-1} , a banda em 1080 cm^{-1} faz referência ao estiramento C–(O)–O–C presente na fase rígida do uretano. (DOS SANTOS *et al.*, 2020; RAMÔA, 2015; ROSA, 2014; SOUZA, 2019)

Através dos gráficos sobrepostos pode-se observar que os espectros apresentados são praticamente inalterados em relação à incorporação do xGnP, não verifica-se bandas de absorção adicionais, apenas um deslocamento da banda de 3319 cm^{-1} do TPU puro para números de onda levemente superiores. Segundo Petrović e Ferguson (1991), a frequência das ligações de hidrogênio varia com a força das ligações, sendo que ligações mais fortes são deslocadas para comprimentos de onda maiores. Portanto, os deslocamentos observados se devem eventualmente à interação entre a carga e a matriz polimérica. Entretanto, não é possível afirmar com clareza, visto que não foi realizada análise química da superfície do grafeno. (RAMÔA, 2015)

Figura 28 – Espectros de infravermelho TPU puro e para os compósitos contendo 2,5; 5; 7,5 e 10%*m* de xGnP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, ficou evidente que os compósitos de poliuretano termoplástico contendo nanoplaças de grafeno como carga condutora foram obtidos com sucesso a partir da técnica de mistura em solução sob evaporação de solvente (*casting*). A concentração mássica de partícula condutora utilizada influenciou não somente na condutividade elétrica, mas também na morfologia e na estabilidade térmica da matriz polimérica.

A incorporação do xGnP na matriz de TPU resultou em compósitos com condutividade elétrica elevada, principalmente quando utilizado o método de dispersão por ponteira de ultrassom. O compósito com 10%*m* de xGnP apresentou um aumento de 10 ordens de grandeza em relação ao TPU puro, enquanto que essa diferença foi de apenas 5 ordens de grandeza quando empregado o banho de ultrassom na etapa de dispersão das cargas. Além disso, o limiar de percolação elétrico foi de 1,00%*m* para as amostras fabricadas por meio do sonicador, enquanto que as dispersas em banho obtiveram um limiar de 2,48%*m*, dessa forma, menores concentrações de xGnP são necessárias para a formação de uma rede condutora no material quando empregado o método de dispersão em ponteira. Esse menor valor do limiar de percolação obtido pelo banho de ultrassom está diretamente atrelado a menor capacidade de dispersão do equipamento, dificultando a quebra dos aglomerados e, conseqüentemente, o contato entre as cargas.

Analisando a morfologia das amostras dispersas por ponteira de ultrassom através da análise de MEV, é possível verificar a presença de certos aglomerados localizados, principalmente conforme aumenta-se a concentração de xGnP utilizada no compósito. Mesmo sem atingir a quebra completa dos aglomerados, a ponteira de ultrassom foi eficiente, visto que, além de boa dispersão e distribuição verificadas, obteve-se certa separação de algumas lamelas de grafeno, aumentando ainda mais a área de superfície específica do material e, possivelmente, interferindo de forma positiva nas propriedades do compósito, em específico na condutividade elétrica.

Por meio da análise termogravimétrica (TGA) percebeu-se que com a adição do xGnP na matriz de TPU obteve-se um aumento da T_i de degradação no primeiro evento térmico. No entanto, a temperatura no qual a taxa de degradação é máxima foi deslocada para valores menores. Já no segundo estágio, visualizou-se uma redução tanto na T_i , quanto na T_{pico} , demonstrando uma redução da estabilidade térmica do polímero. Esse efeito está diretamente ligado a alta condutividade térmica da carga, que promove uma boa transferência de calor para a matriz e, conseqüentemente, acelera a degradação térmica do

material. Além disso, ainda através das curvas de TGA e DTG, considerando a faixa de temperatura analisada, não foi possível identificar nenhum processo de degradação referente à carga utilizada nos compósitos, esse efeito pode ser visualizado devido aumento da massa residual conforme maior concentração de xGnP no compósito, destacando a alta estabilidade térmica das partículas condutoras.

Por fim, conclui-se, após a caracterização dos CPCEs obtidos com matriz de TPU e carga xGnP, dispersas por meio da ponteira de ultrassom, que os compósitos desenvolvidos apresentaram propriedades elétricas elevadas e, até mesmo superiores à alguns trabalhos desenvolvidos, possuindo, então, possível potencial de aplicação em sensores de compressão. Entretanto, a fim de validar seu potencial para utilização nesse tipo de dispositivo é importante avaliar suas propriedades mecânicas, bem como realizar análises piezoresistivas, pois essa aplicação requer boa flexibilidade estrutural e notável variação da condutividade elétrica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J. **Analysis and performance of fiber composites**. 1. ed. Nova Iorque: JohnWiley and Sons, 1990.

AMICO, S.C.; FREITAG, C.P.M.; RIEGEL, I.C.; PEZZIN, S.H. Efeito da incorporação de talco nas características térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas de poliuretanos termoplásticos. **Revista Matéria**, v. 16, n. 1, p. 597–605, 2011.

ARENHART, R. G. **Método de previsão de limiar de percolação e condutividade elétrica em compósitos poliméricos por simulação de Monte Carlo**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, 2012.

BASF Brasil – **Folha de dados Elastollan 1180 A10**. Disponível em: <https://www.basf.com/kr/documents/ko/product/Thermoplastic%20Polyurethane_Elastollan_Product%20Range.pdf>. Acessado em: 07 mar. 2020.

BERTOLINI, M. C. **Avaliação da eficiência de blindagem eletromagnética em compósitos de poliuretano termoplástico e aditivos à base de negro de fumo, polipirrol e nanotubos de carbono**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, 2018.

BOMBAZAR, C. C. **Avaliação da estrutura e propriedades de compósitos poliméricos condutores de polipropileno com aditivos carbonáceos, moldados por injeção, para aplicação como proteção contra descarga eletrostática**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, 2020.

CARADONNA, A.; COLUCCI, G.; GIORCELLI, M; FRACHE, A.; BADINI, C. Thermal behavior of thermoplastic polymer nanocomposites containing grapheme nanoplatelets. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, p. 44814, 2017.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

CATALDI, P.; ATHANASSIOU A.; BAYER I. S. Graphene Nanoplatelets-Based Advanced Materials and Recent Progress in Sustainable Applications. **Applied Sciences**, v. 8, p. 1438, 2018.

CATALDI, P.; CESERACCIU, L.; MARRAS, S.; ATHANASSIOU, A.; BAYER, I. S. Electrical conductivity enhancement in thermoplastic polyurethane-graphene nanoplatelet composites by stretch-release cycles. **Applied Physics Letters**, v. 110, p. 121904, 2017.

CHEN, D.; TANG, L.; LI, J. Graphene-based materials in electrochemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 3157–3180, 2010.

CHEN G. H.; WU, D. J.; WENG W. G.; YAN W. L. Dispersion of Graphite Nanosheets in a Polymer Matrix and the Conducting Property of the Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 12, p. 2148–2154, 2001.

CHUNG, D. D. L. Review Graphite. **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 1475–1489, 2002.

COELHO, P. H. S. L. **Estudos do Limiar de Percolação Elétrica de Nanocompósitos Poliméricos Híbridos de PMMA com Nanotubos de Carbono e Negro de Fumo**. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Campinas, 2014.

COELHO, P. H. S. L.; MORALES, A. R. Modelos de percolação elétrica aplicados para compósitos poliméricos condutores. **Polímeros**, v. 27, p.1–13, 2017.

DA CUNHA, T. F. **Desenvolvimento de Compósitos de Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona com Aditivos Condutores Carbonáceos**. TCC (Graduação). Universidade Federal de Santa Catarina, Coordenadoria Especial de Engenharia, Curso de Engenharia de Materiais. Florianópolis, 2015.

DE SOUSA, B. C. **Avaliação das Propriedades Piezoresistivas de Membranas Eletrofiadas de Poliuretano Termoplástico/Nanotubos de Carbono para Aplicação em Sensores de Compressão**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, 2020.

DOS SANTOS, A.; MERLINI, C.; RAMÔA, S. D. A. S.; BARRA, M. O. G. Comparative study of electrically conductive polymer composites of polyester-based thermoplastic polyurethane matrix with polypyrrole and montmorillonite/polypyrrole additive. **Polymer Composites**. 2020.

DROBNY, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. 1 ed. Norwich: Plastics Design Library, 2007.

ESCÓCIO, V. A.; VISCONTE, L. L. Y.; DE CARVALHO, M. B. M.; NUNES, R. C. R.I.; ALTSTÄDT, V. Caracterização térmica e dinâmico-mecânica de compósitos TPU/mica preparados em reômetro de torque. **Polímeros**, v. 21, n. 3, 2011.

FELLER, J. F.; CHAUVELON, P.; LINOSSIER, I.; GLOUANNEC, P. Characterization of electrical and thermal properties of extruded tapes of thermoplastic conductive polymer composites (CPC). **Polymer Testing**, v. 22, p. 831–837, 2003.

FERREIRA, C. I. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de PP/Grafite esfoliado**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Centro de Tecnologia, Programa de Pós- Graduação em Ciências dos Materiais. Porto Alegre, 2012.

GENG, Y; WANG, S. J.; KIM, J. K. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 336, p. 592–598, 2009.

GHENO, G., GUTERRES, J. M.; HÜBLER, R.; ZANINI, M. L.; BASSO N. R. S. **Compósitos Nanoestruturados de Pani/Grafite Via Polimerização In Situ**. In Congresso Brasileiro de Polímero, X. Anais. Foz do Iguaçu, p. 1–9, 2009.

GREEN, A. A.; HERSAM, M. C. Emerging Methods for Producing Monodisperse Graphene Dispersions. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, p. 544–549, 2010.

GRIMMET, G. **Percolation**. 1 ed. New York: Springer-Verlag, 1989.

HARADA, N. S. **Desenvolvimento de Membranas Compósitas de Poliuretano pelo processo de Eletrofição**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 2014.

HE, S.; ZHANG, J.; XIAO, X.; HONG, X.; LAI, Y. Investigation of the conductive network formation of polypropylene/graphene nanoplatelets composites for different platelet sizes. **Journal of Material Science**, v. 52, p. 13103–13119, 2017.

HUANG, J. C. Review: Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends. **Advances in Polymer Technology**, v. 21, n. 4, p. 299–313, 2002.

HWANG, Y.; LEE, J. K.; LEE, J. K.; JEONG, Y. M.; CHEONG, S.; AHN, Y. S.; KIM, S. H. Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids. **Powder Technology**, v.186, p. 145–153, 2008.

IONESCU, M. **Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes**. Shropshire: Rapra Technology, 2005.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO/TS 80004-13: 2017: Nanotechnologies: Vocabulary – Part 13: Graphene and Related Two Dimensional (2D) Materials**. London, p. 21. 2017.

IMRAN, K. A.; LOU, J.; SHIVAKUMAR, K. N. Enhancement of electrical and thermal conductivity of polypropylene by graphene nanoplatelets. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 9, 2017.

KAULING, A. P.; SEEFELDT, A. T.; PISONI, D. P.; PRADEEP, R. C.; BENTINI, R.; OLIVEIRA, R. V. B.; NOVOSELOV, K. S.; NETO, A. H. C. The Worldwide Graphene Flake Production. **Advanced Materials**, v. 30, n. 44, p. 1803784, 2018.

KE, K.; BONAB, V.S., YUAN, D.; MANAS-ZLOCZOWER, I., Piezoresistive thermoplastic polyurethane nanocomposites with carbon nanostructures. **Carbon**, v. 139, p. 52–58, 2018.

KUESTER, S. **Preparação e caracterização de compósitos de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) com grafite expandido: Estudo comparativo com compósitos contendo negro de fumo condutor**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, 2013.

LAVALL, R. L.; DE SALES, J. A.; BORGES, R. S.; CALADO, H. D. R.; MACHADO, J. C.; WINDMÖLLER, D.; SILVA, G. G. Nanocompósitos de Poliuretana Termoplástica e Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas para Dissipação Eletrostática. **Quim. Nova**, v. 33, n. 1, p. 133–140, 2010.

LCME – **Equipamentos e Recursos**. Disponível em: <<https://lcme.ufsc.br/equipamentos-recursos/>> Acessado em: 13 out. 2020.

LOPES, C. N. **Síntese e caracterização do compósito de poliestireno/grafite produzido através do processo de polimerização *in situ***. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis, 2007.

MA, P.; SIDDIQUI, N. A.; MAROM G.; KIM, J. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites: Part A**, v. 41, p. 1345–1367, 2010.

MAMUNYA, Y. P.; DAVYDENKO V. V.; PISSIS P.; LEBEDEV E. V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 1887–1897, 2002.

MARTINS, R. R. **Blendas de elastômero termoplástico SEBS e polianilina: Preparação e avaliação das propriedades eletromecânicas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, 2008.

MERLINI, C.; PEGORETTI, A.; VARGAS, P. C.; DA CUNHA, T. F.; RAMÔA, S. D. A. S.; SOARES, B. G.; BARRA, G. M. O. Electromagnetic interference shielding effectiveness of composites based on polyurethane derived from castor oil and nanostructured carbon fillers. **Polymer Composites**, 2017.

MONTAGNA, L. S.; BASSO, N. R. S.; GALLAND, G. B. **Síntese de Nanocompósitos de Polipropileno/Grafite por Meio da Polimerização *In Situ***. In: Congresso Brasileiro de Polímero, X. Anais. Foz do Iguaçu, p. 1–9, 2009.

MOREIRA, V. X. **Desenvolvimento de misturas condutoras de resina epoxídica e Polianilina**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Ciência e Tecnologia de Polímeros. Rio de Janeiro, 2005.

NEGRETI, M. A. P. **Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos com óxido de grafeno reduzido**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Ciências. São Paulo, 2016.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOR, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, **Science**, v. 306, p. 666–669, 2004.

NSU – **Chemistry Lab Equipment - Shimadzu Thermogravimetric Analyzer (TGA-50)**. Disponível em: <<https://cnso.nova.edu/undergraduate/chemistry/lab-equipment/tga50.html>> Acessado em: 13 out. 2020.

PETROVIĆ, Z. S.; FERGUSON, J. Polyurethane elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 16, p. 695–836, 1991.

PEREIRA, J. P. N. **Efeito Piezoresistivo em Polímeros Condutores em Substrato Flexível**. Dissertação (Mestrado) Universidade do Minho, Programa de Pós-Graduação em Física. Guimarães, 2009.

QUAN, H.; ZHANG, B.; ZHAO, Q.; YUEN, R. K. K.; LI, R. K. Y. Facile preparation and thermal degradation studies of graphite nanoplatelets (GNPs) filled thermoplastic polyurethane (TPU) nanocomposites. **Composites: Part A**, v. 40, p.1506–1513, 2009.

RAMÔA, S. D. A. S. **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretano termoplástico com negro de fumo condutor e nanotubos de carbono**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, 2011.

RAMÔA, S. D. A. S.; BARRA, G. M.; OLIVEIRA, R. V.; DE OLIVEIRA, M. G.; COSSA, M.; SOARES, B. G. (2013). Electrical, rheological and electromagnetic interference shielding properties of thermoplastic polyurethane/carbon nanotube composites. **Polymer International**, v. 62, n. 10, p. 1477–1484, 2013.

RAMÔA, S. D. A. S.; MERLINI, C.; BARRA, G. M. O.; SOARES, B. G. Obtenção de nanocompósitos condutores de montmorilonita/polipirrol: Efeito da incorporação do surfactante na estrutura e propriedades. **Polímeros**, v. 24, n. especial, p. 57–62, 2014.

RAMÔA, S. D. A. S. **Síntese, caracterização e avaliação da utilização de aditivo condutor nanoestruturado à base de montmorilonita/polipirrol em matriz de poliuretano termoplástico para aplicação em blindagem eletromagnética**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, 2015.

RAZEGHI, M.; PIRCHERAGHI, G. TPU/Graphene nanocomposite: Effect of graphene functionality on morphology of separated hard domains in thermoplastic polyurethane. **Polymer**, v.148, p.169–180, 2018.

ROSA, B. S. **Estrutura e propriedades de misturas poliuretano termoplástico com aditivos condutores**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, 2014.

ROSTAMI, A.; MOOSAVI, M. I. High-performance thermoplastic polyurethane nanocomposites induced by hybrid application of functionalized graphene and carbon nanotubes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, p. 48520, 2019.

SÁ, M. A. C.; LIMA, J. M. **Energia ultra-sônica: uma ferramenta em ciência do solo. Planaltina**. 1 ed. Brasília: Embrapa Cerrados, 2005.

SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54–57, 2017.

SOUZA, L. O. **Análise comparativa da estrutura e propriedades de compósitos de poliuretano termoplástico com aditivos condutores de polipirrol e montmorilonita/polipirrol**. TCC (Graduação). Universidade Federal de Santa Catarina, Coordenadoria Especial de Engenharia, Curso de Engenharia de Materiais. Blumenau, 2019.

STRANKOWSKI, M.; KORZENIEWSKI, P.; STRANKOWSKA, J.; ANU, A. S.; THOMAS, S. Morphology, Mechanical and Thermal Properties of Thermoplastic Polyurethane Containing Reduced Graphene Oxide and Graphene Nanoplatelets. **Materials**, v. 11, p. 1–18, 2018.

VARGAS, P. C. **Desenvolvimento de compósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona com aditivos condutores nanoestruturados de montmorilonita/polipirrol para utilização em blindagem eletromagnética**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, 2016.

VILAR, W. D. **Química e Tecnologia de Poliuretanos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004.

XG SCIENCES – **xGnP® Graphene Nanoplatelets – Grade M**. Disponível em: <<https://xgsciences.com/wp-content/uploads/2017/11/xGnP-M.-MD00003.-2018-1.pdf>> Acessado em: 10 mar. 2020.

WEI, D.; KIVIOJA, J. Graphene for energy solutions and its industrialization. **Nanoscale**, v. 5, p. 10108–10126, 2013.

YUE, L.; PIRCHERAGHI, G.; MONEMIAN, S. A.; MANAS-ZLOCZOWER, I. Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets – Dispersion and synergy effects. **Carbon**, v. 78, p. 268–278, 2014.

ZARBIN, ALDO J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?. **Quím. Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.