

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Meiriane Cristina Faria Soares

Fluidos aquosos baseados em poliacrilamida e nanotubos de carbono

Belo Horizonte
2011

UFMG/ICE_x/DQ 862

D. 494

Meiriane Cristina Faria Soares

Fluidos aquosos baseados em poliacrilamida e nanotubos de carbono

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Físico-Química.

Belo Horizonte
2011

S676f Soares, Meiriane Cristina Faria,
2011 Fluidos aquosos baseados em poliacrilamida e
nanotubos de carbono/ Meiriane Cristina Faria Soares.
2011.
xviii, 71 f. : il.

Orientadora: Glaura Goulart Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

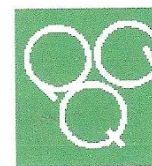
1.Físico-química - Teses 2. Nanotubos de carbono -
Teses 3. Poliacrilamida - Teses 4. Polímeros - Teses
I. Silva, Glaura Goulart, Orientadora II. Título.

CDU 043

Este trabalho foi desenvolvido sob orientação
da Prof^a Dra. Glaura Goulart Silva



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



"Fluidos Aquosos Baseados em Poli(acrilamida e Nanotubos de Carbono)"

Meiriane Cristina Faria Soares

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profa. Glaura Goulart Silva - Orientadora
UFMG


Profa. Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva
UFMG


Prof. Fábio Vargas Pereira
UFMG

Belo Horizonte, 18 de julho de 2011.

Dedico este trabalho aos meus pais que com seu amor incondicional sempre foram o meu porto seguro.

Agradecimentos

“A gratidão é um dos sentimentos mais nobres e mais traiçoeiros de que se tem notícia. Nobre por nos tornar melhores e dignos. Traiçoeiro por esbarrar na realidade de nunca fazermos o suficiente por quem faz por nós.”

À professora Dr^a Glaura Goulart Silva pela competente orientação, discussões, empenho e dedicação.

Ao professor Dr. Vinícius Caliman pelo empenho, discussões e disponibilidade.

Ao professor Dr. Pedro Licínio pelo empenho, conhecimento compartilhado, pelas discussões e pela realização das medidas de espalhamento de luz.

Aos meus pais, Meire e Lenito, que com palavras e amor me transmitiram segurança e conforto em todos os momentos.

Aos meus irmãos, Juninho e Meirilene, pelo carinho, suporte e palavras de incentivo.

Ao meu namorado, Guilherme, pelo carinho, compreensão, apoio e ajuda.

Aos amigos do grupo, Felipe, Gabriel, Hállen, Hélio, Magnovaldo, Marcelo, Marco Túlio, Priscilla, Raquel, Rodrigo, Vinícius, Vitor e Wellington, por toda ajuda e amizade

Ao professor Dr. José Caetano Machado por ter me ensinado os primeiros passos de uma pesquisa séria e pelo incentivo ao desenvolvimento da minha formação.

Ao professor Dr. Nelson Gonçalves Fernandes pela palavra amiga que me incentivou a fazer o mestrado.

Ao professor Dr. Jarbas Magalhães pela ajuda com o RMN.

Ao professor Dr. Rochel Montero Lago por ter disponibilizado o UV para medidas.

As amigas Darliane e Ligiane pela agradável convivência.

Aos amigos Rodrigo, Naira e Roberta pela ajuda com equipamentos.

Ao pessoal do Centro de Microscopia da UFMG, Cleberson, Luciana e Douglas pela paciência, sugestões e disponibilidade

Ao amigo Fernando Oliveira pelos conselhos.

A todos que não menciono, mas que acreditaram em mim.

A Petrobrás e ao CNPq pelo apoio financeiro.

“O conhecimento nos faz responsáveis.”
Che Guevara

Resumo

Nesse trabalho foi realizado um estudo de fluidos preparados com água, poliacrilamida (PAM) e nanotubos de carbono (NTC) através de medidas de viscosidade e espalhamento de luz. Um estudo prévio de caracterização de ambos os materiais também foi realizado. O nanotubo de carbono utilizado possui paredes múltiplas e é funcionalizado com grupos ácidos (MWCNT-COOH). O NTC foi caracterizado quanto às suas propriedades térmicas e morfológicas, e apresentou uma alta pureza, um diâmetro que varia de 5 a 10 nm e aproximadamente 5% de funcionalização. As poliacrilamidas foram caracterizadas através de RMN, CHN, TG, DSC, espalhamento de luz e viscosidade. Dois sistemas fluidos foram investigados, um comercial e outro sintetizado. A diferença entre esses dois sistemas está na PAM utilizada. No preparo do sistema comercial contendo uma concentração fixa de 3 g.L^{-1} de PAM, utilizou-se uma PAM comercial que é um copolímero de poliacrilamida e 1% de ácido acrílico (CPAM) de massa molecular $3,84 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$. Já no sistema sintetizado, a concentração estudada foi de 50 g.L^{-1} da poliacrilamida sintetizada (SPAM) de massa molecular $2,97 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$. Ambos os sistemas foram preparados com quantidades de nanotubos variando de 0 a 1% m/m (NTC/PAM).

Para ambos os sistemas observou-se uma diminuição da viscosidade e aumento do coeficiente de difusão com o aumento da concentração de NTC, isso se justifica pela diminuição dos tamanhos dos novos poliméricos (diminuição do raio de giração) com o aumento da concentração de NTC.

Os dados obtidos através da viscosidade e do espalhamento de luz também exibem duas faixas de concentração com comportamento similar, sendo que na interseção dessas, há uma mudança de comportamento do sistema, ou seja, na região de 0,2 % m/m de NTC, para ambos os sistemas, há um limite de percolação. Este limite foi interpretado como devido à conexão de novos poliméricos através de nanotubos, produzindo comportamentos de grupo no regime diluído de concentração de polímero em água.

Abstract

Fluids prepared with water, polyacrylamide (PAM) and carbon nanotubes (CNT) were studied viscosity and light scattering measurements. A previous characterization of PAM and CNT materials was also carried out. The carbon nanotube has a multi-walled structure, functionalized with 5% mass of acidic groups (MWCNT-COOH). Moreover, the CNT sample presents high purity (>95%), and diameter ranging from 5 to 10 nm. The polyacrylamides were characterized by NMR, CHN, TG, DSC, DLS¹ and viscosity. Two fluid systems were investigated, one of them using commercial and the other one synthesized PAM. The difference between these two systems is the PAM characteristics. A commercial PAM, which is a copolymer of polyacrylamide containing 1 % acrylic acid (CPAM) and $\overline{M}_w = 3.84 \times 10^6$ g.mol⁻¹, was used at the concentration of 3 g.L⁻¹ to produce the first set of fluids. The synthetic polyacrylamide (SPAM), $\overline{M}_w = 2.97 \times 10^4$ g.mol⁻¹, was used to prepare dispersions in a concentration of 50 g.L⁻¹. In both systems, the concentration of carbon nanotubes ranging from 0 to 1 % m/m (CNT/PAM).

A decrease in the viscosity and an increase in the diffusion coefficient were observed for both fluids, as a function of CNT concentration . This can be explained by the reduction of the sizes of the polymeric coil (decrease in gyration radius) with increasing concentration of CNT.

The results obtained from viscosity and light scattering showed a change of behavior at 0.2 m/m % of CNT for both systems, with different PAM. An abrupt decrease of viscosity and increase in diffusion coefficient was observed around this concentration. This may be consequence of the carbon nanotubes connecting polymeric coils, leading to group behavior in the diluted polymer concentration regime.

¹ See Abbreviation table for the symbols, page xv.

Lista de Figuras

- Figura 1:** Estrutura da unidade monomérica da poliacrilmamida (PAM). 1
- Figura 2:** a) Exemplo de um grafeno se enrolando e b) Tipos de estrutura NTC. 3
- Figura 3:** a) Maneira como a folha de grafeno é enrolada determinando a estrutura b) Tipo de estrutura dos nanotubos i) zigzag, ii) armchair e iii) quiral. 4
- Figura 4:** Vista de uma seção frontal de um feixe de nanotubos. Possibilidade de adsorção a) num corte linear fino, b) na superfície, c) na cavidade intersticial e d) cavidade dos NTC. 6
- Figura 5:** Modificação química de nanotubos de carbono. 7
- Figura 6:** Diferentes modos de adsorção de moléculas anfifílicas na superfície do NTC a) surfactante formando micelas e b) polímero enrolado ao redor do tubo (grupos hidrofílicos são representados por elipsóides e hidrofóbidos pelas linhas). 8
- Figura 7:** Oxidação dos NTC e reações de derivatização. 9
- Figura 8:** Esquema do fluido escoando num tubo: a) vista frontal, b) perspectiva e c) vista topo. 13
- Figura 9:** Viscosímetro de Ostwald (viscosímetro capilar) a) foto e b) representação. 14
- Figura 10:** Viscosímetro de queda de bola utilizado na determinação da viscosidade. 15
- Figura 11:** Esquema do equipamento utilizado para medida de espalhamento de luz. 19
- Figura 12:** Comparação entre o raio de giração (R_g) e o raio hidrodinâmico (R_h) para duas cadeias poliméricas isoladas (linha contínua) representando uma cadeia tipo novelo (esquerda) e uma estendida (direita). 22
- Figura 13:** Curva de calibração GPC. 25
- Figura 14:** Curvas TG (preta, contínua) e DTG (azul, pontilhada) para o NTC feitas sob atmosfera de ar. 30

Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura para o MWCNT(COOH), em diferentes magnitudes: a) 5000, b) 25000 e c) 100000 vezes.	32
Figura 16: Imagens por microscopia eletrônica de transmissão para o MWCNT(COOH), com diferentes magnitudes e locais da amostra.	33
Figura 17: Espectro UV-vis da dispersão dos MWCNT(COOH) em diferentes tempos.	34
Figura 18: Relação entre a absorvância da dispersão de NTC em diferentes tempos.	35
Figura 19: Representação da primeira etapa de decomposição térmica das poliacrilamidas.	35
Figura 20: Curva TG (preta, contínua) e DTG (azul, pontilhada) para CPAM em atmosfera de ar.	36
Figura 21: Curva de DSC para CPAM.	37
Figura 22: Espectro RMN ^1H para a poliacrilamida comercial, $\delta(\text{TMS}) = 4,6$ ppm.	38
Figura 23: Espectro RMN ^{13}C para a poliacrilamida comercial $\delta(\text{TMS}) = 4,6$ ppm.	39
Figura 24: Espectro DEPT135 para CPAM $\delta(\text{TMS}) = 4,6$ ppm.	39
Figura 25: Montagem utilizada para medida de viscosidade, a) banho térmico e b) viscosímetro dentro do banho.	40
Figura 26: Relação entre a viscosidade reduzida e a concentração de CPAM.	42
Figura 27: Relação entre os dados de viscosidade relativa e difusão.	43
Figura 28: Curvas TG (preta, contínua) e DTG (azul, pontilhada) para SPAM.	44
Figura 29: Curva de DSC para SPAM.	45
Figura 30: Espectro de RMN ^1H para a poliacrilamida sintetizada $\delta(\text{TMS}) = 4,6$ ppm.	46
Figura 31: Estrutura da trietanolamina.	46
Figura 32: Espectro previsto de RMN ^{13}C e ^1H para trietanolamina em CDCl_3 fornecido pela Sigma Aldrich.	47

Figura 33: Espectro RMN ^{13}C para poliacrilamida sintetizada $\delta(\text{TMS}) = 4,6$ ppm.	48
Figura 34: Espectro DEPT135 para SPAM $\delta(\text{TMS}) = 4,6$ ppm.	49
Figura 35: Curva de distribuição de massa molecular, onde N_i refere-se ao número de moléculas da espécie i e M_i a sua massa molecular.	51
Figura 36: Cromatograma obtido para SPAM.	51
Figura 37: Relação entre a viscosidade reduzida e concentração de SPAM.	52
Figura 38: Viscosidade absoluta para diferentes concentrações de nanotubos de carbono (% m/m) na solução de PAM (3 g L^{-1}).	54
Figura 39: Viscosidade e razão de coeficiente de difusão (D_0/D_{ap}) em função da concentração de NTC em solução de PAM 3 g L^{-1} .	55
Figura 40: Comportamento do R_g em relação a concentração de NTC.	55
Figura 41: Regime de concentração em soluções poliméricas a) diluído b) semi-diluído c) concentrado.	56
Figura 42: Difusividade do sistema CPAM (3 g L^{-1}) em relação à concentração de NTC.	57
Figura 43: Representação esquemática da conexão entre os agregados de PAM nos NTC.	58
Figura 44: Imagens feitas no AFM: a) topográfica da superfície, b) superfície 3D, c) perfil topográfico, d) topografia e e) mesma região de (d) feita no modo elétrico.	59
Figura 45: Comportamento da viscosidade absoluta em diferentes concentrações de nanotubos de carbono (% m/m) em relação a solução de SPAM (50 g L^{-1}).	61
Figura 46: Viscosidade e coeficiente de difusão em função da concentração de NTC para a SPAM (50 g L^{-1}).	62

Lista de Tabelas

Tabela 1: Massas e volumes de MWCNT(COOH) utilizados nas preparações dos fluidos comerciais	28
Tabela 2: Massas e volumes de MWCNT(COOH) utilizados nas preparações dos fluidos sintéticos	29
Tabela 3: Dados de degradação térmica do MWCNT(COOH) obtidos da curva TG	30
Tabela 4: Dados de degradação térmica da CPAM pura obtidos das curvas TG e DTG	36
Tabela 5: Resultado da composição elementar percentual (C, H, N) da CPAM em duplicata	40
Tabela 6: Viscosidade e coeficiente de difusão para diferentes concentrações de CPAM	41
Tabela 7: Dados de degradação térmica da SPAM obtidos das curvas de TG e DTG	44
Tabela 8: Dados dos deslocamentos de H e C previstos e medidos	47
Tabela 9: Resultado da composição elementar percentual (C, H, N) da SPAM	49
Tabela 10: Resultados das análises de GPC da amostra SPAM	51
Tabela 11: Viscosidade para diferentes concentrações de SPAM	52
Tabela 12: Diferentes concentrações de nanotubos de carbono (% m/m) em relação à solução de PAM (3 g L ⁻¹)	53
Tabela 13: Diferentes concentrações de nanotubos de carbono (% m/m) em relação a solução de SPAM (50 g L ⁻¹)	60

Lista de Abreviaturas

AFM – Microscopia de Força Atômica

CGS - sistema de unidades de medidas físicas cujas unidades-base são centímetro, grama e segundo

CPAM – Poliacrilamida Comercial

D_{ap} – Coeficiente de Difusão

DLS – Espalhamento de Luz Dinâmico

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DWNTC - do inglês Double Walled Carbon Nanotubes (Nanotubos de carbono de paredes duplas)

GPC – Cromatografia de Permeação em Gel

HPAM – Poliacrilamida Hidrolizada

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

M_n - Massa Molecular Numérica Média

M_v - Massa Molecular Viscosimétrica Média

M_w - Massa Molecular Ponderal Média

MWNTC - do inglês Multi Walled Carbon Nanotubes (Nanotubos de carbono de paredes múltiplas)

NTC – Nanotubos de Carbono

P – unidade Poise

Pa – Pascal

PAA – Poliacrilamida Ácida

PAM - Poliacrilamida

R_g – Raio de Giração

R_h – Raio Hidrodinâmico

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SI – Sistema Internacional

SLS - Espalhamento de Luz Estático

SPAM – Poliacrilamida Sintetizada

SWNTC – do inglês Single Walled Carbon Nanotubes (Nanotubos de carbono de paredes simples)

TG – Termogravimetria

tg – Transição Vítrea

UV-vis – Ultravioleta visível

η - Viscosidade

Sumário

Resumo.....	ix
Abstract	x
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas.....	xiv
Lista de Abreviaturas	xv
Sumário	xvii
1- Introdução.....	1
1.1 – Poliacrilamida (PAM)	1
1.2 – Nanotubo de carbono (NTC).....	2
1.2.1 - Funcionalização de nanotubos.....	6
1.3 – Fluidos compósitos.....	10
2 - Objetivos	12
3- Materiais e Métodos	12
3.1 – Métodos.....	12
3.1.1 – Viscosidade	12
3.1.2 – Espalhamento de Luz	17
A – Espalhamento de luz dinâmico	20
B – Espalhamento de luz estático (SLS).....	21
3.1.3 – Análise térmica.....	22
A – Termogravimetria (TG)	22
B – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	23
3.1.4 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	24
3.1.5 – Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-vis)	24
3.1.6 – Análise Elementar (CHN)	24
3.1.7 – Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	24
3.1.8 – Técnicas de Microscopia	25
A - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	25
B – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	25
3.2 – Materiais.....	26
3.2.1 – Nanotubos de carbono (NTC)	26
3.2.2 – Poliacrilamidas (PAM).....	26
A – Poliacrilamida Comercial (CPAM)	26

B – Poliacrilamida Sintetizada (SPAM)	27
3.2.3 – Fluidos	27
A - Fluido comercial (CPAM + MWCNT(COOH))	27
B - Fluido sintético (SPAM + MWCNT(COOH))	28
4- Resultados e Discussão	29
4.1 – Caracterização dos materiais	29
4.1.1 – Caracterização dos NTC	29
4.1.2 – Caracterização da PAM	35
4.2 – Caracterização do sistema CPAM e MWNTC(COOH).....	53
4.3 – Caracterização do sistema SPAM e MWNTC(COOH)	60
5 - Conclusões	62
6- Referências Bibliográficas	65

1- Introdução

1.1 – Poliacrilamida (PAM)

O termo poliacrilamida refere-se à polímeros que contêm o monômero acrilamida como principal constituinte. As poliacrilamidas (figura 1) são solúveis em formamida, hidrazina, etilenoglicol, soluções aquosas salinas e água. Possuem baixa toxicidade e baixo custo. São sintetizadas via polimerização de adição com iniciador radical livre em solução aquosa ou polimerização da acrilamida cristalina no estado sólido com radiação ionizante. [1]

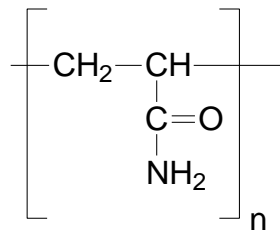


Figura 1: Estrutura da unidade monomérica da poliacrilamida (PAM).

Certamente, dentre todos os polímeros solúveis em água de uso comercial, a poliacrilamida é o mais usado dentre o grupo dos polímeros sintéticos. Os polímeros de poliacrilamida são largamente usados como floculante, agentes de controle reológico e aditivos. Tradicionalmente as principais aplicações da poliacrilamida têm sido no tratamento de água, na indústria do papel e na mineração e nessas atividades ela está relacionada com a capacidade de floculação de sólidos em suspensão. [2]

A adição de pequenas quantidades de poliacrilamida pode aumentar substancialmente a viscosidade da solução. Isso justifica o seu uso extensivo no controle da mobilidade de fluidos como nos processos de recuperação avançada de poços de petróleo, quando grande quantidade de óleo permanece presa à rochas após a extração primária, quer para recuperar o restante do óleo no reservatório após a passagem da água ou empurrar soluções do surfactante na recuperação suplementar de petróleo. Tanto a composição química das soluções em contato, como a configuração física e geológica de reservatórios de petróleo podem alterar as propriedades reológicas das soluções poliméricas, reduzindo assim sua eficácia. [3]

Uma série de outros usos atuais ou em potencial têm sido relatados na literatura como aplicações na agricultura, indústria de alimentos, cromatografia, eletroforese e até mesmo na área médica (óxido de ferro incorporado em partículas de poliacrilamida de 100 nm) como

agentes de contraste em imagem molecular por ressonância magnética. Podem ainda ser usadas como nanosensores ópticos para análises químicas intracelular ou como um centro para a produção fotoquímica do oxigênio singlete para o tratamento de células cancerígenas. [4]

De acordo com a aplicação final, o monômero da acrilamida pode ser co-polimerizado com diferentes monômeros, envolver ligações cruzadas, etc. As poliacrilamidas podem ser quimicamente modificadas para torná-las catiônicas, aniônicas ou anfóteras. Sua hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade também pode ser controlada por modificação química ou por co-polimerização [4]. Já é descrito na literatura que copolímeros de acrilamida com ácido acrílico e pequena quantidade de um monômero hidrofóbico são usados como polímeros hidrofobicamente associativos solúveis em água. Em solução aquosa, os grupos hidrofóbicos associam-se para minimizar a exposição a solvente, levando a um aumento da viscosidade da solução. [5]

Há ainda a poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) que é um polímero solúvel em água obtido pela hidrólise da poliacrilamida com hidróxido de sódio. A fração de unidades de amida na cadeia principal é chamada de grau de hidrólise ou fração de grupo carboxil. Quando a hidrólise é completa ou quando os grupos amidos foram totalmente trocados por grupos carboxil, ela é chamada de poliacrilamida ácida (PAA). [6]

Dentre os polímeros solúveis em água, a poliacrilamida é relativamente a que possui comportamento mais previsível. Quando a temperatura de polimerização não é muito alta, as cadeias são lineares, não existe sinal de bimodalidade na distribuição da massa molecular, e a hidrólise do grupo amida é praticamente insignificante. O envelhecimento da solução de poliacrilamida manifesta-se pela baixa reprodutibilidade dos dados experimentais e pela diminuição da viscosidade depois de um grande período de tempo. [7]

1.2 – Nanotubo de carbono (NTC)

Os nanotubos de carbono, bem como diamante e grafite, são formas alotrópicas do carbono, porém o NTC possui dimensões nanométricas assim como o grafeno e o fulereno. Sua síntese e estrutura foram primeiramente reportadas por Sumio Iijima em 1991. [8] Eles podem ser entendidos como sendo uma folha de grafeno enrolada, formando um cilindro (tubo) com diâmetro nanométrico (figura 2). Eles podem ser classificados de acordo com o número de paredes em: paredes simples (conhecidos como SWCNT – do inglês single walled

carbon nanotubes) – apenas uma camada cilíndrica, paredes duplas (DWCNT – double walled carbon nanotubes) – que consiste de dois cilindros concêntricos e os de paredes múltiplas (MWCNT – multi walled carbon nanotubes) – constituído de mais de dois cilindros concêntricos.

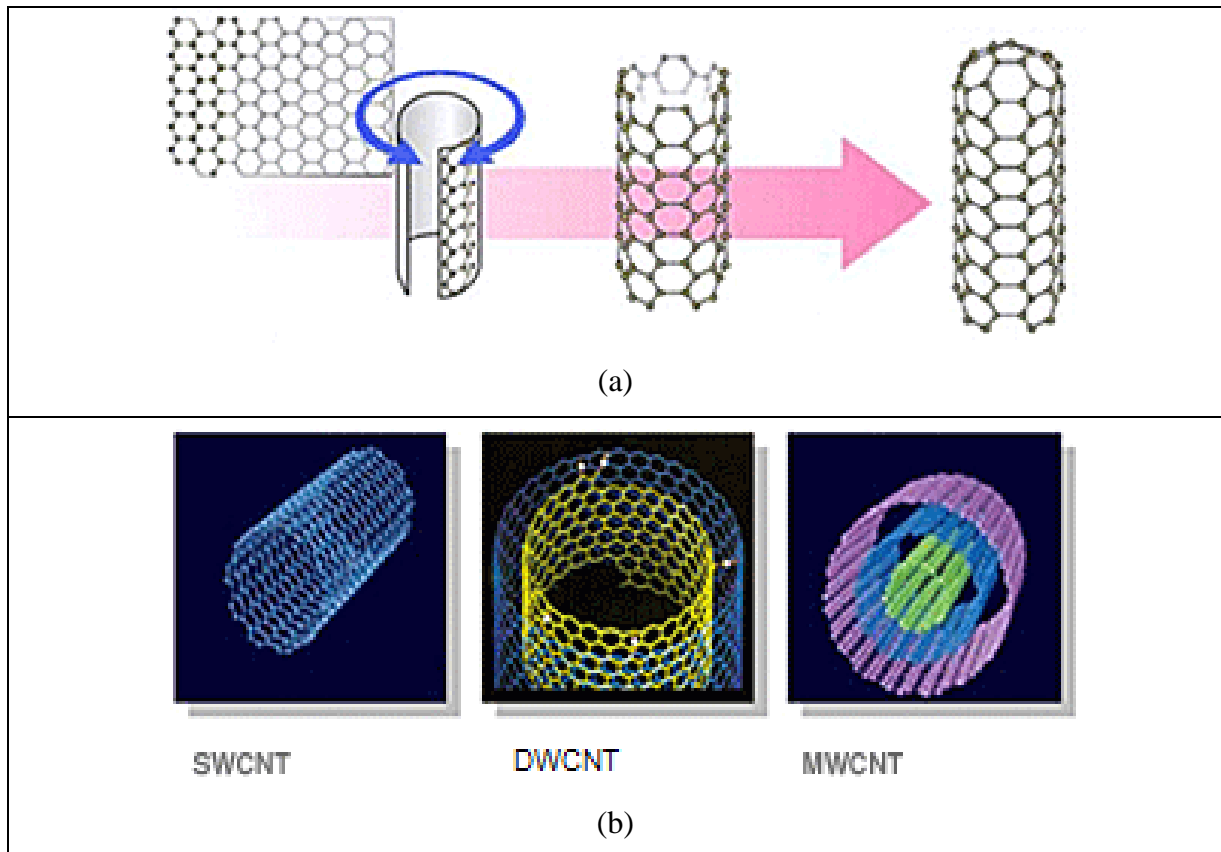


Figura 2: a) Exemplo de um grafeno se enrolando e b) Tipos de estrutura NTC. [9]

A maneira como a folha de grafeno é enrolada determina a estrutura dos nanotubos e suas propriedades (Figura 3a) [10]. Usando a estrutura do grafeno pode-se descrever aproximadamente a estrutura dos nanotubos. A célula unitária é definida pelo produto vetorial dos vetores quirais (C) e de translação (T). O vetor quiral C é definido por:

$$C = na_1 + ma_2 \text{ (equação 1)}$$

onde a_1 e a_2 são vetores unitários do retículo do grafeno, n e m são números inteiros aplicados na direção xy.

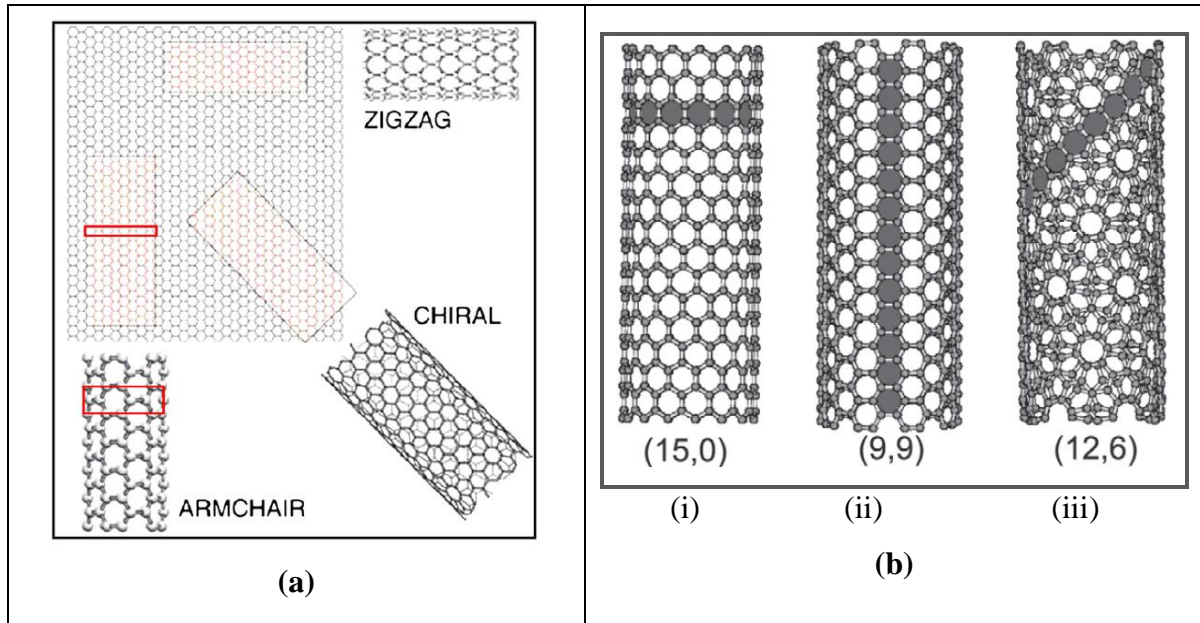


Figura 3: a) Maneira como a folha de grafeno é enrolada determinando a estrutura b) Tipo de estrutura dos nanotubos i) zigzag, ii) armchair e iii) quiral. [10] [11]

O tipo de estrutura do nanotubo (figura 3b) pode ser definida pelos valores de n e m do vetor quiral ou pelo ângulo quiral (θ). Sendo assim, quando $n=m \neq 0$ ($\theta=0^\circ$), tem-se os nanotubos do tipo armchair, quando $n \neq 0$ e $m=0$ ($\theta=30^\circ$) tem-se o zigzag e o quiral nas demais combinações de n e m (demais ângulos).

Os métodos de síntese dos NTC mais empregados são:

a) descarga por arco [12]

Este foi o método utilizado por Iijima para obter os primeiros nanotubos. O método baseia-se em uma descarga por arco elétrico gerado entre dois eletrodos de grafite cilíndricos localizados no interior de uma câmara com gás inerte. Os dois eletrodos encontram-se separados por uma distância mínima inferior a 1 mm, para que a corrente elétrica gere o plasma entre eles. A temperatura entre os eletrodos é próxima de 4000°C , isso faz com que o grafite seja sublimado e posteriormente os NTC sejam depositados nas paredes da câmara.

b) ablação por laser [13]

Nesse método o grafite é vaporizado através da irradiação direta de um laser sobre o grafite na presença de atmosfera inerte. Assim como no método anterior, esse também utiliza-se de altas temperaturas.

c) deposição química de vapor (CVD do inglês chemical vapor deposition) [14]

O método tem como princípio a reação de decomposição de um gás ou vapor contendo carbono, como hidrocarbonetos, na presença de um catalisador metálico e atmosfera inerte.

Este método é o mais utilizado devido às condições experimentais terem um custo inferior aos dos outros métodos descritos, o controle dos elementos envolvidos também é mais simples, além do que as condições térmicas requeridas estão abaixo de 1000°C. O método possibilita a produção de amostras mais elaboradas tais como verticalmente alinhados com diferentes diâmetros e comprimentos aproximadamente iguais

Depois da síntese fazem-se necessárias etapas de purificação, pois os nanotubos sintetizados apresentam subprodutos como partículas metálicas (complexadas ou não) advindas dos catalisadores e carbono amorfo. A eliminação do carbono amorfo é feita via tratamento térmico (aproximadamente a 400 °C em estufa a vácuo). Já a remoção das partículas metálicas é feita via tratamento ácido, sendo que as complexadas são mais dificilmente removidas. Vale mencionar que as purificações, geralmente, são acompanhadas por análise térmica, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman. [15][16]

Os nanotubos são conhecidos como um dos materiais sintéticos mais rígidos e resistentes já sintetizados pelo homem [17]. Além disso, apresentam propriedades elétricas e térmicas extraordinárias, o que torna estes materiais de grande interesse para diversas áreas de pesquisa.

Muitas pesquisas fundamentais sobre nanotubos focam nas propriedades intrínsecas dos NTC isolados. No entanto as aplicações contam com as interações dos NTC com o meio. Essas interações podem ser forças não-covalentes agindo entre os nanotubos e/ou espécies moleculares, iônicas ou até mesmo macromoleculares constituindo o meio do NTC. [18]

1.2.1 - Funcionalização de nanotubos

Quando átomos ou moléculas estão ligados covalentemente ou não aos NTCs diz-se que esses estão funcionalizados. Essa funcionalização pode ocorrer nas pontas, nas paredes ou até mesmo por encapsulamento (Figura 4). O início da funcionalização dos NTCs deu-se com experimentos com flúor em SWNT. Obteve-se "fluorotubos" e esses foram solvatados em diversos solventes alcoólicos via ultra-som e mostraram-se dispersos individualmente em imagens de microscopia de força atômica (AFM). [10] [19]

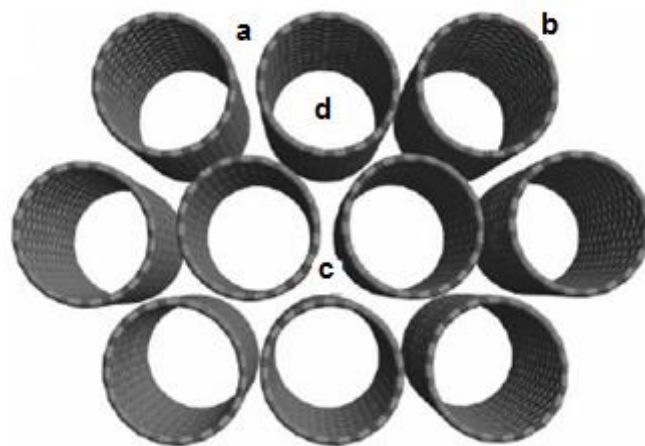


Figura 4: Vista de uma seção frontal de um feixe de nanotubos. Possibilidade de adsorção a) num corte linear fino, b) na superfície, c) na cavidade intersticial e d) cavidade dos NTC. [17]

Os NTCs funcionalizados são utilizados com o intuito de aumentar a interação dos mesmos com o sistema de trabalho, uma vez que os nanotubos apresentam interações de van der Waals entre eles e, portanto agregam-se em feixes. Os nanotubos funcionalizados têm recebido muita atenção pelo fato de esses terem suas propriedades tais como: solubilidade, reatividade e propriedades eletrônicas, modificadas drasticamente em relação ao original. Sendo assim, a funcionalização tem sido buscada para: i) facilitar a interação dos nanotubos com diferentes moléculas. Em sistemas biológicos, por exemplo, os NTCs devem ser solúveis em água para que haja biocompatibilidade. Então, as interações de van der Waals existente entre os tubos, responsável pela sua hidrofobicidade, deve ser minimizada. ii) Modificar as propriedades eletrônicas e mecânicas para permitir seu uso como dispositivo nanométrico. iii) Aumentar sua reatividade com moléculas tóxicas, sendo assim utilizadas para remoção de alguns poluentes. [20]

Os métodos para funcionalização podem ser divididos em não-covalentes (ligação fraca dos nanotubos com o sistema) e covalentes (ligação forte entre os NTC e o sistema (figura 5)).

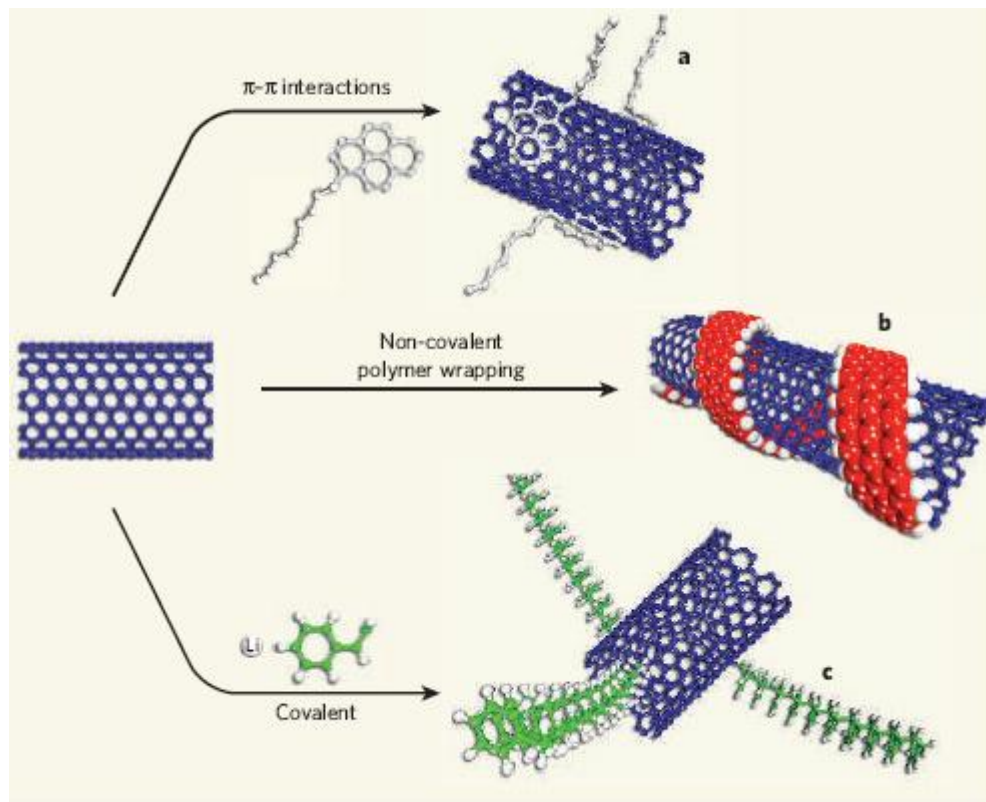


Figura 5: Modificação química de nanotubos de carbono. [21]

a) Ligação não-covalente:

A funcionalização não-covalente dos nanotubos não compromete as propriedades físicas dos NTC, uma vez que ela não destrói o sistema conjugado do NTC. No entanto, ela aumenta a solubilidade e a processabilidade dos mesmos. Esse tipo de funcionalização envolve principalmente surfactantes, biomacromoléculas e polímeros. Sendo assim, a modificação não-covalente consiste na adsorção física das moléculas na superfície dos nanotubos (figura 6). [22]

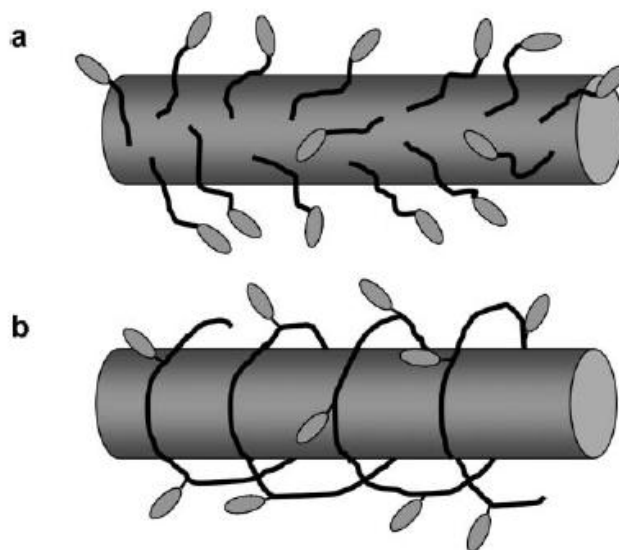


Figura 6: Diferentes modos de adsorção de moléculas anfifílicas na superfície do NTC a) surfactante formando micelas e b) polímero enrolado ao redor do tubo (grupos hidrofílicos são representados por elipsóides e hidrofóbicos pelas linhas). [17]

b) Ligação covalente

Nessa modificação, ligações químicas fortes são estabelecidas entre os NTC e as moléculas. Nesse caso a simetria dos NTC é rompida por uma mudança nos átomos de carbono que passam de sp^2 para sp^3 , sendo assim, as propriedades dos NTC são afetadas. Porém, a funcionalização aumenta a solubilidade bem como a dispersão em solventes e em polímeros. Esse tipo de funcionalização ocorre principalmente nas extremidades e nas regiões de curvatura que apresentam maior reatividade, ocasionada pela tensão a que os carbonos constituintes estão sujeitos [23]. Diversos grupos podem ser inseridos nos nanotubos, porém a presença do grupo carboxila (figura 7) é conveniente, uma vez que uma série de reações químicas podem ser conduzidas a partir desse grupo. A funcionalização dos NTC com moléculas poliméricas tem uma importância particular no processamento de nanocompósitos (NTC/polímero). Existem duas metodologias [22][24], uma envolve a ligação de um polímero com uma terminação molecular específica (grupo reativo ou radical) ao NTC. A desvantagem desse método é que o conteúdo polimérico é relativamente baixo devido a impedimentos estéricos. A outra envolve o crescimento do polímero a partir da superfície do NTC via reação de polimerização do monômero “in situ”, iniciada por espécies químicas já presentes nas paredes dos NTC.

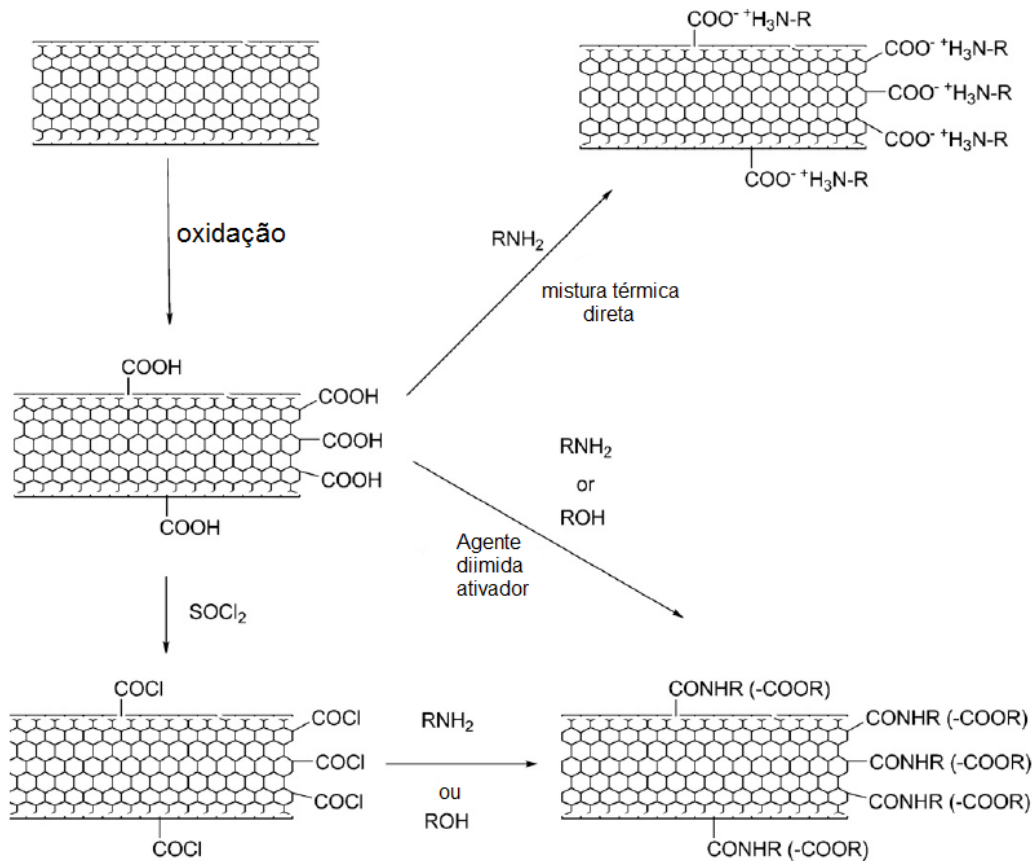


Figura 7: Oxidação dos NTC e reações de derivatização. [25]

O uso de nanotubos funcionalizados tem sido recorrente por facilitar a interação deles com diferentes moléculas. Nesse sentido, compósitos têm sido amplamente estudados buscando agregar as excelentes características dos NTC a materiais já existentes. Por se tratar da inserção de uma carga nanométrica à matriz, o termo nanocompósito tem sido utilizado nessas situações. O primeiro nanocompósito polimérico utilizando NTC como carga, foi produzido em 1994 por Ajayan e colaboradores. [26]

A obtenção de compostos tão promissores depende de vários fatores, dentre eles os dois mais importantes são: uma boa dispersão dos nanotubos na matrix polimérica e a interação entre os nanotubos e o polímero hospedeiro. Vale ressaltar que devido ao seu tamanho bastante reduzido (nanoscópico), é necessário que este material esteja homogêneamente incrustado em uma matriz, para que suas propriedades possam ser satisfatoriamente exploradas e um novo nanocompósito otimizado seja criado. [27]

1.3 – Fluidos compósitos

O estudo do comportamento de soluções poliméricas requer uma abordagem diferenciada, uma vez que o tamanho e a conformação da cadeia polimérica influenciarão o comportamento do polímero em solução. As peculiaridades observadas permitem a obtenção de informações sobre os sistemas formados pelos polímeros.

Quando soluções poliméricas estão sujeitas a uma taxa de cisalhamento elevada, ocorre a cisão das cadeias do polímero e essa é provocada pela energia mecânica. Isso é chamado de degradação por cisalhamento. A degradação por cisalhamento é afetada pela estrutura da cadeia polimérica, massa molecular, concentração do polímero, temperatura, método de preparação e armazenamento de soluções, bem como, o tipo de escoamento. Portanto, a seleção adequada de polímeros e do padrão de escoamento é de grande importância. Além dessa degradação, em solução aquosa, os polímeros podem ser degradados termicamente e biologicamente. [28]

Rho, T. e colaboradores [25] fizeram um estudo da degradação da poliacrilamida, em solução aquosa, visando sua exploração em sistemas de aquecimento. O resultado mostra que a degradação não é causada apenas pela cisão das cadeias poliméricas em fluxos de cisalhamento, mas também por uma reação de propagação radicalar iniciada pela cisão das cadeias poliméricas.

Como já mencionado, as poliacrilamidas (PAM) têm sido amplamente utilizadas como floculantes poliméricos em indústrias de águas residuais para remover partículas coloidais. As PAM promovem uma ligação em ponte entre as partículas coloidais e consequente ampliação do tamanho das partículas, facilitando a sedimentação por gravidade. Neste caso, a PAM se liga a um certo número de sítios de adsorção sobre a superfície das partículas coloidais. Uma ponte é formada quando duas ou mais partículas tornam-se adsorvidas ao longo do comprimento do polímero. As partículas em ponte tornam-se entrelaçadas com outras partículas durante o processo de floculação. O tamanho resultante das partículas floculadas cresce até que possam ser facilmente removidos por sedimentação. [28]

Saito, Y. [29] estudou soluções aquosas poliméricas com partículas de sílica. As soluções mostraram uma resposta viscoelástica acima de algumas concentrações críticas porque uma estrutura tridimensional é formada pela associação dos grupos hidrofóbicos. Quando o polímero é adicionado a suspensões de sílica em baixas concentrações, a floculação é induzida pelo mecanismo em ponte. Para as suspensões (polímero-sílica) preparadas com soluções de polímero em que o entrelaçamento é pronunciado, a viscosidade diminui,

mostrando um mínimo e, em seguida aumenta com o aumento da concentração de partículas. A diminuição da viscosidade pode surgir a partir da quebra do entrelaçamento devido à adsorção das cadeias de polímero sobre as superfícies de sílica. Quando a concentração de partículas aumenta, a concentração de polímero em solução é diminuída e, finalmente, todas as cadeias do polímero são adsorvidas nas superfícies. Depois da cobertura parcial das superfícies das partículas, ocorrem fortes interações em ponte entre as partículas associadas ao polímero e as suspensões estáveis são convertidos para sistemas altamente floculados, sendo assim, a viscosidade aumenta. O efeito da concentração de partículas de sílica sobre o comportamento da viscosidade de suspensões pode ser explicado por uma combinação de redução da viscosidade em solução, devido à adsorção do polímero e aumento da viscosidade, devido à floculação. Porém o mecanismo de associação polímero-partícula (conformação) depende da superfície química da partícula [30] e do polímero a ela associado.

Interações entre polímeros, surfactantes e partículas em suspensão ditam as características macroscópicas de suspensões fluidas, incluindo a sua reologia e comportamento de fase. Fluidos complexos, tais como suspensões farmacêuticas, revestimentos, tintas e cosméticos são fluidos multicomponentes contendo uma parte de moléculas poliméricas anfífilas e uma outra coloidal. Os efeitos individuais de polímeros, surfactantes ou partículas, agindo na ausência de outros componentes, são razoavelmente bem entendidos, porém as interações multicomponentes que dominam as formulações de fluidos complexos estão apenas começando a ser abordadas de uma forma sistemática. Prever a influência da composição nas propriedades do todo, como o comportamento de fase (solubilidade e estabilidade) e reologia (comportamento no escoamento ou deformação) continua a ser extremamente difícil. [31]

A poliácridamida é um dos polímeros mais amplamente utilizados em fluidos e por isso tem aplicação versátil. Elas são amplamente utilizadas na recuperação avançada de petróleo para aumentar a viscosidade e melhorar o comportamento reológico da solução. No entanto, existem muitas dificuldades na sua aplicação em reservatórios subterrâneos de petróleo, tais como baixa resistência à temperatura, pouca tolerância à salinidade e fácil degradação oxidativa, o que limita sua capacidade na recuperação de petróleo [32]. Sendo assim, novos materiais com alto desempenho e técnicas avançadas são fortemente esperados a fim de reduzir a tensão interfacial óleo-água e aumentar a emulsificação para melhorar a eficiência do deslocamento. [32]

A fim de permitir a integração eficiente dos NTC em meio líquido (suspensões) ou em sólido polimérico, por exemplo, é necessário controlar a interface entre os componentes. Portanto, os NTC que são materiais intrinsecamente hidrofóbicos, através de uma modificação superficial, podem ser ligados a polímeros da classe das acrilamidas, permitindo a formação de sistemas híbridos associativos em solução aquosa [33]. A maior estabilidade química, térmica e mecânica dos nanotubos de carbono pode permitir grandes melhorias no comportamento das suspensões poliméricas em meios salinos e em condições severas de temperatura e pressão.

2 - Objetivos

Obter nanocompósitos a partir de NTC funcionalizados e poliacrilamida. Caracterizar os nanocompósitos e estudar, em função da composição e método de preparação, a estabilidade química dos nanocompósitos preparados em suspensão líquida, suas propriedades físico-químicas tais como solubilidade, viscosidade e distribuição de tamanho de partículas.

3- Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os equipamentos, materiais, e condições de medidas utilizados. Além disso, alguns conceitos básicos sobre técnicas de caracterização serão introduzidos.

3.1 – Métodos

3.1.1 – Viscosidade [34] [35] [36]

A viscosidade é um indicativo da mobilidade de um fluido. Sendo que fluido é tudo aquilo que adquire a forma do recipiente onde se encontra, ou seja, existem fluidos líquidos e gasosos. Consideremos um fluido líquido, por ser esse o tipo de fluido estudado, escoando através de um tubo de secção circular (figura 8). A velocidade de escoamento de suas camadas, conhecido como escoamento laminar, é maior no centro do tubo que na extremidade, devido à força de atrito entre o fluido e a superfície. Chamamos de viscosidade a força de atrito interna que existe no próprio fluido, entre moléculas adjacentes que se

deslocam com velocidades diferentes, ou seja, a força que exerce uma resistência ao movimento do material.

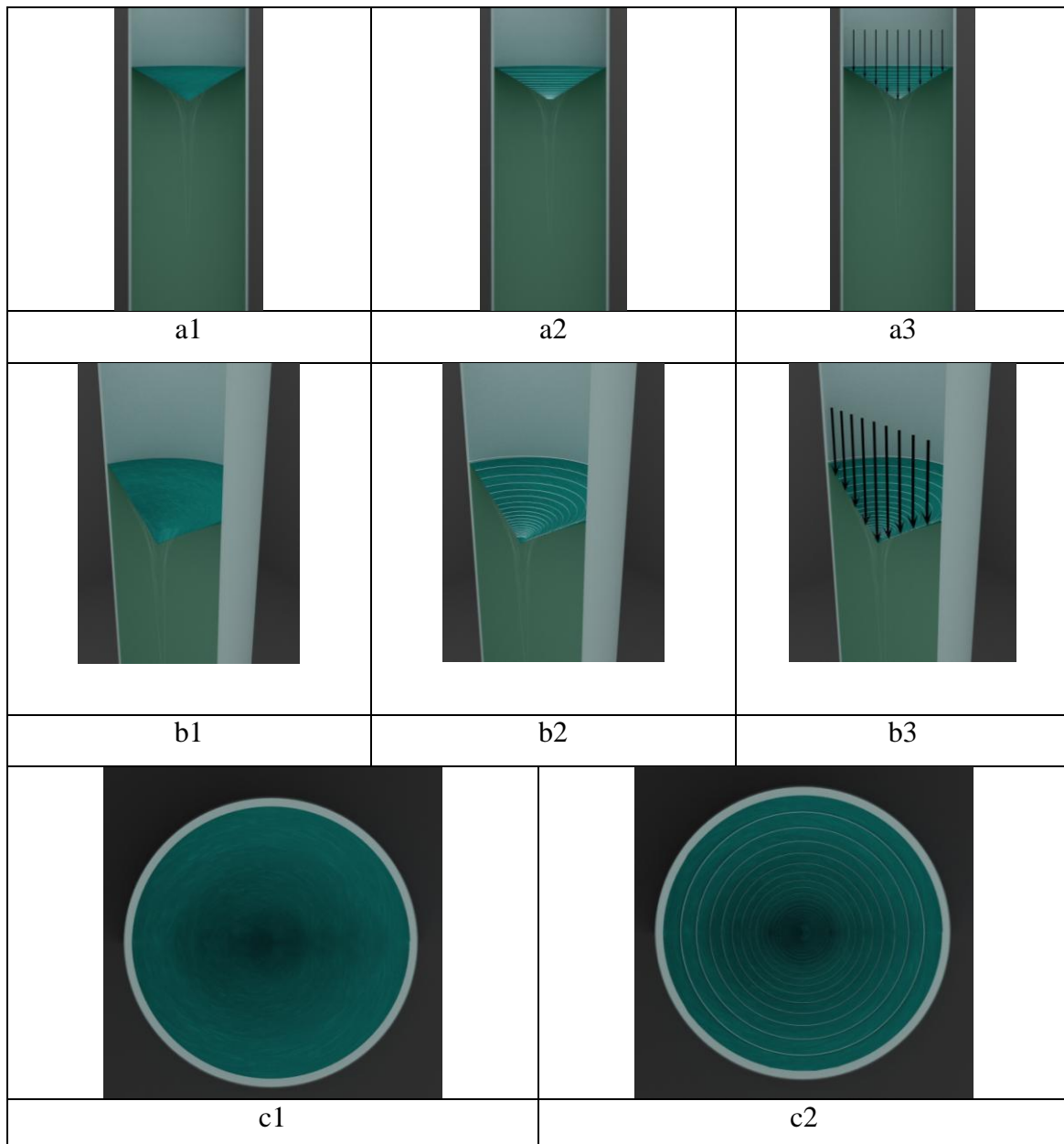


Figura 8: Esquema do fluido escoando num tubo: a) vista frontal, b) perspectiva e c) vista topo.

Existem vários métodos para se determinar a viscosidade, seja através do escoamento de um líquido, dado pelas leis de Poiseuille, ou pela queda de um corpo, dada pela lei de Stokes. A unidade de viscosidade no sistema CGS é o Poise (P), em homenagem a Poiseuille, já no SI a unidade é o Pascal-segundo (Pa.s). Sendo assim:

$$1 \text{ P} = 100 \text{ cP} = 1 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0,1 \text{ Pa s}$$

A viscosidade de um líquido escoando pode ser medida por meio do viscosímetro de Ostwald (viscosímetro capilar) (figura 9).

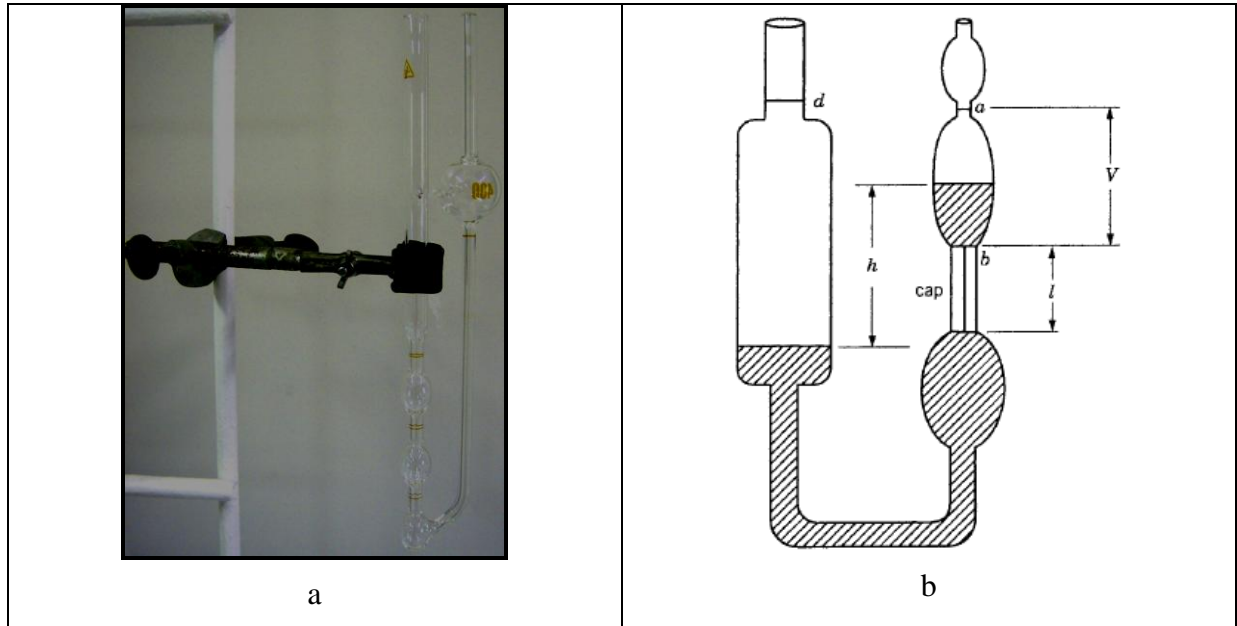


Figura 9: Viscosímetro de Ostwald (viscosímetro capilar) a) foto e b) representação. [34]

Como mencionado anteriormente, a viscosidade em um tubo é fornecida pela equação de Poiseuille (equação 2)

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\pi p r^4}{8 \eta l} \quad (\text{equação 2})$$

onde $\frac{\partial V}{\partial t}$ é o volume do fluido escoando através do capilar por unidade de tempo; p é a pressão hidrostática no nível do fluido; r é o raio do tubo; l é o comprimento e η é a viscosidade do fluido.

Como geralmente trabalha-se com volume constante e o líquido esco sob a ação da gravidade ($\Delta p = gh\rho$). Então a equação 2 pode ser expressa como na equação 3.

$$\eta = \frac{\pi \cdot g \cdot h \cdot \rho \cdot r^4}{8 \cdot l \cdot V} t \quad (\text{equação 3})$$

onde g é aceleração da gravidade, h é a diferença de altura das superfícies do líquido nos reservatórios e ρ é a densidade do líquido.

A equação 3 corresponde à viscosidade absoluta que muitas vezes é difícil de ser calculada. O procedimento muitas vezes é calcular a viscosidade em relação a um líquido de referência, que geralmente é a água.

Nesse trabalho utilizou-se o viscosímetro de queda de bola (figura 10). Nesse, uma esfera de densidade conhecida está em queda dentro do fluido, sob a ação da gravidade.



Figura 10: Viscosímetro de queda de bola utilizado na determinação da viscosidade.

Uma esfera de raio r e densidade ρ_b caindo através de um líquido de densidade ρ é impulsionada pela força gravitacional F_1 , dada pela equação 4

$$F_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_b - \rho) g \quad (\text{equação 4})$$

Quando um corpo está imerso em um líquido, uma fina camada se adere ao corpo, e esse passa a ter resistência para se mover devido às interações intermoleculares. Essas forças de fricção dentro do líquido (F_2), opostas à força gravitacional, crescem com o aumento da velocidade do corpo em queda. A velocidade se torna uniforme quando as forças de fricção se igualam a força gravitacional ($F_1 = F_2$). Stokes mostrou que para um corpo esférico de raio r com velocidade constante (v), a força de fricção é dada pela equação 5:

$$F_2 = 6\pi r v \eta \quad (\text{equação 5})$$

onde η é o coeficiente de viscosidade do meio.

Igualando a equação 4 e 5, tem-se:

$$\eta = \frac{2r^2}{9v} (\rho_b - \rho) g \quad (\text{equação 6})$$

A velocidade de queda é a razão entre o espaço, ℓ , delimitado por 2 traços de calibração, e o tempo t , gasto para a esfera percorrer esse espaço. Portanto,

$$\eta = \frac{2r^2 g}{9\ell(1 + 2,4 \frac{r}{R})} (\rho_b - \rho) t \quad (\text{equação 7})$$

onde $(1 + 2,4 \frac{r}{R})$ é o fator de correção para a influência do tamanho do raio R do tubo.

As grandezas comprimento (ℓ), raio da esfera (r) e raio do tubo (R) são constantes, assim como a aceleração da gravidade (g). Portanto a equação 7 pode ser reduzida e expressa em termos de uma só constante (K).

$$\eta = K(\rho_b - \rho)t \text{ (equação 8)}$$

Nesse trabalho, a viscosidade foi medida a 25 °C utilizando um viscosímetro Gilmont de queda de bola, uma vez que esse se adequava a faixa de viscosidade a ser medida. Os cálculos foram feitos utilizando a equação 8, em que K é a constante do viscosímetro, η é a viscosidade em cP, ρ_b é a densidade da bola em g.mL^{-1} , ρ é densidade do líquido, medida com a ajuda de um picnômetro, e t é o tempo de queda em minutos. Os dados obtidos são referentes à viscosidade absoluta, mas existem também:

i) a viscosidade relativa (η_r) que é dada pela relação entre a viscosidade da solução e do solvente puro (equação 9),

$$\eta_r = \frac{\eta_{\text{solução}}}{\eta_{\text{solvente}}} \text{ (equação 9)}$$

ii) a viscosidade específica (η_{esp}) (equação 10) que é dada pela razão entre a diferença da viscosidade da solução e do solvente puro e a viscosidade do solvente puro

$$\eta_{\text{esp}} = \frac{\eta_{\text{solução}} - \eta_{\text{solvente}}}{\eta_{\text{solvente}}} = \eta_r - 1 \text{ (equação 10)}$$

iii) a viscosidade reduzida (η_{red}) (equação 11) que é definida como a relação entre a viscosidade específica e a concentração da solução.

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{específica}}}{C} \text{ (equação 11)}$$

iv) a viscosidade inerente (η_{ine}) (equação 12) que é dada pela razão entre o logaritmo da viscosidade relativa e a concentração .

$$\eta_{\text{iner}} = \frac{\ln \eta_r}{C} \text{ (equação 12)}$$

v) por fim, a viscosidade intrínseca (η_{int}) (equação 13) que é calculada a partir da extrapolação à concentração zero da viscosidade reduzida medida a várias concentrações.

$$\eta_{\text{int}} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{esp}}}{C} \text{ (equação 13)}$$

Sendo assim, a viscosidade relativa mede o quanto a viscosidade da solução é maior do que a viscosidade do solvente puro. A viscosidade específica mede o quanto a diferença de

viscosidade entre a solução e o solvente é maior do que a viscosidade do solvente puro, ou seja, indica o ganho de viscosidade causado pela presença do polímero. A viscosidade reduzida indica o ganho de viscosidade promovido por unidade de concentração do polímero, ou seja, indica a habilidade que uma ‘unidade de concentração’ do polímero apresenta em elevar a viscosidade. A viscosidade intrínseca indica a viscosidade produzida por uma única molécula do polímero dispersa no solvente, sem interação com outras moléculas de polímero.

Cada uma dessas expressões para viscosidade pode ser útil em diferentes contextos. Por exemplo, na determinação da massa viscosimétrica de um polímero utiliza-se a viscosidade intrínseca que é encontrada a partir de dados da viscosidade específica.

Quando se trata de fluidos poliméricos, a viscosidade depende de fatores como: massa molecular do polímero, temperatura e natureza do solvente. Soluções de polímeros caracterizam-se por uma viscosidade mais elevada que a do solvente. A variação da viscosidade está relacionada com o tamanho das moléculas e o emaranhamento entre elas. Medidas de viscosidade de soluções diluídas de polímero fornecem informações sobre a dimensão ou forma das cadeias em solução, a sua massa molecular e as interações polímero-solvente.

3.1.2 – Espalhamento de Luz [34] [35] [37] [38] [39] [40] [41] [42]

A radiação eletromagnética é uma das mais importantes sondas de estrutura e dinâmica da matéria e tem permitido aos químicos, físicos e biólogos determinar a estrutura de moléculas complexas. Todas as técnicas de espalhamento são governadas pelas mesmas leis ou similares. A diferença reside nas fontes de radiação e na técnica usada para lidar com essas fontes, que podem ser raios-X, luz visível, raios gama, nêutrons, etc. No espalhamento de luz, o feixe incidente é a luz visível.

Em 1869, Tyndall estudou o fenômeno de espalhamento por partículas em solução coloidal e demonstrou que se a luz incidente é polarizada, o espalhamento é visível em somente um plano. Em 1881, Rayleigh apresentou uma teoria aproximada para o espalhamento por partículas, independente da forma e tamanho das mesmas, as quais possuíam um índice de refração relativo próximo da unidade. Posteriormente Rayleigh derivou a fórmula completa para esferas de tamanho arbitrário. Para partículas grandes, existe uma relação ondas espalhadas de diferentes pontos de uma mesma partícula, mas cada elemento espalhante da partícula é considerado um dipolo oscilante independente.

Embora Rayleigh tenha desenvolvido uma teoria para a luz espalhada em gases com algum sucesso, logo foi constatado que a intensidade do espalhamento em fases condensadas era menor que o previsto por sua fórmula em mais de uma ordem de magnitude. Esse efeito foi corretamente atribuído à interferência destrutiva entre as ondas espalhadas por diferentes moléculas. Infelizmente, os meios de calcular o tamanho desta interferência não eram conhecidos naquela época. Smoluchowski (1908) e Einstein (1910) elegantemente contornaram essa dificuldade considerando o líquido como um meio contínuo em que as flutuações térmicas dão origem a não homogeneidade local e, assim flutuações na densidade e concentração. Foram esses autores que desenvolveram a teoria de flutuação para espalhamento de luz.

Embora os princípios físicos do fenômeno de espalhamento de luz tenham sido descobertos antes e no início do século XX, a sua aplicação na caracterização de polímeros só começou depois de 1945. Em 1944 e 1947, Debye sugeriu que a medida de intensidade da luz espalhada poderia ser usada para determinar a massa molar de uma macromolécula em soluções diluídas bem como seu tamanho e formato. Desde então, o espalhamento de luz tem se tornado uma importante ferramenta no estudo do comportamento de polímeros em solução.

Vale ressaltar que o advento do laser, contribuiu ainda mais para o avanço da técnica. Devido à alta intensidade da fonte de laser, as principais dificuldades encontradas na realização de experimentos de espalhamento de luz no passado foram eliminadas. Atualmente, ao utilizar-se um laser, é possível medir o coeficiente de difusão de uma forma mais elegante do que muitas outras ferramentas clássicas.

No experimento de espalhamento de luz, a luz do laser passa através de um polarizador que define a polarização do feixe incidente e então colide com o meio dispersivo. A luz espalhada então passa através de um analisador que seleciona uma polarização dada e finalmente entra no detector. A posição do detector define o ângulo θ de espalhamento. Quando trabalha-se com um ângulo baixo obtém-se informações de objetos com dimensões maiores que quando trabalha-se com ângulos grandes. A figura 11 mostra um esquema do equipamento utilizado

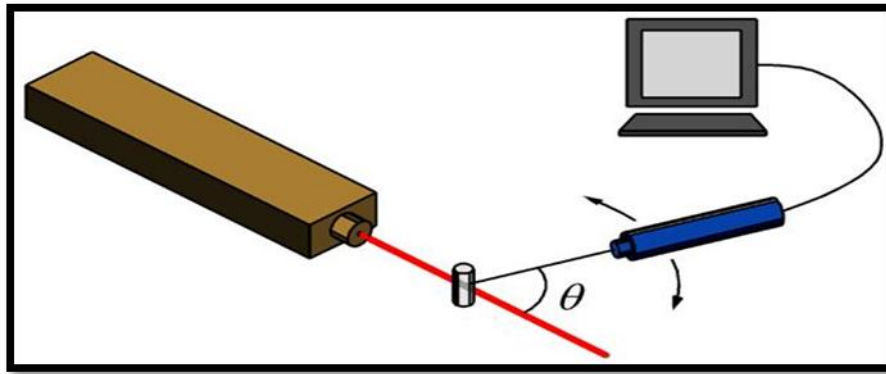


Figura 11: Esquema do equipamento utilizado para medida de espalhamento de luz.

Quando a radiação eletromagnética incide sobre a matéria eletricamente neutra, o campo elétrico oscilante – E - dessa radiação incidente, desloca as cargas nos átomos e induz, na matéria, a formação de um dipolo elétrico oscilante. Fora das ressonâncias, cada átomo oscilará seguindo a fase local do campo elétrico, emitindo uma radiação de dipolo em todas as direções. Para um meio espalhar de modo intenso não é necessário, que suas moléculas tenham uma polarizabilidade elevada, mas que haja flutuações significativas de polarizabilidade. Sendo assim, soluções de polímeros geralmente formam as condições ideais para a utilização da técnica de espalhamento de luz. A presença de uma cadeia polimérica com a polarizabilidade diferente da do meio, cria regiões dispersas contendo segmentos da cadeia e essa heterogeneidade acentuada faz com que a luz espalhada seja intensa.

Partículas dispersas em um meio líquido movem-se ao acaso (movimento Browniano) devido às excitações térmicas e, por isso, a intensidade da luz espalhada não é constante no tempo, mas oscila em torno de um valor médio. Essas flutuações fornecem informações estrutural e dinâmica sobre a posição e orientação da molécula.

O coeficiente de difusão das partículas num meio líquido é um parâmetro fundamental, pois é característico tanto do soluto como do meio no qual se dissolve. Em 1905, Einstein mostrou que o coeficiente de difusão era dado pela razão entre a energia térmica e o coeficiente de fricção da partícula no solvente (equação 14)

$$D = \frac{K_B T}{\zeta} \quad (\text{equação 14})$$

onde K_B é a constante de Boltzman, T é temperatura absoluta (constante) e ζ é o coeficiente de fricção (zeta). O coeficiente de fricção $\zeta = \frac{f}{v}$ é a razão força/velocidade, e para uma esfera num solvente de viscosidade η (eta), foi calculado por Stokes (equação 15) como:

$$\zeta = 6\pi\eta R_h \quad (\text{equação 15})$$

onde R_h é o raio hidrodinâmico, que no caso da esfera, coincide com seu raio físico. O R_h é definido com base na mobilidade da molécula observada, como se essa fosse esférica.

Obtém-se a relação Stokes-Einstein da junção da equação 14 e 15

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta R_h} \text{ (equação 16)}$$

Na equação 16 é possível notar que uma partícula maior terá coeficiente de difusão menor do que uma partícula pequena e suas flutuações irão ocorrer mais lentamente. Além de uma relação inversa entre a viscosidade e a difusão.

A forma de aquisição da intensidade de luz espalhada por uma amostra é que define o tipo de técnica de espalhamento de luz. Quando a forma de aquisição levar em consideração pequenas flutuações de intensidade geradas pela difusão Browniana do sistema, temos o *espalhamento de luz dinâmico*, também denominado espalhamento quase-elástico. Na situação em que as flutuações de intensidade não são consideradas temos o *espalhamento de luz estático*, também denominado de espalhamento elástico. Quando grandes modificações na frequência da luz espalhada são analisadas, temos as técnicas como Brillouin e Raman, conhecidas como formas de espalhamento inelástico [43]. Sendo assim, o *espalhamento estático* analisa a intensidade média de luz espalhada por uma solução, permitindo obter parâmetros moleculares, já o *espalhamento dinâmico* interpreta as flutuações locais de polarizabilidade como sendo devidas ao movimento das partículas em solução, permitindo obter informações sobre o coeficiente de difusão destas partículas no meio.

A – Espalhamento de luz dinâmico

O espalhamento de luz dinâmico (DLS do inglês *dynamic light scattering*) é uma técnica óptica empregada no estudo de movimentos moleculares lentos. No DLS a intensidade de espalhamento (em curtos intervalos de tempo) é registrada como função do tempo, e flutuações nessa intensidade de espalhamento são observadas como variações de concentração no volume de espalhamento.

A técnica permite a rápida obtenção do coeficiente de difusão de macromoléculas em solução, a partir da análise da distribuição de frequências das flutuações na intensidade da luz espalhada em uma dada direção, isto é, detecção da intensidade de luz espalhada em ângulo fixo. Sendo assim, as flutuações locais dentro do volume do espalhamento estão relacionadas com o coeficiente de difusão e o vetor de onda do espalhamento.

O experimento de DLS consiste em obter a flutuação do sinal de intensidade de luz espalhada com o tempo, realizar o cálculo da correlação desses valores e obter, por transformada de Fourier, o espectro de frequências de flutuações. Esse espectro é, então, ajustado por uma curva Lorentziana

Ao realizar o experimento, a maior parte da luz espalhada corresponde à luz polarizada (I_{VV}) com relação a luz incidente (I_0); porém, com o uso de um polarizador de luz, é possível obter a separação da luz espalhada polarizada da luz espalhada despolarizada (I_{VH}). O subscrito V e H correspondem à direção vertical e horizontal em relação ao plano de espalhamento. I_{VV} é chamado de componente polarizada e I_{VH} e I_{HV} são chamadas de componentes despolarizadas. Geralmente $I_{VH} = I_{HV}$. Modificações de concentração na amostra causam variação na intensidade da luz polarizada (I_{VV}) enquanto, que modificações na anisotropia das partículas espalhantes podem ser observadas na intensidade da luz despolarizada (I_{VH})[44].

B – Espalhamento de luz estático (SLS)

O SLS é um dos métodos mais utilizados para a caracterização de polímeros. Através desse experimento é possível obter: i) a massa molar ponderal média (\overline{M}_w) das moléculas na amostra que é obtida a partir de princípios físicos fundamentais, sem a necessidade do uso de padrões de massa molar, ii) o segundo coeficiente do virial (A_2) que representa o grau de interação entre o polímero e o solvente e iii) o raio de giração (R_g) médio das moléculas na amostra que está relacionado com a conformação molecular, ou seja, é uma forma de expressar a distribuição de massa no interior do volume da molécula. Esses três parâmetros fundamentais da cadeia cuja medida concomitante não é possível com qualquer outro método de caracterização, descrevem a cadeia em detalhes.

Os parâmetros \overline{M}_w , A_2 e R_g são propriedades estáticas da macromolécula solvatada, ou seja, não dependem da dinâmica Browniana da cadeia resultante das forças de fricção entre os segmentos da cadeia e solvente. No entanto, a expansão do emaranhado polimérico e as propriedades termodinâmicas da solução de polímero dependem das interações polímero-solvente. Dessa forma, o A_2 e o R_g dependem do solvente [45].

Durante a discussão de DLS surgiu o conceito de raio hidrodinâmico e agora o de raio de giração, ambos os valores correspondem ao raio de uma esfera equivalente à molécula, em termos de uma ou outra de suas propriedades. No raio de giração, a esfera equivale à molécula

em termos de momento de inércia. Já no raio hidrodinâmico, a esfera equivale à molécula em termos de mobilidade no meio (hidratada). A figura 12 mostra uma comparação entre R_g e R_h em dois casos: cadeia tipo emaranhado (novelo) e tipo estendida.

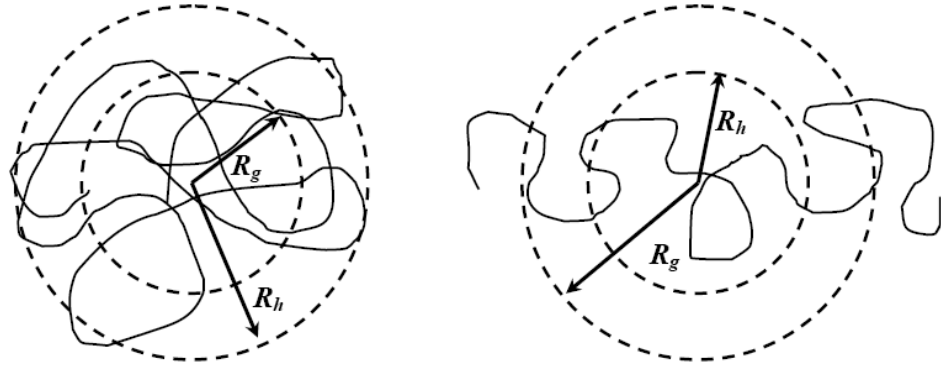


Figura 12: Comparação entre o raio de giração (R_g) e o raio hidrodinâmico (R_h) para duas cadeias poliméricas isoladas (linha contínua) representando uma cadeia tipo novelo (esquerda) e uma estendida (direita).

As medidas de espalhamento de luz foram realizadas no Laboratório de Fluidos Complexos do Departamento de Física da UFMG. Para tal utilizou-se um correlacionador Brookhaven BI9000.

3.1.3 – Análise térmica

Segundo a IUPAC, análise térmica é um termo geral que abrange um conjunto de técnicas relacionadas na qual a dependência dos parâmetros de qualquer propriedade física de uma substância sobre a temperatura é medida [46].

A – Termogravimetria (TG)

Na termogravimetria, uma balança de alta sensibilidade é usada para acompanhar as variações de massa da amostra em função da temperatura, submetida a uma programação controlada, sob uma determinada atmosfera. Quando se trata de polímeros é comum o uso da sigla TGA para especificar a termogravimetria e diferenciá-la da Tg utilizada para transições vítreas.

O equipamento de uma termogravimetria consiste de uma balança, termopares, um sistema de fluxo de gás e um forno.

Para as medidas de TG utilizou-se o analisador TA INSTRUMENTS SDT 2960 TG/DTA simultâneo, com o aquecimento de temperatura ambiente até 150 °C, isoterma de 15 min, resfriamento até ambiente e posterior aquecimento até 800 °C, com razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e sob atmosfera de ar, com fluxo de gás de 100 mL min⁻¹. Cerca de 10 mg de amostra foram pesados em cadinho de alumina para cada amostra.

B – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na DSC, duas células, uma contendo o material de interesse, outra contendo uma referência apropriada, são aquecidas (ou resfriadas) uniformemente. A diferença entálpica entre as duas células é monitorada tanto a uma mesma temperatura (isoterma) ou à temperatura variada linearmente. As amostras, sejam em pó, placas, filmes, fibras, cristais ou líquidos são pesadas em uma balança analítica e colocadas em cadinhos descartáveis, geralmente de alumínio, pois possui alta condutividade térmica. A amostra e a referência são colocadas no forno. O fluxo diferencial de calor da amostra e da referência é monitorado por termopares. O equipamento é constituído de um forno, detector diferencial de temperatura, registrador e sistema para manter a temperatura desejada. [47]

As medidas de DSC foram feitas no analisador TA INSTRUMENTS DSC 2920. Aqueceu-se as amostras de temperatura ambiente até 200 °C, resfriou-se até 0 °C, fez-se uma isoterma de 3 min e posteriormente um aquecimento até 200°C. A razão de variação de temperatura foi de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de Hélio, com fluxo de gás de 70 mL min⁻¹. Nesta medida foram utilizados cerca de 8 mg de amostras. Essas foram armazenadas em cadinhos de alumínio para líquido, a fim de facilitar o armazenamento. Os cadinhos foram pesados, lacrados e um pequeno orifício foi feito na tampa afim de evitar qualquer aumento de pressão gerado por gases.

A seguir serão apresentados os equipamentos e condições de análise de várias técnicas de análise complementares utilizadas neste trabalho. Para estas não foi adicionada uma introdução sobre os aspectos fundamentais da análise por se tratarem de métodos usuais empregados pelo químico e também para a manutenção da concisão do texto.

3.1.4 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN ^1H , ^{13}C e DEPT135 foram obtidos no equipamento Bruker Advance DPX200 com transformada de Fourier do Laboratório de Análise em Ressonância Magnética Nuclear de Alta Eficiência do Departamento de Química da UFMG. O solvente deuterado empregado na solubilização das amostras foi D_2O .

3.1.5 – Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-vis)

As medidas de UV foram feitas em um espectrômetro UV-vis da Shimadzu UV-2550. Utilizou-se a absorbância como parâmetro, numa faixa de 190 a 900 nm e uma resolução de 0,5 nm. O solvente utilizado foi água miliQ

3.1.6 – Análise Elementar (CHN)

As porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nas amostras foram determinadas utilizando-se o aparelho Perkin Elmer – series II CHNS/O Analyzer 2400 do Departamento de Química da UFMG. Gás Oxigênio foi utilizado para combustão das amostras e gás Nitrogênio para o arraste dos gases gerados na combustão.

3.1.7 – Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A massa molecular do polímero sintetizado foi obtida na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ/IMA), via cromatografia de exclusão estérica ou também chamada permeação em gel (GPC). O experimento foi realizado em um equipamento Jasco PU-2080 (bomba), refratômetro diferencial HP 1047A e colunas Shodex (SB-802,5HQ; KB-804; KB-805). O número de pratos teóricos para o trio de colunas utilizadas é de 30000.

A amostra foi solubilizada a uma concentração de $0,02 \text{ g ml}^{-1}$ e posteriormente injetada. O volume de injeção foi de $20 \mu\text{l}$ e a vazão utilizada foi de 1 ml min^{-1} .

Para obtenção da curva de calibração (figura 13), foram utilizados padrões monodispersos de dextrana.

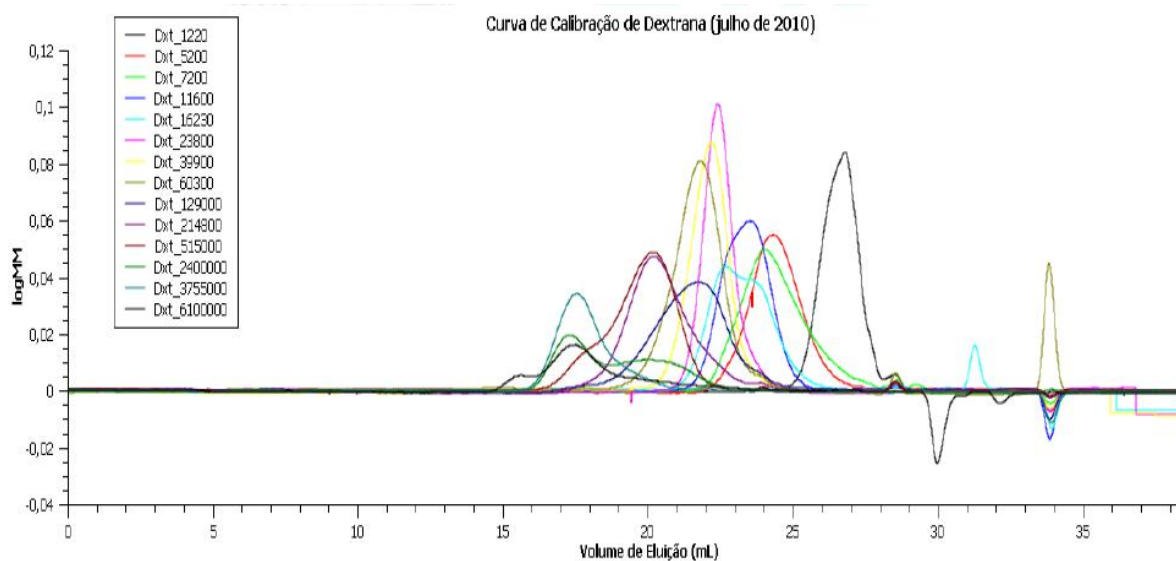


Figura 13: Curva de calibração GPC.

O eluente empregado foi solução aquosa de NaCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, contendo azida sódica 0,1 %, à temperatura ambiente.

3.1.8 – Técnicas de Microscopia

Todas as imagens foram feitas no centro de microscopia da UFMG.

A - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Utilizou-se o microscópio FEI QUANTA 200-FEG, com canhão por emissão de campo (Field Emission Gun). As imagens foram obtidas sob alto vácuo, com spot 2, tensão de aceleração entre 5 e 12,5 kV e distância de trabalho de 9,5 mm. A amostra foi depositada diretamente sobre a fita de carbono.

B – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Utilizou-se um microscópio FEI TECNAI G2, com canhão termiônico de filamento de tungstênio de 200 kV. A amostra foi preparada dispersando os nanotubos em acetona, com auxílio de ultra-som por 20min. Após a dispersão uma gota da suspensão foi depositada em uma grade de carbono (Holey Carbon 400 Mesh Cu).

C – Microscopia de Varredura por sonda

Utilizou-se um microscópio da Asylum Research, modelo MFP-3D-SA. As medidas por força atômica (AFM) foram feitas em modo "tapping" (AC Mode), com sonda Olympus, modelo AC240TS [sonda de Si; $k \sim 2$ N/m (constante de mola); $f_0 \sim 70$ kHz (frequência de ressonância); raio de curvatura de ~ 9 nm]. Já as medidas de força elétrica (EFM) foram feitas em modo AC (AC Mode), com sonda Olympus, modelo AC240TM [sonda de Si, ponta recoberta com filme condutor de Pt; $k \sim 2$ N/m (constante de mola); $f_0 \sim 70$ kHz (frequência de ressonância); raio de curvatura de ~ 28 nm].

3.2 – Materiais

3.2.1 – Nanotubos de carbono (NTC)

Os nanotubos utilizados foram adquiridos da empresa Timesnano da China. Os nanotubos são de paredes múltiplas (MWNTC), funcionalizados com grupos ácidos (MWNTC(COOH)) e, segundo o fabricante, têm aproximadamente 3,8 % de funcionalização, 95 % de pureza, diâmetro externo de 8 nm e comprimento de 30 μ m. Este material foi caracterizado para confirmar as características físicas e químicas, como será apresentado na seção de resultados.

3.2.2 – Poliacrilamidas (PAM)

A – Poliacrilamida Comercial (CPAM)

Trata-se de um copolímero comercial de poliacrilamida e 1 % ácido acrílico adquirido da Aldrich, de massa 5×10^6 g mol⁻¹, informado pelo fabricante. Esse polímero comercial também foi detalhadamente caracterizado.

B – Poliacrilamida Sintetizada (SPAM)

A síntese da poliacrilamida foi feita via radical livre da mesma maneira que na referência [48]. Os reagentes, 2 g de acrilamida, 0,5 g de polietileno glicol, 1 mL de trietanolamina, 100 mg de persulfato de amônio e 30 mL de água foram adicionados em um balão de 100 mL. A mistura ficou sob agitação e refluxo por 10 h a 70 °C. O polímero foi então precipitado como 100 mL de acetona e seco a temperatura de 40 °C, fornecendo um rendimento médio de aproximadamente 60 %.

3.2.3 – Fluidos

Pesou-se a massa de poliacrilamida desejada e essa foi vertida lentamente sob agitação sobre um béquer com a metade da quantidade de água (mili-Q) necessária para a preparação do volume total. Pesou-se também uma quantidade suficiente de MWCNT(COOH) com o qual preparou-se a dispersão. Esse foi colocado no ultrasson de banho por duas horas. Após esse tempo, a PAM já havia dissolvido, então, pipetou-se o volume referente à massa de MWCNT(COOH) desejada para a preparação do fluido (em alguns casos essas medidas de volume foram feitas utilizando-se uma bureta, transferiu-se para o béquer que continha a PAM. Esse foi mantido sob agitação por mais 15 minutos. Transferiu-se a dispersão NTC, PAM e água para um balão volumétrico e o volume foi completado. As misturas foram deixadas por mais 30 minutos sob sonicação. As massas e volumes utilizados em cada sistema estão nas tabelas 1 e 2.

A - Fluido comercial (CPAM + MWCNT(COOH))

Foram preparados 100 mL da dispersão CPAM e MWCNT(COOH) com concentração de CPAM 3 g L⁻¹. A dispersão de NTC foi preparada utilizando-se 7,5 mg de NTC e 250 mL de água miliQ (0,03 g L⁻¹). As massas de NTC e os volumes medidos encontram-se na tabela 1. Na preparação da dispersão de 1 % pesou-se 300 mg de CPAM que foi dissolvida em 50 mL de água mili-Q. Pesou-se 3 mg do MWCNT(COOH) e dispersou-o sob sonicação em 30 mL água também mili-Q por 2 horas. Após esse tempo a dispersão de NTC foi transferida para o béquer que continha a CPAM, esse ainda ficou sob agitação magnética por mais 15 minutos. Após esse tempo, a mistura foi transferida para um balão de 100 mL e o volume

completado. O balão, assim como nas demais preparações, foi deixado por mais 30 minutos sob sonicação.

Tabela 1: Massas e volumes de MWCNT(COOH) utilizados nas preparações dos fluidos comerciais

Amostra	Concentração de MWCNT(COOH) / % m/m	Massa de MWCNT(COOH) / mg	Volume da dispersão de MWCNT(COOH) / mL
1	0	0,000	0,00
2	0,01	0,030	1,00
3	0,025	0,075	2,50
4	0,05	0,150	5,00
5	0,10	0,300	10,00
6	0,20	0,600	20,00
7	0,25	0,750	25,00
8	0,30	0,900	30,00
9	0,35	1,050	35,00
10	0,45	1,350	45,00
11	0,5	1,500	50,00
12	1	3,000	-

B - Fluido sintético (SPAM + MWCNT(COOH))

Foram preparados 50 mL da dispersão SPAM e MWCNT(COOH) com concentração de CPAM 50 g L⁻¹. A dispersão de NTC foi preparada utilizando-se 5,0 mg de NTC e 250 mL de água miliQ (0,02 g L⁻¹). As massas de NTC e os volumes medidos encontram-se na tabela 2. Apenas a dispersão com concentração 0,025 % m/m foi preparada medindo-se o volume da dispersão prévia do NTC. Na preparação das dispersões pesou-se 2,5 g de SPAM que foi dissolvida em 20 mL de água miliQ. Pesou-se as massas de MWCNT(COOH) indicada na tabela 2, que foram dispersadas sob sonicação em 20mL de água também miliQ por 2 horas. Após esse tempo, transferiu-se a dispersão de NTC para o béquer que continha a SPAM, esse ainda ficou sob agitação magnética por mais 15 minutos. Após esse tempo, a mistura foi transferida para um balão de 50 mL e o volume completado. Os balões, assim

como nas demais preparações (0 % e 0,025 %), foram deixados por mais 30 minutos sob sonicação.

Tabela 2: Massas e volumes de MWCNT(COOH) utilizados nas preparações dos fluidos sintéticos

Amostra	Concentração de MWCNT(COOH) / % m/m	Massa de MWCNT(COOH) / mg	Volume da dispersão de MWCNT(COOH) / mL
1	0	0,000	0,00
2	0,025	0,625	31,3
3	0,05	1,20	-
4	0,10	2,50	-
5	0,20	5,00	-
6	0,30	7,50	-
7	0,60	15,00	-
8	0,80	20,00	-

4- Resultados e Discussão

4.1 – Caracterização dos materiais

4.1.1 – Caracterização dos NTC

Os NTC foram caracterizados por TG, MEV, MET, UV-vis. Os resultados estão apresentados a seguir.

I. Resultado TG para NTC

A figura 14 apresenta o resultado da termogravimetria para o MWCNT(COOH). O polímero apresenta degradação térmica em três etapas, sendo uma delas bem definida pela DTG

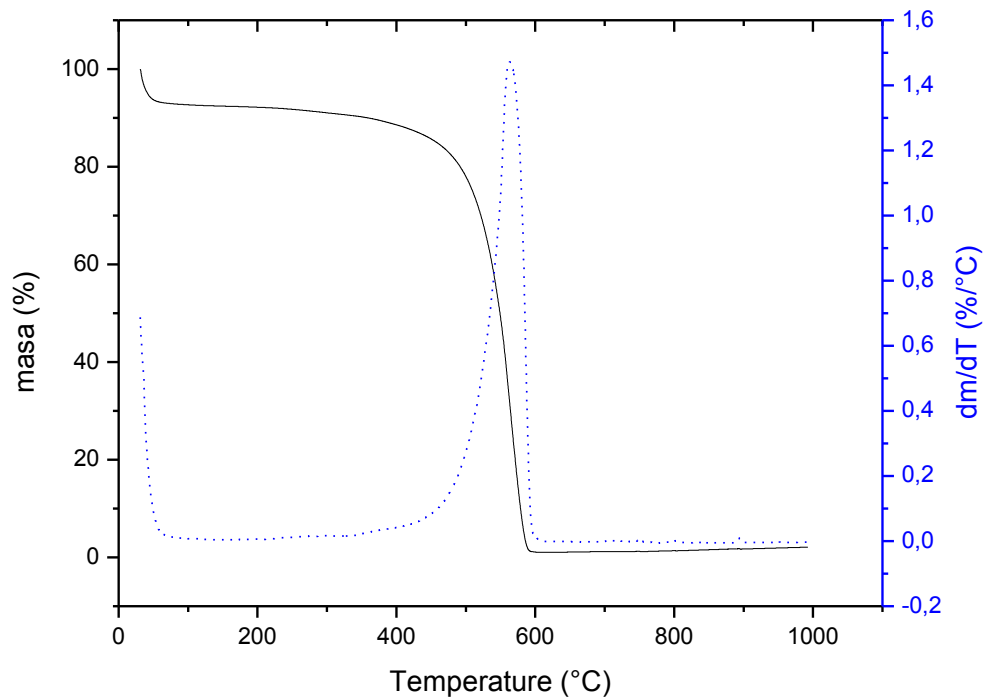


Figura 14: Curvas TG (preta, contínua) e DTG (azul, pontilhada) para o NTC feitas sob atmosfera de ar.

Analisando a curva da figura 15 percebe-se uma perda de 7% (tabela 3) na faixa de 38 °C a 100 °C referente à perda de umidade e possíveis solventes empregados nos processos de purificação e funcionalização. Há uma outra perda, menos pronunciada, em torno de 5 % na faixa de 100°C a 425°C referente à perda de funcionalização e uma perda de massa de 87 % evidente em torno de 425 a 625 °C referente à decomposição térmica dos nanotubos. A quantidade de resíduo metálico proveniente da síntese é praticamente nula, uma vez que a curva apresenta uma quantidade de resíduo próxima de zero (1 %). Na curva DTG percebe-se que essa apresentou um pico estreito com máximo a 563 °C, isso indica que a presença de outros compostos carbonosos é pouco significativa [15].

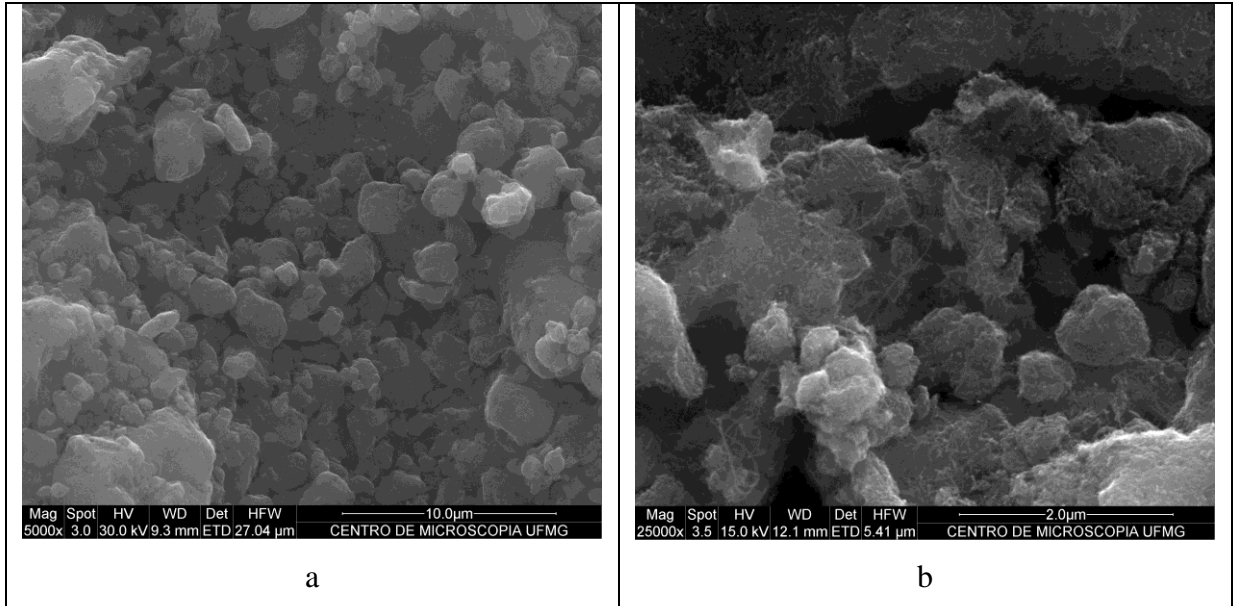
Tabela 3: Dados de degradação térmica do MWCNT(COOH) obtidos da curva TG

Etapa de degradação	T _{inicial} / °C	T _{final} / °C	Perda de massa / %	Resíduo / %
1 ^a	38	100	7	
2 ^a	100	425	5	
3 ^a	425	625	87	1

II. Imagens

MEV - NTC

A seguir são mostradas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos NTC. Esses foram depositados sólidos (pó) diretamente sobre fita de carbono suportada em stubs. Na imagem 15a, com um aumento de 5000 vezes, é possível observar aglomerados de nanotubos; esses aparecem em toda a superfície com alturas e tamanhos variados. Na imagem 15b, com um aumento de 25000 vezes, é possível visualizar que os aglomerados são formados por NTC entrelaçados. Na imagem 15c, com um aumento de 100000 vezes, é possível uma visualização com maior detalhamento, inclusive é possível visualizar os NTC conectando os aglomerados (indicado pela seta), porém não é possível inferir a respeito do tamanho ou diâmetro, uma vez que esses podem se encontrar em feixes. Não foi observada a presença de impurezas como cristais de catalisadores ou outras formas de carbono, o que é coerente com o resultado da TG e aponta para a boa qualidade da amostra de NTC selecionada.



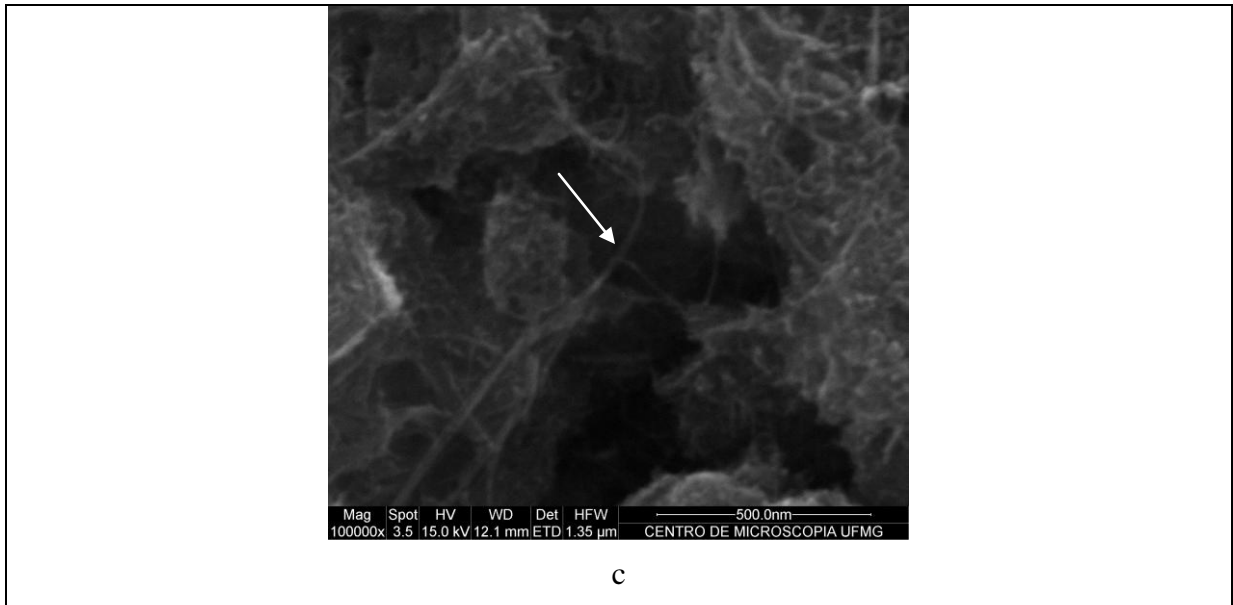


Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura para o MWCNT(COOH), em diferentes magnitudes: a) 5000, b) 25000 e c) 100000 vezes.

MET - NTC

As imagens obtidas dos MWCNT(COOH) por MET permitiram observar algumas imperfeições nos NTC (figura 16a e 16b), provavelmente devido à funcionalização; além disso, observa-se a presença de tubos com diferentes diâmetros (figura 16c), mas todos com aproximadamente o mesmo número de paredes. Por outro lado, a imagem 16b mostra um NTC com duas paredes, evidenciando também a presença de DWCNT. Não é possível concluir com precisão sobre o diâmetro médio dos NTC. Para isso seria necessário um estudo estatístico, através medidas no MET ou no AFM, porém pode-se afirmar que há uma predominância de tubos com diâmetro entre 5 nm e 10 nm (figura 16a, 16 e 16d).

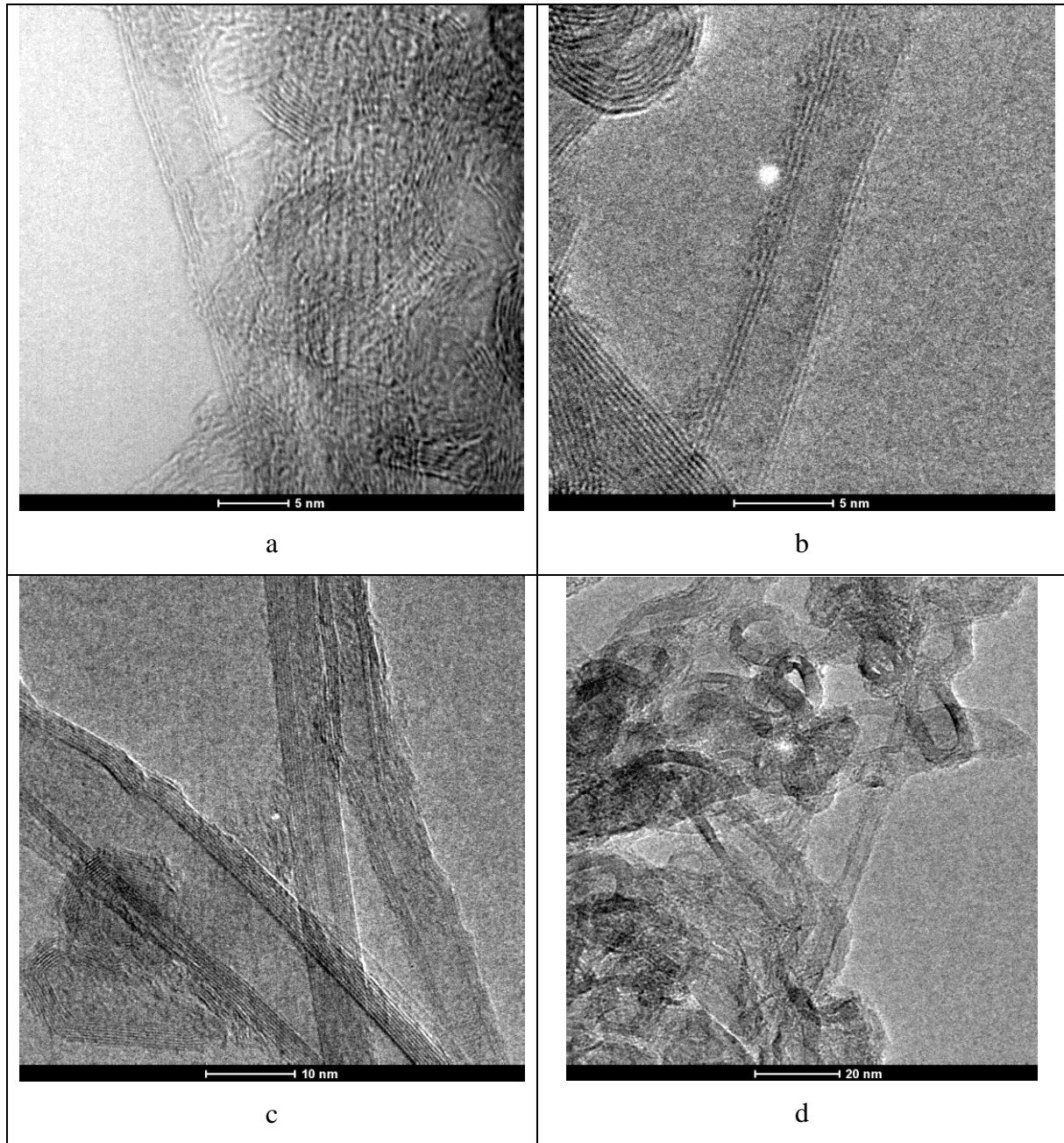


Figura 16: Imagens por microscopia eletrônica de transmissão para o MWCNT(COOH), com diferentes magnitudes e locais da amostra.

III. UV-vis

Existem várias técnicas relatadas na literatura para o estudo das dispersões de nanotubos. No entanto, a descoberta da fluorescência em nanotubos [49] ofereceu um método mais preciso para detectar a dispersão de nanotubos individuais. É relatado que NTC individuais são ativos na região do UV-vis e exibem uma banda característica. Por outro, lado feixes de NTC são dificilmente ativos na região de comprimento de onda de 200 a 1200 nm, pois sua

fotoluminescência é suprimida provavelmente devido a um tunelamento entre os NTC [50] [51]. É possível fazer uma relação entre a quantidade de NTC individualmente dispersos em solução e a intensidade de absorção correspondente do espectro; portanto, a espectroscopia UV-vis pode ser usada para monitorar a dinâmica do processo de dispersão dos NTC [51][52][53].

Neste trabalho, a dispersão possuía uma concentração de NTC de $0,13 \text{ g L}^{-1}$, essa foi preparada utilizando-se um ultrassom de banho por duas horas e imediatamente levada ao equipamento para realização da primeira medida. Os NTC apresentaram uma banda de absorção característica em torno de 252 nm, durante o tempo de investigação (figura 17). Essa indica que uma boa parte dos nanotubos se mantiveram dispersos individualmente. [50]

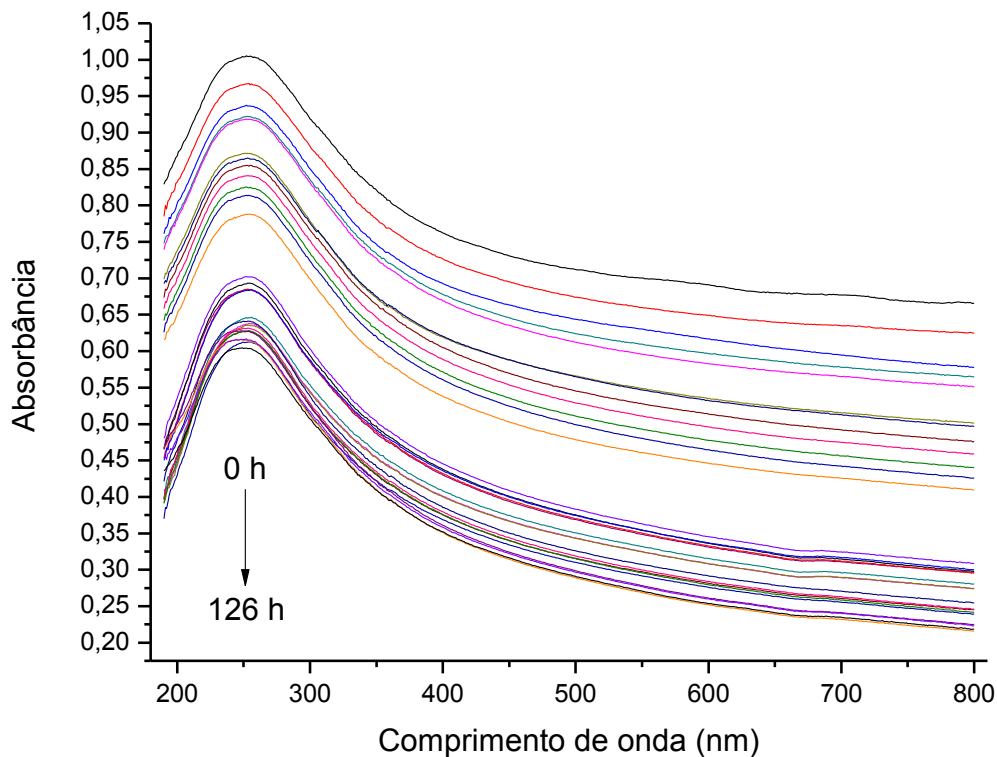


Figura 17: Espectro UV-vis da dispersão dos MWCNT(COOH) em diferentes tempos.

A figura 18 apresenta a relação entre a absorbância da dispersão de NTC em diferentes tempos. Podemos perceber uma estabilidade relativa da dispersão após aproximadamente 60 horas, indicando que após esse tempo trabalha-se com uma quantidade dispersa de NTC praticamente constante. Segundo a lei de Beer², a absorbância e a concentração são medidas diretamente proporcionais. Nesse sentido, podemos dizer que a concentração de NTC

² De acordo com a Lei de Beer, a absorbância A é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente c e ao caminho óptico b do meio absorvente. $A = \epsilon bc$, onde ϵ é absorvividade molar [Skoog, D, Fundamentos de Química Analítica, 8ª edição, editora Thomson, 2007]

individuais dispersos em água diminui com o tempo, até se estabilizar. A estabilidade em água desses NTC deve-se ao fato de que esses são funcionalizados com grupos ácido, isso permite uma maior interação entre a água e os nanotubos.

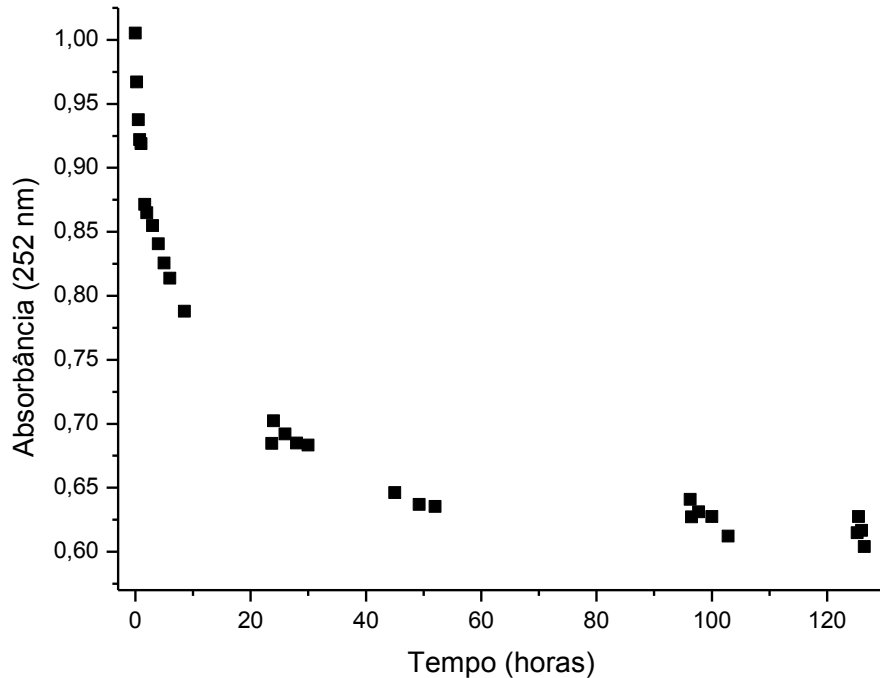


Figura 18: Relação entre a absorbância da dispersão de NTC em diferentes tempos.

4.1.2 – Caracterização da PAM

I. Poliacrilamida comercial (CPAM)

a) Termogravimetria (TG)

Yang [54] relata que o processo de degradação térmica da poliacrilamida em nitrogênio ocorre em dois estágios. O primeiro estágio envolve a saída de amônia do grupo amida e a formação de imidas (figura 19). O segundo estágio corresponde a pirólise da imida formada durante o primeiro estágio. Depois desse estágio um resíduo preto é obtido.

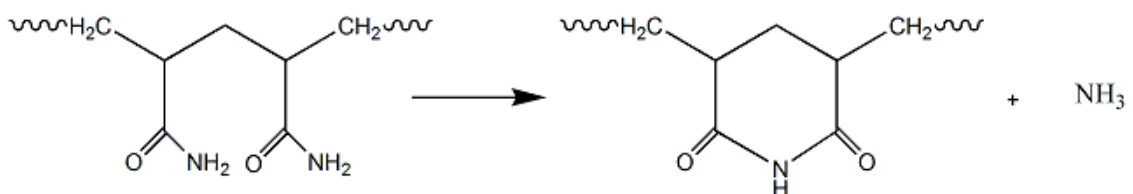


Figura 19: Representação da primeira etapa de decomposição térmica das poliacrilamidas.

Analisando-se a curva TG e DTG (figura 20) percebe-se uma perda de massa contínua desde o início do aquecimento com três eventos térmicos (tabela 4). Como anteriormente relatado, esperava-se apenas dois estágios de perda de massa para a poliacrilamida, sendo assim, o primeiro evento, que ocorreu com perda de 25% de massa pode ser associado à perda de solvente e/ou umidade, uma vez que as poliacrilamidas absorvem água facilmente do ambiente. O segundo evento aconteceu com perda de 23% de massa e pode ser associado à saída da amônia e formação de imida (figura 20). Já o terceiro evento, que ocorre com perda de 51% de massa, é referente à degradação térmica da imida formada. Conforme esperado, ao final do processo obteve-se um resíduo negro.

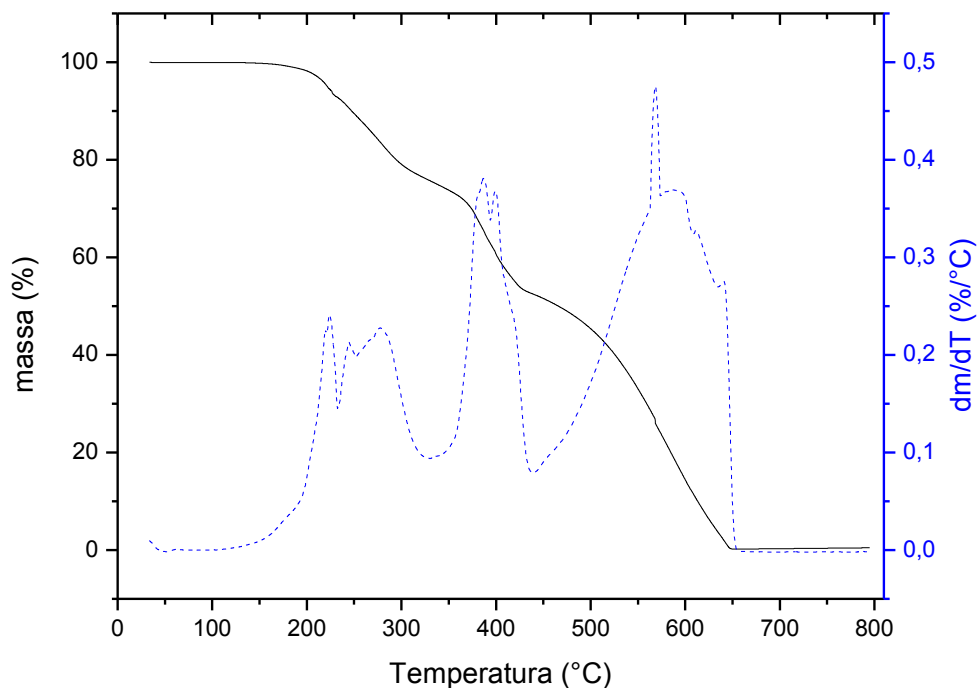


Figura 20: Curva TG (preta, contínua) e DTG (azul, pontilhada) para CPAM em atmosfera de ar.

Tabela 4: Dados de degradação térmica da CPAM pura obtidos das curvas TG e DTG

Evento	T _{Inicial} / °C	T _{Final} / °C	Perda de massa / %	Resíduo / %
1°	0	337	25	
2°	337	438	23	
3°	438	658	51	1%

b) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Analisando-se a figura 21 observa-se, na curva DSC, a ocorrência de um evento (indicado pela seta) a 171 °C referente à transição vítrea (T_g) do material. A literatura reporta valores entre 153 a 204 °C [1]. Esse valor relativamente alto pode ser justificado pela presença de hidrogênios ligados ao nitrogênio, permitindo um grande número de interações do tipo ligação de hidrogênio, reduzindo a mobilidade das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, aumentando a T_g .

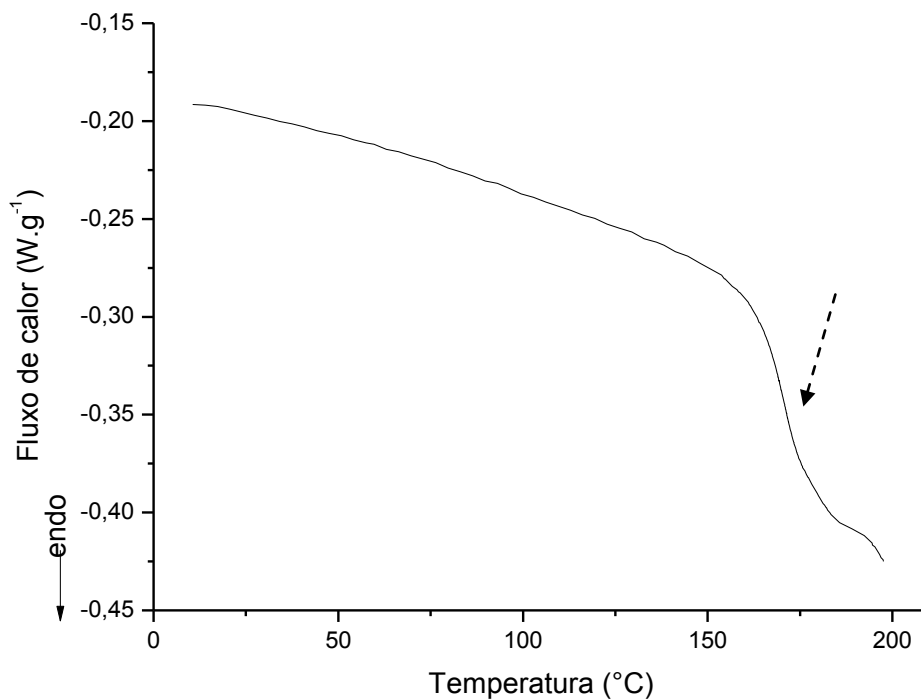


Figura 21: Curva de DSC para CPAM.

c) Ressonância Magnética Nuclear

RMN¹H

O espectro de ¹H (figura 22) apresentou um sinal em 1,5 ppm (a), correspondente aos hidrogênios ligados ao carbono metilênico (CH₂) e um outro em 2,1 ppm (b), referente ao hidrogênio ligado ao carbono metínico (CH) da cadeia polimérica. Outros dois sinais também foram observados em torno de 7 ppm (d), referente ao hidrogênios ligados ao nitrogênio do

grupo amida, e o sinal que aparece em 4,6 ppm (s) é referente ao hidrogênio do solvente (D_2O). A diferença de intensidade entre os picos pode ser justificada pela diferente acidez dos hidrogênios de cada grupo, permitindo trocas mais rápidas com o deutério do solvente, diminuindo assim a sua intensidade. Estas atribuições são coerentes com resultados da literatura. [54]

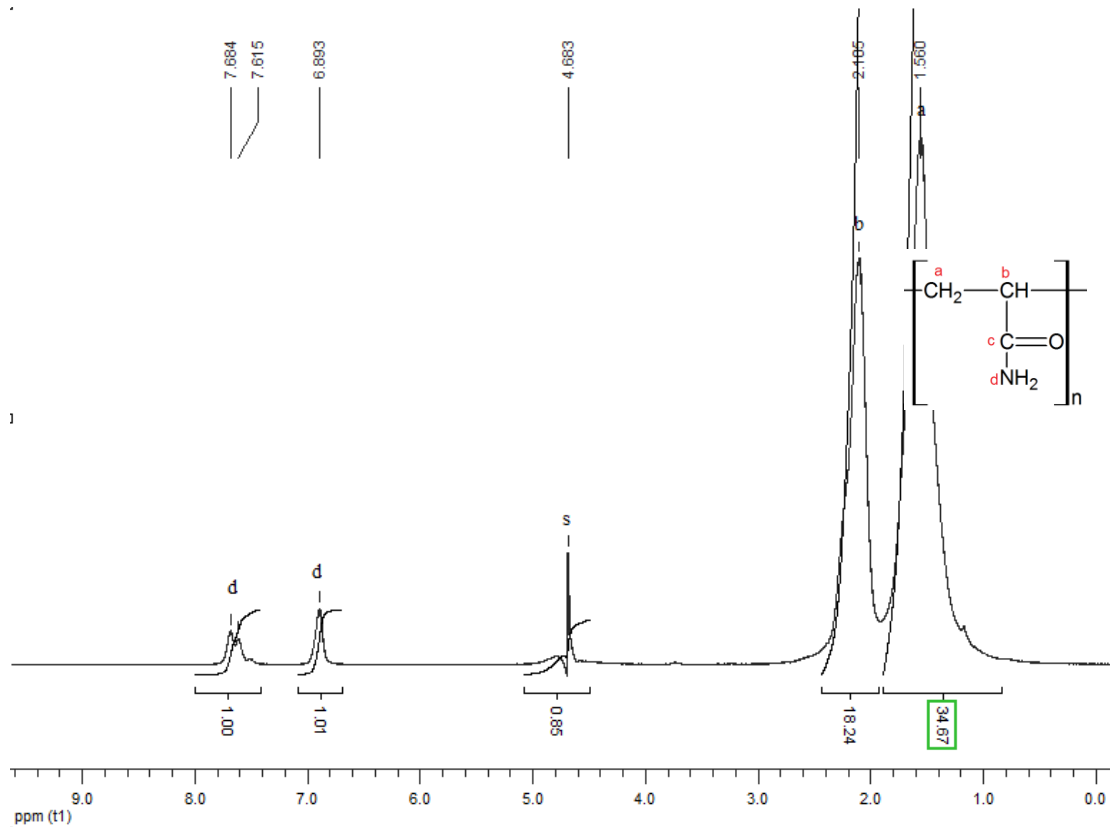


Figura 22: Espectro RMN 1H para a poliacrilamida comercial, $\delta(TMS) = 4,6$ ppm.

RMN ^{13}C

O espectro de ^{13}C (figura 23) apresentou um sinal intenso em 180 ppm (c), correspondente ao carbono da carbonila do grupo amida. Apresentou um outro sinal em aproximadamente 42 ppm (b), correspondente ao carbono metínico (CH) e em 36 ppm (a), referente ao carbono metilênico (CH_2) da cadeia polimérica. Esses picos aparecem subdivididos, devido às diferentes taticidades³ que o polímero pode apresentar ao longo da cadeia principal. [56]

³ A taticidade é a regularidade espacial com que grupos laterais são alocados na cadeia polimérica.

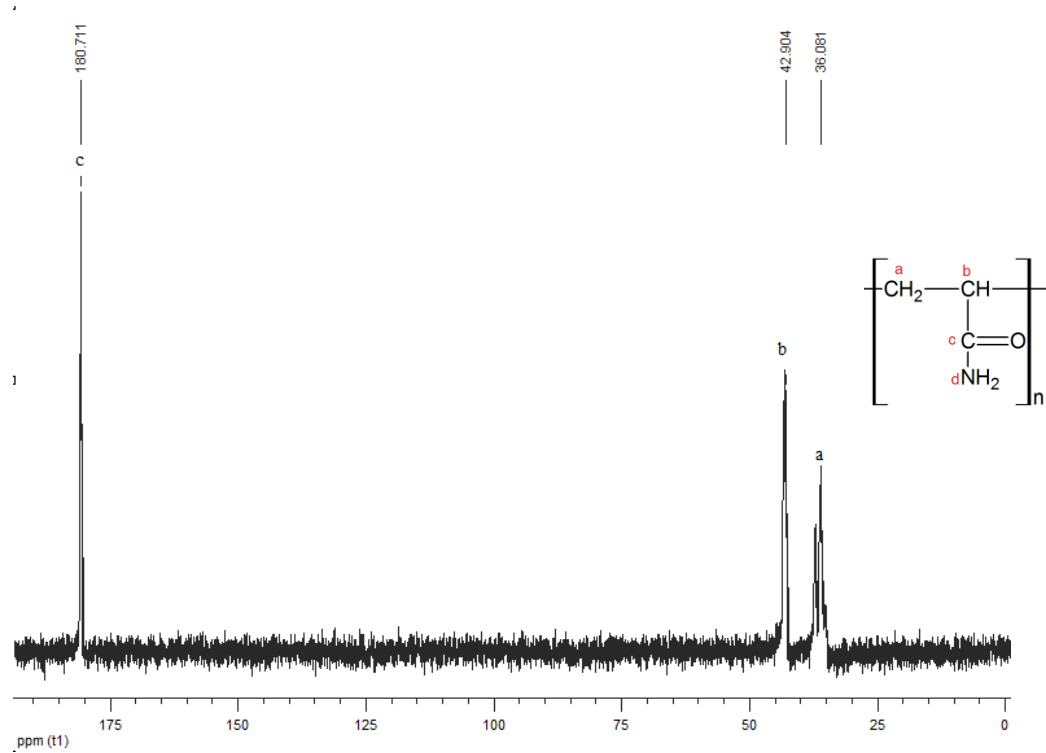


Figura 23: Espectro RMN ^{13}C para a poliacrilamida comercial $\delta(\text{TMS}) = 4,6$ ppm.

DEPT 135

O espectro de DEPT (figura 24) confirma que o sinal em 42 ppm (b) é de um carbono do tipo CH e o outro em 36 ppm (a) é referente a um carbono do tipo CH_2 , uma vez que nesse tipo de experimento, carbonos CH_2 tem o pico voltado para baixo e carbonos CH e CH_3 para cima.

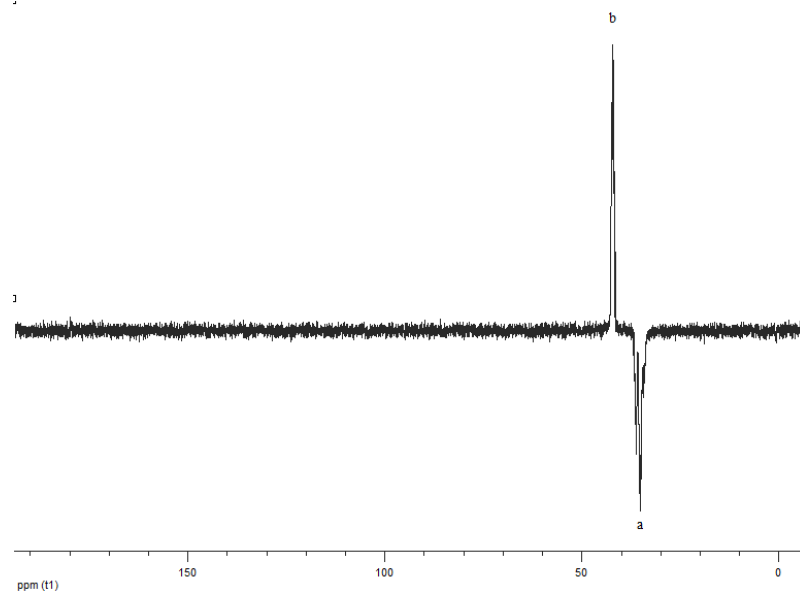


Figura 24: Espectro DEPT135 para CPAM $\delta(\text{TMS}) = 4,6$ ppm.

d) Análise elementar (CHN)

A análise elementar de CPAM foi feita em duplicata e os dados obtidos bem como os dados esperados encontram-se na tabela 5. Essa medida foi feita para determinar a composição elementar do polímero estudado em relação ao conteúdo de carbono (C), hidrogênio, (H) e nitrogênio (N), e para efetuar uma comparação entre o polímero sintetizado e o comercial. Analisando os dados da tabela percebe-se uma concordância satisfatória entre os valores esperados e os obtidos por meio da medida.

Tabela 5: Resultado da composição elementar percentual (C, H, N) da CPAM em duplicata

Amostra	Massa / mg	%C	%H	%N
1	2,174	43,39	7,28	17,39
2	1,797	43,50	7,19	17,51
Esperado		50,70	7,04	19,72

e) Viscosidade e Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A viscosidade foi medida utilizando um viscosímetro Gilmont de queda de bola a 25 °C. Para manter a temperatura estável utilizou-se um banho térmico (figura 25). Os cálculos foram feitos utilizando a equação 7.

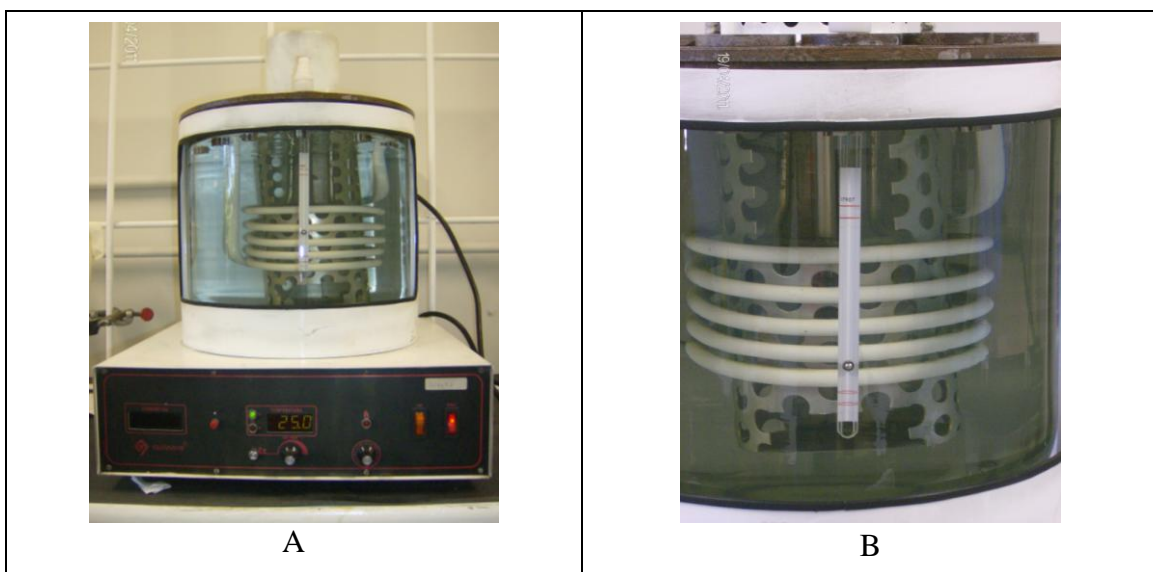


Figura 25: Montagem utilizada para medida de viscosidade, a) banho térmico e b) viscosímetro dentro do banho.

Foi preparada uma série da amostra de CPAM com diferentes concentrações, conforme especificado na tabela 6. Para esse sistema foram feitas medidas de viscosidade e do coeficiente de difusão (isolou-se o mais lento), e os resultados são apresentados na tabela 6. A medida da viscosidade foi feita em duplicata.

Tabela 6: Viscosidade e coeficiente de difusão para diferentes concentrações de CPAM

Amostra	Concentração de PAM em água / g L ⁻¹	Viscosidade Absoluta / cP	Viscosidade Relativa	Viscosidade Específica	Viscosidade Reduzida	Inverso do Coeficiente de Difusão Relativo (D ₀ /D _{ap})
1	0,01	0,92	1,03	0,03	3,37	1,08
2	0,05	0,95	1,07	0,07	1,35	1,05
3	0,10	0,97	1,09	0,09	0,90	1,02
4	0,25	1,10	1,24	0,24	0,94	1,42
5	0,50	1,32	1,48	0,48	0,97	0,99
6	1,00	1,74	1,96	0,96	0,96	1,94
7	2,00	2,83	3,18	2,18	1,09	3,35
8	3,00	4,86	5,46	4,46	1,49	5,26
9	4,30	7,54	8,47	7,47	1,74	9,95
10	5,00	10,27	11,54	10,54	2,11	13,14

Como esperado, a viscosidade aumenta com o aumento da concentração de polímero. Para uma macromolécula com conformações variadas em solução, cada segmento pode estar sob a ação de um fluxo diferente (fluxo laminar), o que faz com que aumente a tensão de cisalhamento e, conseqüentemente, a viscosidade. É possível perceber, observando os dados da tabela 6, que há uma mudança de comportamento quando a concentração de polímero muda de 3 g L⁻¹ para 4,3 g L⁻¹. Essa mudança de comportamento ocorre devido a mudança no regime de trabalho que passa de diluído para semi-diluído (maiores detalhes pág 57). No regime semi-diluído começa a haver um entrelaçamento entre as cadeias poliméricas e conseqüentemente há um movimento cooperativo, causando assim um grande aumento na viscosidade.

A viscosidade de soluções diluídas é função do volume hidrodinâmico do soluto na solução; quanto maior a massa molar, mais viscosa é a solução. Medidas da viscosidade de soluções poliméricas diluídas permitem o cálculo de uma massa molar média. [57]

A viscosidade intrínseca de uma solução é proporcional, basicamente, à média do tamanho ou extensão das moléculas no espaço de um polímero e se relaciona empiricamente com a massa molecular para polímeros lineares.

A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) pode ser determinada fazendo um gráfico onde se extrapolam a viscosidade a diluição infinita dentro de um série de soluções do polímero. Empregando a equação de Huggins (equação 23):

$$\frac{\eta_{esp}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 C \quad (\text{equação 23})$$

onde C é a concentração (g dL^{-1}), $[\eta]$ é viscosidade intrínseca e η_{esp} é a viscosidade específica

Na prática a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) se relaciona com a massa molar média viscosimétrica (M_v) mediante a relação empírica conhecida como Mark-Howink-Sakurada (equação 24)

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a \quad (\text{equação 24})$$

onde K e a são constantes que dependem do sistema polímero-solvente-temperatura.

De posse dos dados da figura 26, onde sabemos que $[\eta]$ é 908 L.g^{-1} e sabendo que $K = 4,9 \times 10^{-3}$ e $a = 0,8$ [58] foi possível calcular a massa molar viscosimétrica média do polímero (M_v) que é de $3,84 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$.

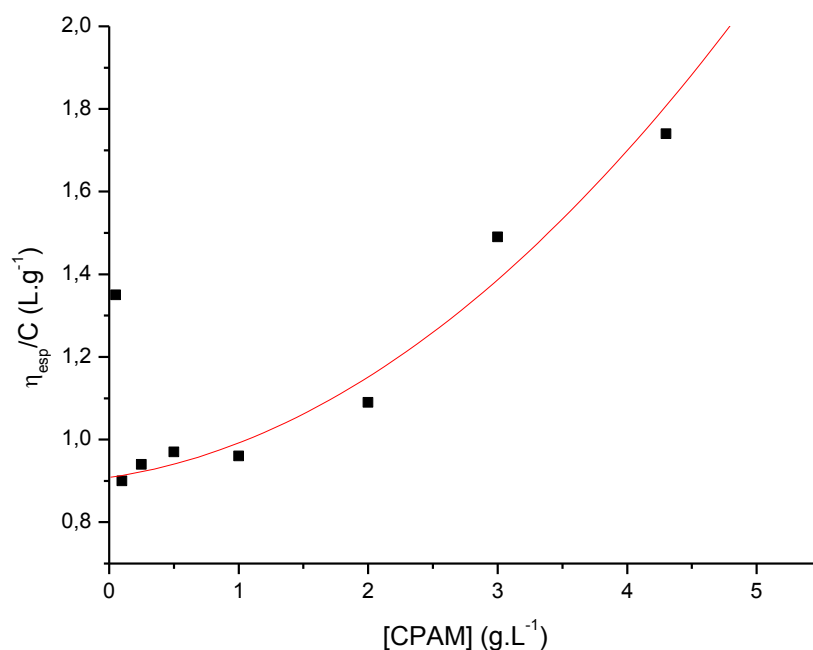


Figura 26: Relação entre a viscosidade reduzida e a concentração de CPAM.

Pode-se fazer uma relação direta entre a viscosidade relativa ($\frac{\eta_{abs}}{\eta_{solvente}}$) e os dados obtidos por espalhamento de luz ($\frac{D_0}{D_{ap}}$) (figura 27)

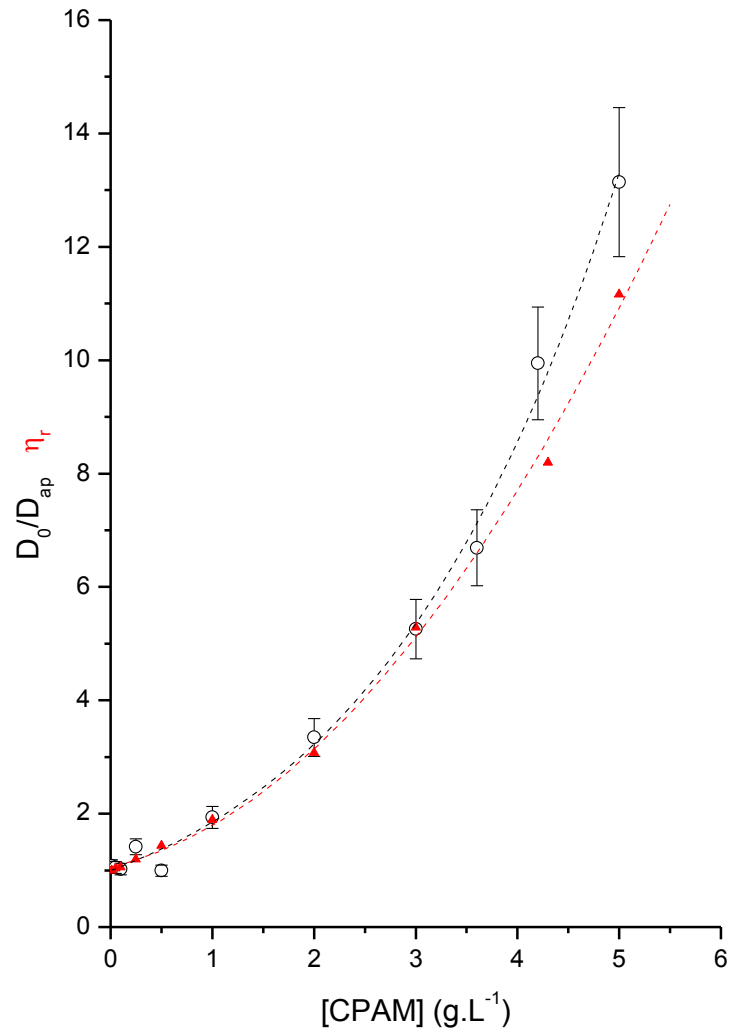


Figura 27: Relação entre os dados de viscosidade relativa e difusão.

Essas medidas são independentes, ou seja, os dados de viscosidade foram obtidos através do viscosímetro e os dados de difusão por espalhamento de luz. Analisando a figura 27 pode-se observar o mesmo comportamento destes dados, fato esse muito importante, pois as informações obtidas a partir das diferentes técnicas corroboram-se mutuamente. É possível observar também que há um distanciamento entre os pontos obtidos pelas diferentes técnicas a partir da concentração 3 g L⁻¹ isso pode ser justificado pelo fato de se passar do regime diluído para o semi-diluído.

II. Poliacrilamida Sintetizada (SPAM)

a) Termogravimetria (TG)

As análises e observações feitas para a CPAM se aplicam para o SPAM. Sendo assim, analisando-se as curvas TG e DTG (figura 28) percebe-se uma perda de massa contínua desde o início do aquecimento com três eventos térmicos (tabela 7). O primeiro evento, que ocorreu com perda de 23% de massa pode ser associado à perda de solvente e/ou umidade, uma vez que as poliacrilamidas absorvem água facilmente do ambiente. O segundo evento aconteceu com perda 25% de massa e pode ser associado à saída da amônia e formação de imida (figura 19). Já o terceiro evento, que ocorreu com perda de 51% de massa, é referente à degradação térmica da imida formada. Como esperado, ao final do processo obteve-se um resíduo negro.

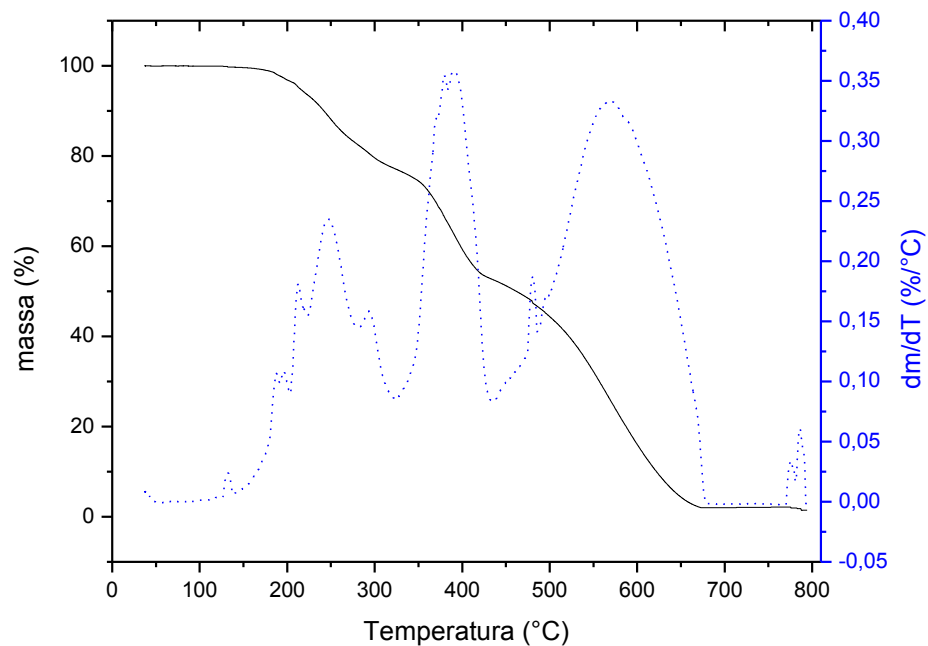


Figura 28: Curvas TG (preta, contínua) e DTG (azul, pontilhada) para SPAM.

Tabela 7: Dados de degradação térmica da SPAM obtidos das curvas de TG e DTG

Evento	T _{Inicial} / °C	T _{Final} / °C	Perda de massa / %	Resíduo / %
1°	0	322	23	
2°	322	436	25	
3°	436	686	51	1

b) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Analisando-se a figura 29 observa-se a ocorrência de um evento (indicado pela seta) a 159 °C referente à transição vítrea (T_g) do material. Esse valor menor que o valor obtido para a T_g da CPAM comercial é justificado pelo fato de o polímero sintetizado por nosso grupo ter menor massa molar que aquele obtido comercialmente.

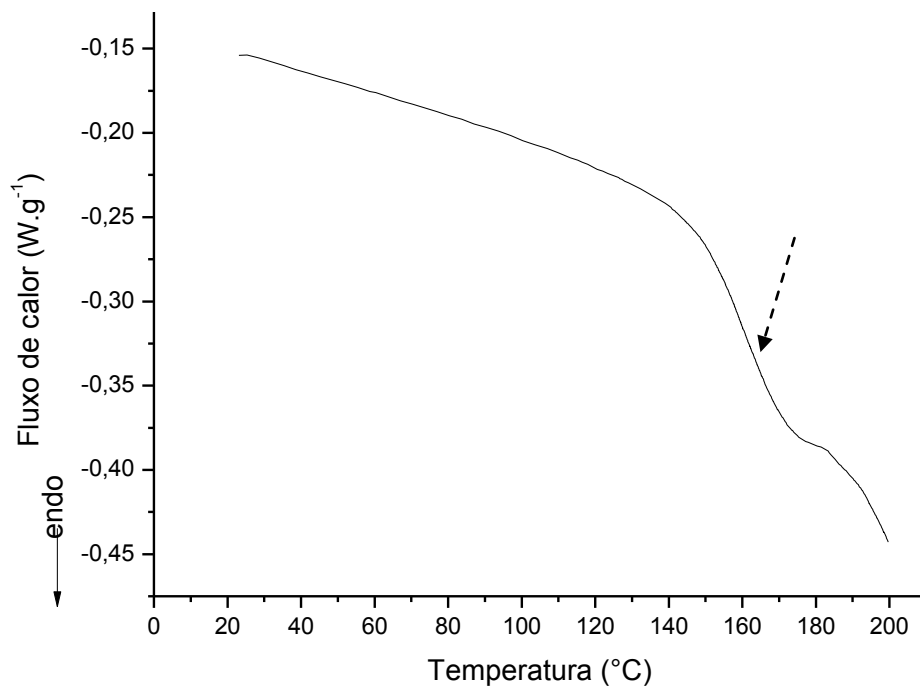


Figura 29: Curva de DSC para SPAM.

c) Ressonância Magnética Nuclear

RMN ¹H

O espectro de ¹H (figura 30) apresentou um sinal em 1,5 ppm (a), correspondente ao carbono metilênico (CH₂) e um outro em 2,1 ppm (b), referente ao carbono metínico (CH) da cadeia polimérica. Apresentou também outros dois sinais em torno de 7 ppm (d), referente aos hidrogênios ligados ao nitrogênio do grupo amida. Já o sinal que aparece em 4,6 ppm (s) é referente ao hidrogênio do solvente. A diferença de intensidade entre os sinais pode ser justificada pela diferente acidez dos hidrogênios de cada grupo, permitindo assim trocas mais rápidas com o deutério do solvente, diminuindo assim a sua intensidade. Comparando-se a figura 23 com a figura 31 percebe-se que a figura 30 apresenta alguns sinais na região de 3,1 a

3,9 ppm (i), que podem ser atribuídos à presença de impurezas, indicando que uma melhor purificação do material deve ser feita. Comparando-se esses dados com os da literatura (tabela 8 e figura 32) pode-se inferir que esses sinais são referentes à trietanolamina (figura 31), que foi utilizada durante a síntese.

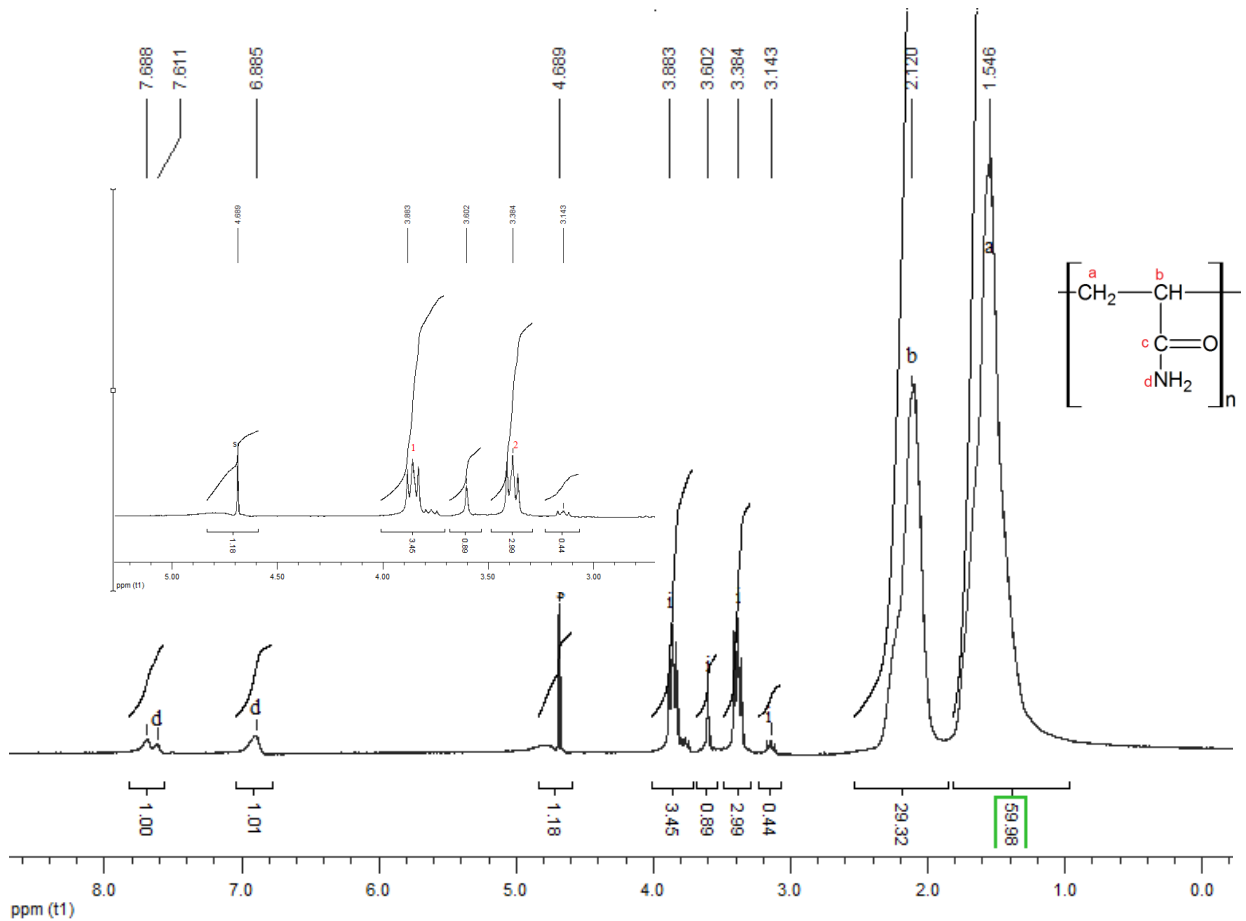


Figura 30: Espectro de RMN ^1H para a poliacrilamida sintetizada $\delta(\text{TMS}) = 4,6$ ppm.

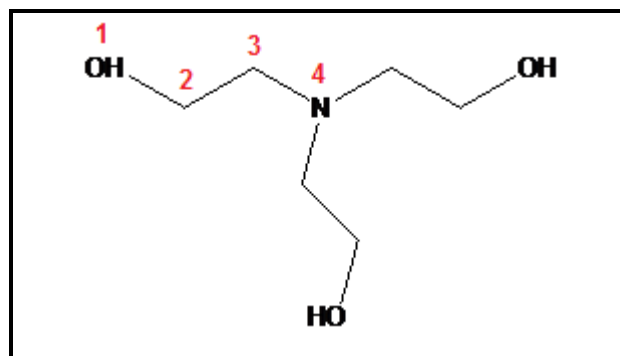


Figura 31: Estrutura da trietanolamina.

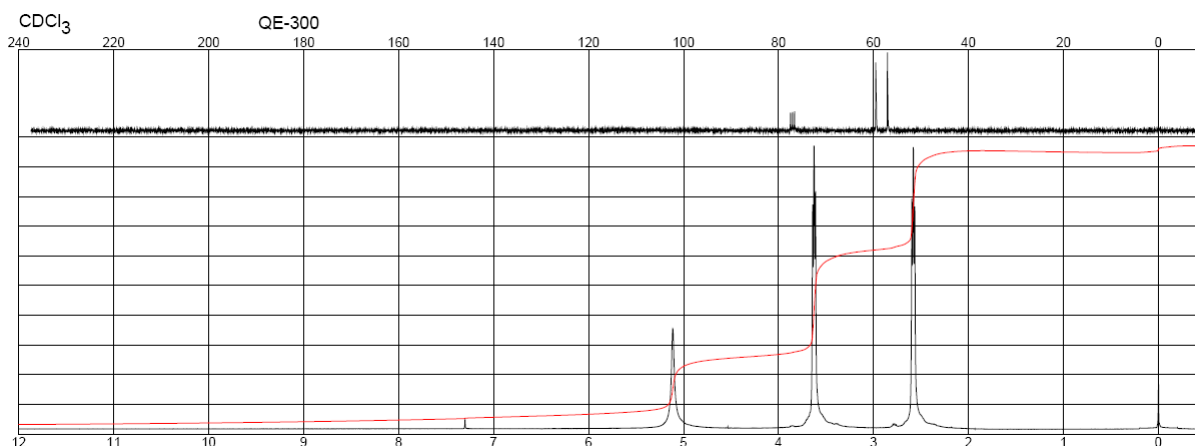


Figura 32: Espectro previsto de RMN ^{13}C e ^1H para trietanolamina em CDCl_3 fornecido pela Sigma Aldrich. [59]

Tabela 8: Dados dos deslocamentos de H e C previstos e medidos

Grupo	Deslocamento Previsto (ppm) (CDCl_3)		Deslocamento Medido (ppm) (D_2O)	
	RMN ^1H	RMN ^{13}C	RMN ^1H	RMN ^{13}C
1	5,1	-	4,7	-
2	3,6	60,3	3,9	56,5
3	2,7	56,9	3,4	56,2

RMN ^{13}C

O espectro RMN de ^{13}C (figura 33) apresentou um sinal intenso em 180 ppm (c), correspondente ao carbono do grupo carbonila da amida. Um outro sinal já identificado em aproximadamente 42 ppm (b), correspondente ao carbono metínico (CH) e em 36 ppm (a), referente ao carbono metilênico (CH_2) da cadeia polimérica. Esses sinais aparecem subdivididos, devido às diferentes taticidades que o polímero pode apresentar ao longo da cadeia principal. [60]. Para essa amostra, diferentemente da figura 23, foi identificado um sinal em 56 ppm referente à impureza já relatada na discussão do espectro de ^1H para SPAM.

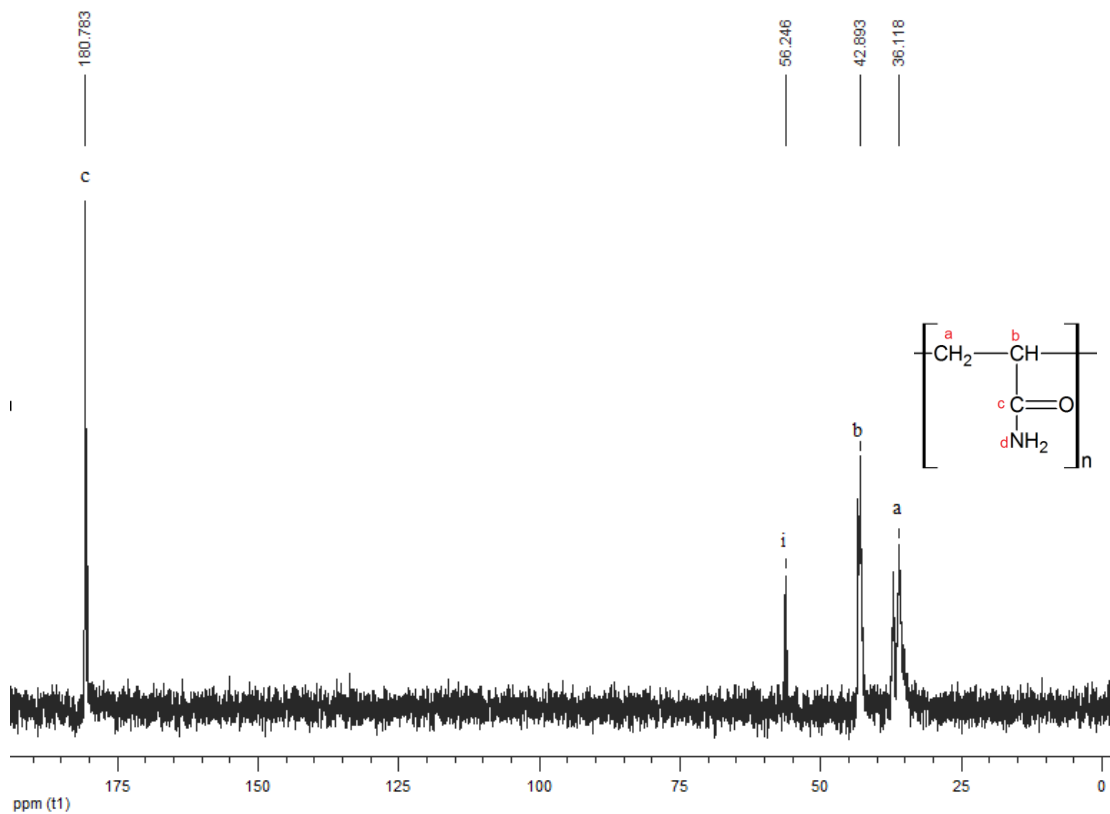


Figura 33: Espectro RMN ^{13}C para poliacrilamida sintetizada $\delta(\text{TMS}) = 4,6$ ppm.

DEPT 135

O espectro de DEPT (figura 34) confirma o sinal por volta de 42 ppm (b) é de um carbono do tipo CH_2 e o outro em 36 ppm (a) é referente a um carbono do tipo CH, uma vez que nesse tipo de experimento, carbonos CH_2 tem o sinal voltado para cima e carbonos CH e CH_3 para baixo. Além desses, aparece também um outro sinal em 56 ppm voltado para baixo, indicando que o carbono da impureza é o do tipo CH_2 , o que está em concordância com a inferência de que a impureza seja trietanolamina, nesse composto os carbonos são do tipo CH_2 (figura 31).

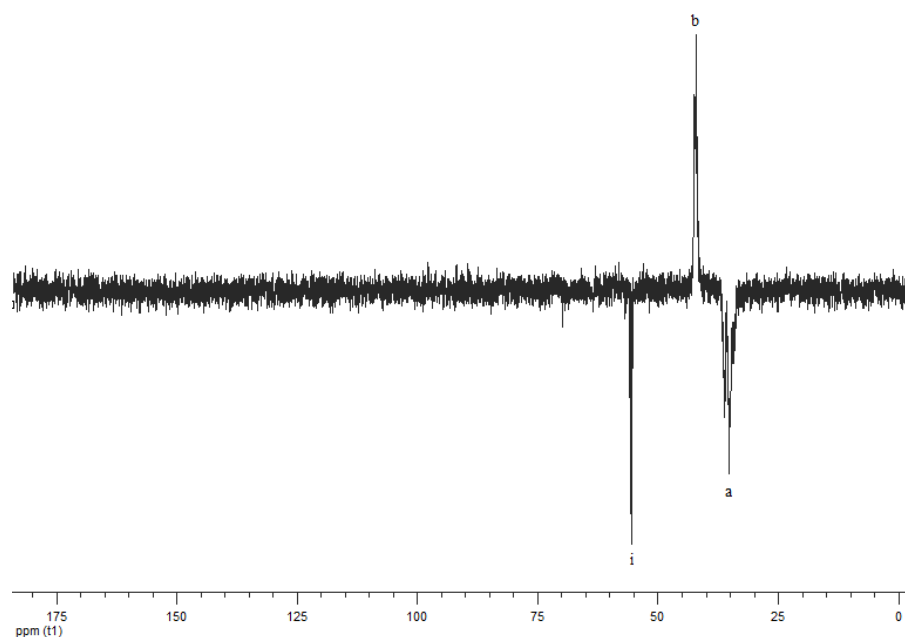


Figura 34: Espectro DEPT135 para SPAM $\delta(\text{TMS}) = 4,6$ ppm.

d) Análise Elementar (CHN)

A análise de CHN foi feita em duplicata e os dados obtidos bem como os dados esperados encontram-se na tabela 9. Como já mencionado, essa medida foi feita para determinar a composição elementar do polímero estudado em relação ao conteúdo de carbono (C), hidrogênio, (H) e nitrogênio (N), e para efetuar uma comparação entre o polímero sintetizado e o comercial. Analisando os dados da tabela 9 percebe-se que os valores esperados e os obtidos por meio da medida concordam. Comparando os dados das tabelas 5 e 9 percebe-se uma concordância entre os valores, indicando que o polímero sintetizado e o comercial apresentam proporção próxima de átomos na cadeia, o que é esperado considerando que a mesma unidade monomérica da PAM é encontrada em ambos.

Tabela 9: Resultado da composição elementar percentual (C, H, N) da SPAM

Amostra	Massa / mg	%C	%H	%N
1	2,097	44,15	7,38	17,09
2	1,945	43,05	7,30	16,65
Esperado		50,70	7,04	19,72

e) Análise de Cromatografia de Permeação em Gel - GPC

Esta análise permitiu a obtenção da massa molar numérica média (\overline{M}_v) e ponderal média (\overline{M}_w), bem como a polidispersão (PD) da amostra.

A utilização de um determinado polímero bem como suas propriedades dependem de sua massa molar. Portanto, a massa dos polímeros é uma propriedade de importância fundamental para a sua aplicação. Os polímeros exibem normalmente uma distribuição de massa molecular e são denominados polidispersos. Sendo assim, por apresentar uma distribuição de valores, a massa molecular obtida é na verdade um massa molecular média (estatística). O valor de massa encontrado será função do método escolhido para sua determinação.

Vale lembrar que a massa molecular numérica média (\overline{M}_n) é definida como sendo a massa molecular de todas as cadeias, dividida pelo número total de cadeias (equação 25), i.e., é uma massa molecular que leva em conta mais fortemente o número de cadeias. Matematicamente tem-se:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \text{ (equação 25)}$$

A massa molecular ponderal média (\overline{M}_w) é outra maneira de se calcular a massa molecular média, onde a massa das cadeias poliméricas é o mais importante. Assim a massa molecular de cada fração contribui de maneira ponderada para o cálculo da média (equação 26). Matematicamente, tem-se:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i (M_i)^2}{\sum N_i M_i} \text{ (equação 26)}$$

Uma outra massa muito utilizada é massa molecular viscosimétrica média (\overline{M}_v), que será descrita com mais detalhe posteriormente. Ela é obtida por meio de medidas de viscosidades de soluções poliméricas e estão mais próximas de \overline{M}_w que \overline{M}_n para um polímero monodisperso (figura 35). [57]

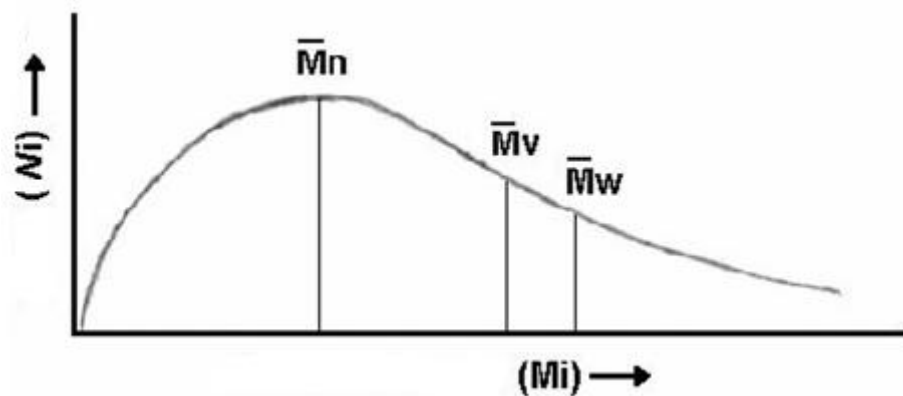


Figura 35: Curva de distribuição de massa molecular, onde N_i refere-se ao número de moléculas da espécie i e M_i a sua massa molecular.

Os valores obtidos de massas moleculares numérica e ponderal médias para SPAM, através de GPC, encontram-se na Tabela 10, e na figura 36 a seguir.

Tabela 10: Resultados das análises de GPC da amostra SPAM

Amostra	Pico Vermelho no cromatograma da Fig 38		
	\overline{M}_w	\overline{M}_n	PD
PAM sintetizada	$6,2 \times 10^5$	$7,0 \times 10^4$	8,89

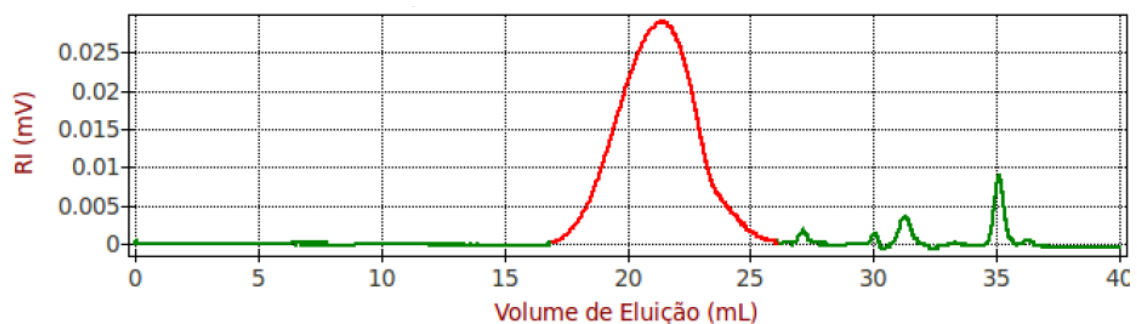


Figura 36: Cromatograma obtido para SPAM.

f) Viscosidade

Como relatado anteriormente, a viscosidade foi medida utilizando um viscosímetro Gilmont de queda de bola a 25 °C. Para manter a temperatura utilizou-se um banho (figura 27). Os cálculos foram feitos utilizando a equação 7.

Foi preparada uma série de amostras de SPAM com diferentes concentrações, conforme especificado na tabela 2. Para esse sistema foram feitas medidas de viscosidade e os resultados seguem na tabela 11.

Tabela 11: Viscosidade para diferentes concentrações de SPAM

Amostra	Concentração de PAM em água / g L ⁻¹	Viscosidade Absoluta / cP	Viscosidade Relativa	Viscosidade Específica	Viscosidade Reduzida
1	5	1	1,12	0,12	0,025
2	10	1,19	1,34	0,34	0,034
3	15	1,23	1,38	0,38	0,025
4	20	1,41	1,58	0,58	0,029
5	25	1,7	1,91	0,91	0,036
6	30	1,97	2,21	1,21	0,040
8	40	2,72	3,06	2,06	0,051
9	50	4,4	4,94	3,94	0,079

Como esperado e já discutido, a viscosidade aumenta com o aumento da concentração de polímero, uma vez que trata-se de uma macromolécula, e a cadeia pode assumir conformações variadas.

Utilizando a equação 24, e de posse dos dados da figura 37, onde sabemos que $[\eta]$ é 18,6 L.g⁻¹ e sabendo que $K= 4,9 \times 10^{-3}$ e $a = 0,8$ [58] foi possível calcular a massa molar viscosimétrica média do polímero (\overline{M}_v) que é de $2,97 \times 10^4$ g mol⁻¹.

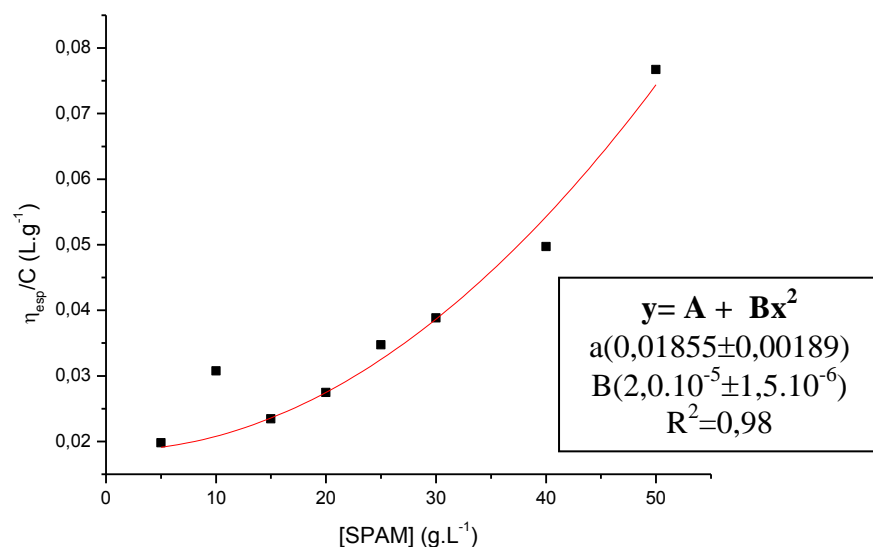


Figura 37: Relação entre a viscosidade reduzida e concentração de SPAM.

Esse dado está uma ordem de grandeza menor do valor encontrado pela GPC ($M_n = 7 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$), porém como a GPC é uma técnica menos precisa do ponto de vista do valor absoluto da massa e fornece um tipo de massa diferente, pode-se considerar que estes dados não se contradizem.

4.2 – Caracterização do sistema CPAM e MWNTC(COOH)

A amostra de concentração 3 g L^{-1} , por apresentar um resultado intermediário (tabela 6), ou seja, um valor de viscosidade e difusão dentro da melhor faixa de operação de ambos equipamentos, foi escolhida para o trabalho posterior. Sendo assim, foi preparada uma outra série, já relatada (tabela 1), com diferentes concentrações de MWCNT(COOH) em relação ao polímero (%m/m) utilizando água mili-Q (tabela 12). As medidas do coeficiente de difusão feitas através de espalhamento de luz dinâmico (DLS) não foram feitas para todas as dispersões (indicado com um traço na tabela).

Tabela 12: Diferentes concentrações de nanotubos de carbono (% m/m) em relação à solução de PAM (3 g L^{-1})

Amostra	Concentração de MWCNT(COOH) / % m/m	Viscosidade Absoluta / cP	Viscosidade Relativa	Inverso Coeficiente de difusão relativo D_0/D_{ap}
1	0	4,79	1,00	1,00
2	0,01	4,56	0,95	1,04
3	0,025	4,49	0,94	1,08
4	0,05	4,42	0,92	1,30
5	0,10	4,09	0,85	1,25
6	0,20	3,43	0,72	-
7	0,25	3,43	0,72	0,42
8	0,30	3,34	0,70	-
9	0,35	2,43	0,51	-
10	0,45	2,36	0,49	-
11	0,5	1,88	0,39	0,20
12	1	1,29	0,27	0,16

Um gráfico dos dados de viscosidade absoluta em função da concentração de NTC (tabela 12) é apresentado na figura 38.

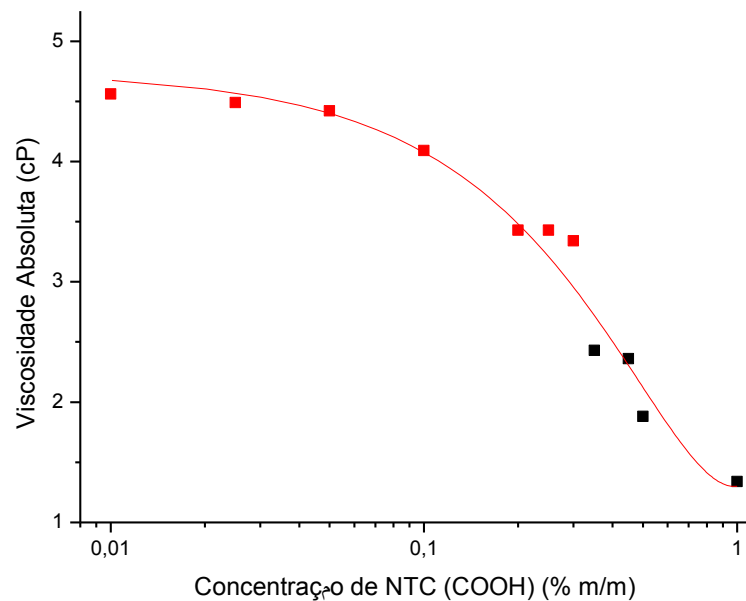


Figura 38: Viscosidade absoluta para diferentes concentrações de nanotubos de carbono (% m/m) na solução de PAM (3 g L^{-1}).

Percebe-se que a viscosidade diminui com o aumento da concentração de nanotubo e que há uma mudança abrupta em torno de 0,3 % (mudança da cor vermelha para a preta), o que indica um limite de percolação nessa faixa.

Em geral, as propriedades macroscópicas de soluções aquosas poliméricas são fortemente determinadas pela conformação da cadeia polimérica. O comportamento macroscópico observado, como solubilidade e resposta reológica, é afetado pela arquitetura da macromolécula, condição externa (ex: salinidade, temperatura), assim como interação entre o polímero e o solvente. Todos esse fatores afetam o balanço entre a associação intra e intermolecular. [60]

Comparando os dados de difusão, expressos em termos pelo inverso do coeficiente de difusão relativo, dado pela razão D_0/D_{ap} , e viscosidade relativa dada por $\eta_{\text{solução}}/\eta_{\text{solvente}}$ (Figura 39), percebe-se uma boa correlação entre estes. Esta semelhança nos resultados obtidos de técnicas diferentes fortalece os resultados obtidos neste estudo. A parte hachurada evidencia a mudança mais bem definida de comportamento na região entre 0,1 % e 0,3 % de NTC.

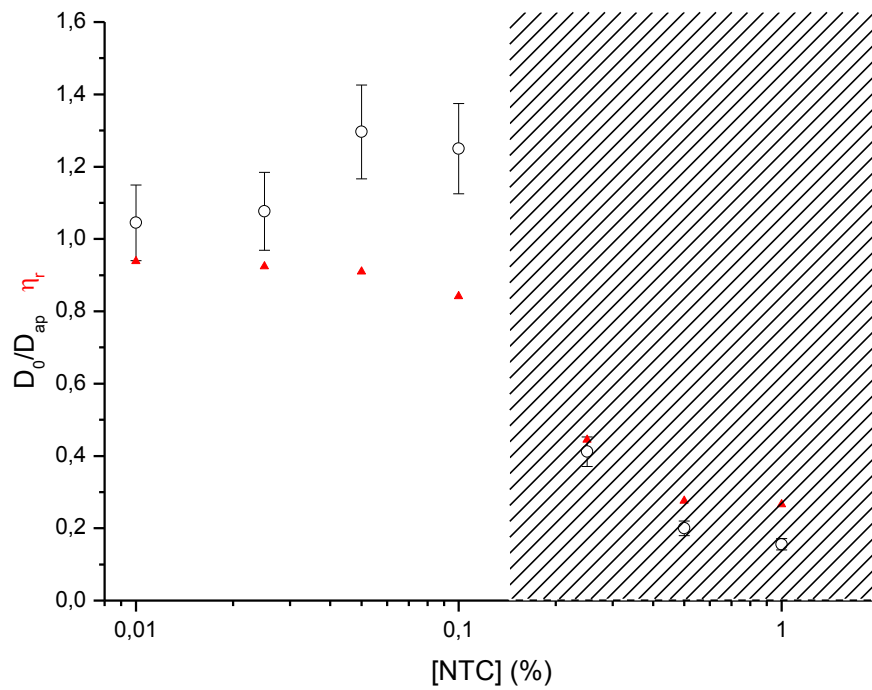


Figura 39: Viscosidade e razão de coeficiente de difusão (D_0/D_{ap}) em função da concentração de NTC em solução de PAM 3 g L⁻¹.

Os resultados apresentados na figura 40 são valores para o raio de giração (R_g) obtidos através da medida de espalhamento de luz estático.

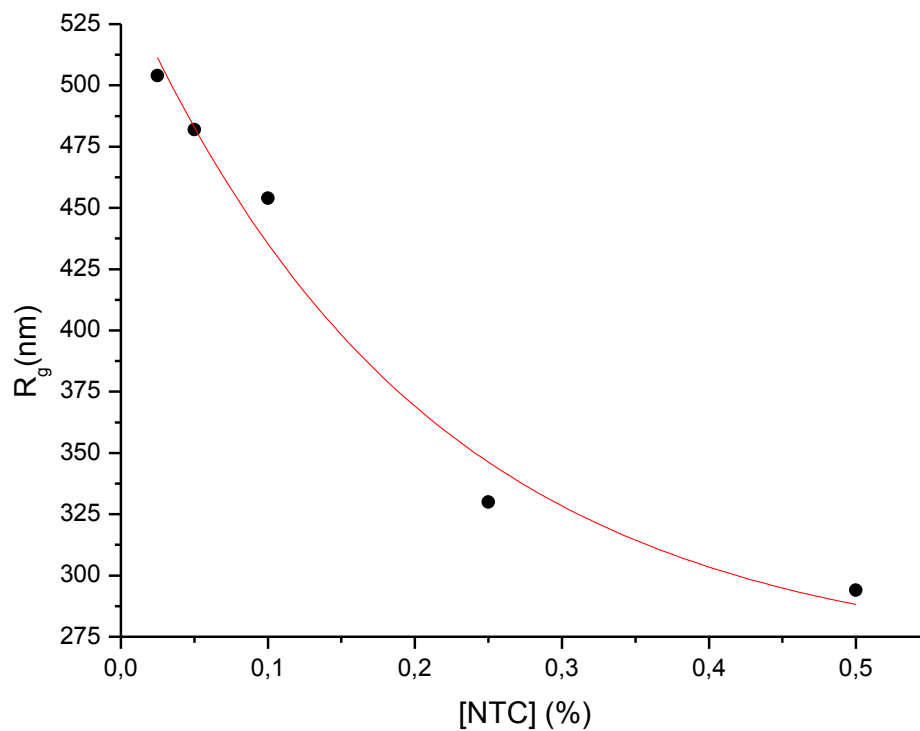


Figura 40: Comportamento do R_g em relação a concentração de NTC.

O raio de giração descreve a distribuição estatística das distâncias entre os extremos da superfície externa de uma macromolécula ou partícula e o centro de massa, ou seja, o R_g é a média dos raios da estrutura a partir do seu centro de massa. Para uma cadeia polimérica isso significa a média das distâncias de cada um dos segmentos da cadeia ao seu centro de massa [48]. Sendo assim, a figura 40 indica que a amostra está empacotando, ou seja, o tamanho dos novelos de CPAM cai sistematicamente com o acréscimo de nanotubos. Estando aí a justificativa tanto para a diminuição da viscosidade como para o aumento da difusão dos novelos poliméricos com o aumento na concentração de NTC.

Quando em solução, moléculas poliméricas podem se encontrar em três regimes de concentração diferenciados: i) regime diluído (figura 41a), onde os novelos poliméricos estão separados, ou seja, a probabilidade de existir interações entre as moléculas é muito baixa, ii) regime semi-diluído (figura 41b), que separa o regime diluído do concentrado. Nesse regime tem-se a concentração crítica (c^*) [61], que é a faixa de concentração em que a soma dos volumes dos domínios ocupados pelas moléculas em solução é aproximadamente igual ao volume total da solução, iii) regime semi-diluído a concentrado (figura 41c), onde ocorre a interpenetração dos novelos poliméricos.

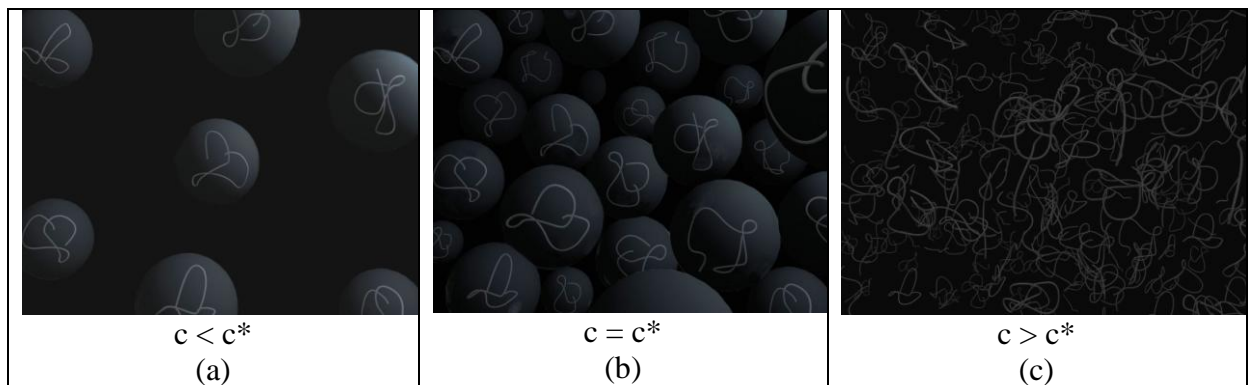


Figura 41: Regime de concentração em soluções poliméricas a) diluído b) semi-diluído c) concentrado. [50]

Desse modo, soluções com concentração abaixo da concentração crítica (c^*) estarão no regime diluído, acima e igual a c^* estarão no regime semi-diluído e em $c = 3c^*$ no regime concentrado. No regime concentrado espera-se uma mudança drástica nas propriedades das soluções. Existem várias definições para o cálculo da concentração crítica [62]. Nesse trabalho foi utilizada a definição apresentada na equação 27.

$$C_{[\eta]}^* = \frac{2,5}{[\eta]} \text{ (equação 27)}$$

Como já demonstrado, a viscosidade intrínseca para CPAM é $0,91 \text{ L g}^{-1}$, sendo assim, aplicando-se a equação 27, tem-se que a concentração crítica igual a $3,5 \text{ g L}^{-1}$, ou seja, estamos trabalhando no regime diluído. Podemos concluir, portanto, que o fato da viscosidade somente apresentar diminuição pode ser justificado pela baixa concentração de polímeros em solução (novelos separados) e soma-se a isso a diminuição dos novelos poliméricos (diminuição de R_g) causada pela presença dos NTC.

Os dados de difusividade (figura 42) obtidos por espalhamento de luz com a luz despolarizada (difusão rotacional) indicam, que inicialmente, a difusividade praticamente se mantém até 0,2% (limite de percolação) de nanotubos e então sua difusividade aumenta. Esses dados corroboram com os discutidos anteriormente, há uma diminuição dos tamanhos dos novelos poliméricos com o aumento da concentração de NTC, conseqüentemente a viscosidade diminui e aumenta a difusão das moléculas tanto translacional como rotacional.

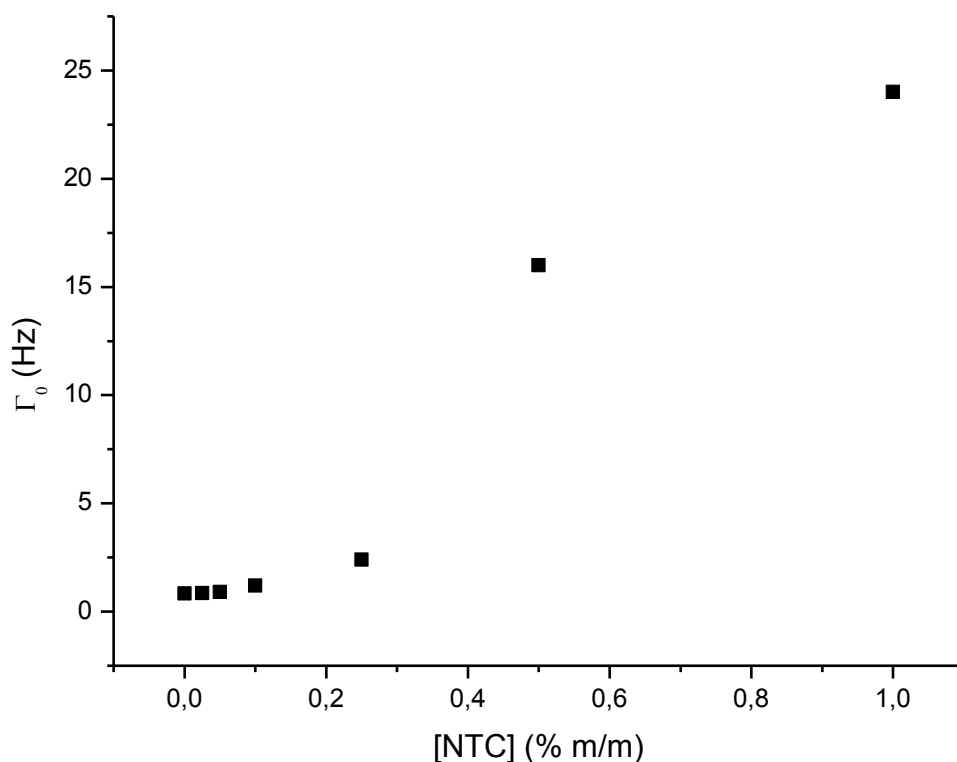


Figura 42: Difusividade do sistema CPAM (3 g L^{-1}) em relação à concentração de NTC.

Foi possível perceber que os resultados obtidos tanto pelo espalhamento de luz estático como pelo dinâmico mostram que existem duas faixas de concentração de nanotubos e, na interseção dessas (entre 0,1 e 0,3 %), há uma mudança de comportamento do sistema. Esta mudança de comportamento pode estar associada a uma percolação de nanotubos entre os novelos. Um nanotubo individual ou em contato com um segundo nanotubo pode estar conectando os emaranhados poliméricos, podendo ser favorecido pela formação de ligações

de hidrogênio entre os grupos ácidos dos NTC e os grupos amidas do polímero, ou seja, há uma influencia no enrolamento tanto das interações de hidrogênio quanto de fatores estéricos. A percolação de nanotubos de carbono em estado sólido, por exemplo em uma matriz polimérica, pode ocorrer em faixas de concentração desde 0,05% até 1%, em massa, dependendo da razão de aspecto das espécies dispersas, sejam nanotubos individuais ou feixes de nanotubos [63]. Portanto, em solução aquosa, a concentração de aproximadamente 0,3% de nanotubos em relação ao polímero pode estar produzindo uma conexão entre agregados (figura 43) que faria diminuir a viscosidade, pois o escoamento seria agilizado através das conexões, e aumenta a difusividade, também por um fenômeno de arraste entre novelos.

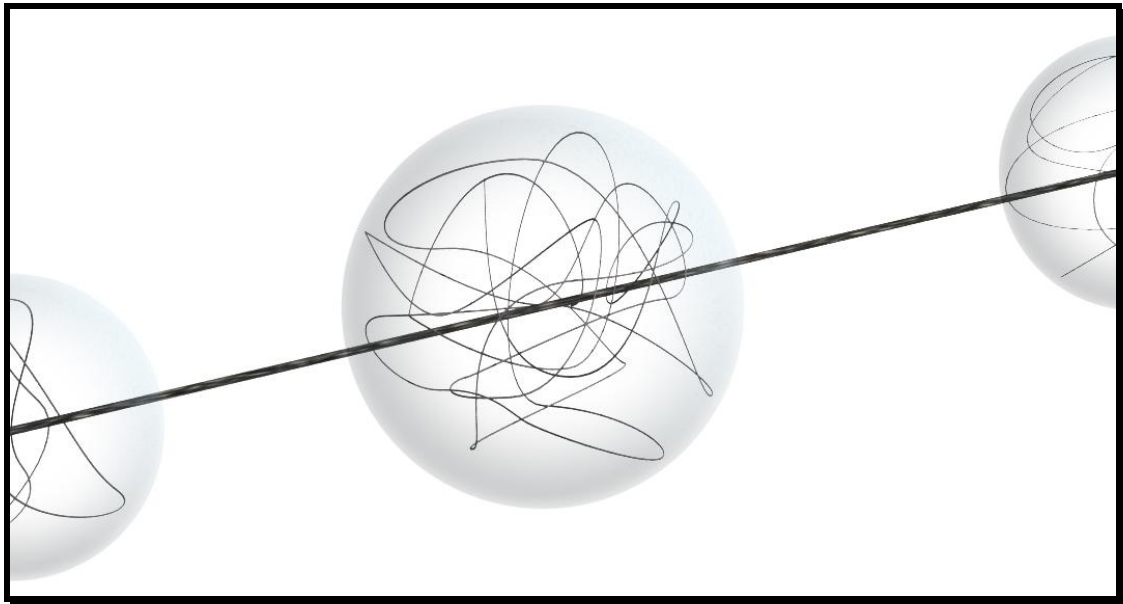


Figura 43: Representação esquemática da conexão entre os agregados de PAM nos NTC.

Para esse sistema foram feitas imagens de AFM para a amostra com 1% de NTC em relação ao polímero, essas se encontram na figura 44 a seguir. A amostra foi preparada gotejando-a sobre uma placa de silício, previamente limpa, que estava sob aquecimento. Foram depositadas três camadas.

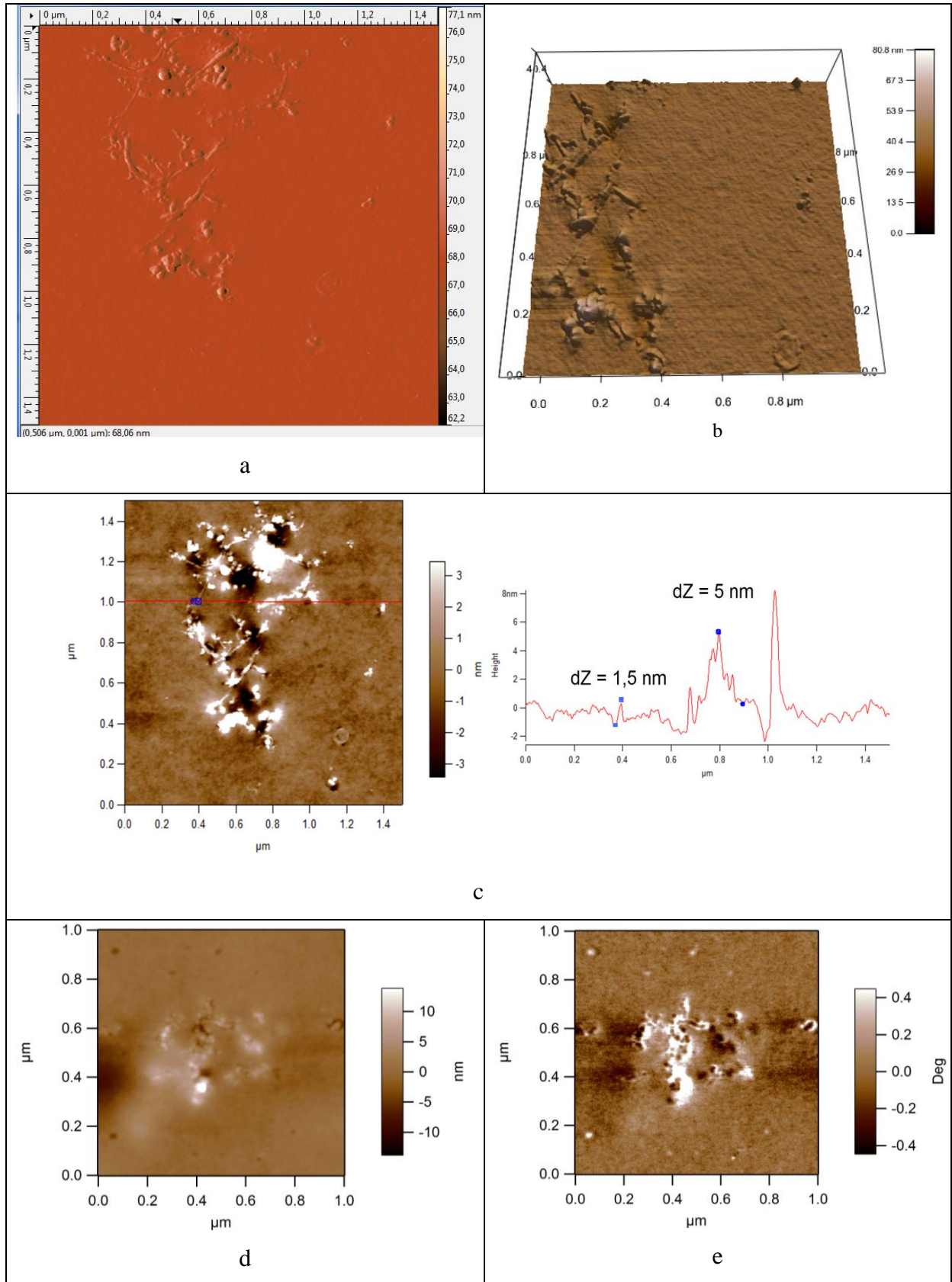


Figura 44: Imagens feitas no AFM: a) topográfica da superfície, b) superfície 3D, c) perfil topográfico, d) topografia e e) mesma região de (d) feita no modo elétrico.

Podemos observar nas figuras 44a e 44b os NTC dispersos na matriz polimérica, e pelo levantamento do perfil topográfico pode-se dizer que a PAM está em alguns pontos recobrendo os NTC (figura 44c). Comparando a figura 44d com a 44c podemos afirmar que as regiões mais claras observadas na figura 44d são referentes aos NTC, uma vez que esses conduzem corrente elétrica e a PAM não. Sendo assim, essa figura ratifica que as diferenças topográficas observadas nas demais imagens também são referentes aos NTC. Especialmente a imagem 44c mostra os nanotubos conectando regiões globulares, ou seja, a hipótese de conexão entre novelos poliméricos parece se justificar.

4.3 – Caracterização do sistema SPAM e MWNTC(COOH)

A amostra de concentração 50 g L^{-1} , foi escolhida para o trabalho posterior com os NTC, por estar dentro da faixa de viscosidade de interesse (próximo de 10 cP), e por se tratar de um regime diluído. Sendo assim foi preparada uma outra série, (tabela 2), com diferentes concentrações de MWCNT(COOH) em relação ao polímero (%m/m) em água miliQ. Os resultados das medidas de DLS e viscosidade seguem na tabela 13.

Tabela 13: Diferentes concentrações de nanotubos de carbono (% m/m) em relação a solução de SPAM (50 g L^{-1})

Amostra	Concentração de MWCNT(COOH) / % m/m	Viscosidade Absoluta (cP)	Viscosidade Relativa	Inverso do Coeficiente de Difusão Relativo D_0/D_{ap}
1	0	9,60	1,00	1,00
2	0,025	9,41	0,98	0,81
3	0,05	9,16	0,95	0,70
4	0,1	8,20	0,85	0,67
5	0,2	7,56	0,79	0,66
6	0,3	5,38	0,56	0,52
7	0,6	5,28	0,55	0,60
8	0,8	5,11	0,53	0,39

Percebe-se que a viscosidade diminui com o aumento da concentração de nanotubos (figura 45), mesmo comportamento observado no sistema comercial. Há também uma queda brusca em torno de 0,2%, a partir dessa concentração a viscosidade parece estabilizar. Isso indica um possível limite de percolação nessa região.

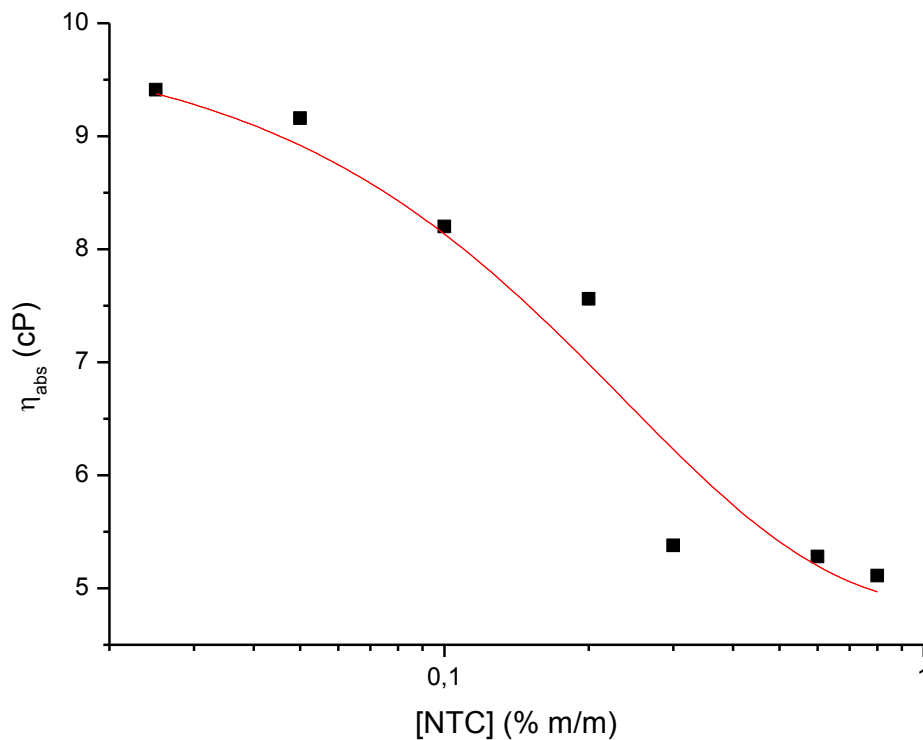


Figura 45: Comportamento da viscosidade absoluta em diferentes concentrações de nanotubos de carbono (% m/m) em relação a solução de SPAM (50 g L^{-1}).

Comparando os dados de difusão e viscosidade (Figura 46), percebe-se que a difusividade segue a mesma tendência, sendo assim, há uma boa relação entre esses e uma ratificação dos mesmos. A diferença entre a difusividade e a viscosidade está no fato de o coeficiente de difusão depender tanto da viscosidade como do raio do novelo, como ambos diminuem é de se esperar que o coeficiente de difusão tenha um valor menor que a viscosidade. A parte hachurada evidencia a mudança brusca de comportamento na região entre 0,1 % e 0,3 % de NTC.

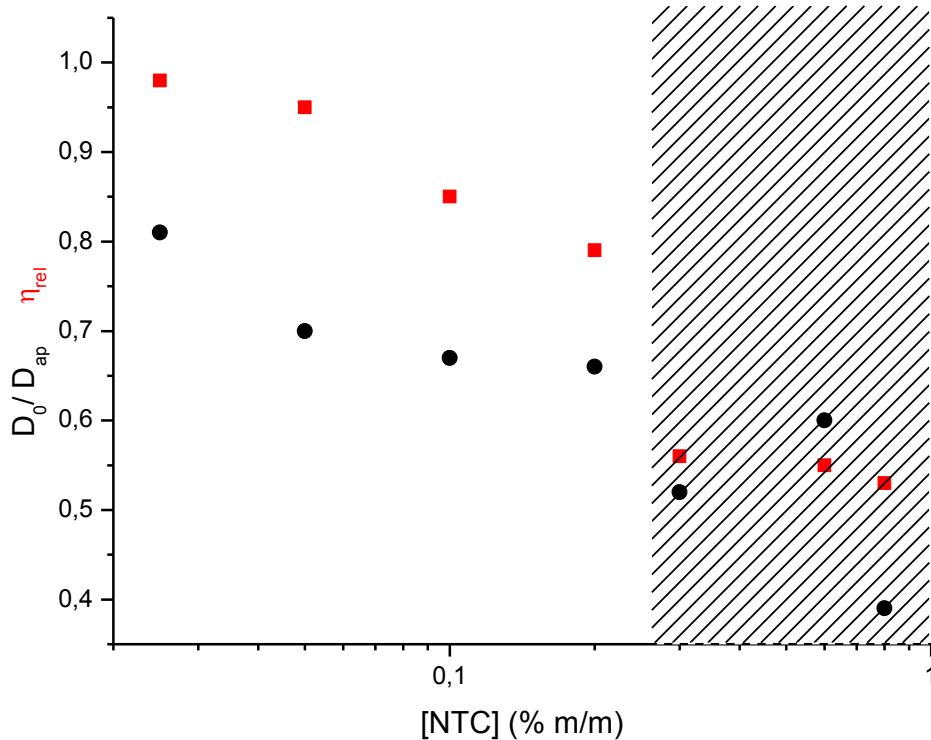


Figura 46: Viscosidade e coeficiente de difusão em função da concentração de NTC para a SPAM (50 g L⁻¹).

Para esse sistema não foram feitas medidas de espalhamento estático, porém devido a similaridade de comportamento de ambos os sistemas, as mesmas inferências podem ser feitas, ou seja, estima-se que a SPAM esteja arranjando-se na presença do NTC numa forma mais compacta, novelos menores.

5 - Conclusões

Neste trabalho foi realizado um estudo de fluidos preparados com poliacrilamida (PAM), nanotubos de carbono (NTC) e água. Uma etapa precedente ao estudo dos fluidos constituiu de uma caracterização dos dois componentes sólidos separadamente.

O nanotubo utilizado na preparação dos fluidos foi caracterizado por diversas técnicas. A termogravimetria (TG) indicou uma alta pureza (> 95% em massa), cerca de 5% de funcionalização e uma presença desprezível de outros compostos carbonosos. Nas imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) não foi observada a presença de impurezas como cristais de catalisadores ou outras formas de carbono, o que é coerente com o resultado da TG e aponta para a boa qualidade da amostra de NTC selecionada. As imagens feitas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) permitiram observar algumas

imperfeições nos NTC, provavelmente devido à funcionalização. Além disso, observou-se também uma composição majoritária de tubos com paredes múltiplas, bem como a presença de tubos com diâmetro que varia de 5 nm a 10 nm. A análise da suspensão de NTC em água através do UV-vis apresentou uma banda de absorção característica em torno de 252 nm atribuída a nanotubos dispersos individualmente. Durante o tempo de investigação (~125 horas) ocorreu um decréscimo de ~ 40% na intensidade da banda de absorção. Pode-se afirmar que uma estabilidade no número de nanotubos individualizados na dispersão é atingida após aproximadamente 50 horas de análise.

A poliacrilamida comercial (CPAM) foi caracterizada por TG e apresentou três eventos de degradação. O primeiro referente à perda de solvente e/ou umidade, o segundo à formação de imida com conseqüente decomposição no último estágio. A DSC indicou a existência de uma transição vítrea a 171 °C. A ressonância magnética nuclear (RMN) apresentou sinais característicos da amostra e ausência de demais sinais indicando tratar-se de uma amostra com alta pureza. O CHN apresentou valores próximos do esperado, ratificando a pureza indicada pelo RMN. Medidas de viscosidade e espalhamento de luz foram feitas para dez soluções com concentração de CPAM em água variando de 0,01 a 5,00 g.L⁻¹. Estas medidas indicam comportamentos similares em função da concentração de PAM, fato esse muito importante, pois as informações obtidas por viscosidade ou espalhamento de luz foram utilizadas posteriormente na caracterização dos fluidos. De posse dos dados de viscosidade foi possível calcular a massa molar viscosimétrica média do polímero (M_v) que é de $3,84 \times 10^6$ g.mol⁻¹.

A poliacrilamida sintetizada (SPAM) também foi caracterizada por TG e apresentou os mesmos três eventos de degradação da CPAM, porém a medida de DSC indicou uma Tg em 159 °C, o que é justificado pela menor massa molar desse polímero. A ressonância magnética nuclear (RMN) apresentou sinais característicos da amostra, porém apresentou também outros sinais que foram atribuídos a impurezas. O CHN apresentou valores próximos do esperado, indicando que a quantidade de impureza é bem pequena. Medidas de viscosidade foram feitas para nove soluções com concentração de SPAM em água variando de 5,00 a 50,00 g.L⁻¹ e de posse desses dados foi possível calcular a massa molar viscosimétrica média para SPAM (M_v) que é de $2,97 \times 10^4$ g.mol⁻¹.

Para a caracterização do sistema de nanofluidos com PAM comercial foram preparadas doze amostras variando a concentração de 0 a 1% m/m de NTC em relação à CPAM que teve sua concentração fixa em 3 g.L⁻¹. Medidas de viscosidade para esse sistema mostraram uma diminuição da mesma com o aumento da concentração de NTC; já as medidas

de espalhamento de luz dinâmico (DLS) indicaram um comportamento contrário, ou seja, um aumento do coeficiente de difusão (D). Isso pode ser justificado pelo fato que a viscosidade e o coeficiente de difusão são inversamente proporcionais. Medidas de espalhamento de luz estático (SLS) permitiram o cálculo do raio de giração (R_g) que diminui com o aumento da quantidade de NTC, ou seja, o tamanho dos novelos de CPAM cai sistematicamente com o acréscimo de nanotubos. Os dados de difusividade obtidos por espalhamento de luz com a luz despolarizada (difusão rotacional) indicam que inicialmente a difusividade praticamente se mantém até 0,2% m/m de nanotubos e então sua difusividade aumenta, ou seja, há um aumento da difusão das moléculas tanto translacional como rotacional. Os dados obtidos através da viscosidade e do espalhamento de luz também exibem duas faixas de concentração com tendências similares, sendo que na interseção dessas, há uma mudança de comportamento do sistema, ou seja, na região de 0,2%, há um limite de percolação. Este limite foi interpretado como devido à conexão de novelos poliméricos através de nanotubos, produzindo comportamentos de grupo no regime diluído de concentração de polímero em água. As imagens de microscopia de força atômica (AFM) mostram os nanotubos conectando regiões globulares, ou seja, a hipótese de conexão entre novelos poliméricos parece se justificar.

Já para o sistema sintetizado, foram preparadas oito amostras variando a concentração de 0 a 0,8% m/m de NTC em relação a SPAM que teve sua concentração fixa em 50 g.L^{-1} . Esse sistema apresentou o mesmo comportamento do fluido comercial, ou seja, observou-se uma diminuição da viscosidade e um aumento do coeficiente de difusão com o aumento da concentração de NTC embora com uma mudança menos abrupta em torno de 0,2 % m/m. Sendo assim seus resultados foram interpretados da mesma maneira.

Portanto, pode-se afirmar que a diferença de duas ordens de grandeza na massa da PAM não gerou diferenças de comportamento na estrutura e reologia dos fluidos quando estes são mantidos na mesma concentração de NTC (até 1 % em massa de nanotubos). A possibilidade de modular a viscosidade de fluidos aquosos poliméricos pela introdução de pequenas quantidades de nanotubos de carbono pode ser valiosa nos processos onde este tipo de dispersão é aplicada.

Novos estudos a partir dos resultados deste trabalho podem ser desenvolvidos, visando a aplicação dos fluidos em sistemas comerciais. O emprego de outros tipos de nanomateriais ou até mesmo modificações da PAM podem ser explorados para a otimização das propriedades desejadas.

6- Referências Bibliográficas

- [1] HOWE-GRANT, M. **Encyclopaedia of Chemical Technology**. Wiley Interscience, 4th edition, 1998.
- [2] YANG, X.; SHEN, Y.; LI, P. Intrinsic viscosity, surface active, and flocculation of cationic polyacrylamide modified with fluorinated acrylamide. **Polym. Bull.** v. 65 p. 111-122. 2010.
- [3] AIT-KADI, A.; CARREAU, P. J.; CHAUVETEAU, G., Rheological Properties of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions. **Journal of Rheology**. v. 31, n. 7, p. 537-561. 1987.
- [4] OHDE, H.; WAI, C. M.; RODRIGUEZ, J. M.; The synthesis of polyacrylamide nanoparticles in supercritical carbon dioxide. **Colloid and Polymer Science**. v. 285, p. 475-478. 2007.
- [5] TAYLOR, K. C.; NASR-EL-DIN, H. A. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 19, n. 3-4, p. 265. 1998.
- [6] JARUJIT, K.; JEERUTHA, S.; ANUVAT, S. On the correlation between the viscosity of partially hydrolyzed polyacrylamide solution and diffusion coefficient in the semidilute concentration regime. **Polymer Engineering and Science**. v. 36, n. 4 ,p. 29(86-95). 1996.
- [7] MUNK, P.; AMINABHAVI, T. M.; WILLIAMS, P.; HOFFMAN, D. E.; CHMELIR, M.; Some solution properties of polyacrylamide. **Macromolecules**. v. 13, p. 871-875. 1980.
- [8] IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**. v. 354, n. 6348, p. 56-58. 1991.
- [9] Carbon nanotubes. Disponível em: <http://hcc.hanwha.co.kr/english/pro/nan_cntb_idx.jsp>. Acesso em: 14 mai. 2011.

- [10] GOMES, A.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**. v. 30, n. 7, p. 1695 – 1703. 2007.
- [11] GREEN, M. J. et al. Nanotubes as polymers. **Polymer**. v. 50, n. 21, p. 4979–4997. 2009.
- [12] KHARE, R.; BOSE, S. Carbon Nanotube Based Composites. **A Review Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**. v. 4, n.1, p. 31-46. 2005.
- [13] GUO ,T.; NIKOLAEV, P.; THESS, A.; COLBERT, D.T.; SMALLEY, R. E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. **Chemical Physics Letter**. v.243 p. 49-54. 1995.
- [14] HUANG, S.M.; WOODSON, M.; SMALLEY, R. E.; LIU, J. Growth mechanism of oriented long single walled carbon nanotubes using fast-heating chemical vapor deposition process. **Nano Lett**. v. 4, p.1025–8. 2004.
- [15] TRIGUEIRO, J. P. C.; SILVA, G. G.; LAVALL, R. L. et al. Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. v. 7, n. 10, p. 3477- 3486. 2007.
- [16] WANG, Y. et al. An integrated route for purification, cutting and dispersion of single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**. v. 432 p. 205–208. 2006.
- [17] WEI, B.Q.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**. v. 79, n. 8 p 1172 -1174. 2001.
- [18] BRITZ, D.; KHLOBYSTOV, A. Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes. **Chemical Society Reviews**. v. 35, n.7 p. 637–659. 2006.
- [19] MICKELSON, E.T. e al. Fluorination of single-wall carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**. v. 296, p. 188-194. 1998.

- [20] LONG, R.Q.; YANG, R. T. Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal. **Journal of the American Chemical Society**. v. 123, n. 9, p 2058-2059. 2001.
- [21] AJAYAN, P. M.; TOUR. J. M. Materials science: Nanotube composites. **Nature**. v. 447, p. 1066-1069. 2007.
- [22] SAHOO, N.G. et al. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. **Progress in Polymer Science**. v. 35, p. 837–867. 2010.
- [23] NASCIMENTO, R. **Funcionalização de nanotubos de carbono de parede simples com calcogênios**: preparação de carbono-selenio e tio-nanotubos. 2008. Dissertação, UFSM, Rio Grande do Sul.
- [24] SPITALSKY, Z. ET AL. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in Polymer Science**. v. 35 p. 357–401. 2010.
- [25] RHO, T. et al. Degradation of polyacrylamide in dilute Solution. **Polymer Degradation and Stability**. v. 51, n. 3, p. 287-293. 1996.
- [26] AJAYAN, P. M.; STEPHAN, O.; COLLIEX, C.; TRAUTH, D.; Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin-nanotube Composite. **Science**. v. 265, n. 5176, p. 1212-1214. 1994.
- [27] RASHEED, A. et al. Polymer nanotube nanocomposites: Correlating intermolecular interaction to ultimate properties. **Polymer**. v. 47, n. 13, p. 4734–4741. 2006.
- [28] CHANG, Y.; LIU, K. The effects of PAM on the gravity-induced flocculation of colloidal particles in binary suspensions. **Colloid Polymer Science**. v. 288, p. 223–231. 2010.
- [29] SAITO ,Y.; OGURA, H.; OTSUBO, Y. Rheological behavior of silica suspensions in aqueous solutions of associating polymer. **Colloid Polymer Science**. v. 286, p. 1537–1544. 2008.

- [30] BERGLUND, K. D.; TRUONG, M.T.; PRZYBYCIEN, T. M.; TILTON, R. D.; WALKER, L. M. Rheology of transient networks containing hydrophobically modified cellulose, anionic surfactant and colloidal silica: role of selective adsorption. **Rheologica Acta**. v. 43, p. 50. 2004.
- [31] ZHAO, Y; et al. Synthesis and characterization of series of modified polyacrylamide. **Colloid and Polymer Science**. v. 287, p. 237-241. 2009.
- [32] FU, P. J.; XU, K. L.; SONG, H. Z. et al. Preparation, stability and rheology of polyacrylamide/pristine layered double hydroxide nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**. v. 20, n. 19, p. 3869-3876. 2010.
- [33] TASIS, D.; Papagelis, K.; Prato, M.; Kallitsis, I.; Galiotis, C. Water-soluble carbon nanotubes by redox radical polymerization. **Macromolecular Rapid Communication**, v. 28, n. 9, p. 1553 – 1558. 2007.
- [34] SUN, S. F. **Physical Chemistry of Macromolecule**. 2^a ed. Wiley, 2004.
- [35] SOARES, B. G.; LUCAS, E. F.; Monteiro, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**, Rio de Janeiro: E-papers, 2001.
- [36] FERRY, JOHN D. **Viscoelastic Properties of Polymers**, 2^a ed. Wiley, 1970.
- [37] BERNE, B. J.; PERCORA, R. **Dynamic Light Scattering**. Wiley, 1976.
- [38] SCHÄRTL, W. **Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersion**. Springer, 2007.
- [39] MICHEL, R. C. **Espalhamento de Luz Estático**. Disponível em: <www.ima.br/~michel/04-aulas/IMA_aulas/metfis/05%20-%20Espalhamento_de_Luz_Estatico-2011.pdf> Acesso em: 03 jul. 2011.
- [40] KRATOCHVIL, P. **Classical Light Scattering from polymers solutions**. Nova York: Elsevier, 1987.

- [41] STROBL, G. **The Physics of Polymers**. Springer, 1996.
- [42] LICÍNIO, P. **Correlação de Fótons**. Apostila de Física Experimental Avançada B. UFMG. Minas Gerais. 2005.
- [43] MERTINS, O. **Estudo físico-químico e estruturais de lipossomas compósitos de fosfatidilcolina e quitosana**. 2008. Tese, UFRGS, Rio Grande do Sul.
- [44] MEZZALIRA, G. **Caracterização de suspensões de nanopartículas poliméricas estudadas como carreadores de fármacos através da técnica de espalhamento de luz e de raios-x a baixo ângulo**. 2005. Dissertação, UFRGS, Rio Grande do Sul.
- [45] RODEMBUSCH, F. S. **Espalhamento de luz estático e dinâmico em polimetacrilato, fluorescentes por transferência protônica intramolecular no estudo eletrônico excitado**. 2001. Dissertação, UFRGS, Rio Grande do Sul.
- [46] International union of pure and applied chemistry - analytical chemistry division - commission on analytical nomenclature - recommendations for nomenclature of thermal analysis - rules approved 1973 - Londres Disponível em: <<http://www.iupac.org/publications/pac/1974/pdf/3704x0439.pdf>>. Acesso em: 18 mai. 2011.
- [47] SILVA, M. E. S. R. **Estudo térmico e microestrutural de poliacrilamidas e de suas blendas com polietilenoglicol**. 2000. Tese, UFMG, Minas Gerais.
- [48] LIU, Y.; GUAN, W.; LI, X.; HUANG, M. Synthesis of polyacrylamide-wrapped carbon nanotubes and their lubrication properties as water-based fluids. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 106, p. 1–4. 2007.
- [49] O'CONNELL, M. J.; BACHILO, S. M.; HUFFMAN, C. B.; MOORE, V. C.; STRANO, M. S.; HAROZ, E. H. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. **Science**. v. 297, p. 593–6 . 2002.

- [50] PENG, X; et al. Aqueous stability of oxidized carbon nanotubes and the precipitation by salts. **Journal of Hazardous Materials**. v. 165, p. 1239–1242. 2009.
- [51] YU, J. R.; GROSSIORD, N.; KONING, C. E.; LOOS, J. Controlling the dispersion of multiwall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. **Carbon**. v. 45, p. 618–623. 2007
- [52] JIANG, L.Q.; GAO, L.; SUN, J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. **J Colloid Interface Sci**. v. 260, p. 89–94. 2003.
- [53] GROSSIORD, N.; REGEV, O.; LOOS, J.; MEULDIJK, J.; KONING, C. Time-Dependent Study of the Exfoliation Process of Carbon Nanotubes in Aqueous Dispersions by Using UV-Visible Spectroscopy, **Anal. Chem**. v. 77, p. 5135-5139. 2005.
- [54] YANG, M. H. On the thermal degradation of poly(styrene sulfone)s. V. Thermogravimetric kinetic simulation of polyacrylamide pyrolysis. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 86, p.1540–1548. 2002.
- [55] MAIA, A. M. S.; VILLETTI, M. A.; VIDAL, R. R. L.; BORSALI, R.; BALABAN, R.C. Solution Properties of a Hydrophobically Associating Polyacrylamide and its Polyelectrolyte Derivatives Determined by Light Scattering, Small Angle X-ray Scattering and Viscometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 22, n. 22, p. 489-500. 2011.
- [56] INOUE, Y. et al, Carbon-13 NMR Analysis of the tacticity of polyacrylamide, **Polymer Journal**. v. 15, n.1, p. 103-105. 1983.
- [57] CANEVAROLLO Jr., S. V. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2002.
- [58] MUNK, P. et al. Some Solution Properties of Polyacrylamide, **Macromolecules** v. 13, p. 871-875. 1980.
- [59] Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com>>. Acesso em: 11 mai. 2011.

[60] FENG, Y. et al. Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification: 2. Properties of non-hydrolyzed polymers in pure water and brine. **Polymer**. v. 46, p. 9283–9295. 2005.

[61] Pure Appl. Chem. v. 61, p. 211. 1988.

[62] GALINSKY, G.; BURCHARD, W. Starch Fraction as examples for nonrandomly branched macromolecules: 2. Behavior in the semidilute region. **Macromolecules**. v. 29, p. 1498-1506. 1996.

[63] MUSUMECI, A. W.; SILVA, G. G.; LIU, J.; MARTENS, W. N.; WACLAWICK, E.R. Structure and conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly(3-hexylthiophene) composite films. **Polymer**. v.48, p. 1667-1678. 2007.