

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Raul Guimarães

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE *SCAFFOLDS* COMPÓSITOS DE
ÁLCOOL POLIVINÍLICO/NANOTUBOS DE CARBONO COM POROS
ORDENADOS POR *ICE-TEMPLATING***

Belo Horizonte

2020

Raul Guimarães

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE *SCAFFOLDS* COMPÓSITOS DE
ÁLCOOL POLIVINÍLICO/NANOTUBOS DE CARBONO COM POROS
ORDENADOS POR *ICE-TEMPLATING***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes

BELO HORIZONTE

2020

G963s Guimarães, Raul.
Síntese e caracterização de *scaffolds* compósitos de álcool polivinílico/nanotubos de carbono com poros ordenados por *ice-templating* [recurso eletrônico] / Raul Guimarães. -2020.
1 recurso online (89 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Eduardo Henrique Martins Nunes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses.
3. Nanomateriais - Teses. 4. Nanotubos de carbono - Teses.
5. Porosidade - Teses. I. Nunes, Eduardo Henrique Martins.
II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.
III. Título.

CDU: 620(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



A dissertação intitulada **"Síntese e Caracterização de Scaffolds Compósitos de Álcool Polivinílico/Nanotubos de Carbono com Poros Ordenados por Ice-Templating"**, área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais, apresentada pelo candidato **Raul Guimarães**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes
Orientador - Dr. (UFMG)

Prof. Manuel Houmard
Dr. (UFMG)

Prof. Túlio Matencio
Dr. (UFMG)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 26 de junho de 2020.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela presença constante, por me conceder toda força e capacidade para realizar este trabalho.

À minha família por todo incondicional apoio diante de minhas escolhas e em especial, ao meu pai e minha mãe por incentivar e tornar possível meus estudos.

Ao meu orientador professor Eduardo, pela incrível paciência, apoio, orientação e disponibilidade, sem o qual a realização deste trabalho não seria possível.

Ao professor Manuel Houmard pela sempre disponibilidade para ajuda e dicas e por conceder acesso ao seu laboratório.

Ao professor Tulio Matencio e à Ludmila Oliveira pela ajuda na realização e interpretação dos testes elétricos.

À professora Glaura Goulart e ao Vinícius de Castro do CTNano pela disponibilidade e fornecimento das dispersões de nanotubos de carbono.

Ao Lucas Duarte Lacerda por ter iniciado esta temática de trabalho em colaboração com o CTNano.

Aos colegas de laboratório Miguel Lapér, Lucas e Bruno pela convivência diária e ajuda nos experimentos.

Ao Leonardo pela realização dos testes de compressão.

À Hellen Andrade pelos ensaios de porosidade e no auxílio no uso do equipamento de liofilização.

À Patrícia Azevedo pela realização dos ensaios MEV.

Ao Departamento de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, PPGEM-UFM, aos professores e em especial à funcionária Maria Aparecida Pacheco.

Ao órgão de fomento CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, foi demonstrado que é possível preparar estruturas poliméricas com poros ordenados através do processo *ice-templating* (modelagem em gelo). Foram utilizadas quatro rotas de congelamento: congelamento unidirecional por nitrogênio líquido, congelamento unidirecional no freezer, congelamento radial e congelamento bidirecional por nitrogênio líquido. O álcool polivinílico (PVA) foi empregado como sistema modelo neste estudo, mas a rota de fabricação proposta pode ser aplicada a outros polímeros. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) foram incorporados na matriz do PVA para investigar a influência dessa adição no comportamento mecânico e elétrico do PVA. As estruturas de poros resultantes das quatro diferentes rotas de congelamento afetaram significativamente o comportamento mecânico das amostras. A adição de MWCNTs teve um efeito fortalecedor no PVA, especialmente quando adicionado em frações de até 2% em peso. As amostras preparadas por congelamento unidirecional apresentaram maior módulo de Young e tensão de escoamento. Contudo, materiais derivados de congelamento radial e bidirecional apresentaram maior capacidade de condução elétrica e exibiram um comportamento mais estável eletricamente, numa faixa de frequência mais ampla que as unidirecionais. Esses materiais exibiram porosidade acima de 85%, o que pode ser de grande interesse em aplicações em engenharia de tecidos, processos de separação e supercapacitores.

Palavras-chave: álcool polivinílico; freeze-casting; ice-templating; nanomateriais; scaffolds; nanotubos de carbono.

ABSTRACT

In this work, we demonstrated that it is possible to prepare three-dimensionally ordered macroporous polymer structures by an ice-templating approach. Four freezing routes were used: unidirectional freezing with liquid nitrogen, unidirectional freezing in a domestic freezer, radial freezing, and bidirectional freezing with liquid nitrogen. Polyvinyl alcohol (PVA) has been used as a model system in this study, but the manufacturing route proposed herein can be applied to other polymer systems. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were incorporated into the PVA matrix to investigate the influence of this addition on the mechanical and electrical behavior of PVA. The pore structures resulting from the four different freezing routes significantly affected the mechanical behavior of the samples. The addition of MWCNTs had a strengthening effect on PVA, especially when added at loadings up to 2 wt.%. Samples prepared by unidirectional freezing displayed larger Young's Modulus and Yield Strength, but the materials derived from radial or bi-directional freezing showed greater electrical conducting capacity and a more stable electrical behavior in a wider frequency range than unidirectional samples. These materials exhibited porosity above 85 %, which can be of great interest in applications in tissue engineering, separation processes and supercapacitors.

Keywords: polyvinyl alcohol; freeze-casting; ice-templating; nanomaterials; scaffolds; carbon nanotubes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Hibridização e ligações presentes em um CNT.	16
Figura 3.2: CNT de paredes simples (a) (SWCNTs) e múltiplas (b) (MWCNTs).	17
Figura 3.3: CNTs dos tipos quirais, zigzag e armchair.	18
Figura 3.4: Desenho esquemático da técnica de descarga de arco.	19
Figura 3.5: Esquema da técnica de ablação a laser utilizada na produção de SWCNT.	20
Figura 3.6: Desenho esquemático da técnica de CVD.	20
Figura 3.7: Nanotubos de carbono (a) antes e (b) após etapa de purificação.	23
Figura 3.8: Estruturas químicas de (a) PVA totalmente hidrolisado e (b) PVA parcialmente hidrolisado.	25
Figura 3.9: Fluxograma do processamento em solução.	31
Figura 3.10: Transformações de fase no diagrama de fase da água observadas no processo freeze-casting.	33
Figura 3.11: Aparato utilizado no processo freeze-casting.	34
Figura 3.12: Diferentes estruturas de poros obtidos via alteração dos parâmetros da suspensão. (a) Hidroxiapatita em água; (b) Alumina em canfeno; (c) Alumina em naftaleno-cânfora; (d) PZT em tert-butanol; (e) Hidroxiapatita em 60% peso de dioxano; (f) Hidroxiapatita em 20% peso de glicerol; (g) Titânia em 9% peso de isopropanol; (h) YSZ com solução de acetato de zircônio; (i) Hidroxiapatita em água e com agente formador de poros.	35
Figura 3.13: Direções de crescimento preferencial de um cristal de gelo.	36
Figura 4.1: Fluxograma representando as etapas do trabalho.	40
Figura 4.2: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos MWCNTs utilizados nesse trabalho. Imagem fornecida pelo CTNano.	41
Figura 4.3: Termograma realizada em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Análise fornecida pelo CTNano.	42
Figura 4.4: Representação esquemática dos diferentes aparatos utilizados para congelamento.	43
Figura 4.5: Direções de congelamento utilizadas nesse estudo. (a) Direção de congelamento axial; (b) Direção de congelamento radial; (c) Direção de congelamento axial e radial.	43
Figura 4.6: Aparatos utilizados no a) resfriamento unidirecional LN2, b) resfriamento unidirecional no freezer, c) resfriamento radial e d) resfriamento bidirecional.	44
Figura 5.1: Amostras obtidas para três tipos de resfriamento variando-se a concentração de MWNTs em 0, 2 e 12 %p/p	48
Figura 5.2: Corte transversal de amostras produzidas pelo congelamento radial e bidirecional com LN2 (a) PVA puro e (b) PVA/MWCNTs (2 %p/p).	48
Figura 5.3: (a) Imagens de MEV do monólito de PVA puro obtido por resfriamento unidirecional com LN2. (b) Imagem de MEV da seção transversal do mesmo do monólito de PVA puro.	49
Figura 5.4: Imagens de MEV obtidas paralelamente à direção de resfriamento para amostras de PVA puro preparadas por resfriamento unidirecional e utilizando (a) LN2 ou (b) um freezer doméstico. As setas indicam a direção de orientação dos poros.	50

Figura 5.5: Micrografias de MEV obtidas paralelamente à direção de congelamento para materiais de PVA puro fabricados por resfriamento unidirecional e utilizando freezer doméstico ou LN2.....	51
Figura 5.6: Imagens de MEV de amostras de PVA/MWCNTs (8 %p/p) preparadas por congelamento radial e bidirecional.	52
Figura 5.7: (a) Imagens de MEV de amostra preparada por congelamento radial. Micrografias obtidas em seções ortogonais à base do dispositivo de cobre. (b) Modelo proposto para justificar as diferentes camadas paralelas que podemos observar na Figura 5.7a.....	53
Figura 5.8: Resultado das porosidades das amostras obtidas.	54
Figura 5.9: Amostras de PVA/MWCNTs (2 %p/p) submetidas a teste de compressão uniaxial. Nota-se que há distinção entre as direções de compressão e de alinhamento da estrutura de poros para os dois materiais.	56
Figura 5.10: Curvas tensão-deformação obtidas para amostras de PVA puro preparadas utilizando diferentes rotas de congelamento.....	57
Figura 5.11: Mecanismo de deformação simplificado proposto para as amostras de PVA com (a) resfriamento unidirecional e (b) resfriamento radial.	58
Figura 5.12: Fotografias obtidas após ensaios de compressão de amostras de PVA/MWCNTs (2%p/p) obtidas a partir de (a) resfriamento unidirecional e (b) resfriamento radial.	58
Figura 5.13: Curvas tensão-deformação obtidas para amostras preparadas por resfriamento unidirecional com LN2.	59
Figura 5.14: Curva de tensão-deformação para as amostras obtidas por resfriamento unidirecional com freezer.	60
Figura 5.15: Curva de tensão-deformação para as amostras obtidas por resfriamento radial.	60
Figura 5.16: Curva de tensão-deformação para as amostras obtidas por resfriamento bidirecional.	61
Figura 5.17: Valores do Módulo de Young para as amostras sintetizadas.	62
Figura 5.18: Valores do Limite de escoamento para as amostras sintetizadas.	63
Figura 5.19: Valores do Tenacidade a 30% de deformação para as amostras sintetizadas.	63
Figura 5.20: Valores de tenacidade até o limite de escoamento calculados para amostras obtidas por congelamento unidirecional com LN2.....	64
Figura 5.21: Imagens de MEV de MWCNTs dispersos em matriz de PVA. Os compósitos exibidos em (a) e (b) possuem teores de MWCNTs de 2 e 8 %p/p, respectivamente	67
Figura 5.22: Diagramas de Nyquist obtidos para scaffolds de PVA puro obtidos a partir de diferentes rotas de congelamento.	67
Figura 5.23: Circuito equivalente simulado para as amostras testadas.	70
Figura 5.24: Valores de resistividade para as amostras de PVA puro testadas..	72
Figura 5.25: Módulo de impedância em função da frequência para amostras de PVA puro preparadas a partir de diferentes rotas de congelamento.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Comparação do Módulo de Young com o de outras pesquisas	69
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM - Microscopia de Força Atômica.

CM - UFMG - Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais.

CNTs - Sigla em inglês para Nanotubos de Carbono.

CTNano - Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno.

CVD - Deposição Química de Vapor.

DEMET - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

LN2 - Sigla em inglês para Nitrogênio Líquido.

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão.

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura.

Micro-CT - Microtomografia de Raios X.

MWCNTs - Sigla em inglês para Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas.

PVA - Álcool polivinílico.

SWCNTs - Nanotubos de Carbono de Parede Única.

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 NANOTUBOS DE CARBONO.....	16
3.1.1 ESTRUTURA.....	16
3.1.2 SÍNTESE.....	18
3.1.3 PROPRIEDADES GERAIS DOS CNTs	21
3.1.4 TRATAMENTO DOS CNTs	22
3.2 ÁLCOOL POLIVINÍLICO – PVA.....	25
3.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	26
3.3.1 PROPRIEDADES GERAIS DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONTENDO CNT	27
3.3.2 PARÂMETROS QUE AFETAM AS PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS.....	29
3.3.3 PROCESSAMENTO DE NANOCOMPÓSITOS	30
3.4 FREEZE-CASTING E ICE TEMPLATING	32
3.4.1 APRESENTAÇÃO DO PROCESSO	32
3.4.2 APLICAÇÕES.....	37
3.4.3 RELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES E ESTRUTURA DOS MATERIAS FABRICADOS POR ICE-TEMPLATING	38
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
4.1 ETAPAS DO DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	40
4.2 MATÉRIAS-PRIMAS.....	40

4.3 NANOCOMPÓSITOS.....	42
4.3.1 SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS PVA/MWCNTS.....	42
4.3.2 CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA	47
5.1.1 ANÁLISE VISUAL	47
5.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	49
5.1.3 AVALIAÇÃO DA POROSIDADE	54
5.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS	55
5.2.1 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	55
5.2.2 COMPARAÇÃO COM OUTRAS PESQUISAS	67
5.3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS	69
6. CONCLUSÕES	74
7. TRABALHOS FUTUROS	76
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1. INTRODUÇÃO

Polímeros com estruturas macroporosas ordenadas tridimensionais são de interesse em muitas aplicações como em processos de separação^[1,2], isolamento acústico e térmico^[3], tratamento de água^[4,5], administração de medicamentos^[6,7], supercapacitores^[8,9], fotônica^[10] e engenharia de tecidos^[11,12]. Segundo a IUPAC^[13], uma estrutura é considerada macroporosa quando seu tamanho de poros está acima de 50 nm e várias técnicas têm sido utilizadas para a preparação de polímeros macroporosos, como por exemplo, separação de fases^[14,15,16]. No entanto, essas técnicas podem ser caras, demoradas e prejudiciais ao meio ambiente, uma vez que produtos químicos tóxicos são comumente empregados. Como consequência, a modelagem em gelo ou *ice-templating* é uma estratégia promissora para preparar amostras poliméricas rígidas com redes de poros ordenadas.

A técnica de *ice-templating* é baseada na solidificação de uma suspensão aquosa contendo o material de interesse pela aplicação de um gradiente térmico^[18]. Esse gradiente térmico é a força motriz para a nucleação e crescimento de cristais de gelo, o que pode ocorrer de maneira ordenada e alinhada. É bem estabelecido que o tamanho dos cristais obtidos está relacionado à taxa de congelamento imposta à suspensão inicial; quanto mais rápido o congelamento, menores os cristais de gelo formados. Esse comportamento está relacionado ao fato que o processo de nucleação é favorecido sobre o crescimento quando elevadas taxas de congelamento são empregadas, o que resulta em pequenos cristais. Por outro lado, um congelamento mais lento favorece o crescimento de cristais de gelo^[19]. Após a etapa de solidificação, os cristais de gelo são removidos por um processo de liofilização. A estrutura de poros da amostra obtida é uma réplica direta da estrutura de gelo^[20]. Como resultado, a rede de poros do material preparado pode ser adaptada controlando condições de solidificação da suspensão inicial, tais como a taxa e a direção do congelamento. Além disso, poros com diferentes morfologias também podem ser preparados alterando o solvente presente na suspensão inicial^[21].

O álcool polivinílico (PVA) é um polímero versátil e não tóxico usado na engenharia de tecidos^[22,23], adsorção de poluentes^[24,25], fabricação de supercapacitores^[26,27] e nas indústrias têxtil e alimentícia^[28]. A preparação de estruturas

macroporosas à base de PVA também tem sido bastante investigada nos últimos anos devido à sua importância tecnológica em várias aplicações^[29–31]. Neste estudo, foram preparados nanocompósitos macroporosos de PVA / nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) por *ice-templating*. A incorporação de nanotubos de carbono (CNTs) em matrizes poliméricas é uma estratégia promissora para aumentar sua estabilidade mecânica e capacidade de condução elétrica^[32–34]. Foi variada a concentração de MWCNTs nesses materiais, além das condições de solidificação impostas à suspensão inicial (taxa de congelamento e orientação do gradiente térmico). A estrutura dos poros dos materiais preparados foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e picnometria de gás hélio. Os comportamentos mecânicos e elétricos dessas amostras também foram avaliados em temperatura ambiente. Vale ressaltar que o PVA foi utilizado apenas como material modelo e outros sistemas poliméricos destinados a diversas aplicações também podem ser preparados pela via aqui descrita, o que demonstra a importância e versatilidade desse processo.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo principal a síntese e caracterização de compósitos PVA/MWCNTs pelo método *ice-templating*. É avaliada a influência dos parâmetros de síntese sobre as propriedades estruturais, mecânicas e elétricas dos materiais obtidos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar compósitos PVA/MWCNTs utilizando o método *ice-templating* e variar parâmetros de síntese como a relação entre os teores de PVA e MWCNTs, taxa e direção de congelamento.
- Caracterizar estruturalmente os compósitos obtidos por meio de técnicas de microscopia eletrônica e picnometria de gás hélio.
- Avaliar as propriedades mecânicas e elétricas dos materiais obtidos através de ensaios de compressão uniaxial em temperatura ambiente e espectroscopia de impedância eletroquímica.
- Estabelecer uma correlação entre as condições de processamento e os parâmetros variados com as propriedades finais dos compósitos obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NANOTUBOS DE CARBONO

É fato que a nanotecnologia se tornou parte fundamental no desenvolvimento da ciência e tecnologia, sendo os CNTs considerados um dos pilares desta nova era. Devido à combinação de importantes propriedades eletrônicas, térmicas e mecânicas, o interesse da comunidade científica na aplicação dos CNTs em dispositivos eletrônicos, de armazenamento de gases e energia cresceu rapidamente^[35].

3.1.1 ESTRUTURA

Estruturalmente, os CNTs podem ser visualizados como folhas de grafeno enroladas na forma de cilindros de diâmetros nanométricos. As propriedades dos CNTs estão intimamente relacionadas à natureza das ligações entre os átomos de carbono. O mecanismo de ligação em um sistema de CNTs é semelhante ao do grafite. O carbono possui número atômico 6 e estrutura eletrônica dada por $1s^2 2s^2 2p^2$. Quando os átomos de carbono se combinam para formar grafite, ocorre uma hibridização sp^2 , processo no qual um orbital s e dois orbitais p se combinam para formar três orbitais híbridos sp^2 , distanciados por 120° . Esta ligação no plano é referida como uma ligação σ e contribui para a elevada rigidez e resistência dos CNTs. O orbital p remanescente é perpendicular ao plano das ligações σ e estão representadas na Figura 3.1^[36].

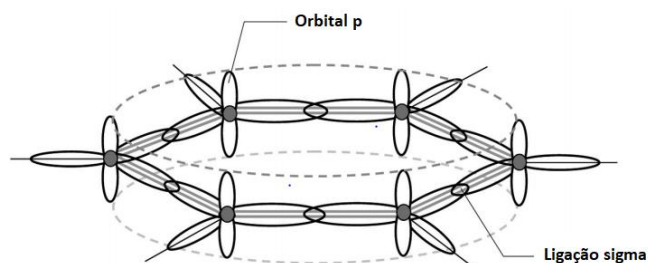


Figura 3.1: Hibridização e ligações presentes em um CNT.

Figura adaptada de Rafiei^[36].

Cada átomo de carbono em um CNT com hibridização sp^2 é conectado a três outros átomos de carbono vizinhos. Os CNTs são classificados com base nas folhas de grafeno concêntricas que eles contêm. Nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs – *single-wall carbon nanotubes*) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs – *multi-wall carbon nanotubes*) são apresentados na Figura 3.2. Os SWCNTs são nanotubos constituídos de um único cilindro, enquanto os MWCNTs são formados por um arranjo concêntrico de múltiplos cilindros separados por uma distância manométrica^[37]. Todas as camadas do MWCNTs são mantidas juntas apenas por interações de van der Waals, sendo que a força dessa interação é muito menor que a observada para as ligações C–C presentes no plano da folha de grafeno^[37].

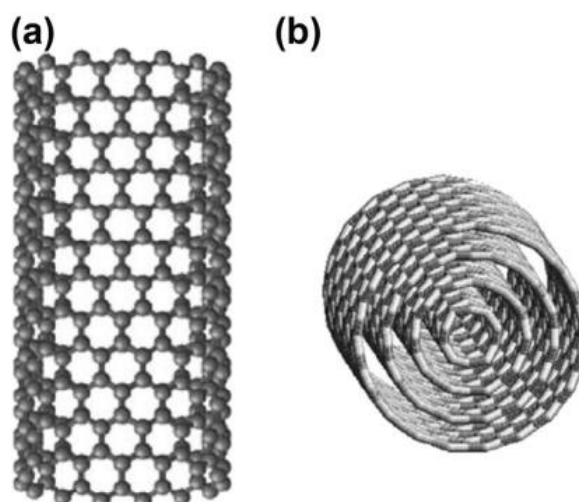


Figura 3.2: CNT de paredes simples (a) (SWCNTs) e múltiplas (b) (MWCNTs)^[38].

As propriedades mecânicas apresentadas pelos CNTs estão associadas às fortes ligações carbono-carbono. Por outro lado, sua elevada capacidade de transporte de elétrons é resultado dos elétrons π deslocalizados observados ao longo de suas paredes^[38]. No entanto, vale ressaltar que as propriedades dos nanotubos de carbono são altamente dependentes de fatores como cristalinidade, pureza, número de paredes e densidade de defeitos^[36].

Outra maneira de caracterizar a estrutura dos nanotubos é analisar a forma na qual a folha de grafeno é enrolada para formar o CNTs. O arranjo hexagonal dos átomos que compõem os nanotubos de carbono pode ser descrito em termos de sua quiralidade,

utilizando o vetor quiral (C_h) (Equação (1)), onde a_1 e a_2 são vetores unitários e m e n são números inteiros^[39].

$$\vec{C}_h = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 \quad (1)$$

O ângulo quiral determina a torção no nanotubo. Segundo esses critérios, os CNTs podem ser classificados em três categorias principais: quiral, *armchair* e *zigzag*. Essas categorias e o ângulo quiral θ são ilustradas na Figura 3.3. Um nanotubo quiral em geral apresenta m e n diferentes de zero e o ângulo quiral entre 0 e 30° . Um nanotubo *zigzag* possui m e n diferentes, sendo $n = 0$ e o ângulo quiral $\theta = 0^\circ$. O nanotubo *armchair* apresenta m e n iguais e diferentes de zero e ângulo quiral $\theta = 30^\circ$ ^[40,41]. A quiralidade dos CNTs pode ter um impacto significativo em suas propriedades. Por exemplo, CNT dos tipos quiral e *zigzag* exibem propriedades elétricas semelhantes às de semicondutores, enquanto os CNTs do tipo *armchair* são bons condutores elétricos^[40].

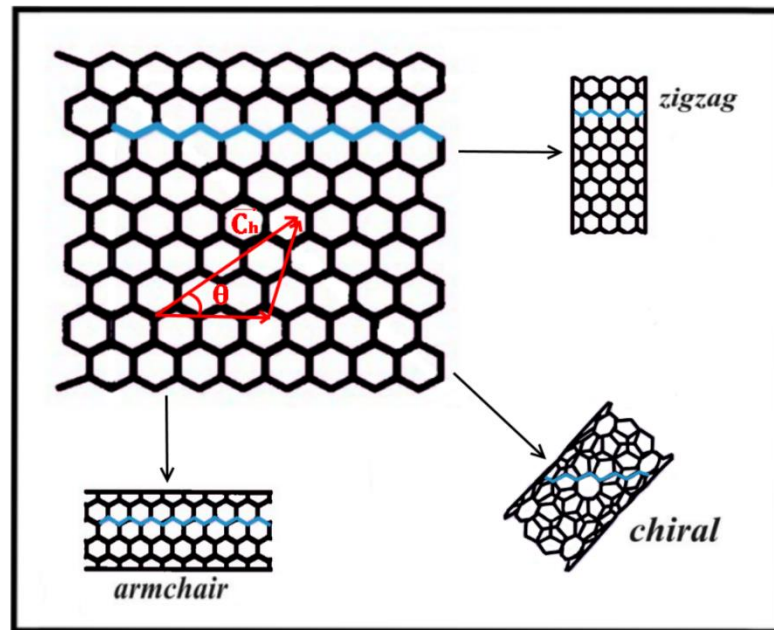


Figura 3.3: CNTs dos tipos quiral, zigzag e armchair.

Adaptado de Chowdhury *et al.*^[42].

3.1.2 SÍNTESE

Diferentes técnicas de síntese são empregadas na preparação de CNTs. Podem ser descritos três métodos bastante utilizados: descarga de arco, ablação por laser e deposição

química de vapor (CVD)^[37]. A técnica de descarga de arco, representada na Figura 3.4, geralmente envolve o uso de dois eletrodos de grafite de alta pureza (ânodo e cátodo), que são vaporizados pela passagem de uma corrente contínua ($\sim 100 \text{ A}$) em atmosfera inerte. Após a descarga do arco por um período de tempo, uma haste de carbono é acumulada no cátodo. Esta metodologia produz principalmente MWCNTs, mas também pode produzir SWCNTs com a adição de metais catalisadores como ferro, cobalto, níquel, ítrio e molibdênio. A fração e a qualidade dos nanotubos produzidos dependem de parâmetros como pressão, gás utilizado e temperatura de processamento, dentre outros^[43].

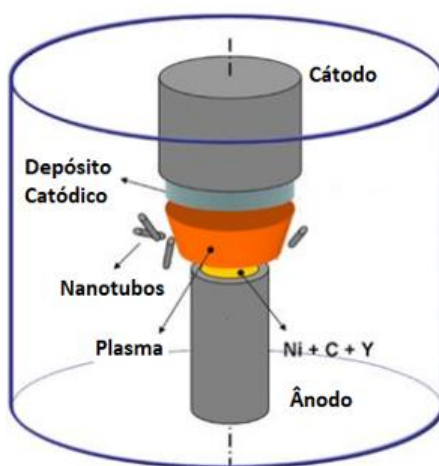


Figura 3.4: Desenho esquemático da técnica de descarga de arco.

Adaptado de Kundrapu *et al* ^[44].

Smalley desenvolveu em 1996 o método de ablação a laser para produção em larga escala de SWCNTs^[45]. Nesse método um feixe de laser com comprimento de onda igual a 532 nm é incidido sobre um alvo de grafite mantido em elevadas temperaturas ($\sim 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$). O laser varre a superfície do alvo, vaporizando o grafite que é em seguida carregado por um fluxo de gás inerte e depositado sobre um coletor de cobre refrigerado com água, posicionado fora do forno (Figura 3.5). Essa técnica favorece o crescimento de SWCNTs, enquanto MWCNTs são gerados apenas sob condições especiais. Métodos baseados na descarga de arco e ablação a laser possuem elevado rendimento, mas envolvem considerável consumo de energia para vaporização do grafite^[46].

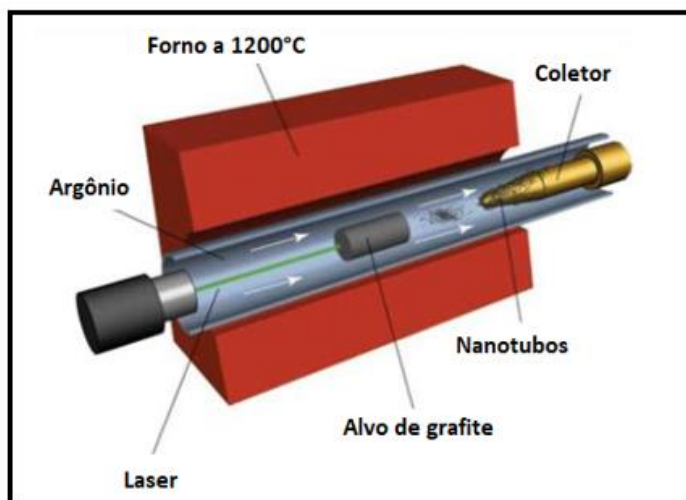


Figura 3.5: Esquema da técnica de ablação a laser utilizada na produção de SWCNTs.

Adaptado de Druzhinina^[46].

A técnica de deposição química de vapor (CVD) consiste no uso de precursores de carbono em fase gasosa em temperaturas relativamente baixas (500-1000 °C). Esta técnica é representada pela Figura 3.6. O mecanismo de crescimento dos CNTs envolve a dissociação de moléculas de hidrocarbonetos catalisadas por metais de transição. As características dos materiais produzidos são função das condições de trabalho como temperatura e pressão de operação, tipo, volume e concentração de hidrocarbonetos, natureza, tamanho de partícula e pré-tratamento do catalisador metálico. A técnica de CVD tem sido empregada com sucesso na produção de várias formas estruturais de carbono como filamentos e particulados de carbono amorfo, camadas de grafite, SWCNTs e MWCNTs. Além disso, essa técnica permite o crescimento seletivo dos CNTs em uma variedade de formas^[47].

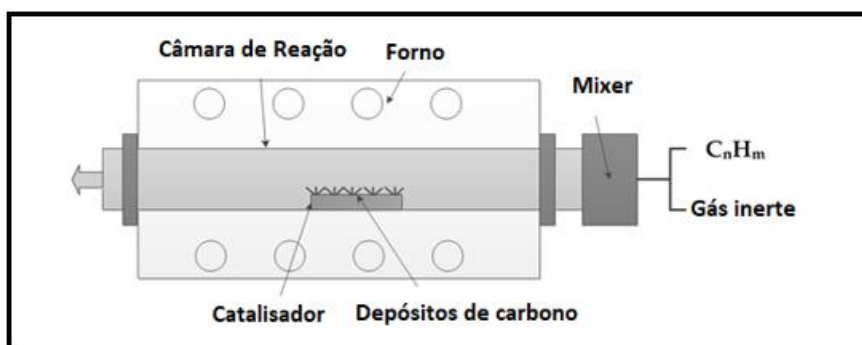


Figura 3.6: Desenho esquemático da técnica de CVD. Adaptado de Gore *et al* ^[48].

3.1.3 PROPRIEDADES GERAIS DOS CNTs

É sabido que o módulo de elasticidade de um material está intimamente relacionado à ligação química de seus átomos constituintes. A ligação carbono-carbono sp^2 observada em CNTs é considerada uma das mais fortes da natureza. Portanto, é de se esperar que esses materiais apresentem elevadas estabilidades mecânicas e rigidez^[49]. É relatado que os CNTs são muito fortes na direção axial, exibindo módulos de Young na faixa de 270–950 GPa e resistência à tração entre 11 e 63 GPa^[50]. Os nanotubos podem ainda ser flexionados e contorcidos repetidamente, apresentando deformações reversíveis até ângulos próximos a 110° ^[51].

As propriedades elétricas dos nanotubos são, em grande parte, consequência de sua configuração unidimensional e estrutura eletrônica peculiar. Como já discutido, os CNTs podem ser condutores ou semicondutores dependendo de sua quiralidade^[52]. Nos condutores unidimensionais, os elétrons se movem em apenas uma direção e, sob tais condições, seu espalhamento é reduzido. Por essa razão, a resistência elétrica dos CNTs é usualmente baixa^[52,53]. Além disso, como a resistividade do nanotubo é constante, os CNTs são ideais para aplicações onde elevadas correntes elétricas estão presentes, podendo conduzir densidades de corrente elétrica de até 10^9 A.cm^{-2} ^[46]. Estudos apontam que a condutividade elétrica dos SWCNTs pode atingir valores da ordem de 10^6 S.m^{-1} , enquanto que os MWCNTs apresentam condutividade de até $2 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$ ^[54].

A condutividade térmica é um fator importante na dissipação de calor. Em sólidos, o calor pode ser transportado por fônons. Da mesma forma, em CNTs o calor específico e a condutividade térmica são influenciadas pela movimentação de fônons^[55]. Estudos teóricos apontaram que a condutividade térmica de SWCNTs individuais pode atingir até 6000 W.mK^{-1} na direção axial. Porém, essa condutividade é muito baixa na direção radial^[55,56]. Valores de até 3000 W.mK^{-1} foram obtidos experimentalmente para MWCNTs^[57]. Além disso, os CNTs são estáveis em temperaturas de até 2800°C sob vácuo^[57].

3.1.4 TRATAMENTO DOS CNTs

Um dos problemas associados à síntese de CNTs é a etapa de purificação. Após a síntese, os CNTs contêm várias impurezas como partículas de catalisadores, grafite e carbono amorfo. Tais impurezas são indesejadas na aplicação dos CNTs. Além disso, apesar da necessidade de obter nanotubos com a maior uniformidade de tamanhos possível, a realidade é que os CNTs obtidos apresentam uma distribuição de diâmetros e comprimentos. Alguns dos tratamentos utilizados antes da aplicação dos CNTs são a purificação, oxidação e funcionalização^[58].

- PURIFICAÇÃO E OXIDAÇÃO

Os tratamentos oxidativos são eficazes na remoção de impurezas de carbono. Uma das características da oxidação é que não são apenas as impurezas que são oxidadas, mas também o próprio nanotubo. No entanto, os danos sofridos pelos CNTs são geralmente inferiores àqueles provocados nas impurezas, uma vez que elas possuem mais defeitos e são mais reativas^[58]. Um dos primeiros métodos utilizados na oxidação de CNTs consistia em aquecer o material ao ar em temperaturas acima de 700 °C. Como resultado, foram obtidos nanotubos abertos e sem suas extremidades, indicando que as extremidades dos CNTs são mais reativas que suas paredes^[59]. Nanotubos de carbono podem ter suas extremidades abertas com a utilização de ácidos e/ou aquecimento para a introdução de nanopartículas de óxidos metálicos objetivando aplicações na área de adsorção de contaminantes ^[60]. Gases específicos também podem ser empregados no lugar de ar atmosférico para purificação de CNTs. Exemplos de gases utilizados incluem CO₂, N₂O, NO₂, O₃ e ClO₂ ^[59]. Os resultados mostram que o carbono amorfo é mais suscetível à oxidação por gases do que os CNTs. A purificação e a oxidação podem também ser conduzidas em soluções de ácidos fortes. Os métodos mais comuns incluem o uso de ácidos como o nítrico (HNO₃), sulfúrico (H₂SO₄), clorídrico (HCl) ou mesmo misturas de ácidos^[61]. A Figura 3.7 apresenta CNT antes e após etapa de purificação^[61].

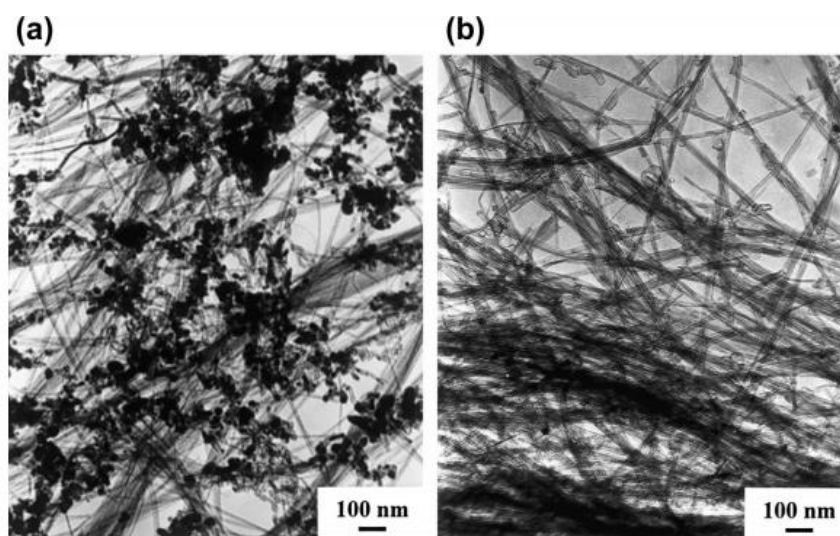


Figura 3.7: Nanotubos de carbono (a) antes e (b) após etapa de purificação^[61].

O processo de oxidação gera vários grupos funcionais como grupos carboxílicos (-COOH), hidroxilas (-OH) e carbonilas (-CO) nos CNTs. Além disso, defeitos estruturais também podem ser induzidos nos CNTs. O grau de oxidação depende da natureza do agente oxidante e das condições de reação (temperatura, tempo de duração, etc.)^[62]. A oxidação de SWCNTs inicialmente ocorre na extremidade do tubo e se move ao longo do comprimento. No caso de MWCNTs, a oxidação começa nas extremidades e gradualmente se move da camada mais externa do nanotubo para seu interior, resultando na sucessiva remoção de cilindros de grafeno e em um nanotubo de menor diâmetro. O grau de oxidação dos CNTs pode ser avaliado por meio de várias técnicas analíticas, valendo citar a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopia nas regiões do ultravioleta-visível (UV-Vis) e difratometria de raios X (DRX)^[58,62].

O processo de purificação e oxidação de nanotubos pode melhorar as interações entre CNTs, solventes e matrizes poliméricas. No entanto, para melhorar o controle da ligação química entre CNTs e outros sistemas, é necessário também uma etapa de funcionalização^[63].

- FUNCIONALIZAÇÃO

Devido à ação de interações de Van der Waals entre as superfícies dos CNTs, ocorre a formação de agregados quimicamente inertes que dificultam suas aplicações práticas. Para serem utilizados como unidades de construção em nanodispositivos, é essencial desenvolver métodos para controlar as propriedades químicas e físicas destes materiais. Assim, para alcançar as propriedades ótimas do material, tais como resistência mecânica e condutividade, sua dispersão deve ser maximizada^[63]. Em geral, a funcionalização dos nanotubos é dividida em não-covalente e covalente. A funcionalização não-covalente é baseada na interação intermolecular entre nanotubos e moléculas, enquanto a modificação covalente é baseada na quebra e criação de novas ligações covalentes^[64].

- Funcionalização Covalente

A funcionalização covalente de CNTs é baseada na reação de grupos formados durante o processo de purificação e oxidação^[65]. Por exemplo, os grupos carboxílicos formados nesse processo são localizados principalmente nas extremidades do nanotubo e podem ser acoplados a diferentes grupos químicos. A funcionalização da parede lateral é baseada na fixação covalente de grupos funcionais e está associada à mudança da hibridização sp^2 para sp^3 e à perda simultânea de conjugação. Este tipo de funcionalização geralmente requer reagentes de elevada reatividade, sendo possível obter um elevado grau de funcionalização química^[65,66].

- Funcionalização Não-Covalente

A funcionalização não-covalente se baseia na capacidade dos elétrons π do sistema da parede lateral do nanotubo de interagir com moléculas via interações π - π ^[64]. Outras abordagens incluem adsorção via interações de Van der Waals entre o adsorvato e os nanotubos. A vantagem desta técnica advém da preservação das propriedades dos CNTs, enquanto sua principal desvantagem se refere às interações mais fracas entre as moléculas acopladas e os nanotubos^[65].

3.2 ÁLCOOL POLIVINÍLICO – PVA

O PVA é um polímero semicristalino sintético que, de maneira diferente da maioria dos polímeros comerciais, não é obtido por meio da polimerização do monômero correspondente. Esse material é obtido através da polimerização do acetato de vinila, seguido por processo de hidrólise para remoção de grupos acetato. O grau de hidrólise determina o número de grupos de acetato no material, sendo os principais tipos de PVA produzidos classificados como parcialmente hidrolisado (87 – 89 % de grau de hidrólise) e completamente hidrolisado (97,5 – 99,5% de grau de hidrólise). As características físicas do PVA podem variar dependendo do seu grau de polimerização e hidrólise, além da distribuição de grupos hidroxila^[67,68].

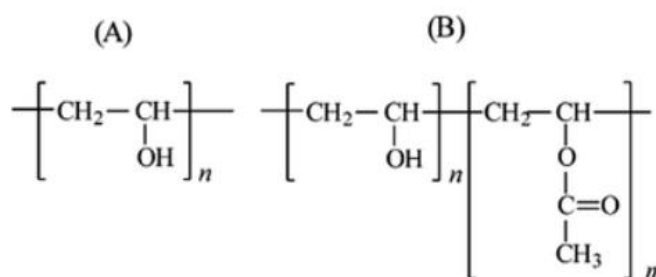


Figura 3.8: Estruturas química de (a) PVA totalmente hidrolisado e (b) PVA parcialmente hidrolisado. ^[69]

O PVA é um polímero solúvel em água, com estrutura química relativamente simples. Exibe certa cristalinidade, visto que grupos OH são pequenos o suficiente para se ajustar na rede sem perturbá-la. Como muitos outros polímeros hidrofílicos, é utilizado na fabricação de adesivos, hidrogéis e membranas, dentre outros^[69]. Além disso, o PVA exibe considerável potencial para produção de filmes e fibras resistentes à fluência^[67]. Possui temperatura de fusão em torno de 230 °C quando completamente hidrolisado e 80-190 °C quando parcialmente hidrolisado. Porém, o PVA se decompõe rapidamente em temperaturas acima de 200 °C, o que significa que a temperatura de fusão excede a de degradação para elevados graus de hidrólise.

Em materiais poliméricos, uma elevada resistência mecânica e rigidez podem ser geralmente obtidas pela orientação de cadeias poliméricas, originando estruturas unidirecionais como filmes e fibras. Para polímeros como o polietileno (PE), a orientação é relativamente fácil, pois apenas forças de Van der Waals estão presentes. No caso do PVA, as fortes ligações de hidrogênio intermoleculares precisam ser rompidas e reestabelecidas durante o processo, o que dificulta a orientação de suas macromoléculas^[67].

3.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Polímeros são conhecidos pelo homem há muito tempo. No entanto, os primeiros polímeros sintéticos foram derivados de polímeros naturais, tais como a celulose no século XIX. Embora a química do polímero não tenha sido entendida naquele momento, a baquelite já era disponível comercialmente no início dos anos 1900. Naquela época, acreditava-se ainda que os polímeros fossem agregados de pequenas moléculas, unidas por misteriosas forças secundárias^[70]. Os primeiros avanços significativos na ciência de polímeros foram relatados pelo químico alemão Hermann Staudinger, quando publicou sua teoria sobre hipóteses macromoleculares em 1933. Ele atribuiu as propriedades dos polímeros a forças intermoleculares entre moléculas de grande massa molecular^[71]. Na década seguinte, o extenso trabalho dos cientistas Wallace Carothers, Karl Ziegler e Paul Flory formou a base para a ciência e engenharia de polímeros^[70]. Desde então, as aplicações dos polímeros aumentaram em quase todos os segmentos industriais. Nos anos 50, a indústria de polímeros observou grande mudança em direção a novos materiais com propriedades aprimoradas^[71].

Com o avanço da tecnologia de polímeros, os esforços foram direcionados para a melhoria das propriedades através da mistura de plásticos disponíveis. No entanto, com o passar do tempo, uma elevada rigidez e maior resistência mecânica se tornaram necessárias para aplicações de engenharia, tal que a mistura de polímeros já não era suficiente para fornecer essas propriedades finais. Esses requisitos eram geralmente preenchidos pelo processamento de materiais poliméricos a partir da criação de estruturas unidirecionais com cadeias alinhadas e da formação de materiais compósitos com fibras em elevadas proporções^[70].

Após certo tempo, a demanda por plásticos funcionais foi observada e o foco mudou para nanocompósitos, uma vez que esses materiais apresentam propriedades peculiares. Desde a descoberta dos CNTs, eles são considerados uma das melhores opções para fabricação de compósitos poliméricos. CNTs podem conferir ampla gama de propriedades funcionais para os compósitos. Vale ressaltar que o processamento de compósitos poliméricos preenchidos com nanotubos em grande escala ainda é um desafio, visto que a reprodutibilidade dos resultados e a efetividade dos métodos de dispersão ainda são um grande desafio a ser superado^[72,73].

3.3.1 PROPRIEDADES GERAIS DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONTENDO CNTs

CNTs são considerados ideais para adição em nanocompósitos poliméricos. Podem ser usados para alteração das propriedades de condução/transporte de eletricidade ou com objetivo de reforço em matrizes poliméricas. Os materiais podem ser empregados em vários setores como na indústria esportiva, aeroespacial, eletrônica e biomédica, dentre outras^[74]. Polímeros são geralmente isolantes elétricos. No entanto, aplicações modernas tais como materiais dissipativos estáticos e tintas condutoras necessitam de certa capacidade de condução eletrônica. Partículas condutoras presentes nestes polímeros são uma boa forma de diminuir a resistividade geral dos materiais em várias ordens de grandeza^[74]. No entanto, a fim de atingir este objetivo, é necessária a formação de uma rede tridimensional condutora em toda a matriz. Neste contexto, a transição de um comportamento isolante para um comportamento condutor é denominado percolação e a concentração das partículas na matriz no qual este comportamento é observado é denominado limiar de percolação^[76,77].

A teoria da percolação pode ser descrita de maneira simplificada: quando as partículas na matriz estão presentes em fração inferior ao limiar de percolação, estas partículas são consideradas como aglomerados individuais e a condutividade elétrica do compósito é similar à observada para o polímero puro. No entanto, quando a concentração de partículas é superior ao limiar de percolação, uma rede 3D é formada e a condutividade é radicalmente aumentada^[75]. O limiar de percolação é afetado por muitos fatores, como os tipos de polímero e CNTs utilizados, cristalinidade e viscosidade do polímero, método

de dispersão e de tratamento, dentre outros. O limiar de percolação é um dos tópicos mais estudados em nanocompósitos preenchidos com CNTs. Um limiar de percolação entre 0,05 e 10% em peso para CNTs foram relatados por vários pesquisadores^[76,77]. Esta grande diferença de valores pode ser atribuída aos diferentes tipos de CNTs e aos métodos de processamento empregados pelos pesquisadores. Por exemplo, se os nanotubos não estiverem bem dispersos, a rede condutora só será obtida quando altas concentrações dessa adição são empregadas, o que resulta em um maior limiar de percolação.

Além das propriedades elétricas, os nanotubos também mostram potencial aplicação como carga de reforço. Os CNTs, se devidamente dispersos, são capazes de gerar grande fração de interfaces que são as principais responsáveis pelas propriedades únicas dos nanocompósitos. A relação interface/volume é substancialmente maior em comparação com compósitos convencionais, o que permite reduzir a fração volumétrica da fase reforçada, sem degradar as outras propriedades dos polímeros^[78]. Os CNTs têm proeminente resistência à tração, que é atribuído à sua estrutura composta por ligações covalentes carbono-carbono. Este vínculo é um dos mais fortes na natureza e condiciona os CNTs como candidatos adequados para reforçar matrizes poliméricas. Na última década, grande parte da pesquisa tem se concentrado em melhorar as propriedades mecânicas de polímeros mediante adição de nanotubos^[78]. Porém, existe grande divergência entre os valores teóricos e experimentais encontrados, especialmente em nanocompósitos termoplásticos^[79]. As principais razões para esta divergência nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos são^[79]:

- A preparação de uma dispersão perfeita de nanotubos é difícil, visto que alguma fração de aglomeração eventualmente ocorre devido à ação das forças de Van der Waals.
- Há um aumento não controlado da densidade de defeitos durante a etapa de funcionalização dos CNTs.

A ligação interfacial entre nanotubos e cadeias poliméricas é um fator crítico. Uma fraca ligação interfacial faz com que as cadeias poliméricas se movam sob ação de uma força externa, levando a uma diminuição da capacidade de carga^[78]. Todavia, os

nanotubos são capazes de aumentar a tenacidade à fratura de polímeros. É bem estabelecido que compósitos se fraturam devido à formação e propagação de microfissuras durante a aplicação de cargas. No caso de nanocompósitos preenchidos com CNTs, quando uma trinca atinge um nanotubo, esta tem dificuldade em se propagar através do material devido à presença das finas camadas de grafeno que contém ligações carbono-carbono. Assim, a trinca deve contornar o nanotubo, o que consome mais energia durante sua propagação^[79-81].

3.3.2 PARÂMETROS QUE AFETAM AS PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS

Os processos empregados na preparação de nanocompósitos são complexos e um conhecimento aprofundado é necessário para garantir a reprodutibilidade dos resultados e a previsão correta das propriedades finais. Os seguintes parâmetros são conhecidos por afetar as propriedades de nanocompósitos poliméricos preenchidos com CNTs ^[82]:

- Método de preparação dos CNTs.
- Processo de funcionalização dos CNTs.
- Método de dispersão dos CNTs.
- Matriz polimérica utilizada.
- Método de processamento do nanocompósito.
- Morfologia dos CNTs.
- Ligações interfaciais entre a matriz polimérica e os CNTs.

Embora a lista seja extensa e as opções de processamento sejam muitas, a escolha dos parâmetros experimentais geralmente depende da disponibilidade de recursos e do cronograma de desenvolvimento. Considerando todos os parâmetros, podemos simplificar que o objetivo principal do processo consiste em obter CNTs finamente dispersos com forte ligação interfacial com a matriz polimérica.

3.3.3 PROCESSAMENTO DE NANOCOMPÓSITOS

Embora grandes avanços tenham sido obtidos nos últimos anos para superar as dificuldades na fabricação de compósitos poliméricos, o processamento continua sendo fundamental para atingir as propriedades desejadas. O primeiro desafio é a obtenção de uma dispersão com uma distribuição apropriada de nanotubos em um composto. Sem uma dispersão adequada, os CNTs tendem a se aglomerar e a agir como defeitos que limitam o desempenho mecânico do material. Além disso, tais aglomerados também influenciam outras propriedades físicas dos compósitos.

Geralmente, os métodos mais utilizados no preparo de nanocompósitos poliméricos contendo CNTs são: processamento em solução (*solution processing*), processamento por fusão (*melt processing*) e processamento de polimerização *in situ* (*in situ processing*)^[74]. O processamento em solução é considerado uma das técnicas mais simples e eficazes para produção de compósitos contendo CNTs. Nessa técnica, os CNTs são geralmente dispersos em um solvente e, em seguida, misturados com uma solução de polímero dissolvido utilizando agitação magnética, mecânica ou em ultrassom. Subsequente à dispersão dos nanotubos, o composto é obtido via vaporização do solvente como ilustrado na Figura 3.9. Este método é considerado efetivo para a preparação de compósitos com CNTs homogeneamente distribuídos e é frequentemente empregado na preparação de filmes^[74]. No entanto, deve-se enfatizar que este método é baseado na eficiência da dispersão dos nanotubos no solvente empregado. A escolha do solvente é realizada com base na solubilidade do polímero. Além disso, CNTs não-funcionalizados não podem ser homogeneamente dispersos na maioria dos solventes. Novamente, fica clara a importância da etapa de funcionalização para auxiliar na dispersão e prevenir a aglomeração dos CNTs.

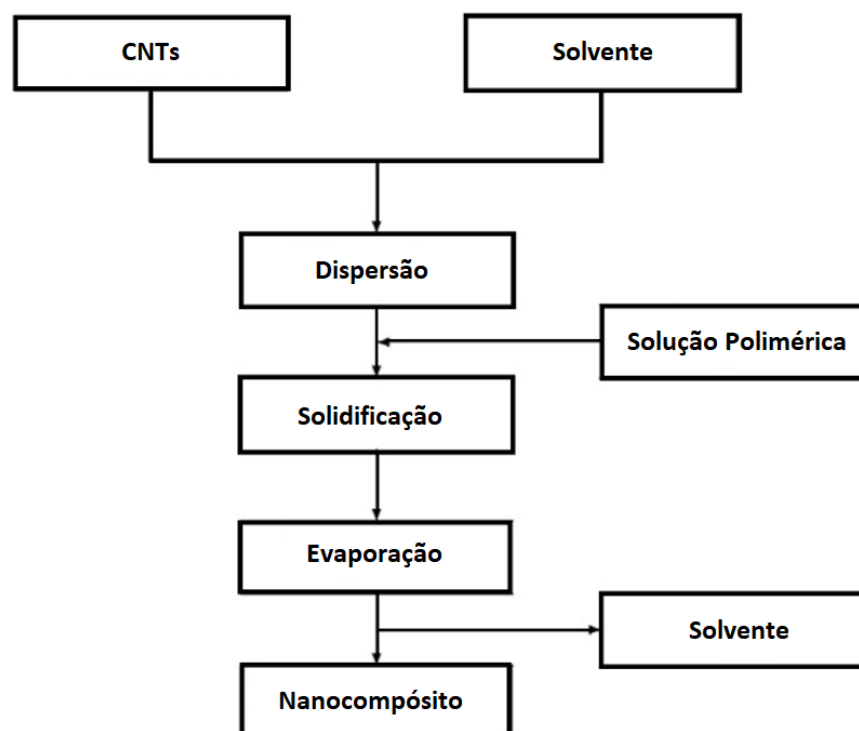


Figura 3.9: Fluxograma do processamento em solução.

O processamento por fusão é uma alternativa versátil aos polímeros insolúveis e é especialmente útil no caso de termoplásticos. Esta técnica se baseia no fato que polímeros termoplásticos normalmente se fundem quando aquecidos. O processamento geralmente envolve a fusão de grânulos (*pellets*) de polímero para formar um líquido viscoso^[83]. As amostras podem ser fabricadas em alto volume a partir de etapa de extrusão. Algumas vantagens dessa técnica são a sua rapidez e simplicidade, sem mencionar sua compatibilidade com técnicas industriais padrão^[84].

O processamento de polimerização *in situ* é considerado um método muito eficaz para melhorar a dispersão dos CNTs e sua interação com a matriz polimérica. Em geral, os nanotubos são primeiramente misturados com os monômeros, sendo o polímero obtido após a polimerização destes monômeros^[85]. No caso dos termoplásticos, a polimerização pode ser iniciada pela adição de um iniciador ou aumentando-se a temperatura do sistema. Esta técnica é particularmente importante para a preparação de polímeros insolúveis ou instáveis que não podem ser preparados pelos métodos anteriores.

3.4 FREEZE-CASTING E ICE TEMPLATING

3.4.1 APRESENTAÇÃO DO PROCESSO

O *freeze-casting* (moldagem por congelamento) é uma técnica de processamento que depende do uso de cristais de solvente como modelo para a obtenção de materiais porosos. Durante o congelamento do sistema ocorre a segregação de fases, ficando as partículas do material de partida aprisionadas entre os cristais de solvente.^[87] Em uma posterior etapa de sublimação, o solvente é eliminado, o que dá origem a poros de elevada orientação e conectividade (Figura 3.10). A água é muitas das vezes utilizada como solvente no processo *freeze-casting*, reforçando a sua simplicidade, baixo custo e caráter ambientalmente amigável. Nesses casos, o processo é também denominado *ice-templating*. Os primeiros relatos de uso de cristais de gelo como forma de modelar a estrutura de poros de materiais datam de 1954^[87]. Todavia, a técnica de *freeze-casting* vem despertando grande atenção^[88].

O *freeze-casting* é de fato uma técnica versátil para obtenção de materiais porosos. Uma das especificidades dos materiais congelados é que a porosidade orientada pode ser obtida utilizando a configuração de congelamento apropriada^[60]. Outra vantagem é que ela pode ser empregada para processar uma ampla variedade de materiais. O princípio é congelar uma solução, suspensão ou dispersão a fim de crescer cristais de solvente que são subsequentemente sublimados para dar origem à porosidade desejada^[87].

Uma das principais vantagens do *freeze-casting* é o controle que é conferido sobre a morfologia final dos poros. A estrutura porosa pode ser ajustada através de uma ampla variedade de parâmetros que vão desde a configuração de resfriamento utilizada (controle do gradiente de temperatura), até a composição da solução ou suspensão congelada (solvente empregado, tamanho das partículas, aditivos, etc)^[89]. A forma e a orientação dos poros podem ser reguladas controlando a nucleação e crescimento do solvente. Para obtenção de uma porosidade orientada, um gradiente de temperatura deve ser estabelecido dentro da amostra^[89].

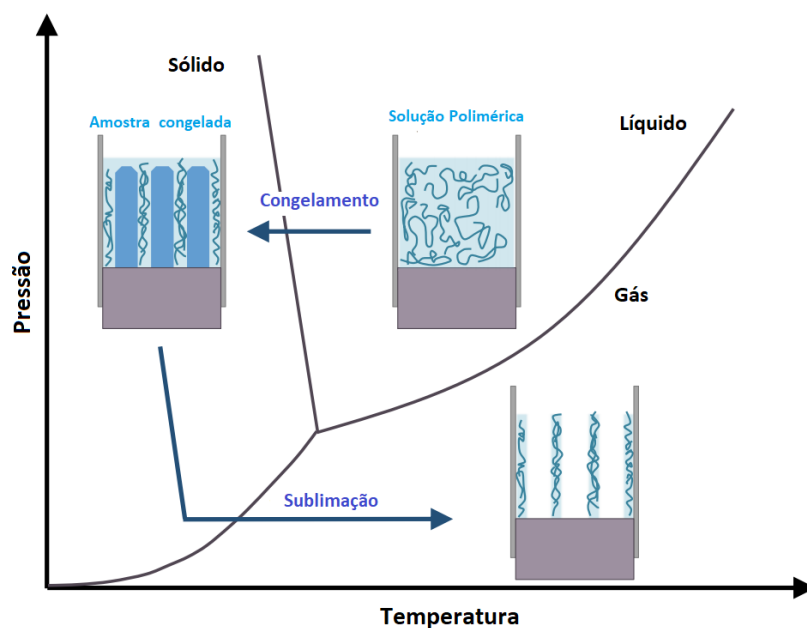


Figura 3.10: Transformações de fase no diagrama de fase da água observadas no processo *freeze-casting*. Figura adaptada de Deville^[89].

A Figura 3.11 exibe exemplo de aparato utilizado no processo *freeze-casting*. Nesse sistema um material condutor de calor (cobre) entra em contato com uma fonte fria nitrogênio líquido (LN2)^[90]. Existe ainda a possibilidade de utilização de uma resistência para permitir um controle mais preciso da temperatura do elemento condutor de calor temperatura. A solução ou suspensão desejada é posicionada em um molde e colocada em contato com o elemento condutor para estabelecer um gradiente de temperatura. Como resultado, os cristais de solvente são estimulados a nuclear na interface com o elemento frio e crescer ao longo do gradiente de temperatura. Embora essa configuração seja bastante utilizada, existem outros modelos de aparatos relatados na literatura^[91]. O gradiente de temperatura estabelecido possui influência direta sobre a velocidade da frente de congelamento, o que é essencial para o controle do tamanho dos poros^[90]. Além da influência do gradiente de temperatura, a velocidade da frente de congelamento é também dependente das propriedades térmicas do material solidificado, valendo citar a composição da suspensão inicial^[90]. A formulação correta da solução ou suspensão inicial é fundamental no controle da velocidade da frente de congelamento, podendo também influenciar as propriedades finais do material obtido.

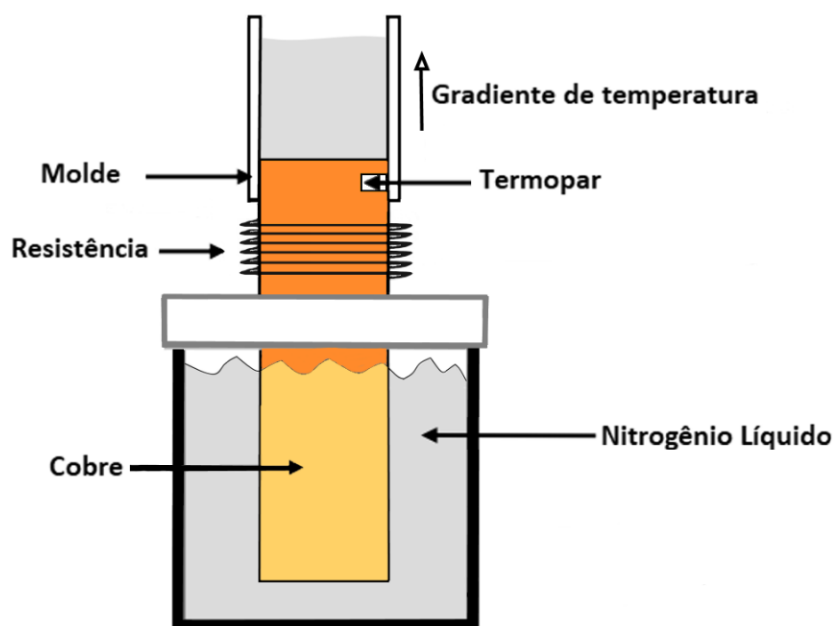


Figura 3.11: Aparato utilizado em um processo *freeze-casting*.

Como mencionado anteriormente, o *freeze-casting* pode ser usado em uma ampla variedade de compostos já que depende principalmente de interações físicas. Por exemplo, já foi usado para modelar soluções poliméricas^[93], materiais metálicos^[94] e é extensivamente usado para modelagem de cerâmicas porosas, incluindo sílica^[95] e alumina^[92]. Dependendo das interações entre as partículas, pode ser necessária a realização de etapa de sinterização após a sublimação dos cristais para densificar o material obtido e aumentar sua estabilidade mecânica. O uso de ligantes pode também ser uma forma de obter a integridade estrutural dos materiais sem a necessidade de sinterização^[96]. Porém, todos os componentes de tais suspensões complexas devem ser cuidadosamente selecionados a fim de assegurar o controle sobre a morfologia do poro desejado. O primeiro elemento a ser selecionado são os compostos nos quais o material final será baseado, por exemplo, o tipo de polímero ou cerâmica de partida. A composição química é relevante uma vez que pode afetar as interações partícula-solvente. A natureza química dos componentes congelados está, no entanto, longe de ser o único parâmetro. A Figura 3.12 ilustra a variedade de morfologias que podem ser obtidas para uma cerâmica, alterando parâmetros como o tipo de solvente utilizado, a carga de sólidos na suspensão e os aditivos empregados no processo.

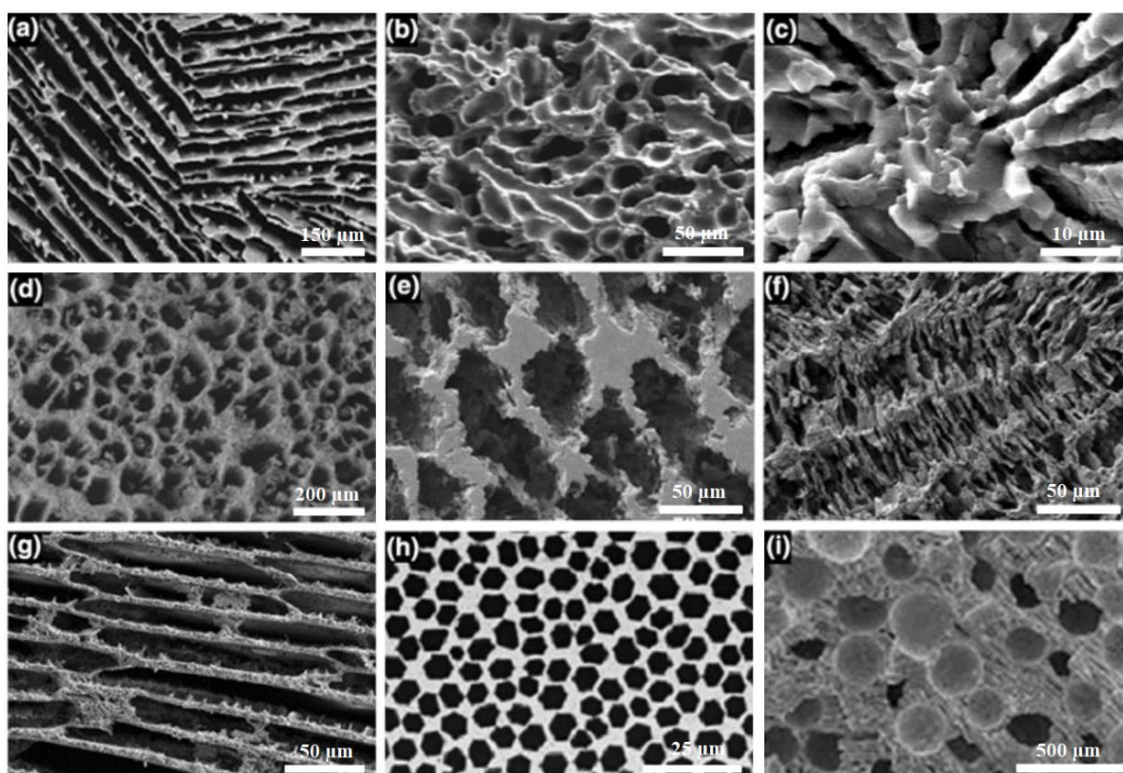


Figura 3.12: Diferentes estruturas de poros obtidos via alteração dos parâmetros da suspensão. (a) Hidroxiapatita em água; (b) Alumina em canfeno; (c) Alumina em naftaleno-cânfora; (d) PZT em tert-butanol; (e) Hidroxiapatita em 60% peso de dioxano; (f) Hidroxiapatita em 20% peso de glicerol; (g) Titânia em 9% peso de isopropanol; (h) YSZ com solução de acetato de zircônio; (i) Hidroxiapatita em água e com agente formador de poros. Adaptada de Porter^[97].

As propriedades das partículas utilizadas no processo também são críticas na morfologia do material final. No caso do processamento de materiais cerâmicos, a propriedades da suspensão coloidal são muito dependentes do tamanho, forma e densidade das partículas^[87]. Normalmente esses parâmetros são escolhidos para evitar fenômenos de sedimentação, embora estes possam ser empregados para criar gradientes dentro do material poroso final. Independentemente da natureza dos coloides, outro parâmetro crucial é a concentração (ou carga sólida) na suspensão inicial, que além de influenciar na densidade final (e propriedades mecânicas) do material, também é relevante para o próprio processo de congelamentos, uma vez que modifica a viscosidade e o ponto de congelamento da amostra líquida^[98].

A água é um dos solventes mais utilizados para dispersar polímeros e cerâmicas, sendo que o uso de dispersantes pode ser necessário para obtenção de suspensões estáveis.

A natureza do solvente usado é um dos parâmetros mais importante do processo *freeze-casting*, uma vez que influencia a nucleação e crescimento de cristais. No caso da água, uma das morfologias mais comumente observadas é composta por poros lamelares alinhados (Figura 3.13)^[89]. Isso pode estar associado à estrutura cristalográfica hexagonal do gelo e ao fato do seu crescimento ser favorecido ao longo do eixo *a* em comparação com o crescimento ao longo do eixo *c*^[89]. No entanto, dependendo da composição da suspensão inicial e das condições de congelamento, o mecanismo de crescimento dos cristais de gelo pode ser bastante complexo.

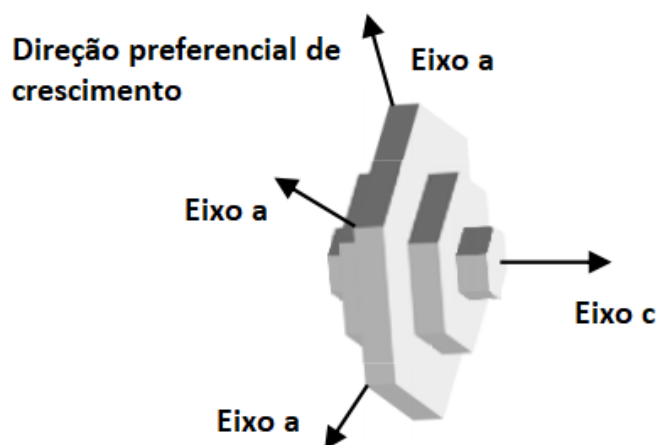


Figura 3.13: Direções de crescimento preferencial de um cristal de gelo.

Adaptada de Deville ^[89].

A presença de aditivos, tais como dispersantes ou ligantes, é capaz de modificar a nucleação e o crescimento dos cristais de gelo, apresentando também grande efeito sobre a estrutura de poros do material final^[100]. No entanto, é difícil prever a influência de tais modificações, uma vez que esses aditivos podem afetar muitos parâmetros simultaneamente (crescimento dos cristais, viscosidade, ponto de congelamento, etc). O tipo de solvente utilizado também possui efeito sobre a morfologia dos poros obtidos. O canfeno ($C_{10}H_{16}$), por exemplo, dá origem a materiais com poros dendríticos^[101].

O crescimento dos cristais de gelo pode, portanto, ser ajustado através de uma variedade de abordagens. Todavia, a nucleação do gelo e os estágios iniciais de crescimento também são essenciais para a morfologia final. O gelo sofre uma fase de crescimento não lamelar antes de atingir um regime de crescimento estável. Uma

transição de uma frente de gelo planar inicial, representada pelos eixos *a* na Figura 3.13, para uma morfologia de gelo lamelar resulta na desestabilização da interface sólido-líquido devido à maior concentração de solutos nesta região^[102]. Como resultado, áreas com diferentes morfologias de poros podem ser observadas em regiões próximas à interface substrato-suspensão. Tais heterogeneidades morfológicas têm sido minimizadas pela modificação da configuração do processo *freeze-casting* convencional por meio da introdução de um ângulo de inclinação do elemento de resfriamento^[102].

3.4.2 APLICAÇÕES

Como mencionado anteriormente, o processo *freeze-casting* pode ser aplicado em uma gama de compostos para produzir grande diversidade de estruturas. Essa versatilidade abriu caminho para o uso desse método em muitas aplicações. Cada classe de materiais tem suas especificidades, mesmo que o princípio (uso de cristais de solvente como modelo) permaneça o mesmo. Um dos principais usos desta técnica é a fabricação de compostos cerâmicos, incluindo alumina, sílicas, titânia, zircônia e argilas^[89]. Polímeros solúveis em água também foram extensivamente estudados. Neste caso, ao invés de uma suspensão de partículas, o meio congelado é uma solução de macromoléculas orgânicas dispersas. O interesse no uso de macromoléculas é que os materiais liofilizados apresentam maior estabilidade mecânica e que não requerem tratamento térmico adicional. Exemplos de polímeros fabricados por *freeze-casting* incluem biopolímeros naturais (celulose^[103], quitosana^[104], colágeno^[105] e gelatina^[106]) e polímeros sintéticos como PVA^[108,109] ou PLGA (poli(ácido láctico-co-ácido glicólico))^[109]. Materiais baseados em carbono também foram conformados por *freeze-casting* para produzir aerogéis de baixa densidade com propriedades condutoras. CNTs^[110] e grafeno^[111] são exemplos dessa aplicação.

Essa diversidade abre caminhos para o emprego do processo *freeze-casting* que vão desde aplicações biomédicas até áreas de energia, ciência ambiental ou materiais de construção. Materiais cerâmicos são, por exemplo, de interesse quando alta estabilidade mecânica, térmica ou química é necessária. Isso inclui, dentre muitas outras aplicações, isolamento térmico^[112], suportes catalíticos^[113] ou biomateriais^[114]. Biopolímeros^[108] têm sido amplamente desenvolvidos para aplicações em biomedicina. O uso de *scaffolds* com

um alinhamento de poros é particularmente interessante para o crescimento orientado de células^[115]. Materiais produzidos por *freeze-casting* também têm sido estudados como absorventes^[116]. O *freeze-casting* provou ser uma técnica amplamente aplicável para moldar numerosos compostos e a versatilidade desta técnica que é ao mesmo tempo simples e altamente ajustável, permite a produção de materiais com propriedades controladas para aplicações específicas.

3.4.3 RELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES E ESTRUTURA DOS MATERIAS FABRICADOS POR *ICE-TEMPLATING*

Bai *et al.*^[117] projetaram um molde para produção de materiais por congelamento unidirecional. Esse dispositivo possuía uma base inclinada de dimetil polissiloxano com o objetivo de controlar a nucleação e o crescimento de cristais de gelo sob gradientes de temperatura diferentes. Com o aumento da inclinação da superfície da base, a regularidade da microestrutura foi aprimorada, sem alterar significativamente a porosidade e a densidade específica das amostras. Esse procedimento resultou em materiais com alto grau de anisotropia em relação às propriedades mecânicas, principalmente aquelas relacionadas à resistência à compressão.

Empregando o método de congelamento com duas frentes de congelamento (duas direções de gradiente de temperatura), Kim *et al.*^[118] prepararam aerogéis à base de grafite com um alto grau de alinhamento em duas direções ortogonais. Em razão da estrutura alinhada produzida por este método de congelamento específico, os materiais obtidos apresentaram propriedades mecânicas e condutividades elétricas aprimoradas em relação a outros aerogéis condutores com mesma densidade.

Wang *et al.*^[119] produziram aerogel de óxido de grafeno reduzido (rG-O) por processo *ice-templating* e utilizando três diferentes rotas de congelamento: (1) congelamento regular, (2) congelamento unidirecional e (3) congelamento radial e axial. As propriedades mecânicas dos aerogéis obtidos foram examinadas utilizando ensaios mecânicos de compressão. Para o aerogel preparado por congelamento regular, as amostras testadas sofreram recuperação de apenas 85% em suas alturas iniciais após 15 ciclos de compressão a 50% de deformação, o que é devido a falha das paredes dos poros ligados aleatoriamente. Para o aerogel obtido por congelamento unidirecional, 8% de

deformação plástica foi observada após o mesmo teste. Danos parciais na parede celular são responsáveis por isso. Em comparação, o aerogel fabricado por congelamento bidirecional com uma microestrutura radial e vertical pôde suportar tensões maiores.

Observa-se, portanto, que o uso da técnica de *ice-templating* na síntese de materiais nos permite uma flexibilidade muito grande na modelagem da estrutura de poros do material obtido. Apenas considerando-se a variável de direção do gradiente de temperatura, diversas correlações entre essa variável e as propriedades resultantes dos materiais obtidos podem ser estudadas.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 ETAPAS DO DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

A Figura 4.1 apresenta esquema do trabalho experimental desenvolvido nesse trabalho.

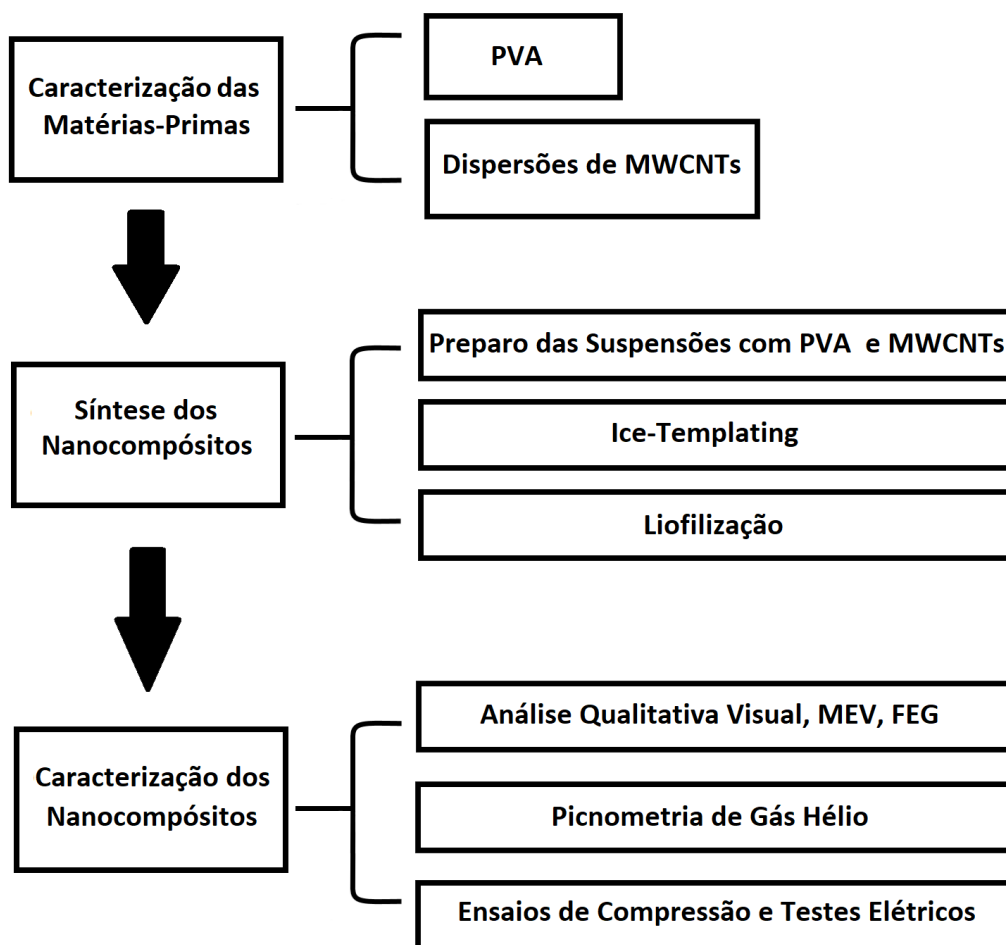


Figura 4.1: Fluxograma representando as etapas do trabalho.

4.2 MATÉRIAS-PRIMAS

O PVA empregado nesse estudo apresenta grau de hidrólise de 89% e foi fornecido na forma de grânulos pela Êxodo Científica. Dispersões aquosas de MWCNTs funcionalizados com grupos carboxila foram preparadas pela equipe técnica do Centro

Tecnológico de Nanomateriais e Grafeno (CTNano / UFMG, Brasil), seguindo procedimento descrito em detalhes no trabalho de Castro *et al.*^[120]. Os MWCNTs obtidos possuem as seguintes dimensões: diâmetro médio de 20 nm e distribuição de comprimento de 0,5 a 15 μm , com comprimento médio de 4,5 μm . A Figura 4.2 exibe imagem de microscopia eletrônica de transmissão típica dos MWCNTs preparados.

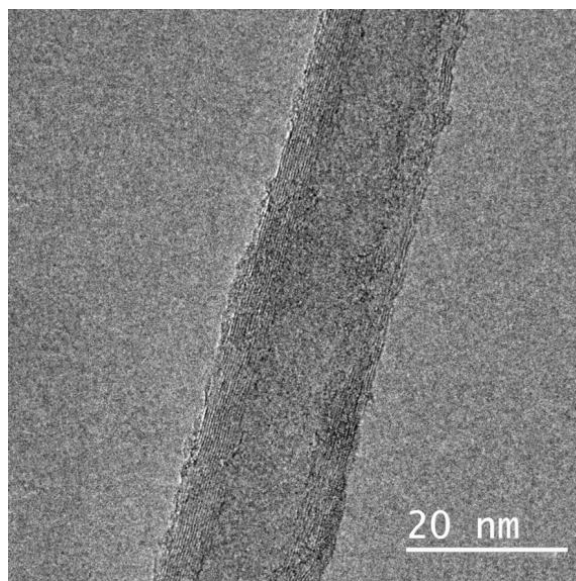


Figura 4.2: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos MWCNTs utilizados nesse trabalho. Imagem fornecida pelo CTNano.

O grau de funcionalização (grupos oxigenados) dos MWCNTs é de cerca de 9 %p/p, como fica evidenciado no termograma exibido na Figura 4.3. A presença de grupos carboxílicos é especialmente importante para a dispersão correta de MWCNTs em solventes polares como a água. A concentração de MWCNTs nas dispersões aquosas recebidas variava entre 5 e 8 g.L^{-1} .

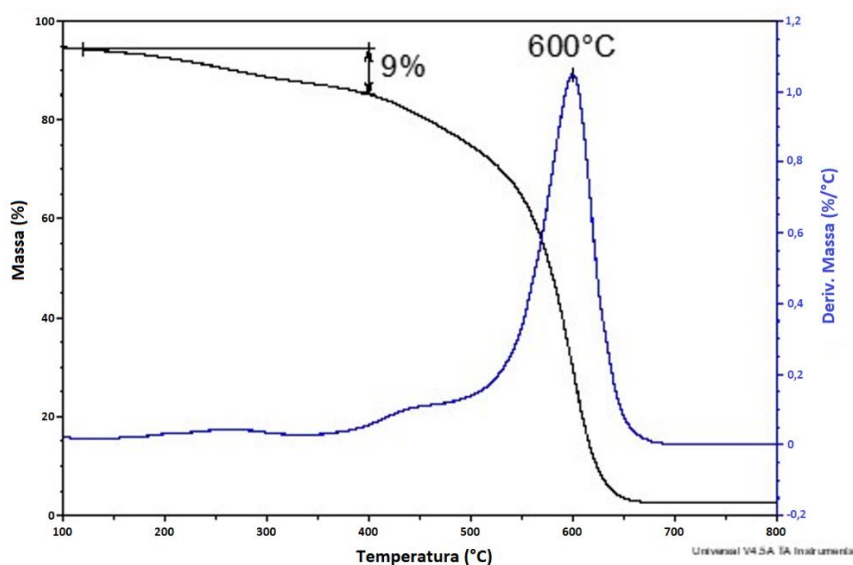


Figura 4.3: Termograma realizada em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O grau de funcionalização dos MWCNTs preparados é cerca de 9 %p/p, conforme evidenciado pela perda de massa observada para temperaturas de até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Análise fornecida pelo CTNano.

4.3 NANOCOMPÓSITOS

4.3.1 SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS PVA/MWCNTS

Monólitos macroporosos (*scaffolds*) foram preparados como descrito a seguir. Suspensões aquosas de PVA e MWCNTs foram inicialmente misturadas com água deionizada Milli-Q sob agitação a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h. Para esta etapa foram utilizadas dispersões aquosas de MWCNTs fornecidas pelo CTNano. A concentração de MWCNTs nessas suspensões variou de 2 a 12 %p/p, enquanto a fração de água foi mantida constante em 95 %v/v. *Scaffolds* de PVA puro também foram preparados para fins comparativos utilizando-se a mesma metodologia. As suspensões obtidas foram mantidas em ultrassom à temperatura ambiente por 30 min e, em seguida, vertidas em moldes com diferentes configurações.

Neste trabalho quatro métodos de congelamento foram utilizados, onde se variou a temperatura e a direção de congelamento do sistema. As Figuras 4.4 e 4.5 exibem representações esquemáticas dos aparatos utilizados nesse estudo e as direções de congelamento estudadas.

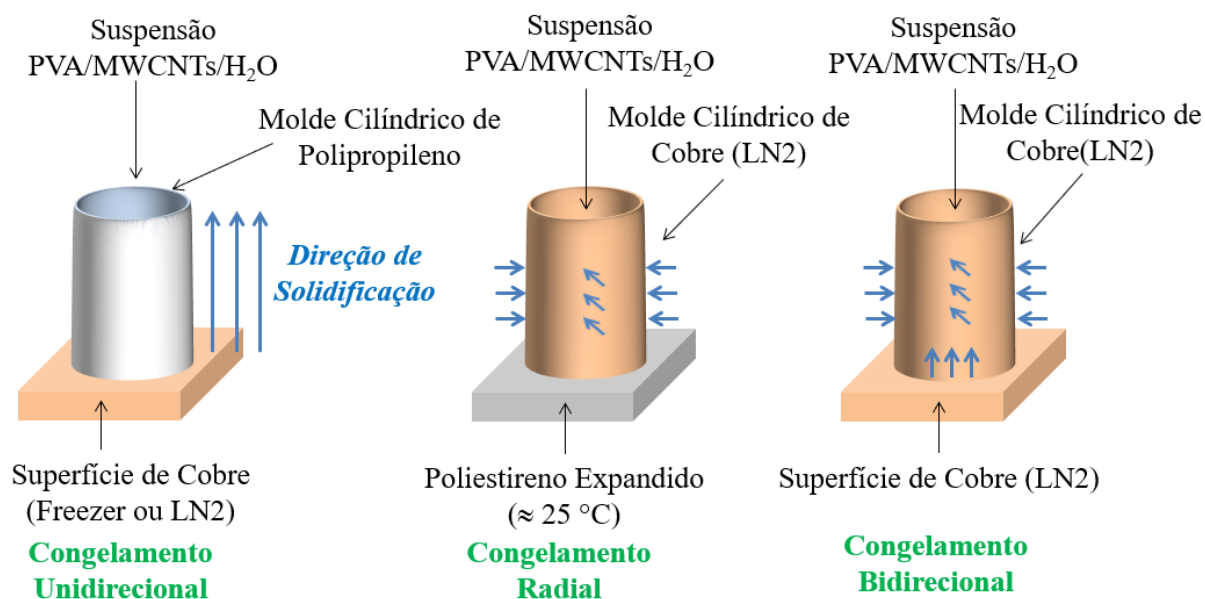


Figura 4.4: Representação esquemática dos diferentes aparatos empregados nesse trabalho.

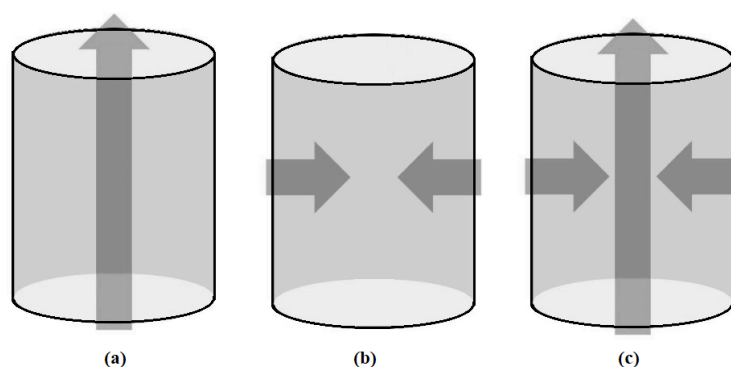


Figura 4.5: Direções de congelamento utilizadas nesse estudo. (a) Direção de congelamento axial; (b) Direção de congelamento radial; (c) Direção de congelamento axial e radial.

A primeira rota de congelamento foi conduzida vertendo as suspensões previamente preparadas em moldes de material isolante térmico (polipropileno), posicionados sobre superfície de cobre resfriada com nitrogênio líquido – (sigla em inglês utilizada: LN2) (Figura 4.5a). A segunda rota foi realizada de maneira semelhante à primeira, sendo a principal diferença relacionada à temperatura da superfície de cobre. Nesse caso, a superfície foi mantida em freezer doméstico mantido a cerca de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que levou a um crescimento mais lento dos cristais de gelo. Nas primeira e segunda rotas de congelamento, os cristais de gelo foram estimulados a crescer na direção vertical, de

baixo para cima. A comparação de amostras obtidas por essas duas vias permite investigar o efeito da taxa de congelamento sobre as estruturas e propriedades dos materiais preparados. A terceira rota foi conduzida vertendo as suspensões em moldes cilíndricos de cobre mantidos em uma superfície de poliestireno expandido. Toda a configuração foi submergida em LN2. Como o poliestireno expandido é um isolante térmico enquanto o cobre é um bom condutor, os cristais de gelo foram estimulados a crescer radialmente da superfície para o centro dos cilindros. A quarta via de congelamento foi semelhante à terceira, onde a principal diferença está associada à substituição do poliestireno expandido por uma superfície de cobre. Nesta configuração, os cristais de gelo foram estimulados a crescer nas direções axial e radial simultaneamente. A influência da direção de congelamento sobre os materiais obtidos pode ser avaliada comparando amostras fabricadas a partir da primeira, terceira e quarta rotas. A Figura 4.6 exibe fotografias dos aparatos utilizados.



Figura 4.6: Aparatos utilizados no (a) resfriamento unidirecional com LN2, (b) resfriamento unidirecional realizado no freezer, (c) resfriamento radial e (d) resfriamento bidirecional.

4.3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

- CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas utilizando os microscópios eletrônicos Jeol 6360LV e FEI Quanta 200. Foram empregadas tensões de aceleração de 15 e 20 kV. As amostras usadas nesses testes foram previamente fixadas em fitas carbono dupla face e recobertas com fina camada de ouro. A picnometria de gás hélio foi realizada em multipicnômetro Quantachrome MVP-1, utilizando amostras previamente secas ao ar a 40 °C por cerca de 24 h e depois armazenadas sob vácuo em dessecador de vidro. Nesta caracterização foram desconsiderados os volumes dos poros fechados dentro da estrutura pois a técnica de síntese utilizada neste trabalho tem a tendência de formar poros abertos e conectados. A porosidade dos monólitos preparados foi avaliada comparando-se o volume geométrico e o volume medido por picnometria de acordo com a equação (2), onde V_0 é o volume geométrico do monólito calculado utilizando suas dimensões externas e V_1 é o volume obtido pela técnica de picnometria de gás hélio.

$$Porosidade = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times 100 (\%) \quad (2)$$

A densidade aparente (bulk density) dos monólitos preparados foi avaliada utilizando-se a equação (3), onde m é a massa do monólito sintetizado e V_0 é o volume geométrico calculado utilizando-se as dimensões externas da amostra.

$$Densidade\ Aparente = \frac{m}{V_0} \quad (3)$$

- CARACTERIZAÇÕES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas dos materiais preparados foram avaliadas por compressão uniaxial à temperatura ambiente em uma máquina universal de teste Shimadzu AGS-X a uma velocidade de deslocamento de 1,0 mm.min⁻¹. As amostras

cilíndricas possuíam dimensões de 6 mm de diâmetro e 12 mm de altura. A carga foi aplicada perpendicularmente ao eixo central das amostras cilíndricas. Estes testes foram realizados em triplicata e conforme recomendado na norma ASTM D695-15^[121]. Os testes de compressão foram interrompidos quando a deformação atingiu cerca de 70 %.

- CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS

Para avaliar as propriedades elétricas dos materiais preparados, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Nesses testes, amostras circulares com cerca de 6 mm de diâmetro e 2 mm de altura foram prensadas entre dois eletrodos de aço. A frequência utilizada nesses testes variou entre 0,05 Hz e 10 kHz, enquanto a amplitude foi mantida constante em 0,1 V para o sinal de onda senoidal de entrada. Os testes foram realizadas utilizando um equipamento PGSTAT AUTOLAB 302 com um módulo de impedância associado e o software FRA. Para simular os parâmetros dos circuitos equivalentes, foi utilizado o software ZView[®], versão 3.4.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA

5.1.1 ANÁLISE VISUAL

A Figura 5.1 exibe monólitos de PVA e PVA/MWCNTs obtidas por três rotas de congelamento diferentes e utilizando três distintos teores de MWCNTs. Diferentes morfologias podem ser observadas para esses materiais, mesmo em escala macroscópica. Nessa Figura 5.1 não foi incluída a rota com congelamento bidirecional, tendo em vista que ela deu origem a materiais com morfologias similares àqueles preparados via congelamento radial. A estrutura de poros dessas amostras só pôde ser diferenciada por análise microscópica (abordado mais adiante). Os materiais preparados se mostraram íntegros e com resistência mecânica suficiente para serem manuseados. Nota-se que a adição de MWCNTs na matriz, com exceção da coloração, não promoveu alteração aparente na morfologia das amostras obtidas. Apenas nas amostras preparadas por congelamento radial e bidirecional se observou uma orientação preferencial da estrutura polimérica ao longo da seção transversal. Observa-se na Figura 5.2 uma orientação radial dos poros para as amostras de PVA puro e do compósito contendo 2 %p/p de MWCNTs.

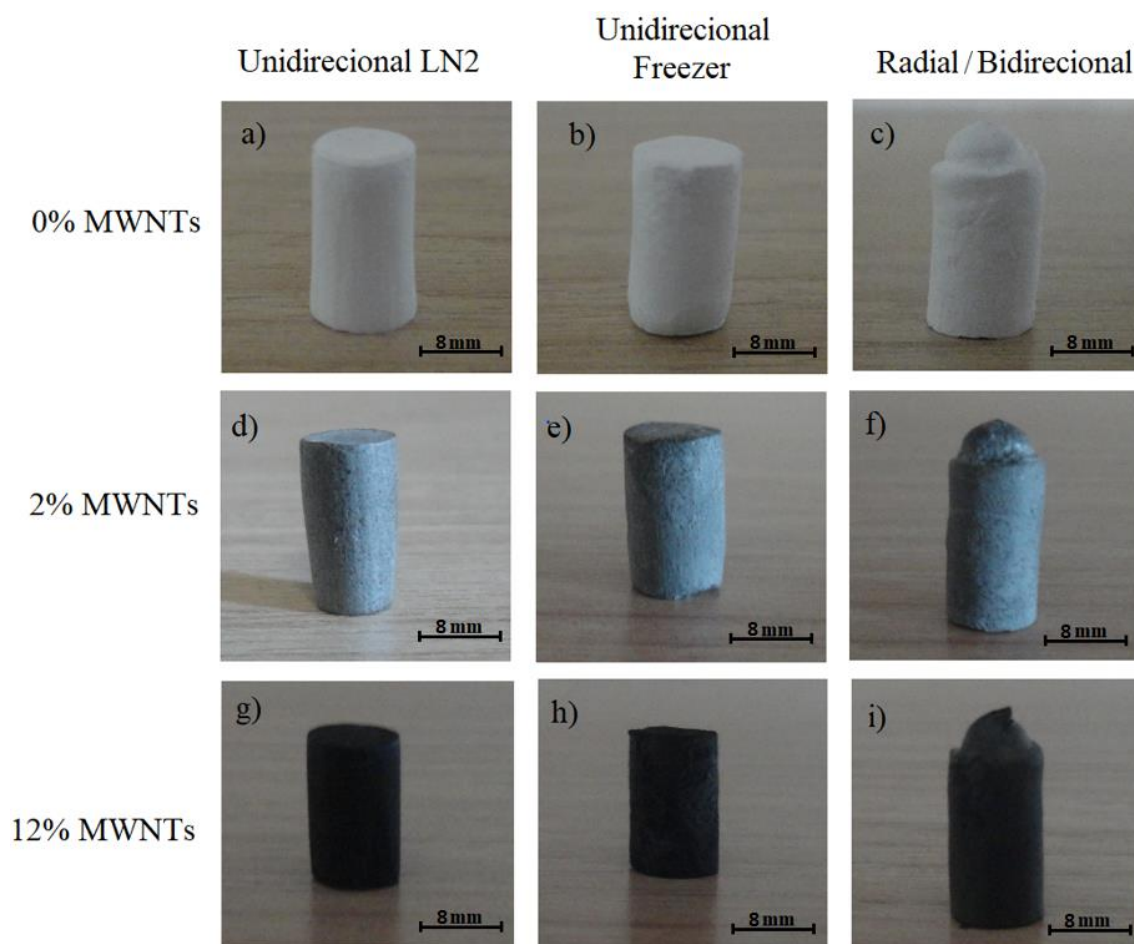


Figura 5.1: Amostras obtidas para três tipos de resfriamento variando-se a concentração de MWNTs em 0, 2 e 12 %p/p.

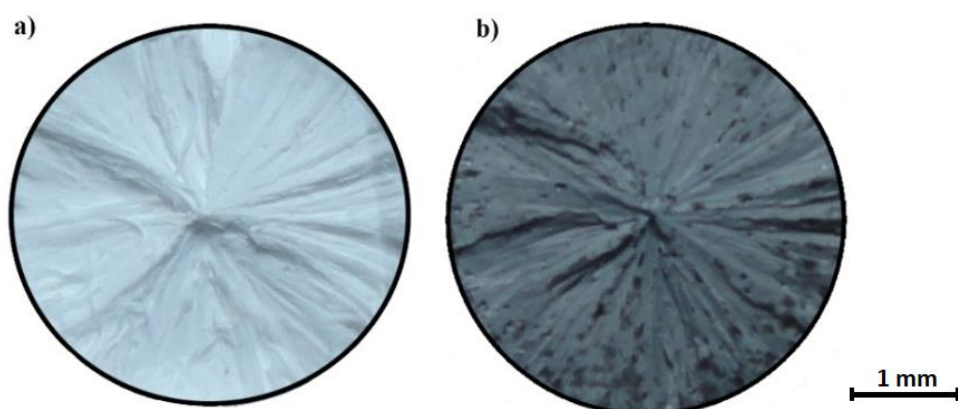


Figura 5.2: Corte transversal de amostras produzidas pelo congelamento radial e bidirecional com LN2 (a) PVA puro e (b) PVA/MWCNTs (2 %p/p), resfriadas p

5.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 5.3 exibe imagens de MEV de um monólito de PVA puro obtido a partir de congelamento unidirecional LN2. Um alinhamento preferencial de poros é observado para esta amostra. Esses poros podem atuar como vias de difusão acessíveis para espécies como átomos, íons e moléculas, que pode ser uma característica interessante em várias aplicações, incluindo engenharia de tecidos, adsorção e separação^[1,7,11]. Conforme já mencionado, a estrutura de poros de uma amostra congelada é uma réplica direta do solvente solidificado^[21]. Como a água se solidifica de maneira lamelar, a estrutura dos poros dos materiais modelados por gelo também é lamelar^[122].

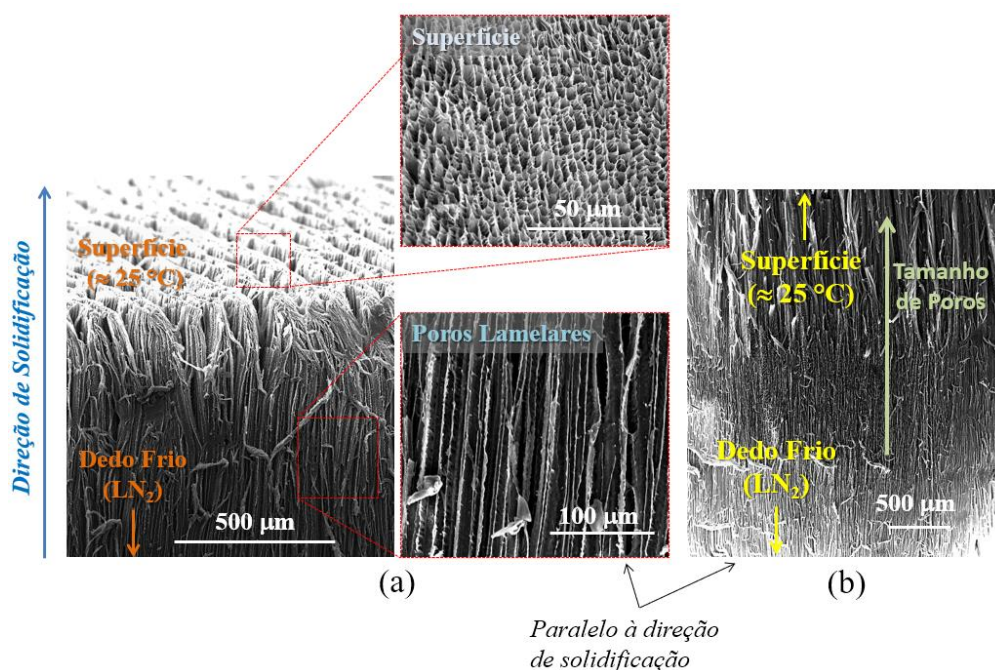


Figura 5.3: (a) Imagens de MEV do monólito de PVA puro obtido por resfriamento unidirecional com LN2. (b) Imagem de MEV da seção transversal do mesmo do monólito de PVA puro.

A imagem representada na Figura 5.3b foi obtida da seção transversal do monólito de PVA puro. Uma diferença no tamanho de poros é observado nesta imagem, no qual se nota que esse tamanho aumenta da base para a superfície da amostra. Como a base inferior estava em contato direto com a superfície de cobre resfriada com LN2, seu congelamento foi mais rápido do que o observado na parte superior. À medida que uma camada espessa de gelo é formada no decorrer da solidificação, a troca de calor entre a suspensão e a

superfície de cobre resfriada por LN2 é prejudicada, o que diminui a taxa de resfriamento do sistema^[123]. Esse efeito é mais pronunciado para amostras maiores, pois nesses materiais a distância entre o cobre e a superfície exterior é maior. Como discutido anteriormente, o tamanho dos cristais de gelo formados durante a solidificação é função da taxa de congelamento; quanto mais rápido o congelamento, menores são os cristais de gelo formados e os poros do material final. Esse comportamento justifica o gradiente de tamanho de poros observado ao longo da seção transversal mostrada na Figura 5.3b. Resultados semelhantes também foram observados para os compósitos PVA/MWCNTs preparados sob condições similares, o que indica que a presença de MWCNTs não afetou a morfologia de poros dos materiais finais.

A Figura 5.4 exibe micrografias obtidas para amostras preparadas por resfriamento unidirecional utilizando LN2 ou um freezer doméstico. A principal diferença entre essas duas rotas se refere à velocidade de congelamento do sistema, ou seja, o módulo do gradiente de temperatura aplicado. Nota-se que a amostra obtida com LN2 apresentou grau de alinhamento de poros superior ao observado para a amostra preparada no freezer.

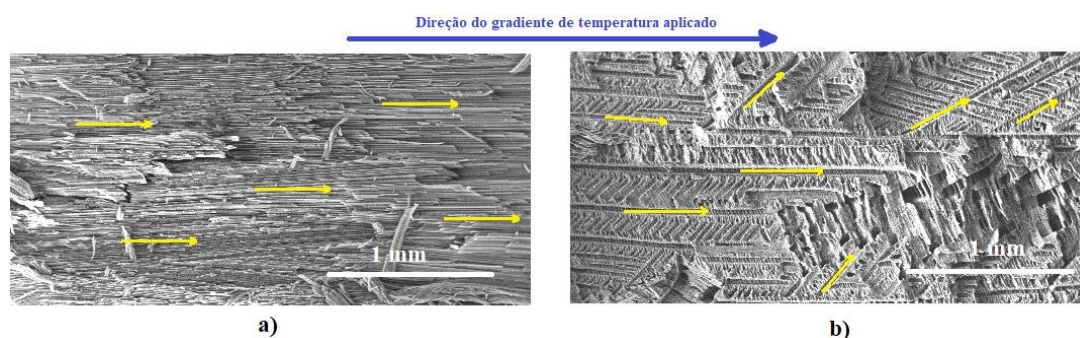


Figura 5.4: Imagens de MEV obtidas paralelamente à direção de resfriamento para amostras de PVA puro preparadas por resfriamento unidirecional e utilizando (a) LN2 ou (b) um freezer doméstico. As setas indicam a direção de orientação dos poros.

A Figura 5.5 exibe imagens de MEV de monólitos de PVA preparados por congelamento unidirecional e utilizando-se superfícies de cobre mantidas em diferentes temperaturas. Microestruturas distintas foram obtidas quando estas superfícies estavam no freezer ou em contato direto com LN2. Este resultado é devido à influência já discutida da taxa de congelamento na estrutura dos poros dos materiais preparados. Observa-se que

a amostra obtida por congelamento com LN2 exibe uma microestrutura mais fina, com um espaçamento interlamelar médio de $17,0 \pm 1,5 \mu\text{m}$. Por outro lado, esse valor para a amostra preparada no freezer é $26,7 \pm 1,8 \mu\text{m}$, o que reforça que baixas taxas de congelamento dão origem a poros maiores. Assim, fica evidente que o espaçamento interlamelar em materiais obtidos por *ice-templating* pode ser adaptado mediante controle do gradiente térmico imposto à suspensão inicial. A adição de MWCNTs nesses materiais não afetou os espaçamentos interlamelares médios das amostras.

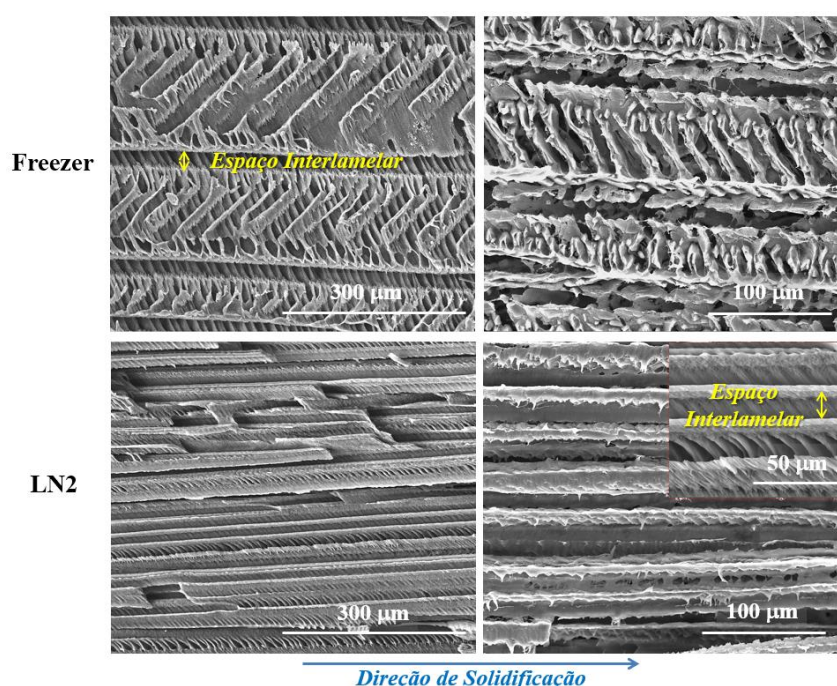


Figura 5.5. Micrografias de MEV obtidas paralelamente à direção de congelamento para materiais de PVA puro fabricados por resfriamento unidirecional e utilizando freezer doméstico ou LN2.

Microestruturas de nanocompósitos PVA/MWCNTs preparados por congelamento radial e bidirecional são exibidas na Figura 5.6. As setas exibidas nessas imagens indicam a direção de solidificação empregada nessas sínteses. A amostra preparada por congelamento radial mostra canais lamelares distribuídos homogeneamente ao longo da direção radial, o que dá origem a uma estrutura aproximadamente centrossimétrica^[124]. No entanto, um defeito é observado no centro da amostra preparada por congelamento bidirecional, no qual não há ordenação da estrutura de poros local. Este defeito é apenas observado em regiões da amostra próximas à base

de cobre utilizada na etapa de congelamento. Esse comportamento pode estar associado ao encontro de diferentes frentes de congelamento. Para o resfriamento bidirecional, um molde totalmente composto por cobre é empregado (base e paredes). Devido à elevada condutividade térmica do cobre, os cristais de gelo se formam e crescem simultaneamente a partir da base e das paredes do molde. Com isto, a parte inferior da amostra apresenta regiões que são resultado de interseções de cristais de gelo crescendo por diferentes frentes de resfriamento. Por outro lado, a parte superior da amostra é principalmente originada pelo congelamento radial, o que é verificada pelo fato das partes superiores das amostras de ambos estes tipos de congelamento serem idênticas.

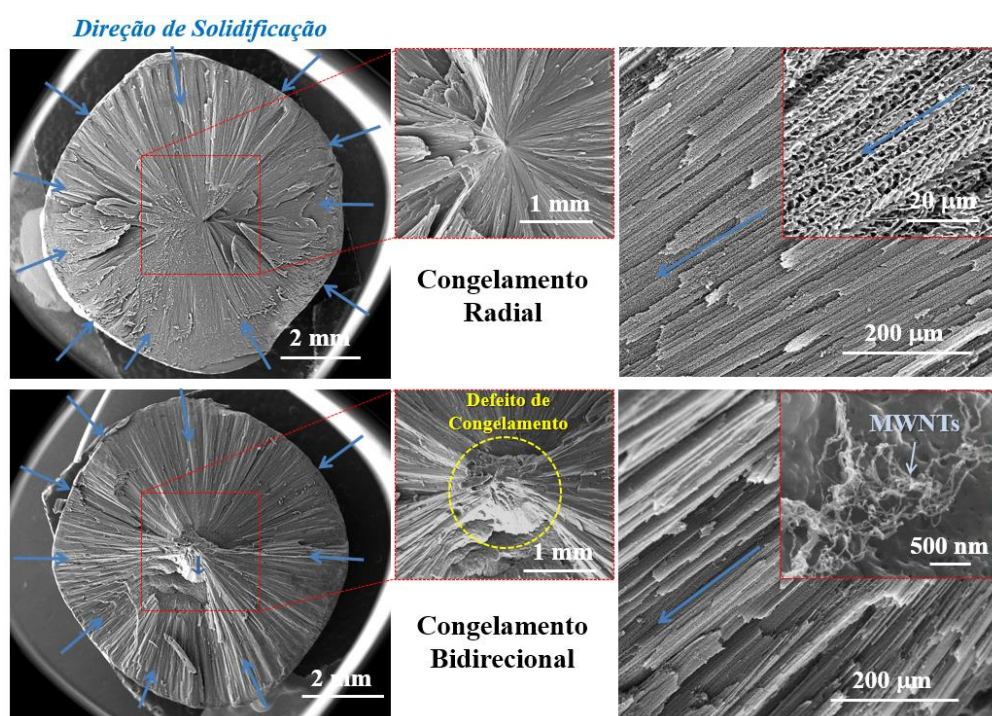


Figura 5.6: Imagens de MEV de amostras de PVA/MWCNTs (8 %p/p) preparadas por congelamento radial e bidirecional.

Wang *et al.* ^[119] também observaram a formação de defeito de congelamento similar ao observado na Figura 5.6 em aerogéis de óxido de grafeno. Eles interpretaram este resultado como uma consequência do denominado efeito Gibbs-Thomson^[125]. Esse efeito está relacionado a um crescimento irregular dos cristais de gelo decorrente da sua interação com grupos orgânicos presentes entre as cadeias de carbono. Como mencionado anteriormente, os MWCNTs utilizados neste estudo foram quimicamente modificados

com grupos carboxílicos para permitir sua dispersão na água. Esses grupos orgânicos podem se ligar fortemente à água via ligações de hidrogênio, que podem influenciar o mecanismo de crescimento do gelo. Assim, esses grupos funcionais podem estar contribuindo para a formação do defeito de congelamento observado na Figura 5.6. Wang *et al.*^[119] também observaram que esse efeito é mais pronunciado no congelamento bidirecional do que no radial. Embora esse defeito seja perceptível em amostras derivadas do congelamento bidirecional, um alinhamento radial dos poros é predominante nesses materiais. Isso pode estar relacionado à menor distância entre a superfície de cobre e a suspensão na direção radial do que na axial, o que leva a taxas de congelamento mais rápidas na direção radial. Esse comportamento se torna mais perceptível à medida que a etapa de congelamento progride, pois uma espessa camada de gelo é formada entre o cobre e a suspensão na direção axial, diminuindo o congelamento da água nessa direção.

A Figura 5.7a apresenta imagens de MEV de amostra obtida por congelamento radial. Essas micrografias se referem a seções ortogonais à base da amostra. A Figura 5.7b representa o modelo proposto para justificar as diferentes camadas paralelas que podemos observar na Figura 5.7a. Cada uma destas camadas representa um região circular no qual um gradiente de temperatura na direção radial foi aplicado e que se repetiu ao longo de toda a amostra durante o congelamento.

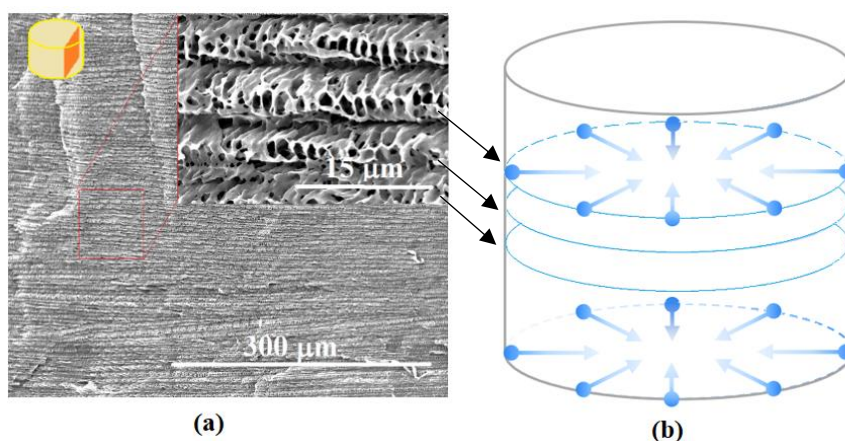


Figura 5.7: (a) Imagens de MEV da amostra de PVA puro preparada por congelamento radial.

Micrografias obtidas em seções ortogonais ao molde de cobre. (b) Modelo proposto para justificar as diferentes camadas paralelas que podemos observar na Figura 5.7a, sendo os pontos azuis os pontos de nucleação de gelo e as setas as direções de crescimento

5.1.3 AVALIAÇÃO DA POROSIDADE

A porosidade dos monólitos preparados foi avaliada comparando-se o volume geométrico e o volume medido por picnometria de gás hélio. Para esta análise foi considerada a presença de apenas poros abertos nos materiais examinados, desprezando-se os poros fechados pois a técnica de síntese utilizada neste trabalho tem a tendência de formar poros abertos e conectados. A Figura 5.8 mostra os resultados obtidos. Observa-se que não houve diferença significativa na porosidade das amostras fabricadas por resfriamento unidirecional utilizando LN2 ou freezer. Os valores obtidos para os materiais de PVA puro foram $87,8 \pm 1,9$ e $87,1 \pm 0,9$ %, respectivamente. Nota-se que a adição de MWCNTs nesses materiais não afetou significativamente suas porosidades.

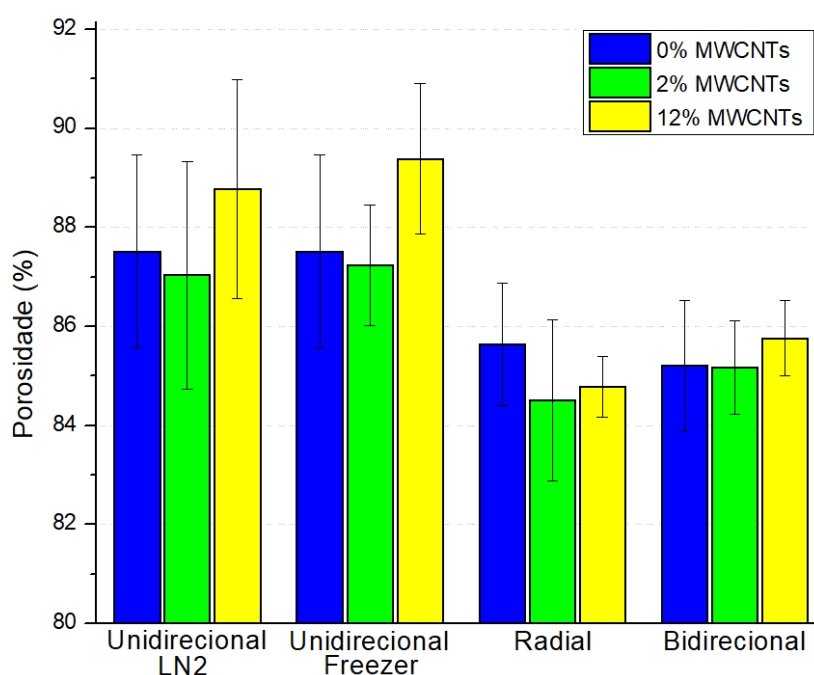


Figura 5.8: Resultado das porosidades das amostras obtidas.

As porosidades avaliadas para amostras de PVA puro preparadas por congelamento radial e bidirecional foram de $85,6 \pm 1,2$ e $85,2 \pm 1,3$ %, respectivamente. Esses valores são ligeiramente inferiores aos obtidos para amostras fabricadas por congelamento unidirecional no freezer ou com LN2 ($87,8 \pm 1,9$ e $87,1 \pm 0,9$ %). Novamente, a adição de MWCNTs não exibiu influência significativa na porosidade das

amostras preparadas. Considerando-se que a proporção de água em todas as rotas de resfriamento foi mantida constante em 95 %v/v, esperava-se uma porosidade próxima a este valor, porém, isso não foi atingido. Estes resultados de porosidade podem ser explicados por dois fenômenos que foram observados durante a síntese. O primeiro refere-se à expansão do gelo durante o congelamento das suspensões. Notou-se que esta expansão foi maior no congelamento unidirecional em comparação com os congelamentos radial e bidirecional. O segundo fenômeno observado foi a diminuição das dimensões das amostras durante a etapa de liofilização. Esta contração das amostras pode estar relacionada com as forças do tipo elástica que atuaram sobre as cadeias poliméricas após a sublimação do gelo. ^[125]. A densidade aparente (*bulk density*) variou entre 0,18 e 0,20 g.cm⁻³, não apresentando qualquer variação em relação à rota de resfriamento utilizada ou ao teor de MWCNTS presente nos compósitos.

5.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

5.2.1 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

As condições de congelamento influenciam significativamente a morfologia do material sintetizado que, por sua vez, possui efeito sobre suas propriedades físicas. Os comportamentos mecânicos das amostras preparadas nesse estudo foram avaliados através de ensaios de compressão conduzidos em temperatura ambiente. Também foi avaliada a influência da adição de MWCNTs no PVA. Através desses testes, foram observadas duas situações distintas associadas à relação entre as direções de aplicação de carga mecânica e de alinhamento da estrutura de poros. Como observado na Figura 5.9, a primeira condição envolve uma compressão na mesma direção da estrutura de poros do material, enquanto na segunda é notada uma compressão ortogonal à direção de alinhamento dos poros (direção radial).

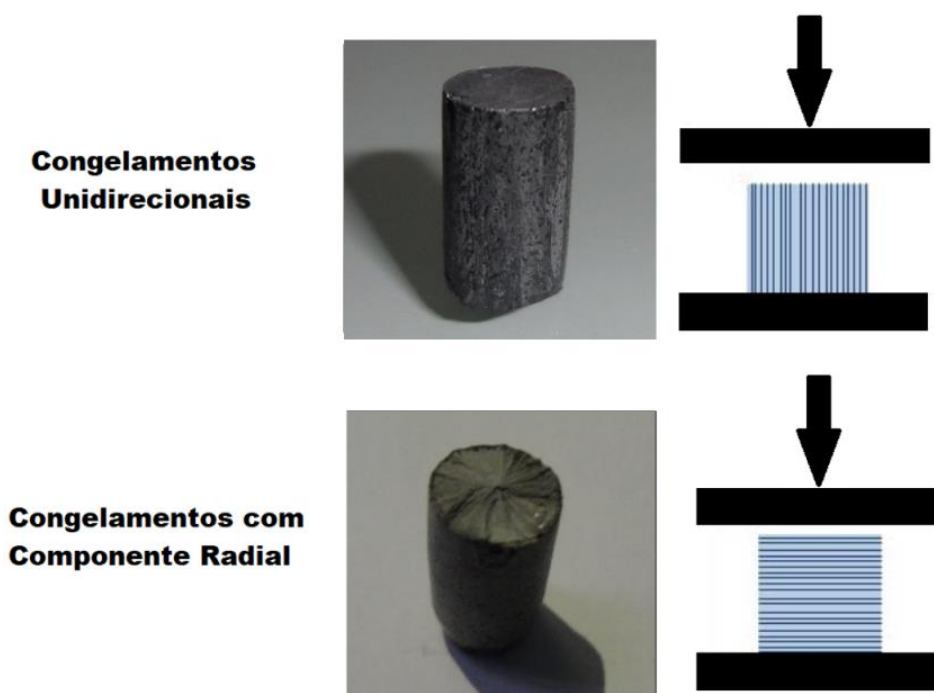


Figura 5.9: Amostras de PVA/MWCNTs (2 %p/p) submetidas a teste de compressão uniaxial. Nota-se que há distinção entre as direções de compressão e de alinhamento da estrutura de poros para os dois materiais.

Para este trabalho, as curvas tensão-deformação obtidas foram analisadas considerando-se três regimes distintos: um regime elástico-linear, um regime de platô correspondente à região após a falha da estrutura do material devido a um processo similar à flambagem (*elastic buckling*), e um regime de densificação correspondendo a falha de todo material^[126,127]. A Figura 5.10 exibe curvas tensão-deformação coletadas para amostras de PVA preparadas a partir dos quatro tipos de resfriamento utilizados nesse estudo. Observa-se que os materiais obtidos apresentaram comportamentos mecânicos bastante distintos.

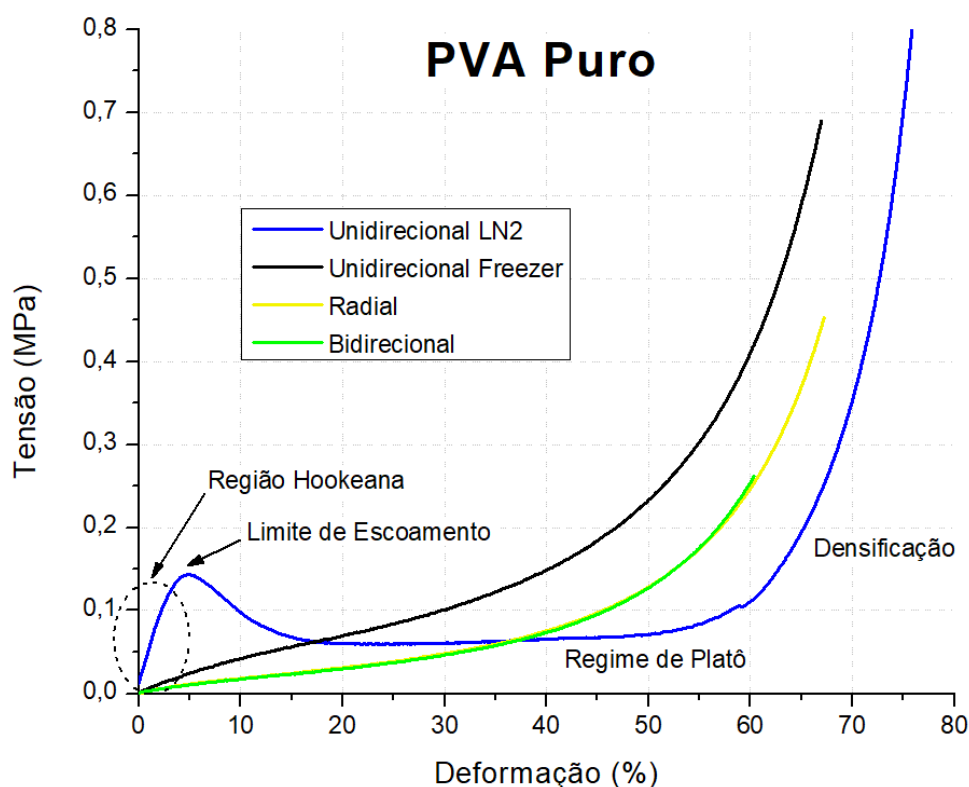


Figura 5.10: Curvas tensão-deformação obtidas para amostras de PVA puro preparadas utilizando diferentes rotas de congelamento.

Amostras com estrutura de poros alinhada radialmente exibem comportamento dúctil, sem um limite de escoamento muito definido. Esse comportamento é diferente das amostras obtidas a partir de congelamento unidirecional com LN2, onde um limite de escoamento é claramente identificado. Além da tensão de escoamento, ocorre uma redução da tensão à medida que a deformação aumenta no regime de platô até o regime de densificação do material. A Figura 5.11 exibe mecanismos de deformação simplificados propostos para os materiais examinados^[126-128]. Se a amostra for ensaiada na mesma direção da sua estrutura de poros (amostras obtidas por congelamento unidirecional), as paredes dos poros são deformadas e ocorre um processo semelhante à flambagem, o que acarreta na falha do material. Nota-se pelas Figuras 5.4 e 5.5 a presença de paredes de poros na diagonal dos poros principais, que também atuarão para sustentar os esforços mecânicos até certo limite. Na compressão das amostras com componente radial, o comportamento é diferente: a direção da estrutura macroporosa é perpendicular ao esforço de compressão e as paredes dos poros são achatadas por tensões compressivas, razão pela qual o limite de escoamento para estes materiais é de difícil identificação.

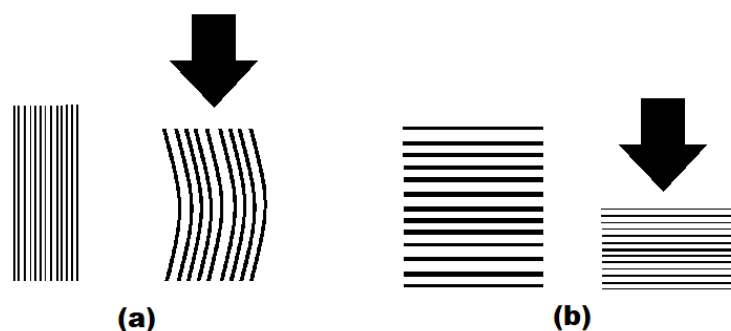


Figura 5.11: Mecanismos de deformação proposto simplificado para as amostras de PVA com (a) resfriamento unidirecional e (b) resfriamento radial.

A Figura 5.12 apresenta fotografias obtidas após ensaios de compressão de amostras do nanocompósito PVA/MWCNTs. Observa-se na Figura 5.12a que após certa deformação, ocorre processo semelhante ao proposto na Figura 5.11a, enquanto na Figura 5.12b se observa um achatamento da amostra sem a ocorrência de flambagem, como esquematizado na Figura 5.11b. Observa-se, contudo, que as amostras obtidas através de congelamento unidirecional no freezer apresentaram comportamento bastante similar ao observado para materiais com componente radial. Isto pode ser devido ao longo tempo de congelamento da amostra, o que contribuiu para o aumento do tamanho dos poros. Nota-se também pela Figura 5.4b uma maior presença de poros na diagonal em comparação com poros na direção axial para as amostras com o congelamento unidirecional no freezer. Este fenômeno ajuda a explicar o comportamento observado, uma vez que estes poros diagonais também atuarão para sustentar os esforços mecânicos de compressão.

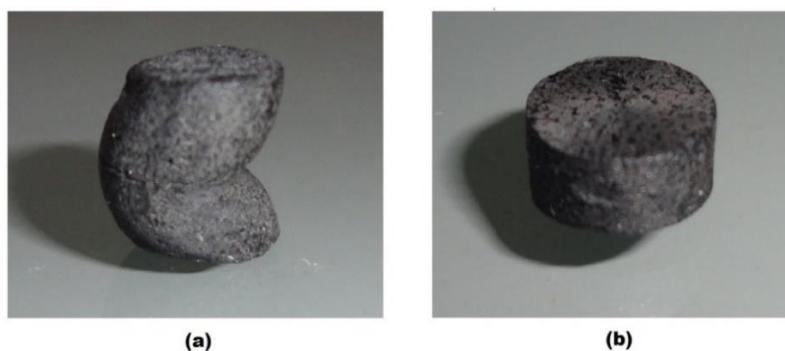


Figura 5.12: Fotografias obtidas após ensaios de compressão de amostras de PVA/MWCNTs (2%p/p) obtidas a partir de (a) resfriamento unidirecional e (b) resfriamento radial.

É importante ressaltar que o aspecto das curvas tensão-deformação foi similar para todas as amostras independente do teor de CNTs presente na matriz de PVA, visto que os três regimes de deformação discutidos anteriormente foram observados para esses materiais. Contudo, como será discutido a seguir, a adição de MWCNTs apresentou forte efeito sobre parâmetros como limite de escoamento, módulo de elasticidade (Young) e tenacidade à 30% de deformação. Observa-se a partir das Figuras 5.13 a 5.16 que todos os nanocompósitos, independentemente do teor de MWCNTs, apresentaram maiores tensões para uma determinada deformação quando comparados às amostras de PVA puro. Este comportamento foi notado para os quatro métodos de resfriamento utilizados, indicando que os MWCNTs desempenharam papel de reforço na matriz de PVA. Por exemplo, para o nanocompósito PVA / MWCNTs (2 %p/p) preparado no freezer, a tensão registrada a uma deformação de 70 % foi em torno de 3,3 MPa. Em contrapartida, um valor de 0,7 MPa foi obtido para amostra de PVA puro submetida à mesma deformação. Já para os materiais preparados por congelamento radial, a tensão de compressão a uma deformação de 50 % foi de 1,1 e 0,15 MPa para amostras de PVA/MWCNTs (2 %p/p) e PVA puro, respectivamente.

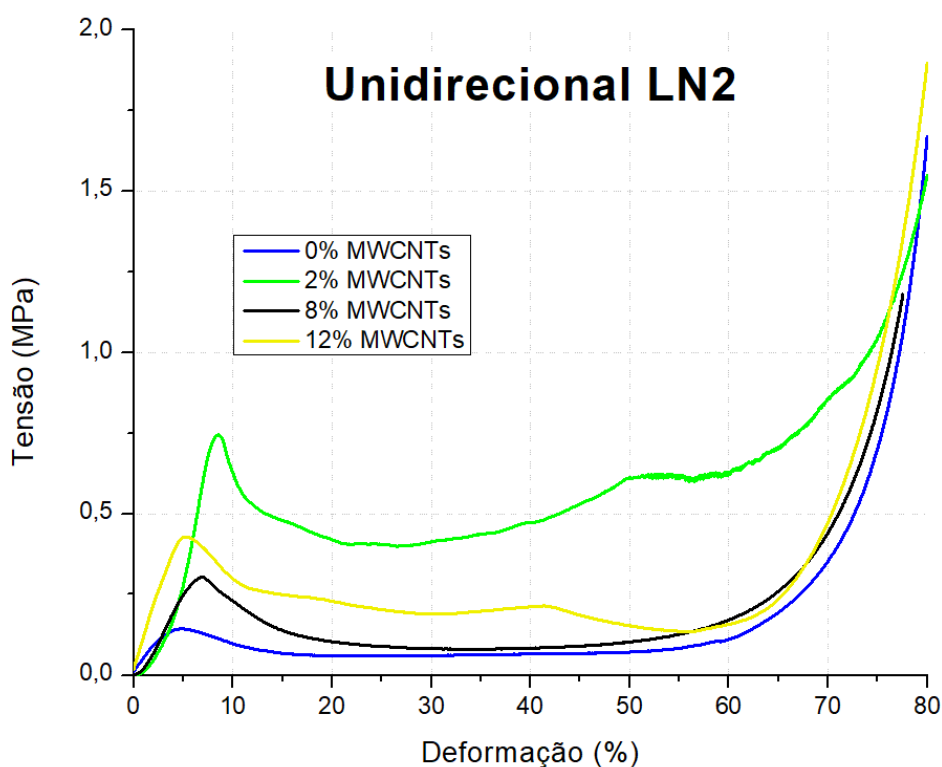


Figura 5.13: Curvas tensão-deformação obtidas para amostras preparadas por resfriamento unidirecional com LN2.

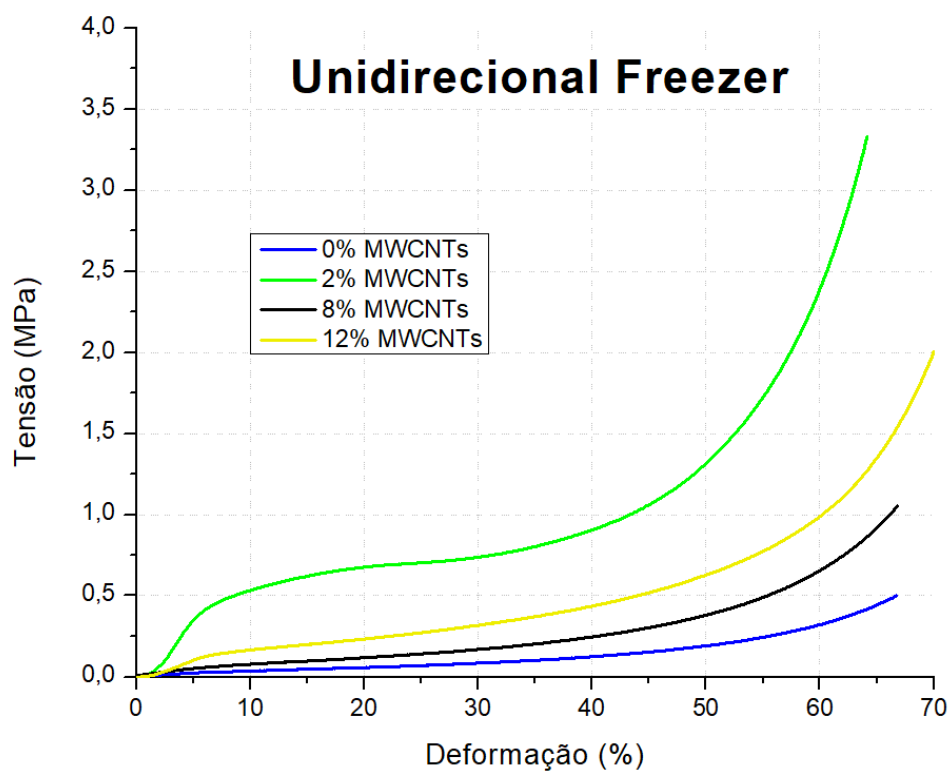


Figura 5.14: Curvas tensão-deformação coletadas para amostras obtidas por resfriamento unidirecional em freezer.

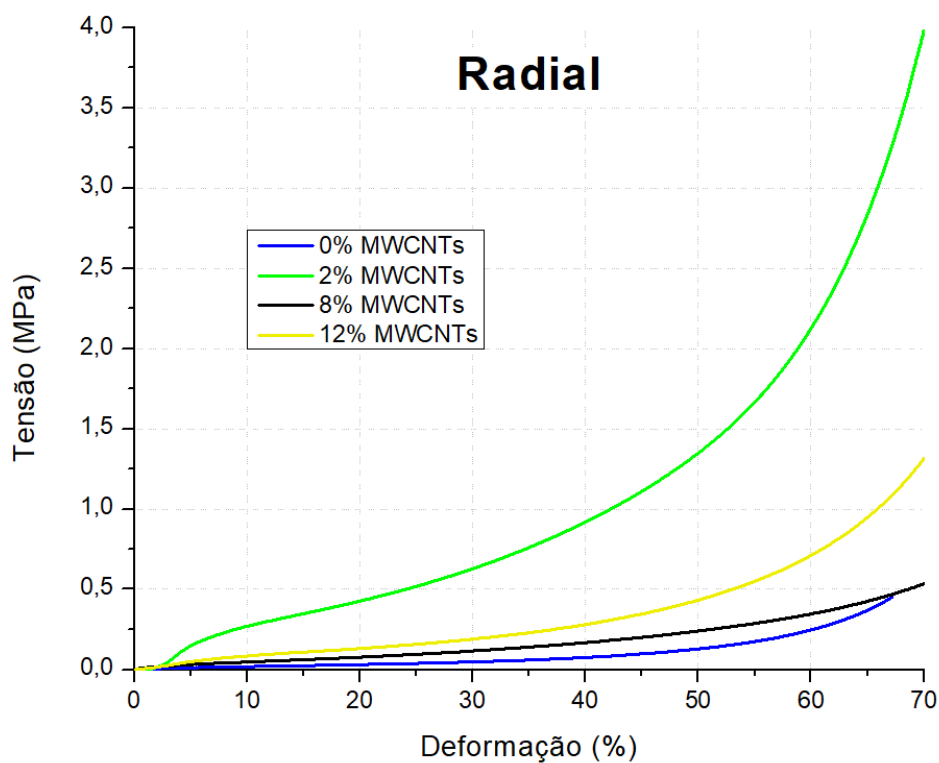


Figura 5.15: Curvas tensão-deformação obtidas para amostras fabricadas por resfriamento radial.

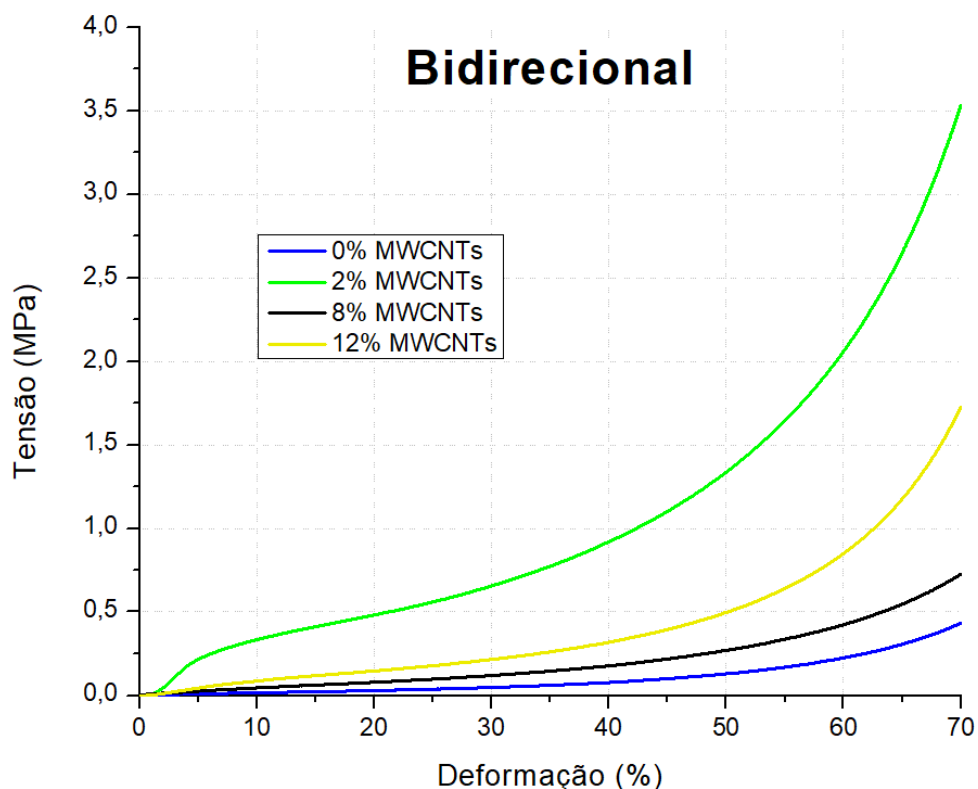


Figura 5.16: Curvas tensão-deformação coletadas para amostras preparadas por resfriamento bidirecional.

Materiais preparados a partir de resfriamento unidirecional realizado no freezer (Figura 5.14) e amostras com componente radial (Figura 5.15 e 5.16) apresentaram comportamento sem limite de escoamento muito definido. Como já discutido, quando o material preparado é comprimido na direção axial, mesma direção da estrutura macroporosa, ocorre um processo semelhante à flambagem que conduz à falha do material. Para as demais amostras a direção da estrutura macroporosa (ou parte dela) está ortogonal ao esforço de compressão e as paredes destes poros são achatadas por tensões compressivas, razão pela qual o limite de escoamento para estes tipos de materiais é menor.

A Figura 5.17 exibe os valores obtidos para o módulo de Young estimados a partir das Figuras 5.13 a 5.16 (porção linear das curvas tensão-deformação). Observa-se que para todas as rotas de resfriamento, os nanocompósitos PVA/MWCNTs (2 %p/p) exibiram módulos de Young superiores aos das amostras contendo maiores teores de MWCNTs. Isso indica que presença de nanotubos elevou a rigidez do material,

dificultando a deformação da matriz polimérica^[129-131]. Uma das razões para este fenômeno pode estar associada à presença de grupos carboxílicos na superfície dos nanotubos funcionalizados, o que induz a formação de ligações de hidrogênio entre os MWCNTs e os grupos hidroxila do PVA, ligações mais fortes que as ligações secundárias entre as diferentes cadeias poliméricas do PVA^[132]. Nota-se que amostras contendo 8 e 12 %p/p de MWCNTs apresentaram resultados menos expressivos que as amostras contendo 2%p/p. Este efeito observado em concentrações maiores de MWCNTs será discutido posteriormente.

A Figura 5.18 apresenta os valores obtidos para o limite de escoamento, definido pela tensão na qual o regime elástico-linear é interrompido e se inicia a deformação plástica do material. Observa-se que os limites de escoamento mensurados para as amostras preparadas por resfriamento unidirecional com LN2 foram bem superiores, atingindo valores próximos a 0,75 MPa para as amostras contendo 2 %p/p de MWCNTs. Assim como ocorreu para o módulo de elasticidade, o teor ótimo de nanotubos foi 2 %p/p; amostras com maiores teores de MWCNTs exibiram menores limites de escoamento.

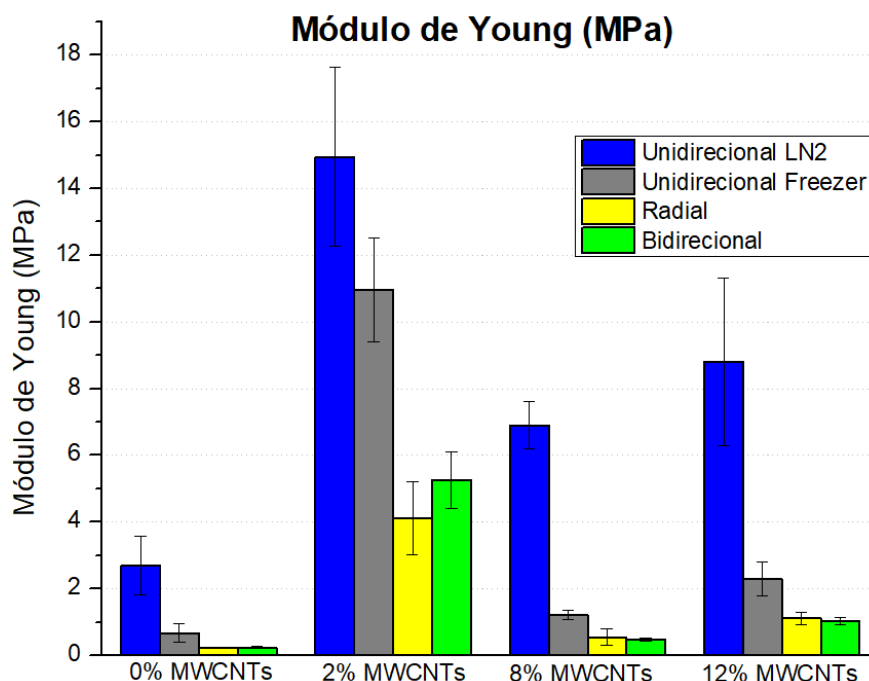


Figura 5.17: Valores do Módulo de Young para as amostras sintetizadas.

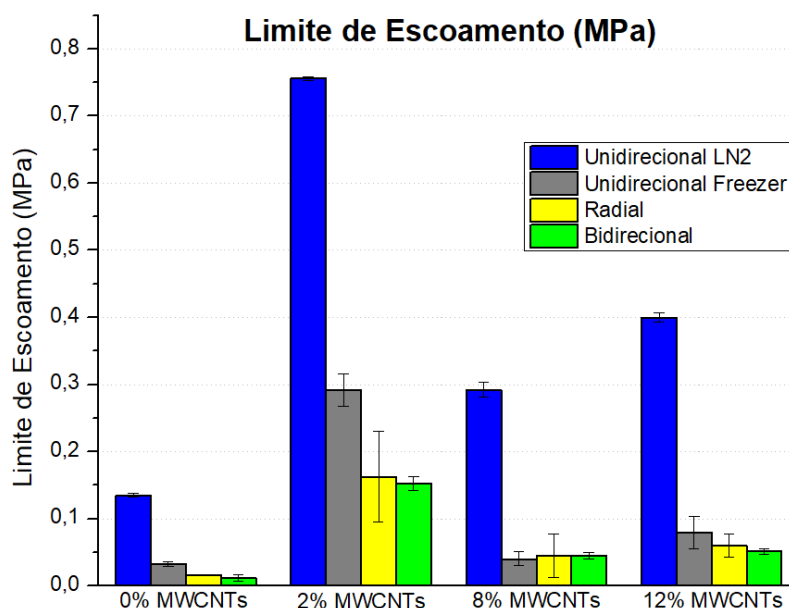


Figura 5.18: Valores do Limite de Escoamento para as amostras sintetizadas.

A Figura 5.19 exibe os valores obtidos para tenacidade a 30 % de deformação, estimada a partir da área sob a curva tensão-deformação. Observa-se que, assim como para outras propriedades mecânicas, nanocompósitos PVA/MWCNTs (2 %p/p) apresentaram valores superiores a outros materiais examinados. Ainda, compósitos com teores de MWCNTs acima de 2 %p/p apresentaram menores tenacidades.

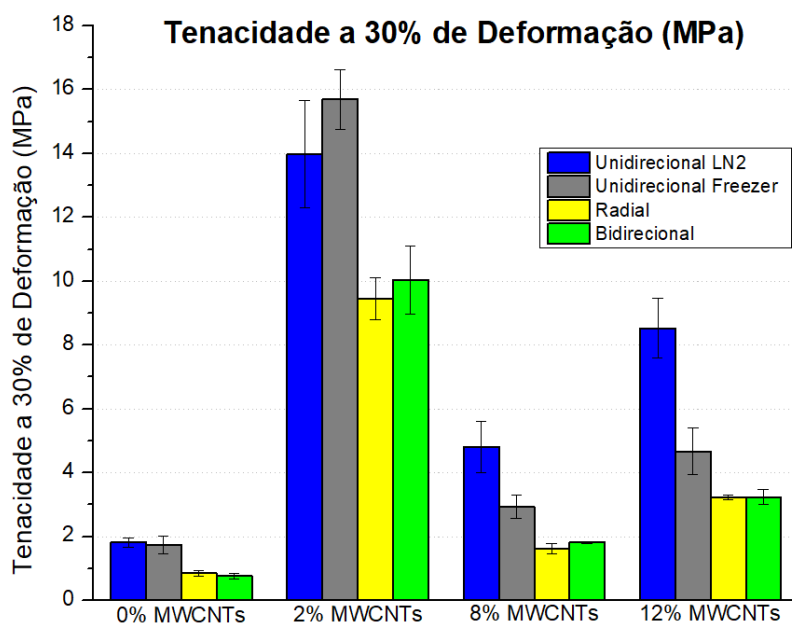


Figura 5.19: Valores de Tenacidade a 30% de deformação para as amostras sintetizadas.

Para análise da tenacidade, deve-se notar que apesar das amostras resfriadas unidirecionalmente com LN2 apresentarem valores superiores, na prática, deformações de 30 % nestas amostras não são ideais. Observa-se na Figura 5.13 que o limite de escoamento para esses materiais está próximo a 6-8 % de deformação. Para deformações acima deste valor, a estrutura sofre uma falha mais drástica que as outras amostras, sendo a única rota de congelamento no qual os materiais apresentam comportamento mecânico com regime de platô. Devido a este fato, foram calculados novamente os valores de tenacidade para as amostras com este resfriamento, gerando uma estimativa da resistência mecânica destas amostras até sua falha inicial que é mais representativa para uma finalidade onde envolva um esforço mecânico. As deformações utilizadas para este cálculo foram baseadas nos limites de escoamento calculados anteriormente. A Figura 5.20 exibe os novos valores de tenacidade calculados até a deformação do limite de escoamento.

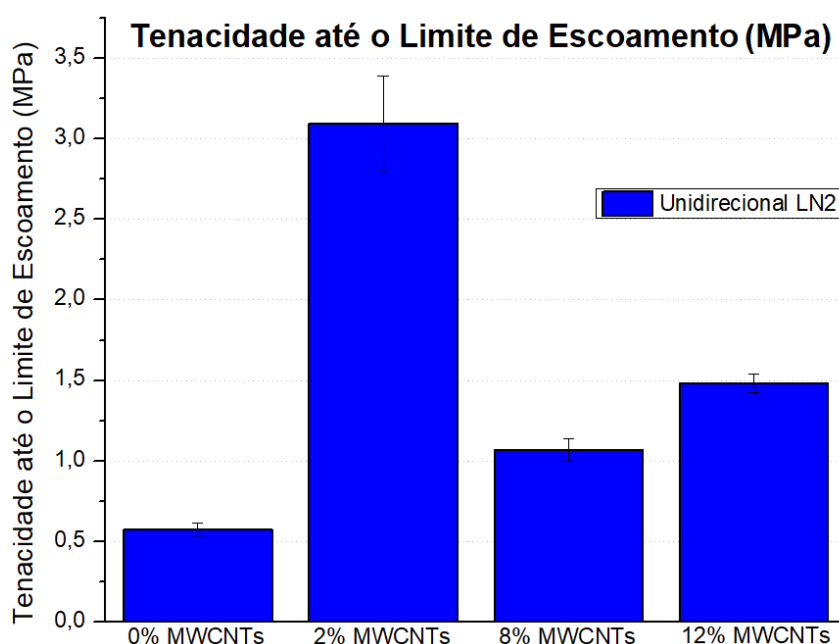


Figura 5.20: Valores de tenacidade até o limite de escoamento calculados para amostras obtidas por congelamento unidirecional com LN2.

Observa-se na Figura 5.20 que, similar ao o que já foi discutido para as demais propriedades mecânicas, compósitos PVA/MWCNTs (2 %p/p) exibiram tenacidade superior, atingindo valores próximos a 3 MPa e apresentando tenacidade cerca de 430 % maior quando comparado à amostra de PVA. A avaliação da tenacidade até o limite de

escoamento para este tipo de resfriamento é importante para aplicações em engenharia de tecidos^[133,134], onde ocorre a substituição de componentes naturais do corpo por biomateriais, especialmente *scaffolds*. Para esta utilização, é importante que os esforços mecânicos nestes biomateriais não provoquem a falha da sua estrutura.

Analisando as propriedades mecânicas avaliadas, algumas informações importantes podem ser obtidas. O congelamento unidirecional foi o método que produziu amostras com as melhores propriedades mecânicas. O congelamento unidirecional utilizando LN2 foi mais eficaz para obter amostras mais fortes e mais rígidas do que quando um freezer doméstico foi empregado. Porém, como discutido anteriormente, para aplicações com deformações acima de 7%, valor no qual a estrutura muda de regime mecânico, estas amostras devem ser aplicadas com bastante cuidado ou outro método de congelamento deve ser escolhido.

Conforme mostrado na Figura 5.5, um menor espaçamento interlamelar é observado quando o nitrogênio líquido é empregado devido ao congelamento mais rápido da água, o que pode justificar a maior rigidez das amostras preparadas por essa rota. De fato, poros menores induziriam uma menor concentração de tensão ao longo da estrutura porosa para deformações menores^[135]. Todavia, é necessário certo cuidado ao relacionar o comportamento mecânico apenas pelo tamanho de poros, pois estudos realizados com *scaffolds* de outros tipos de materiais relatam um efeito oposto. Munajjed *et al.* reportaram a redução das propriedades mecânicas observadas em ensaios de compressão para *scaffolds* de colágeno ao reduzir o tamanho de poros dos materiais^[136].

Observa-se também que nenhuma diferença expressiva foi observada para as amostras preparadas por congelamento radial ou bidirecional. Como observado na Figura 5.6, ambos os métodos de congelamento deram origem a materiais com microestruturas semelhantes. A principal diferença entre eles está associada ao defeito de congelamento observado no congelamento bidirecional. No entanto, observa-se uma orientação radial predominante da estrutura dos poros nos dois métodos, o que pode justificar o comportamento mecânico semelhante exibido pelos espécimes derivados dessas rotas. Além disso, nota-se que as propriedades mecânicas ótimas foram obtidas para uma concentração de MWCNTs de 2% para as quatro rotas de congelamento testadas. A incorporação desse teor de MWCNTs ao PVA aumentou sua estabilidade mecânica em

termos de módulo de Young, limite de escoamento e tenacidade à 30% de deformação. Verificou-se que as propriedades mecânicas ficaram inferiores ao se aumentar o teor de CNTs acima de 2 %p/p, mas ainda superiores em comparação ao PVA puro.

Para a análise destes efeitos, deve-se considerar que, em geral, as propriedades mecânicas de compósitos polímero/MWCNTs são aprimoradas devido ao efeito de reforço dos MWCNTs. Em comparação ao polímero puro, a adição de MWCNTs funcionalizados provoca um aumento nos módulos de Young e no limite de escoamento devido ao efeito de transferência de carga mecânica da matriz para os MWCNTs. No entanto, a fração ideal de MWCNTs adicionados ao polímero deve ser cuidadosamente considerada para otimizar as propriedades mecânicas do compósito^[127,129,137]. É relatado que MWCNTs possuem grandes áreas superficiais e fortes interações de van der Waals, o que facilita a formação de aglomerados quando presentes em matrizes poliméricas. O emaranhamento de MWCNTs pode inibir a transferência de tensão entre a matriz polimérica e os MWCNTs, atuando como concentradores de tensão e reduzindo adversamente as propriedades mecânicas do compósito^[138,139]. A Figura 5.21 exibe imagens de MEV de amostras contendo diferentes concentrações de MWCNTs. Observa-se que o aumento dessa carga de 2 para 8 %p/p ocasionou o entrelaçamento dos MWCNTs, podendo justificar a redução da resistência mecânica de compósitos contendo teores de CNTs acima de 2 %p/p.

É importante ressaltar que as propriedades mecânicas de materiais poliméricos dependem fortemente da orientação de suas cadeias. Observou-se que compósitos unidirecionais exibem melhorias em força e módulo. Infere-se, portanto, que um alinhamento dos MWCNTs seja importante para aprimorar as propriedades mecânicas do material^[140]. Neste contexto, uma abordagem para melhorar estas propriedades de compósitos polímero/MWCNTs seria através do alinhamento dos CNTs, aproveitando suas excepcionais propriedades anisotrópicas decorrentes da estrutura unidimensional dos MWCNTs com proporções extremamente altas. Observa-se pela Figura 5.21 que as rotas de síntese utilizadas neste trabalho não contribuíram para o alinhamento dos CNTs na matriz polimérica. Como visto em outros trabalhos, o alinhamento dessas entidades em amostras de PVA/MWCNTs pode ser obtido por meio de vários métodos, incluindo aplicação de carga mecânica, campo magnético, campo elétrico e eletrofiação^{[141][142]}.

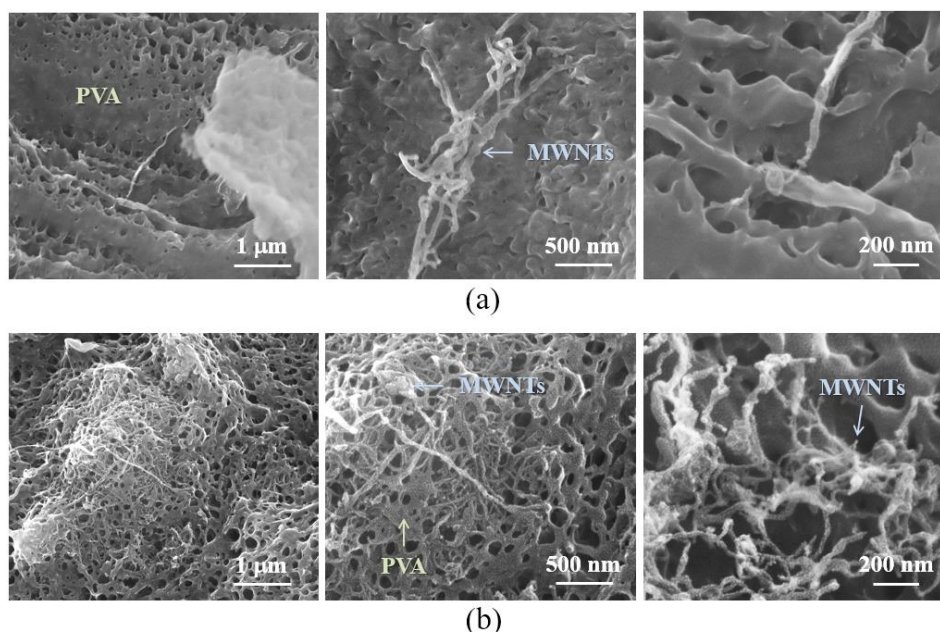


Figura 5.21: Imagens de MEV de MWCNTs dispersos em matriz de PVA. Os compósitos exibidos em (a) e (b) possuem teores de MWCNTs de 2 e 8 %p/p, respectivamente.

5.2.2 COMPARAÇÃO COM OUTRAS PESQUISAS

Voges *et al.*^[143] sintetizaram amostras de PVA puro com estrutura macroporosa orientada pelo método de *ice-templating* e com a utilização de nitrogênio líquido na etapa de congelamento. As amostras sintetizadas apresentaram porosidade similar àquelas estimadas nesse estudo. Para as amostras comprimidas ao longo do eixo axial (cenário similar ao aplicado nesse estudo para amostras preparadas por resfriamento unidirecional com LN2), os valores de módulo de Young e limite de escoamento foram 1,88 e 0,93 MPa, respectivamente. Os valores encontrados em nosso estudo sem a adição dos nanotubos de carbono foram 2,7 e 0,14 MPa. Observa-se que as amostras sintetizadas por nossa rota apresentaram módulo de Young 43% maior, o que indica uma maior rigidez. Todavia, o limite de escoamento de nossas amostras foram menores, indicando uma falha prematura por flambagem.

Voges *et al.*^[143] também realizaram ensaios de compressão em um eixo ortogonal à direção da estrutura de poros dos materiais sintetizados. Este é um cenário parecido à compressão de amostras sintetizadas por resfriamento radial. O limite de escoamento encontrado foi 0,13 MPa. As amostras obtidas nesse estudo atingiram um valor de

0,016 MPa. Para estes ensaios, Voges *et al.*^[143] não calcularam o módulo de Young. Observa-se que, independente dos casos, nossas amostras apresentaram limite de escoamento menor. Todavia, uma tendência é confirmada: amostras com estrutura porosa com a mesma direção que o esforço compressivo, apresentaram propriedades mecânicas superiores se comparadas àquelas com estrutura porosa com direção ortogonal ou parcialmente ortogonal à direção de compressão.

Huang *et al.*^[137] sintetizaram compósitos PVA/MWCNTs variando os teores de MWCNTs de 0 a 2 %p/p. As amostras foram produzidas a partir de soluções aquosas com 25% em peso de PVA e com a utilização de ciclos de congelamento/descongelamento. A porosidade da amostra não foi calculada. Contudo, espera-se que este valor seja inferior ao obtido nesse trabalho pois a fração volumétrica de água das suspensões iniciais utilizadas foi fixada em 75 %v/v. Os valores obtidos por Huang *et al.* para o módulo de Young variaram de 1,5 MPa para o PVA puro e 2,5 MPa para o compósito PVA/MWCNTs (2 %p/p). Comparando com os valores obtidos por nossa rota (2,7 e 14,9 MPa para as amostras obtidas por congelamento unidirecional com LN₂), observa-se que os resultados obtidos foram muito superiores e nosso método de síntese produziu amostras mais rígidas. Em contraste, os valores obtidos para tenacidade até o limite de escoamento por Huang *et al.* apresentaram ordem de grandeza duas vezes maior que a de nossos materiais.

Heidarshenas *et al.*^[144] sintetizaram compósitos PVA/MWCNTs a partir de soluções aquosas com 5,5 %p/p de PVA. Os materiais obtidos apresentaram porosidade similar às encontradas nesse trabalho, variando de 83 a 90%. Os teores de CNTs na matriz polimérica variaram entre 0 e 3%. Os resultados obtidos para o módulo de Young foram 3,6 e 29,7 MPa para as amostras com 0 e 2 %p/p de MWCNTs, respectivamente. Nota-se que, em ambos os casos, as amostras obtidas pela rota sugerida pelos autores apresentou maior rigidez que nossa amostras (2,7 e 14,9 MPa). Heidarshenas *et al.* também atingiram valores de módulo de Young próximos a 38 MPa ao incorporar 3 %p/p de MWCNTs, porém é importante ressaltar que o método utilizado no trabalho envolvia técnicas muito mais sofisticadas, como a eletrofiação, e com custo mais elevado que a utilizada em nossa rota de síntese.

A Tabela 5.1 nos mostra os valores de Módulo de Young obtidos pelos grupos de pesquisa mencionados.

Tabela 5.1: Comparação do Módulo de Young com o de outras pesquisas

MWCNTs (% p/p)	Grupo de Pesquisa	Módulo de Young (MPa)		
0	Trabalho Presente	2,7	±	0,9
	Voges <i>et al.</i>	1,88	±	0,23
	Huang <i>et al.</i>	1,5	±	0,03
	Heidarshenas <i>et al.</i>	3,6	±	0,5
2	Trabalho Presente	14,9	±	2,7
	Voges <i>et al.</i>		-	
	Huang <i>et al.</i>	2,5	±	0,35
	Heidarshenas <i>et al.</i>	29,7	±	2,3

Os módulos de Young relatados estão em um intervalo muito variável, o que deixa as rotas de síntese presentes neste trabalho em um patamar favorável a diversas outras rotas de síntese mencionadas em outros artigos dependendo da composição escolhida, dos parâmetros de processamento e das condições de teste utilizadas.

5.3 PROPIEDADES ELÉTRICAS

Ensaio de EIE foram conduzidos em monólitos de PVA puro com a finalidade de avaliar o comportamento elétrico dos materiais obtidos. A partir dos diagramas de Nyquist mostrados na Figura 5.22, observa-se um comportamento semelhante para os quatro tipos de amostra avaliados. Em elevadas frequências, nota-se um comportamento resistivo devido à baixa condutividade elétrica do PVA e ao contato elétrico entre a amostra e os eletrodos de aço^[145]. Um arco semicircular associado à transferência de carga e comportamento capacitivo do sistema é observado em frequências intermediárias. A

observação desse arco único sugere a ocorrência de um contato elétrico adequado entre o PVA e os eletrodos de aço^[146]. Observa-se que o diâmetro desse semicírculo é menor para amostras derivadas de congelamento radial ou bidirecional, revelando uma transferência de carga elétrica melhorada nesses materiais que, como já discutido anteriormente, exibem estruturas de poros semelhantes.

Um aumento linear de Z' (eixo real) com Z'' (eixo imaginário) é observado em baixas frequências, o que é atribuído ao elemento de Warburg. Esta impedância de Warburg tem sido relacionada a uma difusão limitada de carga na interface material dielétrico/eletrodo e se expressa no diagrama de Nyquist por uma reta com inclinação em torno de 45° e uma dependência da frequência^[146-148].

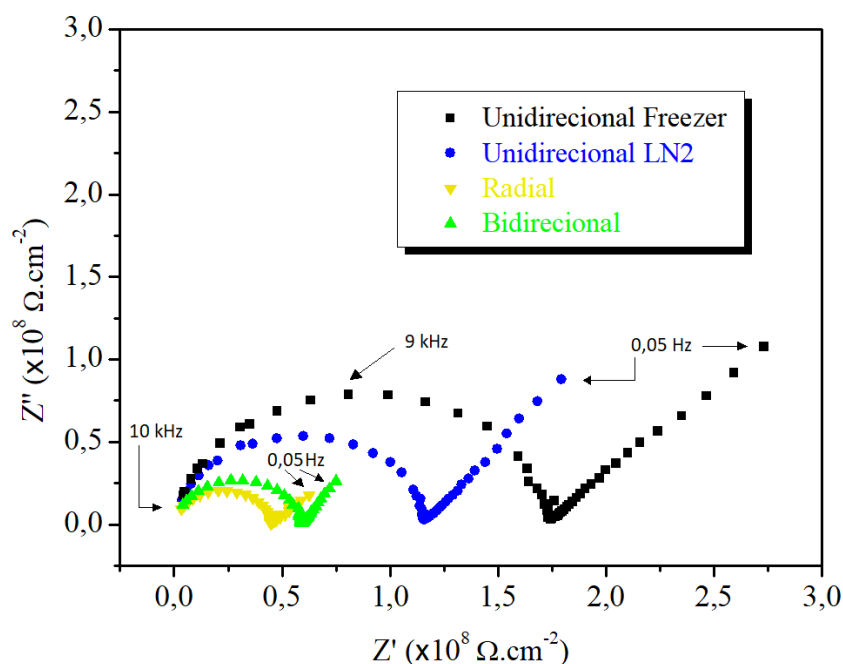


Figura 5.22: Diagramas de Nyquist obtidos para scaffolds de PVA puro obtidos a partir de diferentes rotas de congelamento.

O circuito equivalente simulado para as amostras testadas é exibido na Figura 5.23. R_s é atribuído ao comportamento resistivo observado em altas frequências, R_{ct} está associado à transferência de carga observada em frequências intermediárias, W representa um resistor de Warburg e C é um capacitor de dupla camada relacionado ao acúmulo de cargas na interface PVA/eletrodo.

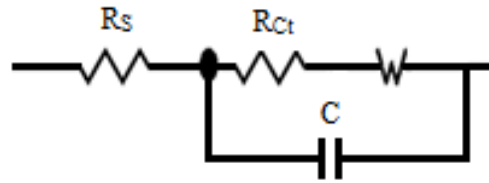


Figura 5.23: Circuito equivalente simulado para as amostras testadas.

Analisando o comportamento dos diagramas para as diferentes amostras de materiais dielétricos do PVA, é sugerida a formação de uma dupla camada elétrica entre as superfícies do eletrodo e do material dielétrico, devido à polarização dos eletrodos levando a um acúmulo de portadores de carga elétrica nas interfaces eletrodos/material dielétrico. Este comportamento pode ser descrito como uma pseudo-capacitância dielétrica^[145], representado no circuito pelo elemento C ^[145–147].

A resistividade elétrica ($\rho - \Omega \cdot \text{cm}$) dos materiais examinados foi avaliada a partir da Equação (4), onde R (Ω), A (cm^2) e h (cm) são, respectivamente, a resistência, a área e a altura do amostras testadas.

$$\rho = \frac{RA}{h} \quad (4)$$

A Figura 5.24 mostra os valores obtidos para a resistividade elétrica ρ . Observa-se que as amostras obtidas por congelamento radial ou bidirecional apresentaram as menores resistividades dentre os materiais preparados. Vale lembrar que essas amostras exibiram porosidades menores (em volume) do que as obtidas por congelamento unidirecional. É possível, portanto, observar a influência do processo de refrigeração sobre a resistividade das amostras de PVA.

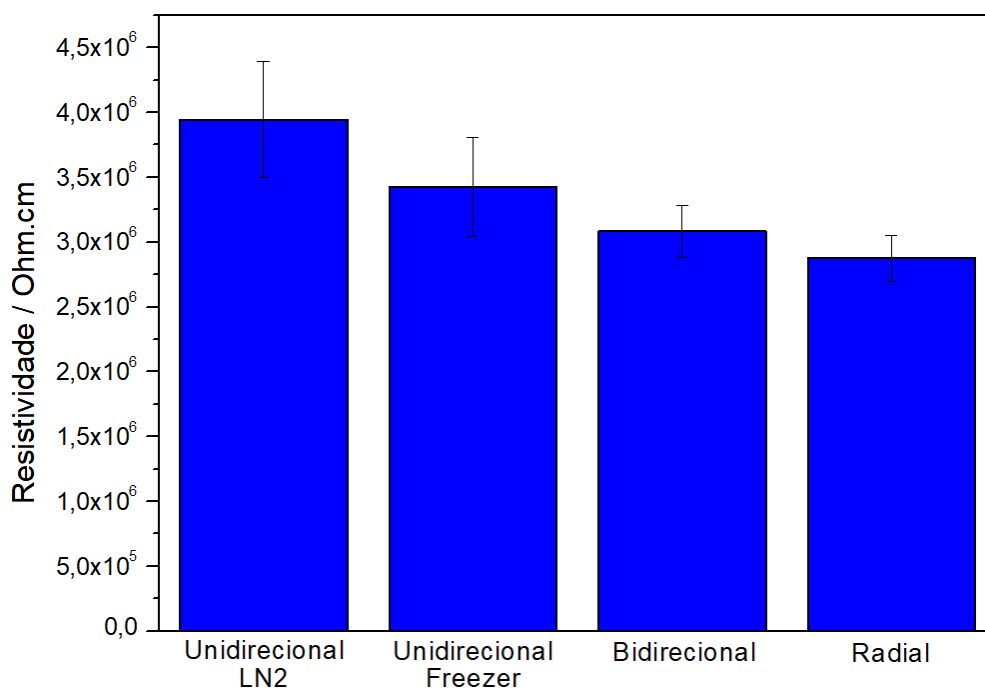


Figura 5.24: Valores de resistividade para as amostras de PVA puro testadas.

A resposta dos polímeros com a frequência utilizada nos testes de EIS é um parâmetro importante quando se considera o uso desses materiais em dispositivos elétricos. A Figura 5.25 exibe o módulo de impedância ($|Z| - \Omega \cdot \text{cm}^2$) em função da frequência. Uma região plana onde $|Z|$ é independente da frequência é observada nessas curvas. De acordo com Carmona *et al.*^[149], qualquer frequência nessa região pode ser admitida como referência ao empregar esses materiais como sensores para transdução de uma variável externa. Além disto, a estabilidade frente a frequência aplicada é um parâmetro importante para aplicações desses materiais em dispositivos elétricos como membranas de troca iônica, onde uma ampla faixa de estabilidade em frequência proporciona uma maior janela de trabalho para análises eletroquímicas^[149]. Nota-se que as amostras preparadas por congelamento radial ou bidirecional exibiram faixas de resposta plana mais largas do que materiais obtidos por congelamento unidirecional. As faixas de resposta plana avaliadas para congelamento radial e bidirecional foram, respectivamente, de 0,3 a 330 e 0,7 a 325 Hz. Por outro lado, as regiões planas avaliadas para congelamento unidirecional realizado com LN2 ou refrigerador foram 1,1 a 120 e 1,4 a 40 Hz, respectivamente. Observa-se, portanto, que materiais preparados a partir de

congelamento radial ou bidirecional seriam candidatos mais promissores para utilização em sistemas eletrônicos.

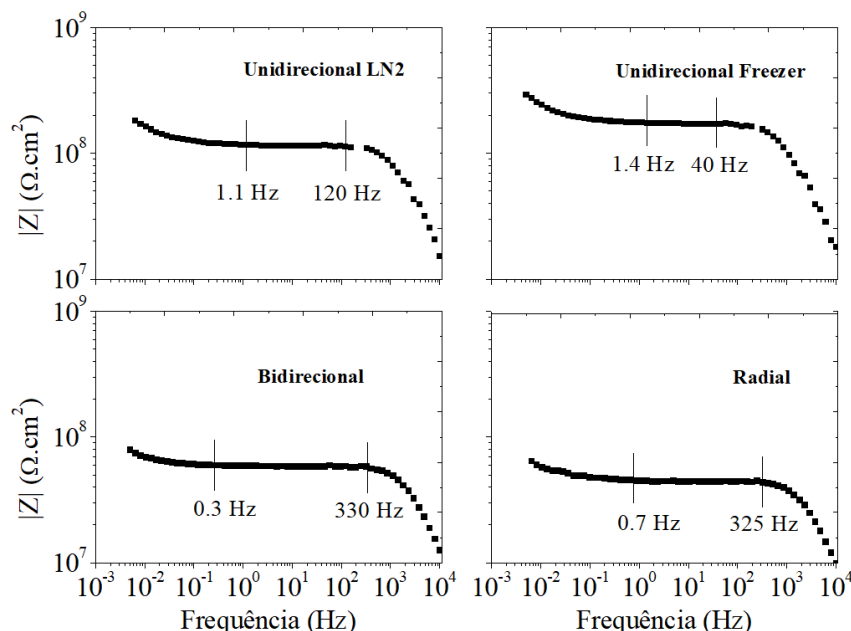


Figura 5.25: Módulo de impedância em função da frequência para amostras de PVA puro preparadas a partir de diferentes rotas de congelamento.

Foi observado que amostras contendo MWCNTs apresentaram resultados bastante aleatórios, sendo difícil estabelecer uma correlação entre as propriedades elétricas desses materiais e do PVA. É provável que isso se deve à aglomeração dos MWCNTs durante o processo de síntese (Figura 5.21), o que influenciou de maneira negativa o comportamento elétrico desses materiais. De fato, é relatado que a condutividade de compósitos polímero / MWCNTs é fortemente dependente do tipo de polímero, rota de síntese e distribuição espacial dos MWCNTs. ^{[151][152]} Assim, o grau de aglomeração e alinhamento dos MWCNTs deve ser aprimorado para permitir o aumento da capacidade de condução do compósito. Tais variáveis alteram o denominado limite de percolação, que indica um teor mínimo no qual as partículas na matriz ainda são consideradas aglomerados individuais e a condutividade elétrica do compósito ainda é próxima à observada para o polímero puro. No entanto, é importante observar que as amostras preparadas neste estudo apresentam porosidade acima de 85%, dificultando a transferência de carga através do sistema PVA/MWCNTs.

6. CONCLUSÕES

Estruturas poliméricas macroporosas ordenadas tridimensionalmente com porosidade acima de 85% foram preparadas com sucesso neste trabalho pela técnica de *ice-templating*. Quatro rotas de congelamento foram utilizadas: congelamento unidirecional com LN2, congelamento unidirecional no freezer, congelamento radial e congelamento bidirecional com LN2. O PVA foi utilizado como sistema modelo devido à sua grande versatilidade e uso em várias aplicações, mas a rota de processamento aqui proposta pode ser aplicada a outros sistemas poliméricos. MWCNTs foram incorporados na matriz do PVA para investigar a influência dessa adição no comportamento mecânico e elétrico do PVA.

Foi observado que o espaçamento entre paredes adjacentes de PVA pode ser adaptado controlando-se a taxa de congelamento do sistema. Observou-se que este espaçamento diminui com a elevação da taxa de congelamento. Esse comportamento está relacionado ao fato do processo de nucleação dos cristais ser favorecido sobre o crescimento dos cristais quando elevadas taxas de congelamento são empregadas, o que resulta em cristais de gelo menores. Por outro lado, um congelamento mais lento favorece o crescimento de cristais de gelo, levando a espaçamentos interlamelares maiores. As amostras preparadas por congelamento radial exibiram estrutura centrossimétrica decorrente do movimento da frente de solidificação da superfície das paredes do molde em direção ao centro. O congelamento bidirecional deu origem a amostras com estruturas semelhantes, mas um defeito de congelamento foi observado no centro desses materiais em regiões inferiores das amostras. Este defeito pode estar associado à colisão de diferentes frentes de congelamento, bem como à interação dos cristais de gelo com os grupos funcionais presentes nos MWCNTs.

Observou-se que amostras obtidas pela rota de congelamento unidirecional com LN2 apresentaram comportamento mecânico distinto das demais rotas e a compressão destas amostras revelaram três regimes distintos: um regime linear elástico, um regime de platô e um regime de densificação. A adição dos MWCNTs teve um efeito positivo no PVA em termos do módulo de Young, limite de escoamento e tenacidade à 30% de deformação. Esse efeito foi mais pronunciado para amostras contendo teores de

MWCNTs de até 2 %p/p. Maiores adições de MWCNTs parecem ter provocado a aglomeração dessas entidades, o que parece inibir a transferência de tensão mecânica da matriz PVA para MWCNTs e afetar negativamente a estabilidade mecânica dos compósitos. Os materiais obtidos por congelamento radial ou bidirecional apresentaram maior condutividade elétrica que as amostras preparadas por congelamentos unidirecionais. Além disso, estes materiais exibiram um comportamento mais estável, numa faixa de frequência maior que as unidirecionais.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o comportamento elétrico de compósitos PVA/MWCNTs e aprimorar a orientação dos MWCNTs na matriz polimérica.
- Investigar como a variação da taxa de resfriamento afeta as propriedades mecânicas das amostras sintetizadas para os congelamentos radial e bidirecional.
- Considerando a possibilidade do sistema estudado possuir aplicações biomédicas, vale avaliar propriedades como biocompatibilidade e citotoxicidade.
- Utilização das rotas de congelamento radial e bidirecional empregadas no trabalho para síntese de outros materiais poliméricos, como quitosana, com o objetivo de analisar como outros materiais com estrutura de poros centrossimétrica se comportam em esforços mecânicos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ERTÜRK, G.; MATTIASSON, B. Cryogels-versatile tools in bioseparation. *Journal of Chromatography A*, v. 1357, p. 24–35, ago. 2014.
- [2] FENG, Y.; LIU, Q.; YE, L.; WU, Q.; HE, J. Ordered macroporous quercetin molecularly imprinted polymers: Preparation, characterization, and separation performance. *Journal of Separation Science*, v. 40, n. 4, p. 971–978, 26 jan. 2017.
- [3] JIN, F. L.; ZHAO, M.; PARK, M.; PARK, S. J. Recent Trends of Foaming in Polymer Processing: A Review. *Polymers*, v. 11, n. 6, p. 953, 1 jun. 2019. p. 971–978, 26 jan. 2017.
- [4] OKAJIMA, M. K.; NAKAMURA, M.; OGAWA, T.; KURATA, H.; MITSUMATA, T.; KANEKO, T. Spongy Hydrogels of Cyanobacterial Polyanions Mediate Energy-Saving Electrolytic Metal-Refinement. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 25, p. 8704–8707, 13 jun. 2012.
- [5] KUMAR, A.; BOYER, C.; NEBHANI, L.; WONG, E. H. H. Highly Bactericidal Macroporous Antimicrobial Polymeric Gel for Point-of-Use Water Disinfection. *Scientific Reports*, v. 8, n. 1, 21 maio. 2018.
- [6] GUTIÉRREZ, M. C.; GARCÍA-CARVAJAL, Z. Y.; JOBBÁGY, M.; RUBIO, F.; YUSTE, L.; ROJO, F.; FERRER, M. L.; DEL MONTE, F. Poly (vinyl alcohol) *Scaffolds* with Tailored Morphologies for Drug Delivery and Controlled Release. *Advanced Functional Materials*, v. 17, n. 17, p. 3505–3513, 31 out. 2007.
- [7] DUAN, G.; BAGHERI, A. R.; JIANG, S.; GOLENSER, J.; AGARWAL, S.; GREINER, A. Exploration of Macroporous Polymeric Sponges as Drug Carriers. *Biomacromolecules*, v. 18, n. 10, p. 3215–3221, 31 ago. 2017.
- [8] SHAO, Y.; EL-KADY, M. F.; LIN, C.-W.; ZHU, G.; MARSH, K. L.; HWANG, J. Y.; ZHANG, Q.; LI, Y.; WANG, H.; KANER, R. B. 3D Freeze-Casting of Cellular Graphene Films for Ultrahigh-Power-Density Supercapacitors. *Advanced Materials*, v. 28, n. 31, p. 6719–6726, 23 maio de 2016.
- [9] MIAO, L.; QIAN, X.; ZHU, D.; CHEN, T.; PING, G.; LV, Y.; XIONG, W.; LIU, Y.; GAN, L.; LIU, M. From interpenetrating polymer networks to hierarchical porous carbons for advanced supercapacitor electrodes. *Chinese Chemical Letters*, v. 30, n. 7, p. 1445–1449, jul. 2019.
- [10] QIAN, W.; GU, Z. Z.; FUJISHIMA, A.; SATO, O. Three-Dimensionally Ordered Macroporous Polymer Materials: An Approach for Biosensor Applications. *Langmuir*, v. 18, n. 11, p. 4526–4529, maio 2002.
- [11] JURGA, M.; DAINIAK, M. B.; SARNOWSKA, A.; JABLONSKA, A.; TRIPATHI, A.; PLIEVA, F. M.; SAVINA, I. N.; STROJEK, L.; JUNGVID, H.; KUMAR, A. The performance of laminin-containing cryogel scaffolds in neural tissue regeneration. *Biomaterials*, v. 32, n. 13, p. 3423–3434, maio 2011.

- [12] CATANZANO, O.; SORIENTE, A.; LA GATTA, A.; CAMMAROTA, M.; RICCI, G.; FASOLINO, I.; SCHIRALDI, C.; AMBROSIO, L.; MALINCONICO, M.; LAURIENZO, P.; RAUCCI, M. G.; GOMEZ D'AYALA, G. Macroporous alginate foams crosslinked with strontium for bone tissue engineering. *Carbohydrate Polymers*, v. 202, p. 72–83, dez. 2018.
- [13] THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.
- [14] ZHANG, T.; SILVERSTEIN, M. S. Microphase-Separated Macroporous Polymers from an Emulsion-Templated Reactive Triblock Copolymer. *Macromolecules*, v. 51, n. 10, p. 3828–3835, 10 maio 2018.
- [15] DUAN, C.; ZOU, W.; DU, Z.; LI, H.; ZHANG, C. Fabrication of micro-mesopores in macroporous poly (formaldehyde-melamine) monoliths via reaction-induced phase separation in high internal phase emulsion template. *Polymer*, v. 167, p. 78–84, mar. 2019.
- [16] DORIN, R. M.; SAI, H.; WIESNER, U. Hierarchically Porous Materials from Block Copolymers. *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 1, p. 339–347, 22 out. 2013.
- [17] FAN, X.; ZHANG, S.; ZHU, Y.; CHEN, J. Macroporous polymers prepared via frozen UV polymerization of the emulsion-templates stabilized by a low amount of surfactant. *RSC Advances*, v. 8, n. 18, p. 10141–10147, 2018.
- [18] TALLÓN, C.; MORENO, R.; NIETO, I. M. Shaping of porous alumina bodies by freeze casting. *Advances in Applied Ceramics*, v. 108, n. 5, p. 307–313, jul. 2009.
- [19] DEVILLE, S. Freeze-Casting of Porous Biomaterials: Structure, Properties and Opportunities. *Materials*, v. 3, n. 3, p. 1913–1927, 17 mar. 2010.
- [20] ZHOU, Y.; FU, S.; PU, Y.; PAN, S.; LEVIT, M. V.; RAGAUSKAS, A. J. Freeze-casting of cellulose nanowhisker foams prepared from a water-dimethylsulfoxide (DMSO) binary mixture at low DMSO concentrations. *RSC Advances*, v. 3, n. 42, p. 19272, 2013.
- [21] SOUZA, D. F.; NUNES, E. H. M.; PIMENTA, D. S.; VASCONCELOS, D. C. L.; NASCIMENTO, J. F.; GRAVA, W.; HOUMARD, M.; VASCONCELOS, W. L. Synthesis and structural evaluation of freeze-cast porous alumina. *Materials Characterization*, v. 96, p. 183–195, out. 2014.
- [22] GUPTA, B.; ANJUM, S.; IKRAM, S. Preparation of thiolated polyvinyl alcohol hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 129, n. 2, p. 815–821, 15 dez. 2012.

- [23] QIN, X.-H.; WANG, X.; ROTTMAR, M.; NELSON, B. J.; MANIURA-WEBER, K. Near-Infrared Light-Sensitive Polyvinyl Alcohol Hydrogel Photoresist for Spatiotemporal Control of Cell-Instructive 3D Microenvironments. *Advanced Materials*, v. 30, n. 10, p. 1705564, 15 jan. 2018.
- [24] LI, C.; SHE, M.; SHE, X.; DAI, J.; KONG, L. Functionalization of polyvinyl alcohol hydrogels with graphene oxide for potential dye removal. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 3, p. n/a-n/a, 5 set. 2013.
- [25] XIONG, W.; GUAN, Y.; GUO, C.; YANG, M.; XIA, T.; ZHAO, S. Preparation of thiourea functionalized polyvinyl alcohol-coated magnetic nanoparticles and their application in Pb²⁺ ions adsorption. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 18, p. n/a-n/a, 10 abr. 2014.
- [26] HUANG, H.; YAO, J.; LI, L.; ZHU, F.; LIU, Z.; ZENG, X.; YU, X.; HUANG, Z. Reinforced polyaniline/polyvinyl alcohol conducting hydrogel from a freezing–thawing method as self-supported electrode for supercapacitors. *Journal of Materials Science*, v. 51, n. 18, p. 8728–8736, 21 jun. 2016.
- [27] ROSE, A.; GURU PRASAD, K.; SAKTHIVEL, T.; GUNASEKARAN, V.; MAIYALAGAN, T.; VIJAYAKUMAR, T. Electrochemical analysis of Graphene Oxide/Polyaniline/Polyvinyl alcohol composite nanofibers for supercapacitor applications. *Applied Surface Science*, v. 449, p. 551–557, ago. 2018.
- [28] DEMERLIS, C.; SCHONEKER, D. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food and Chemical Toxicology*, v. 41, n. 3, p. 319–326, mar. 2003.
- [29] PLIEVA, F. M.; KARLSSON, M.; AGUILAR, M.-R.; GOMEZ, D.; MIKHALOVSKY, S.; GALAEV, I. Yu.; MATTIASSON, B. Pore structure of macroporous monolithic cryogels prepared from poly (vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, n. 2, p. 1057–1066, 2006.
- [30] TUMMALA, G. K.; BACHI, I.; MIHRANYAN, A. Role of solvent on structure, viscoelasticity, and mechanical compressibility in nanocellulose-reinforced poly (vinyl alcohol) hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 136, n. 6, p. 47044, 3 set. 2018.
- [31] ZENG, R.; JIN, B. K.; YANG, Z. H.; GUAN, R.; QUAN, C. Preparation of a modified crosslinked chitosan/polyvinyl alcohol blended affinity membrane for purification of His-tagged protein. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 136, n. 15, p. 47347, 17 dez. 2018.
- [32] YUEN, S. M.; MA, C. C. M. Morphological, electrical, and mechanical properties of multiwall carbon nanotube/polysilsesquioxane composite. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 109, n. 3, p. 2000–2007, 2008.
- [33] NAEBE, M.; WANG, J.; XUE, Y.; WANG, X.; LIN, T. Carbon nanotube reinforced rigid-rod polyimide. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 118, n. 1, p. 359–365, 19 maio 2010.

- [34] AVILÉS, F.; MAY-PAT, A.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; VERDEJO, R.; BACHMATIUK, A.; RÜMMELI, M. H. A comparative study on the mechanical, electrical and piezoresistive properties of polymer composites using carbon nanostructures of different topology. *European Polymer Journal*, v. 99, p. 394–402, fev. 2018.
- [35] HARRIS, P. J. F.; HERNÁNDEZ, E.; YAKOBSON, B. I. Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century. *American Journal of Physics*, v. 72, n. 3, p. 415–415, mar. 2004.
- [36] RAFIEL, S. Foundations of nanotechnology- Mechanics of carbon nanotubes. 1 ed, Apple Academic Press, 2015.
- [37] LOOS, M. Carbon Nanotube Reinforced Composites. 1ed, Oxford: William Andrew Publishing 2015.
- [38] LEE, J.; KIM, I. S.; HWANG, M. H.; CHAE, K. J. Atomic layer deposition and electrospinning as membrane surface engineering methods for water treatment: a short review. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020.
- [39] AHMADI, M.T.; WEBB, J.F.; RAZALI, I.; RAHMANDOUST, M. Carbon-based materials concepts and basic physics. In: Razali, I., Ahmadi, M.T., Anwar, S. (eds.) *Advanced Nanoelectronics*, pp. 49–82. CRC Press, Boca Raton 2012.
- [40] THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, n.13, pag. 1899–1912, 2001.
- [41] LIU, J.; LIU, L.; LU, J.; ZHU, H. The formation mechanism of chiral carbon nanotubes, *Physica B: Condensed Matter*, vol.530, pg. 277-282, 2018.
- [42] CHOWDHURY, Z.; SURESH, S.; SHAH, S. T.; ADEBESI, A.; ISLAM, M.; RAFIQUE, R. A review on electrochemically modified carbon nanotubes (CNT) membrane for desalination and purification of water. *Materials Research Express*. 5. 102001. 2018.
- [43] DAI, H.; RINZLER, A. G.; NIKOLAEV, P.; THESS, A.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, v.260, p.471-475, 1996.
- [44] KUNDRAPU, M.; LI, J.; SHASHURIN, A.; KEIDAR, M. A model of carbon nanotube synthesis in arc discharge plasmas. *Journal of Physics D - Applied Physics* – vol.45, n.31. 2012.
- [45] MOSTOFIZADEH, A.; LI, Y.; SONG, B.; HUANG, Y. Synthesis, Properties, and Applications of Low-Dimensional Carbon-Related Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*. v.2011, p.1–21, 2010.
- [46] DRUZHININA, T. Carbon nanotubes: their synthesis and integration into nanofabricated structures. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven. 2011.

- [47] MICOLI, A. Functionalization of Carbon Nanotubes for the Construction of Supramolecular Nanostructured. Università degli Studi di Trieste, 2012.
- [48] GORE, J. P.; SANE, A. Flame Synthesis of Carbon Nanotubes. In: Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications. [s.l.] InTech, 2011.
- [49] RAHMANDOUST, M.; ÖCHSNER, A. On finite element modeling of single and multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* vol. 12, pg. 8129–8136, 2012.
- [50] YU, M. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. *Science*, 287(5453), 637–640, 2000.
- [51] RUOFF, R. S.; LORENTS, D. C. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *Carbon*, v. 33, p.925-930, 1995.
- [52] TANS, S. J.; DEVORET, M. H.; DAI, H.; THESS, A.; SMALLEY R. E.; GEERLIGS, L. J. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, vol.386, pag 474-477, 1997.
- [53] TANS, S. J.; VERSCHUEREN, A. R. M.; DEKKER, C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, vol.393, pg.49-52, 1998.
- [54] EBBESEN, T. W.; LEZEC H. J.; HIURA, H.; BENNETT J. W.; GHAEMIE H. F. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, vol.382, pg.54-61, 1996.
- [55] HONE, J.; WHITNEY, M.; PISKOTI, C.; ZETTL, A. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Phys Rev B*, vol.59, pg. 14-16, 1999.
- [56] YI, W.; LU. L.; ZHANG. D. L.; PAN, Z. W. Linear specific heat of carbon nanotubes. *Phys Rev B*, vol.59, 1999.
- [57] KIM, P.; SHI, L.; MAJUMDAR, A.; MCEUEN, P. L. Thermal transport measurements of individual multiwalled carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 87(215502), pg.1-4, 2001.
- [58] HOU, P. X.; LIU, C.; CHENG, H. M. Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, vol.46, pg.2003-2025, 2008.
- [59] AJAYAN, P.; ZHOU O. Z. Applications of carbon nanotubes. *Carbon nanotubes book series: topics in applied physics*, vol.80, 2001.
- [60] QU, S.; HUANG, F.; YU, S.; CHEN, G.; KONG, J. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe₂O₃ particles. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, n. 2–3, p. 643–647, dez. 2008.
- [61] HOU, P. X.; BAI, S.; YANG, Q. H.; LIU, C.; CHENG, H. M. Multi-step purification of carbon nanotubes. *Carbon*, vol.4 pg. 81-85, 2002.
- [62] ISMAIL, A.; GOH, P.; TEE, J.; SANIP, M.; AZIZ, M. A review of purification techniques for carbon nanotubes. *Nano*, vol. 03, 2008.

- [63] KIM, S. W.; KIM, T.; KIM, Y. S.; CHOI, H. S.; LIM, H. J.; YANG, S. J.; PARK, C. R. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. *Carbon*, v.50, p.3–33, 2012.
- [64] BANERJEE, S.; HEMRAJ, B. T.; WONG S. S. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Advanced Materials*, vol.17, pg.17-29, 2005.
- [65] BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small*, vol.1, pg. 180-192, 2004.
- [66] BANDOW, S, RAO, A. M.; WILLIAMS, K.A.; THESS A.; SMALLEY R. E.; EKLUND P. C. J. Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration. *Phys Chem B*, vol. 101, pg. 88-139, 1997.
- [67] MUHAMMAD, A.; MAZHAR A. K.; ZULFIQAR A. R. Polyvinyl Alcohol: A Review of Research Status and Use of Polyvinyl Alcohol Based Nanocomposites. *Polymer Engineering and science*, vol.14, pg.2119- 2132, 2018.
- [68] KUMAR, A.; HAN, S. S. PVA-based hydrogels for tissue engineering: A review. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, vol.66, pg.156-182, 2017.
- [69] HALIMA, N. B. Poly (vinyl alcohol): review of its promising applications and insights into biodegradation. *RSC Advances*, vol.46, 2016.
- [70] MASCIA, L. *Polymers in Industry from A to Z: A Concise Encyclopedia*. Wiley, ISBN:9783527329649. 2012.
- [71] SUBRAMANIAN, M. N. *Basics of Polymers: Materials and Synthesis*, Momentum Press, ISBN: 9781606505854. 2015.
- [72] MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules*, vol.39, pg. 5194–5205, 2006.
- [73] SEYHAN, A. T.; GOJNY, F. H.; TANOGLU, M.; SCHULTE, K. Critical aspects related to processing of carbon nanotube/unsaturated thermoset polyester nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, vol.43, pg.374–379, 2007.
- [74] MITTAL, G.; DHAND, V.; RHEE, K. Y.; LEE, W. R. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol.21, pg. 11-25, 2015.
- [75] GROSSIORD, N. *A Latex-Based Concept for Making Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites*, Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2007.
- [76] LOTT, J. Z. *Network of Carbon Nanotubes in Epoxy Matrices*,” Technischen Universität Hamburg-Harburg, 2009.
- [77] SANDLER, J. K. W.; KIRK, J. E.; KINLOCH, I. A.; SHAFFER, M. S. P.; WINDLE, A. H. Ultralow electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites, *Polymer*, vol. 44, pg. 5893–5899, 2003.

- [78] ASHBY, M. F.; ASHBY, FERREIRA, P. J.; SCHIDEK, D. L. *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design - An Introduction for Engineers and Architects*. Elsevier, 2009.
- [79] SATHYANARAYANA, S.; HÜBNER, C. *Structural Nanocomposites: Perspectives for Future Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [80] LOOS, M. R; SCHULTE, K. Is It Worth the Effort to Reinforce Polymers with Carbon Nanotubes? *Macromol. Theory Simulations*, vol. 20, pg.350–362, 2011.
- [81] AYATOLLASHI, M. R.; SHADLOU, S.; SHOKRIEH, M. M.; CHITSAZZADEH, M. Effect of multiwalled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites,” *Polym. Test.*, vol.30, pg. 548–556, 2011.
- [82] GROSSIORD, N.; HERMANT, M. C.; KONING, C. *Polymer Carbon Nanotube Composites - The Polymer Latex Concept*. Pan Stanford Publishing, 2012.
- [83] DU J. H.; BAI, J.; CHENG, H. M. The present status and key problems of carbon nanotube-based polymer composites. *Polym Lett.* vol. 1 pg. 25-73, 2007.
- [84] ANDREWS, R.; JACQUES, D.; RANTELL, T. Fabrication of carbon multiwall nanotube/ polymer composites by shear mixing. *Macromol Mater Eng.* Vol.287, pg.395-403, 2002.
- [85] COLEMAN, J. N.; KHAN, U.; BLAU, W.J. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*, vol.44, pg.1624-1652, 2006.
- [86] LAKE, R. A.; LEWIS, E. L. Salt Rejection by Sea Ice during Growth. *J. Geophys.* Vol. 75, 583. 1970.
- [87] DEVILLE, S. in *Freezing Colloids: Observations, Principles, Control, and Use*. Springer International Publishing, 2017.
- [88] DEVILLE, S. *Ice-templating*, freeze casting: Beyond materials processing. *Journal of Materials*, vol. 28, pg. 2202–2219, 2013.
- [89] DEVILLE, S. *Freeze-casting* of porous ceramics: A review of current achievements and issues. *Adv. Eng. Mater.* Vol.10, pg.155–169, 2008.
- [90] WEGST, U. G.; SCHECTER, M.; DONIUS, A. E. Biomaterials by freeze casting. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* Vol.368, pg. 2099–2121, 2010.
- [91] WASCHKIES, T.; OBERACKER, R.; HOFFMANN, M. J. Control of lamellae spacing during freeze casting of ceramics using double-side cooling as a novel processing route. *J. Am Ceram. Soc.* Vol.92, pg. 79–84, 2009.
- [92] DEVILLE, S.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P. Ice-templated porous alumina structures. *Acta Mater.* Vol.55, pg.1965–1974, 2007.

- [93] TONG, H.; NODA, I.; GRYTE, C. C. Formation of anisotropic ice-agar composites by directional freezing. *Colloidal Polymer Science*. Vol.262, pg. 589–595, 1984.
- [94] CHINO, Y.; DUNAND, D. C. Directionally freeze-cast titanium foam with aligned, elongated pores. *Acta Mater*. Vol.56, pg.105–113, 2008.
- [95] MAHLER, W.; BECHTOLD, M. F. Freeze-formed silica fibres. *Nature*, Vol.285, pg. 27–28, 1980.
- [96] LAUNEY, M. E.; MUNCH, E.; ALSEM, D. H.; BARTH, H. B.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P.; RITCHIE, R. O. Designing highly toughened hybrid composites through nature-inspired hierarchical complexity. *Acta Mater*. Vol. 57, pg. 2919–2932, 2009.
- [97] PORTER, M. M.; MCKITTRICK, J.; MEYERS, M. A. Biomimetic Materials by Freeze Casting. *JOM*, v. 65, n. 6, p. 720–727, 13 abr. 2013.
- [98] ARABI, N.; ZAMANIAN, A. Effect of cooling rate and gelatin concentration on the microstructural and mechanical properties of ice template gelatin *scaffolds*. *Biotechnol. Appl. Biochem*. Vol.60, pg. 573–579, 2013.
- [99] LICHTNER, A.; ROUSSEL, D.; MARTIN, C. L.; BORDIA, R. K. Effect of Macropore Anisotropy on the Mechanical Response of Hierarchically Porous Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc*. Vol. 99, pg. 979–987, 2016.
- [100] ZUO, K. H.; ZENG, Y. P.; JIANG, D. Effect of polyvinyl alcohol additive on the pore Structure and morphology of the freeze-cast hydroxyapatite ceramics. *Mater. Sci. Eng*. Vol.30, pg. 283–287, 2010.
- [101] YOON, B. H.; LEE, E. J.; KIM, H. E. Highly aligned porous silicon carbide ceramics by freezing polycarbosilane/camphene solution. *J. Am. Ceram. Soc*. Vol.90, pg. 1753–1759, 2007.
- [102] BAI, H.; CHEN, Y.; DELATTRE, B.; TOMSIA, A. P.; RITCHIE, R. O. Bioinspired large-scale aligned porous materials assembled with dual temperature gradients. *Sci. Adv*. Vol.1, 2015.
- [103] KÖHNKE, T.; LIN, A.; ELDER, T.; THELIANDER, H.; RAGAUSKAS, A. J. Nano reinforced xylan–cellulose composite foams by *freeze-casting*. *Green Chem*. Vol.14, 2012.
- [104] POURHAGHGOUY, M.; ZAMANIAN, A. Physical and mechanical properties of the fully interconnected chitosan ice-templated *scaffolds*. *J. Appl. Polym. Sci*. Vol.132, pg.1–7 2015.
- [105] SCHOOOF, H.; APEL, J.; HESCHEL, I. Control of pore structure and size in freeze-dried collagen sponges. *J. Biomed. Mater. Res*. Vol.58, pg. 352–357 2001.
- [106] KANG, H. W.; TABATA, Y.; IKADA, Y. Fabrication of porous gelatin *scaffolds* for tissue engineering. *Biomaterials*, vol. 20, pg.1339–1344, 1999.

- [107] ASUNCION, M. C. T.; GOH, J. C. H.; TOH, S. L. Anisotropic silk fibroin/gelatin *scaffolds* from unidirectional freezing. *Mater. Sci. Eng. C* Vol.67, pg.646–656 2016.
- [108] GUTIÉRREZ, M. C.; GARCÍA-CARVAJAL, Z. Y.; JOBBÁGY, M.; RUBIO, F.; YUSTE, L.; ROJO, F.; FERRER, M. L.; DEL MONTE, F. Poly (vinyl alcohol) *scaffolds* with tailored morphologies for drug delivery and controlled release. *Adv. Funct. Mater.* Vol.17, pg.3505–3513, 2007.
- [109] ZHOU, X. H.; WEI, D. X. ZHANG, X. Development of poly (vinyl alcohol) porous scaffold with high strength and well ciprofloxacin release efficiency. *Mater. Sci. Eng. C* Vol.67, pg.326–335 2016.
- [110] KWON, S. M.; KIM, H. S.; JIN, H. J. Multiwalled carbon nanotube cryogels with aligned and non-aligned porous structures. *Polymer*. Vol.50, pg. 2786–2792, 2009.
- [111] VICKERY, J. L.; PATIL, A. J.; MANN, S. Fabrication of graphene-polymer nanocomposites with higher-order three-dimensional architectures. *Adv. Mater.* Vol. 21, pg. 2180–2184, 2009.
- [112] FUKUSHIMA, M.; YOSHIZAWA, Y. I. Fabrication of highly porous honeycomb-shaped mullite zirconia insulators by gelation freezing. *Adv. Powder Technol.* Vol.27, pg. 908–913 2016.
- [113] XING, Z.; LI, J.; WANG, Q.; ZHOU, W.; TIAN, G.; PAN, K.; TIAN, C.; ZOU, J.; FU, H. A floating porous crystalline TiO₂ ceramic with enhanced photocatalytic performance for wastewater decontamination. *Eur. J. Inorg. Chem*, pg.2411–2417, 2013.
- [114] DEVILLE, S.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P. Freeze casting of hydroxyapatite *scaffolds* for bone tissue engineering. *Biomaterials*, vol.27, pg.5480–5489, 2006.
- [115] FRANCIS, N. L.; HUNGER, P. M.; DONIUS, A. E.; RIBLETT, B. W.; ZAVALIANGOS, A.; WEGST, U. G. K.; WHEATLEY, M. A. An ice-templated, linearly aligned chitosan-alginate scaffold for neural tissue engineering. *J. Biomed. Mater.* Vol.101, pg.3493–3503 ,2013.
- [116] OJUVA, A.; AKHTAR, F.; TOMSIA, A. P. Laminated adsorbents with very rapid CO₂ uptake by *freeze-casting* of zeolites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol.5, pg. 2669–2676,2013.
- [117] BAI, H.; CHEN, Y.; DELATTRE, B.; TOMSIA, A. P.; RITCHIE, R. O. Bioinspired large-scale aligned porous materials assembled with dual temperature gradients. *Science Advances*, 2015.
- [118] KIM, J.; HAN, N. M.; KIM, J., LEE, J.; KIM, J.-K.; JEON, S. Highly Conductive and Fracture-Resistant Epoxy Composite Based on Non-oxidized Graphene Flake Aerogel. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(43), 37507–37516. 2018.
- [119] WANG, C.; CHEN, X.; WANG, B.; HUANG, M.; WANG, B.; JIANG, Y.; RUOFF, R. S. Freeze-Casting Produces a Graphene Oxide Aerogel with a Radial and Centrosymmetric Structure. *ACS Nano*, 12(6), 5816–5825. 2018.

- [120] CASTRO, V.G.; COSTA, I.B.; MEDEIROS, F.S.; SIQUEIRA, A.J.; KASAMA, A.H.; FIGUEIREDO, K.C.S.; LAVALL, R.L.; SILVA, G.G. Improved Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes in Ultra-Low Acid Volume: Effect of Solid/Liquid Interface. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2019.
- [121] ASTM International, ASTM D695-15: Standard test method for compressive properties of rigid plastics, Annu. B. ASTM Stand. Pg. 1-7, 2015.
- [122] DEVILLE, S.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P. Ice-templated porous alumina structures. *Acta Materialia*, v. 55, n. 6, p. 1965–1974, abr. 2007.
- [123] SOUZA, D. F.; NUNES, E. H. M.; QUEIROGA, J. A.; VASCONCELOS, W. L. Microstructural characterization and gas permeation performance of freeze-cast alumina supports. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, n. 11, p. 4020–4025, set. 2018.
- [124] TANG, Y.; MIAO, Q.; QIU, S.; ZHAO, K.; HU, L. Novel freeze-casting fabrication of aligned lamellar porous alumina with a centrosymmetric structure. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, n. 15, p. 4077–4082, dez. 2014.
- [125] MANGIAPIA, G.; RICCIARDI, R.; AURIEMMA, F.; DE ROSA, C.; LO CELSO, F.; TRIOLO, R.; HEENAN, R. K.; RADULESCU, A.; TEDESCHI, A. M.; D'ERRICO, G.; PADUANO, L. Mesoscopic and Microscopic Investigation on Poly(vinyl alcohol) Hydrogels in the Presence of Sodium Decylsulfate. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, n. 9, p. 2166–2173, mar. 2007.
- [126] GIBSON, L. J. Biomechanics of cellular solids. *Journal of Biomechanics*, 38(3), 377–399, 2005.
- [127] ZHENG, Q.; JAVADI, A.; SABO, R.; CAI, Z.; GONG, S. Polyvinyl alcohol (PVA)–cellulose nanofibril (CNF)–multiwalled carbon nanotube (MWCNT) hybrid organic aerogels with superior mechanical properties. *RSC Advances*, 3(43), 2013.
- [128] COSTA, H. S.; DE OLIVEIRA, A. A. R.; ORÉFICE, R. L.; MANSUR, H. S.; PEREIRA, M. Tailoring Mechanical Behavior of PVA-Bioactive Glass Hybrid Foams. *Key Engineering Materials*, 361–363, 2007.
- [129] CADEK, M.; COLEMAN, J. N.; BARRON, V. Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline an amorphous polymer composite. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 27, p. 5123-5125, 2002.
- [130] SO, H. H.; CHO, J. W.; SAHOO, N. G. Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites. *European Polymer Journal*, v. 43, p. 3750-3756, 2007.
- [131] PAIVA, M. C.; ZHOU, B.; FERNANDO, K. A. S.; LIN, Y., KENNEDY, J. M.; SUN, Y-P. Mechanical and morphological characterization of polymer-carbon nanocomposites from functionalized carbon nanotubes, *Carbon*, v. 42, p. 2849-2854, 2004.

- [132] BARTHOLOME, C.; DERRÈ, A.; ROUBEAU, O.; ZAKRI, C.; POULIN, P. Electromechanical properties of nanotube-PVA composite actuator biomorphs, *Nanotechnology*, v. 19, 2008.
- [133] GOLAFSHAN, N.; KHARAZIHA, M.; FATHI, M. Tough and conductive hybrid graphene-PVA: Alginate fibrous scaffolds for engineering neural construct. *Carbon*, 111, 752–763, 2017.
- [134] GOLAFSHAN, N.; KHARAZIHA, M.; FATHI, M. Tough and conductive hybrid graphene-PVA: Alginate fibrous scaffolds for engineering neural construct. *Carbon*, 111, 752–763, 2017.
- [135] HOUMARD, M.; FU, Q.; GENET, M.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P. On the structural, mechanical, and biodegradation properties of HA/ β -TCP robocast scaffolds. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 101(7), 1233–1242. 2013.
- [136] AL-MUNAJJED, A. A.; HIEN, M.; KUJAT, R.; GLEESON, J. P.; HAMMER, J. Influence of pore size on tensile strength, permeability and porosity of hyaluronan-collagen scaffolds. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19(8), 2859–2864, 2018.
- [137] HUANG, Y.; ZHENG, Y.; SONG, W.; MA, Y.; WU, J.; FAN, L. Poly (vinyl pyrrolidone) wrapped multi-walled carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) composite hydrogels. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(10), 1398–1405, 2011.
- [138] BIKIARIS D. Microstructure and properties of polypropylene/carbon nanotube nano- composites. *Materials*. 3(4):2884–2946, 2010.
- [139] GROSSIORD, N.; LOOS, J.; REGEV, O. & KONING, C. E. Toolbox for Dispersing Carbon Nanotubes into Polymers to Get Conductive Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 18(5), 1089–1099, 2006.
- [140] POTSCHEKE P.; BRUNIG H.; JANKE A.; FISCHER D.; JEHNICHEN D. Orientation of multiwalled carbon nanotubes in composites with polycarbonate by melt spinning. *Polymer*. 46:10355–10363, 2005.
- [141] BAJI A.; MAI Y. W.; ABTAHI M.; WONG S. C.; LIU Y.; LI Q. Microstructure development in electrospun carbon nanotube reinforced polyvinylidene fluoride fibers and its influence on tensile strength and dielectric permittivity. *Composites Science & Technology*. 88(10):1–8, 2013.
- [142] KHAN S. U.; POTHNIS J. R.; KIM J. K. Effects of carbon nanotube alignment on electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*. 49(3):26–34, 2013.
- [143] VOGES, K.; HÜBNER, C.; VADALÁ, M.; LUPASCU, D. C. Ice-Templated Poly (vinyl alcohol): Enhanced Strength and Low Thermal Conductivity. *Macromolecular Materials and Engineering*, 303(9) 2018.

- [144] HEIDARSHENAS, M.; KOKABI, M.; & HOSSEINI, H. Shape memory conductive electrospun PVA/MWCNT nanocomposite aerogels. *Polymer Journal*, 51(6), 579–590, 2019.
- [145] ABDULHAKEEM, B.; FARSHAD, B.; DAMILOLA, M.; FATEMEH, T.; MOPELI, F.; JULIEN, D.; NCHOLU, M. Morphological characterization and impedance spectroscopy study of porous 3D carbons based on graphene foam-PVA/phenol-formaldehyde resin composite as an electrode material for supercapacitors. *RSC Advances*, v. 4, n. 73, p. 39066, 18 ago. 2014.
- [146] SENGWA, R. J.; CHOUDHARY, S.; SANKHLA, S. Dielectric properties of montmorillonite clay filled poly (vinyl alcohol)/poly (ethylene oxide) blend nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 70, n. 11, p. 1621–1627, out. 2010.
- [147] NAHIR, T. M. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd ed Edited by Evgenij Barsoukov (Texas Instruments Inc.) and J. Ross Macdonald (University of North Carolina, Chapel Hill). John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 35, p. 12431–12431, set. 2005.
- [148] MENDOZA FLOREZ, J.; ROMERO, R. D.; LLONGUERAS, J. G. Espectroscopia de impedancia electroquímica em corrosión. *Notas. Facultad de Química, UNAM*. Site disponível em: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>.
- [149] CARMONA, D.; MARTINEZ, J.; LONDOÑO, M. E.; MONTOYA, Y.; TORRES, R. Novel Sensor Based on Polyvinyl Alcohol Hydrogel. In: VI Latin American Congress on Biomedical Engineering CLAIB 2014, Paraná, Argentina 29, 30 & 31 October 2014. [s.l.] Springer International Publishing, p. 39–42. 2015.
- [150] DE LANNOY, CF.; JASSBY, D.; DAVIS, D. D.; WIESNER, M. R. A highly electrically conductive polymer–multiwalled carbon nanotube nanocomposite membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 415–416, p. 718–724, out. 2012.
- [151] CHAKRABORTY, G.; GUPTA, K.; MEIKAP, A. K.; BABU, R.; BLAU, W. J. Anomalous electrical transport properties of polyvinyl alcohol-multiwall carbon nanotubes composites below room temperature. *Journal of Applied Physics*, v. 109, n. 3, p. 33707, fev. 2011.
- [152] SPITALSKY, Z.; TISIS, D.; PAPAGELIS, K.; GALIOTIS, C. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*, v. 35, n. 3, p. 357–401, mar. 2010.