

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor,
o texto completo desta dissertação
será disponibilizado somente a partir
de 28/06/2025.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ÁREA DE FÍSICA APLICADA

Correlação da Concentração Limite de Nanotubos de Carbono
com as Propriedades Químicas e Físicas de Solventes por
Meio da Técnica de Centrifugação e Análise
Espectrofotométrica

Gabriel Francisco Teixeira de Oliveira

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

RIO CLARO

São Paulo

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

GABRIEL FRANCISCO TEIXEIRA DE OLIVEIRA

**CORRELAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO LIMITE DE
NANOTUBOS DE CARBONO COM AS PROPRIEDADES
QUÍMICAS E FÍSICAS DE SOLVENTES POR MEIO DA
TÉCNICA DE CENTRIFUGAÇÃO E ANÁLISE
ESPECTROFOTOMÉTRICA.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas do
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi

Rio Claro - SP

2023

O48c

Oliveira, Gabriel Francisco Teixeira de

Correlação da concentração limite de nanotubos de carbono com as propriedades químicas e físicas de solventes por meio da técnica de centrifugação e análise espectrofotométrica / Gabriel Francisco Teixeira de Oliveira. -- Rio Claro, 2023
122 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientadora: Giovani Fornereto Gozzi

1. Dispersão. 2. Nanotubos de Carbono. 3. Parâmetros de Solubilidade de Hansen. 4. Espectrofotometria. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

GABRIEL FRANCISCO TEIXEIRA DE OLIVEIRA

**CORRELAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO LIMITE DE
NANOTUBOS DE CARBONO COM AS PROPRIEDADES
QUÍMICAS E FÍSICAS DE SOLVENTES POR MEIO DA
TÉCNICA DE CENTRIFUGAÇÃO E ANÁLISE
ESPECTROFOTOMÉTRICA.**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Geociências e Ciências
Exatas do Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista “Júlio
de Mesquita Filho”, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Física Aplicada.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. GIOVANI FORNERETO GOZZI
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. ADELINA PINHEIRO SANTOS
CDTN / CNEN/Belo Horizonte (MG)

Prof. Dr. BRUNO BASSI MILLAN TORRES
IFSC / USP/São Carlos (SP)

Conceito: Aprovado.

Rio Claro (SP), 28 de junho de 2023.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, meus pais Elson e Solange, e meu irmão Otávio por todo o suporte.

Agradeço à minha namorada Gabriela Tófilo pela paciência e companheirismo.

Agradeço ao meu orientador Giovani Fornereto Gozzi pelos ensinamentos e paciência.

Agradeço aos colegas de laboratório Kubo, Danilo, Breno e Felipe.

Agradeço aos técnicos André, Leandro e Geraldo.

Agradeço a todos os servidores do Departamento de Física, IGCE e Unesp Rio Claro.

Agradeço ao Laboratório de Síntese de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG por ceder amostras de MWCNT.

Agradeço à empresa TICON por viabilizar este estudo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - MAI/DAI 2020 - Chamada CNPq Nº 12/2020 - Programa de Mestrado e Doutorado Acadêmico para Inovação - MAI/DAI - Processo 131170/2021-0

RESUMO

Neste estudo, abordamos a dificuldade atual de obter altas concentrações de nanopartículas de carbono em meio líquido. O objetivo principal foi desenvolver uma metodologia para avaliar e prever a concentração limite de um nanomaterial em meio líquido. Utilizamos o nanomaterial MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotube) fornecido pelo Laboratório de Síntese de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG. As concentrações limites foram obtidas através da centrifugação de dispersões hiperconcentradas de MWCNT em 26 solventes. A análise de concentração das amostras foi realizada utilizando um espectrofotômetro OceanOptics USB2000+. Durante o estudo, foram feitas adaptações e discutidos os aspectos de sensibilidade, resolução, exatidão e precisão do equipamento. Os resultados demonstraram a confiabilidade e precisão do aparato experimental utilizado, produzindo resultados reproduzíveis. Em relação aos resultados, foram estabelecidas correlações entre os Parâmetros de Solubilidade de Hansen (PSH) e a dispersão dos nanomateriais, porém observou-se que os PSH não são suficientes para explicar completamente esse fenômeno. Outros parâmetros, como viscosidade, densidade e tensão superficial dos solventes, também foram explorados, mas não foi possível estabelecer uma correlação clara entre esses parâmetros e a capacidade dos solventes em dispersar os MWCNT. No geral, este estudo contribui para avançar na compreensão e predição da concentração limite de nanomateriais em meio líquido, destacando a importância de considerar não apenas os PSH, mas também outros parâmetros intrínsecos dos solventes na dispersão eficaz dos nanomateriais.

Palavras chaves: Dispersão; Espectrofotometria; Nanotubo de carbono.

ABSTRACT

In this study, we address the current difficulty of achieving high concentrations of carbon nanoparticles in liquid media. The main objective was to develop a methodology to evaluate and predict the limiting concentration of a nanomaterial in liquid media. We used the MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotube) provided by the Nanomaterial Synthesis Laboratory at the Department of Physics, UFMG. The limiting concentrations were obtained by centrifuging hyperconcentrated dispersions of MWCNT in 26 solvents. The concentration analysis of the samples was performed using an OceanOptics USB2000+ spectrophotometer. During the study, adaptations were made and the sensitivity, resolution, accuracy, and precision aspects of the equipment were discussed. The results demonstrated the reliability and precision of the experimental setup, providing reproducible results. Regarding the results, correlations were established between the Hansen Solubility Parameters (HSP) and the dispersion of nanomaterials, but it was observed that the HSP alone are not sufficient to fully explain this phenomenon. Other parameters, such as viscosity, density, and surface tension of the solvents, were also explored, but it was not possible to establish a clear correlation between these parameters and the dispersibility of MWCNT in the solvents. Overall, this study contributes to advancing the understanding and prediction of the limiting concentration of nanomaterials in liquid media, highlighting the importance of considering not only the HSP but also other intrinsic parameters of the solvents for effective dispersion of nanomaterials.

Keywords: Dispersion; Spectrophotometry; Carbon nanotube.

Figura 1 - Micrografias dos primeiros nanotubos de carbono de paredes múltiplas observados por Iijima em 1991, utilizando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução: tubos com (a) 5, (b) 2 e (c) 7 paredes.	19
Figura 2 - Representação esquemática de uma camada de grafeno que, ao ser enrolada, origina um NTCPS.	20
Figura 3 – Desenho esquemático exibindo as geometrias possíveis para os NTCs: armchair, zig-zag e quiral, respectivamente.	20
Figura 4 - Desenho esquemático mostrando os vetores a_1 e a_2 da estrutura hexagonal da rede do grafeno e o vetor quiral $Ch = na_1 + ma_2$ que define a direção de enrolamento da folha de grafeno para formar um nanotubo de parede simples (n, m)	21
Figura 5 - Desenho mostrando os diferentes tipos de funcionalização que podem ser feitas nos nanotubos de carbono: (A) funcionalização covalente nos pontos de defeitos estruturais; (B) funcionalização covalente da parede lateral; (C) funcionalização não covalente exohédrica com surfactantes; (D) funcionalização não covalente exohédrica com polímeros; (E) funcionalização não covalente endohédrica com fulerenos.	23
Figura 6 - Sistema de solubilidade de Hansen no espaço modificado $2\delta D^2 \times \delta P^2 \times \delta H^2$	27
Figura 7 – Representação ternária dos parâmetros de solubilidade de Hansen.....	29
Figura 8 – Ilustração exemplificando perdas de luz devido à reflexão e espalhamento em uma cubeta de vidro com uma solução. As setas nas fronteiras entre ar-vidro, vidro-solução, solução-vidro e vidro-ar indicam onde as perdas por reflexão ocorrem. Setas ao centro indicam o espalhamento da luz na solução.	32
Figura 9 – Ilustração de um rotor de ângulo variável de uma centrífuga.	34
Figura 10 – Ilustração das forças atuantes em uma amostra durante a centrifugação.	35
Figura 11 – Esquema ilustrando as etapas de sedimentação em um tubo Falcon sob a ação de um campo centrífugo.	36
Figura 12 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do MWCNT lote HP2627: A) Imagem de MEV do MWCNT com ampliação de 5000x; B) Imagem de MEV do MWCNT com ampliação de 100000x; C) Imagem de MEV do MWCNT com ampliação de 6508x; D) Imagem de MEV do MWCNT com ampliação de 40000x. .	40

Figura 13 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do MWCNT lote HP262: A) Imagem de menor zoom, mostrando o comprimento relativamente longo dos NTCs; B) é possível visualizar que os NTCs apresentam extremidades abertas; C) Imagem aproximada à extremidade de um NTC, evidenciando sua extremidade exposta; C) imagem de NTC único, onde já é possível diferenciar algumas camadas internas do tubo; E) e F) imagens que mostram as camadas dos NTCs.....	41
Figura 14 - Esquematização do sistema de análise espectrofotométrica	42
Figura 15 - Fotografia do aparato experimental montado: a) Fotografia do aparato completo montado em uma bancada de mármore. No canto superior direito, é possível visualizar o espectrofotômetro Ocean Optics USB2000+, conectado à câmara escura no canto inferior esquerdo através de uma fibra óptica de cor azul. No centro, temos o computador conectado ao espectrofotômetro para coleta de dados; b) Ilustração do suporte de cubetas durante a sua montagem; c) Fotografia dos componentes internos da câmara escura, com o LED e a fibra óptica conectados ao suporte de cubetas; e d) Imagem externa da câmara escura.	43
Figura 16 - Fluxograma dos processos experimentais	45
Figura 17 - Espectro de extinção do MWCNT medido no espectrômetro Cary 50 UV-Vis-NIR, mostrando ausência de picos específicos. Varredura realizada no intervalo de 1100 nm a 300 nm.	49
Figura 18 – Exemplo de gráfico do espectro de extinção utilizando LED comercial.	50
Figura 19 - Espectro do LED comercial coletado pelo aparato experimental montado	50
Figura 20 - Espectros claros e escuros coletados durante as centrifugações.	51
Figura 21 - Intervalo de comp. de onda de análise do quarto superior	52
Figura 22 - Espectro de extinção do ensaio de avaliação da estabilidade do sistema	54
Figura 23 - Espectros de extinção na região do quarto superior do solvente puro e das dispersões preparadas em DMF e centrifugadas em diferentes tempos.	55
Figura 24 - Ajuste gaussiano da frequência de incidência dos desvios padrões coletados nos ensaios de centrifugação.....	56

Figura 25 - Ajustes dos valores de extinção de amostras de concentrações conhecidas. Resultados obtidos pelo equipamento desenvolvido e o espectrofotômetro Cary 50 UV-Vis.	58
Figura 26 – Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em acetato de butila.	61
Figura 27 – Fotografia das cubetas usadas no ensaio de centrifugação da dispersão de NTC em NMP III. É possível visualizar a presença de grandes aglomerados nos primeiros intervalos de tempo. - Cubetas de 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 e 2000s da esquerda para a direita.	62
Figura 28 - Teste de reprodutividade dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em N-metilpirrolidona.	66
Figura 29 - Compilação das curvas de decaimento das centrifugações das dispersões de NTC em NMP. As curvas de cores preta, vermelha e azul são do primeiro ensaio e as curvas de cores verde, magenta e ciano do ensaio de reprodutividade.	68
Figura 30 - Representação gráfica dos PSH por ternária e concentrações limites de MWCNT por densidade colorimétrica.	70
Figura 31 – Polinômio de ajuste da influência da força de dispersão sobre o sistema.	72
Figura 32 - Polinômio de ajuste da influência da força de polaridade sobre o sistema.	72
Figura 33 - Polinômio de ajuste da influência da força de hidrogênio sobre o sistema.	73
Figura 34 - Polinômio de ajuste da influência da viscosidade sobre o sistema.	73
Figura 35 - Polinômio de ajuste da influência da densidade sobre o sistema.	74
Figura 36 - Polinômio de ajuste da influência da tensão superficial sobre o sistema.	74
Figura 37 – Mapa de concentração limite em função da força de dispersão, tensão superficial e viscosidade.	75
Figura 38 - Mapa de concentração limite em função da força de dispersão, tensão superficial e viscosidade em escala aumentada. Os pontos se referem respectivamente aos solventes: acetonitrila (1), DMF (2), diclorobenzeno (3), NMP (4) e DMSO (5).	76

Figura 39 - Representação dos solventes em espaço 3D. Os pontos representam respectivamente acetonitrila (1), DMF (2), diclorobenzeno (3), NMP (4) e DMSO (5).	77
Figura 40 - Representação dos solventes em espaço 3D. As setas verdes mostram a representação dos vetores calculados entre os solventes.	78
Figura 41 - Representação dos solventes em espaço 3D. A seta preta mostra a representação do vetor médio calculado.	79
Figura 42 – Gráfico dos solventes selecionados em função do Parâmetro de dispersão de NTC (PDN) e as concentrações limites. Os pontos se referem respectivamente aos solventes: acetonitrila (1), DMF (2), diclorobenzeno (3), NMP (4) e DMSO (5).	80
Figura 43 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC na mistura DMSO e acetonitrila (DMSO+A) na proporção volumétrica de 81,5% e 18,5% respectivamente.....	81
Figura 44 – Fotografia do substrato com camada de ouro com deposição por gotejamento de NWCNT disperso em isopropanol. Riscos em preto no substrato indicam as áreas analisadas.	83
Figura 45 – Fotografia do substrato com camada de ouro com deposição por gotejamento de NWCNT disperso em etanol. Riscos em preto no substrato indicam as áreas analisadas.	84
Figura 46 – Fotografia do substrato com camada de ouro com deposição por gotejamento de NWCNT disperso em NMP.	84
Figura 47 - Imagens de MEV do MWCNT em seu estado inicial: A) aproximação de 7500 vezes; B) aproximação em 12000 vezes; C) aproximação em 22000 vezes; D) aproximação em 22000 vezes	85
Figura 48 - Imagens de MEV de MWCNT disperso em isopropanol. Nota-se que a deposição por gotejamento no substrato formou uma densa camada de NTC.	86
Figura 49 - Imagens de MEV do MWCNT após dispersão ultrassônico em etanol: A) aproximação de 700 vezes; B) aproximação de 7500 vezes; C) aproximação de 7500 vezes. A imagem sugere a presença de MWCNTs de menores comprimentos; D) aproximação de 7500 vezes. A imagem reforça a sugestão da presença de MWCNTs de menores tamanhos.	87

Figura 50 - Imagens de MEV de dispersão de MWCNT em NMP: A) Aumento de 7500 vezes; B) Aumento de 12000 vezes; C) Aumento de 22000 vezes. 88

Tabela 1 - Solventes utilizados	38
Tabela 2 - Valores médios das curvas de extinção do ensaio de avaliação da estabilidade do sistema.....	54
Tabela 3 - Comparação entre os valores de extinção óptica obtidos pelo aparato experimental proposto nesse estudo e pelo espectrofotômetro Cary 50 UV-Vis e cálculo da variação e do percentual de variação.....	58
Tabela 4 - Parâmetros de ajuste dos valores de extinção obtidos pelo equipamento desenvolvido e o espectrofotômetro Cary 50 UV-Vis.	59
Tabela 5 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em acetato de butila.	62
Tabela 6 - Compilação das médias das incertezas e desvio padrão das concentrações limites.....	64
Tabela 7 - Extinções e concentrações limites para as dispersões preparadas nos solventes analisados.....	65
Tabela 8 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em N-metilpirrolidona – Teste de reprodutividade.	67
Tabela 9 - Matriz de vetores entre os pontos do espaço tridimensional. Vetores em cores verdes foram calculados, vetores de cor azul são iguais a zero e vetores em vermelho são iguais aos respectivos verdes, porém de direção contrária (exemplo: $V_{1,2} = -V_{2,1}$). Os vetores V_1, V_2, V_3, V_4, V_5 representam acetonitrila, DMF, diclorobenzeno, NMP e DMSO respectivamente	78
Tabela 10 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC na mistura DMSO e acetonitrila (DMSO+A) na proporção volumétrica de 81,5% e 18,5% respectivamente.....	82

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Nanotubos de carbono	18
2.2 Parâmetros de solubilidade de Hansen	24
2.3 Espectrofotometria	29
2.3.1 Extinção e lei de Bouguer-Beer-Lambert.....	30
2.4 Misturas	32
2.5 Sedimentação e centrifugação	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 Dispersão	45
3.2 Centrifugação.....	46
3.3 Espectrofotometria	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1 Caracterização do aparato	48
4.1.1 Determinação da região espectral de análise.....	48
4.1.2 Avaliação da estabilidade do sistema.....	53
4.1.3 Resolução	55
4.1.4 Exatidão e calibração do sistema.....	57
4.2 Concentração limite e incertezas	60
4.2.1 Curva de decaimento	60
4.2.2 Análise da precisão da concentração limite.....	63
4.2.3 Resultados finais de concentração limite.....	64
4.2.4 Reprodutividade de resultados	66
4.3 Estudo da concentração limite em função dos parâmetros de solubilidade	69
4.3.1 Mapeamento em função dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen.....	69

4.3.2 Análise empírica dos dados experimentais	70
4.3.3 Misturas de solventes e verificação da relação de Barton para o Parâmetro de Dispersão de NTC (PDN).....	81
4.4 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	82
4.4.1 Preparação das amostras	83
4.4.2 Imagens de MEV.....	85
5 CONCLUSÃO	89
6 REFERÊNCIAS	91
APÊNDICE A – Centrifugações	95
APÊNDICE B – Código de análise em hiperespaço.....	121

1 INTRODUÇÃO

A eletrônica impressa é uma importante área de estudos da eletrônica moderna que permite a fabricação de dispositivos eletrônicos em superfícies flexíveis e com baixo custo, além de proporcionar novas funcionalidades em aplicações tradicionais¹. Essa tecnologia é baseada na utilização de tintas condutoras, semicondutoras e isolantes para criar circuitos eletrônicos por meio de técnicas de impressão, como serigrafia, impressão “ink jet” e litografia². Com a eletrônica impressa, é possível criar dispositivos como sensores, displays, baterias, painéis solares, etiquetas inteligentes, entre outros, com menor consumo de energia e menor impacto ambiental. Além disso, a eletrônica impressa tem potencial para revolucionar indústrias como a de embalagens, têxtil, automotiva e da área da saúde, permitindo a criação de produtos inovadores e personalizados³.

Entre os materiais atualmente utilizados na eletrônica impressa estão as tintas compostas por partículas metálicas (como prata, cobre ou ouro) dispersas em um veículo (ou solvente) que permite sua aplicação por meio de impressão⁴. Além das tintas condutoras, outros materiais utilizados na eletrônica impressa incluem tintas isolantes, substratos flexíveis (como filmes plásticos), materiais semicondutores (como óxido de zinco ou silício amorfo), materiais ferroelétricos e piezoelétricos (como PVDF) e materiais dielétricos⁵.

Neste contexto, o controle das propriedades eletrônicas de um material através de tensão externa é fundamental para o desenvolvimento da eletrônica moderna. Por isso, os materiais condutores de carbono surgem como candidatos promissores para a eletrônica, que podem substituir os materiais metálicos, além de contribuir para avanços na tecnologia atual e ampliar o leque de aplicações.

Embora os nanomateriais à base de carbono sejam promissores para o desenvolvimento de formulações condutoras, a dispersão eficiente de nanotubos de carbono continua sendo um desafio complexo e sujeito a várias variáveis, incluindo a estrutura dos nanotubos, o tipo de solvente e as condições experimentais específicas⁶. Pesquisas adicionais são necessárias para avançar nesse campo e buscar uma maior compreensão dos mecanismos envolvidos.

A dispersão de nanomateriais em meio líquido é uma etapa crucial para a obtenção de nanocompósitos com propriedades aprimoradas. A aglomeração das partículas pode comprometer as características desejadas do material, tornando essencial a avaliação da dispersão das nanopartículas. Com isso, diversos métodos de avaliação têm sido propostos, com o objetivo de determinar o grau de dispersão dos nanomateriais em meio líquido⁶. Os métodos utilizados incluem técnicas de caracterização físico-químicas, como a espalhamento de luz dinâmico (DLS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura (SEM), entre outras⁷⁻⁹. Cada método apresenta vantagens e limitações, sendo importante a escolha do método adequado para a avaliação da dispersão de acordo com as características do material e do meio líquido em questão.

Também são relatados na literatura esforços no sentido de utilizar os Parâmetros de Solubilidade de Hansen (PSH) como referência para prever a capacidade de um determinado solvente em dispersar nanotubos de carbono (NTC)^{7,10-12}. Vários estudos publicados nessa área buscam calcular os parâmetros de solubilidade dos NTC. No entanto, é importante ressaltar que essas metodologias apresentam resultados conflituosos e, de forma geral, não levam em consideração outros parâmetros intrínsecos dos solventes, como viscosidade, tensão superficial e densidade, que também podem desempenhar um papel significativo na dispersão dos NTC.

Visando contribuir para solucionar essa dificuldade metodológica, este estudo tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para avaliar e prever a concentração limite de um nanomaterial em meio líquido.

O processo consiste em centrifugar uma solução hiperconcentrada do nanomaterial, coletando e avaliando a concentração em intervalos progressivos de tempo. À medida que as nanopartículas se decantam, a concentração das amostras coletadas diminui em um ritmo decrescente que pode ser ajustada por uma equação. Extrapolando a curva para tempos muito longos, é possível chegar à uma concentração limite.

A escolha do meio líquido que será avaliado é fundamental para a predição da dispersão do nanomaterial em outros meios. Neste caso, fundamentamos a escolha de solventes em função dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen (PSH). O

propósito é relacionar as concentrações limites e os parâmetros para estimar a dispersão máxima em determinados solventes e/ou combinações.

Essa concentração limite representa a quantidade máxima de nanomaterial que pode ser dispersa no solvente diminuindo consideravelmente a formação de aglomerados de partículas. A predição da concentração limite é importante para a produção de nanocompósitos estabilizados, ou seja, que apresentem uma alta dispersão em soluções ou matrizes poliméricas. Além disso, o conhecimento da concentração limite é essencial para a caracterização e o controle da qualidade de compósitos, uma vez que a aglomeração das partículas pode afetar suas propriedades elétricas, mecânicas e químicas^{5,6,8}.

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos ao longo deste estudo, é possível concluir que o aparato montado se mostra confiável e apresenta boa precisão para a realização das medições de interesse. A exatidão e estabilidade dos dados indicam que o aparato possui um desempenho consistente e confiável, fornecendo resultados precisos e reprodutíveis.

Os valores de precisão e resolução indicam que o equipamento possui uma sensibilidade próxima a 0,001 de extinção e é capaz de detectar variações nessa mesma ordem de grandeza. Os ensaios de exatidão revelaram que o equipamento foi capaz de detectar concentrações de MWCNT dispersos em solvente na ordem de 0,25 $\mu\text{g/mL}$.

Através da análise das incertezas e ensaios de reprodutibilidade, pode-se constatar que a metodologia utilizada foi capaz de fornecer resultados confiáveis, reprodutíveis e com um baixo grau de incerteza.

Apesar dos esforços para estabelecer uma relação entre os PSH dos solventes e os valores das concentrações limites estabelecidas, não foi possível estabelecer uma relação confiável para prever a capacidade de dispersão de nanotubos de carbono em solventes puros ou misturas. Além dos PSH, também foram analisadas características intrínsecas dos solventes, como viscosidade, tensão superficial e densidade. No entanto, assim como os PSH, não foi possível identificar um ou mais parâmetros que permitam estabelecer uma relação confiável para prever o comportamento de dispersão de nanotubos de carbono nos solventes.

As análises de MEV mostraram que o tratamento ultrassônico utilizado para dispersar os MWCNT nos solventes pode favorecer a quebra dos nanotubos. As imagens das dispersões em etanol evidenciam esse efeito de forma mais clara. Além disso, as imagens de MEV sugerem que alguns solventes podem promover a degradação dos MWCNT, principalmente o solvente NMP, que apresentou manchas escuras no substrato, indicando a presença de material depositado. No entanto, as estruturas típicas dos nanotubos de carbono não foram visualizadas.

Esses fatos geram complicações significativas quando se busca preservar as propriedades provenientes da estrutura dos NTC, como suas propriedades elétricas,

químicas e físicas, as quais são afetadas negativamente. Isso pode resultar em uma diminuição na condutividade, estabilidade química e outras características desejáveis. Essas complicações apresentam desafios na obtenção de dispersões estáveis e com características específicas, o que é essencial para garantir um desempenho adequado em aplicações como tintas condutoras.

6 REFERÊNCIAS

1. Abhinav K, V., Rao R, V. K., Karthik, P. S. & Singh, S. P. Copper conductive inks: synthesis and utilization in flexible electronics. *RSC Adv.* **5**, 63985–64030 (2015).
2. Teng, K. & Vest, R. Liquid Ink Jet Printing with MOD Inks for Hybrid Microcircuits. *IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manufact. Technol.* **10**, 545–549 (1987).
3. Zavanelli, N. & Yeo, W.-H. Advances in Screen Printing of Conductive Nanomaterials for Stretchable Electronics. *ACS Omega* **6**, 9344–9351 (2021).
4. Zhang, J. *et al.* Silver Nanoparticles for Conductive Inks: From Synthesis and Ink Formulation to Their Use in Printing Technologies. *Metals* **12**, 234 (2022).
5. Zhang, Y. *et al.* Ink formulation, scalable applications and challenging perspectives of screen printing for emerging printed microelectronics. *Journal of Energy Chemistry* **63**, 498–513 (2021).
6. Hilding, J., Grulke, E. A., George Zhang, Z. & Lockwood, F. Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids. *Journal of Dispersion Science and Technology* **24**, 1–41 (2003).
7. Detriche, S., Nagy, J. B., Mekhalif, Z. & Delhalle, J. Surface State of Carbon Nanotubes and Hansen Solubility Parameters. *J. Nanosci. Nanotech.* **9**, 6015–6025 (2009).
8. Singh, B. P., Nayak, S., Samal, S., Bhattacharjee, S. & Besra, L. Characterization and Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs) in Aqueous Suspensions: Surface Chemistry Aspects. *Journal of Dispersion Science and Technology* **33**, 1021–1029 (2012).
9. Qin, J., Wang, X., Jiang, Q. & Cao, M. Optimizing Dispersion, Exfoliation, Synthesis, and Device Fabrication of Inorganic Nanomaterials Using Hansen Solubility Parameters. *ChemPhysChem* **20**, 1069–1097 (2019).
10. Ata, S., Yamada, T. & Hata, K. Relationship Between Primary Structure and Hansen Solubility Parameter of Carbon Nanotubes. *J. nanosci nanotechnol* **17**, 3310–3315 (2017).
11. Cheng, Q., Debnath, S., Gregan, E. & Byrne, H. J. Effect of Solvent Solubility Parameters on the Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **112**, 20154–20158 (2008).
12. Ma, J. & Zhou, L. A new procedure for calculating Hansen solubility parameters of carbon nanotube/polymer composites. *Polym. Bull.* **68**, 1053–1063 (2012).

13. Wirth, C. T., Hofmann, S. & Robertson, J. Surface properties of vertically aligned carbon nanotube arrays. *Diamond and Related Materials* **17**, 1518–1524 (2008).
14. Hansen, C. M. *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. (CRC Press, 2007).
15. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
16. Baddour, C. E. & Briens, C. Carbon Nanotube Synthesis: A Review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **3**, (2005).
17. *Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties, and applications*. (Springer, 2008).
18. Helder Gomes, Luisa M. Pastrana-Martínez, Sergio Morales-Torres, & Adrián M.T. Silva. Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens na família do carbono! *BSPQuímica* **21** (2013) doi:10.52590/M3.P659.A30001830.
19. Gupta, N., Gupta, S. M. & Sharma, S. K. Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications. *Carbon Lett.* **29**, 419–447 (2019).
20. Scarselli, M., Castrucci, P. & De Crescenzi, M. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 313202 (2012).
21. Ribeiro, H. Purificação e caracterização de nanotubos de carbono produzidos pelo método de descarga em arco elétrico.
22. Hirsch, A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1853 (2002).
23. Hirsch, A. & Vostrowsky, O. Functionalization of Carbon Nanotubes. in *Functional Molecular Nanostructures* (ed. Schlüter, A. D.) vol. 245 193–237 (Springer Berlin Heidelberg, 2005).
24. Souza Filho, A. G. de & Fagan, S. B. Funcionalização de nanotubos de Carbono. *Quím. Nova* **30**, 1695–1703 (2007).
25. Ambrosetti, A., Ferri, N., DiStasio, R. A. & Tkatchenko, A. Wavelike charge density fluctuations and van der Waals interactions at the nanoscale. *Science* **351**, 1171–1176 (2016).
26. Segarceanu, O. & Leca, M. Improved method to calculate Hansen solubility parameters of a polymer. *Progress in Organic Coatings* **31**, 307–310 (1997).
27. Abbott, S. & Hansen, C. M. Hansen Solubility Parameters in Practice.
28. Solubility Parameters: Theory and Application.

29. Needles, H. L. Division of Textiles and Clothing, University of California, Davis, California 95616, U.S.A.
30. Barton, A. F. M. Solubility parameters.
31. Hansen, C. M. 50 Years with solubility parameters—past and future. *Progress in Organic Coatings* **51**, 77–84 (2004).
32. Barton, A. F. M. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. (Routledge, 2017). doi:10.1201/9781315140575.
33. Stefanis, E. & Panayiotou, C. Prediction of Hansen Solubility Parameters with a New Group-Contribution Method. *Int J Thermophys* **29**, 568–585 (2008).
34. Sigwarth, M., Elrod, J., Balasubramaniam, K. S. & Fletcher, S. Introdução aos Métodos Espectroquímicos.
35. Morris, R. Spectrophotometry. *CP Essential Lab Tech* **11**, (2015).
36. Sánchez Rojas, F. & Bosch Ojeda, C. Recent development in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2004–2008. *Analytica Chimica Acta* **635**, 22–44 (2009).
37. Lotfy, H. M. & Saleh, S. S. RECENT DEVELOPMENT IN ULTRAVIOLET SPECTROPHOTOMETRY THROUGH THE LAST DECADE (2006–2016): A REVIEW. *Int J Pharm Pharm Sci* **8**, 40 (2016).
38. Valeur, B. Molecular Fluorescence Principles and Applications. *Molecular Fluorescence* 399 (2001).
39. Skoog, D. A., West, Holler & Crouch. FUNDAMENTOS DE QUÍMICA ANALÍTICA. 1026.
40. Front Matter. in *Emulsions, Foams, and Suspensions I–XV* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006). doi:10.1002/3527606750.fmatter.
41. Vilela, A., Cosme, F. & Pinto, T. Emulsions, Foams, and Suspensions: The Microscience of the Beverage Industry. *Beverages* **4**, 25 (2018).
42. Fink, J. K. Dispersions, Emulsions, and Foams. in *Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids* 663–694 (Elsevier, 2012). doi:10.1016/B978-0-12-383844-5.00021-0.
43. *Solid-liquid separation*. (Butterworth-Heinemann, 2000).
44. Schaflinger, U. Centrifugal separation of a mixture. *Fluid Dyn. Res.* **6**, 213–249 (1990).
45. Centrífugas_ princípios básicos da técnica de centrifugação.html.

46. Chen, M., Cölfen, H. & Polarz, S. Centrifugal Field-Induced Colloidal Assembly: From Chaos to Order. *ACS Nano* **9**, 6944–6950 (2015).
47. Majekodunmi, S. O. A Review on Centrifugation in the Pharmaceutical Industry. *American Journal of Biomedical Engineering* (2015).
48. Preston, D. W. & Dietz, E. R. *The art of experimental physics*. (Wiley, 1991).
49. GT_TCC.pdf.
50. Huang, Y. Y. & Terentjev, E. M. Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties. *Polymers* **4**, 275–295 (2012).
51. Sabri, F. N. A. M., Zakaria, M. R. & Akil, H. M. Dispersion and stability of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) in different solvents. in 020043 (2020). doi:10.1063/5.0024711.
52. Ramos, S. C. *et al.* Influence of polar groups on the wetting properties of vertically aligned multiwalled carbon nanotube surfaces. *Theor Chem Acc* **130**, 1061–1069 (2011).
53. Ramos, S. C. Controle da molhabilidade de nanotubos de carbono verticalmente alinhados.