

Universidade Federal do Paraná

Gabriel Kavilhuka Metzger



Fabricação e caracterização de papel condutor baseado em compósitos de celulose e nanoestruturas

Curitiba  
2018

Gabriel Kavilhuka Metzger

Fabricação e caracterização de papel condutor baseado em compósitos de celulose e nanoestruturas

Dissertação apresentada como requisito à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Evaldo Ribeiro

Curitiba  
2018

---

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR  
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

---

M596f

Metzger, Gabriel Kavilhuka  
Fabricação e caracterização de papel condutor baseado em compósitos de celulose e  
nanoestruturas / Gabriel Kavilhuka Metzger. – Curitiba, 2018.  
113 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Orientador: Evaldo Ribeiro.

1. Polpa seca. 2. Celulose. 3. Nanotubos de carbono. I. Universidade Federal do Paraná.  
II. Ribeiro, Evaldo. III. Título.

CDD: 676

---

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E  
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **GABRIEL KAVILHUKA METZGER** intitulada: **FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PAPEL CONDUTOR BASEADO EM COMPÓSITOS DE CELULOSE E NANOESTRUTURAS**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Fevereiro de 2018.

  
EVALDO RIBEIRO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

  
BERTOLDO SCHNEIDER JUNIOR

Avaliador Externo (UFPR)

  
JOSÉ VARALDA

Avaliador Externo (UFPR)

# Agradecimentos

Ao meu orientador Evaldo Ribeiro, pelos conhecimentos transmitidos, por confiar no meu trabalho e por toda a liberdade que me deu para desenvolvê-lo.

À minha namorada, Ediane Angelo, pelo companheirismo, compreensão e apoio para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Romeu e Clari, e ao meu irmão, Vinicius, que sempre me auxiliaram e apoiaram em todos os rumos que escolhi.

Aos colegas de laboratório, pela amizade, ajuda no desenvolvimento do trabalho e conhecimentos trocados.

Aos alunos/professores Rosieli Lemes de Farias e Irineu Hattenhauer pelas dicas.

Ao Laboratório de magnetismo medidas e instrumentação, e ao Fabiano Thomazi que ajudou com as medidas

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR

À CAPES e CNPq pelo financiamento deste projeto.

# Resumo

Neste trabalho é descrito o estudo sistemático de otimização da produção de compósitos utilizando polpa seca de celulose e nanotubos de carbono para a produção de papel condutor de eletricidade. Primeiramente, a polpa seca é desagregada em água para obtenção da polpa em solução, e os nanotubos de carbono são dispersos também em água; essas duas dispersões são misturadas e então o excesso de água é retirado para a obtenção do compósito condutor. Após a técnica otimizada foram produzidas amostras utilizando apenas polpa de *Pinus taeda*, apenas polpa de *Eucalyptus grandis* e 50 % de cada polpa, com diferentes espessuras, variando a massa de polpa seca utilizada (50, 80, 130, 210, 340, 560, 860 mg) e diferentes concentrações de nanotubos de carbono na amostra (0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 %). Todas foram caracterizadas através das técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman, medidas de resistência elétrica e curvas I x V. Isto foi feito para avaliar como a espessura e a concentração podem alterar a resistividade das amostras. Observou-se que a espessura não tem relação direta com a resistividade; uma vez que a técnica foi otimizada, a produção de amostras com homogeneidade espacial e da dispersão de nanotubos de carbono no compósito fez com que amostras com diferentes espessuras tivessem resistividade de mesma ordem de grandeza. À medida que aumenta a concentração de nanotubos na amostra, a resistividade cai de forma exponencial até uma concentração onde parece ocorrer uma saturação do efeito dos nanotubos de carbono na amostra: 5,0 % para polpa de *Pinus taeda* e 50 % de cada polpa; e 2,0 % polpa de *Eucalyptus grandis*. Além disso, foi observado aparente comportamento ferroelétrico em amostras com baixa concentração de nanotubos de carbono produzidas com polpa de *Eucalyptus grandis*. Por fim, foi avaliada a possibilidade de utilização dos compósitos na produção de dispositivos, mediante fabricação de capacitores utilizando tanto o compósito como um metal como

---

placa condutora. O capacitor produzido com os compósitos é comparável ao utilizando uma placas de metal, o que mostrou a viabilidade da utilização dos compósitos celulose-nanotubos na produção de dispositivos eletrônicos.

Palavras-chave: Polpa seca, Celulose, Nanotubos de carbono.

# Abstract

In this work the systematic study of optimization of the production of composites obtained using dry cellulose pulp and carbon nanotubes for the production of electrically conductive paper is described. First the dry pulp is disaggregated in water to obtain the pulp in solution. The carbon nanotubes are also dispersed in water. These two dispersions are mixed, and then the excess water is removed in order to obtain the conductive composite. After the technique was optimized, samples were made using *Pinus taeda* pulp only, *Eucalyptus grandis* pulp only, and a mix consisting of 50 % of each pulp. By varying the dry pulp mass used (50, 80, 130, 210, 340, 560, 860 mg) and the carbon nanotubes concentration in the sample (0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 %) it was possible to infer the influence of each parameter on the electrical properties of the composites. The samples were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, electrical resistance measurements and I x V curves. The thickness has no apparent influence on the resistivity. Once the technique was optimized, the production of samples with both spatial and carbon nanotubes distribution homogeneity in the material, samples with different thicknesses had resistivity of the same order of magnitude. As the concentration of nanotubes in the sample increases, the resistivity decreases exponentially to a concentration above which a saturation of the carbon nanotubes in the sample appears to occur: 5.0 % for both the *Pinus taeda* pulp and 50 % mix; and 2.0 % for the *Eucalyptus grandis* pulp. In addition, an apparent ferroelectric behavior was observed in samples with low concentration of carbon nanotubes produced with *Eucalyptus grandis* pulp. Finally, the possibility of using the composites in the production of simple devices was evaluated. Capacitors were constructed using both the composite or a metal as a conductive plate. The capacitor produced with the composite is comparable to those using metal plates, which showed the viability of the

---

use of the cellulose/nanotube composites in the production of devices.

Key words: Dry pulp, Cellulose, Carbon nanotubes.

# Sumário

1	Introdução	12
2	Objetivos	15
2.1	Objetivos Gerais . . . . .	15
2.2	Objetivos Específicos . . . . .	15
3	Fundamentação	16
3.1	Composição da madeira . . . . .	16
3.2	Obtenção da Polpa seca . . . . .	16
3.3	Propriedades da fibra . . . . .	17
3.3.1	Dimensões da fibra . . . . .	18
3.3.2	Colapsidade das fibras . . . . .	20
3.4	Propriedades físicas do papel . . . . .	22
3.5	Propriedades cristalográficas . . . . .	23
3.5.1	Difração de raios-X . . . . .	25
3.5.2	Espectroscopia Raman . . . . .	26
3.6	Nanotubos de carbono . . . . .	26
3.7	Técnicas de Caracterização . . . . .	29
3.7.1	Espectroscopia Raman . . . . .	29
3.7.2	Difração de raios-x . . . . .	30
3.7.3	Absorção UV/VIS . . . . .	32
3.7.4	Medidas elétricas . . . . .	37
3.7.4.1	Curva I x V . . . . .	38
3.7.4.2	Curva P x E . . . . .	38
3.7.4.3	Circuito RC . . . . .	39
4	Materiais e Métodos	41
4.1	Materiais . . . . .	41
4.2	Caracterizações . . . . .	44
5	Otimização da metodologia de produção das amostras	47
5.1	Preparação da polpa . . . . .	47
5.2	Dispersão CNT . . . . .	50
5.3	Produção dos compósitos . . . . .	55
5.3.1	Formador de folha para retirada do excesso de água . . . . .	56
5.3.2	Fixador do CNT . . . . .	59

## SUMÁRIO

---

5.3.3	Estufa para a retirada do excesso de água . . . . .	62
5.4	Parâmetros Optimizados . . . . .	67
6	Resultados das amostras finais	<b>69</b>
6.1	Amostras com polpa de <i>Pinus taeda</i> . . . . .	69
6.1.1	Variação da espessura dos compósitos . . . . .	69
6.1.2	Caracterizações . . . . .	70
6.1.2.1	Difração de raios-X . . . . .	71
6.1.2.2	Espectroscopia Raman . . . . .	74
6.1.2.3	Curvas I x V . . . . .	75
6.2	Amostras com polpa de <i>Eucalyptus grandis</i> . . . . .	78
6.2.1	Variação da espessura dos compósitos . . . . .	79
6.2.2	Caracterizações . . . . .	80
6.2.2.1	Difração de raios-X . . . . .	80
6.2.2.2	Espectroscopia Raman . . . . .	81
6.2.2.3	Curvas I x V . . . . .	82
6.3	Amostras com mistura entre as polpas . . . . .	86
6.3.1	Variação da espessura dos compósitos . . . . .	86
6.3.2	Caracterizações . . . . .	88
6.3.2.1	Difração de raios-X . . . . .	88
6.3.2.2	Espectroscopia Raman . . . . .	89
6.3.2.3	Curvas IxV . . . . .	90
6.4	Comparação das amostras . . . . .	94
6.5	Amostras com baixa concentração de CNT . . . . .	96
6.6	Dispositivo “all paper” . . . . .	100
7	Conclusões	<b>105</b>
8	Perspectivas Futuras	<b>107</b>
9	Trabalhos Apresentados	<b>109</b>
	Referências Bibliográficas	<b>110</b>

# 1 Introdução

O papel é uma das mais antigas invenções da humanidade. Seu uso para registro, armazenamento e transmissão de informações é provavelmente a mais nobre das suas aplicações. Nas últimas décadas, porém, a crescente possibilidade de uso de materiais orgânicos para a produção de dispositivos eletrônicos levantou a pergunta: será que o papel, isolante por natureza, poderia ser feito condutor no bulk <sup>1</sup>? Folhas de papel condutor já foram obtidas desde a década de 40 por meio do depósito de filmes condutores sobre a superfície do papel. O mais conhecido é o papel Teledeltos, que consiste em uma folha de papel com um lado coberto por um filme de carbono [1]. Porém a estrutura do papel continua a ser isolante, é o filme superficial que conduz a eletricidade.

Com o advento das nanoestruturas, semicondutoras ou metálicas, como nanopartículas metálicas, fulerenos e nanotubos de carbono, a possibilidade de combinar essas estruturas com celulose para obter um compósito que fosse condutor no bulk foi investigada.

A primeira tentativa relatada na literatura é de 2008, onde Oya *et al.* desagregam papel já formado, diluem-no em água e acrescentam nanotubos de carbono. Ao formar novamente a folha, o papel (espécie de papel reciclado) resultante se mostrou condutivo [2]. Trabalhos seguintes demonstraram que compósitos similares poderiam ser usados em armazenamento de energia [3], blindagem eletrostática (*shielding*) [4, 5], sensores e dispositivos [6–8]. Apesar da aparente aplicabilidade de tal compósito condutor, poucos artigos podem ser encontrados na área, inclusive a proposta de uso do papel condutor em capacitores é bem recente, datada de 2015 [9], e há muitos caminhos a

---

<sup>1</sup>Porção de matéria com dimensões espaciais suficientemente grandes para que suas propriedades não sejam influenciadas.

serem explorados nesta linha de investigação.

A Figura 1 traz um informativo sobre a quantidade de lixo eletrônico produzida de 2000 a 2011, e a comparação com a porção deste lixo que é reciclado. Pode-se ver que embora a quantidade absoluta de lixo eletrônico reciclado vem aumentando com o passar do tempo, o percentual reciclado/não-reciclado não tem mostrado aumento significativo, e investimentos em aumentar esta razão são muito importantes para o mundo moderno, especialmente do ponto de vista ambiental. Uma eletrônica baseada em celulose poderia ser uma alternativa para este problema.

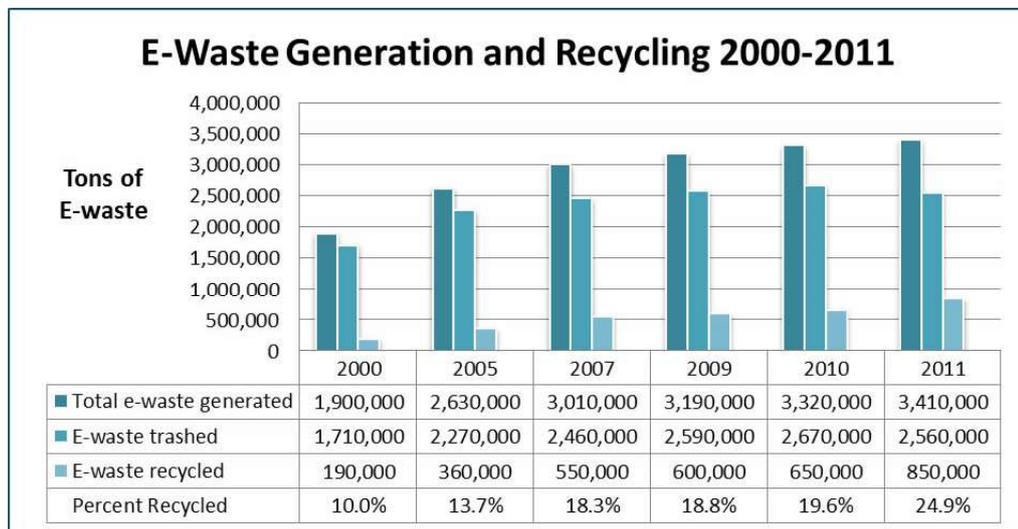


Figura 1: Gráfico de geração e reciclagem de lixo eletrônico. Fonte: <http://www.electronicstakeback.com/> acessado em 09/11/2017.

O papel condutor de eletricidade apresentado neste trabalho (e o seu uso para a produção de dispositivos eletrônicos) pode ajudar a diminuir a quantidade de lixo eletrônico não reciclado, pois ambos os componentes (celulose e nanotubos de carbono) são biodegradáveis, causando menos impacto ao meio ambiente.

A proposta deste trabalho é estudar a fabricação e a caracterização de papel condutor em bulk com a adição de nanoestruturas como nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas, grafite e/ou grafeno.

Polpa de celuloses de fibra longa e de fibra curta foram utilizadas para tentar

compreender como a inserção das nanoestruturas no compósito pode influenciar os resultados de condutividade e os fenômenos de transporte de carga dos compósitos condutores. A avaliação do papel condutor em termos de suas possibilidades de aplicação em dispositivos “all-paper” será realizada. Estes objetivos estão discutidos em mais detalhes no próximo capítulo.

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivos Gerais

O objetivo fundamental deste trabalho é fabricar, caracterizar e avaliar o potencial de papéis condutores em bulk obtidos através de compósitos de celulose (de diversas fontes) com nanotubos de carbono.

De maneira mais detalhada, os objetivos específicos do projeto são:

### 2.2 Objetivos Específicos

- Fabricar folhas de papel convencional (isolante) para otimizar a técnica;
- Inserir nanoestruturas na fase de fabricação e gerar folhas de papel compósito;
- Realizar caracterização elétrica das amostras fabricadas através de curvas característica corrente-tensão;
- Caracterizar os papéis através de técnicas ópticas, técnicas de difração de raios-X e espectroscopia Raman;
- Avaliar se é possível utilizar esses papéis para aplicações em dispositivos.

## 3 Fundamentação

Neste capítulo serão discutidos alguns conceitos sobre os materiais utilizados e sobre as técnicas empregadas para a produção e caracterização das amostras, que serão empregados em capítulos posteriores deste trabalho.

### 3.1 Composição da madeira

A madeira é a principal matéria prima da produção do papel. É um material produzido a partir de tecido formado por plantas lenhosas, composto por fibras orgânicas, sólidas, de composição molecular complexa na qual predomina celulose, hemicelulose e lignina [10,11].

### 3.2 Obtenção da Polpa seca

Para a obtenção da polpa seca a madeira necessita passar por alguns processos que servem para a remoção principalmente de lignina presente na madeira.

A madeira é cortada em pequenos pedaços que passam pelo processo de cozimento no qual a madeira e outros materiais lignocelulósicos são reduzidos a um material fibroso, denominado polpa. Em seguida a polpa passa por processo *Kraft* em que a lignina e resinas são separadas da polpa, quando então obtemos a polpa não branqueada. Numa fase de pré-branqueamento, a polpa é então lavada e submetida a um processo de deslignificação por oxigênio que, combinado com o processo Kraft, remove aproximadamente 95% da lignina [11,12].

O próximo passo é a etapa de branqueamento químico da polpa; em que são feitos uma série de processos químicos que servem para a retirada da lignina ainda presente. Estes são realizados até que se tenha uma polpa com a pureza desejada. O quanto mais a fibra é branqueada mais elevada é a sua alvura [11,12]. Esta polpa é então moldada secada e cortada em folhas.

A polpa seca é predominantemente composta de celulose, embora haja ainda uma pequena parte de hemicelulose e lignina. Neste trabalho utilizaremos este tipo de polpa seca como matéria prima para a fabricação da matriz dos compósitos. Ao usarmos a palavra “celulose” deve-se ter em mente que sempre há uma quantidade de hemicelulose e traços de lignina no material da matriz.

### 3.3 Propriedades da fibra

Nessa seção estão dispostos como polpas de celulose de diferentes fontes produzem papéis com diferentes propriedades.

Na Figura 2 está ilustrada a estrutura das fibras celulósicas que são formadas por fibrilas; estas, por sua vez, são formadas por microfibrilas que são um conjunto de moléculas de celulose agregadas. As microfibrilas possuem regiões altamente ordenadas (cristalinas) e regiões com pouca ordenação (amorfas), portanto materiais à base de celulose são parcialmente cristalinos [10].

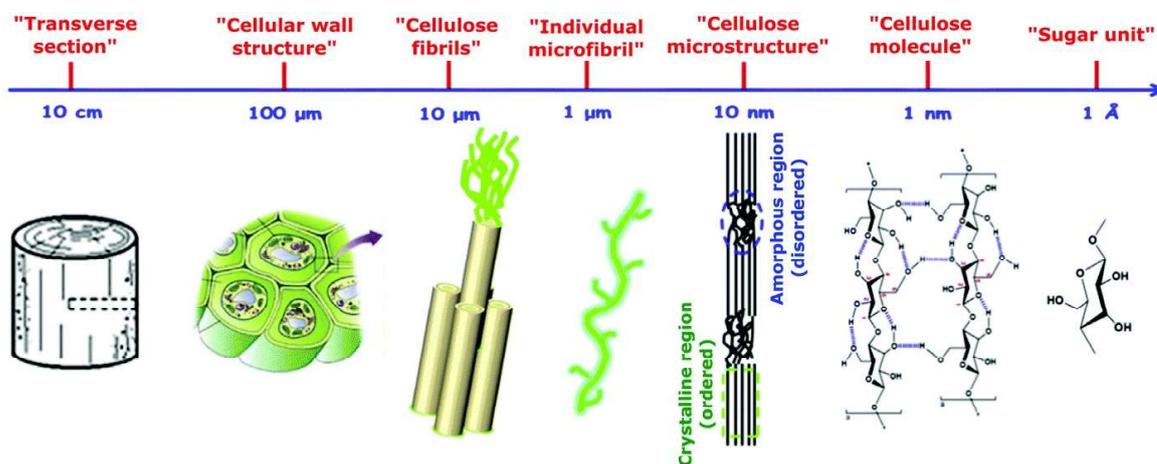


Figura 2: Formação das fibras celulósicas. Fonte: [13]

As moléculas de celulose são completamente lineares e têm forte tendência para formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. A Figura 3 é uma ilustração da estrutura da celulose e onde se formam as ligações de hidrogênio [10, 12].

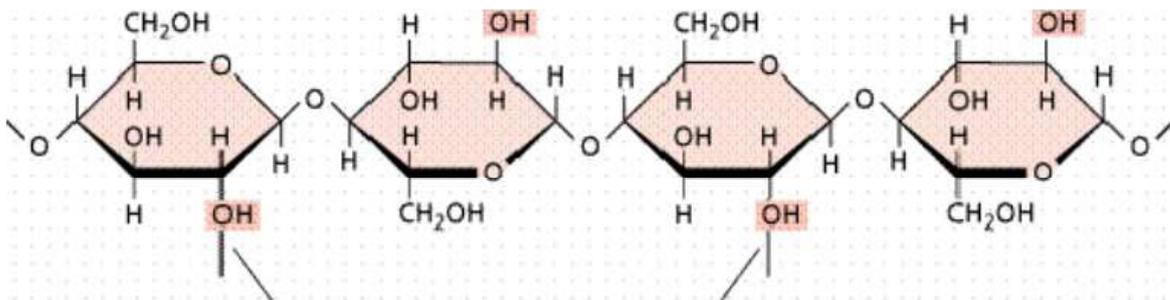


Figura 3: Cadeia linear de celulose. Fonte: [10]

A polpa seca, que é a matéria prima da produção do papel, precisa ser desagregada para a formação de uma suspensão que será usada na produção de diferentes tipos de papel. O comportamento de uma polpa na formação de papel depende das propriedades anatômicas e químicas das fibras contidas nessa mistura e dos diferentes processos de produção de papel. A morfologia (como por exemplo a largura e comprimento) das fibras e seus constituintes químicos são muito importantes para se permitir previsões acerca do comportamento da polpa quando o papel será formado [14]. Conforme variam dimensões e morfologia das fibras várias propriedades são afetadas na produção do papel; algumas propriedades e previsões da fabricação do papel são comentadas abaixo.

### 3.3.1 Dimensões da fibra

A partir das dimensões da fibra é possível calcular várias características que auxiliam a análise da qualidade do papel formado a partir dessa polpa [15]. Os parâmetros a serem utilizados são o comprimento da fibra (C), a largura da fibra (L), a espessura da parede celular da fibra (E) e o diâmetro do lúmen da fibra (D). A fibra é composta de uma parede celular e seu interior é chamado de lúmen. Com esses parâmetros é possível calcular características que estão dispostos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Cálculo das propriedades a partir das dimensões da fibra

Denominação	Relação
Índice de enfiamento	$\frac{C}{L}$
Coefficiente de flexibilidade	$\frac{D}{L} * 100$
Fração Parede	$\frac{2E}{D} * 100$
Índice de Runkel	$\frac{2E}{L}$

O índice de enfiamento é uma relação do comprimento com a largura da fibra, um alto índice de enfiamento (observado em fibra longa) indica que o papel será mais fibroso e com isso formarão fitas e facilitará a ligação fibra-fibra e então as propriedades relacionadas às ligações serão melhoradas [16].

O coeficiente de flexibilidade está relacionado com o diâmetro do lúmen e a largura da fibra, a partir desta propriedade é possível obter informações sobre a flexibilidade e rigidez da parede da fibra e a partir disso saber se as fibras tendem a colapsar obtendo assim um papel com boa união entre fibras [10]. Na Tabela 3.2 temos valores usuais para o coeficiente de flexibilidade.

Tabela 3.2: Valores usuais do coeficiente de flexibilidade. Fonte: [15]

Valores	Propriedades
Menor que 0.30	As fibras não colapsam. União fibra-fibra muito ruim.
De 0.30 a 0.50	As fibras se colapsam muito pouco. União fibra-fibra ruim.
De 0.50 a 0.80	As fibras se colapsam parcialmente. União fibra-fibra boa.
Maior que 0.80	As fibras se colapsam. União fibra-fibra boa.

Utilizando a espessura da parede da fibra e o diâmetro do lúmen é possível calcular a fração parede da fibra, essa propriedade está relacionada com a espessura e rigidez

da parede da fibra. Quanto mais alta é a fração parede mais espessa será a parede da fibra e portanto mais rígida, como pode ser visto na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Valores usuais da fração parede. Fonte: [15]

Valores	Tipo de parede celular	Rigidez
Menor que 0.20	Muito delgada	Muito baixa
De 0.20 a 0.35	Delgada	Baixa
De 0.35 a 0.50	Media	Media
De 0.50 a 0.70	Espessa	Alta
Maior que 0.70	Muito espessa	Muito alta

O índice de Runkel relaciona a espessura da parede e a largura da fibra. Em outras palavras ele mede a porcentagem que a parede representa da fibra como um todo. E com essa propriedade é possível saber se a fibra em questão é indicada para o uso na fabricação de papel. Valores do índice de Runkel bons para a produção de papel são abaixo de 1.0 e quanto mais baixo melhor será a qualidade do papel.

### 3.3.2 Colapsidade das fibras

A colapsabilidade das fibras está associada com a compactação da folha úmida e esta está relacionada com a facilidade das fibras se ajustarem e se conformarem umas às outras, dessa forma uma folha com alta colapsidade das fibras tende a formar um papel mais compacto e que tem maior tendência a se manter assim após a secagem do mesmo. Um papel mais compacto terá maior densidade e colocará as fibras, e conseqüentemente as paredes celulares, mais próximas. Propriedades que dependem das ligações e proximidade das fibras serão afetadas pela colapsidade das fibras.

Com estas propriedades das fibras podemos prever o comportamento de diferentes tipos de fibras para a fabricação de papeis ou compósitos a base da polpa, como por exemplo as correlações dispostas na Tabela 3.4. O simbolo (+) significa que existe correlação positiva e (-) correlação negativa. [15].

Tabela 3.4: Correlações qualitativas entre as propriedades da fibra e propriedades do papel. Fonte: [15]

Propriedade do papel	Propriedade da fibra
Resistência a tração	Comprimento da fibra (+) Diâmetro do lúmen (+) Espessura da parede da fibra (-) Coeficiente de flexibilidade (+) Fração parede (+) Índice de Runkel (-)
Resistência ao rasgo	Comprimento da fibra (+) Diâmetro do lúmen (+) Espessura da parede da fibra (-) Largura da fibra (-) Coeficiente de flexibilidade (+) Índice de enfiamento (+) Fração parede (+) Índice de Runkel (+)
Resistência ao arrebitamento	Comprimento da fibra (+) Diâmetro do lúmen (+) Espessura da parede da fibra (-) Largura da fibra (-) Coeficiente de flexibilidade (+) Índice de Runkel (+)

Para as fibras utilizadas neste trabalho (*Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*) os valores de dimensão e propriedades calculadas estão dispostas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Dimensões e propriedades das fibras utilizadas: comprimento da fibra (C); largura da fibra (L); espessura da parede celular (E); diâmetro do lúmen (D); índice de enfiamento (IE); coeficiente de flexibilidade (CF); fração parede (FP); e índice de Runkel (IR)

Propriedade	<i>Pinus taeda</i>	<i>Eucalyptus grandis</i>
C (mm)	2,78	1,03
L ( $\mu\text{m}$ )	4,96	3,76
E ( $\mu\text{m}$ )	34,28	10,16
D ( $\mu\text{m}$ )	43,81	17,68
IE	63,5	58,3
CF	78,25 %	57,47 %
FP	28,9 %	74,0 %
IR	0,226	0,425

Por essas propriedades é possível obter uma previsão do comportamento dessas fibras na fabricação do papel. O índice de Runkel é abaixo de 0,50 para as duas fibras portanto ambas são indicadas para o uso na fabricação do papel. O índice de enfeltramento tem relação com a facilidade do papel ficar mais fibroso, ou formar fitas, e influencia na resistência ao rasgo. As outras duas propriedades são mais importantes para o presente trabalho, como discutido em seguida.

O coeficiente de flexibilidade está ligado com a colapsidade da fibra e com a união fibra-fibra (vide Tabela 3.2); a fibra da espécie *Pinus taeda* tem um valor mais alto para essa propriedade, isso significa que suas fibras tem mais facilidade em se colapsar e isso melhora a união fibra-fibra. Espera-se então que o papel feito utilizando a fibra de *Pinus taeda* seja mais resistente mecanicamente e talvez com os nanotubos mais colapsados junto com a fibra, eles fiquem mais próximos e melhorem as propriedades elétricas do compósito.

Já a fração parede indica se a parede da fibra é espessa ou não em relação à fibra em si; de acordo com a Tabela 3.3, a fibra de *Pinus taeda* tem parede celular delgada e portanto menos rígida que a parede celular da fibra de *Eucalyptus grandis* que tem parede celular média. Essa rigidez maior na parede celular desta fibra atrapalha também na sua colapsidade. Portanto espera-se que o papel feito utilizando a fibra de *Eucalyptus grandis* seja mais “solto”, com menos interação fibra-fibra e, menos denso.

### 3.4 Propriedades físicas do papel

Aqui estão apresentadas as propriedades físicas básicas do papel: gramatura, espessura, densidade aparente e umidade.

A gramatura é a razão entre a massa e a área da folha de papel, expressa por ( $g/m^2$ ). A gramatura afeta diretamente as propriedades mecânicas e ópticas [17].

A espessura do papel é geralmente expressa em mm e tem relação com a composição fibrosa e afeta as propriedades mecânicas e ópticas, sendo muito relevante no

desempenho do papel utilizado para fins elétricos.

A densidade aparente é calculada pela razão entre a gramatura e a espessura do papel. Ela é assim chamada por considerar o ar que está contido dentro da folha; se uma mesma massa da polpa seca faz um papel menos espesso significa então que ele é mais denso. Ela também influencia nas propriedades da folha, visto que a densidade pode conter informações do grau de ligação das fibras, se um papel é mais denso significa que há menos ar contido no papel, logo, as fibras colapsaram melhor e por isso a ligação entre as fibras é mais forte tornando o papel mais resistente [10]. O caso contrário, se o papel é menos denso, há mais ar contido nele. Então as aplicações deste tipo de papel são, por exemplo, a absorção de água.

A celulose, embora seja insolúvel em água, possui grande afinidade com esta. Quando seca, absorve a umidade do ar até alcançar um equilíbrio com a atmosfera, assim aumentando a umidade no material; da mesma forma, se a umidade relativa do ar é progressivamente diminuída a quantidade de água absorvida também decresce, assim produtos a base de polpa de celulose tem uma umidade que se altera de acordo com a umidade relativa do ar [10].

### 3.5 Propriedades cristalográficas

As propriedades cristalográficas podem ser verificadas utilizando as técnicas de difração de raios-X e espectroscopia Raman, que serão discutidas no tópico de técnicas de caracterização. Nelas podemos obter informações sobre os planos cristalinos do material bem como o índice de cristalinidade que pode ser obtida por difração de raios-X [18, 19], espectroscopia Raman [20, 21], e espectroscopia de infravermelho [22, 23]. Dentro da fibra há regiões bastante ordenadas (cristalinas) e sem ordenamento (amorfas)(Fig. 4). O grau de cristalinidade dá informações se na amostra há mais regiões cristalinas ou amorfas.

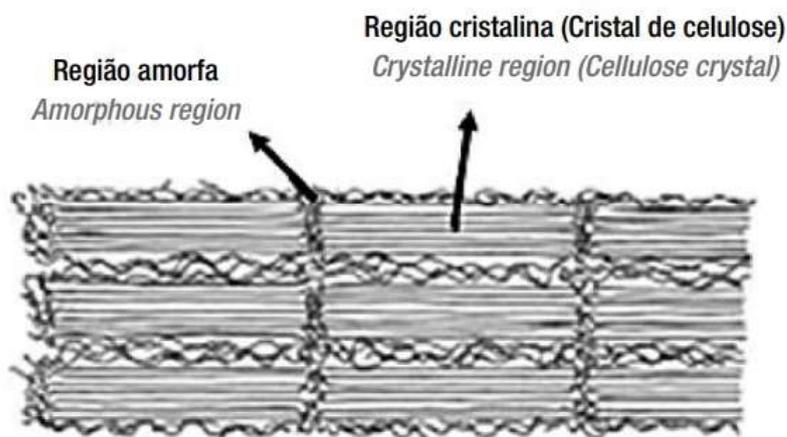


Figura 4: Esquema das regiões cristalinas da celulose. Fonte: [24]

A celulose pode ser encontrada em diversos polimorfos cristalinos [25, 26]. A celulose encontrada na natureza é conhecida como celulose I e é a base da estrutura cristalina da cela unitária encontrada nas fibras celulósicas [24]. A depender do tratamento a que a celulose nativa for submetida, químico e/ou térmico, resulta nos seus diferentes polimorfos, provenientes de alterações nas dimensões da cela unitária e, conseqüentemente, na sua estrutura cristalina.

A Figura 5 apresenta um esquema de obtenção dos diferentes tipos de celulose.

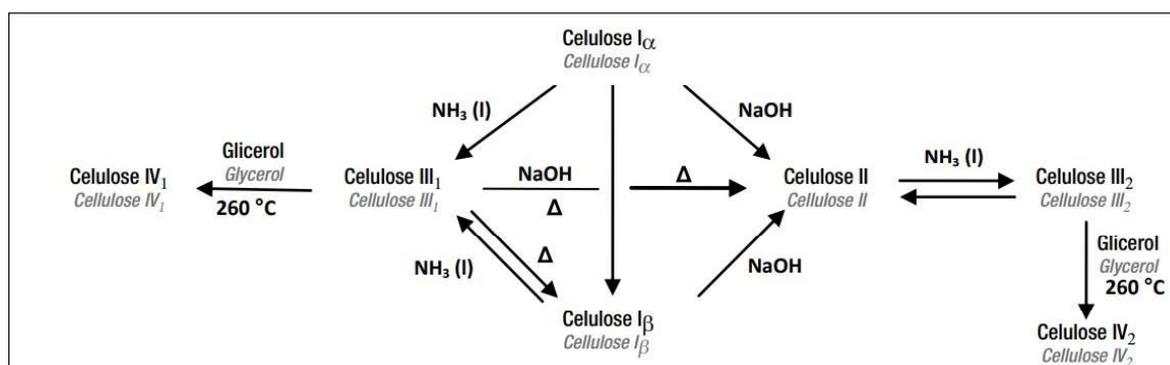


Figura 5: Esquema de obtenção dos polimorfos cristalinos da celulose. Fonte: [24]

Se a celulose nativa for submetida a um tratamento alcalino com NaOH é obtido o polimorfo II; quando algum desses tipos de celulose passa por um tratamento com amônia líquida a  $-80^{\circ}\text{C}$  é obtida a celulose III-1 e a celulose III-2, respectivamente.

Estas últimas podem ser submetidas a tratamento em glicerol a 260°C para a obtenção na celulose IV-1 e IV-2 [24–26].

### 3.5.1 Difração de raios-X

Utilizando a técnica de difração de raios-X é possível determinar o tipo de celulose e o índice de cristalinidade. A diferença entre os polimorfos pode ser verificada pela comparação dos padrões de difração da Figura 6.

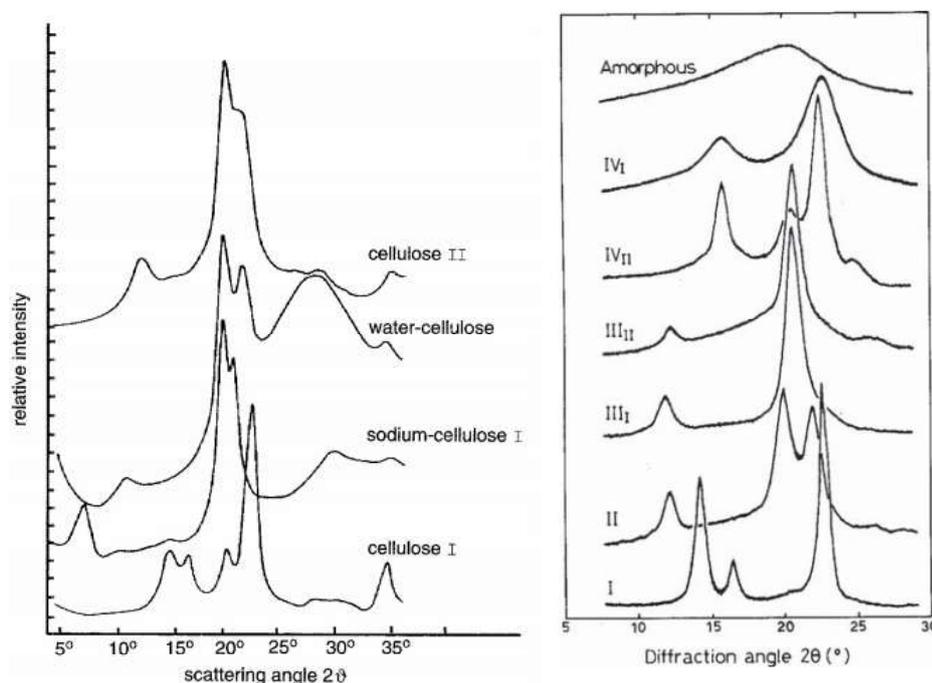


Figura 6: Padrões de difração para diferentes tipos de celulose. Fonte: [27][26]

O índice de cristalinidade para celulose do tipo I utilizando a difração de raios-X pode ser obtido utilizando o método de Segal [18] que é dado por:

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} * 100, \quad (3.1)$$

no qual CrI é o índice de cristalinidade,  $I_{002}$  é a intensidade máxima do pico de difração em (002), e  $I_{am}$  é a intensidade de difração em  $2\theta = 18^\circ$ .

### 3.5.2 Espectroscopia Raman

Utilizando a espectroscopia Raman ou espectroscopia de infravermelho é possível obter informações vibracionais do material. Os picos Raman mais intensos registrados para a celulose são localizados em 1096, 1124 e 2900  $cm^{-1}$  e há três picos menos intensos em 1348, 1394 e 1464  $cm^{-1}$  [21]. A cristalinidade também pode ser obtida a partir da espectroscopia Raman utilizando o método de Agarwal [20], utilizando os picos localizados em 380 e 1096  $cm^{-1}$ :

$$CrI = \frac{I_{380}/I_{1096} - 0,0286}{0,0065}, \quad (3.2)$$

no qual CrI é o grau de cristalinidade,  $I_{380}$  é a intensidade do pico localizado em 380  $cm^{-1}$ , e  $I_{1096}$  é a intensidade do pico localizado em 1096  $cm^{-1}$ .

## 3.6 Nanotubos de carbono

Desde sua descoberta por Iijima em 1991 [28] os nanotubos de carbono (*Carbon Nanotubes* ou CNT) tem sido muito utilizados e estudados por suas excelentes propriedades elétricas, térmicas, magnéticas e ópticas. Os nanotubos de carbono são divididos em duas categorias: Os CNT de parede simples (*Single-walled carbon nanotubes* ou *SWCNT*) e os CNT de parede múltipla (*Multi-walled carbon nanotubes* ou *MWCNT*) que são constituídos por vários cilindros concêntricos que têm uma distância pouco maior que os planos do grafite [29]. Na Figura 7 mostram-se esses dois tipos de nanotubos de carbono.

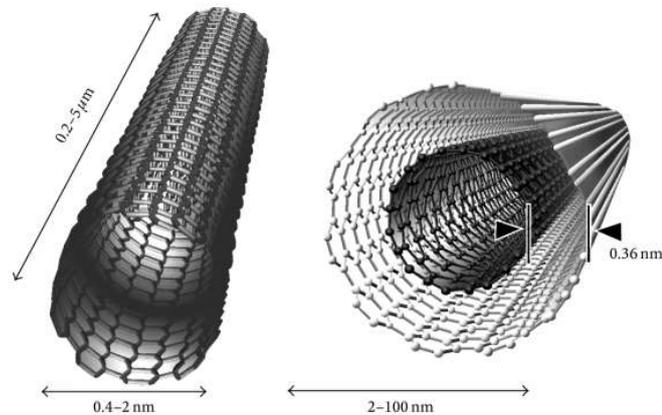


Figura 7: Nanotubos de carbono de parede simples e múltipla. Fonte: [30]

Como indicado pelo esquema na Figura 8, os nanotubos de carbono são formados a partir de uma folha de grafeno, que se enrola devido à instabilidade do grafite quando o mesmo tem dimensões de poucos nanômetros.

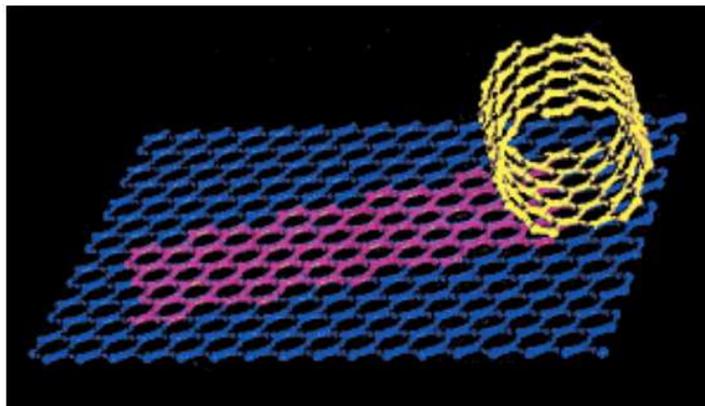


Figura 8: Nanotubos de carbono formados a partir do grafeno. Fonte: [29]

Um dos três métodos mais utilizados para a fabricação dos CNT é o *CVD* (*Chemical Vapor Deposition*) que consiste em decompor precursores que contém átomos de carbono e o vapor destes é depositado para a nucleação e crescimento dos nanotubos de carbono [29,31]. As outras técnicas mais utilizadas são *Electric arc discharge* e *Laser ablation method*, porém essas outras técnicas utilizam altas temperaturas (1700 °C e 1200 °C respectivamente) [32,33]. A vantagem da técnica CVD é que não utiliza

temperaturas tão altas (geralmente entre 500 e 1000 °C) e os parâmetros são mais simples de serem controlados [33].

Para que as características dos nanotubos de carbono sejam aproveitadas ao máximo na fabricação de compósitos é preciso uma dispersão altamente homogênea [34]. Pelo fato de sofrerem forte atração de Van der Waals eles tendem a ficar aglomerados, o que torna difícil a sua dispersão [35].

Atualmente são utilizados dois tipos de métodos para dispersão, mecânico e químico. Para a dispersão por métodos mecânicos são utilizados ultrassonicação e agitação com alta taxa de cisalhamento; as dispersões por estes métodos não são muito estáveis e homogêneas [36]. Dispersões com métodos químicos utilizam surfactantes ou modificações químicas na superfície dos nanotubos, porém funcionalizações agressivas e a altas temperaturas podem gerar defeitos nas paredes dos nanotubos, o que pode ocasionar na mudança das características dos mesmos [37].

Uma das formas mais utilizadas da dispersão por método químico é a utilização de um surfactante, estudos mostram que o surfactante pode formar micelas ao redor dos tubos, hemi micelas ou ainda apenas englobar os tubos aleatoriamente [38]. Isso ajuda na separação dos nanotubos e para contrabalancear as interações de Van der Waals entre eles. O dodecil sulfato de sódio (SDS) é uma opção muito utilizada para uma dispersão estável dos nanotubos de carbono em água [39]. Há vários outros surfactantes que podem ser utilizados como Triton X-100, Tween 20, Tween 80 entre outros [36], porém o dodecil sulfato de sódio é um surfactante aniônico e isso se mostrou promissor para a fabricação dos compósitos de CNT/Celulose, como será discutido mais à frente.

Várias técnicas podem ser utilizadas para estudar a dispersão dos nanotubos de carbono na solução: Microscopia de força atômica (AFM) [40], Microscopia eletrônica de varredura (MEV) [41], Espectroscopia Raman [42], e microscopia óptica [43]. Uma técnica confiável, não destrutiva e rápida é o estudo do espectro de absorção UV/VIS da solução. Analisando os espectros de absorção das soluções contendo CNT observam-se

picos específicos que aparecem na região UV para SWCNT [44] e MWCNT [45].

Para o MWCNT há um máximo de absorção entre 200 e 300 nm, este pico é proporcional à quantidade de nanotubos de carbono dispersos na solução [38].

Estudos mostram que a razão ideal de CNT-surfactante, para a dispersão utilizando banho de ultrassom, é 1:41 [39]. Partiu-se então deste ponto para encontrar os melhores parâmetros para a dispersão desejada. Além disso, neste mesmo estudo é mostrado como a concentração de SDS em água altera a tensão superficial, assim utilizaremos sempre 10,0 mmol/L para ter uma baixa tensão superficial, o que ajuda na dispersão.

## 3.7 Técnicas de Caracterização

### 3.7.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é comumente utilizada para caracterização química, óptica e estrutural/vibracional de materiais. A base da técnica consiste nas interações inelásticas entre os fótons da radiação incidente com fônons da rede do material, ou com os modos vibracionais dos constituintes moleculares. Além da identificação de compostos químicos e incorporação de materiais em compósitos, essa técnica pode fornecer informações sobre a orientação cristalina em monocristais [46, 47].

A informação vibracional é específica para as ligações químicas e simetria de moléculas; com as informações sobre ligações químicas é possível obter informações sobre as interações e incorporações dos materiais em compósitos. Já com as informações sobre a simetria dessas vibrações, pode-se também estimar a cristalinidade do sólido por meio da intensidade dos picos de primeira ordem das vibrações. Além dessas análises cristalinas, é possível obter, via espalhamento Raman, informação sobre transições eletrônicas entre bandas, estados de energia de éxcitons e interações elétron-fônon [46, 48].

Por sua versatilidade a espectroscopia Raman é amplamente utilizada para o

estudo de compostos orgânicos e inorgânicos [48].

A técnica consiste em usar uma fonte de laser que envia fótons à amostra; a luz que incide na amostra é por ela espalhada, e pode ou não ter a mesma energia que a incidente. No primeiro caso significa que o fóton que incidiu na amostra não teve interação com a mesma portanto esse não é o espalhamento que a técnica procura. Se a energia espalhada é diferente da incidente, significa que o fóton interagiu com a rede criando ou destruindo fônons que tem energia vibracional, e este fóton possibilita obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto, bem como informação sobre o ordenamento da rede em análise a partir dessa diferença de energia. Isto gera uma assinatura da composição química de cada material estudado. E com isso é possível identificar diferentes compostos nas amostras analisadas [49].

A banda de deslocamento Raman, a diferença de energia entre a luz incidente e a espalhada, é tipicamente descrita em termos do número de onda (wavenumber), sendo a unidade mais usada o  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.7.2 Difração de raios-x

Outra técnica amplamente utilizada na caracterização de materiais é a difração de raios-X (DRX), visto que é outra técnica simples e não-destrutiva em que é possível obter informações sobre as substâncias e regularidade da rede do material analisado. Portanto, assim como no Raman é possível obter informações sobre a cristalinidade da amostra, e informações composicionais e estruturais de materiais na forma de pós, filmes finos e amostras espessas (bulk).

A Difração de Raios-X está baseada na difração de radiação eletromagnética de comprimentos de onda da ordem de  $10^{-10}$  a  $10^{-12}$  m, por materiais cristalinos ou policristalinos. Um feixe com comprimento de onda conhecido é incidido na amostra que, por ter comprimento de onda semelhante à distância interplanar, difrata. A medida de Difração de Raios-X de uma amostra se dá por meio da varredura angular do feixe difratado (espalhado). Um detector recebe o feixe difratado e registra um gráfico

Intensidade x Ângulo ( $2\theta$ ), chamado de difratograma. Visto que a distância entre os átomos do material é uniforme, o feixe difratado causa um padrão e é produzido por tal dispersão somente quando certas condições geométricas são satisfeitas, o que pode ser expresso pela lei de Bragg, equação 3.3, que relaciona a distância entre os átomos com os múltiplos inteiros do comprimento de onda:

$$2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta_{\text{bragg}} = m \cdot \lambda, \quad (3.3)$$

na qual  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente, enquanto que o ângulo  $\theta$  e a distância interplanar  $d$  estão representados na Figura 9. Esta mostra um esquema da condição de interferência construtiva para ondas eletromagnéticas com frequência na faixa daquela de raios X (representadas na Figura por flechas) incidindo sobre planos paralelos de átomos, representados por círculos preenchidos, e sendo espalhados elasticamente.

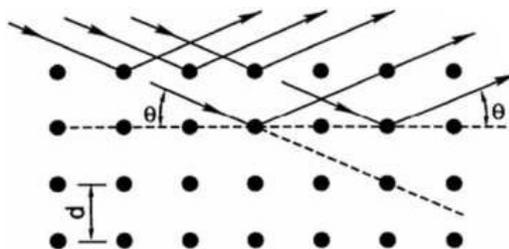


Figura 9: Geometria de interferência construtiva em difração de raios X.

Analisando a equação de Bragg podemos concluir que para um dado cristal, onde os espaçamentos entre planos de átomos ( $d$ ) é constante (sendo considerado somente uma pequena flutuação devido a efeitos da temperatura), e utilizando um feixe monocromático de raios X, geralmente a linha  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 0,154$  nm), um pico referente ao ângulo de Bragg  $\theta_{\text{bragg}}$  seria similar ao da Figura 10(a). Ou seja, na condição do ângulo de Bragg teríamos a condição de interferência construtiva, gerando assim um pico de difração fino e centrado no ângulo de Bragg. Para um cristal com defeitos, a flutuação nos valores de uma dada distância interplanar aumenta consideravelmente.

Isto faz com que a distribuição do sinal sobre o ângulo de Bragg apresente um difratograma parecido com aquele da Figura 10(b). Por indução, pode-se imaginar que para uma maior flutuação do tamanho de uma dada distância interplanar, maior será a largura do pico e menor sua intensidade, como é o caso da Figura 10(c).

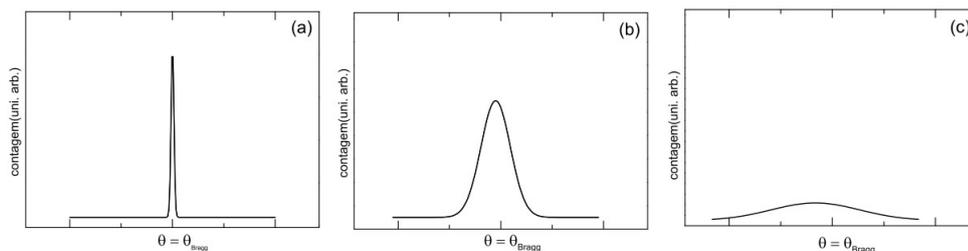


Figura 10: Exemplos de picos de difração de raios X em condição de Bragg: (a) monocristal; (b) cristal com defeitos, ou policristais; (c) sólido com pouca coerência cristalina.

No caso de um policristal teremos várias condições de interferência construtiva, todas relacionadas a ângulos de Bragg diferentes e que são relacionados ao caráter aleatório de pequenas regiões no interior do sólido. Estas pequenas regiões são cristalinas e, geralmente, são as responsáveis pela obtenção do caráter estrutural da rede cristalina em um difratograma. Quanto maior a dimensão destas regiões cristalinas, maior o grau de cristalinidade.

### 3.7.3 Absorção UV/VIS

Nesta técnica a absorção da luz incidente sobre a amostra, ocorre quando um fóton é absorvido e faz um elétron ir de um nível menos energético para um nível mais energético. O fóton que é absorvido tem uma energia bem específica e, portanto, um comprimento de onda bem determinado, visto que a energia do fóton depende do comprimento de onda como na equação 3.4[50]. Para diferentes transições eletrônicas a energia absorvida é diferente como na Figura 11.

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3.4)$$

na qual  $h$  é a constante de Plank,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $\lambda$  é o comprimento de onda.

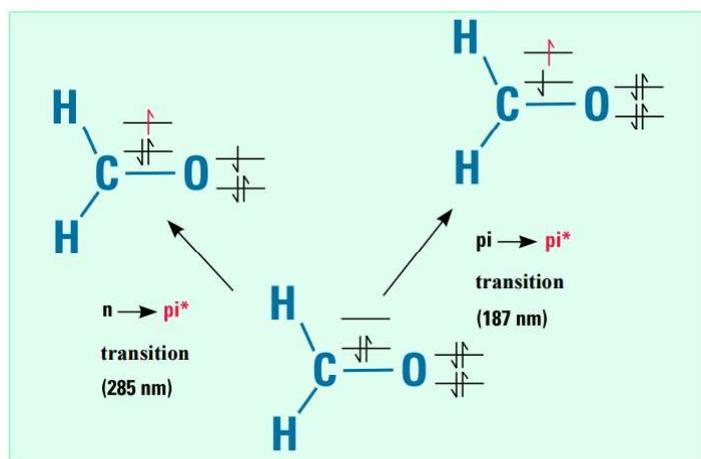


Figura 11: Duas transições diferentes para a mesma molécula Fonte:[50]

Devido a interações eletrônicas e vibracionais entre os átomos de um sólido, a absorção que se daria em apenas uma energia bem definida (Figura 12 a) se torna uma banda de absorção (Figura 12 b).

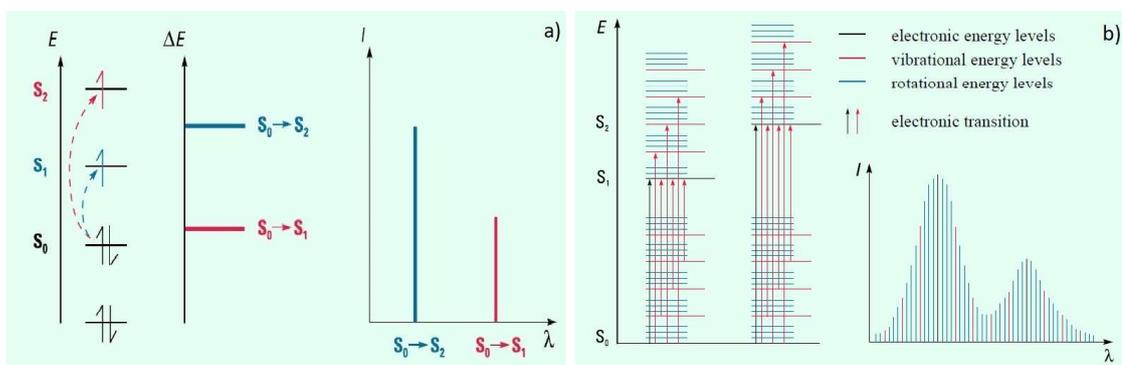


Figura 12: Absorbância x Comprimento de onda a) para um átomo isolado; b) para um sólido. Fonte:[50]

A espectroscopia de absorção de radiação ultravioleta e visível consiste em passar um feixe de luz de comprimento de onda conhecido por um caminho de referência e um outro feixe de luz de mesmo comprimento de onda por um caminho onde ele passará por dentro da amostra, após isso é comparada a intensidade do feixe de referência

com aquele que passa por dentro da amostra a fim de determinar a transmitância do material/solução. Este processo está mostrado na Figura 13. A transmitância em percentual é dada pela equação 3.5, e então é definida a absorbância como na equação 3.6 [50].

$$T = \frac{I}{I_0} * 100, \quad (3.5)$$

na qual T é a transmitância, I é a intensidade que passa pela amostra e  $I_0$  é a intensidade que passa pelo caminho de referência.

$$A = -\log T, \quad (3.6)$$

na qual A é a absorbância e T é a transmitância.

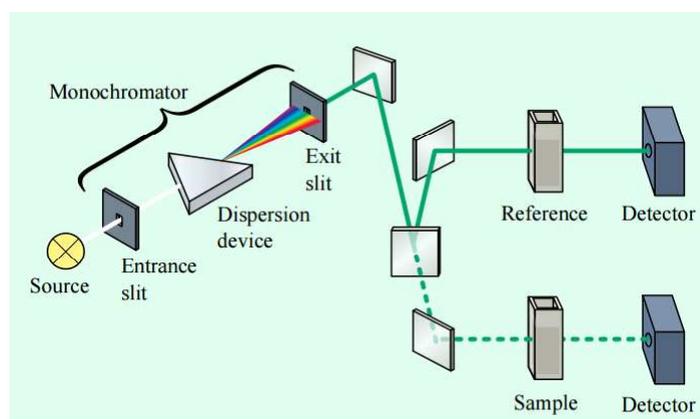


Figura 13: Esquema de um espectrofotômetro. Fonte:[50]

Esta técnica pode ser usada qualitativamente ou quantitativamente. Em aplicações qualitativas, o que importa é a localização do pico, pois como o que muda de amostra para amostra é a energia que ela irá absorver, ou seja, o comprimento de onda, significa que para analisar o tipo de espécie que há na amostra devemos adquirir informações da localização do pico que carrega informações sobre a energia de absorção. Já em sua aplicação quantitativa, além de a localização do pico é muito importante saber qual a intensidade absorvida pela amostra, já que a intensidade está ligada com a

concentração da amostra: quanto mais concentrada é a amostra significa que há mais da substância que irá absorver, portanto a transmitância será menor. A lei de Beer (equação 3.7) descreve o comportamento exponencial da transmitância dependendo da espessura da amostra, concentração e absorção molar que é uma característica de cada substância em um comprimento de onda.

$$T = e^{-kbc}, \quad (3.7)$$

na qual  $k$  é uma constante do material,  $b$  é a espessura e  $c$  a concentração.

$$A = -\log T = \epsilon bc, \quad (3.8)$$

na qual  $\epsilon$  é uma constante do material,  $b$  é a espessura e  $c$  a concentração. Comparando as duas equações acima, temos  $\epsilon = k \log e$ .

Pelo fato do gráfico da absorbância x concentração ser uma reta (equação 3.8) ele é mais utilizado que o da transmitância. A absorbância é medida sempre para o mesmo comprimento de onda para se ter informação apenas se há mais ou menos da substância que está absorvendo e, para diminuir o erro proveniente de pequenos deslocamentos, a absorbância é medida no ponto com maior intensidade absorvida. É possível ver isso na Figura 14, onde quando medido em um comprimento de onda que a absorção não tem sua intensidade máxima o erro por pequenos deslocamentos é muito maior.

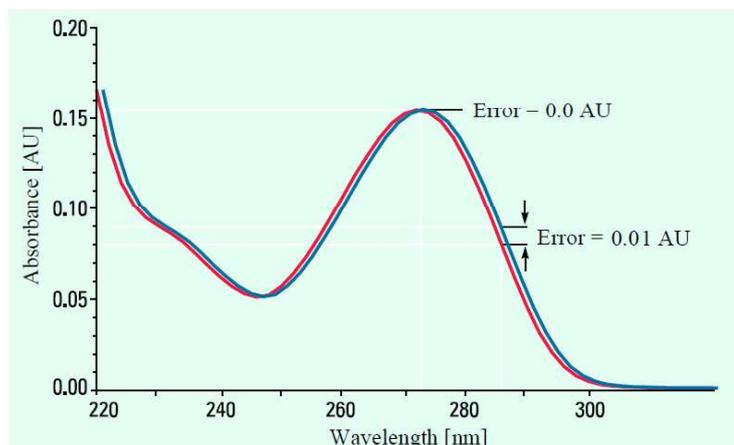


Figura 14: Diferença de erro para dois comprimentos de onda diferentes. Fonte:[50]

Outro erro que é muito comum é o que provém da mudança do *background* de absorção, quando a luz incide na amostra ela pode ser transmitida, absorvida ou refletida; a luz que chega no detetor é entendida como a intensidade transmitida pela amostra, porém há variações na luz espalhada pelo material e isso faz com que para uma mesma amostra observe-se pequenas alterações como na Figura 15.

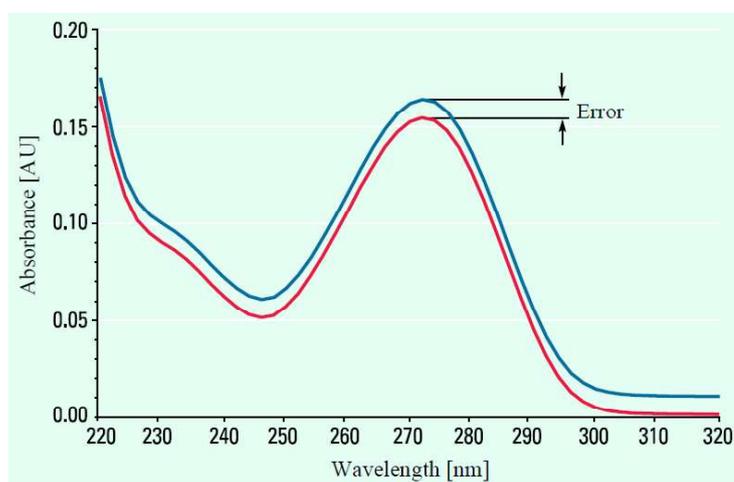


Figura 15: Diferença de *background* para a mesma amostra. Fonte:[50]

Porém se o valor de absorção é o mesmo para a mesma amostra, o tamanho do pico é o mesmo. Foram desenvolvidos alguns métodos a fim de corrigir esse erro removendo esse *background* de absorção. O método mais comum é o disposto na Figura 16.

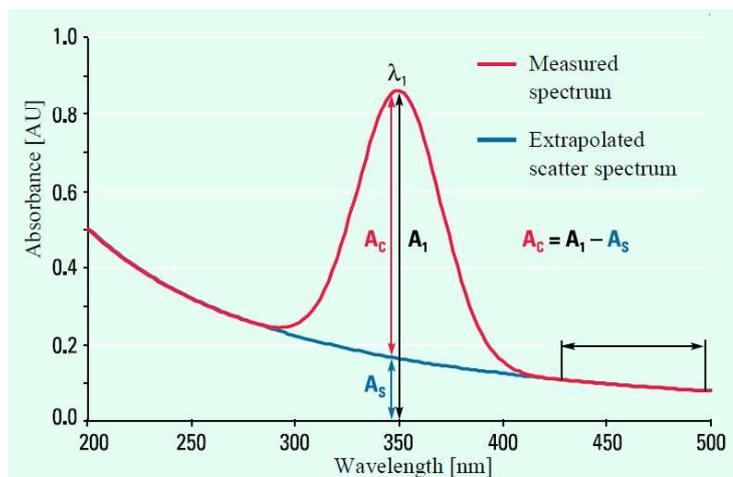


Figura 16: Método para remover o *background*. Fonte:[50]

O método consiste em extrapolar como seria o comportamento do gráfico sem o pico de absorção, desta maneira pode-se medir apenas a intensidade de absorção do pico e esse erro proveniente do *background* é removido. Este é o método que será utilizado para a correção do erro de *background* nas medidas de absorbância.

### 3.7.4 Medidas elétricas

Como o objetivo do trabalho é a fabricação de um papel condutor de eletricidade, em todas as etapas do processo a opção a ser escolhida é aquela em que a amostra tem a menor resistividade elétrica, que é calculada sabendo as dimensões do corpo de prova e a sua resistência elétrica, como na equação 3.9:

$$\rho = \frac{RA}{l}, \quad (3.9)$$

na qual  $\rho$  é a resistividade elétrica, R é a resistência elétrica, A é a área da seção reta que é a multiplicação de largura e espessura, e l é o comprimento.

Para as medidas de resistividade elétrica durante o processo de otimização dos parâmetros é utilizado um multímetro e o método de duas pontas. Já para a caracterização das amostras finais é utilizado o método de curva característica corrente-tensão (Curva I x V).

### 3.7.4.1 Curva I x V

Curva I x V é o gráfico que representa a relação entre a tensão aplicada e a corrente fluindo através do material. Com este gráfico é possível obter informações sobre o comportamento elétrico do material. Na Figura 17 estão dispostas as curvas I x V de alguns tipos de dispositivos.

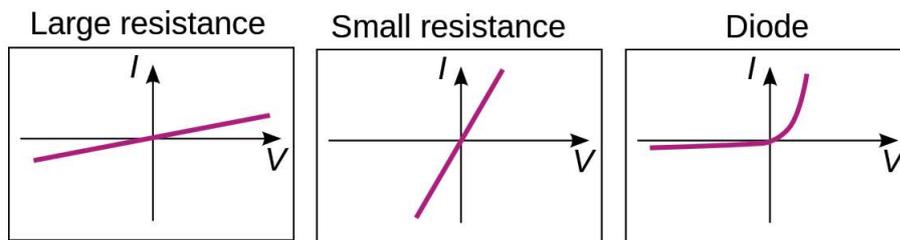


Figura 17: Curva IxV para vários dispositivos. Fonte: <https://commons.wikimedia.org/> acessado em 29/09/2017

Se um material se comporta como um resistor ôhmico, ou seja, que obedece a lei de ohm equação 3.10, é possível calcular a resistência elétrica desse material pelo gráfico da curva I x V, pois a partir da lei de ohm podemos chegar na equação 3.11 onde vemos que a curva I x V estará representada na forma de uma reta e o seu coeficiente angular é o inverso da resistência elétrica do corpo de prova.

$$V = RI. \quad (3.10)$$

$$I = \frac{1}{R}V \quad (3.11)$$

### 3.7.4.2 Curva P x E

Curva P x E é o gráfico que representa a relação entre o campo elétrico aplicado ao material e a polarização dos dipolos elétricos gerada no mesmo. Este gráfico é geralmente utilizado na caracterização de materiais ferroelétricos. Na Figura 18 está mostrado a ação do campo elétrico aplicado na amostra e o efeito deste nos dipolos

elétricos contidos no material.

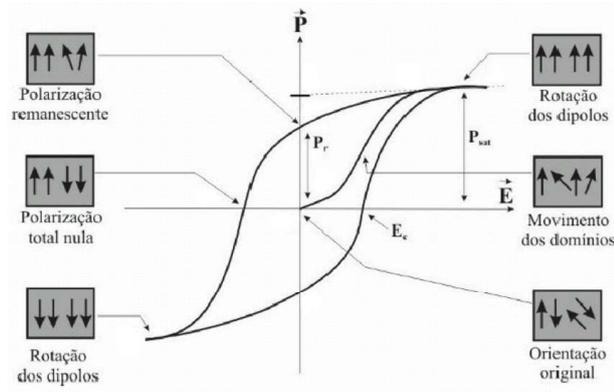


Figura 18: Curva P x E para materiais ferroelétricos. Fonte:[51]

Conforme é aplicado o campo elétrico na amostra os dipolos contidos na mesma se orientam, o que acontece em materiais ferroelétricos, como na Figura 18, é que quando o campo elétrico não é mais aplicado ainda há uma polarização remanescente nos dipolos deste material.

Com este gráfico é possível medir qual é a polarização remanescente qual o campo elétrico aplicado é nulo; e também o campo coercitivo, que é o campo elétrico necessário para que a polarização do material seja nula.

### 3.7.4.3 Circuito RC

O circuito RC consiste de um resistor e de um capacitor, podendo estar ligados tanto em série quanto em paralelo, sendo alimentados por uma fonte de tensão. Com esse circuito é possível medir o tempo de carga e descarga do capacitor, e com um resistor conhecido é possível obter a capacitância do capacitor.

Para um circuito RC em série, a corrente na carga do capacitor obedece a equação 3.12:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{RC}}, \quad (3.12)$$

onde  $I(t)$  é a corrente,  $I_0$  é a corrente máxima no circuito (instante inicial com o

capacitor descarregado),  $R$  e  $C$  são, respectivamente, a resistência e a capacitância dos dois elementos passivos do circuito. Um comportamento similar (exponencial) acontece para a descarga do capacitor.

De acordo com a eq. 3.12, no momento em que  $t = \tau = RC$  ( $\tau$  é chamado de constante de tempo do circuito) a corrente que passa no resistor é  $I_0/e$ , ou  $0,368 I_0$  para a carga do capacitor.

O mesmo comportamento acontece na descarga do capacitor, a tensão obedece a equação 3.13

$$V(t) = V_0 \cdot e^{-\frac{t}{RC}}, \quad (3.13)$$

Assim, medindo o tempo que leva até a tensão cair a 63,2% de seu valor máximo (normalmente medindo a tensão sobre o resistor  $R$  conhecido) na descarga do capacitor é possível achar o valor numérico da capacitância do mesmo (Fig. 19).

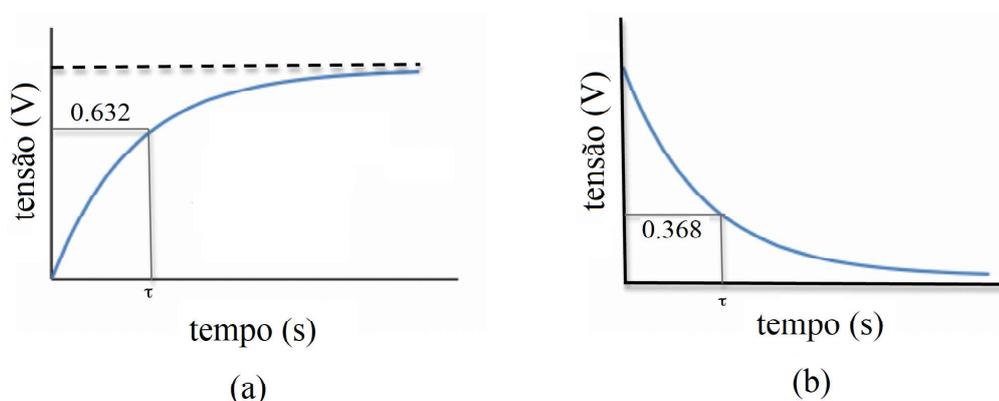


Figura 19: Curva de carga do capacitor (a) e curva de descarga do capacitor (b) com detalhe para o tempo  $\tau = RC$ .

# 4 Materiais e Métodos

## 4.1 Materiais

Foram utilizados nanotubos de carbono providos pela TIMENANO Chengdu Organic Chemicals Co.Ltd. com pureza maior que 90 %, diâmetro externo entre 10 – 30 nm e diâmetro interno entre 5 – 10 nm, comprimento entre 10 – 30  $\mu\text{m}$ , condutividade elétrica maior que 100 S/cm e produzido pelo método de deposição química em fase vapor (CVD). Nas especificações dos CNT foram fornecidos os gráficos de difração de raios-X e espectroscopia Raman que estão dispostos nas figuras 20 e 21 respectivamente. Esses dados estão de acordo com o que é conhecido da literatura.

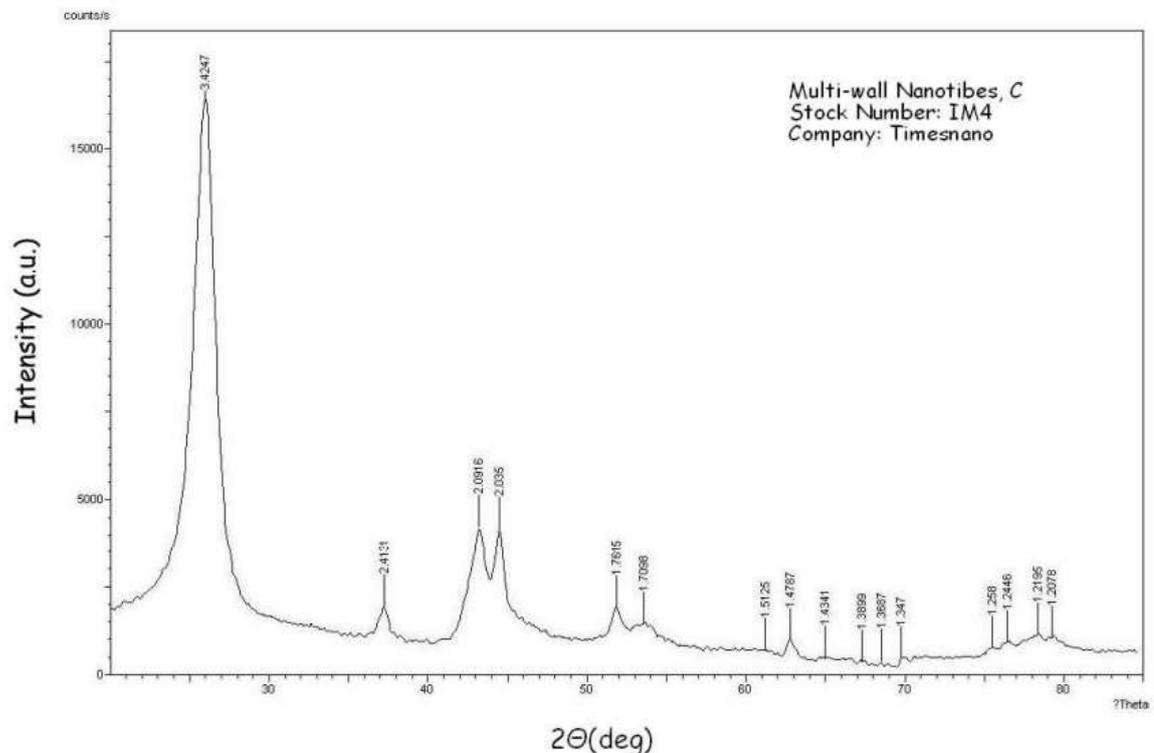


Figura 20: Espectro de difração de raios-X dos CNT utilizados neste trabalho, fornecido pela empresa fabricante. Fonte: Technical data TIMENANO

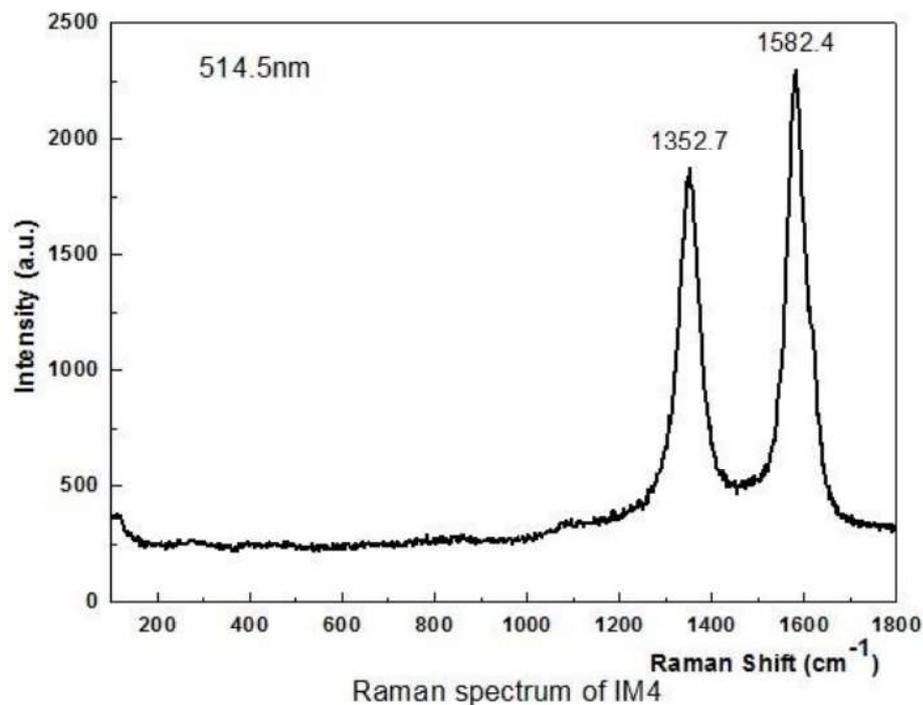


Figura 21: Espectro Raman dos CNT utilizados neste trabalho, fornecido pela empresa fabricante. Fonte: Technical data TIMENANO

As polpas utilizadas são de celulose de fibra curta (*Eucalyptus grandis*) e de celulose de fibra longa (*Pinus taeda*) de gramatura 984 g/m<sup>2</sup> e 782 g/m<sup>2</sup>, e alvura 91 % e 88 % respectivamente.

O lauril sulfato de sódio utilizado é o fabricado pela Vetec, teor mínimo 90 %.

O amido Superior 300 fabricado pela Horizonte Amidos é um amido de mandioca modificado com caráter catiônico e grau de substituição de 0,033 a 0,036 mol/mol; o agente modificador é o *1 chloro 2 hidroxypropyl trimethylammonium chloride* e sua estrutura está mostrada na figura 22. Ela é uma amina quaternária que substitui alguns meros do amido fazendo com que ele fique com caráter catiônico.

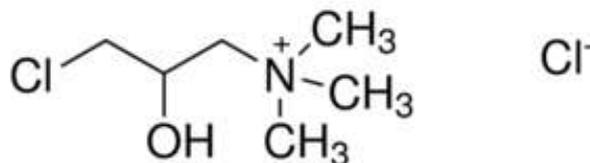


Figura 22: Estrutura química da amina quaternária (agente modificador do amido catiônico). Fonte: Acervo do autor

Em testes posteriores, durante o processo de otimização da produção do papel, foi utilizado, como substituição do amido uma substância com a mesma função, o brometo de tetra-n-butilamônio. Sua estrutura encontra-se na figura 23.

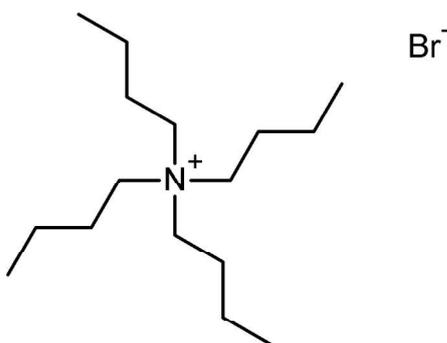


Figura 23: Esquema da estrutura do brometo de tetra-n-butilamônio. Fonte: <https://commons.wikimedia.org/> acessado em 29/09/2017

## 4.2 Caracterizações

Para as medidas de absorção UV/Vis foi utilizado um Espectrofotômetro Perkin-Elmer lambda 1050 UV/VIS/NIR de faixa de operação entre 175 - 3300 nm. As medidas da dispersão dos CNT foram feitas utilizando cubetas de quartzo próprias do equipamento e os parâmetros utilizados foram: 2,0 nm de passo, tempo de integração de cada medida igual a 5,0 segundos e a faixa de comprimento de onda entre 200 - 1000 nm.

Para as medidas de espessura das amostras e corpos de prova foi utilizado um relógio comparador, ele mede a diferença de altura entre a referência (fixada em zero) e

o ponto em cima da amostra, medindo assim a espessura da amostra; como na Figura 24.



Figura 24: Foto do aparato para medida de espessura utilizando o relógio comparador. Na figura da esquerda o relógio está na posição de referência (zero) e na figura da direita medindo a espessura do corpo de prova.

As técnicas de espalhamento Raman e *DRX* foram utilizadas para a análise da incorporação dos CNT nos compósitos bem como a caracterização de propriedades cristalográficas das amostras.

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas à temperatura ambiente no Microscópio Confocal Raman Witec Alpha-300, com excitação em 532 nm e lentes de 50x e 100x, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME).

As análises de *DRX* foram feitas no *Shimadzu XRD7000 X-Ray Diffractometer*, equipamento multiusuário disponível no departamento de Física da UFPR. As medidas foram no intervalo de 5° até 80°, com passo de 0,02° e velocidade de medida de 2°/min, a tensão utilizada foi 40,0 kV e a corrente 30,0 mA.

As medidas de resistência simples foram realizadas utilizando o multímetro Agilent modelo U1252B e garra jacaré lisa; os corpos de prova foram cortados no tamanho (2,5 x 0,5) cm, sendo que os eletrodos usados para fazer a medida ficam sempre sepa-

rados por 2,0 cm (vide Figura 25). As medidas para a construção das curvas  $I \times V$  foram feitas utilizando um analisador de parâmetros *Agilent 4156C Precision Semiconductor Parameter Analyzer* disponível no laboratório LAMMI, da Engenharia Elétrica da UFPR. As análises foram feitas utilizando a tensão de -15 a +15 V com um passo de 50 mV, para a coleta dos dados de corrente.



Figura 25: Foto do aparato para medida de resistência utilizando o multímetro

As medidas para a construção das curvas de  $P \times E$  (polarização por campo elétrico aplicado) também foram feitas utilizando um analisador de parâmetros *Agilent 4156C Precision Semiconductor Parameter Analyzer* disponível no laboratório LAMMI, da Engenharia Elétrica da UFPR.

O circuito RC foi montado utilizando o laboratório de física experimental III da Universidade Federal do Paraná, foi utilizado um gerador de ondas *Icel GV2002*, um osciloscópio *Hewlett Packard 54600B* e um resistor de 10 k $\Omega$ . As análises utilizando o circuito RC foram feitas com onda quadrada, com frequência de 1000,0 Hz e 1,0 V.

# 5 Otimização da metodologia de produção das amostras

Neste capítulo serão apresentados os resultados da otimização do processo de produção das amostras, realizado na primeira parte deste trabalho.

A produção das amostras passa por alguns processos como mostrado na figura 26, cada um destes foi otimizado para a escolha dos parâmetros para a produção.

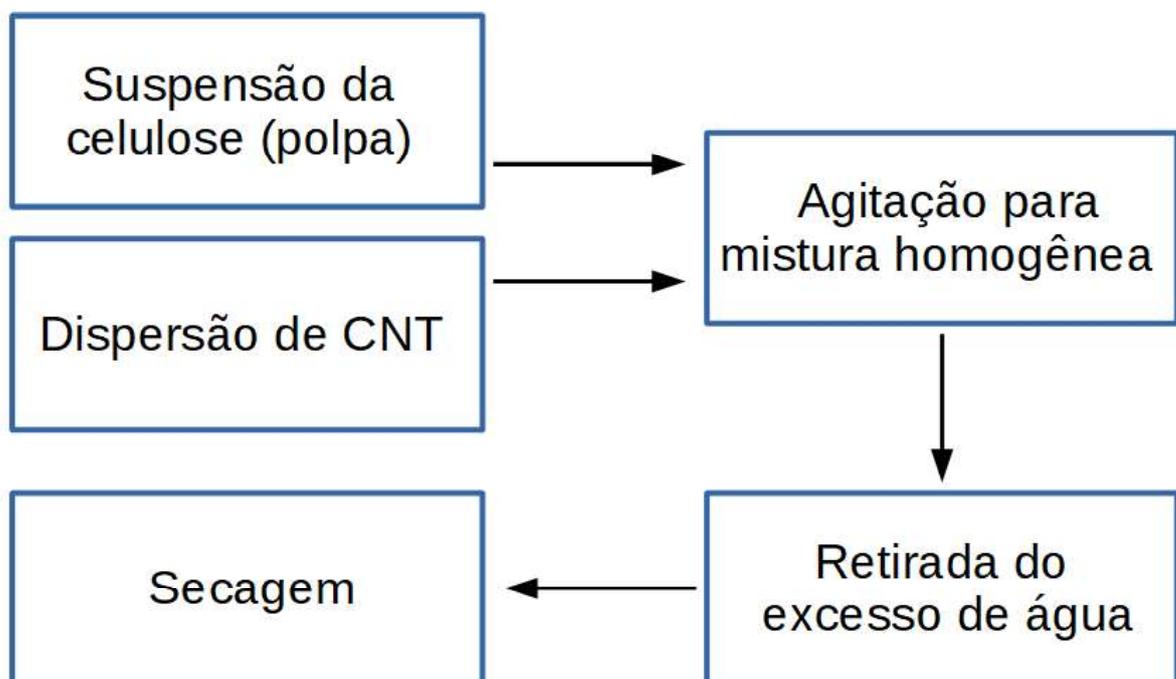


Figura 26: Esquema das etapas da produção das amostras

## 5.1 Preparação da polpa

A polpa seca deve ser desagregada em água para posteriormente ser utilizada para a fabricação das amostras de papel. Uma suspensão é considerada boa quando é homogênea e sem “grumos” de celulose aparentes, isso facilitará a obtenção de uma amostra que seja espacialmente homogênea. Para o estudo de preparação da suspensão

foi escolhida a fibra longa (*Pinus taeda*) que é a mais difícil de desagregar.

Usualmente a polpa seca deve ficar no mínimo 4 horas de molho na água antes da desagregação. Como vamos utilizar um método alternativo ao invés de um desagregador comercial, que é o mais eficiente, deixamos de molho durante 12 horas antes de preparar a suspensão.

Primeiramente foram testados um mixer e uma batedeira (eletrodomésticos comerciais) para a desagregação da polpa. Ao se comparar as suspensões geradas pelo mixer e pela batedeira, para um mesmo tempo de desagregação, a batedeira mostrou-se mais eficiente e foi adotada para o processo de fabricação das amostras finais.

Em seguida, estudou-se a melhor concentração de polpa seca em água para fazer o processo de desagregação, variando a quantidade de polpa/água desde 1,000 g/L até 10,00 g/L. Este parâmetro é essencial para a desagregação ser homogênea. Usualmente quanto mais baixa a concentração, mais fácil é a desagregação da polpa seca em água. Uma concentração muito baixa significa a necessidade de retirar mais água durante o processo de fabricação do papel, o que às vezes levou à formação de folhas inhomogêneas. Após os testes, consideramos que o melhor valor para um resultado adequado é de 2,500 g/L.

O próximo passo foi fixar qual é o tempo ideal para a desagregação da polpa seca. Para isso foram feitos testes variando o tempo utilizado para a desagregação: 1, 2, 5 e 9 minutos utilizando a batedeira. A Figura 27 mostra o resultado após cada tempo. No caso dos tempos menores [(a) e (b)] ainda se notam alguns pequenos pedaços (grumos) de polpa seca não desagregada. A suspensão fica bem homogênea e sem grumos nos tempos maiores [Figs. 27 (c) e (d)], apresentando-se satisfatórias.

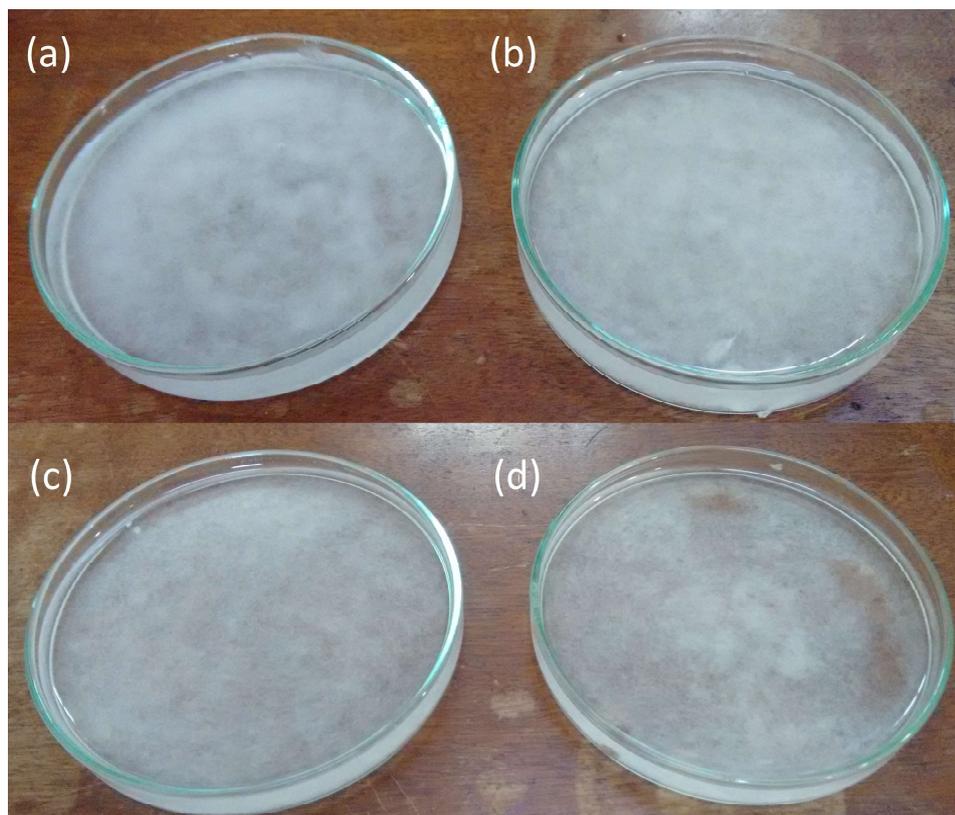


Figura 27: Resultados para a desagregação da polpa seca em água, em função do tempo de processo. (a) 1 minuto; (b) 2 minutos; (c) 5 minutos; e (d) 9 minutos.

Após formadas as folhas a partir de cada uma das suspensões, foram realizadas medidas de suas espessuras em diferentes regiões de cada amostra, a fim de analisar a homogeneidade espacial das mesmas. Como resultado, determinou-se que as menores variações de espessura relativas foram obtidas para a desagregação de 5 minutos utilizando a batedeira.

O resultado em questão foi reprodutível para a fibra curta. Estes parâmetros foram então fixados para a preparação das amostras dos compósitos: a polpa seca fica de molho durante 12 horas em 50 mL de água, então completa-se com água até a concentração de 2,500 g/L e, utilizando a batedeira, ela é desagregada durante 5 minutos tendo assim a polpa que será utilizada para a fabricação dos compósitos.

## 5.2 Dispersão CNT

O método utilizado para as dispersões dos nanotubos de carbono em água foi colocar o surfactante na água, agitar até a solução tornar-se homogênea, e então colocar os nanotubos de carbono nessa solução e manter em banho de ultrassom.

Para a solução foram colocados 142 mL de água bidestilada, então foram adicionados 410 mg de dodecil sulfato de sódio (SDS) (concentração 10,01 mmol/L). Esta solução foi agitada por 15 min até atingir uma aparência homogênea e em seguida foram adicionados 10,0 mg de MWCNT e levado ao banho de ultrassom. Foram feitas 8 amostras de 10 mL que foram retiradas desta solução em tempos de 5, 15, 30, 50, 120, 160, 210 min a fim de analisar qual é o tempo ideal de sonicação da solução.

A Figura 28 mostra o aumento progressivo da absorção das amostras à medida que o tempo de sonicação aumenta, o que indica que os nanotubos estão ficando mais dispersos na solução.

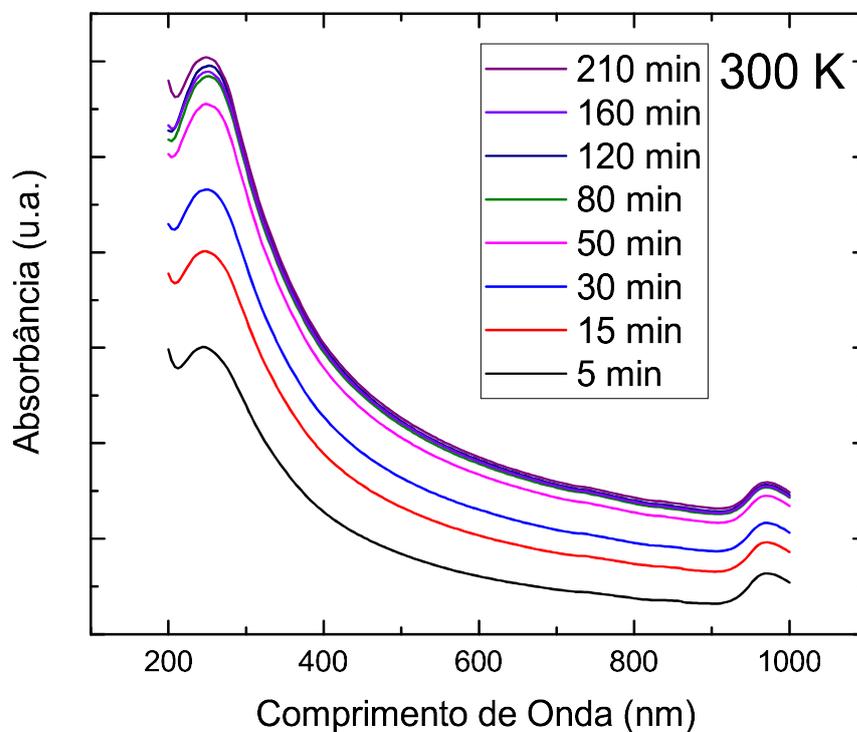


Figura 28: Espectros de absorbância das amostras em diferentes tempos utilizando ultrassom de banho.

Na Figura 29 vamos analisar o máximo que se encontra entre 200 e 300 nm. Utilizando uma função exponencial como o espectro de absorção base (para a correção do erro de *background*, vide seção 3.7.3) podemos analisar qual a amplitude do pico de absorção nessa região. A função utilizada foi:

$$\frac{1}{e^{0.00000118\lambda^{2.58}} + k} \quad (5.14)$$

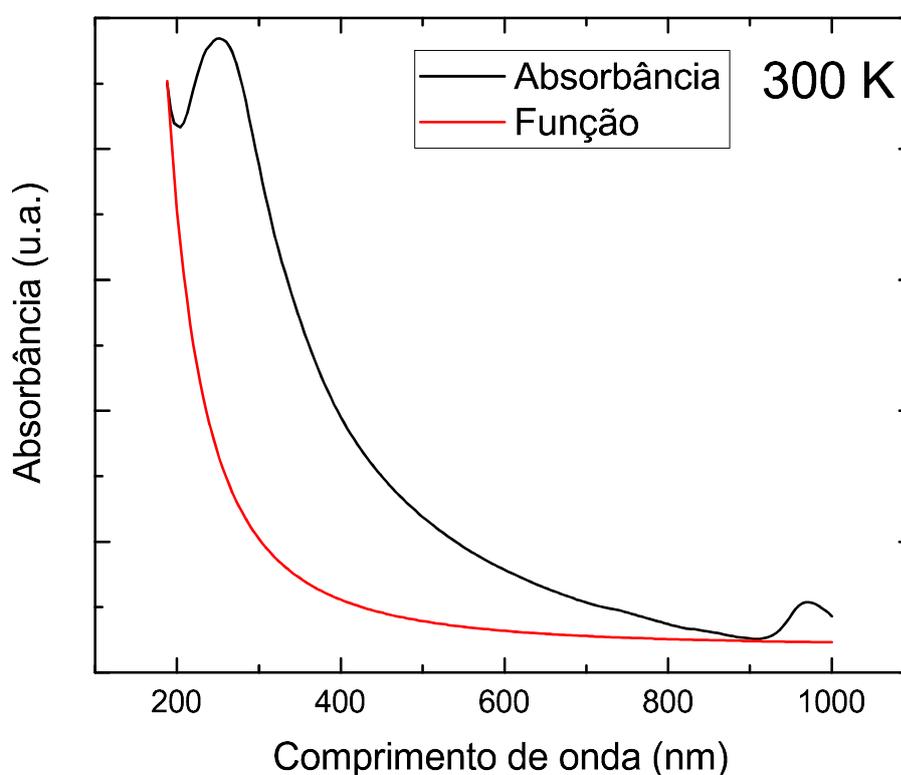


Figura 29: Espectro de absorbância da amostra sonicada 80 min e a função exponencial utilizada como linha de base.

Repetindo o procedimento descrito na Figura 29, obtivemos a altura do pico a 246 nm (característico da absorção dos CNT, como comentado anteriormente) em função do tempo de sonicação. Esses dados são apresentados na Figura 30 e pode ser observado que para tempos maiores que 80 minutos não há aumento significativo do pico de absorbância, indicando que a dispersão máxima foi atingida. Desta maneira escolheu-se 80 min como o tempo ideal de sonicação, pois atinge-se a dispersão máxima

com o menor tempo de banho em ultrassom.

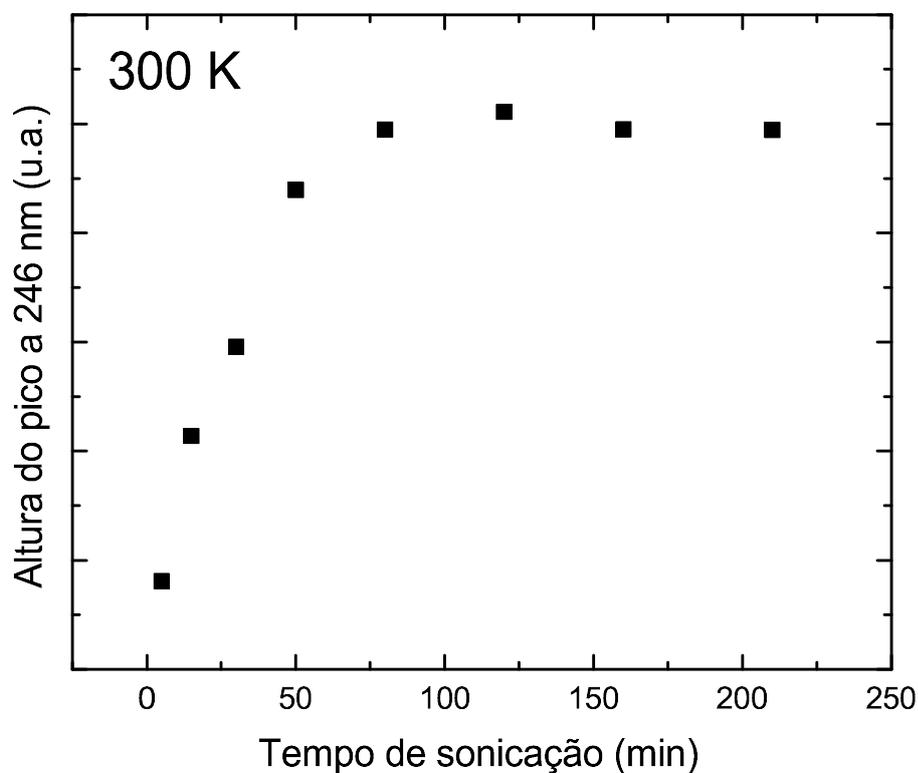


Figura 30: Gráfico de altura do pico a 246 nm x tempo de sonicação para a solução de CNT em banho de ultrassom.

Ainda foram feitos testes similares com ultrassom de ponteira a fim de ver qual equipamento seria o mais indicado para as dispersões dos nanotubos de carbono para a produção dos compósitos. A Figura 31 mostra a diferença para o ultrassom de ponteira e o de banho, ambos utilizados segundo o mesmo protocolo acima descrito, e vemos que com o ultrassom de banho temos uma melhor dispersão com menor tempo de sonicação, sendo então o processo mais eficiente. Com estes resultados, e pensando em introduzir uma pequena margem de segurança para esta parte do processo, fixamos que para a dispersão dos nanotubos será utilizado o ultrassom de banho e o tempo de sonicação de 90 min.

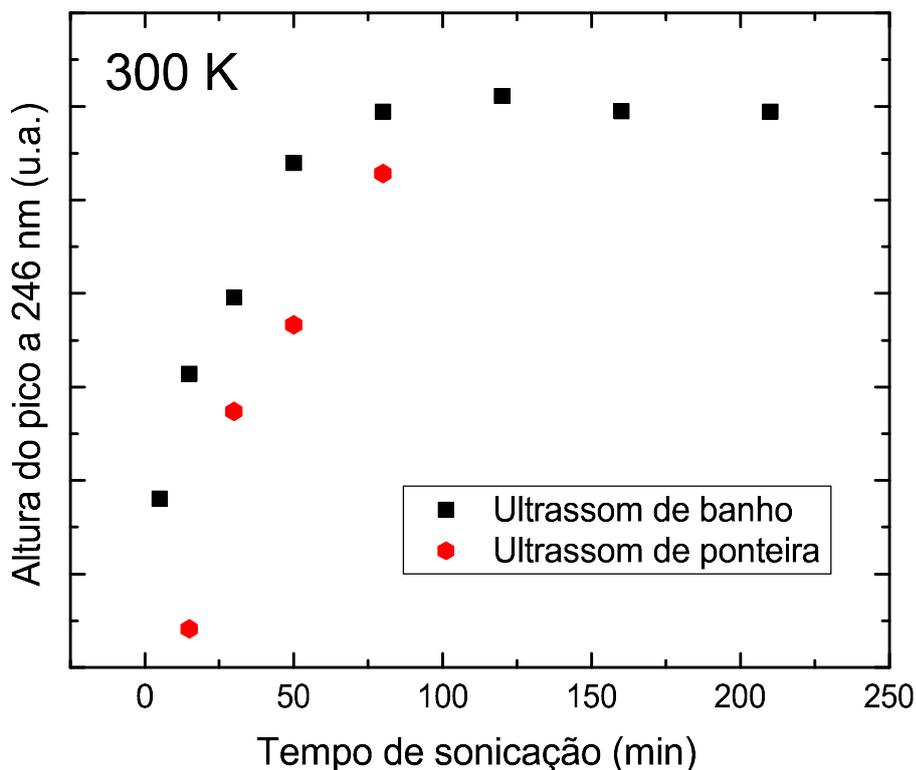


Figura 31: Gráfico de Altura do pico a 246 nm x Tempo de sonicação para a solução em ultrassom de banho e ponteira.

Após descoberto o tempo ideal de sonicação foi necessário descobrir qual a melhor razão de concentração entre o surfactante e os nanotubos de carbono. Para isso foram feitas amostras, sempre utilizando a concentração de 10,0 mmol/L de surfactante em água, com diferentes razões mássicas entre SDS e CNT: 2:1, 4:1, 10:1, 20:1 e 40:1. Os respectivos gráficos de absorvância x comprimento de onda estão dispostos na Figura 32.

Utilizando novamente uma função exponencial como linha de base da absorvância conseguimos montar um gráfico (vide Fig. 33) de altura do pico a 246 nm x razão entre as massas de SDS e CNT para melhor analisar qual a concentração ideal para nossa dispersão.

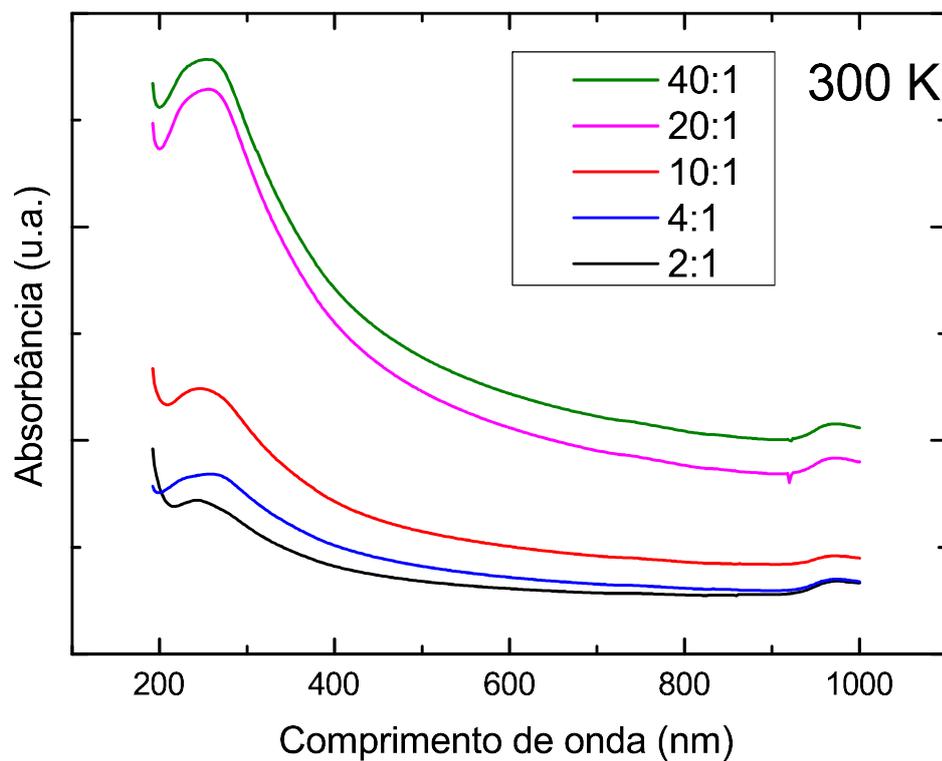


Figura 32: Gráfico de Absorbância x Comprimento de onda para diferentes razões de SDS/CNT.

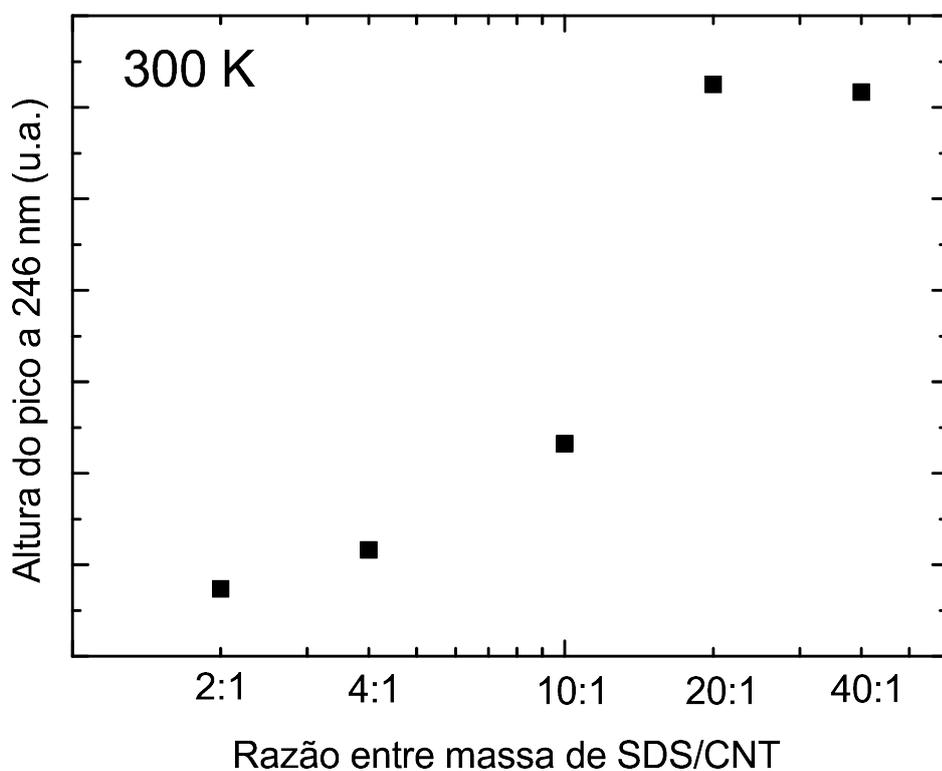


Figura 33: Gráfico de Altura do pico a 246 nm x Razão entre massa de SDS/CNT com escala logarítmica.

No gráfico acima podemos ver que acima de uma razão de 10:1 SDS para CNT a dispersão melhora muito, pois o pico fica muito mais intenso. Já depois de uma razão de 20:1 o pico tende a se estabilizar visto que 20:1 e 40:1 apresentam quase o mesmo valor para o pico de absorbância a 246 nm. Portanto a razão ideal (para a qual temos uma boa dispersão usando a menor quantidade de surfactante) é de 20:1.

Com estes dados pudemos definir qual foram os parâmetros que serão utilizados para produzir a dispersão dos nanotubos para os nossos compósitos. Utilizamos a concentração de 10,0 mmol/L de surfactante em água, esta solução é colocada em agitação durante 15 min para obter-se uma solução homogênea; uma razão em massa de 20:1 de CNT para SDS é utilizada, portanto sempre temos a concentração de aproximadamente 0,143 mg de CNT por mL de solução e após ser adicionado o CNT a solução é sonicada em um ultrassom de banho durante 90 minutos.

### 5.3 Produção dos compósitos

Para a produção dos compósitos necessitamos dos nanotubos de carbono dispersos e da polpa. Mistura-se a dispersão junto com a polpa e então essa mistura é colocada em um agitador magnético para que a amostra formada seja bem homogênea em termos da distribuição dos CNT, e finalmente forma-se a folha. Durante o trabalho foi desenvolvido um formador de folhas em laboratório, visando reproduzir, em escala reduzida, um formador de folhas comercial. O processo de formação do papel foi otimizado com esse aparato, porém decidiu-se modificar este processo em busca de melhor homogeneidade. Outros parâmetros como temperatura de secagem, tempos de agitação da solução final, e espessura das folhas foram variados em busca dos melhores resultados de condutividade (menores resistividades) dos papéis compósitos condutores. Assim, a medida da resistência das amostras produzidas utilizando um multímetro convencional e suas pontas de prova (vide seção 4.2) é o parâmetro desta fase de otimização para nos dizer se o papel foi obtido com sucesso ou não. Quanto me-

nor a resistência/resistividade, melhor a qualidade do papel compósito condutor para os objetivos deste trabalho. Para que a resistividade do papel condutor seja a menor possível deve ocorrer a incorporação do CNT na amostra, na figura 34 é possível ver amostras com diferentes concentrações de CNT incorporado na amostra.



Figura 34: Foto de amostras com diferentes quantidades de CNT incorporadas. Quanto mais escuro o papel, maior a quantidade de CNT incorporada. Após várias amostras produzidas foi possível observar que efeito da incorporação de CNT na amostra é visual.

### 5.3.1 Formador de folha para retirada do excesso de água

Neste tópico serão discutidos parâmetros para a produção das amostras utilizando o formador de folhas construído em laboratório para este projeto. O intuito foi formar a folha a partir da suspensão inicial com o auxílio de vácuo para tirar o excesso de água da amostra; podemos ver uma foto do aparato na Figura 35. No recipiente mais alto (à direita da Figura) é onde é colocada a mistura; o segundo recipiente foi planejado para não permitir que água acidentalmente vá para a bomba de vácuo; no lugar onde a folha é formada é posicionada uma tela de aço inox de mesh 200, no momento em que é aberta a válvula ligada à bomba de vácuo a mistura passa pela tela e a amostra passa a ser lentamente formada em cima dessa tela (detalhe na Figura 36). A água excedente fica armazenada na parte de baixo do formador e pode ser drenada pela torneira. A amostra é tirada do formador e com o auxílio de uma outra tela de aço inox limpa a

amostra é prensada entre as duas telas e comprimida com o auxílio de folhas de papel toalha para absorção e então retirar o resto de água que ficou no papel. O último passo é colocar a amostra para secar, com ou sem o auxílio de uma estufa.



Figura 35: Foto do formador de folhas. A câmara maior é onde se coloca a solução inicial e onde fica armazenada a água excedente (pode ser drenada pela torneira à direita). A câmara menor tem função de conter água que eventualmente venha a escapar do reservatório primário por efeito da diferença de pressão (bomba de vácuo).

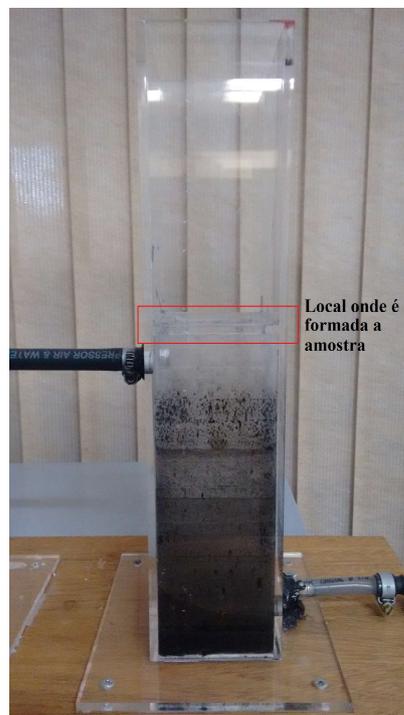


Figura 36: Foto da câmara maior do formador de folhas, com destaque de onde é formada a amostra.

Após os estudos iniciais variando características do aparato, descobriu-se que os parâmetros mais importantes para a formação da amostra são: o tempo que a mistura demora para passar pela tela (e formar a folha), e o auxílio ou não da estufa na secagem da amostra.

Durante o processo de formação de folhas verificamos que o tempo para a descida da polpa não é totalmente controlável. Porém para uma formação mais suave, e portanto, possivelmente mais homogênea a descida deve ser demorada; os testes indicam que um tempo de 3 minutos é suficiente.

Verificou-se que não houve diferença apreciável das resistências de amostras secas por intermédio da estufa e por evaporação normal. Porém a utilização da estufa faz com que, muitas vezes, as amostras apresentem curvatura em função do calor e isso atrapalhava no momento em que as caracterizações das amostras eram feitas. Buscamos obter amostras planas, o que favorecia a caracterização.

Após 24 amostras feitas para otimizar os parâmetros da suspensão e do formador os parâmetros foram fixados para fazer uma amostra com aproximadamente 3 minutos de tempo de descida e deixá-la secar sem o auxílio da estufa. Começam-se assim a produção dos compósitos.

Foram produzidas as primeiras amostras de compósito CNT/celulose, três utilizando de polpa de pinus e três utilizando de polpa de eucalipto. Para cada uma delas foram preparados compósitos com 0,2 %; 0,5 % e 1,0 % de CNT em massa.

Nem todas as amostras apresentaram resistência mensurável com o multímetro. Em uma delas, entretanto, foi possível medir a resistência, que foi de 293,0 M $\Omega$ , e então, sabendo a geometria do corpo de prova, calcular o valor da resistividade de 2051  $\Omega$ m. Isso mostrou a viabilidade do processo de fazer um papel condutor utilizando polpa de celulose e nanotubos de carbono, embora o valor obtido estivesse um pouco distante do que já havia sido relatado na literatura.

Após estes primeiros resultados, 14 amostras adicionais foram fabricadas variando

a quantidade de polpa seca e a concentração de CNT na amostra, porém o resultado de uma amostra com resistência mensurável com o multímetro não foi reproduzido.

Uma análise dos detalhes do procedimento de fabricação revelou que havia grande quantidade de CNT na água acumulada no reservatório após a formação da folha. Foi necessário descobrir por que os nanotubos não estavam se fixando nas amostras produzidas. Basicamente, por que os CNT não se ligavam à matriz celulósica.

### 5.3.2 Fixador do CNT

Analisando o processo de fabricação, descreveu-se anteriormente que os CNT são dispersos em água com o SDS; como ele é um surfactante aniônico, no momento em que ele engloba o nanotubo ele fica com cargas negativas em excesso. Porém no momento em que a polpa seca é desagregada ela usualmente libera um grupo carboxila que faz com que ela também fique com cargas negativas. Desta maneira, por força coulumbiana eles tendem a se repelir e os nanotubos acabam passando junto com a água pela tela para a parte de baixo do formador de folhas. Por este motivo os CNT não se aderiam à amostra e que, portanto, apresentavam resistividade muito alta.

A solução encontrada foi colocar algum agente na polpa para que ficasse com cargas positivas.

A primeira escolha foi utilizar um amido de mandioca modificado, conhecido como amido catiônico na indústria papelreira. Este amido tem como agente modificador uma amina quaternária (vide seção 4.1) que tem a função de deixar a polpa com cargas positivas. Este amido foi diluído em água e então adicionado na suspensão.

Várias amostras foram produzidas e apresentaram melhora: foi possível medir resistência de algumas delas, porém sem nenhum resultado satisfatório (e reproduzível).

Um estudo sistemático foi feito para avaliar como a adição do amido catiônico muda a amostra. Na Tabela 5.6 estão descritas a massa e a quantidade de amido em relação à massa de polpa seca utilizada para fazer a amostra. As amostras de 106 a 110 tiveram adição de CNT.

Tabela 5.6: Nomenclatura, fonte da polpa utilizada, quantidade de polpa seca na suspensão, quantidade de amido na solução, percentual de amido e percentual de CNT.

Amostra	Fibra	Polpa seca (mg)	Amido (mg)	Amido (%)	CNT (%)
101	Pinus	501 ± 1	52 ± 1	10	-
102	Pinus	502 ± 1	100 ± 1	20	-
103	Pinus	500 ± 1	250 ± 1	50	-
104	Pinus	503 ± 1	500 ± 1	100	-
105	Pinus	501 ± 1	1000 ± 1	200	-
106	Pinus	506 ± 1	51 ± 1	10	1,0
107	Pinus	499 ± 1	101 ± 1	20	1,0
108	Pinus	502 ± 1	256 ± 1	50	1,0
109	Pinus	500 ± 1	502 ± 1	100	1,0
110	Pinus	501 ± 1	1007 ± 1	200	1,0

A Espectroscopia Raman foi utilizada para analisar a incorporação dos nanotubos nos compósitos, pois mesmo após o uso do amido o processo não era reproduzível: não era possível medir a resistência de todas as amostras já que o valor era muito alto (maior que 510 MΩ, que o topo de escala do multímetro). Na Figura 37 está o espectro da amostra 108; podemos ver a ausência dos picos do CNT em 1352,7  $cm^{-1}$  e em 1582,4  $cm^{-1}$ , os gráficos das outras amostras são muito semelhantes (não foram mostrados), portanto podemos concluir que não há a incorporação suficiente do CNT na amostra para proporcionar uma resistividade elétrica baixa para o material.

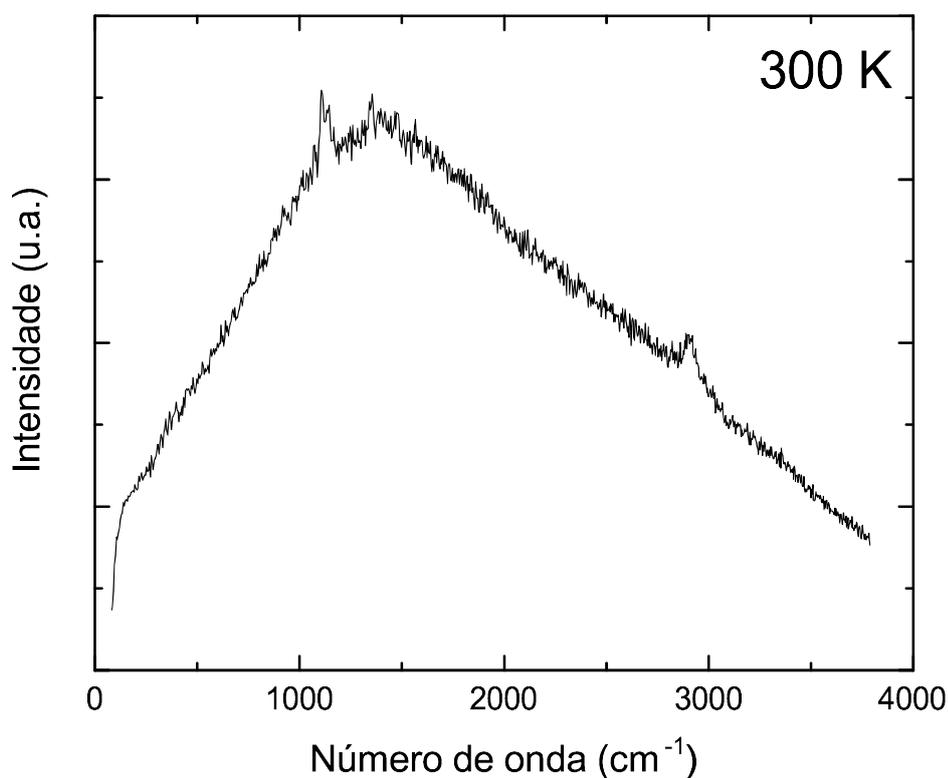


Figura 37: Espectro Raman amostra 108. Em destaque surgem apenas estruturas relacionadas com a celulose, em  $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $2950\text{ cm}^{-1}$ .

O problema encontrado com o amido é que ele tem de 0,033 a 0,036 mol/mol de agente modificador. Essa quantidade da amina quaternária é muito pequena e insuficiente, por esse motivo foi descartado o uso de amido catiônico. A próxima ideia foi utilizar alguma substância similar à amina quaternária. Após pesquisas sobre o assunto, foi escolhido o brometo de tetra-n-butilamônio para fazer as próximas amostras e testar sua eficiência no presente processo.

O brometo de tetra-n-butilamônio é um sal e após ser diluído em água foi adicionado à suspensão.

Para isso, foram feitas três amostras com 1 % de CNT em cada; o resultado não foi diferente do que com o amido, mesmo utilizando uma grande quantidade de brometo de tetra-n-butilamônio. Inclusive, o resultado foi negativo mesmo para uma amostra em que se utilizou cerca de 100 % em massa deste composto em relação à quantidade

utilizada de polpa seca.

Então foi utilizado um ácido na suspensão. Os íons  $H^+$  se ligariam às moléculas da polpa e deixariam-as carregadas positivamente. Foram feitas duas amostras: a amostra 114, utilizando uma solução de 0,10 M, e a amostra 115 utilizando uma solução de 0,05 M de ácido sulfúrico, porém como o pH das amostras era baixo (entre 1,0 e 2,0) ficamos com receio de que a solução causasse algum dano ao formador de folhas e então as amostras foram levadas a uma estufa, a  $60^{\circ}C$ , para que a água em excesso na solução fosse evaporada de forma controlada e lenta. O resultado encontrado foi muito melhor do que qualquer outro até o momento. Para comparação, estão dispostos os resultados da resistência elétrica, medida com o multímetro, na Tabela 5.7. Dois parâmetros foram mudados na produção dessas duas amostras, um parâmetro foi o uso do ácido e outro foi o uso da estufa (ao invés do formador de folhas) para tirar o excesso de água.

Tabela 5.7: Nomenclatura, fonte da polpa utilizada, quantidade de polpa seca na solução, percentual de CNT, quantidade de CNT na solução e resistência elétrica das amostras.

Amostra	Fibra	Polpa seca (mg)	CNT (%)	CNT (mg)	Ácido	R ( $M\Omega$ )
114	Pinus	$250 \pm 1$	1,0	$2,5 \pm 0,5$	0,10 M	$3,95 \pm 0,05$
115	Pinus	$250 \pm 1$	1,0	$2,5 \pm 0,5$	0,05M	$5,20 \pm 0,05$

Os resultados mostraram-se reprodutíveis, assim decidiu-se modificar o processo de formação das folhas: retirou-se o formador construído em laboratório e usou-se uma secagem decantativa dentro da estufa, com temperatura controlada.

### 5.3.3 Estufa para a retirada do excesso de água

Como visto na seção anterior, as amostras produzidas com o auxílio da estufa tiveram resultados satisfatórios. Porém dois parâmetros foram modificados: o uso do ácido, e o uso da estufa. Para determinar a influência dessas duas novas variáveis do

processo, foram produzidas as amostras 116 e 117, feitas da mesma maneira que as 114 e 115 porém sem o uso de ácido. Os resultados para as resistividades foram os mesmos. Isso mostra que o uso do ácido é dispensável, e as amostras devem ser feitas com o auxílio da estufa a 60°C para a retirada do excesso de água. O único revés dessa abordagem é que o processo torna-se demorado quando as amostras são produzidas com grande quantidade de água.

Uma vez escolhida esta opção de secagem dos papéis, foram produzidas caixas acrílicas de 5,0 cm x 7,0 cm para a produção de várias amostras em paralelo dentro da estufa. Em cada caixa é colocada uma tela na mesma medida em seu fundo, e a solução é depositada por cima desta. Com a evaporação assistida pela estufa, as folhas são progressivamente formadas. Após a evaporação da água (verificada visualmente), a folha (sobre a tela) é retirada das caixas e o processo de compressão com uma tela limpa por cima (similar ao que foi descrito anteriormente) foi realizado para a obtenção final das amostras. Porém para a utilização na estufa a tela de aço inox se curva em função da temperatura, a solução foi utilizar uma tela similar feita de nylon.

Um próximo parâmetro que foi testado diz respeito ao tempo de agitação da solução no agitador magnético, antes de ser colocada na estufa. Este tempo de agitação poderia influenciar na homogeneidade do papel formado, então a mesma concentração de polpa seca e CNT foi agitada por diferentes períodos de tempo, como indicado na Tabela 5.8:

Tabela 5.8: Nomenclatura, tipo de polpa utilizada, quantidade de polpa seca utilizada, percentual de CNT, quantidade de CNT na solução e tempo no agitador magnético.

Amostra	Fibra	Polpa seca (mg)	CNT (%)	CNT (mg)	Agitação (horas)
123	Pinus	341 ± 1	2,0	6,8 ± 0,2	12
124	Pinus	340 ± 1	2,0	6,8 ± 0,2	4
125	Pinus	340 ± 1	2,0	6,8 ± 0,2	1
126	Pinus	341 ± 1	2,0	6,8 ± 0,2	24
127	Pinus	341 ± 1	2,0	6,8 ± 0,2	48

Para a análise das amostras para avaliar a contribuição do tempo de agitação foram feitos dois corpos de prova de cada amostra e medidas as suas resistências. A Tabela 5.9 mostra as resistividades de cada amostra e como a amostra 123 foi a que teve menor resistividade, e também um valor próximo em dois corpos de prova distintos da mesma amostra, o tempo de agitação foi fixado em 12 horas.

Tabela 5.9: Nomenclatura, espessura em quatro pontos da amostra, resistência elétrica e resistividade calculada para as amostras.

Amostra	Espessura (mm)				Resistência (k $\Omega$ )	Resistividade ( $\Omega$ m)
123.1	0,20	0,22	0,18	0,25	4,205 ± 0,005	0,22 ± 0,03
123.2	0,20	0,18	0,14	0,25	4,705 ± 0,005	0,23 ± 0,05
124.1	0,21	0,23	0,28	0,27	6,555 ± 0,005	0,41 ± 0,05
124.2	0,24	0,28	0,21	0,28	9,805 ± 0,005	0,62 ± 0,07
125.1	0,17	0,14	0,17	0,14	11,35 ± 0,05	0,44 ± 0,04
125.2	0,20	0,20	0,20	0,19	10,05 ± 0,05	0,50 ± 0,01
126.1	0,20	0,17	0,19	0,17	7,305 ± 0,005	0,33 ± 0,02
126.2	0,22	0,15	0,17	0,22	9,705 ± 0,005	0,46 ± 0,07
127.1	0,20	0,25	0,25	0,18	8,305 ± 0,005	0,46 ± 0,06
127.2	0,20	0,25	0,24	0,22	5,905 ± 0,005	0,34 ± 0,03

Finalmente, com a reprodutibilidade do processo testada, e com os valores de resistividade melhores ou da ordem do que já foi descrito na literatura [2] decidiu-se testar a influência de um último parâmetro: a temperatura da estufa no processo de evaporação da água das amostras. Produziram-se, assim, as amostras dispostas na Tabela 5.10, tanto para polpa de *Pinus taeda* como de *Eucalyptus grandis*.

Tabela 5.10: Nomenclatura, tipo de polpa utilizada, quantidade de polpa seca utilizada, percentual de CNT, quantidade de CNT na solução e temperatura da estufa.

Amostra	Fibra	Polpa seca (mg)	CNT (%)	CNT (mg)	Temperatura (°C)
130	Pinus	341 ± 1	2,0	6,8 ± 0,2	60
135	Pinus	341 ± 1	2,0	6,8 ± 0,2	80
136	Pinus	343 ± 1	2,0	6,8 ± 0,2	100
139	Eucalipto	130 ± 1	2,0	2,6 ± 0,1	100
140	Eucalipto	130 ± 1	2,0	2,6 ± 0,1	60
141	Eucalipto	133 ± 1	2,0	2,6 ± 0,1	80

Após a preparação das amostras, verificou-se que em temperaturas mais altas os CNT tendem a aglomerar (comportamento visto com mais facilidade nos compósitos feitos utilizando a polpa de eucalipto) como vemos na Figura 38. Nesta temos a foto de uma amostra feita utilizando a estufa com temperatura de 60°C e a outra amostra utilizando a estufa com temperatura de 100°C; na amostra da esquerda da Figura 38 a amostra não tem aglomerados de CNT, temos então uma distribuição mais homogênea o que é melhor para a produção dos compósitos. Portanto, após esta última rodada de experimentos, a temperatura da estufa para o processo de fabricação do papel compósito condutor é de 60°C.

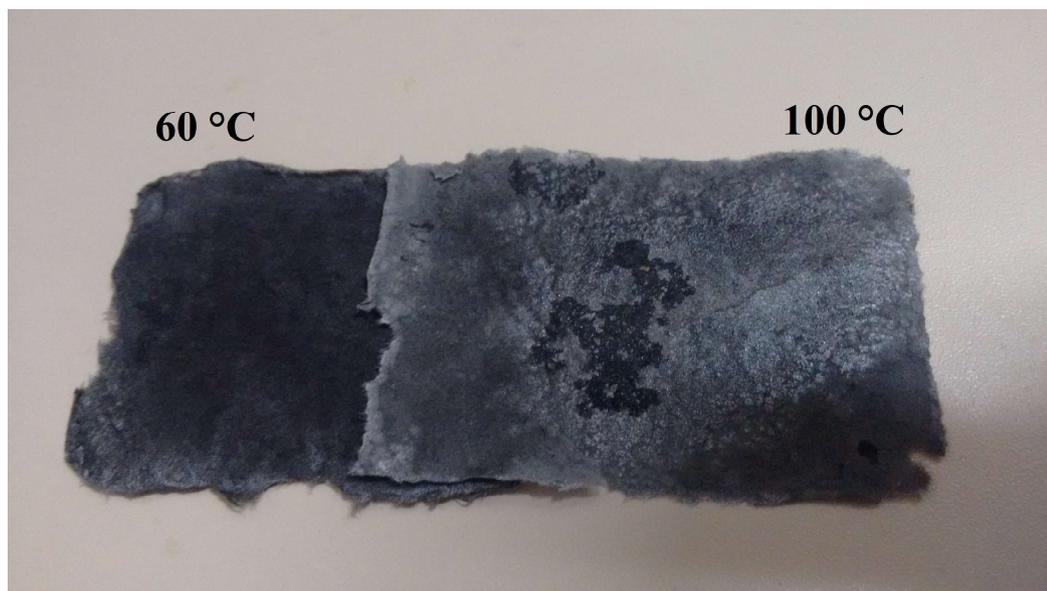


Figura 38: Foto de duas amostras produzidas com diferentes temperaturas (60°C e 100°C) da estufa

Por último, durante o experimento anterior foi observado que o excesso de vapor d'água acumulava-se na parte superior interna da estufa, e em algumas situações a condensação até pingava para a parte inferior. Com isso, pensou-se se esta água, provinda do processo de evaporação das soluções dentro das caixas formadoras, poderia conter CNT (diminuindo o mecanismo de incorporação dos mesmos nas amostras). Assim, durante a fabricação das amostras da Tabela 5.10 foi coletada, de maneira periódica, a água condensada na parte superior da estufa. Esta água foi analisada por absorção UV-Vis para tentar identificar uma eventual contaminação com CNT. Os resultados são mostrados na Figura 39, e a ausência do pico em 246 nm para todas as temperaturas da estufa é uma indicação que a água evaporada das amostras não contém CNT. Em comparação, foi evaporada também uma solução contendo apenas polpa e SDS, e a pequena contribuição em torno de 260 nm não é característico dos CNT tampouco.

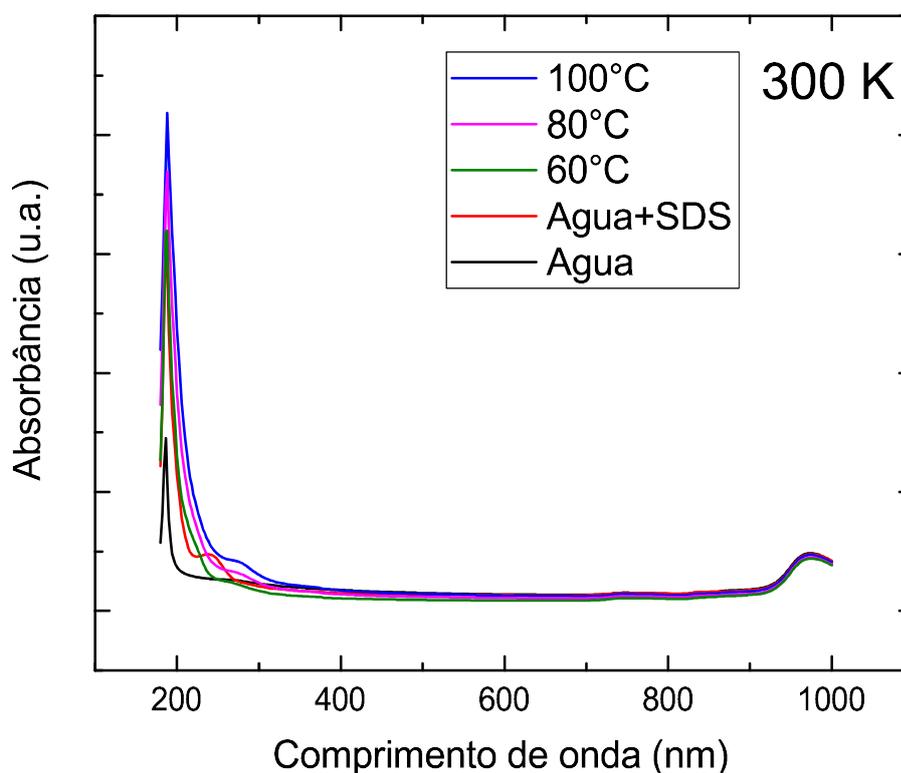


Figura 39: Gráfico com Absorbância da água condensada na estufa para várias temperaturas

## 5.4 Parâmetros Optimizados

Após os estudos das influências de diversos parâmetros no processo de formação de folhas de papel condutor, definiram-se os valores finais que otimizaram a produção de papéis com boa homogeneidade espacial (tanto visual como em suas características elétricas), que são apresentados abaixo.

Para a dispersão do CNT é utilizada uma solução de água com dodecil sulfato de sódio com concentração 10 mmol/L, e para cada mg de CNT a ser dispersado são utilizados 7 mL da solução, ou uma concentração de 0,143 mg/mL.

Para a preparação da suspensão é utilizada a bateadeira durante 5 minutos e com 0,4 mL de água para cada mg de polpa seca a ser desagregada, ou uma concentração de 2,500 g/L, para formar a polpa.

Coloca-se a polpa junto com o CNT disperso e a mistura é agitada por 12 horas

em temperatura ambiente.

Essa mistura é colocada na estufa a 60°C para a retirada do excesso de água na amostra e quando está quase seca a mesma é comprimida entre telas de nylon para a retirada do excesso de água e para formação da folha, que é então deixada para secar esticada, sem o auxílio de estufa.

## 6 Resultados das amostras finais

Neste capítulo discutem-se os efeitos da variação da espessura e da concentração de CNT para as amostras feitas com 100 % polpa seca de pinus, 100 % polpa seca de eucalipto e 50 % de cada polpa.

### 6.1 Amostras com polpa de *Pinus taeda*

Neste tópico falaremos sobre as amostras produzidas com polpa de celulose de fibra longa (*Pinus taeda*) para a avaliação da variação da espessura e da concentração de CNT nas amostras.

#### 6.1.1 Variação da espessura dos compósitos

Para a variação da espessura, cada amostra foi produzida com diferentes quantidades de massa (50 mg, 80 mg, 130 mg, 210 mg, 340 mg, 540 mg e 860 mg). E para cada amostra foi mantida a concentração de 2 % de CNT. Foram cortados corpos de prova de 2,5 x 0,5 cm<sup>2</sup> para efetuar as medidas elétricas utilizando as garras jacaré lisas e multímetro; cada medida foi feita utilizando 2,0 cm de distância entre cada garra. Na Tabela 6.11 estão dispostos os resultados das medidas, e a resistividade calculada com base na geometria dos corpos de prova.

Tabela 6.11: Nomenclatura, quantidade de polpa seca na solução, espessura em quatro pontos diferentes, resistência e resistividade calculada para amostras produzidas com polpa de pinus.

Amostras	Polpa seca (mg)	Espessura (mm)				Resistência(k $\Omega$ )	$\rho$ ( $\Omega$ m)
120	131 $\pm$ 1	0,12	0,14	0,10	0,09	500 $\pm$ 7	14 $\pm$ 2
121	211 $\pm$ 1	0,10	0,11	0,15	0,12	530 $\pm$ 5	16 $\pm$ 2
122	339 $\pm$ 1	0,17	0,17	0,18	0,16	72 $\pm$ 2	3,1 $\pm$ 0,1
123	541 $\pm$ 1	0,30	0,40	0,27	0,32	(105 $\pm$ 1) x 10 <sup>1</sup>	85 $\pm$ 9
124	861 $\pm$ 1	0,51	0,49	0,49	0,51	37 $\pm$ 1	4,6 $\pm$ 0,1

As amostras 118 (50 mg) e 119 (80 mg) não formaram as folhas pois a quantidade de polpa utilizada foi muito pequena, para as outras amostras foram medidas espessura e resistência elétrica com um relógio comparador e um multímetro respectivamente, e foi observado que à medida que a amostra é mais homogênea espacialmente a sua resistividade fica menor. A amostra mais homogênea, e com isso com menor resistividade, foi a de 340 mg de polpa seca. O próximo passo foi a produção das amostras utilizando 340 mg de polpa seca de pinus variando a concentração de CNT (0 - 10 %) em cada amostra, para avaliação da influência da quantidade de nanotubos na condutividade elétrica dos compósitos.

### 6.1.2 Caracterizações

As amostras descritas na Tabela 6.12 foram produzidas com polpa seca de pinus utilizando massa de 340 mg, e foram caracterizadas por difração de raios-X, espectroscopia Raman e curva I x V para avaliar a influência da concentração de CNT na qualidade dos papéis compósitos condutores. Para uma descrição mais mnemônica das amostras, optou-se por criar o código apresentado na Tabela 6.12, que consiste em uma letra indicando o tipo de celulose e um número representando a concentração de CNT utilizada.

Tabela 6.12: Nomenclatura, código, tipo de polpa utilizada, quantidade de polpa seca na solução, percentual de CNT, quantidade de CNT na solução.

Amostra	Código	Fibra	Polpa seca (mg)	CNT (%)	CNT (mg)
142	P0,0	Pinus	342 ± 1	0,0	0,0
143	P0,5	Pinus	341 ± 1	0,5	1,7 ± 0,1
144	P1,0	Pinus	342 ± 1	1,0	3,4 ± 0,1
145	P2,0	Pinus	340 ± 1	2,0	6,8 ± 0,2
146	P5,0	Pinus	340 ± 1	5,0	17,0 ± 0,3
147	P10,0	Pinus	343 ± 1	10,0	34,0 ± 0,5

O processo de caracterização dos compósitos consiste em utilizar a difração de raios-X e espectroscopia Raman para avaliar a incorporação do CNT em cada uma delas; já a curva  $I \times V$  é a caracterização de maior relevância pois dela se tira a informação de propriedades elétricas do material, o comportamento e o valor de sua resistividade.

#### 6.1.2.1 Difração de raios-X

As análises de difração de raios-X foram feitas para avaliar a incorporação dos CNT na amostra na formação dos compósitos. Na Figura 40 estão apresentados os espectros da difração de raios-X para as amostras, e um difratograma de CNT (em pó) para comparação. A curva da amostra P0,0 mostra o resultado conhecido para a celulose tipo I (vide Fig.6), e à medida que a concentração de CNT aumenta, aparecem três picos no gráfico que não são provenientes nem da celulose nem do CNT.

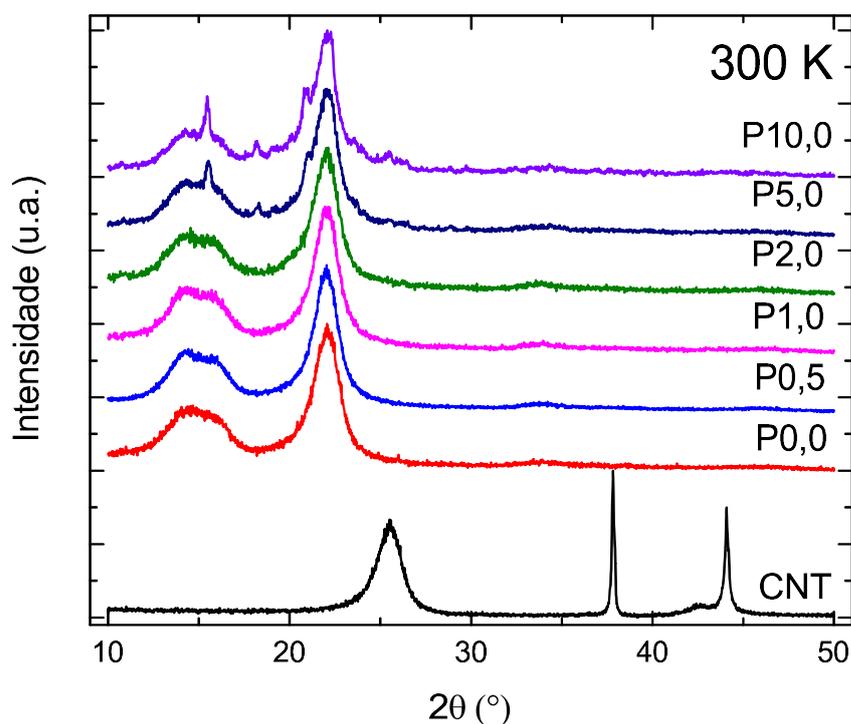


Figura 40: Espectros de difração de raios-X para as amostras produzidas utilizando polpa de pinus. A curva inferior é dos CNT, para comparação.

Além desses dois materiais, os compósitos também contêm o surfactante, que poderia ter algum pico relacionado com estes que aparecem para o compósito. Foi necessário fazer a análise de difração de raios-X para uma amostra que tem apenas a polpa e o surfactante (Amostra P.SDS). Esta análise está mostrada na Figura 41 e a partir do gráfico é possível ver que os picos que aparecem nos compósitos são, na verdade, interação da polpa com o próprio surfactante. Esses picos vão aumentando progressivamente na Figura 40 pois a concentração de SDS acompanha o aumento da quantidade de CNT nas amostras.

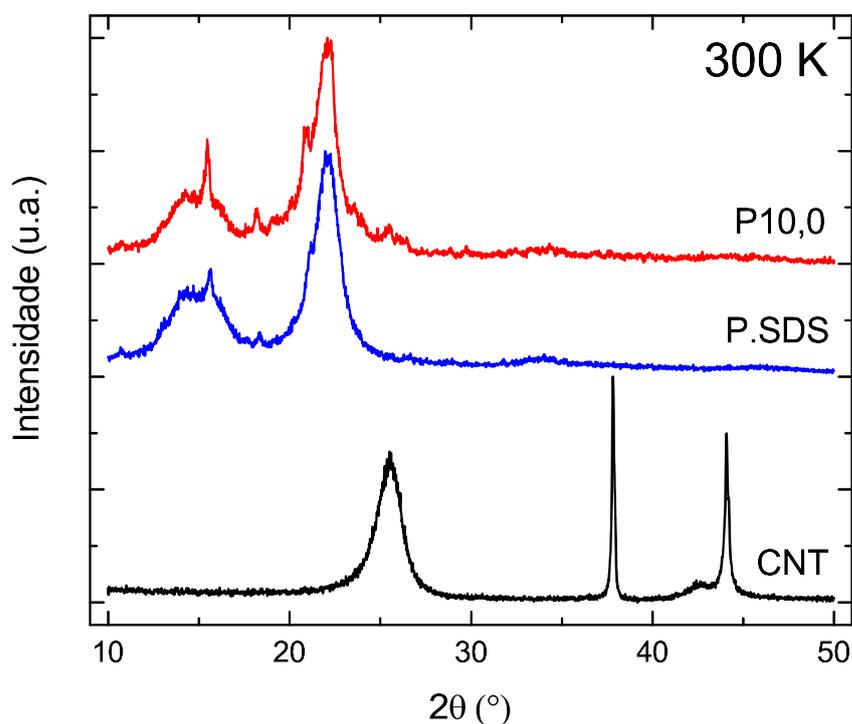


Figura 41: Espectros de difração de raios-X para as amostras P10,0 e P.SDS. A curva inferior é dos CNT, para comparação.

Por fim, é possível observar um pico que está presente por volta de  $26^\circ$ , tornando-se mais visível à medida que aumenta a quantidade de CNT na amostra (vide Figura 40). Esta estrutura é consistente com a incorporação progressiva de CNT na amostra pois é um dos picos que vemos no espectro da difração de raios-X para o CNT (Fig. 40).

Pelo fato de um pico da interação do surfactante com a polpa se posicionar exatamente onde é feita a medida de cristalinidade com difração de raios-X ( $18^\circ$ , vide capítulo 3), não é possível analisar se a cristalinidade da celulose muda para as diferentes amostras. É possível apenas medir o índice de cristalinidade para a amostra sem CNT, e portanto sem surfactante, e essa não deveria mudar para as outras amostras visto que as mesmas não passam por nenhum tratamento térmico após a formação da folha. Portanto, vamos assumir que a cristalinidade da celulose em todo o conjunto da Tabela 6.12 é a mesma.

Para a amostra P0,0 (polpa de pinus) o cálculo do índice de cristalinidade, feito pelo método de Segal utilizando a equação 3.1, resultou em  $(84 \pm 5)\%$ .

#### 6.1.2.2 Espectroscopia Raman

Como a difração de raios-X conseguiu caracterizar a celulose mas a presença dos nanotubos não está muito clara, conforme mostrado na seção anterior, foram feitas medidas de espalhamento Raman nas amostras da Tabela 6.12.

A Figura 42 mostra que para a amostra P0,0 aparecem três picos mais intensos e três picos menos intensos que estão relacionados com a celulose (vide seção 3.5.2). A Amostra P0,5 apresenta estes picos e mais três adicionais, em  $1353\text{ cm}^{-1}$ ,  $1582\text{ cm}^{-1}$ , e  $2706\text{ cm}^{-1}$ , característicos dos CNT (vide Fig. 21). Com o aumento da concentração de CNT, esses três picos passam a dominar progressivamente o espectro das amostras.

Em algumas delas há uma contribuição de luminescência, sempre presente em materiais orgânicos, que acaba por atrapalhar a comparação entre as intensidades relativas entre os picos do CNT e da celulose. Desta maneira, embora qualitativamente se possa inferir a presença crescente de CNT nos compósitos, compatível com as mudanças de concentração de nanotubos, não é possível definir um padrão quantitativo. Além disso a luminescência não nos permite tirar conclusões da cristalinidade utilizando espectroscopia Raman visto que um dos picos a ser utilizado ( $380\text{ cm}^{-1}$ ) muitas vezes não é observado.

Comparando está técnica com a anterior, pode-se observar que a difração de raios-X é mais apropriada para avaliar a qualidade da celulose (e eventualmente do SDS) nos compósitos, enquanto o espalhamento Raman é mais sensível à incorporação dos nanotubos no papel condutor.

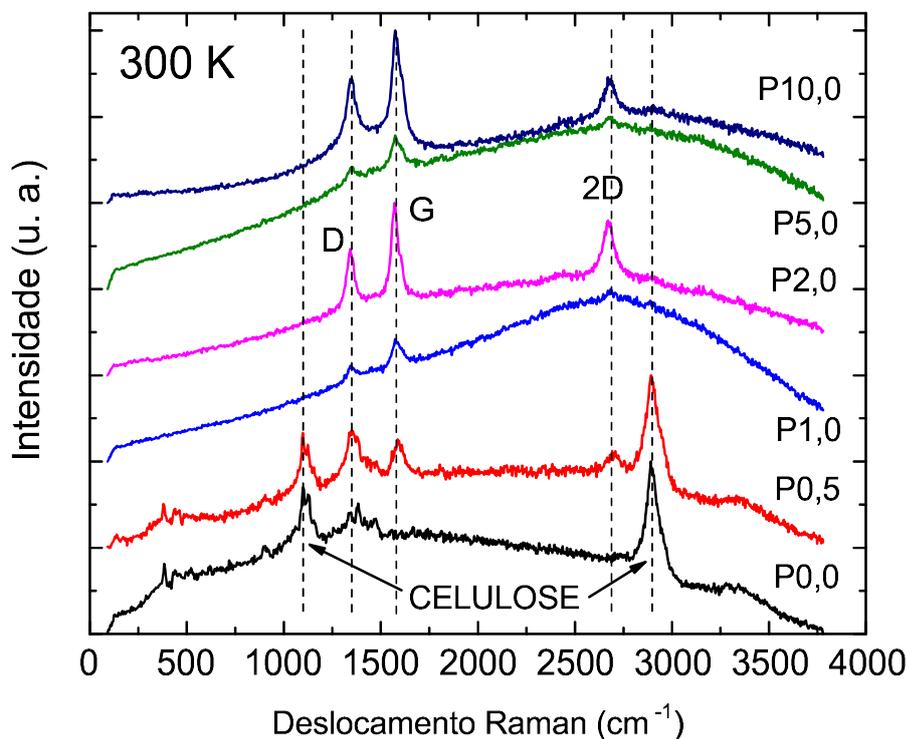


Figura 42: Espectros de espectroscopia Raman para as amostras produzidas com polpa de pinus.

### 6.1.2.3 Curvas I x V

Para cada amostra, foram feitas curvas I x V para analisar o comportamento e o valor da resistência de cada amostra. Para todas as amostras variando a diferença de potencial de -15 a +15 V encontramos retas com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) muito próximo a 1, o que mostra um comportamento ôhmico para as amostras.

Na Figura 43 estão dispostas as curvas I x V, para as amostras P0,5 e P1,0, de dois corpos de prova de cada amostra e podemos ver que em uma mesma amostra há uma certa divergência para os valores da resistência já que a mesma pode ser calculada utilizando o coeficiente angular da reta, e uma mesma amostra produz corpos de prova com retas de coeficientes angulares diferentes.

Para as amostras com maior concentração de CNT esse comportamento é diferente, como vemos nos gráficos dispostos na Figura 44, os dois corpos de prova das duas amostras apresentam resistências muito parecidas, o que mostra uma melhor ho-

mogeneidade dos CNT nas amostras. Isto parece lógico, uma vez que quanto maior a quantidade de CNT para a mesma massa de polpa seca, maior o preenchimento do espaço com CNT e maior a possibilidade destas nanoestruturas interagirem entre si e com a polpa, originando a condutividade nas amostras de compósito.

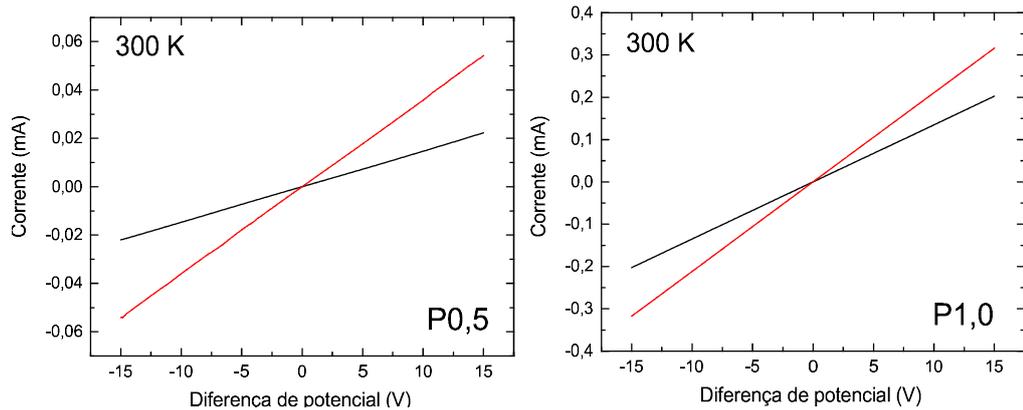


Figura 43: Curvas I x V de dois corpos de prova das amostras P0,5 e P1,0

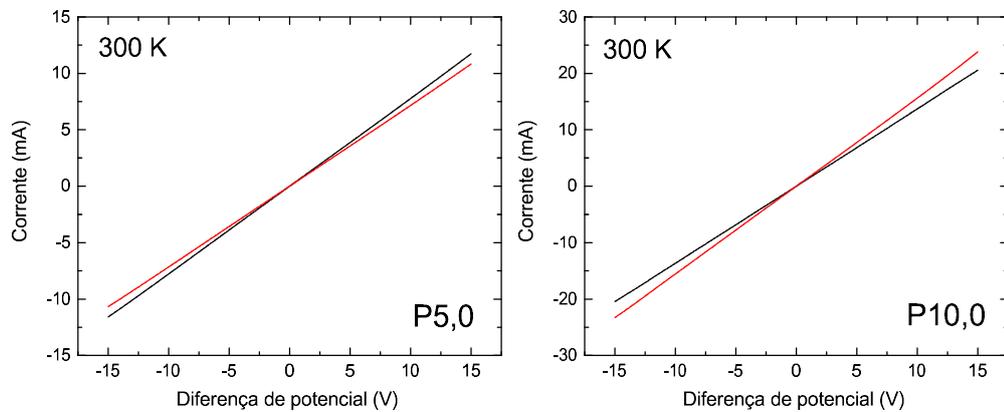


Figura 44: Curvas I x V de dois corpos de prova das amostras P5,0 e P10,0

Para todas as amostras foi utilizada uma regressão linear como ajuste da reta ideal para os pontos das curvas IxV. Os resultados de coeficientes angular, linear e de determinação estão dispostos na Tabela 6.13.

Tabela 6.13: Código, coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente de determinação das curvas I x V para as amostras de polpa de pinus

Amostra	Coeficiente angular	Coeficiente linear	R <sup>2</sup>
P0,0	$(7,27 \pm 0,02) \times 10^{-11}$	$(-1,4 \pm 0,1) \times 10^{-11}$	0,99711
P0,5	$(3,6045 \pm 0,0008) \times 10^{-6}$	$(-6,3 \pm 0,7) \times 10^{-8}$	0,99997
P1,0	$(2,1124 \pm 0,0001) \times 10^{-5}$	$(-3,6 \pm 0,1) \times 10^{-7}$	1,00000
P2,0	$(1,0298 \pm 0,0002) \times 10^{-4}$	$(-4,8 \pm 0,2) \times 10^{-6}$	0,99998
P5,0	$(7,7715 \pm 0,0009) \times 10^{-4}$	$(4,5 \pm 0,8) \times 10^{-6}$	0,99999
P10,0	$(1,5600 \pm 0,0004) \times 10^{-3}$	$(3,5 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	0,99997

Com os coeficientes angulares de cada reta é possível calcular qual a resistência elétrica de cada amostra, e utilizando o relógio comparador para medir a espessura de cada corpo de prova em quatro pontos diferentes é possível calcular qual a espessura média de cada um; por fim, com os dados de resistência elétrica, espessura média e os corpos de prova fixados em retângulos de  $(2,5 \times 0,5) \text{ cm}^2$  é possível calcular qual a resistividade elétrica de cada amostra. Estes dados estão dispostos na Tabela 6.14.

Tabela 6.14: Código, resistência elétrica, espessura média e resistividade elétrica calculada para os compósitos de polpa de pinus

Amostra	Resistência ( $\Omega$ )	Espessura média (mm)	Resistividade ( $\Omega\text{m}$ )
P0,0	$(1,370 \pm 0,003) \times 10^{10}$	$0,15 \pm 0,02$	$(5,2 \pm 0,6) \times 10^5$
P0,5	$(2,7743 \pm 0,0006) \times 10^5$	$0,22 \pm 0,03$	$15 \pm 2$
P1,0	$(4,7339 \pm 0,0003) \times 10^4$	$0,18 \pm 0,02$	$2,2 \pm 0,2$
P2,0	$(9,710 \pm 0,002) \times 10^3$	$0,29 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,06$
P5,0	$(1,2867 \pm 0,0002) \times 10^3$	$0,22 \pm 0,02$	$0,072 \pm 0,007$
P10,0	$(6,410 \pm 0,002) \times 10^2$	$0,34 \pm 0,05$	$0,055 \pm 0,008$

A resistividade de cada amostra vai diminuindo à medida que a concentração de CNT é maior, como era esperado, porém até a amostra com 5 % de CNT a diferença na

resistividade de cada amostra é uma ordem de grandeza, o que não é observado entre a amostra com 5 % e 10 % de CNT. Fazendo um gráfico de resistividade x concentração de CNT (Figura 45) é possível observar que o comportamento de diminuição de resistividade, após 5 % de CNT na amostra, tende a estabilizar. Portanto o aproveitamento ótimo do CNT para a amostra utilizando polpa de pinus seria com a concentração de 5 % de nanotubos.

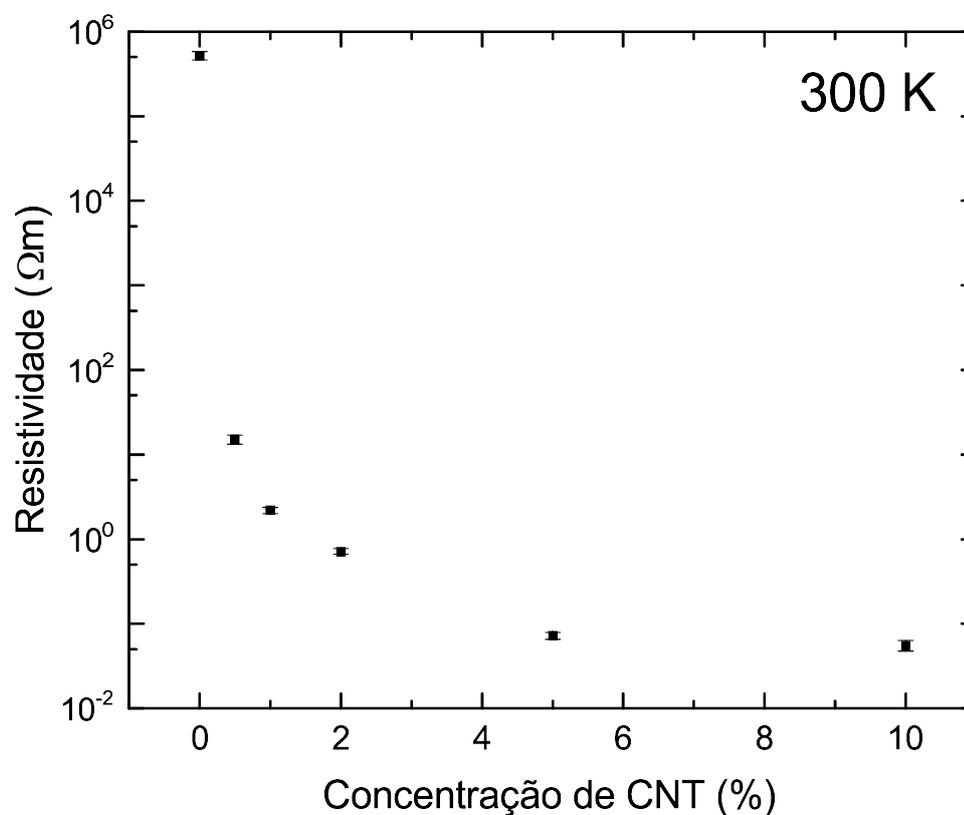


Figura 45: Gráfico Resistividade x Concentração de CNT para amostras feitas com diferentes concentrações de CNT para polpa de pinus

## 6.2 Amostras com polpa de *Eucalyptus grandis*

Neste tópico falaremos sobre as amostras produzidas com polpa seca de fibra curta (*Eucalyptus grandis*) para a avaliação da influência da variação da espessura e da concentração de CNT na resistividade das amostras, de maneira similar ao que foi feito para as amostras produzidas com polpa de pinus.

### 6.2.1 Variação da espessura dos compósitos

A metodologia utilizada foi a mesma. Primeiramente investigamos a variação da espessura; para isso, cada amostra foi produzida com diferentes quantidades de massa (50 mg, 80 mg, 130 mg, 210 mg, 340 mg, 540 mg e 860 mg). E para cada amostra foi mantida a concentração de 2% de CNT. Na Tabela 6.15 estão os parâmetros das amostras com variação de massa, e para cada amostra foram cortados corpos de prova de 2,5 x 0,5 cm<sup>2</sup> para medidas de espessura com relógio comparador. A resistência foi medida com duas pontas e o auxílio do multímetro.

Tabela 6.15: Nomenclatura, quantidade de polpa seca na solução, espessura em quatro pontos diferentes, resistência elétrica e resistividade elétrica calculada para amostras produzidas com polpa de eucalipto.

Amostras	Polpa seca(mg)	Espessura (mm)				Resistência(k $\Omega$ )	$\rho$ ( $\Omega$ m)
149	80 $\pm$ 1	0,07	0,05	0,07	0,04	1040 $\pm$ 5	15 $\pm$ 3
150	130 $\pm$ 1	0,08	0,08	0,08	0,07	2620 $\pm$ 9	51 $\pm$ 3
156	210 $\pm$ 1	0,10	0,09	0,09	0,09	65,8 $\pm$ 0,9	1,52 $\pm$ 0,08
157	341 $\pm$ 1	0,21	0,25	0,26	0,30	19,5 $\pm$ 0,4	1,2 $\pm$ 0,2
158	540 $\pm$ 1	0,40	0,42	0,50	0,40	8,80 $\pm$ 0,05	0,95 $\pm$ 0,09
154	860 $\pm$ 1	0,69	0,69	0,65	0,71	5,76 $\pm$ 0,07	1,10 $\pm$ 0,04

A amostra 148 (50 mg) não formou a folha pois a quantidade de polpa colocada foi muito pequena; para as outras amostras foram medidas espessura e resistência elétrica com um relógio comparador e o multímetro, respectivamente. Contrário do que foi observado nas amostras de pinus, as produzidas com polpa de eucalipto mostraram-se espacialmente homogêneas. É bem provável que isso aconteça pelo fato de que as fibras de eucalipto são curtas, portanto é mais fácil de preencher os espaços que fariam com que a amostra tivesse uma variação maior em sua espessura. Como as amostras são mais homogêneas, várias delas apresentam resistividade similar (e baixa), o que

mostra que a resistividade não tem dependência com a espessura para este tipo de polpa, visto que as resistividades são similares para espessuras diferentes quando a amostra é espacialmente homogênea.

Como neste caso a melhor amostra foi produzida utilizando 540 mg de polpa seca para sua produção, o próximo passo foi a produção das amostras utilizando 540 mg de polpa seca de eucalipto e variando a concentração de CNT (no intervalo 0 - 10 %, como anteriormente) em cada amostra.

### 6.2.2 Caracterizações

As amostras de eucalipto, indicadas na Tabela 6.16 passaram pelo mesmo processo de caracterização dos compósitos onde a difração de raios-X e espectroscopia Raman foram utilizadas para avaliar a incorporação do CNT em cada uma delas, e a curva  $I \times V$  para informações das propriedades elétricas do material.

Tabela 6.16: Nomenclatura, código, tipo de polpa utilizada, quantidade de polpa seca na solução, percentual de CNT e quantidade de CNT na solução.

Amostra	Código	Fibra	Polpa seca (mg)	CNT (%)	CNT (mg)
161	E0,0	Eucalipto	$541 \pm 1$	0,0	0,0
162	E0,5	Eucalipto	$540 \pm 1$	0,5	$2,7 \pm 0,1$
163	E1,0	Eucalipto	$540 \pm 1$	1,0	$5,4 \pm 0,1$
164	E2,0	Eucalipto	$541 \pm 1$	2,0	$10,8 \pm 0,1$
165	E5,0	Eucalipto	$541 \pm 1$	5,0	$27,0 \pm 0,3$
166	E10,0	Eucalipto	$540 \pm 1$	10,0	$54,0 \pm 0,5$

#### 6.2.2.1 Difração de raios-X

Na Figura 46 estão dispostos os espectros da difração de raios-X. Os resultados para as amostras produzidas utilizando a polpa de eucalipto foram parecidas com as da polpa de pinus: os mesmo picos de celulose tipo I para a E0,0; os mesmos picos de interação com o surfactante apareceram; e para as amostras com maior concentração

de CNT é possível observar o pico em  $26^\circ$ . A diferença maior é observada próximo a  $14^\circ$  e  $15^\circ$  onde nas amostras produzidas utilizando a polpa de pinus estes picos tinham uma melhor definição e para a polpa de eucalipto eles parecem uma banda larga. Essa junção dos dois picos se dá pois para a polpa de pinus temos regiões ordenadas maiores, com isso o pico é mais intenso e isso gera uma melhor definição nos dois picos.

O índice de cristalinidade novamente foi calculado utilizando o método de Segal e apenas para a amostra sem CNT, resultando em  $(83 \pm 3)\%$ , que supomos deve ser igual para as outras pela ausência de tratamento térmico, conforme discutido para o caso da polpa de pinus.

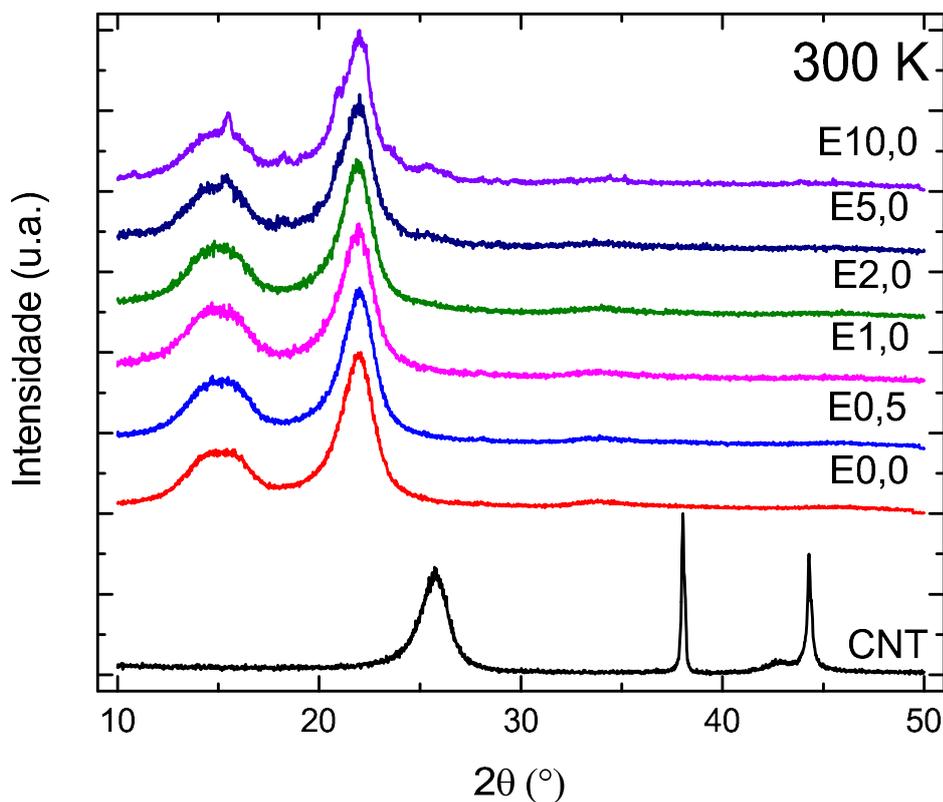


Figura 46: Espectros de difração de raios-X para as amostras produzidas utilizando polpa de eucalipto

#### 6.2.2.2 Espectroscopia Raman

De maneira similar ao caso das amostras à base de celulose de pinus, as medidas de espalhamento Raman foram mais efetivas que a difração de raios-X para avaliar

a incorporação dos nanotubos. E de forma similar, uma avaliação quantitativa não pode ser feita por causa da influência da luminescência que está presente em alguns dos espectros, como pode ser visto na Figura 47. Desta vez é a amostra E0,0 que apresenta intensa luminescência, mascarando os picos da celulose. A amostra E0,5 já mostra uma intensidade relativa dos picos do CNT similares à da celulose, e para as outras amostras com maior concentração de nanotubos vemos uma diminuição da intensidade relativa dos picos da celulose, indicando maior incorporação os CNT. Como comentado anteriormente, a presença da luminescência em alguns dos espectros Raman infelizmente inviabiliza uma análise quantitativa.

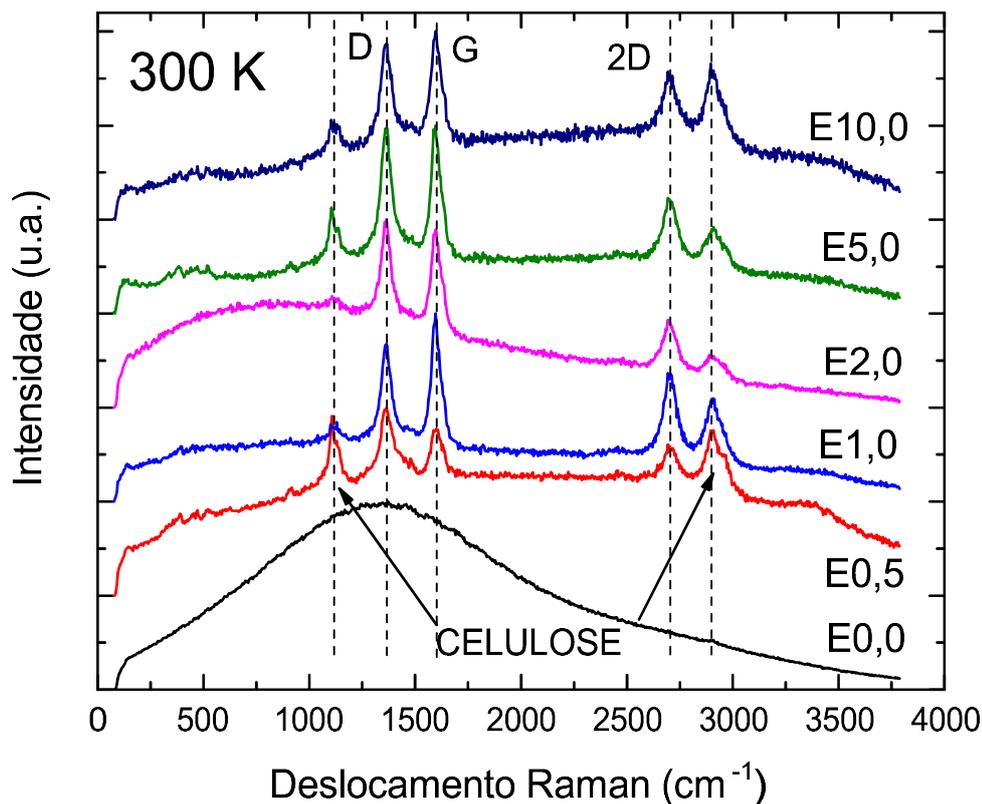


Figura 47: Espectros de espectroscopia Raman para as amostras produzidas com polpa de eucalipto.

### 6.2.2.3 Curvas I x V

A mesma análise de curvas I x V foi agora realizada para as amostras de polpa de eucalipto. Na Figura 48 é possível ver que a amostra com 0,5 % de CNT não

apresenta comportamento ôhmico, isso será discutido posteriormente com a produção de mais amostras para a análise. A amostra E1,0, mostra uma variação, considerável, em corpos de prova da mesma amostra. Para as amostras com maior concentração de CNT, novamente, esse comportamento é diferente, como vemos nos gráficos dispostos na Figura 49, os dois corpos de prova das duas amostras apresentam resistência muito parecidas o que mostra uma melhor homogeneidade dos CNT nas amostras.

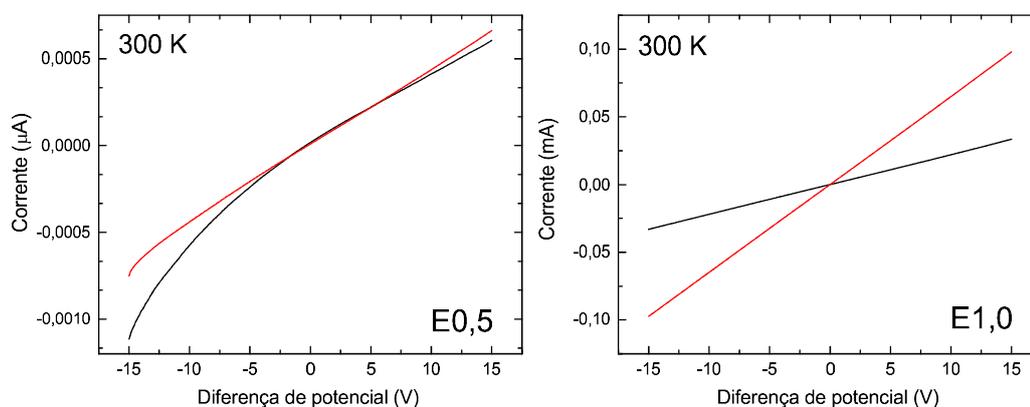


Figura 48: Curvas I x V de dois corpos de prova das amostras E0,5 e E1,0

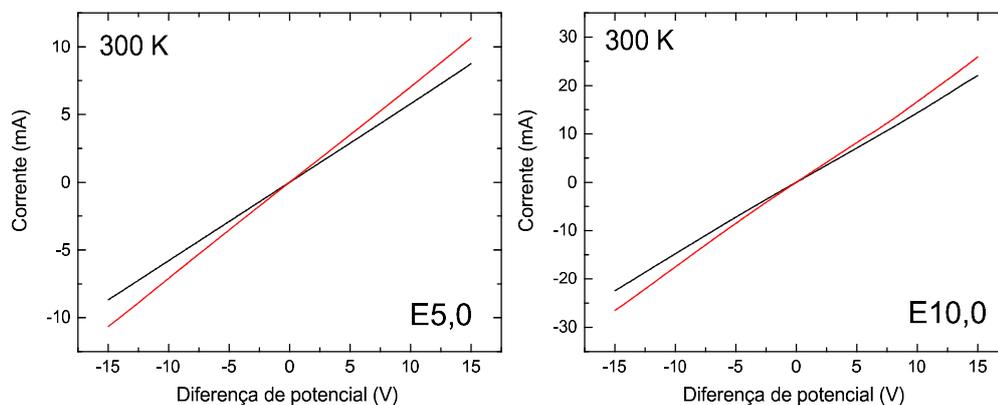


Figura 49: Curvas I x V de dois corpos de prova das amostras E5,0 e E10,0

Para cada amostra foi traçado o gráfico da curva I x V e foi utilizado a regressão linear para adquirir os resultados de coeficientes angular, linear e de determinação estão dispostos na Tabela 6.17.

Tabela 6.17: Código, coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente de determinação das curvas I x V para as amostras de polpa de eucalipto.

Amostra	Coeficiente angular	Coeficiente linear	R <sup>2</sup>
E0,0	$(2,48 \pm 0,01) \times 10^{-10}$	$(-1,85 \pm 0,06) \times 10^{-10}$	0,99655
E0,5	$(3,03 \pm 0,04) \times 10^{-8}$	$(4,5 \pm 0,2) \times 10^{-10}$	0,99722
E1,0	$(6,4959 \pm 0,0006) \times 10^{-6}$	$(7,6 \pm 0,5) \times 10^{-8}$	0,99999
E2,0	$(1,8344 \pm 0,0004) \times 10^{-4}$	$(-1,0 \pm 0,3) \times 10^{-6}$	0,99998
E5,0	$(7,080 \pm 0,001) \times 10^{-4}$	$(-1,5 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	0,99999
E10,0	$(1,720 \pm 0,001) \times 10^{-3}$	$(-2,6 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	0,99965

Utilizando o mesmo tratamento de dados feito para as amostras de polpa de eucalipto. A partir do coeficiente angular das curvas I x V e da espessura média dos corpos de prova de dimensões (2,5 x 0,5) cm<sup>2</sup>. Foi possível calcular os dados dispostos na Tabela 6.18.

Tabela 6.18: Código, resistência elétrica, espessura média e resistividade calculada para as amostras de polpa de eucalipto.

Amostra	Resistência ( $\Omega$ )	Espessura média (mm)	Resistividade ( $\Omega\text{m}$ )
E0,0	$(9,69 \pm 0,02) \times 10^9$	$0,37 \pm 0,03$	$(9,0 \pm 0,7) \times 10^5$
E0,5	$(3,030 \pm 0,004) \times 10^7$	$0,37 \pm 0,02$	$(2,8 \pm 0,1) \times 10^3$
E1,0	$(1,5394 \pm 0,0001) \times 10^5$	$0,36 \pm 0,02$	$14,1 \pm 0,9$
E2,0	$(5,451 \pm 0,001) \times 10^3$	$0,42 \pm 0,03$	$0,58 \pm 0,04$
E5,0	$(1,4125 \pm 0,0002) \times 10^3$	$0,52 \pm 0,02$	$0,184 \pm 0,007$
E10,0	$(5,814 \pm 0,004) \times 10^2$	$0,57 \pm 0,07$	$0,084 \pm 0,009$

Como era esperado, a resistividade de cada amostra vai diminuindo à medida que a concentração de CNT é maior. Porém, diferentemente das amostras feitas com polpa de pinus, após 5,0 % de CNT na amostra a resistividade ainda não tende a estabilizar, portanto o aproveitamento ótimo do CNT para a amostra utilizando polpa

de eucalipto é com a concentração de 2,0 % de CNT. Pois a partir de 2,0 % a diminuição da resistividade não é apreciável, visto que para a redução 1 ordem de grandeza (amostra com 10,0 % de CNT) a amostra deve ter 5 vezes mais CNT. Fazendo um gráfico de resistividade x concentração de CNT (Figura 50) é possível observar este comportamento.

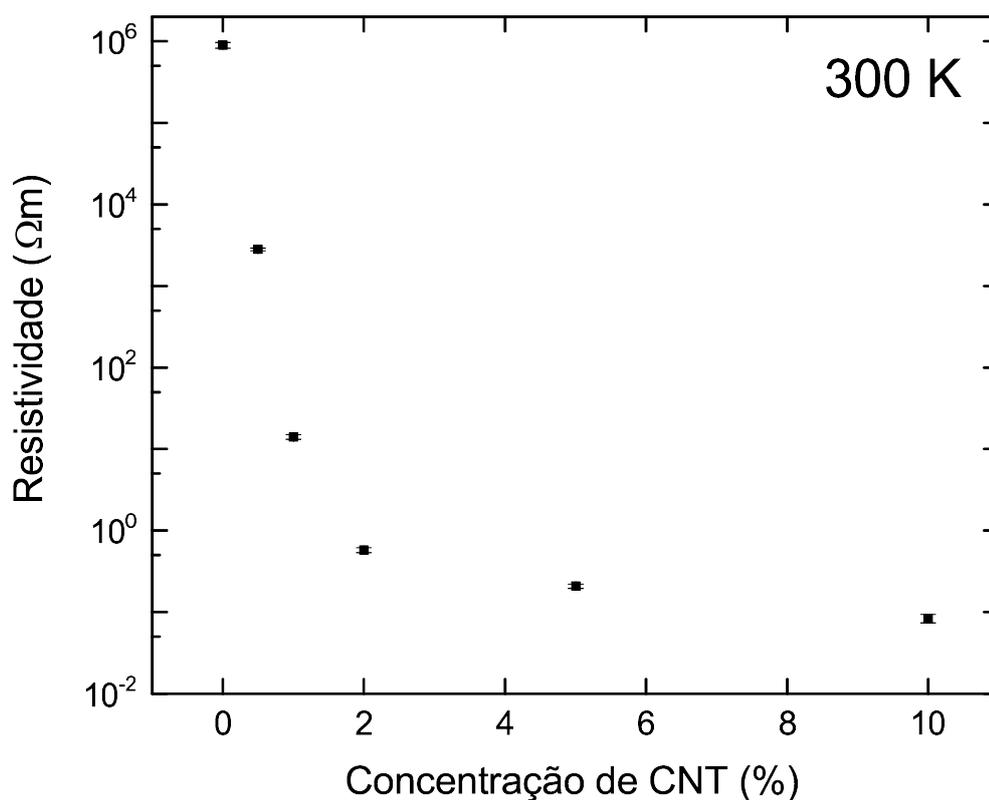


Figura 50: Gráfico Resistividade x Concentração de CNT para amostras feitas com diferentes concentrações de CNT para polpa de eucalipto

Comparando com as amostras feitas utilizando a polpa de pinus é possível observar que a resistividade dessas é menor que as das amostras feitas utilizando a polpa de eucalipto. Esse fato será discutido melhor na seção 6.4, pois acreditamos que esse resultado se deve às diferenças das propriedades da fibra celulósica vistas na seção 3.3.

A polpa de pinus tem capacidade de produzir amostras onde as fibras tem maior chance de colapsarem e com melhor união fibra-fibra, estas características além de melhorar as propriedades mecânicas também melhoram as propriedades elétricas das

amostras, porém como a fibra de pinus é longa é mais difícil a formação de uma amostra bem homogênea, e isso pode fazer com que as amostras tenham resistividade alta e é difícil a reprodutibilidade. Nessa seção foi visto que as amostras de eucalipto tendem a ser mais homogêneas e por isso a reprodutibilidade é maior.

Além disso as amostras produzidas com fibras de pinus apresentam maior resistência mecânica; é necessário fazer os testes para ter isso comprovado, porém ao manusear as amostras, aquelas feitas com polpa de pinus são mais resistentes ao manuseio e dobras enquanto que as amostras produzidas com polpa de eucalipto parecem ser mais soltas, se não manuseadas com cuidado rasgam com facilidade, comportamento já esperado pelo cálculo da fração parede na seção 3.3 pois a fibra de eucalipto tem parede celular espessa.

Dadas as duas qualidades interessantes que os compósitos de cada tipo de polpa apresentaram (melhor resistividade para pinus e melhor homogeneidade para eucalipto), levantou-se a hipótese de que um compósito preparado com uma mistura dos dois tipos de polpa poderiam melhorar ainda mais as qualidades finais do papel. Assim, na próxima seção descrevemos a produção e caracterização de compósitos à base de uma mistura das duas polpas.

## **6.3 Amostras com mistura entre as polpas**

Neste tópico falaremos sobre os resultados das amostras produzidas com 50 % de polpa de eucalipto e 50 % de polpa de pinus para a avaliação da variação da espessura e da concentração de CNT nas amostras da mesma maneira que para o caso das polpas puras.

### **6.3.1 Variação da espessura dos compósitos**

A metodologia utilizada foi a mesma utilizada nas seções anteriores. Primeiramente a variação da espessura; para isso, cada amostra foi produzida com diferentes quantidades de massa (50 mg, 80 mg, 130 mg, 210 mg, 340 mg, 540 mg e 860 mg) e para

cada amostra foi mantida a concentração de 2% de CNT. Na Tabela 6.19 estão mostradas as amostras com variação de massa e suas características. Para cada amostra foram cortados corpos de prova de  $2,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$  para medidas de espessura com relógio comparador e a resistência foi medida com duas pontas e o auxílio do multímetro, como anteriormente.

Tabela 6.19: Nomenclatura, quantidade de polpa seca na solução, espessura em quatro pontos diferentes, resistência e resistividade calculada para amostras produzidas com ambas as polpas

Amostra	Polpa seca(mg)	Espessura (mm)				Resistência(k $\Omega$ )	$\rho$ ( $\Omega\text{m}$ )
168	$80 \pm 1$	0,04	0,04	0,03	0,06	$(650 \pm 3) \times 10^1$	$(7 \pm 2) \times 10^1$
169	$130 \pm 1$	0,10	0,09	0,09	0,11	$44,6 \pm 0,9$	$1,0 \pm 0,2$
170	$210 \pm 1$	0,10	0,11	0,11	0,13	$46 \pm 1$	$1,3 \pm 0,1$
171	$341 \pm 1$	0,20	0,21	0,19	0,23	$14,8 \pm 0,4$	$0,77 \pm 0,05$
172	$540 \pm 1$	0,33	0,39	0,40	0,40	$3,36 \pm 0,08$	$0,32 \pm 0,02$
173	$859 \pm 1$	0,80	0,67	0,71	0,66	$4,27 \pm 0,07$	$0,76 \pm 0,06$

A amostra 167 (50 mg) não formou a folha, assim como para as amostras vistas nas seções anteriores, para as outras amostras foram medidas espessura e resistência elétrica com um relógio comparador e o multímetro respectivamente, os resultados observados para a mistura das duas fibras foram reprodutivos e com exceção da amostra produzida com 80 mg de polpa seca todas as outras tem resistividade muito próximas, o que reafirma a ideia que a resistividade não está ligada com a espessura da amostra, e é observada melhora quando utiliza-se valores acima de 300 mg para a produção das amostras.

Como esperado aliar as boas propriedades das fibras de pinus com a capacidade das fibras de eucalipto (fibra curta) de formar papeis homogêneos mostrou a menor resistividade encontrada até agora para compósitos com 2,0 % de CNT. A melhor amostra foi produzida com 540 mg de polpa, o próximo passo foi a produção das amostras

utilizando a massa total de 540 mg de ambas as polpas variando a concentração de CNT (0 - 10 %) em cada amostra.

### 6.3.2 Caracterizações

As amostras produzidas com ambas as polpas, dispostas na Tabela 6.20, passaram pelo processo de caracterização utilizando as técnicas de difração de raios-X e espectroscopia Raman para análise da incorporação dos CNT. E pelo mesmo processo de caracterização utilizando curvas I x V para informações de suas propriedades elétricas. Novamente para uma melhor compreensão é utilizado o código “EP”, indicando que foram produzidas com as duas fibras.

Tabela 6.20: Nomenclatura, código, tipo de polpa utilizada, quantidade de polpa seca na solução, percentual de CNT e quantidade de CNT na solução.

Amostra	Código	Fibra	Polpa seca (mg)	CNT (%)	CNT (mg)
174	EP0,0	Eucalipto e Pinus	545 ± 1	0,0	0,0
180	EP0,5	Eucalipto e Pinus	540 ± 1	0,5	2,7 ± 0,1
181	EP1,0	Eucalipto e Pinus	538 ± 1	1,0	5,4 ± 0,1
182	EP2,0	Eucalipto e Pinus	539 ± 1	2,0	10,8 ± 0,1
183	EP5,0	Eucalipto e Pinus	540 ± 1	5,0	27,0 ± 0,3
184	EP10,0	Eucalipto e Pinus	542 ± 1	10,0	54,0 ± 0,5

#### 6.3.2.1 Difração de raios-X

Os espectros da difração de raios-X estão na Figura 51. São observados os mesmos picos de celulose tipo I para a EP0,0; mesmo comportamento das amostras sem a mistura entre as polpas. E como visto anteriormente os picos que aparecem nas amostras com mais CNT são de interação com o surfactante. O pico do CNT começa a aparecer com concentrações mais altas de CNT mas a espectroscopia Raman novamente é mais eficiente para a obtenção de informações a cerca de incorporação dos CNT.

O índice de cristalinidade calculado utilizando o método de Segal e apenas para a

amostra sem CNT, resultando em  $(84 \pm 3)\%$ , que supomos deve ser igual para as outras pela ausência de tratamento térmico. Nota-se aqui que os valores obtidos para a cristalinidade dos três tipos de matrizes celulósicas dos compósitos é basicamente a mesma, dentro das incertezas experimentais. As diferenças de resistividade são provavelmente devidas aos detalhes da inserção dos CNT na matriz.

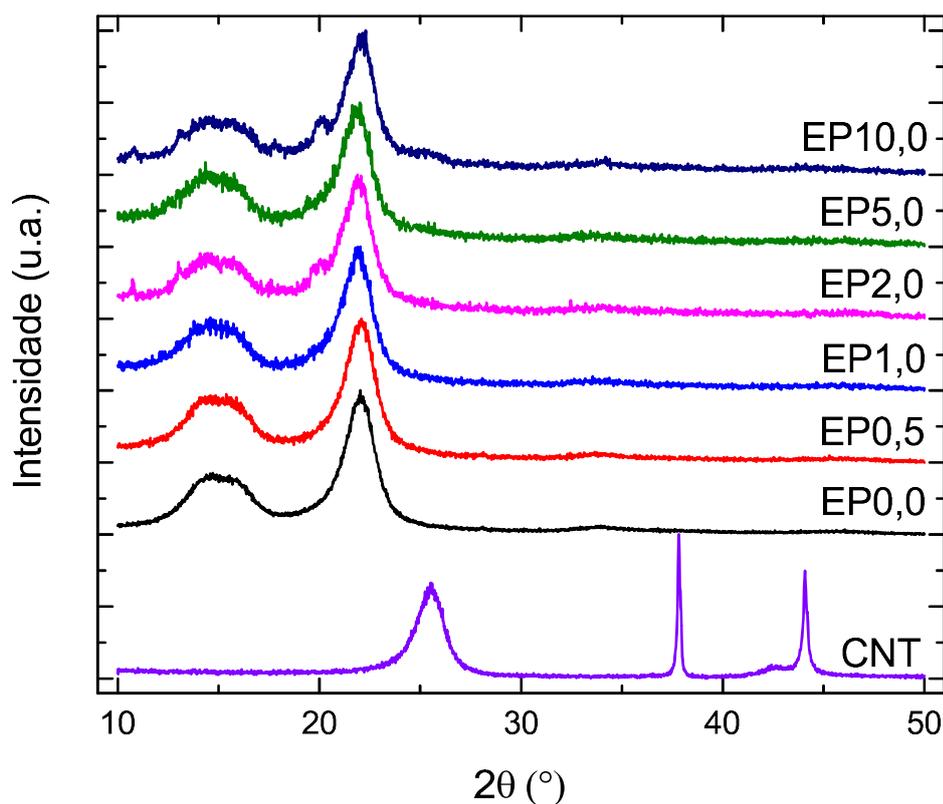


Figura 51: Espectros de difração de raios-X para as amostras produzidas utilizando ambas as polpas

### 6.3.2.2 Espectroscopia Raman

De maneira similar ao caso das amostras utilizando polpa de apenas uma origem, foram feitas medidas de espalhamento Raman para avaliar a incorporação dos nanotubos. A luminescência presente em alguns espectros ainda inviabiliza uma avaliação quantitativa. Na Figura 52 é possível observar a incorporação dos CNT nas amostras. Para a amostra EP0,0 temos apenas picos referentes a celulose e à medida que se utiliza mais CNT para a produção das amostras, ocorre uma maior incorporação destes na

amostra, e com isso os picos das bandas D, G e 2D vão ficando mais intensos. Para a amostra EP0,5 é possível ver que a intensidade dos picos do CNT é similar à da celulose e a partir daí a intensidade relativa da celulose vai diminuindo se destacando os picos do CNT devido à maior incorporação.

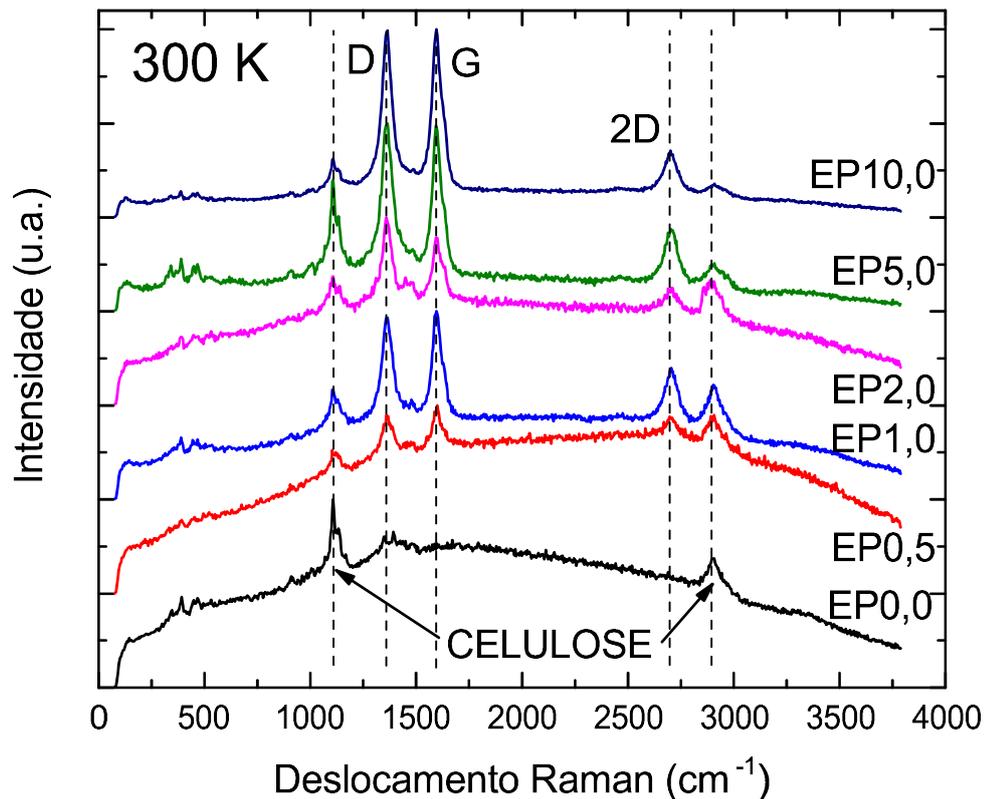


Figura 52: Espectros de espectroscopia Raman para as amostras produzidas com ambas as polpas.

### 6.3.2.3 Curvas IxV

O mesmo comportamento observado para os compósitos produzidos com apenas um tipo de polpa, é observado nas curvas I x V destes compósitos. Na Figura 53 as curvas I x V de dois corpos de prova das amostras EP0,5 e EP1,0 mostram divergência de resistência, e novamente com maior concentração de CNT os corpos de prova apresentam resistência muito parecidas o que mostra uma melhor homogeneidade nas amostras, verificado na Figura 54.

Seguindo a mesma linha, para cada amostra foi traçado um gráfico da curva I x

V e foi utilizado a regressão linear para aquisição dos dados de coeficientes angular, linear e de determinação, estes dados estão dispostos na Tabela 6.21.

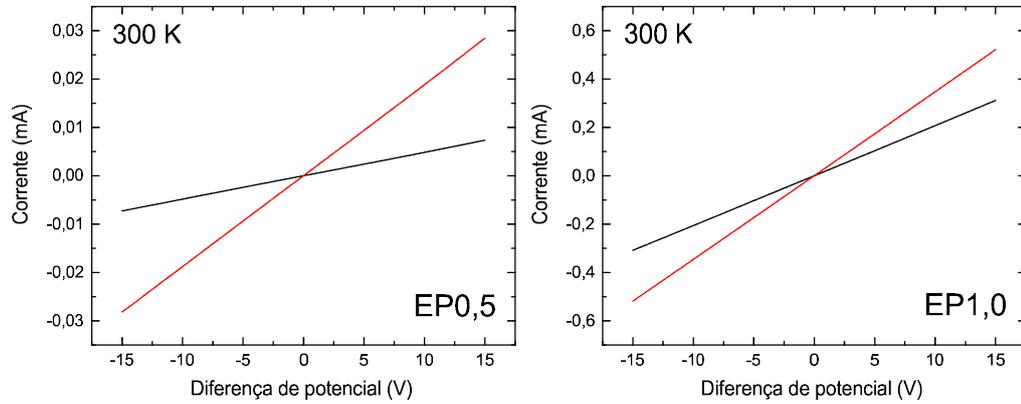


Figura 53: Curvas IxV de dois corpos de prova das amostras EP0,5 e EP1,0

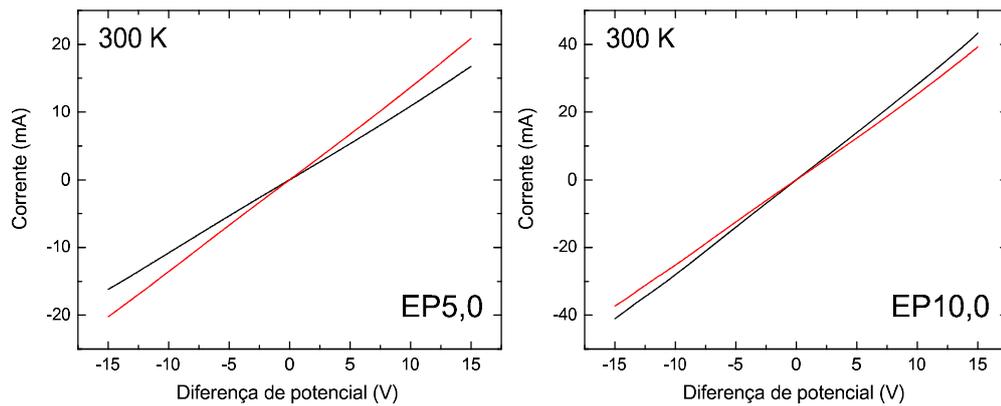


Figura 54: Curvas IxV de dois corpos de prova das amostras EP5,0 e EP10,0

Tabela 6.21: Código, coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente de determinação das curvas I x V para as amostras de ambas as polpas.

Amostra	Coeficiente angular	Coeficiente linear	R <sup>2</sup>
EP0,0	$(1,556 \pm 0,0004) \times 10^{-10}$	$(-4,5 \pm 0,3) \times 10^{-11}$	0,99754
EP0,5	$(1,8829 \pm 0,0002) \times 10^{-6}$	$(3,2 \pm 0,2) \times 10^{-8}$	0,99999
EP1,0	$(3,4674 \pm 0,0002) \times 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	0,99999
EP2,0	$(1,0471 \pm 0,0005) \times 10^{-4}$	$(5,2 \pm 0,5) \times 10^{-6}$	0,99998
EP5,0	$(1,3601 \pm 0,0005) \times 10^{-3}$	$(6,1 \pm 0,5) \times 10^{-5}$	0,99999
EP10,0	$(2,801 \pm 0,001) \times 10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	0,99965

Foi possível calcular a resistividade elétrica de cada amostra utilizando a resistência (calculada com o coeficiente angular da reta) e a espessura média (medida utilizando o relógio comparador) dos corpos de prova de  $(2,5 \times 0,5)$  cm<sup>2</sup>. Estes dados estão apresentados na Tabela 6.22.

Tabela 6.22: Código, resistência elétrica, espessura média e resistividade elétrica das amostras produzidas com ambas as polpas.

Amostra	Resistência ( $\Omega$ )	Espessura média (mm)	Resistividade ( $\Omega\text{m}$ )
EP0,0	$(6,42 \pm 0,02) \times 10^9$	$0,36 \pm 0,03$	$(5,8 \pm 0,4) \times 10^5$
EP0,5	$(5,3110 \pm 0,0007) \times 10^5$	$0,33 \pm 0,05$	$44 \pm 7$
EP1,0	$(2,8840 \pm 0,0002) \times 10^4$	$0,38 \pm 0,02$	$2,8 \pm 0,2$
EP2,0	$(9,550 \pm 0,005) \times 10^3$	$0,35 \pm 0,02$	$0,84 \pm 0,05$
EP5,0	$(7,353 \pm 0,003) \times 10^2$	$0,37 \pm 0,02$	$0,067 \pm 0,005$
EP10,0	$(3,571 \pm 0,002) \times 10^2$	$0,40 \pm 0,03$	$0,036 \pm 0,003$

O comportamento da resistividade das amostras produzidas com ambas as polpas em função da concentração de CNT pode ser observado na Figura 55.

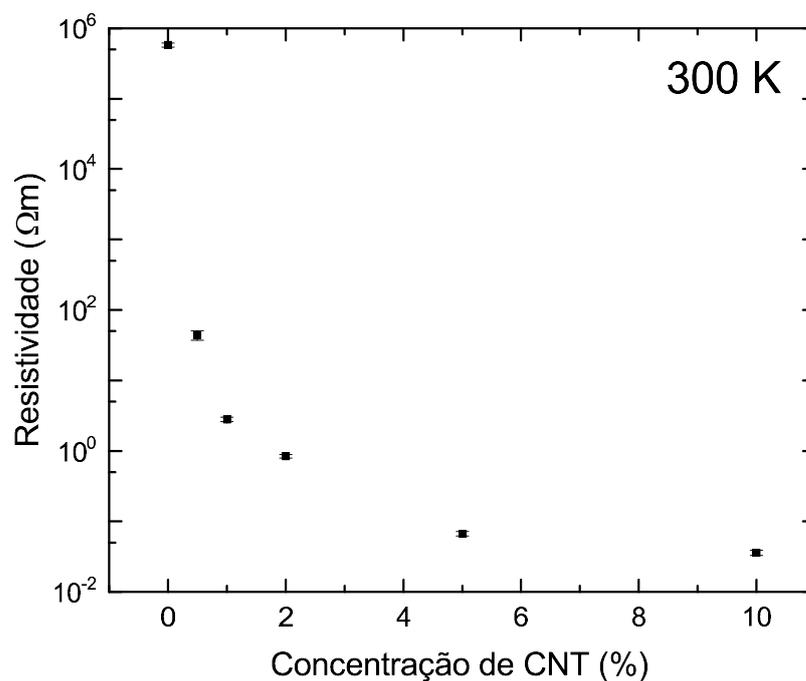


Figura 55: Gráfico Resistividade x Concentração de CNT para amostras feitas com diferentes concentrações de CNT com ambas as polpas

O comportamento da resistividade é similar ao das amostras produzidas com apenas polpa de pinus, a resistividade diminui à medida que aumenta a concentração de CNT na amostra e após 5,0 % de CNT na amostra a resistividade tem tendência a se estabilizar, pois a amostra EP5,0 e EP10,0 tem resistividade na mesma ordem de grandeza.

Como já era esperado, as amostras feitas com a mistura entre as duas polpas foram melhores do que utilizando-se apenas um tipo para a produção. Comparada com aquelas produzidas com polpa de eucalipto elas são melhores, porém ao comparar com as amostras produzidas com polpa de pinus, observamos valores muito similares. Isso se deve ao fato de que a polpa de eucalipto tem a função de deixar as amostras mais homogêneas. Se aquelas produzidas apenas com polpa de pinus já são suficientemente homogêneas, o comportamento observado será similar ao das amostras produzidas com ambas as polpas. Na próxima seção discutiremos a diferença entre as amostras produzidas com diferentes polpas.

## 6.4 Comparação das amostras

Para comparar as amostras feitas para avaliar a influência na espessura da amostra para cada fibra, dispomos na Tabela 6.23 as amostras produzidas para esse fim com massa utilizada maior que 300 mg pois são as amostras com melhor homogeneidade espacial, como foi verificado com as curvas I x V.

Como esperado as fibras de pinus formam folhas mais densas, ou seja, com a mesma massa elas têm espessura menor se comparadas com as amostras produzidas com polpa de eucalipto, pois como vimos na seção 3.3 as fibras de pinus colapsam mais, essas amostras mais densas têm melhor união fibra-fibra e quando bem homogêneas tendem a ter menor resistividade (para as amostras apresentadas na Tabela 6.23 não é possível observar este comportamento pois as amostras não são bem homogêneas, o comportamento é melhor observado e discutido ainda nessa seção na comparação de amostras de diferentes polpas variando a concentração de CNT).

Tabela 6.23: Nomenclatura, quantidade de polpa seca, tipo da polpa, espessura média, resistência e resistividade elétrica para as amostras produzidas variando a espessura.

Amostras	Polpa seca (mg)	Fibra	Espessura média (mm)	R (k $\Omega$ )	$\rho$ ( $\Omega$ m)
122	339 $\pm$ 1	P	0,17 $\pm$ 0,01	72 $\pm$ 2	3,1 $\pm$ 0,1
123	541 $\pm$ 1	P	0,32 $\pm$ 0,05	(105 $\pm$ 1) x 10 <sup>1</sup>	85 $\pm$ 9
124	861 $\pm$ 1	P	0,50 $\pm$ 0,01	37 $\pm$ 1	4,6 $\pm$ 0,1
157	341 $\pm$ 1	E	0,25 $\pm$ 0,04	19,5 $\pm$ 0,4	1,2 $\pm$ 0,2
158	540 $\pm$ 1	E	0,42 $\pm$ 0,05	8,80 $\pm$ 0,05	0,95 $\pm$ 0,09
154	860 $\pm$ 1	E	0,69 $\pm$ 0,03	5,76 $\pm$ 0,07	1,10 $\pm$ 0,04
171	341 $\pm$ 1	EP	0,21 $\pm$ 0,02	14,8 $\pm$ 0,4	0,77 $\pm$ 0,05
172	540 $\pm$ 1	EP	0,38 $\pm$ 0,03	3,36 $\pm$ 0,08	0,32 $\pm$ 0,02
173	859 $\pm$ 1	EP	0,71 $\pm$ 0,06	4,27 $\pm$ 0,07	0,76 $\pm$ 0,06

E as amostras produzidas com apenas a polpa de eucalipto são mais homogêneas e portanto com melhor reprodutibilidade. Este comportamento foi verificado para a mistura das duas fibras, já que a fibra de pinus tem melhores propriedades para a formação do papel e a fibra de eucalipto faz o papel de melhorar a homogeneidade e portanto também a reprodutibilidade, produzindo assim as melhores amostras.

Estão dispostos os valores na Tabela 6.24, para avaliar como ficaram as amostras finais para cada fibra, elas tem espessuras diferentes, porém ao longo da seção de resultados foi possível observar que a resistividade não é influenciada pela espessura da amostra. As amostras analisadas foram as de 2,0 %, 5,0 % e 10,0 % pois são as que apresentam melhor homogeneidade, comportamento observado com as curvas I x V de diferentes corpos de prova da mesma amostra.

Tabela 6.24: Código e resistividade elétrica de cada amostra.

Amostra	$\rho$ ( $\Omega\text{m}$ )	Amostra	$\rho$ ( $\Omega\text{m}$ )	Amostra	$\rho$ ( $\Omega\text{m}$ )
P2,0	$0,72 \pm 0,06$	E2,0	$0,58 \pm 0,04$	EP2,0	$0,84 \pm 0,05$
P5,0	$0,072 \pm 0,007$	E5,0	$0,184 \pm 0,007$	EP5,0	$0,067 \pm 0,005$
P10,0	$0,055 \pm 0,008$	E10,0	$0,084 \pm 0,009$	EP10,0	$0,036 \pm 0,003$

Podemos ver que as melhores amostras são as que foram produzidas utilizando ambas as polpas, porém a diferença de utilizar ambas as polpas e apenas a polpa de pinus é muito pequena. Era esperado que as amostras utilizando ambas as polpas tivessem uma menor resistividade pelo fato das fibras de eucalipto, por serem menores, favorecerem a formação de uma amostra mais homogênea, porém se as amostras produzidas com pinus são suficientemente homogêneas as amostras utilizando ambas as polpas serão similares as de pinus, que foi o comportamento observado.

Os valores de resistividade encontrados são inferiores aos reportados para o PEDOT-PSS, por exemplo, um polímero muito utilizado no ramo de dispositivos orgânicos por sua suposta alta condutividade. Um fornecedor desse material reporta resistividade de

500 a 5000  $\Omega$  cm [52], o que é bastante superior aos valores encontrados na tabela 6.24, indicando que o compósito aqui desenvolvido é muito interessante para esse campo de eletrônica orgânica.

Outro ponto a ser considerado é que conseguimos resistividades semelhantes para amostras com matrizes diferentes. Acreditamos que a dispersão dos CNT no compósito é a grande responsável pela condutividade obtida, o que é um dos objetivos do trabalho: alterar uma matriz tipicamente isolante com uma nanoestrutura e tornar o compósito um papel condutor de eletricidade. Novamente, a quantidade de nanotubos é crucial pois abaixo de um certo limite a resistividade do compósito começa a aumentar (vide Fig. 55 e similares anteriores). Inclusive, o comportamento da resistência deixa de ser ôhmico para baixas concentrações de CNT, o que será discutido na próxima seção.

## 6.5 Amostras com baixa concentração de CNT

Como visto na Figura 46, a amostra E0,5 apresentou um comportamento não ôhmico para altas tensões (sobretudo no lado esquerdo da curva I x V, tensões negativas). Para investigar esse efeito foram produzidas amostras com baixa concentração de CNT como mostrada na tabela 6.25. Utilizou-se apenas polpa de eucalipto que foi aquela para a qual esse comportamento foi observado.

Tabela 6.25: Código, tipo de polpa utilizada, quantidade de polpa seca na solução, percentual de CNT e quantidade de CNT na solução.

Código	Fibra	Polpa seca (mg)	CNT (%)	CNT (mg)
E0,0	Eucalipto	541 $\pm$ 1	0,0	0,0
E0,1	Eucalipto	542 $\pm$ 1	0,1	0,5 $\pm$ 0,1
E0,2	Eucalipto	540 $\pm$ 1	0,2	1,1 $\pm$ 0,1
E0,3	Eucalipto	542 $\pm$ 1	0,3	1,6 $\pm$ 0,2
E0,4	Eucalipto	540 $\pm$ 1	0,4	2,2 $\pm$ 0,3
E0,5	Eucalipto	540 $\pm$ 1	0,5	2,7 $\pm$ 0,3

Na tentativa de melhor caracterizar o fenômeno, as curvas I x V foram realizadas de maneira cíclica, de -1,0 V a +1,0 V. Um exemplo é mostrado na Figura 56, para a amostra E0,2.

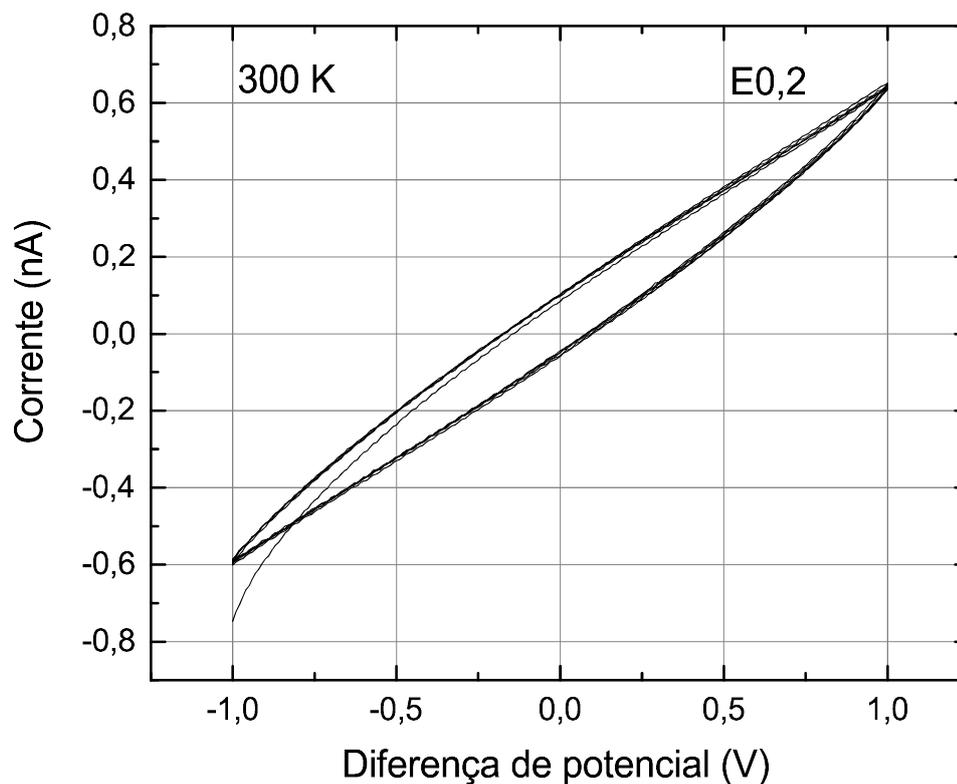


Figura 56: Curva I x V da amostra E0,2

Nota-se um comportamento de histerese, as curvas não passam pela origem do gráfico, apresentando uma boa reprodutibilidade em função dos ciclos. Para as outras amostras com CNT o resultado das curvas I x V é similar. Já a amostra E0,0, sem nanotubos, não apresenta histerese.

Essa histerese pode estar relacionada a um efeito ferroelétrico. Similar ao ferromagnetismo, a presença de domínios com dipolos elétricos orientados gera o chamado efeito ferroelétrico, no qual o sentido da diferença de potencial interfere no resultado de  $\Delta i$ , como é o caso da Figura 56 [53]. Na literatura da área, é comum apresentar os resultados em termos de gráficos de polarização (P) por campo elétrico (E). Assim, os dados das medidas foram convertidos nessas novas unidades uma vez que conhecemos

a geometria dos corpos de prova e também sabemos que:

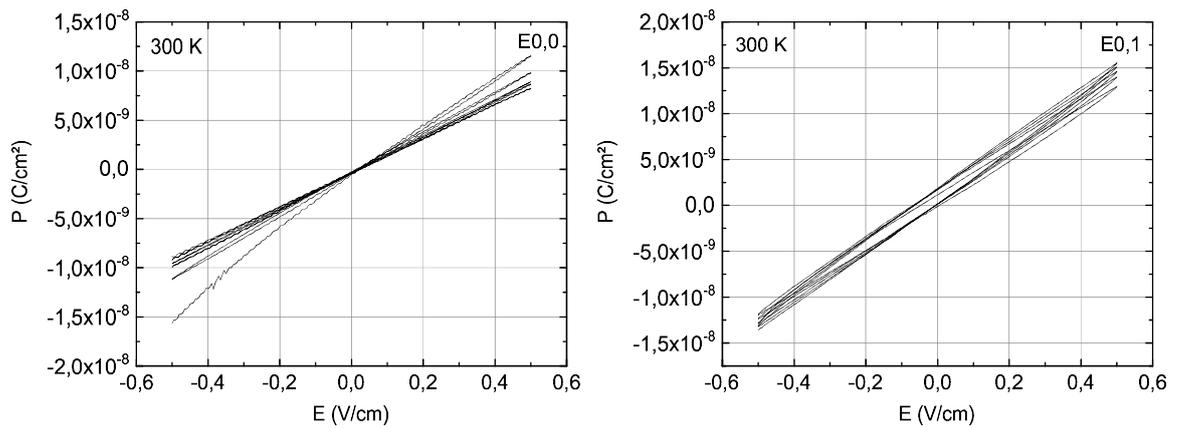
$$E = \frac{V}{d} \quad (6.15)$$

$$J = \frac{I}{A} \quad (6.16)$$

e

$$P = \int J dt \quad (6.17)$$

onde  $E$  é o campo elétrico,  $V$  é a diferença de potencial,  $d$  é a distância entre os terminais de medida,  $J$  é a densidade de corrente,  $I$  é a corrente que passa entre os terminais,  $A$  é a área e  $P$  é a polarização. A Figura 57 mostra estes resultados. Exceto a amostra E0,0, conforme comentado, as outras apresentam um comportamento de histerese em função do campo elétrico. As amostras com concentrações acima de 1% de CNT também foram medidas sob as mesmas condições mas todas apresentam curva ôhmica, sem histerese.



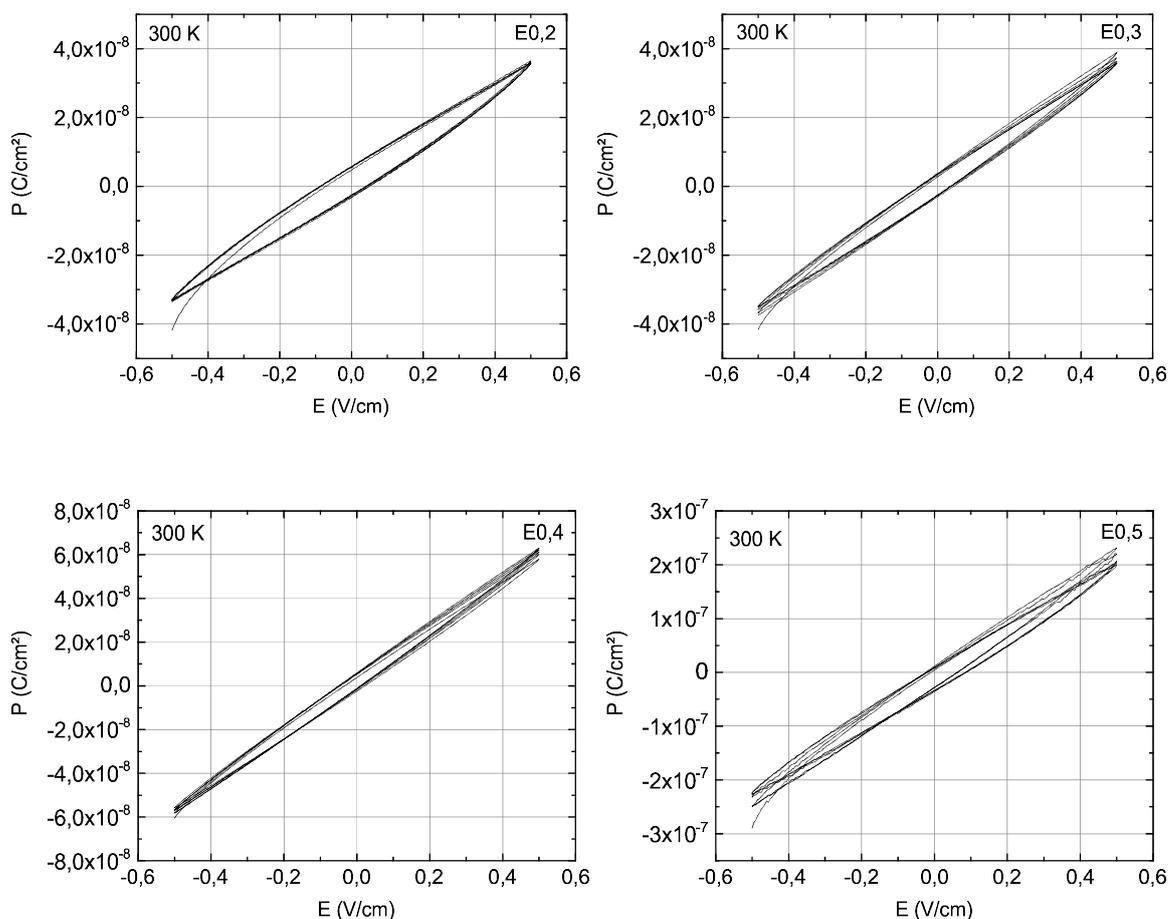


Figura 57: Curvas P x E das amostras com baixa concentração de CNT.

Nota-se que para todas as amostras os valores de polarização remanente (em torno de  $5 \cdot 10^{-9} \text{ C/cm}^2$ ) e os campos coercitivos (da ordem de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ V/cm}$ ) são aproximadamente os mesmos para todas as concentrações da tabela 6.25, exceto para o caso da amostra E0,5, onde se nota uma polarização remanente maior, da ordem de  $3 \cdot 10^{-8} \text{ C/cm}^2$ . Também é possível notar que nesta primeira análise as tensões não foram suficientes para atingir um regime de saturação, e isto será investigado futuramente.

O efeito observado é surpreendente porém está coerente com os resultados das seções anteriores, pois a baixa concentração de nanotubos não é suficiente para criar caminhos condutores através do papel. Seria como se os nanotubos não estivessem próximos o suficiente para que um transporte tipo *hopping* ocorresse, e o excesso de carga negativa que os CNT adquiriram (no processo de dispersão em água) interagisse

com a matriz de celulose e criasse dipolos permanentes. É claro que isto deve ser estudado com mais detalhes, talvez o aumento da concentração dos CNT no compósito alcance uma distribuição que permita a condução de corrente, e o limiar pode ser dado pelo comportamento aparentemente assintótico da resistividade dos compósitos com o aumento da concentração dos CNT.

## 6.6 Dispositivo “all paper”

Nesta seção é discutida a possibilidade da utilização dos compósitos celulose/CNT em dispositivos.

O primeiro dispositivo produzido foi um capacitor plano utilizando apenas papel: duas folhas de papel condutor (Amostra EP5,0) como as placas, e dois tipos de dielétrico: uma folha da amostra EP0,0 e uma folha produzida com celulose nanofibrilada (que possui espessura uma ordem de grandeza menor) para uma melhor avaliação do funcionamento do dispositivo.

Como comparação foram montados, no mesmo aparato, dois capacitores utilizando os mesmos dielétricos, porém agora as placas condutoras sendo de metal.

O aparato consiste em um suporte constituído por duas placas de acrílico presas com o auxílio de parafusos e porcas que farão a compressão dos componentes do capacitor para seu funcionamento.

Os capacitores foram montados utilizando o suporte de acrílico desenvolvido para essa finalidade, como mostrado na Figura 58. O dielétrico é quadrado com lado 15,0 mm, portanto com 225 mm<sup>2</sup> de área. As placas condutoras medem 15,0 mm por 20,0 mm, este lado maior serve como contato elétrico para a aplicação do potencial, utilizando uma garra modificada conforme na figura.

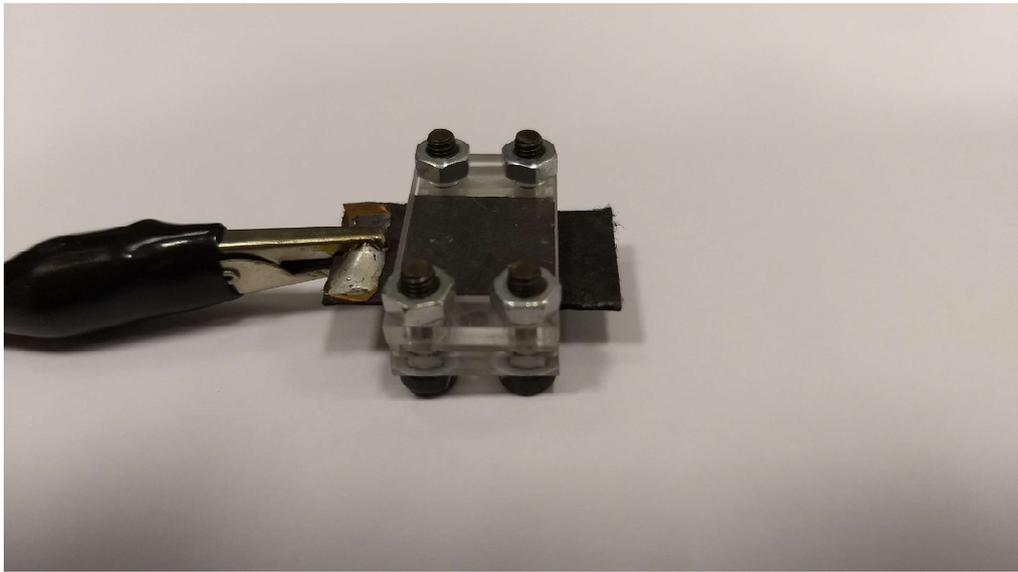


Figura 58: Capacitor montado com auxílio de suporte de acrílico.

Para a avaliação do capacitor foi montado um circuito RC simples (Fig. 59) foi utilizado um gerador de ondas quadradas e o resistor e o capacitor eram ligados em série. Mediu-se a tensão no resistor de  $(10,0 \pm 0,5) \text{ k}\Omega$ , com o auxílio de um osciloscópio, na descarga do capacitor. Na Figura pode-se ver um traço do osciloscópio mostrando o processo de descarga de um dos capacitores medidos (Fig. 60). Conforme exposto na seção 3.7.4.3, uma medida de  $\tau = RC$  permite obter o valor da capacitância desconhecida.

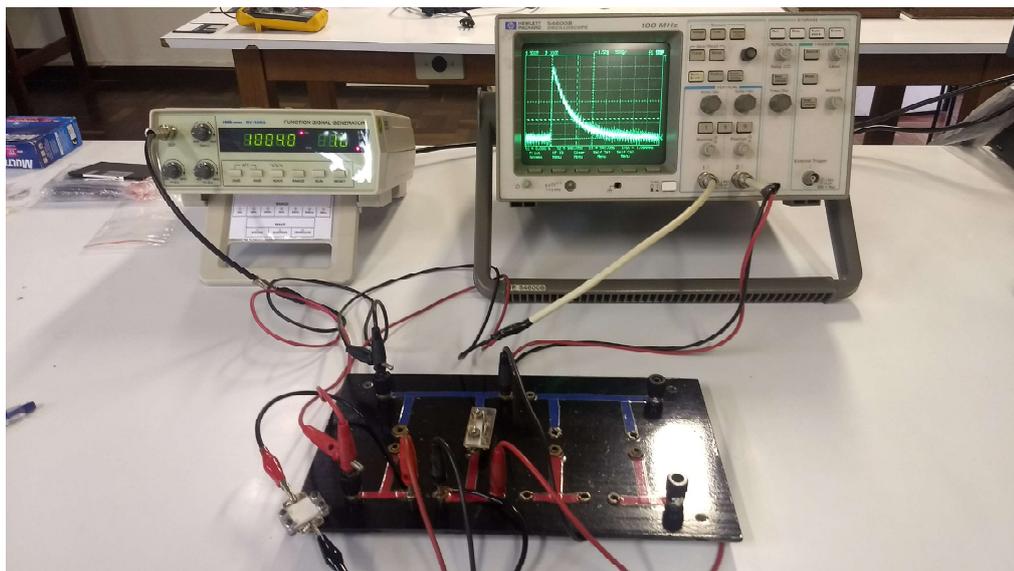


Figura 59: Figura da montagem do circuito RC

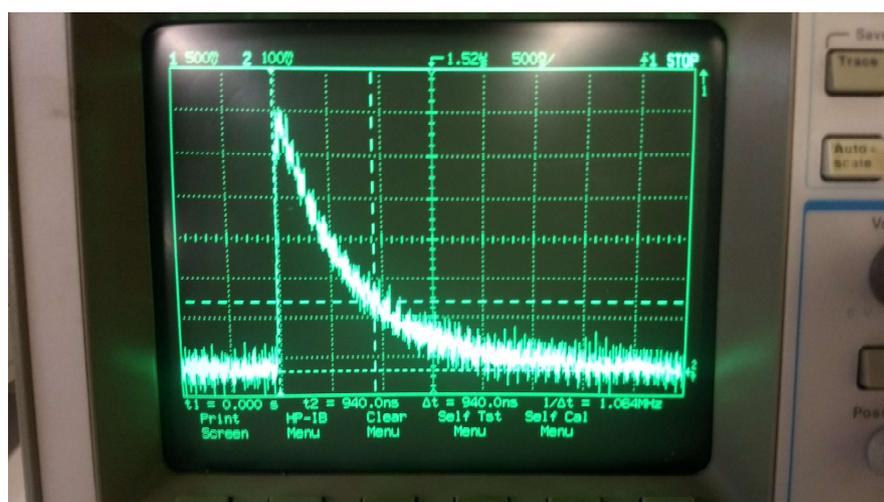


Figura 60: Figura do gráfico de descarga do capacitor.

Os dados de constante de tempo do circuito RC foi medido para cada capacitor, na descarga do mesmo, e a capacitância calculada para cada um estão dispostos na tabela 6.26.

Tabela 6.26: Placas condutoras, dielétrico, tempo de descarga do capacitor, capacitância medida.

Placas Condutoras	Tipo de dielétrico	Tempo ( $\mu$ s)	Capacitância (pF)
Amostra EP5,0	Amostra EP0,0	$0,9 \pm 0,1$	$(9 \pm 1) \times 10^1$
Amostra EP5,0	Celulose nanofibrilada	$5,0 \pm 0,3$	$(50 \pm 4) \times 10^1$
Metal	Amostra EP0,0	$0,8 \pm 0,1$	$(8 \pm 1) \times 10^1$
Metal	Celulose nanofibrilada	$1,7 \pm 0,1$	$(17 \pm 1) \times 10^1$

Por estes dados vemos que o compósito pode ser utilizado na fabricação de dispositivos elétricos e por ter capacitância da mesma ordem que o capacitor produzido com o metal o compósito mostrou ser um condutor homogêneo, atestando a qualidade do material aqui desenvolvido.

A resposta em frequência é constante de 20 Hz a 1 kHz, mostrando robustez de funcionamento que seria de interesse para aplicações comerciais.

As capacitâncias apresentadas tem mesma ordem de grandeza que o cálculo teórico simples utilizando a equação 6.18 utilizando a constante dielétrica do papel a área do capacitor e a espessura do dielétrico.

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (6.18)$$

onde: C é a capacitância,  $\epsilon$  é a constante dielétrica, A é a área e d a espessura do dielétrico. A constante dielétrica do papel tem valor  $\epsilon = 3,85 \cdot \epsilon_0$  [54]. Para os valores nominais dos papéis utilizados, as capacitâncias esperadas por este modelo simplificado são: 26,6 pF para EP0,0 como dielétrico e 159 pF para celulose nanofibrilada como dielétrico.

Em resumo, neste capítulo mostramos que os objetivos do trabalho foram atingidos, pois foi possível obter uma metodologia para a produção dos compósitos de CNT/celulose com baixa resistividade e alta reprodutibilidade, analisar seu comporta-

mento como condutor elétrico no bulk variando espessura da amostra e concentração de CNT. Para obter as melhores amostras é necessária a utilização da polpa de pinus (por suas propriedades na produção do papel) e uma boa homogeneidade, que é encontrada ao utilizar a polpa de eucalipto. Pensando nesses fatores, verificamos que os melhores compósitos são produzidos com uma mistura das duas polpas. A espessura não altera a resistividade das amostras, porém a melhor amostra (pelo fato de ser mais homogênea) é observada quando é utilizado no total 540 mg da mistura das polpas.

A partir dos gráficos de DRX e Espectroscopia Raman foi possível observar a incorporação dos CNT nos compósitos, e à medida que aumenta a concentração de CNT na solução dos compósitos há uma maior incorporação dos CNT nas amostras. Isso é consistente com a menor resistividade para o papel compósito com o aumento da concentração de CNT. Ainda foi possível observar que não houve a mudança do polimorfo de celulose tipo I, e ambas as celuloses apresentam cristalinidade similares, em torno de  $(84 \pm 5)\%$ .

Por fim, foi demonstrada a viabilidade da utilização dos compósitos em dispositivos eletrônicos simples “all paper”, como um capacitor, com resultados muito similares a dispositivos que utilizam metal como placas condutoras.

## 7 Conclusões

Na primeira parte do trabalho, foram avaliados diversos parâmetros para a produção de compósitos homogêneos e reprodutíveis, que apresentassem baixa resistividade pela incorporação de nanotubos de carbono em uma matriz de celulose. Foram otimizados os processos de desagregação da celulose, da dispersão dos nanotubos de carbono em água, do melhor método de formação da folha e da secagem. A partir dos parâmetros determinados no Capítulo 5, pode-se produzir amostras com homogeneidade, estabilidade mecânica e baixa resistividade.

De maneira geral, determinou-se uma concentração mínima de nanotubos que deve ser empregada para obter um papel condutor de eletricidade de boa qualidade (baixa resistividade). Pequenas diferenças entre as características das duas polpas de celulose utilizadas (*Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*) mostraram que o compósito utilizando pinus apresenta melhor estabilidade mecânica e melhor resistividade, embora sua homogeneidade não seja totalmente perfeita. O compósito utilizando eucalipto (fibras curtas) apresentou melhor homogeneidade porém resistividades levemente mais altas. A mistura dos dois tipos de polpa para produzir a matriz do compósito revelou-se um pouco mais vantajosas que o uso de polpa de pinus apenas, aumentando a homogeneidade do material e obtendo resistividades tão baixas quanto aquelas.

A variação da concentração de nanotubos no compósito pode ser utilizada para controlar a ordem de grandeza da resistividade do material, permitindo certa capacidade de manipulação deste parâmetro, o que pode ser de utilidade para confecção de dispositivos.

As técnicas de caracterização (difração de Raios-X e espalhamento Raman) indicam a incorporação dos nanotubos à matriz do compósito. Como novas estruturas não foram verificadas, os nanotubos provavelmente estão apenas aderidos às fibras de

celulose. O processo desenvolvido, por não utilizar temperaturas elevadas, não modificou a cristalinidade original da celulose, mantendo sempre o polimorfo I. Este fato, somado à variação das propriedades elétricas com a concentração de nanotubos nos permite afirmar que o compósito foi obtido com sucesso, pois apresentou propriedades totalmente diferentes no que diz respeito ao comportamento elétrico da matriz (que é originalmente isolante).

As curvas I x V revelaram que as amostras de baixa resistividade apresentam comportamento ôhmico numa ampla faixa de tensões (-15 V a +15 V), o que é compatível com a eletrônica atual. Amostras com concentrações menores de nanotubos mostraram um tipo de histerese nas curvas I x V, característica da presença de domínios com momento de dipolo elétrico permanente. Acreditamos que esse comportamento é consistente com o mecanismo responsável pela condutividade elétrica dos compósitos com maiores concentrações de nanotubos, e este aparente efeito ferroelétrico deve ser estudado com mais detalhes pois poderia ser de interesse para dispositivos eletrônicos.

Um teste simples de aplicação em dispositivos foi montar um capacitor utilizando apenas papel (duas folhas condutoras como placas e uma folha convencional como dielétrico). O resultado foi muito bom, levando a capacitâncias similares às que podem ser obtidas com capacitores de placas paralelas metálicas.

Em suma, mostrou-se nesse trabalho a viabilidade da produção de compósitos condutores (papel condutor em seu volume) utilizando a polpa seca de celulose e nanotubos de carbono. As melhores amostras foram produzidas com ambas as fibras, e apresentaram resistividades da ordem de  $10^{-2}\Omega\text{m}$  com apenas 5 wt%, o valor da resistividade é menor ao do PEDOT:PSS (*poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate*) que é um polímero de resistividade baixa utilizado amplamente em dispositivos orgânicos [52].

## 8 Perspectivas Futuras

Uma das perspectivas futuras é a investigação das amostras com baixa concentração de CNT, pois o efeito de histerese é interessante e uma melhor comprovação da hipótese levantada é importante para entender o mecanismo por trás da condução elétrica em nossas amostras. Assim como a produção de amostras com aplicação de campo elétrico externo, o que pode alterar esse efeito de polarização observado na histerese e também produzir amostras com resistividade anisotrópica.

A produção de mais dispositivos eletrônicos utilizando o compósito condutor e também os compósitos com baixa concentração de CNT (que possui o comportamento de histerese).

Durante a execução deste projeto de pesquisa, outras ideias foram surgindo. Uma delas é a utilização de celulose nanofibrilada para a produção dos compósitos. A celulose nanofibrilada tem propriedades promissoras na fabricação de papel condutor visto que as folhas produzidas com ela apresentam densidade maior, e portanto essa aproximação das fibras faz com que se tenha uma melhor união fibra-fibra e, como no comportamento observado para as amostras produzidas com a polpa de pinus, espera-se uma possível resistividade baixa do material. Além disso a celulose nanofibrilada tem dimensões muito menores que as da celulose comum, portanto as amostras serão também mais homogêneas. Os primeiros testes já foram feitos e a ideia parece promissora.

Devido à grande gama de parâmetros a serem explorados o trabalho focou em apenas analisar o CNT como nanoestrutura, porém há a possibilidade de, com pequenos ajustes nos parâmetros, utilizar a mesma metodologia empregada para a produção de papel condutor utilizando outras nanoestruturas condutoras, bem como a utilização de nanoestruturas diferentes para a produção de papel com outras propriedades; papel produzido com foco em aplicações médicas seria um exemplo disso.

## 9 Trabalhos Apresentados

Durante o período os resultados do presente trabalho foram apresentados, em diferentes estágios de execução, nos seguintes congressos da área:

- XV Brazilian MRS Meeting, in Campinas-SP, from September 25<sup>th</sup> to 29<sup>th</sup> 2016.  
“Conductive paper produced with a cellulose-CNT composite”
- XVI Brazilian MRS Meeting, in Gramado-RS, from September 10<sup>th</sup> to 14<sup>th</sup> 2017.  
“Conductive paper: a cellulose-CNT composite”

No momento estamos preparando um manuscrito para submissão a uma revista internacional, contendo os principais resultados deste trabalho.

# Referências Bibliográficas

- [1] Grosvenor Hotchkiss. Electrosensitive Recording Paper for Facsimile Telegraph Apparatus and Graphic Chart Instruments. *West. Union Tech. Rev.*, Vol. 3(1):6, 1949.
- [2] Takahide Oya and Toshio Ogino. Production of electrically conductive paper by adding carbon nanotubes. *Carbon N. Y.*, 46(1):169–171, jan 2008.
- [3] Liangbing Hu, Jang Wook Choi, Yuan Yang, Sangmoo Jeong, Fabio La Mantia, Li-Feng Cui, and Yi Cui. Highly conductive paper for energy-storage devices. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 106(51):21490–4, dec 2009.
- [4] Bunshi Fugetsu, Eiichi Sano, Masaki Sunada, Yuzuru Sambongi, Takao Shibuya, Xiaoshui Wang, and Toshiaki Hiraki. Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding efficiency of carbon nanotube/cellulose composite paper. *Carbon N. Y.*, 46(9):1256–1258, 2008.
- [5] Masanori Imai, Kousuke Akiyama, Tomo Tanaka, and Eiichi Sano. Highly strong and conductive carbon nanotube/cellulose composite paper. *Compos. Sci. Technol.*, 70:1564–1570, 2010.
- [6] Keisuke Watanabe and Takahide Oya. Application of Carbon-Nanotube-Composite Japanese Washi Paper to Authentication Systems. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48(6):06FF04, jun 2009.
- [7] Haisong Qi, Jianwen Liu, Shanglin Gao, and Edith Mäder. Multifunctional films composed of carbon nanotubes and cellulose regenerated from alkaline–urea solution. *J. Mater. Chem. A*, 1(6):2161–2168, jan 2013.

- [8] Michaela Salajkova, Luca Valentini, Qi Zhou, and Lars A Berglund. Tough nanopaper structures based on cellulose nanofibers and carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.*, 87:103–110, 2013.
- [9] Zhipeng Pang, Xiaogang Sun, Xiaoyong Wu, Yanyan Nie, Zhenhong Liu, and Lifu Yue. Fabrication and application of carbon nanotubes/cellulose composite paper. *Vacuum*, 122:135–142, 2015.
- [10] Umberto Klock, Graciela Inez Bolzon de Muñiz, José Anzaldo Hernandez, and Alan Sulato de Andrade. *QUÍMICA DA MADEIRA (3<sup>a</sup>. Edição revisada)*. Curitiba : UFPR/Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal : FUPEF, 2005.
- [11] SENAI. Departamento Regional do Paraná. *Anatomia e composição química da madeira e celulose*. Telemaco Borba : Escola SENAI e Centro Técnico de Celulose e Papel de Telemaco Borba, [s.d.], v. 2 edition.
- [12] G. Cardoso. *Fabricação de Celulose*. SENAI, 2 ed. edition, 2009.
- [13] Djalal Trache, M Hazwan Hussin, M K Mohamad Haafiz, and Vijay Kumar Thakur. Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production. *Nanoscale*, 9, 2017.
- [14] C. Foelkel. As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose kraft para a fabricação de papel. In *Eucalyptus Online B*. Eucalyptus Online Book & Newsletter, 2007.
- [15] L.E.G. Barrichelo and J.O. Brito. *A madeira das espécies de eucalipto como matéria-prima para a indústria de celulose e papel*, volume 145. 1976.
- [16] Silvana Nisgoski, Graciela Inés Bolzon de Muñiz, Rosilani Trianoski, Jorge Luis Monteiro de Matos, and Ivan Venson. Wood anatomical characteristics and paper

- resistance index of *Schizolobium parahyba* (Vell.) Blake from experimental plant. *Sci. For. 203 Sci.*, 40(94):203–211, 2012.
- [17] Rosieli Lemes D E Farias. *Estudo Da Correlação Entre Propriedades Ópticas E Mecânicas Do Papel Kraft Variando*. PhD thesis, UFPR, 2015.
- [18] L. Segal, J.J. Creely, A.E. Martin, and C.M. Conrad. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Text. Res. J.*, 29(10):786–794, oct 1959.
- [19] A M Hindeleh and D D Johnson. Crystallinity and crystallite size measurement in cellulose fibres: 1. Ramie and Fortisan\*. *Polymer (Guildf)*., 13(9):423–430, 1972.
- [20] Dimitris S. Argyropoulos and Umesh P. Agarwal. *ADVANCES IN LIGNOCELLULOSICS CHARACTERIZATION*. 1999.
- [21] Karla Schenzel, Steffen Fischer, and Erica Brendler. New method for determining the degree of cellulose I crystallinity by means of FT Raman spectroscopy. *Cellulose*, 12(3):223–231, 2005.
- [22] Mary L. Nelson and Robert T. O'Connor. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. *J. Appl. Polym. Sci.*, 8(3):1325–1341, may 1964.
- [23] R. Tomaz, E. Bittencourt, N. Sabino, and J. Kondo. Determinação dos índices de cristalinidade de fibras celulósicas. *Bragantia*, vol.53(no.1), 1994.
- [24] Deusanilde de Jesus Silva and Maria Luiza Otero D'Almeida. Nanocristais de celulose/ Cellulose whiskers. *O Pap.*, 34(07):34–52, 2009.

- [25] Jisuke Hayashi, Akinori Sufoka, Junji Ohkita, and Sadayoshi Watanabe. The confirmation of existences of cellulose IIII, IIIII, IVI, and IVII by the X-ray method. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 13(1):23–27, jan 1975.
- [26] Peter Zugenmaier. *Crystalline Cellulose and Cellulose Derivatives*. Springer Series in Wood Science, 2008.
- [27] H.-P Fink, D Hofmann, and B Philipp. Some aspects of lateral chain order in cellulose from X-ray scattering. *CELLULOSE*, 2:51–70, 1995.
- [28] Sumio Iijima. Helical Microtubules of Graphitic Carbon - ProQuest. *Nature*, 1991.
- [29] Odair Pastor Ferreira. *Nanotubos de carbono: Preparação e caracterização*. PhD thesis, UNICAMP, 2003.
- [30] Julia M. Tan, Palanisamy Arulselvan, Sharida Fakurazi, Hairuszah Ithnin, and Mohd Zobir Hussein. A Review on Characterizations and Biocompatibility of Functionalized Carbon Nanotubes in Drug Delivery Design. *J. Nanomater.*, 2014:1–20, 2014.
- [31] Alexei Matyushov, Zhengtang Luo, and A T Charlie Johnson. Growth of Carbon Nanotubes Via Chemical Vapor Deposition NSF Summer Undergraduate Fellowship in Sensor Technologies. 2008.
- [32] Ali Eatemadi, Hadis Daraee, Hamzeh Karimkhanloo, Mohammad Kouhi, Nosratollah Zarghami, Abolfazl Akbarzadeh, Mozhgan Abasi, Younes Hanifepour, and Sang Woo Joo. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Res. Lett.*, 9(1):393, 2014.
- [33] Rajesh Purohit, Kuldeep Purohit, Saraswati Rana, R S Rana, and Vivek Patel. ScienceDirect Carbon Nanotubes and Their Growth Methods. *Procedia Mater. Sci.*, 6(6):716–728, 2014.

- [34] Milana O Lisunova, Nikolai I Lebovka, Olexander V Melezhyk, and Yurie P Boiko. Stability of the aqueous suspensions of nanotubes in the presence of nonionic surfactant. *J. Colloid Interface Sci.*, 299:740–746, 2006.
- [35] Hyeong Taek Ham, Yeong Suk Choi, and In Jae Chung. An explanation of dispersion states of single-walled carbon nanotubes in solvents and aqueous surfactant solutions using solubility parameters. *J. Colloid Interface Sci.*, 286(1):216–223, jun 2005.
- [36] Richa Rastogi, Rahul Kaushal, S.K. Tripathi, Amit L. Sharma, Inderpreet Kaur, and Lalit M. Bharadwaj. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, 328(2):421–428, dec 2008.
- [37] Jenny Hilding, Eric A. Grulke, Z. George Zhang, and Fran Lockwood. Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids. *J. Dispers. Sci. Technol.*, 24(1):1–41, jan 2003.
- [38] Michael D Clark, Sachin Subramanian, and Ramanan Krishnamoorti. Understanding surfactant aided aqueous dispersion of multi-walled carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.*, 354:144–151, 2011.
- [39] Isabella R Da Silva, Pedro L M Barreto, and Ismael C Bellettini. Estudo das dispersões aquosas de nanotubos de carbono utilizando diferentes surfactantes. *Quim. Nov.*, 36(1):5–9, 2013.
- [40] Jie Liu, Michael J Casavant, Michael Cox, D A Walters, P Boul, Wei Lu, A J Rimberg, K A Smith, Daniel T Colbert, and Richard E Smalley. Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates. *Chem. Phys. Lett.*, 303:125–129, 1999.
- [41] N Grossiord, J Loos, J Meuldijk, O Regev, H E Miltner, B Van Mele, and C E Koning. Conductive carbon-nanotube/polymer composites: Spectroscopic moni-

- toring of the exfoliation process in water. *Compos. Sci. Technol.*, 67:778–782, 2007.
- [42] N Izard, D Riehl, and E Anglaret. Exfoliation of single-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant suspensions: A Raman study. *Phys. Rev. B*, 71, 2005.
- [43] Brigitte Vigolo, Alain Pénicaud, Claude Coulon, Cédric Sauder, René Paillet, Catherine Journet, Patrick Bernier, and Philippe Poulin. Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes. *Science (80-. )*, 290(5495), 2000.
- [44] Nadia Grossiord, Oren Regev, Joachim Loos, Jan Meuldijk, and Cor E. Koning. Time-Dependent Study of the Exfoliation Process of Carbon Nanotubes in Aqueous Dispersions by Using UV Visible Spectroscopy. *Anal. Chem.*, 77(16):5135–5139, aug 2005.
- [45] Linqin Jiang, Lian Gao, and Jing Sun. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.*, 260:89–94, 2003.
- [46] Norman B. Colthup, Lawrence H. Daly, and Stephen E. Wiberley. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Academic Press, 1975.
- [47] Rafeadah Rusli and Stephen J. Eichhorn. Determination of the stiffness of cellulose nanowhiskers and the fiber-matrix interface in a nanocomposite using Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 93(3):033111, jul 2008.
- [48] Bernhard. Schrader, D. Bougeard, and Wiley InterScience (Online service). *Infrared and Raman spectroscopy : methods and applications*. VCH, 1995.
- [49] Thiago Gomes Silva. *Universidade Federal do Paraná -UFPR Caracterização Óptica e Morfológica de Microestruturas Auto-organizadas e Filmes de Óxido de Zinco (ZnO) Fabricados por Pirólise com Nebulizador Ultrassônico*. PhD thesis, UFPR, 2010.

- [50] Tony Owen. Principles and applications of UV-visible spectroscopy. *Fundam. UV-visible Spectrosc.*, page 18, 1996.
- [51] A. Mesquita. *SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E DIELÉTRICA DE COMPOSTOS FERROELÉTRICOS  $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$  ( $R = La, Ba$ )*. PhD thesis, 2011.
- [52] Ossila. PEDOT:PSS (Al 4083); <https://www.ossila.com/products/pedot-pss>, 2018.
- [53] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 1963.
- [54] Relative permittivity - [https://en.wikipedia.org/wiki/Relative\\_permittivity](https://en.wikipedia.org/wiki/Relative_permittivity). 2018.