

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
POLÍMEROS

JÉSSICA PEREIRA SOARES DA SILVA

**FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO E SUA UTILIZAÇÃO EM
MATRIZ POLIMÉRICA**

Rio de Janeiro

2017

JÉSSICA PEREIRA SOARES DA SILVA

**FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO E SUA UTILIZAÇÃO EM
MATRIZ POLIMÉRICA**

Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte para obtenção do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Orientadora: Prof^a Bluma G. Soares

Rio de Janeiro

2017

CIP - Catalogação na Publicação

Pf PEREIRA SOARES DA SILVA, JÉSSICA
FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO E SUA
UTILIZAÇÃO EM MATRIZ POLIMÉRICA / JÉSSICA PEREIRA
SOARES DA SILVA. -- Rio de Janeiro, 2017.
54 f.

Orientadora: Bluma Guenther Soares.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2017.

1. Funcionalização não covalente. 2. nanotubos de
carbono. 3. líquido iônico. 4. dispersão. I. Guenther
Soares, Bluma, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

JÉSSICA PEREIRA SOARES DA SILVA

**FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO E SUA UTILIZAÇÃO EM
MATRIZ POLIMÉRICA**

Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano da Universidade Federal
do Rio de Janeiro, como parte para obtenção do
grau de Mestre em Ciências, em Ciência e
Tecnologia de Polímeros

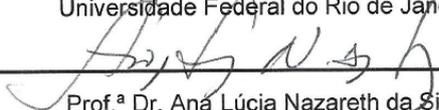
Orientadora: Prof^a Bluma G. Soares

Aprovada em: 04 de agosto de 2017

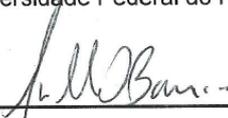
BANCA EXAMINADORA



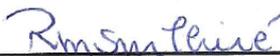
Orientadora: Prof.^a Dr. Bluma Guenther Soares
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof.^a Dr. Ana Lúcia Nazareth da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof.^o Dr. Guilherme M. de Oliveira Barra
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof.^a Dr. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Aos meus pais, meu esposo Jobson e minhas irmãs Raquel e Júlia.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo infinito amor e misericórdia, sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais por me incentivarem e sempre fazerem o melhor por mim.

Ao meu esposo pela paciência e por entender as várias horas de estudo.

A professora Bluma e Adriana por todos os ensinamentos repassados.

A todos os amigos do mestrado e laboratório J112.

Deus honra no tempo certo.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo modificar o nanotubo de carbono (CNT) a partir da funcionalização não covalente com líquido iônico (IL). Essa técnica consiste na interação física do IL com CNT, é ambientalmente correta e não requer o uso de solventes ou outros processos químicos que alterem a estrutura dos CNTs. Após a modificação, os nanocompósitos foram preparados na câmara de mistura por fusão com a matriz de poliestireno (PS). A funcionalização do CNT promoveu uma melhora na dispersão de CNT na matriz polimérica, que foi visualizada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A eficácia da modificação foi comprovada pela espectroscopia Raman e análise termogravimétrica. Devido à melhora na dispersão, obteve-se um aumento significativo nas propriedades elétricas e na eficiência de blindagem eletromagnéticas. Além dessas propriedades também foram avaliadas as propriedades reológicas e mecânicas.

Palavras Chaves: Nanotubo de carbono; funcionalização não covalente; líquido iônico; dispersão.

ABSTRACT

The present work had the objective of modifying the carbon nanotube (CNT) through noncovalent functionalization with ionic liquid (IL). This technique consists of the physical interaction of IL with CNT, is environmentally correct and does not require the use of solvents or other chemicals that alter the structure of CNTs. After modification, the nanocomposites were prepared by melt blending in an internal mixer the CNT with the polystyrene as the matrix (PS). The functionalization of CNT promoted an improvement in CNT dispersion in the polymer matrix, which was visualized by transmission electron microscopy (TEM). The efficacy of the modification was confirmed by Raman spectroscopy and thermogravimetric analysis. Due to the better dispersion, a significant increase in electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI SE) and electrical properties was obtained. Furthermore these properties, rheological and mechanical properties were also evaluated.

Keywords: carbon nanotube; non covalent functionalization; ionic liquid; dispersion.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	NANOTUBO DE CARBONO (CNT)	13
2.2	FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBO DE CARBONO	16
2.2.1	Funcionalização covalente	16
2.2.2	Funcionalização não covalente	17
2.2.2.1	Surfactantes	17
2.2.2.2	Derivados de pirenos.....	19
2.2.2.3	Líquidos iônicos.....	22
2.2.2.3.1	<i>Funcionalização de CNT com líquido iônico e sua utilização em matrizes poliméricas</i>	25
3	OBJETIVOS	29
4	MATERIAIS E METODOLOGIA	29
4.1	MATERIAIS.....	29
4.1.1	Equipamentos	30
4.2	METODOLOGIA.....	30
4.2.1	Preparação do híbrido cnt-il	30
4.2.2	Preparação dos nanocompósitos	31
4.3	CARACTERIZAÇÕES.....	31
4.3.1	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	31
4.3.2	Reologia	31
4.3.3	Condutividade elétrica	32
4.3.4	Blindagem de interferência eletromagnética	32
4.3.5	Espectroscopia Raman	32
4.3.6	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	33
4.3.7	Análise termogravimétrica (TGA)	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1	ESPECTROSCOPIA RAMAN	33
5.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	34
5.3	MISCROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM).....	35
5.4	REOLOGIA	36
5.5	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	40
5.6	BLINDAGEM DE INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA.....	41

5.7	ANÁLISE TERMODINÂMICO MECÂNICA (DMA)	45
6	CONCLUSÃO	47
7	SUGESTÕES.....	Erro! Indicador não definido.
	REFERÊNCIAS	48
	APÊNDICE A- PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO TRABALHO.....	55

1. INTRODUÇÃO

Os nanotubos de carbono (CNTs) atraem cada vez mais interesse científico e industrial devido às suas características marcantes. A presença de nanopartículas de CNT usualmente melhora as propriedades de compostos poliméricos, incluindo dureza, módulo de elasticidade, resistência a tração, temperatura de transição vítrea, condutividade térmica e elétrica, propriedades óticas etc. (KIM *et al.*, 2010), o que os tornam ideais para cargas em compósitos poliméricos.

Os CNTs encontram diversas aplicações tecnológicas como carga de reforço, dispositivos para armazenamento e conversão de energia, sensores, cargas em matrizes poliméricas. Dentre as áreas de interesse, os nanocompósitos poliméricos se destacam, uma vez que a incorporação de pequena quantidade de CNT em matrizes poliméricas pode melhorar extremamente as propriedades mecânicas e / ou elétricas do material resultante (TUNCKOL *et al.*, 2013). Algumas das aplicações das misturas de CNT e matrizes poliméricas termoplásticas são para o desenvolvimento de dissipadores de descarga eletrostática, materiais de blindagem de interferência eletromagnética e outros dispositivos eletroeletrônicos (SOARES *et al.*, 2016).

No entanto o seu desempenho na matriz polimérica depende fortemente da sua dispersão, sem a destruição da estrutura (KHAN *et al.*, 2010). A utilização de CNT em aplicações práticas pode ser largamente limitada devido à sua dificuldade de dispersão, uma vez que tendem a se aglomerar dentro da matriz ou no solvente de processamento devido à forte interação do tipo Van der Waals entre os tubos de carbono, favorecendo sua agregação. Além disso, devido à sua superfície lisa e inerte as interações entre CNT e matriz polimérica são fracas (TUNCKOL *et al.*, 2013).

A fim de melhorar a fraca adesão interfacial e a dispersão de CNT em matrizes poliméricas, as funcionalizações covalentes e não covalentes de CNT são realizadas frequentemente. A modificação covalente tem sido principalmente realizada utilizando ácidos fortes (ácido nítrico, ácido sulfúrico ou outras misturas), para a introdução de grupos funcionais na superfície do CNT. Embora seja um método eficaz para dispersar CNT, ácidos fortes e solventes orgânicos frequentemente trazem problemas de poluição ambiental e perigo à saúde, e podem corroer equipamentos (YANG *et al.*, 2010), além de destruir a extensão π conjugada do CNT, responsável pelas propriedades elétricas. (PETRIE *et al.*, 2011).

Para manter as propriedades eletrônicas intactas, modificações não covalentes são realizadas. Esta técnica envolve a utilização de surfactantes, compostos aromáticos e polímeros ou biomacromoléculas (DAI, 2002; MOORE *et al.*, 2003) que são capazes de interagir com a superfície do CNT por adsorção física.

Com isso, os líquidos iônicos emergem como um material alternativo para a obtenção de CNTs bem dispersos. Líquidos iônicos (ILs) são sais constituídos por cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos e são fluidos por volta ou abaixo 100°C. Nos últimos anos o IL ganhou considerável atenção, como meio verde para reações químicas (TUNCKOL; DURAND; SERP, 2012). Eles possuem propriedades únicas tais como alta estabilidade térmica e química, relativamente alta condutividade iônica, não-inflamabilidade, pressão de vapor desprezível (RAHIMI *et al.*, 2009). Os ILs são capazes de dispersar o CNT por simples moagem de ambos os componentes, sendo assim considerado um candidato promissor para a técnica de modificação não covalente (SOARES *et al.*, 2016).

O presente trabalho relata a funcionalização não covalente de CNT com o IL (Trihexil tetradecil fosfônio combinado com o contra-íon bis trifluormetilsulfonil imida) e posterior mistura por fusão em matriz termoplástica de poliestireno (PS). O efeito do IL sobre as propriedades elétricas, reológicas, propriedades dinâmico-mecânicas, eficiência de blindagem de interferência eletromagnética e a comprovação da modificação foram investigadas.

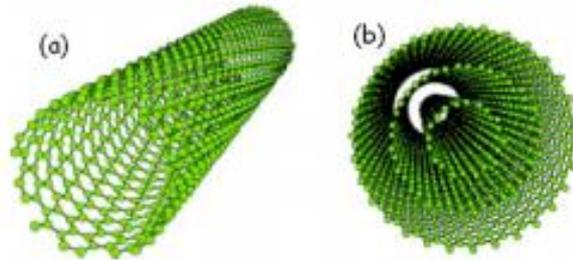
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Nanotubo de carbono (CNT)

Um nanotubo de carbono (CNT) é caracterizado pelo enrolamento de uma ou várias folhas de grafeno de forma cilíndrica, com diâmetro de dimensões nanométricas. Uma folha de grafeno consiste em um arranjo bidimensional formado por hexágonos com átomos de carbono com estrutura sp^2 , cujo empilhamento origina a estrutura do grafite (ZARBIN, 2007). Os CNTs podem ser categorizados como nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs), de paredes múltiplas (MWCNTs), conforme Figura 1 e atualmente devido aos avanços tecnológicos e aperfeiçoamentos dos métodos de produção já são possíveis controlar o número de camadas podendo desenvolver nanotubos de paredes duplas (DWCNT) e de paredes triplas (TWCNT) (GRAEFF, 2012). O modo como a folha de grafeno se

enroladetermina a quiralidade, bem como se o nanotubo é condutor ou semicondutor (ZARBIN, 2007). As propriedades elétricas variam significativamente dependendo da quiralidade e do número de camadas de grafite.

Figura 1. Representação esquemática da estrutura de nanotubos de carbono (a) nanotubo de parede simples e (b) nanotubo de paredes múltiplas.



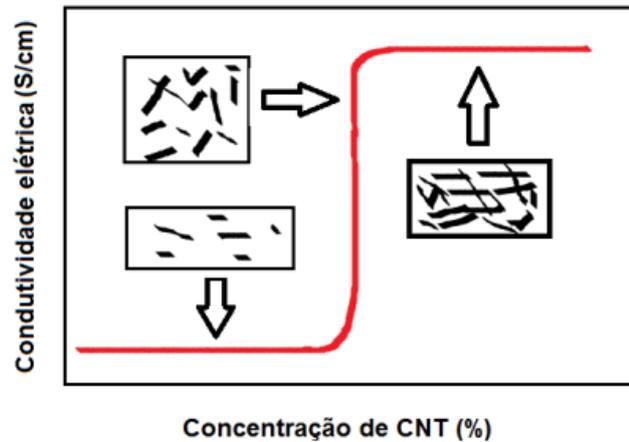
Fonte: ZARBIN, 2007.

Para a obtenção de compósitos condutores é necessário que ocorra a percolação elétrica. Esta é atribuída tanto à formação de redes de nanotubos de carbono condutoras dentro do polímero, como a capacidade de transferir elétrons de um CNT para outro, conhecido como movimento eletrônico ou tunelamento quântico. A percolação também pode ocorrer por meio da transferência de elétrons intranotubos. Este fenômeno também depende da distância entre os tubos (GARY; LAGOUDAS, 2009).

Segundo a literatura (GRAEFF, 2012), a percolação depende não só da estrutura, mas também de fatores como: condutividade específica, da geometria, distribuição e interface gerada entre a carga e a matriz. O comportamento térmico e reológico também pode influenciar nas propriedades elétricas, uma vez que as interações termodinâmicas são afetadas durante a percolação.

Em sistemas de percolação elétrica, os resultados podem ser obtidos a partir de gráficos que relacionam a condutividade elétrica em função da quantidade de carga, como pode ser visto na Figura 2.

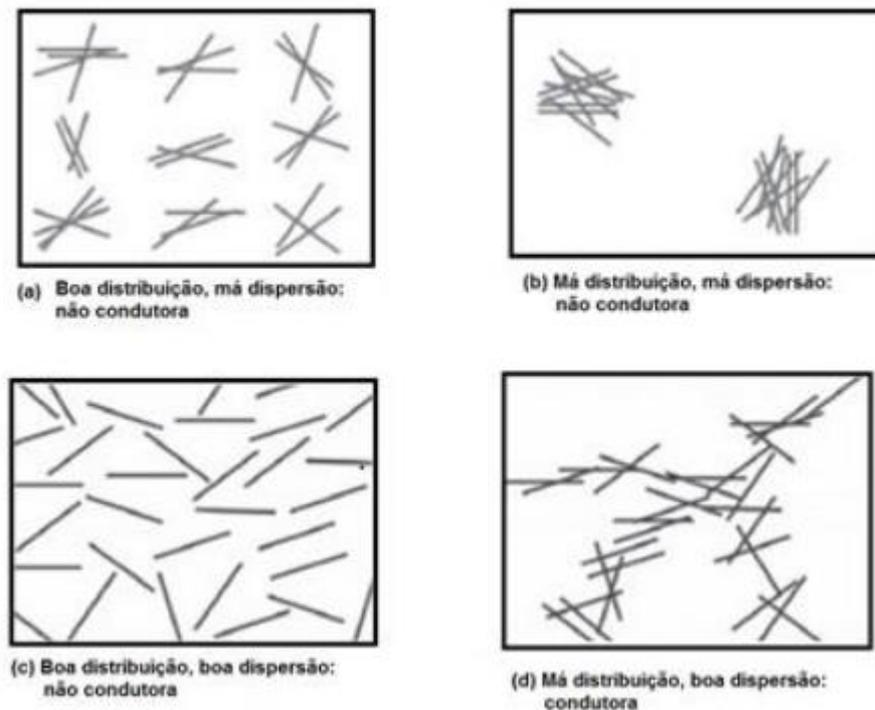
Figura 2. Esquema da percolação para nanocompósitos poliméricos.



Fonte: GRAEFF, 2012.

A formação de um caminho condutor no interior da matriz polimérica não depende necessariamente de uma boa distribuição da carga, mas está diretamente relacionada ao grau de dispersão do nanotubo (GRAEFF, 2012). A Figura 3 representa a correlação entre a condutividade, a distribuição e a dispersão dos CNTs em uma matriz polimérica.

Figura 3. Representação esquemática da correlação entre a condutividade, a distribuição e a dispersão dos CNTs em uma matriz polimérica.



Fonte: GRAEFF, 2012.

Constata-se que uma dispersão ruim impede a formação de um caminho condutor, no entanto uma boa distribuição e boa dispersão podem separar muito os nanotubos, dificultando o fluxo de elétrons. A Figura (3 d) apresenta uma condição favorável para a construção de um caminho condutor (GRAEFF, 2012).

2.2. Funcionalização de nanotubo de carbono

A funcionalização de CNT é uma maneira eficaz de evitar a aglomeração de nanotubos e facilitar sua dispersão em uma matriz de polímero (KAR; PANDEY; RANA, 2015). Muitas pesquisas vêm sendo realizadas para que duas questões fundamentais e essenciais sejam resolvidas, a dispersão entre CNTs e a interação interfacial entre a matriz e carga. Embora os nanotubos de carbono funcionalizados covalentemente sejam facilmente dispersos em uma matriz polimérica, algumas das propriedades importantes são perdidas como a destruição parcial da sua extensão π -conjugada que é responsável pela propriedade elétrica. Por exemplo, para cada grupo funcional que é adicionado, dois elétrons são removidos do sistema π conjugado, e isso pode resultar na perda ou piorar as propriedades elétricas (GULDI *et al.*, 2005).

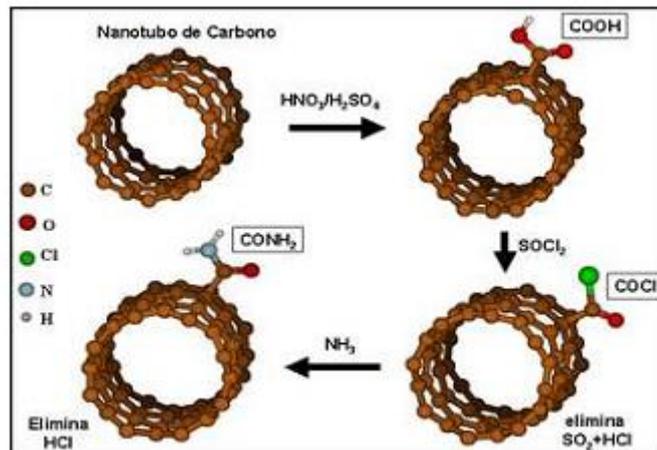
Outra maneira de modificação dos CNTs é o método não covalente que apresenta algumas vantagens tais como: manter a estrutura da ligação do tipo sp^2 e a conjugação dos átomos de carbono (FEITOSA, 2009). Abaixo veremos os dois principais métodos de modificação dos CNTs.

2.2.1. Funcionalização covalente

A modificação covalente de nanotubos de carbono trata-se da inserção de grupos funcionais na superfície dos CNTs a partir de ligações covalentes formadas utilizando-se reações específicas. Esse processo melhora muito as interações entre a interface de CNT e a matriz de polímero (KAR; PANDEY; RANA, 2015). Entre vários grupos usados para funcionalização destaca-se o grupo carboxílico que é considerado um grupo padrão para este tipo de proposta. Este grupo é introduzido na superfície do CNT a partir da oxidação de átomos de carbono do tipo sp^2 que formam a estrutura do CNT. Os grupos COOH localizados na superfície do CNT podem ser transformados em outros derivados de ácidos carboxílicos, como

ilustrado na Figura 4, aumentando as possibilidades de funcionalização (MURAKAMI *et al.*,2008).

Figura 4. Rota química usada para anexar grupos COOH em nanotubos de carbono e a posterior conversão em outros radicais desejados através da ligação amida.



Fonte: MURAKAMI *et al.*,2008.

A utilização de desses ácidos fortes, provoca defeitos ao longo da estrutura do CNT que impede a passagem de elétrons, prejudicando a formação do caminho condutor. Sendo assim, uma alternativa é o método não covalente que não compromete as propriedades elétricas.

2.2.2. Funcionalização não covalente

A funcionalização não covalente consiste no emprego de alguns compostos capazes de interagir fisicamente com os CNTs a partir de interações do tipo cátion - π , π - π e a partir de forças do tipo Van der Waals. Esse tipo de modificação é de particular interesse para a preparação dos nanocompósitos em grande escala, sem comprometer as propriedades físicas dos CNTs, sua solubilidade e processabilidade. Envolve principalmente acondicionamento com polímeros, biomacromoléculas, tensoativos (surfactantes) e derivados de pireno (KAR; PANDEY; RANA, 2015).

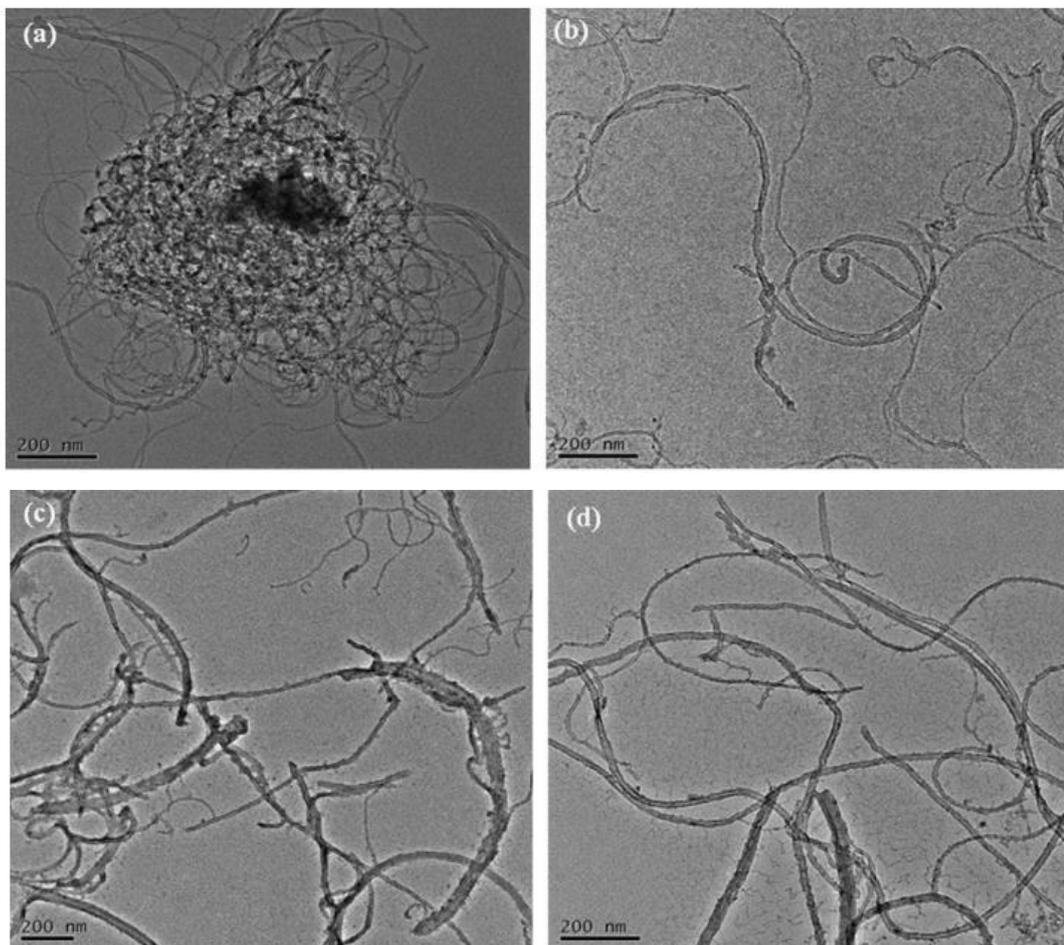
2.2.2.1. Surfactantes

Os surfactantes ou agentes tensoativos são compostos que caracterizam-se por possuir duas regiões distintas na mesma molécula: uma região polar hidrofílica e outra região não polar hidrofóbica (DAVANÇO; PALMU; GROSSO, 2007).

Diversos tipos de surfactantes vêm sendo pesquisados para a funcionalização de CNTs, dentre eles: surfactantes não-iônicos, tal como o polioxietileno; surfactantes aniônicos, tal como dodecilsulfato de sódio (SDS) e surfactantes catiônicos, tal como o 4-vinilbenzoato de cetiltrimetilamônio (CTVB). Estes diminuem a tensão superficial das nanocargas e conseqüentemente evita a formação de aglomerados (MA *et al.*, 2010).

Madni e colaboradores (2010) utilizaram os surfactantes brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB) e octanoato de sódio (SOCT), catiônico e aniônico, respectivamente, para funcionalizar CNTs. O estudo mostrou que é possível obter dispersões estáveis de CNT com a mistura dos dois tensoativos em pequena quantidade, o que só era possível com grande teor dos surfactantes sozinhos. A Figura 5 apresenta as micrografias obtidas através da microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Figura 5. Micrografias de transmissão (TEM) (a) MWCNTs puros e MWCNTs com (b) DTAB, (c) SOCT e (d) mistura dos surfactantes.



. Fonte: MADNI *et al.*, 2010.

Na Figura 5 (a) observa-se que os MWCNTs puros apresentam emaranhados, e após o revestimento com surfactante há uma melhora na dispersão, mas é necessária grande quantidade do tensoativo para obter tal resultado. A mistura de tensoativos (Figura 5 (d)) também apresenta melhora na dispersão comparada aos sistemas que utilizam teores maiores, pois o efeito sinérgico da mistura de um tensoativo catiônico e aniônico ajuda a dispersar os CNTs mesmo utilizando baixas concentrações.

Dentre os surfactantes iônicos disponíveis, o SDS e o dodecil benzeno-sulfonato de sódio (NaDDBS) são os mais utilizados pela literatura com objetivo de diminuir a agregação de CNTs em água (NEPAL,2006). Zhon e Clavirie (2013) relataram a utilização de SDS na dispersão de CNT em água (Figura 6).

Figura 6. Dispersão de SWCNT (1g/L) em água com várias concentrações de SDS ($\times 10^{-3}$ mol/L).



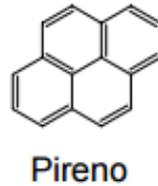
Fonte: Adaptado de ZHON;CLAVIRIE, 2013.

A Figura 6 demonstra que é possível obter uma dispersão estável em água com a concentração mínima de 1×10^{-3} mol/L de surfactante. O poder de dispersão dos surfactantes dependerá das interações com os CNTs. Geralmente, as partes hidrofóbicas dos tensoativos interagem muito bem com a estrutura do CNT. Além disso, quanto maior for o comprimento da cadeia de surfactante, maior é o volume espacial e maior é o impedimento estérico. Isso promove um aumento nas forças de repulsão entre os surfactantes que contém CNT e aumenta a dispersão dessas nanopartículas (GRAEFF,2012).

2.2.2.2. Derivados de pirenos

O pireno é um composto que pertence ao grupo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), (Figura 7). É formado por quatro anéis aromáticos agrupados (JACQUES, 2005).

Figura 7. Estrutura molecular do pireno.

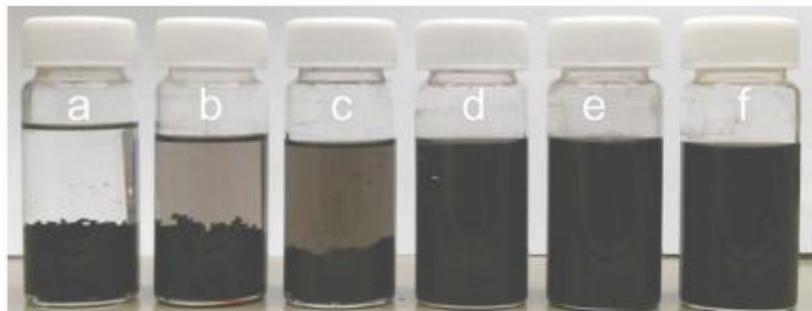


Fonte: JACQUES, 2005.

Os compostos policíclicos aromáticos, como o pireno são conhecidos por seu empilhamento do tipo π na superfície dos CNTs. As moléculas de pireno são solúveis em solventes orgânicos ou em meio aquoso. Com a modificação de CNTs com estas moléculas cria-se a possibilidade de dispersar CNTs nesses solventes (FUJIGAYA; NAKASHIMA, 2008).

Majeed e colaboradores (2012) obtiveram um material híbrido que pode ser disperso em vários solventes orgânicos. A partir da reação do ácido 1-butírico-pireno com aminopropilisobutil e poliédricos silsesquioxanos oligoméricos, também conhecido como POSS, eles obtiveram o híbrido pireno-POSS, que foi usado em mistura física (não covalente) com os CNTs. A Figura 8 apresenta as dispersões obtidas em diferentes solventes.

Figura 8. MWCNT sem pireno-POSS dispersos em (a) n-hexano, (b) tolueno e (c) tetrahidrofurano (THF) e com pireno (POSS) (d) n-hexano, (e) tolueno e (f) THF.



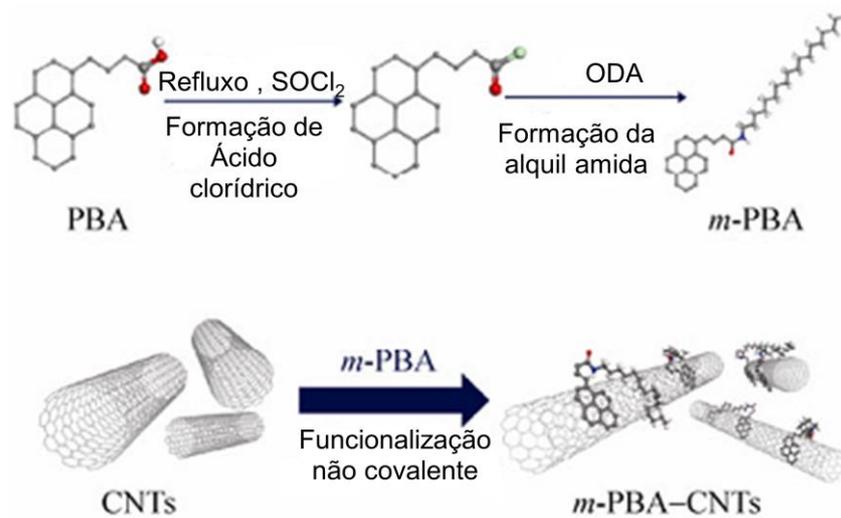
Fonte: MAJEED *et al.*, 2012.

Observa-se que as dispersões preparadas na ausência do híbrido foram instáveis e apresentaram uma sedimentação. No entanto, foi obtida uma dispersão homogênea de MWCNTs com híbrido pireno-POSS (Figura 8 (d,e,f)). Isso demonstra um forte indício da propriedade dispersante deste híbrido pireno/ POSS, o que pode facilitar a dispersão de CNT em matrizes poliméricas.

Park e colaboradores (2011) também relataram a utilização de moléculas de pireno modificadas com cadeias alquila longas, e a formação do híbrido ácido pireno

butírico modificado/ nanotubos de carbono (m-PBA-CNTs) e sua utilização na matriz depoli(3-hexiltiofeno) (P3HT). A Figura 9 apresenta o esquema da funcionalização de CNT com moléculas de pireno modificadas.

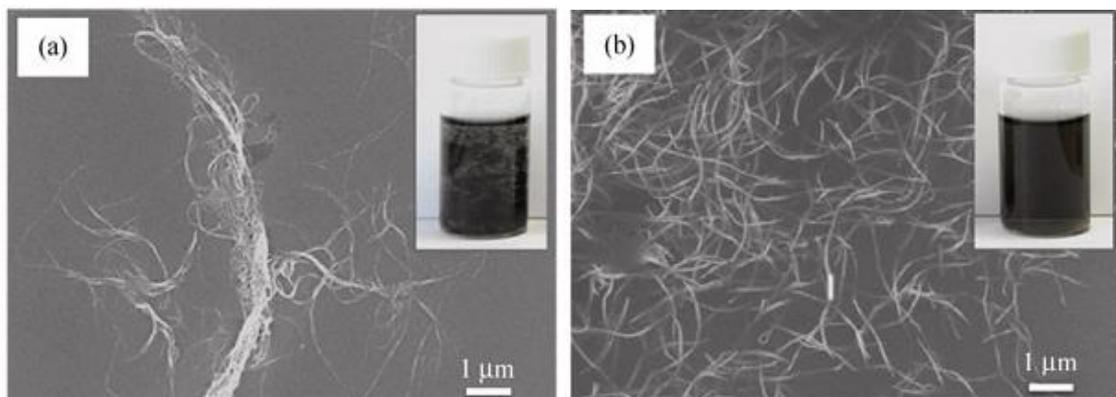
Figura 9. Ilustração esquemática da funcionalização não-covalente CNT pelo PBA modificado que tem grupos funcionais alquil amida.



Fonte: PARK *et al.*, 2011.

O estudo também avaliou a dispersão do híbrido em solvente orgânico. De acordo com as micrografias obtidas na Figura 10 (b) observa-se que a dispersão de m-PBA/CNT em clorofórmio apresentou uma dispersão mais homogênea. Por outro lado, a ausência da molécula de pireno dificultou a dispersão de CNT no solvente Figura 10 (a).

Figura 10. Imagens de TEM (a) CNTs e (b) m-PBA-CNT em clorofórmio após a dispersão por vários dias.



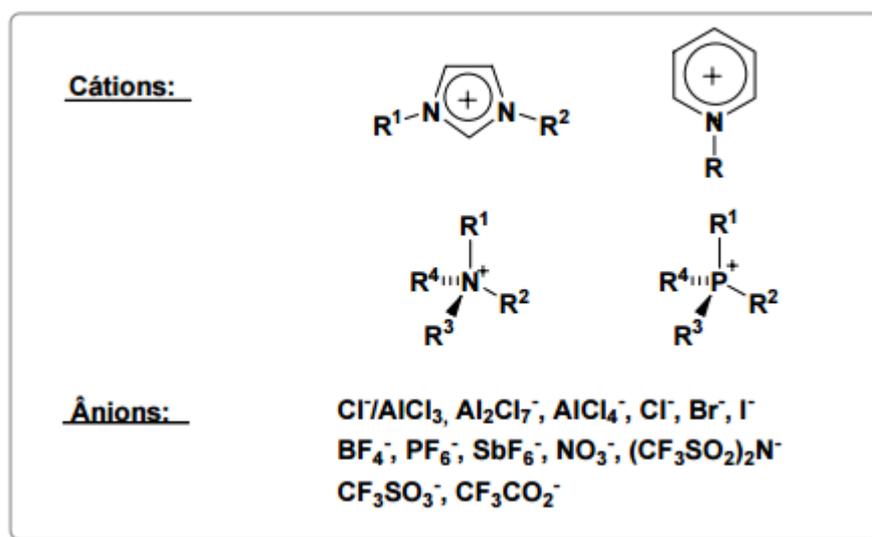
Fonte: PARK *et al.*, 2011.

Sendo assim, os resultados demonstram que a funcionalização não covalente de nanotubos de carbono por moléculas de pireno é um método eficaz paradispersar os nanotubos de carbono em diferentes solventes. E isso pode facilitar a dispersão destes em matrizes poliméricas.

2.2.2.3. Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (ILs) são sais que apresentam um cátion orgânico volumoso e um ânion que pode ser orgânico ou inorgânico (CHEN *et al.*, 2015). As propriedades químicas e físicas dos ILs podem variar assim como as possíveis combinações entre cátions e ânions (Figura 11).

Figura 11. Exemplos de cátions e ânions comumente utilizados na formação de líquidos iônicos.



Fonte: SILVA, 2004.

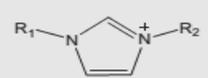
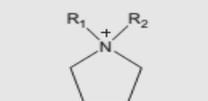
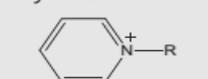
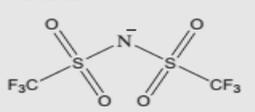
Os líquidos iônicos têm atraído muito interesse, pois tem como base uma combinação de propriedades tais como resistência térmica, alta condutividade iônica, miscibilidade variável com a água e com solventes orgânicos, janela eletroquímica etc. Essas propriedades podem ser modificadas de acordo com o comprimento da cadeia carbônica, presença de grupos funcionais, substituintes em diversas posições do cátion e tipo de ânion. A variação de todos esses parâmetros é importante para criar ILs em função da sua aplicação (ROGER; SEDDON, 2003).

Desde a descoberta de que a dispersão de CNT em líquidos iônicos formava um material sólido gelatinoso, conhecido como *bucky gel* (FUKUSHIMA *et al.*, 2003), os métodos de síntese e processamento de híbridos de líquido iônico /nanotubo de carbono (CNT-IL) têm atraído grande atenção e sua aplicação em diferentes campos da eletroquímica para compósitos de polímeros tem sido extensivamente estudado (TUNCKOL; DURAND; SERP, 2012).

A funcionalização de CNT com líquidos iônicos visa uma melhor dispersão do híbrido na matriz polimérica. Devido à força de Van der Waals entre os tubos com alta razão de aspecto, CNTs tendem a formar aglomerados. Assim, é difícil para CNTs transferirem eficazmente a carga a partir da matriz para os CNTs, através de interface, devido à fraca ligação interfacial. Essas duas razões podem impedir a aplicação de CNTs (BYRNET; GUN'KO, 2010).

A Tabela 1 mostra os cátions e ânions mais comuns utilizados para a preparação de híbridos CNT-IL. Vale mencionar que os ILs não são limitados a cátions contendo "N" (nitrogênio) e que um imenso número de combinações são possíveis (TUNCKOL; DURAND; SERP, 2012).

Tabela 1. Os cátions e ânions mais comuns usados para a preparação híbrido CNT-IL.

Cations	R ₁	R ₂
 Imidazolium	H, C ₂ H ₅ , C ₄ H ₉ , C ₈ H ₁₇ C ₂ H ₃	CH ₃ C ₂ H ₅
 Pyrrolidinium	C ₄ H ₉	CH ₃
 Pyridinium	R C ₂ H ₅ , C ₄ H ₉	
Anions  NTf ₂ ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , BF ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻		

Fonte: TUNCKOL; DURAND; SERP. (2012)

Os materiais do tipo *bucky gel* podem ser facilmente preparados por moagem de uma mistura de IL e CNT em um gral ou a partir de sonicação da mistura utilizando forte potência. A Figura 12 apresenta a imagem de um *bucky gel* formado.

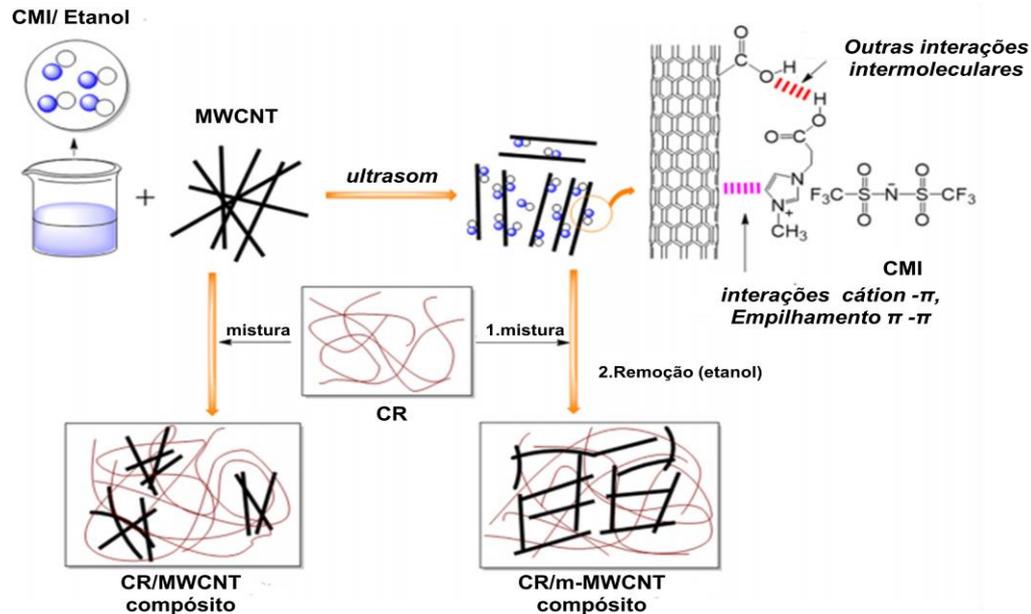
Figura 12. Imagem de um *bucky gel* preparado por moagem de uma suspensão de SWCNTs em 1-butil-3-metilimidazol bis (trifluorometanossulfonil) imida ([BMIM] NTf₂).



Fonte: FUKUSHIMA *et al.*, 2003.

Um trabalho recente publicado por Jiang *et al.* (2016) utiliza um novo IL carboxilado, 1-carboxietil-3-metilimidazolio bis (trifluorometil sulfonil) imida (CMI), para realizar uma funcionalização não covalente de nanotubos de carbono de múltiplas paredes carboxiladas (MWCNT). A Figura 13 mostra o esquema usado para fabricar CMI modificado e compósitos de policloropreno (CR)/ MWCNT e as diferentes interações entre CMI e MWCNT. Embora, o artigo tenha utilizado uma matriz elastomérica, o interessante é que eles propuseram um novo IL para interagir melhor com o MWCNT de paredes carboxiladas. Segundo os autores, o CMI apresenta interações mais fortes do que o IL à base de 1-butil 3-metilimidazolio bis (trifluorometil sulfonil) imida (BMI).

Figura 13. Processo de fabricação de compósitos CR / MWCNT e (CR / m-MWCNT) e diagrama esquemático de diferentes interações entre CMI e MWCNT.



Fonte: JIANG *et al.*, 2016.

Como mostrado na Figura 13, CMI pode aderir na superfície do MWCNT via interação "cátion- π ", empilhamento $\pi\pi$ e outras interações intermoleculares possíveis entre CMI e MWCNT. Estas outras interações intermoleculares podem ser as interações dipolo entre grupos polares e as ligações de hidrogênio entre grupos carboxila do MWCNT e CMI.

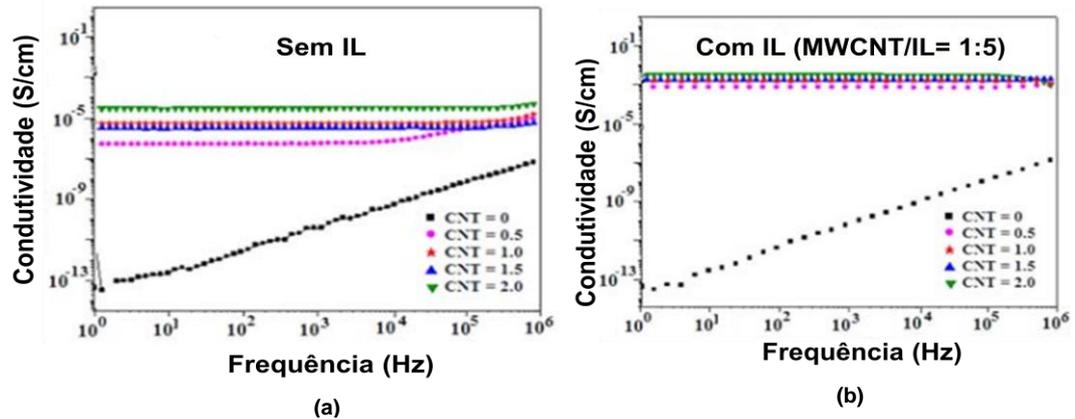
2.2.2.3.1. Funcionalização de CNT com líquido iônico e sua utilização em matrizes poliméricas

Fukushima e colaboradores (2003) dispersaram CNT em temperatura ambiente utilizando líquido iônico (IL) a partir da mistura de nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) com tetrafluoro-borato de 1-butil-3-metilimidazólio (bmimBF₄). De acordo com os autores estas misturas SWCNT-IL são altamente estáveis e os CNT são finamente dispersos devido à orientação de nanotubos de carbono em IL por possíveis interações cátion- π imidazólio.

Um trabalho publicado recentemente por Pereira e Soares (2016) relata o uso do mesmo IL bmimBF₄ em matriz epoxídica. Este trabalho descreve a eficácia do uso do solvente (acetona) como auxiliador na dispersão de MWCNTs na matriz epóxi. Sendo assim, foram preparados nanocompósitos de resina epoxídica (ER) e CNTs funcionalizados não covalentemente pelo IL-bmimBF₄. Os autores obtiveram excelentes resultados de propriedades elétricas (Figura 14), morfológicas e

reológicas. Com isso comprovaram a eficácia da utilização de IL para funcionalizar CNTs e dispersar em matriz epoxídica.

Figura 14. Condutividade elétrica em função da frequência dos sistemas (ER/MWCNT) em diferentes quantidades de MWCNT sem IL (a) e com IL (b).

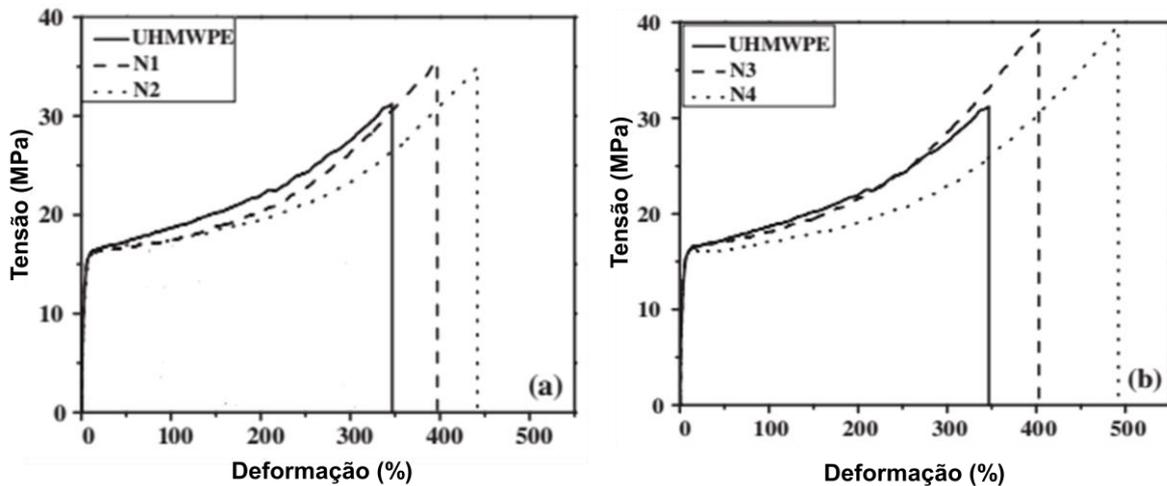


Fonte: PEREIRA; SOARES, 2016.

Em ambos os sistemas (Figura 14 a,b) a condutividade aumenta à medida que a quantidade de MWCNT aumenta. No entanto, para os sistemas com a presença de IL a condutividade elétrica aumenta significativamente (aproximadamente 3 ordens de grandeza). Isso confirma que a utilização do IL melhora a dispersão de CNT na matriz proporcionando um caminho condutor. Estes resultados também podem ser explicados pelo método de preparação da mistura entre IL e MWCNT, método *bucky gel*, promover uma melhor interação entre IL e CNT.

Ma Hongyang *et al.* (2013) modificaram os CNTs com dois tipos de líquidos iônicos – brometode 1-dodecil-3-metilimidazólio (IL-1) e hexafluorofosfato de 1-dodecil-3-metilimidazólio (IL-2). O objetivo foi demonstrar e comprovar que o contraição do IL influencia as propriedades dos nanocompósitos. Eles prepararam nanocompósitos de poli(etileno de ultra alto peso molecular) (UHMWPE) e CNTs modificados, e a modificação foi por adsorção física (funcionalização não covalente). As Figuras 15 (a) e (b) demonstram os resultados obtidos sobre as propriedades mecânicas.

Figura 15. Curvas de tensão vs deformação de nanocompósitos de UHMWPE, N1- UHMWPE:CNT:IL-1 (100:0.2:0.2) e N2 (100:0.2: 2) (a), N3- UHMWPE:CNT:IL-2 (100:0.2:0.2) e N4 (100:0.2 : 2) (b).



Fonte: Adaptado de HONGYANG Ma *et al.*, 2013.

Como mostrado na Figura 15 (a), a dispersão de CNT modificado (i-CNT) na matriz UHMWPE aumentou o alongamento à ruptura dos nanocompósitos, bem como a dureza (Figura 16). Ao mesmo tempo, a fração de IL-1 ou IL-2 em i-CNT também aumentou a tenacidade dos nanocompósitos.

Figura 16. Curva de dureza para nanocompósitos de UHMWPE, N1, N2, N3 e N4.



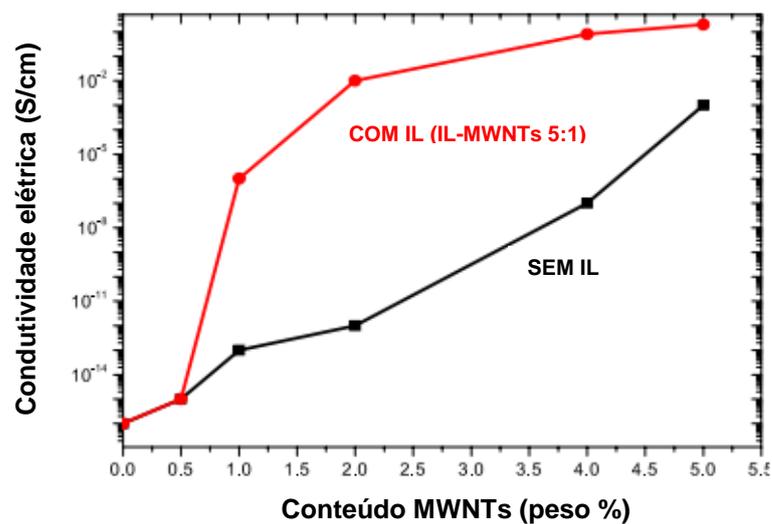
Fonte: Adaptado de MA HONGYANG *et al.*, 2013.

A dureza dos nanocompósitos melhorou ainda mais quando a fração de líquido iônico em i-CNT foi aumentada. De acordo com os resultados obtidos por Hongyang, pode-se afirmar que as propriedades foram afetadas pelo tipo de ânion do líquido iônico utilizado. Por exemplo, como o líquido iônico contendo hexafluorofosfato é mais hidrofóbico do que aquele contendo brometo como contra íon, o primeiro fornece um nanocompósito mais homogêneo do que a partir de 1-

brometo dodecil-3- metilimidazólio (IL-1). Como resultado, a dureza dos nanocompósitos com IL-2 foi maior do que a do brometo, enquanto que a mesma fração de i-CNT foi utilizada.

Outro trabalho relatado na literatura foi a modificação de MWCNT com o líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM] [PF6]. Verificou-se que o líquido iônico atua como um agente de compatibilização eficaz para melhorar significativamente a dispersão do MWCNT na matriz de poli(metacrilato de metila) (PMMA). Zhao *et al.* (2012) observaram uma melhora na estabilidade térmica, assim como na condutividade elétrica dos nanocompósitos, conforme Figura 17.

Figura 17. Condutividade elétrica de nanocompósitos PMMA / MWNTs com e sem IL.



Fonte: Adaptado de ZHAO *et al.*, 2012.

A condutividade elétrica é uma propriedade extremamente importante para os nanocompósitos baseados em CNT. Verificou-se que os nanocompósitos com proporção em massa (IL: MWNTs 5:1) exibem condutividade elétrica mais elevada

do que aqueles sem IL com as mesmas cargas de CNT, como mostra a Figura 17. A adição de IL induz uma grande diferença na condutividade. Além disso, é evidente a partir da Figura 17 que o limiar de percolação para os nanocompósitos com IL é muito menor do que para os sem IL.

A formação da rede CNT apresenta um bom caminho condutor. Além disso, o próprio IL também é ionicamente condutor e atua como uma ponte para a transferência de elétrons entre os nanotubos de carbono, que podem levar a efeitos sinérgicos para melhorar a condutividade dos nanocompósitos (ZHAO *et al.*, 2012).

A maioria dos trabalhos envolvendo dispersões de CNT utiliza líquidos iônicos à base de imidazol devido à possibilidade de interações do tipo π - π entre o anel imidazólico e a superfície do CNT. Neste trabalho foi possível obter dispersões de CNT com líquido iônico a base de alquil fosfônio, como veremos adiante.

3. OBJETIVOS

- Funcionalizar MWCNT com líquido iônico trihexil tetradecil fosfônio combinado com o contra-íon bis trifluormetilsulfonil imida (IL109) através do método *bucky gel*.
- Dispersar o híbrido obtido na matriz de poliestireno (PS) utilizando uma câmara de mistura por fusão.
- Avaliar o efeito do IL nas propriedades mecânicas, morfológicas, reológicas, elétricas e na eficiência de blindagem eletromagnética.

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS

- Nanotubos de carbono com paredes múltiplas, fornecido pela Nanocyl (NC7000) – (Diâmetro médio 9,5 nanômetros; comprimento médio 1,5 micrômetros e 90% de pureza);
- Poliestireno (PS) (índice de fluidez (MFI) = 6,13 g / 10 min a 200°C / 2,16 Kg) adquirido da Companhia de Estireno do Brasil.
- Líquido iônico (CYPHOS 109)- Trihexil (tetradecil) fosfônio combinado com bis trifluormetilsulfonil (imida) fornecido por Cytec inc.

4.1.1. Equipamentos

- Analisador dinâmico-mecânico (DMA) - modelo Q 800 - TA Instruments;^a
- Analisador termogravimétrico - modelo TGA Q-50 - TA Instruments;^a
- Analisador de rede Agilent PNA-L N5230C com Guia de Ondas Retangular;^a
- Câmara de misturas – Brabender W50 EHT equipado com rotor *roller*^a
- Espectroscopia Raman -Renishaw ^b
- Mini injetora Haake miniJet.^a
- Microscópico eletrônico de transmissão -Phillips CM120;^c
- Reômetro modular compacto - MCR-302 - Anton Paar;^a
- Analisador de resposta em frequência e fase Solartron, modelo 1260 (acoplado a interface dielétrica 1286);^a
- Ultramicrotômo- Leica Ultracut UCT.^c

a) Laboratório de misturas poliméricas e compósitos condutores – IMA/UFRJ

b) Universidade Federal de Santa Catarina

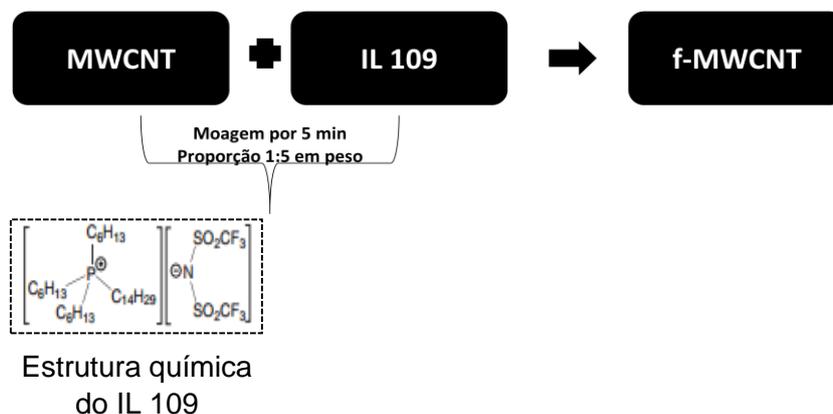
c) Centro de Microestrutura da Universidade de Lyon/França

4.2. METODOLOGIA

4.2.1. Preparação do híbrido CNT-IL

Os MWCNTs foram funcionalizados com IL 109 a partir da moagem em um gral de (MWCNT/IL 109= 1:5) por 5 minutos conforme esquema 1 obtendo uma pasta f-MWCNT de coloração preta.

Esquema 1. Funcionalização de MWCNT com IL 109.

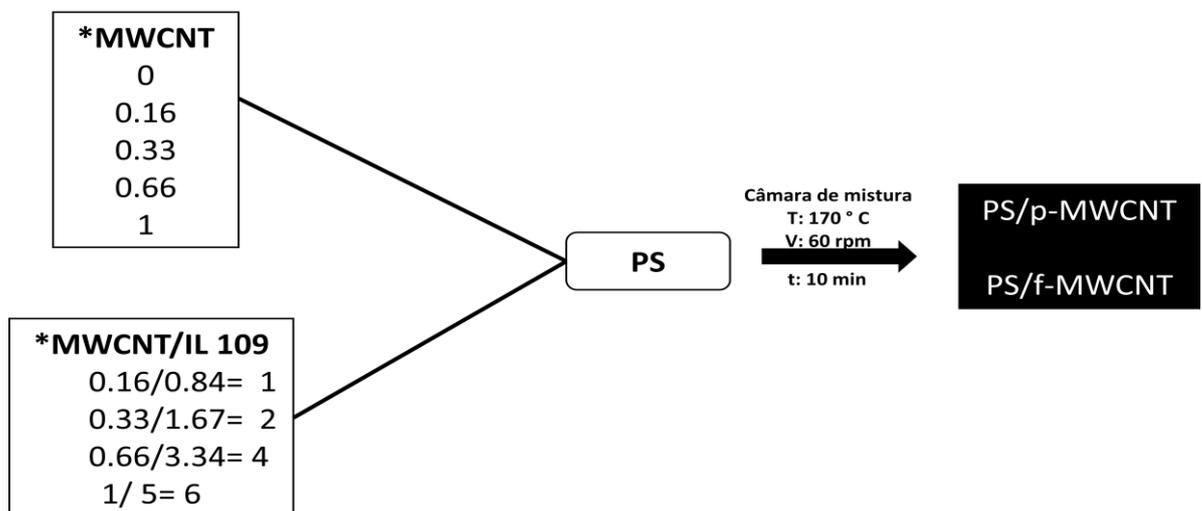


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2. Preparação dos nanocompósitos

O poliestireno (PS) foi previamente seco em estufa a 70°C durante 24 horas. Posteriormente os nanocompósitos foram obtidos através da mistura por fusão de PS/p-MWCNT (nanotubos de carbono de paredes múltiplas puro) e PS/f-MWCNT, conforme esquema 2.

Esquema 2. Preparação dos nanocompósitos de PS/p-MWCNT e PS/f-MWCNT.



*proporção em % massa.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3. CARACTERIZAÇÕES

4.3.1. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microestrutura do material foi avaliada utilizando microscópio eletrônico de transmissão com tensão de aceleração de 80KV. As amostras foram cortadas com o auxílio de ultramicrotomo com espessuras de 60-70 nm à temperatura ambiente.

4.3.2. Reologia

As medidas reológicas foram realizadas à 200°C utilizando um reômetro de placas paralelas em modo oscilatório com 25 mm de diâmetro e distância entre placas de 1000 µm. Inicialmente foi realizada uma varredura de deformação para avaliar a região de viscoelasticidade linear das misturas (0,01 a 100% a uma frequência constante de 1 Hz), em seguida foram feitas as análises de varreduras de frequência na faixa de frequência de 10^{-1} a 10^2 rad /s com amplitude de 1%.

4.3.3. Condutividade elétrica

As análises de condutividade foram realizadas no modo de AC (corrente alternada). As medições foram realizadas à temperatura ambiente na faixa de frequências de 0,1 Hz a 10 MHz com tensão oscilante de 1 V. A espessura dos corpos de provas utilizados para o experimento foram de 1mm, todas as amostras foram recobertas com ouro para aumentar o contato da amostra com o eletrodo. Os resultados de condutividade foram obtidos através da equação 1.

Equação 1.

$$\text{Condutividade}(S.m^{-1}) = \frac{\text{Admitância real}(S) \times \text{espessura do corpo de prova (m)}}{\text{Área do eletrodo (m}^2\text{)}}$$

4.3.4. Blindagem de interferência eletromagnética

A caracterização eletromagnética foi realizada utilizando um analisador de redes Agilent PNA-L N5230C. Foi utilizado o método de duas portas de transmissão / reflexão de guia ondas para a medição das propriedades eletromagnéticas dos materiais estudados. Esse método consiste em colocar a amostra no interior do guia de ondas que possui um terminal que gera o sinal e outro terminal para análise de redes, que faz a comparação entre um sinal aplicado na amostra e um sinal/resposta que sai da amostra. Os resultados de eficiência de blindagem são obtidos na faixa de frequência de microondas banda X (8,2-12,4 GHz), as amostras foram previamente moldadas por compressão com espessura de 2 mm.

4.3.5. Espectroscopia Raman

As informações sobre a interação entre o MWCNT-IL foram obtidas no espectroscópio Raman a laser (Renishaw inVia) com uma linha de Argônio de 514 nm como fonte de excitação.

4.3.6. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As medidas das propriedades dinâmico-mecânicas das misturas foram realizadas em equipamento Q-800 TA Instruments. As curvas de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e fator de amortecimento, $\tan \delta$, foram obtidas em uma faixa de temperatura de 25 a 200 °C, utilizando uma frequência de 1Hz, com taxa de aquecimento de 3°C/min, e isoterma de 3 min a 25°C. A garra utilizada foi a do tipo flexão em dois pontos (*single cantilever*).

4.3.7. Análise termogravimétrica (TGA)

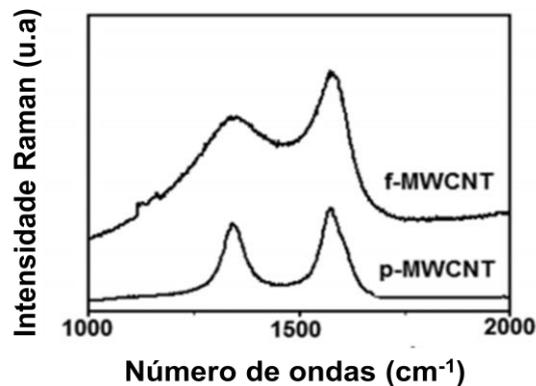
A análise termogravimétrica foi realizada em equipamento Q-50 TA Instruments. A variação da perda de massa do material em função da temperatura foi avaliada sob fluxo contínuo de N_2 , utilizando uma faixa de temperatura de 25 a 700°C e velocidade de aquecimento de 20°C/min.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Espectroscopia Raman

A interação do IL com CNT foi constatada por espectroscopia Raman, que é uma técnica capaz de analisar a interação dos CNTs com átomos e moléculas, através da transferência de carga entre o CNT e o sistema adsorvido (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007). É amplamente utilizada para caracterizar materiais que apresentam carbono em sua estrutura, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina (LOBO *et al.*, 2005). A Fig.18 ilustra os espectros raman obtidos para p-MWCNT e f-MWCNT na faixa de 1000 a 2000 cm^{-1} número de ondas.

Figura 18. Espectro Raman para p-MWCNT e f-MWCNT na faixa de 1000 a 2000 cm^{-1} .



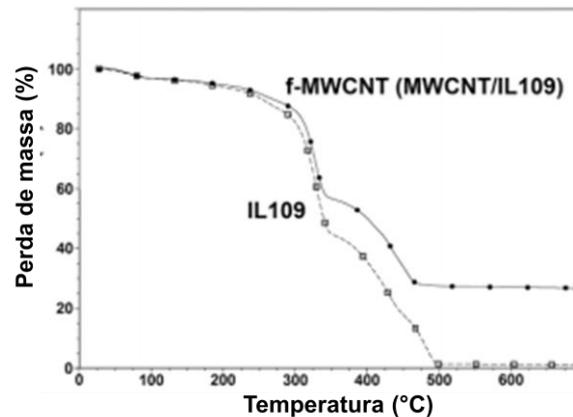
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ambas curvas apresentaram dois picos em 1345 cm^{-1} e 1575 cm^{-1} atribuídos às bandas D e G, que podem estar relacionadas aos defeitos ou desordens na nanoestrutura e à vibração tangencial do átomo de carbono, respectivamente. A funcionalização do CNT com IL causa um alargamento do pico da banda D, sugerindo um aumento da desordem na nanoestrutura. Através da razão entre as intensidades da banda D e G, (I_D/I_G) é possível avaliar o grau de desordem. Um aumento na intensidade (I_D/I_G) geralmente é atribuído à presença de defeitos na estrutura. Sendo assim, os valores encontrados de (I_D/I_G) para p-MWCNT e f-MWCNT foram 0.81 e 1.34, respectivamente. Observa-se que o f-MWCNT apresentou valor mais alto, isso confirma a capacidade do IL em interagir com o MWCNT, formando uma nanoestrutura desordenada. Pode-se dizer que as possíveis interações entre os MWCNT e IL alquil fosfônio são cátion- π ou forças eletrostáticas.

5.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é utilizada para avaliar a estabilidade térmica de materiais, assim como estimar a interação entre dois materiais. A Figura 19 ilustra a estabilidade térmica do IL 109 e MWCNT funcionalizado não covalentemente (f-MWCNT).

Figura 19. Degradação térmica (□ IL 109) e (● f-MWCNT).



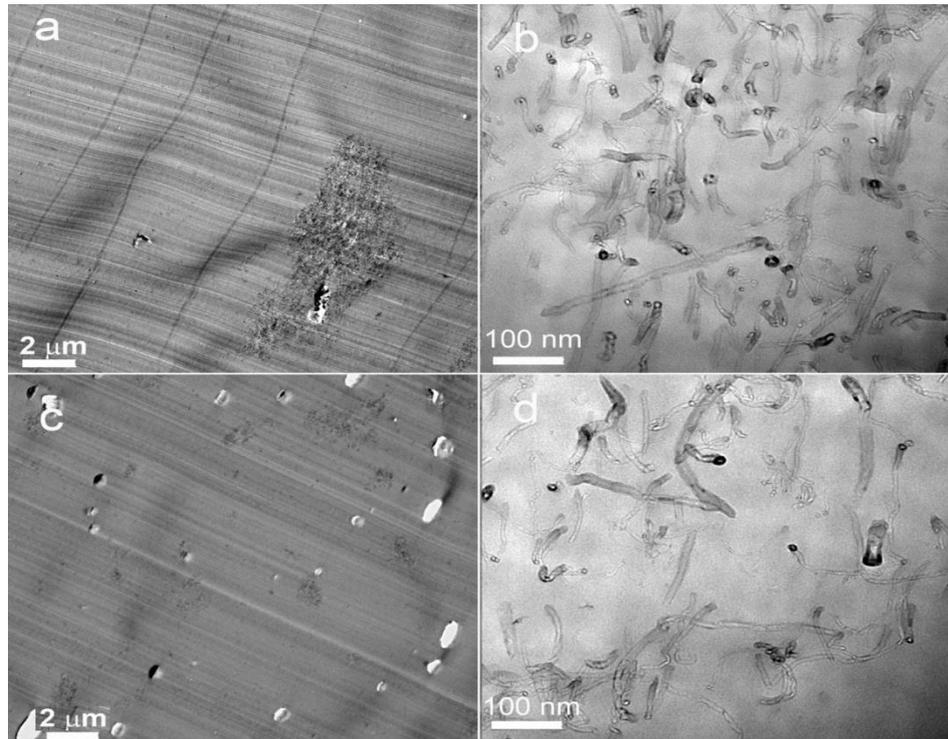
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que o IL 109 apresenta dois estágios de degradação e que a curva de degradação para f-MWCNT foi deslocada para maiores temperaturas, o que pode ser atribuído a interação entre IL e MWCNT. A estabilidade térmica dos CNTs modificados com IL depende do tipo de contra-íon, Park e colaboradores 2006 avaliaram a influência do contra-íon na degradação térmica e observaram que alguns híbridos (CNT-IL) apresentaram temperatura de decomposição mais baixa, devido a característica do sal. No entanto a maioria dos CNTs funcionalizados apresentaram duas regiões de decomposição, a primeira atribuída ao IL e a segunda ao CNT.

5.3. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi utilizada para avaliar a microestrutura dos nanocompósitos. A Figura 20 ilustra as micrografias obtidas para os nanocompósitos PS/p-MWCNT e PS/f-MWCNT com 0,66 (%m) de MWCNT. Observa-se que a mistura com MWCNT puro apresentou aglomerados (Fig.20a). Entretanto o nanocompósito com o MWCNT funcionalizado não covalentemente com IL 109 resultou em uma melhor dispersão na matriz de PS (Fig.20c) isso comprova a eficácia do IL em auxiliar no processo de dispersão.

Figura 20. Micrografias obtidas pelo TEM PS/p-MWCNT (a,b) e PS/f-MWCNT (c,d) contendo 0,66 (%m) de MWCNT.



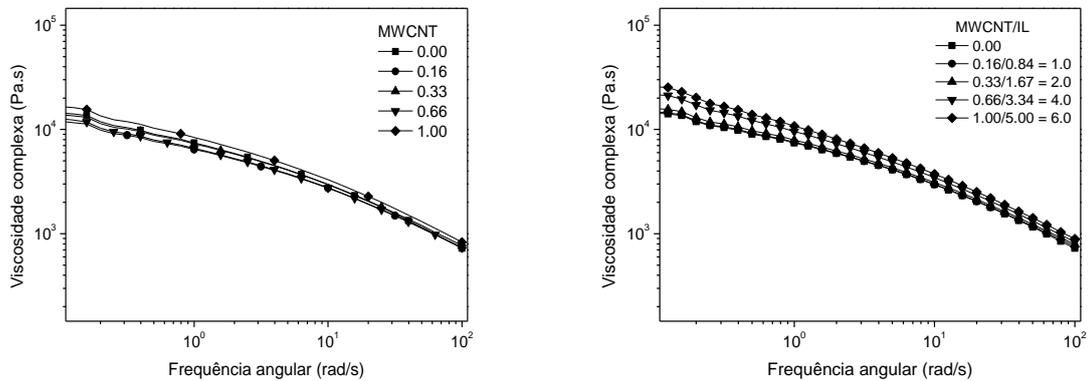
Fonte: Elaborado pelo autor.

Jiang e colaboradores (2016) também obtiveram melhora na dispersão de CNT após a funcionalização. Após a modificação os CNTs apresentaram-se distribuídos de maneira mais uniforme. Esses resultados provam que a funcionalização com IL pode diminuir significativamente o emaranhamento e a formação de agregados, conduzindo a uma melhor dispersão e conseqüentemente melhora nas propriedades.

5.4. Reologia

Os nanocompósitos foram avaliados quanto ao seu comportamento reológico em um reômetro modular de placas paralelas em termos de viscosidade complexa, módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G''). A Figura 21 apresenta as curvas de viscosidade complexa dos nanocompósitos.

Figura 21. Curvas de viscosidade complexa para os nanocompósitos PS/p-MWCNT e PS/f-MWCNT.

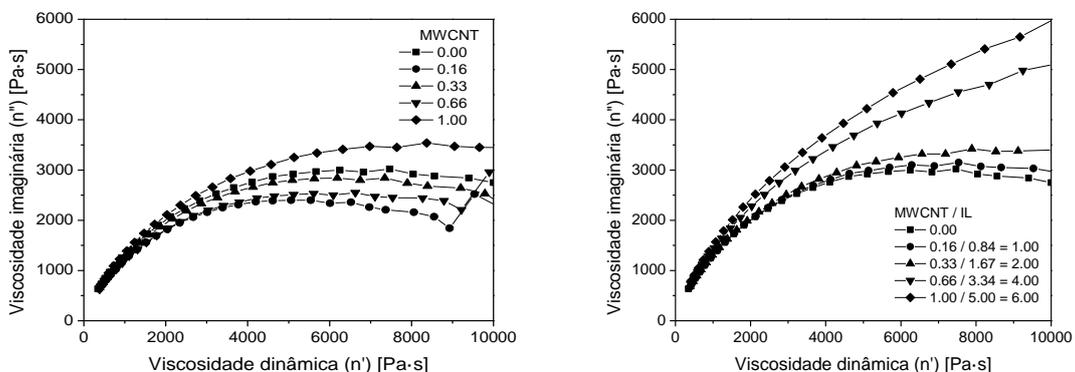


Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao adicionar um teor de carga em uma matriz polimérica, espera-se que a viscosidade aumente. No entanto, de acordo com a Fig.21 não foram observadas alterações significativas.

As propriedades reológicas são consideradas importantes para avaliar o grau de dispersão de nanopartículas na matriz polimérica. A Figura 22 mostra o diagrama cole-cole, que permite investigar informações quanto a qualidade da dispersão da carga. Essa análise permite detectar a presença de aglomerados nos sistemas poliméricos. Nesta representação a viscosidade imaginária (η'') que está relacionada com a parte elástica do material é plotada versus a viscosidade dinâmica (η'), relacionada com a contribuição viscosa.

Figura 22. Representação cole-cole para PS/p-MWCNT e PS/f-MWCNT.



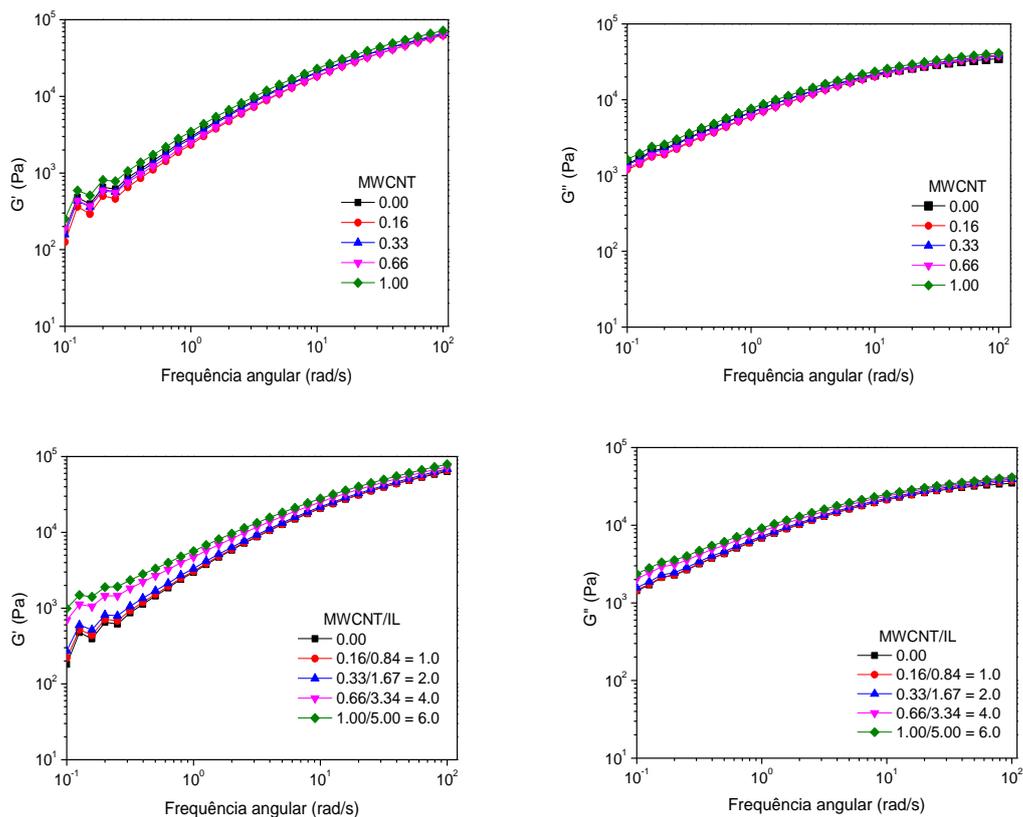
Fonte: Elaborado pelo autor.

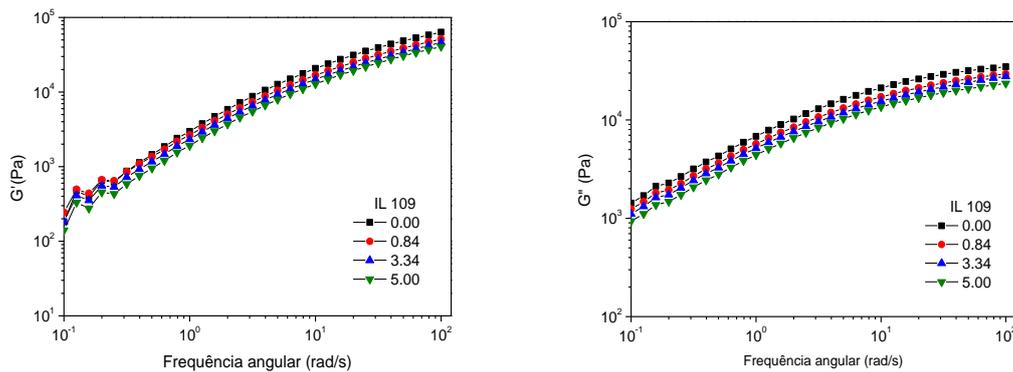
Segundo a literatura (ALMEIDA *et al.*, 2016) a ausência de estruturas maiores gera um gráfico com um arco perfeito, caso que pode ser descrito como um único

tempo de relaxação. Por outro lado, uma cauda ou achatamento do arco representa longo tempo de relaxação. Nota-se na Fig. 22 que os nanocompósitos com p-MWCNT apresentaram diminuição do comportamento elástico, exceto para 1.00 (%m). Este resultado indica a presença de aglomerados maiores, que impediu a formação de uma estrutura mais rígida. Entretanto a modificação do MWCNT com IL resultou na melhora significativa da dispersão, como pode ser visualizado na Fig. 22. O aumento do comportamento elástico comprova a eficiência do IL em auxiliar no processamento dos sistemas PS/f-MWCNT.

A Figura 23 compara as dependências do módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') para os nanocompósitos PS/p-MWCNT, PS/f-MWCNT e PS/IL109.

Figura 23. Dependência de G' e G'' em função da frequência para os nanocompósitos PS/p-MWCNT, PS/f-MWCNT e PS/IL109.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Não foram observadas variações significativas de G' e G'' com a incorporação de p-MWCNT. No entanto, após a modificação houve um ligeiro aumento de G' para as amostras contendo 0,66 e 1 (%m) de f-MWCNT. Em relação aos sistemas com PS/IL109 observou-se uma pequena diminuição nos valores de G' e G'' com aumento do teor de IL, confirmando as características dos ILs de melhorar a processabilidade de materiais poliméricos. Nota-se que os valores de G' e G'' aumentam em função da frequência. Em baixas frequências todos os sistemas apresentaram $G'' > G'$, o que caracteriza um comportamento mais fluido.

As curvas de G' e G'' podem interceptar-se em valor específico de frequência. Esse ponto é conhecido como “*cross over*”, ou seja, ponto de cruzamento. O deslocamento deste ponto nos fornece informações sobre o comportamento do material mediante a incorporação de carga. A Tabela 2 apresenta os valores da frequência de “*cross over*” em função do teor de p-MWCNT e f-MWCNT.

Tabela 2. Frequência de “*cross over*” para PS/p-MWCNT e PS/f-MWCNT em função do teor de carga.

MWCNT (%m)	MWCNT sem IL (rad/s)	MWCNT com IL (rad/s)
0	10.8	10.8
0.16	14.5	11.1
0.33	12.6	10.8
0.66	14.5	7.8
1.00	10.9	6.5

Fonte: Elaborado pelo autor.

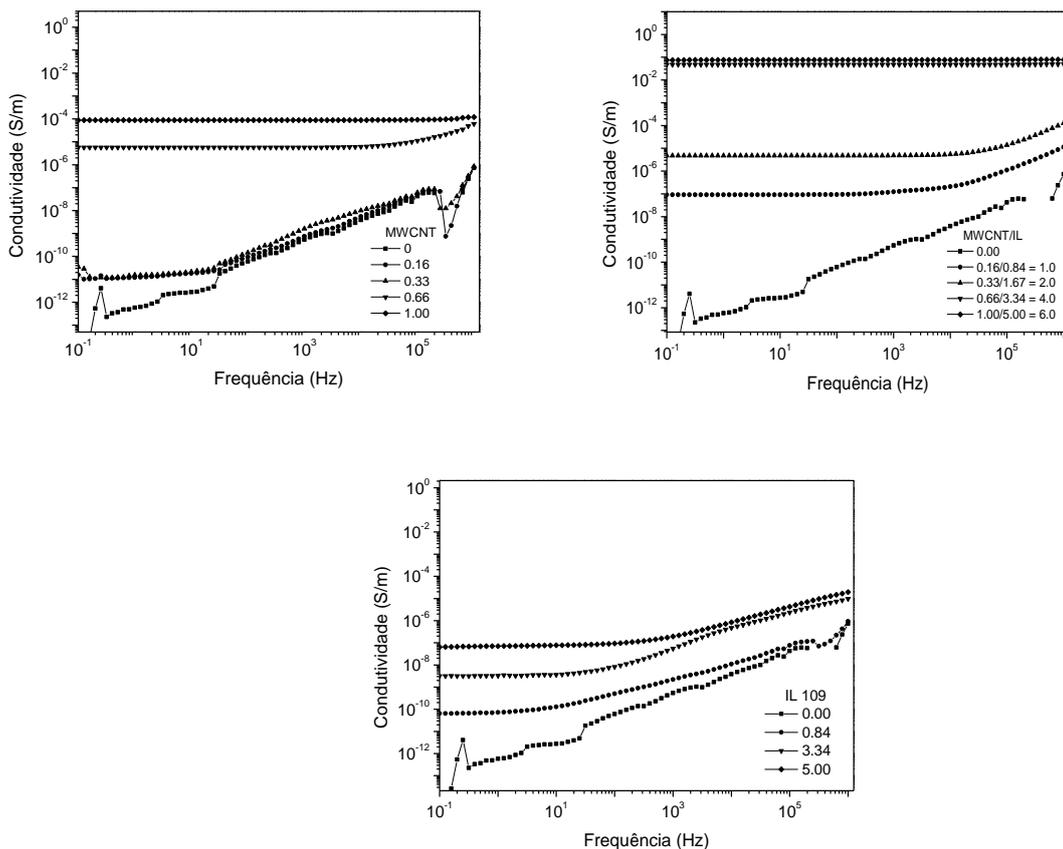
A frequência de “*cross over*” deslocou-se para valores mais baixos para os nanocompósitos com f-MWCNT, indicando uma transição do tipo líquido-sólido à

frequências menores. Esse comportamento pode ser atribuído à formação de uma estrutura de rede e a melhora na dispersão fornecida pelo IL.

5.5. Condutividade elétrica

O efeito da incorporação de CNT e IL sobre a condutividade elétrica foi avaliada em função da frequência. Sabe-se que a dispersão influencia diretamente a condutividade dos nanocompósitos, pois a formação do caminho condutor está relacionada ao grau de dispersão (GRAEFF, 2012). A Figura 24 compara os valores de condutividade elétrica para os nanocompósitos PS/p-MWCNT, PS/f-MWCNT e PS/IL 109.

Figura 24. Condutividade elétrica dos nanocompósitos PS/p-MWCNT, PS/f-MWCNT e PS/IL 109.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os nanocompósitos com baixo teor de p-MWCNT (0.16 e 0.33 %m) apresentaram valores de condutividade muito baixo cerca de 10^{-11} (S/m) em baixas frequências. No entanto, o aumento de teor de p-MWCNT resultou em maiores valores de

condutividade, obtendo-se cerca de 10^{-4} (S/m) para a mistura contendo 1 (%m) de p-MWCNT. Nota-se que a condutividade dos nanocompósitos contendo 0.66 e 1 (%m) de p-MWCNT são menos dependentes da frequência, caracterizando um material condutor.

O sistema com PS/IL 109 (0.84%m) apresentou valor de condutividade 10^{-10} S/m a baixas frequências. Entretanto, com o aumento de teor de IL esse valor foi para 10^{-7} S/m com 5(%m) IL 109, o que pode ser atribuído a condutividade iônica do IL.

Observa-se também que os sistemas contendo f-MWCNT apresentaram valores de condutividade significativamente maiores e com baixo limiar de percolação, confirmando a importância do IL na melhoria da dispersão de MWCNT na matriz polimérica. O IL auxiliou na formação de um caminho condutor e também pode ter atuado como ponte na transferência de elétrons entre os CNTs. A condutividade obtida para os sistemas funcionalizados com IL a base de fosfônio contendo 0.66 e 1 (%m) foi 10^{-1} S/m. Esses resultados confirmam o caráter condutor desses nanocompósitos e a melhora na dispersão fornecida pelo IL a base de fosfônio que não apresenta anel em sua estrutura. Pois até agora, os trabalhos relatados em literatura destacavam o uso de IL a base de imidazol para a dispersão de MWCNT.

5.6. Blindagem de interferência eletromagnética

A interferência eletromagnética pode ser descrita como uma onda magnética ou elétrica que pode alterar ou danificar alguns tipos de dispositivos (CASSIOLATO, 2017). Nos últimos anos os compósitos condutores têm sido estudados para aplicação como materiais absorvedores de ondas eletromagnéticas, devido à sua versatilidade, leveza, baixo custo e processabilidade (AL-SALEH; SUNDARARAJ, 2009). O uso desses materiais tem aumentado significativamente, podendo-se citar a sua aplicação em televisores, celulares, computadores, antena de rádio transmissão, entre outros (FAEZ *et al*, 2000).

Quando um material é atingido por uma onda eletromagnética podem ocorrer três fenômenos de interação entre a energia da onda e o material: a reflexão total ou parcial, a absorção ou transmissão (MARTINS, 2012). A absorção e reflexão são os principais mecanismos de atenuação eletromagnética do efeito de blindagem. Tal efeito pode ser descrito como uma espécie de proteção que impede a livre

passagem de ondas eletromagnéticas (DRAKAKIS *et al.*, 2017). E pode ser definida como a razão entre a energia eletromagnética incidente no material e a energia transmitida pelo material, em decibéis (dB).

Equação 2.

$$SE = 10 \log \frac{P_I}{P_T}$$

Como os fenômenos de absorção e reflexão atenuam a radiação eletromagnética, a soma das contribuições das radiações refletidas (R) e absorvidas (A) representa a quantidade de radiação que é atenuada pelo material (SOUTO *etal.*, 2017).

Equação 3.

$$SE = R + A$$

Os parâmetros de espalhamento (S) fornecem dados sobre as potências refletidas, transmitidas e absorvidas, que podem ser expressas através das equações abaixo:

Equação 4.

$$P_R = P_I (S_{11})^2$$

Equação 5.

$$P_T = P_I (S_{21})^2$$

Equação 6.

$$P_A = P_I - P_R - P_T$$

Onde os parâmetros S_{21} (S_{12}) and S_{11} (S_{22}) podem ser obtidos através do analisador de rede, em que, S_{11} é definido como a relação entre a energia refletida na porta 1 e o sinal incidente na porta 1; S_{21} é definido como a relação entre a energia transmitida pelo dispositivo sob teste presente na porta 2 e o sinal incidente na porta 1 (NATIONAL INSTRUMENTS, 2016).

Dentre os materiais de interesse para serem utilizados na blindagem de interferência eletromagnética, os MWCNT se destacam, pois essas partículas condutoras podem interagir com a onda eletromagnética e impedir a sua passagem. A tabela 3 apresenta a percentual de transmissão, reflexão e absorção dos nanocompósitos contendo (0.66 e 1 %m) de MWCNT, sem IL (p-MWCNT) e com IL (f-MWCNT).

Tabela 3. Efeito do IL no percentual absorvido, refletido e transmitido dos nanocompósitos em 10GHz.

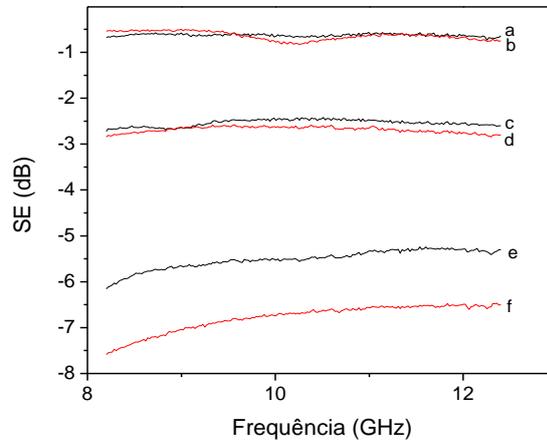
Amostras	R (%)	T (%)	A (%)
10 GHz			
p-MWCNT (%m)			
0.66	29	56	15
1.00	33	55	12
f-MWCNT (%m)			
0.66	40	28	32
1.00	47	21	32

Fonte: Elaborado pelo autor

De acordo com a tabela 3 a incorporação de IL aumentou o percentual de reflexão e absorção, isto estar relacionada a uma maior interação da onda eletromagnética com o material condutor. Esse comportamento também pode justificar a diminuição da porcentagem de energia transmitida.

A Figura 25 compara a eficiência de blindagem eletromagnética (EMI SE) dos nanocompósitos contendo (0.66 e 1 %m) de MWCNT, sem IL (p-MWCNT), com IL (f-MWCNT) e PS com IL puro (3.34 e 5%*m*). Sabe-se que a eficiência de blindagem está relacionada com a formação uma rede condutora dentro da matriz polimérica e a condutividade elétrica. A incorporação de 0.66 e 1 (%*m*) de p-MWCNT (curvas c e d) resultou em valores de -2.5 e -3.0 dB , respectivamente, de EMI SE. No entanto, os nanocompósitos com f-MWCNT apresentaram um aumento significativo dessa propriedade. A EMI SE foi -6dB e -7dB, para as amostras 0.66/3.34 e 1.00/5.00 (MWCNT/IL), curvas (e,f), respectivamente. Para esta propriedade quanto mais negativa o resultado, significa que o material impediu mais a passagem de onda eletromagnética (tabela 4).

Figura 25. Eficiência da blindagem dos nanocompósitos contendo (a) 3.34 % e (b) 5.00% IL 109; (c) 0.66% e (d) 1.00% p-MWCNT; (e) 0.66/3.34% e (f) 1.00/5.00 % MWCNT/IL 109 (f-MWCNT).



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Fig.25 o aumento da propriedade EMI SE para os nanocompósitos com f-MWCNT já era esperado uma vez que resultaram em maiores valores de condutividade. Esses resultados podem ser atribuídos a modificação não covalente de MWCNT com IL que resulta em melhores interações e na formação de um caminho condutor. Sendo assim a interação entre a radiação eletromagnética e as partículas condutoras é mais eficaz resultando na melhora da blindagem.

Tabela 4. Percentual de energia atenuada para os nanocompósitos p-MWCNT e f-MWCNT.

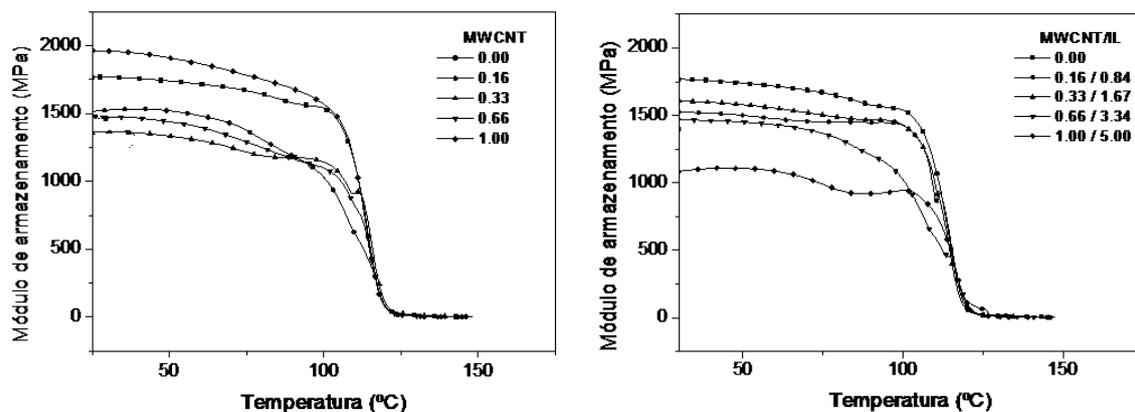
Amostras	SE (dB)	(%)energiaatenuada (R+A)
p-MWCNT		
(%m)		
0.66	-2.5	44
1.00	-3.0	45
f-MWCNT		
(%m)		
0.66	-6.0	72
1.00	-7.0	79

Fonte: Elaborado pelo autor

5.7. Análise termodinâmico mecânica (DMA)

A análise termo-dinâmico mecânica foi utilizada para caracterizar as propriedades viscoelásticas dos materiais e obter informações de E' , E'' e $\tan \delta$. A Figura 26 ilustra o efeito do p-MWCNT e f-MWCNT nas propriedades mecânicas. A presença de p-MWCNT resultou na diminuição do módulo de armazenamento (E') até 0.33 (%m) este resultado pode ser atribuído a formação de aglomerados de CNT. O aumento da incorporação de carga resultou em maiores valores de E' , indicando um bom reforço nestas composições (0.66 e 1.00 %m). Ao adicionar o f-MWCNT na matriz polimérica houve diminuição do módulo elástico em relação ao PS puro, neste caso a presença de IL pode ter resultado no distanciamento das moléculas diminuindo a resistência do material.

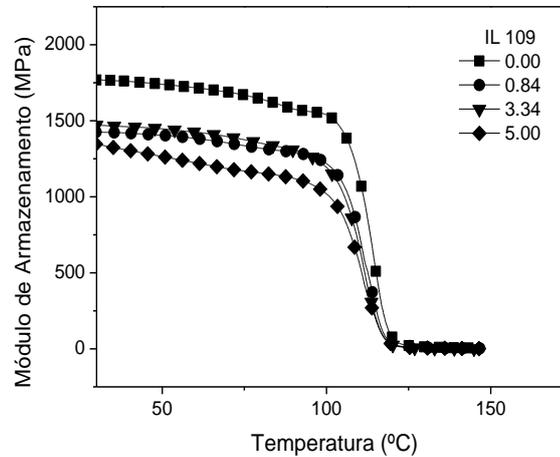
Figura 26. Variação do módulo de armazenamento em função da temperatura para os nanocompósitos com p-MWCNT e f-MWCNT.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Espejo *et al.*, 2014 também obtiveram valores de módulo menores com a modificação do CNT com IL comparados ao CNTs puro. Estes resultados também podem ser atribuídos a presença de IL na interface CNT/PS. A Figura 27 ilustra o comportamento do IL puro após incorporação na matriz de PS, nota-se que a presença de IL resultou em valores baixos de E' .

Figura 27. Variação do módulo de armazenamento em função da temperatura para os nanocompósitos com PS/IL 109.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A tabela 5 apresenta os valores obtidos de temperatura de transição vítrea (T_g). A partir do pico máximo da $\tan \delta$, que é a razão entre a componente viscosa e elástica do material, ou seja, E'' e E' , são extraídos os valores de T_g do material.

Tabela 5. Valores da temperatura de transição vítrea (T_g) dos nanocompósitos PS/p-MWCNT e PS/f-MWCNT.

MWCNT (%m)	T_g (°C)	
	p-MWCNT	f-MWCNT
	sem IL	com IL
0	121	121
0.16	123	122
0.33	122	120
0.66	123	123
1.00	121	121

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a tabela 5 não houve alterações significativas na T_g para os nanocompósitos com p-MWCNT e f-MWCNT. Espejo *et al.*, 2014 e Carrión *et al.*, 2010 também não obtiveram variações na T_g após a modificação de CNT com IL e posterior incorporação em matriz polimérica (Tabela 6).

Tabela 6. Valores da temperatura de transição vítrea (Tg) para nanocompósitos de CNT modificados com IL.

Material	Tg (°C) pico máx. tanδ
PS	113
PS/SWCNT	113
PS/SWCNTm	113
PS/MWCNT	113
PS/MWCNTm	103
PC	148
PC/CNT	147
PC/CNTm	145

Fonte: Adaptado de ESPEJO *et al.*, 2014 e CARRIÓN *et al.*, 2010.

6. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, nota-se o grande potencial de líquido iônico a base de alquil fosfônio em modificar a superfície do CNT por adsorção física e melhorar a dispersão do híbrido na matriz polimérica. A presença do IL aumentou significativamente as propriedades elétricas dos nanocompósitos, além disso, aumentou também a eficiência de blindagem eletromagnética. Através das propriedades reológicas foi possível constatar a melhora da dispersão com a presença de IL, que forneceu um aumento no comportamento elástico. A interação entre IL e CNT foi constatado através da espectroscopia raman e análise termogravimétrica. Pode-se afirmar que o método de modificação não covalente é eficaz para funcionalizar CNT e melhorar a dispersão e conseqüentemente as propriedades de seus nanocompósitos, que eram prejudicadas devido a tendência a formação de aglomerados dos CNTs.

7. SUGESTÕES

- Avaliar a influência de diferentes líquidos iônicos na funcionalização não covalente de CNT
- Estudar o efeito dos híbridos (CNT-IL) em blendas poliméricas imiscíveis
- Verificar a localização da carga nas blendas

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J; DA SILVA, A.L.N; ESCÓCIO, V.A; DA SILVA, A.H.M.F.T; SOUSA, A.M.F; NASCIMENTO, C.R; BERTOLINO, L.C. Rheological, mechanical and morphological behavior of polylactide/nano-sized calcium carbonate composites. **Polymer Bulletin**, [S.l.], v. 73, n. 12, p.3531-3545, abr. 2016. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1007/s00289-016-1656-9>>. Acesso em : 04 mai.2017

AL-SALEH, MOHAMMED H.; SUNDARARAJ, UTTANDARAMAN. Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites. **Carbon**, [S.l.],v. 47, n. 7, p.1738-1746, jun. 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.030>>.Acesso em 03 mar. 2017

BYRNE, M. T.; GUN'KO, Y. K. Recent Advances in Research on Carbon Nanotube-Polymer Composites. **Advanced Materials**, [S.l.], v. 22, n. 15, p.1672-1688, 18 abr. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200901545>>. Acesso em: 13 abr.2017

CARRIÓN F.J.;ESPEJO, C; SANES,J ;BERMÚDEZ, M.D .Single-walled carbon nanotubes modified by ionic liquid as antiwear additives of thermoplastics. **Composites Science And Technology**, [S.l.], v. 70, n. 15, p.2160-2167, dez. 2010. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.08.018>>. Acesso em :12 mar.2017.

CHEN, J; LIU, H; WEIMER, W.A..Noncovalent engineering of carbon nanotube surfaces by rigid, functional conjugated polymers. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.],v. 31, n. 124, p.9034-9035, ago. 2002. Disponível em:<<http://10.1021/ja026104m>> . Acesso em: 04 mar. 2017

CASSIOLATO, C. EMI – Interferência Eletromagnética- Gerente de Produtos - Smar Equipamentos Industriais Ltda
Disponível em:<http://centralmat.com.br/Dicas/Mais/EMI_Interferencia_Eletromagnetica.pdf>. Acesso em: 05 mai.2017

DAI, H. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. **Accounts of Chemical Research**, [S.l.], v. 12, n. 35, p.1035-1044, ago. 2002. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1021/ar0101640>>. Acesso em: 10 abr. 2017.

DAVANÇO, T.; PALMU, P. T.; GROSSO, C. Filmes compostos de gelatina, triacetina, ácido esteárico ou capríco: efeito do pH e da adição de surfactantes sobre a funcionalidade dos filmes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [S.l.], v. 27, n. 2, p.408-416, jun. 2007. Disponível em :<www.scielo.br/pdf/cta/v27n2/33.pdf> Acesso em: 20 jun.2016.

DRAKAKIS, E.; KYMAKIS, E.; TZAGKARAKIS, G. A study of the electromagnetic shielding mechanisms in the GHz frequency range of graphene based composite layers. **Applied Surface Science**, [S.l.], v. 398, p.15-18, mar. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.030>>. Acesso em: 05 ago. 2016

ESPEJO, C.; CARRIÓN-VILCHES, F.j.; BERMUDEZ, M.d..Viscoelastic properties and long-term stability of polystyrene-carbon nanotube nanocomposites. Effect of the nature of the carbon nanotubes and modification by ionic liquid. **Polymer Degradation And Stability**, [S.l.], v. 103, p.42-48, maio 2014. Disponível em :<<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.005>>. Acesso em: 10 jan.2017

FAEZ, R. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. **Polímeros**, [S.l.], v. 10, n. 3, p.130-137, set. 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s010414282000000300009>>. Acesso em: 10 jul. 2017.

FEITOSA, J. P.M.. **Funcionalização covalente e não covalente de nanotubos de carbono**. 2009. 73 f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009. Disponível em: <http://www.pgquim.ufc.br/wp-content/uploads/2011/11/Disserta%C3%A7%C3%A3o_Johnny_25Ago09.pdf> Acesso em: 16 jan. 2018.

FUJIGAYA, T; NAKASHIMA, N. Methodology for Homogeneous Dispersion of Single-walled Carbon Nanotubes by Physical Modification. **Polymer Journal**, S.l.], v. 40, n. 7, p.577-589, 14 maio 2008. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1295/polymj.pj2008039>>. Acesso em: 28 abr. 2017.

FUKUSHIMA, T; KOSAKA, A;ISHIMURA, Y; TAKIGAWA, T; YAMAMOTO, T. Molecular Ordering of Organic Molten Salts Triggered by Single-Walled Carbon Nanotubes. **Science**, [S.l.], v. 300, n. 5628, p.2072-2074, 27 jun. 2003. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1126/science.1082289>>.Acesso em: 28 abr. 2017.

GULDI, D. M.; TAIEB, H.; RAHMAN, G. M. A. Novel Photoactive Single-Walled Carbon Nanotube-Porphyrin Polymer Wraps: Efficient and Long-Lived Intracomplex Charge Separation. **Advanced Materials**, [S.l.], v.17, n.7, p.871-875, abr. 2005. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200400641>>. Acesso em: 03 mai. 2017.

GRAEFF, C. **Nanotecnologia, Ciência e Engenharia**. São Paulo: Cultura Acadêmica Editora, 2012. p. 12-47.

GARY D. S;LAGOUDAS, D.C. A Micromechanics Model for theElectrical Conductivity of Nanotube-Polymer Nanocomposites. **Journal of Composite Materials**,[S.l.], v. 43, p.917, 2009. Disponível em:<<http://jcm.sagepub.com/content/43/9/917.full.pdf>>. Acesso em: 02 abr 2017.

JACQUES, R. J.S. **Biorremediação de antraceno, fenantreno e pireno em um argissolo**. 2005. 188 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005. Disponível em; <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/5116/000510356.pdf?sequence=>>> Acesso em: 28 ago.2016.

JIANG, G; SONG, S; ZHAI, Y; CHI, F; YONG, Z. Improving the filler dispersion of polychloroprene/carboxylated multi-walled carbon nanotubes composites by non-covalent functionalization of carboxylated ionic liquid. **Composites Science And Technology**, [S.l.],v. 123, p.171-178, fev. 2016. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.12.017>>. Acesso em: 03 abr. 2017.

KIM, K; RHEE, K; LEE, K; BYUN, J.H; PARK, S.J. Rheological behaviors and mechanical properties of graphite nanoplate/carbon nanotube-filled epoxy nanocomposites. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [S.l.]v.16, n.4, p.572-576, jul. 2010. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2010.03.017>>. Acesso em: 16 mai.2017.

KAR, K. K.; PANDEY, J. K.; RANA, S. **Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, performance and Application Volume B: de Nanotubos de Carbono Based Polymer Composites**. New York, Springer, 2015. p. 360-603.

KHAN, M. U.; GOMES, V. G.; ALTARAWNEH, I.S. Synthesizing polystyrene/carbon nanotube composites by emulsion polymerization with non-covalent and covalent functionalization. **Carbon**, [S.l.],v. 48, n. 10, p.2925-2933, ago. 2010. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.029>>. Acesso em: 01 fev.2017

MA, H; CHEN, X; HSIAO, B.S; CHU, B. Improving toughness of ultra-high molecular weight polyethylene with ionic liquid modified carbon nanofiber. **Polymer**, [S.l.], v. 55, n. 1, p.160-165, jan. 2014.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.11.043>>. Acesso em: 10 dez. 2016

MA, P. C; SIDDQUI, N.A; MAROM, G.; KIM, J.K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.l.], v.41, n.10, p.1345-1367, out. 2010.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>>. Acesso em: 17 nov. 2016

MADNI, I.; HWANG, C.Y.; PARK, S.D.; CHOA, Y. H.; KIM, H.T. Mixed surfactant system for stable suspension of multiwalled carbon nanotubes. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.l.], v. 358, n. 1-3, p.101-107, abr. 2010. Disponível

em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.01.030>>. Acesso em: 15 out. 2016

MOORE, V. C.; STRANO, M. S.; HAROZ, E. H.; HAUGE, R. H.; SMALLEY, R.E. Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants.

Nano Letters, [S.l.], v. 3, n. 10, p.1379-1382, out. 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl034524j>>. Acesso em: 05 mai. 2016

MURAKAMI, T.; MATSUMOTO, K.; KISODA, K.; NAITO, R.; NISHIO, K.; ISSHIKI, T.; HARIMA, H. Studies on the growth of pure double-walled carbon nanotube and its phonon spectra. **Journal of Applied Physics**, [S.l.], v.103, n. 11, p.114305-114308, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2936882>>. Acesso em 03 abr. 2016.

NATIONAL INSTRUMENTS, **Fundamentos da análise de rede**. Fev, 2016.

Disponível em: <<http://www.ni.com/white-paper/11640/pt/>>. Acesso em: 14 jul. 2017

NEPAL, D.; GECKELER, K. PH-Sensitive Dispersion and Debundling of Single-Walled Carbon Nanotubes: Lysozyme as a Tool. **Small**, [S.l.], v. 2, n. 3, p.406-412, mar. 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/smll.200500351>>. Acesso em: 14 fev. 2016.

LOBO, A.O.; MARTIN, A.A. ANTUNES, E.F.; AIROLDI, T.; CORAT, E.J.

Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, São José dos Campos, v. 24, n. 2, p.98-103, out. 2005.

Disponível em: <http://www1.univap.br/amartin/download/arquivos_pdf/RBV.pdf>. Acesso em: 23 jun. 2016

PARK, M. J.; LEE, J.K.; LEE, B.S.; LEE, Y.W.; CHOI, I.S. Covalent Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes with Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effect of Anions on Solubility. **Chemistry Of Materials**, [S.l.], v. 18, n. 6, p.1546-1551, mar. 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cm0511421>>. Acesso em: 10 jun. 2016.

PARK, S. H.; JIN, S.H.; JUN,G.H.; JEON,S.; HONG,S.H. Enhanced electrical properties in carbon nanotube/poly (3-hexylthiophene) nanocomposites formed through non-covalent functionalization. **Nano Research**, [S.l] v.4, n.11, p.1129-1135, 28 jul. 2011. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1007/s12274-011-0161-6>>. Acesso em: 16 mai. 2017.

PEREIRA, E. C. L; SOARES, B. G.. Conducting epoxy networks modified with non-covalently functionalized multi-walled carbon nanotube with imidazolium-based ionic liquid. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.l],v. 133, n. 36, p.43976-43984, jun. 2016. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1002/app.43976>>. Acesso em: 03 abr. 2017.

PETRIE, K.; DOCOSLI, A.; VASIC, S.; KONTOPOULOU, M.; MORGAN, S. Non-covalent/non-specific functionalization of multi-walled carbon nanotubes with a hyperbranched polyethylene and characterization of their dispersion in a polyolefin matrix. **Carbon**, [S.l],v. 49, n. 10, p.3378-3382, ago. 2011. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.04.001>>.Acesso em: 06 jul. 2016.

RAHIMI, P. ; POUR, H. A.R.; GHOURCHIAN , H.; NOROUZI, P.; GANJALI, M.R. Ionic-liquid/NH₂-MWCNTs as a highly sensitive nanocomposite for catalase direct electrochemistry. **Biosensors And Bioelectronics**,[S.l], v.25, n.6, p.1301-1306, fev. 2010. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2009.10.020>>. Acesso em: 15 mai. 2017.

ROGERS, R. D.; SEDDON, K. R. Ionic Liquids – Solvents of the future? **Science**: [S.l],v.302, p. 792-793, abr 2003. Disponível em:<<http://www.sciencemag.org/content/302/5646/792>>. Acesso em: 03 abr. 2017.

SILVA, T. B. **Líquido iônico- alguns aspectos sobre as propriedades,preparação e aplicações**. 2004. 49 f. Monografia (Especialização) - Curso de Química, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2004. Disponível em :<<https://wp.ufpel.edu.br/wwwverde/files/2014/12/L%C3%ADquidos-l%C3%B4nicos.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2016.

SILVA, J. P.S.; SOARES, B.G. Phosphonium–based ionic liquid as dispersing agent for MWCNT in melt-mixing polystyrene blends: Rheology, electrical properties and EMI shielding effectiveness. **Materials Chemistry And Physics**, [S.l.], v. 189, p.162-168, mar. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.12.073>>.Acesso em : 10 jun. 2017.

SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, [S.l.], v. 30, n. 7, p.1695-1703, jan.2007. Disponível em:<http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol30No7_1695_36RV06330.pdf> Acesso em: 23 jun. 2016.

SOUTO, L. F. C.; COSSA, M.M.; SOARES, B.G.; SIQUEIRA, A. S. Estudo das propriedades reológicas, mecânicas e de blindagem eletromagnética de misturas elastoméricas envolvendo borracha nitrílica (NBR) e borracha nitrílica carboxilada (XNBR). **Polímeros**, [S.l.], v. 27, n. , p.14-19, 2017. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1973>>. Acesso em: 10 jul. 2017

TUNCKOL, M.; FANTINI, S.; MALBOSC, F.; DURAND, J.; SERP, P. Effect of the synthetic strategy on the non-covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes with polymerized ionic liquids. **Carbon**, v.57, p.209-216, jun. 2013. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.01.065>>. Acesso em : 20 nov.2016.

TUNCKOL, M; DURAND, J; SERP, P. Carbon nanomaterial–ionic liquid hybrids. **Carbon**, [S.l.],v. 50, n. 12, p.4303-4334, out. 2012. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.05.017>>. Acesso em 10 jul. 2017.

YANG, Y.; KIU,S.; HE, C.; HE,W.; YU, L.; XIE, X. Green chemical functionalization of multiwalled carbon nanotubes with poly(ϵ -caprolactone) in ionic liquids. **Applied Surface Science**, [S.l.], v. 257, n. 3, p.1010-1014, nov. 2010. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.009>>. Acesso em : 06 jul.2016.

ZARBIN, A. J. G.. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, [S.l.], v. 30, n. 6, p.1469-1479, dez. 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000600016>>. Acesso em : 20 jul. 2016.

ZHAO, L.; LI,Y.; CAO, X.; YOU, J.; DONG, W. Multifunctional role of an ionic liquid in melt-blended poly(methyl methacrylate)/ multi-walled carbon nanotube nanocomposites. **Nanotechnology**, [S.l.], v. 23, n. 25, p.255702-255707, 31 maio 2012. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/23/25/255702>>.Acesso em 15 mai. 2017.

APENDICE A- PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO TRABALHO

SILVA, J. P. S.; SOARES, B.G. Non covalent functionalization of carbon nanotubes and their use in thermoplastics matrix. In: ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS, 11., 2017, Gramado, SBPmat, 2017.

SILVA, J. P. S.; SOARES, B.G. Phosphonium–based ionic liquid as dispersing agent for MWCNT in melt-mixing polystyrene blends: Rheology, electrical properties and EMI shielding effectiveness. **Materials Chemistry And Physics**, v. 189, p.162-168, mar. 2017. Disponível em :<<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.12.073>>. Acesso em: 04 jul. 2017.