

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}.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

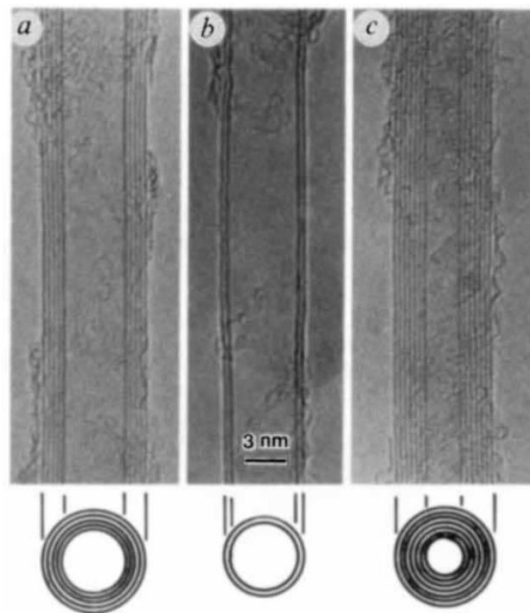
Optamos por utilizar nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) como nanopartículas para avaliação do método proposto por ser uma boa opção pelo baixo custo de síntese. Entretanto esse material apresenta características químicas e físicas que podem dificultar a abordagem, como a facilidade com que se aglomeram em suspensões devido às forças de van der Waals entre as camadas cilíndricas^{6,13}.

Contudo, os Parâmetros de Solubilidade de Hansen podem fornecer alternativas para contornar as características adversas dos MWCNT, principalmente pela possibilidade de desenvolver meios com PSH que forem adequados a partir da mistura de dois ou mais meios¹⁴.

2.1 Nanotubos de carbono

Em 1991, Sumio Iijima publicava o primeiro artigo reportando a descoberta de uma nova forma alotrópica de carbono. A edição da Revista Nature apresentava uma peculiar morfologia de arranjo tubular de moléculas de carbono com dimensões nanométricas como mostra a figura 1¹⁵. Desde então, suas características e propriedades vêm sendo investigadas.

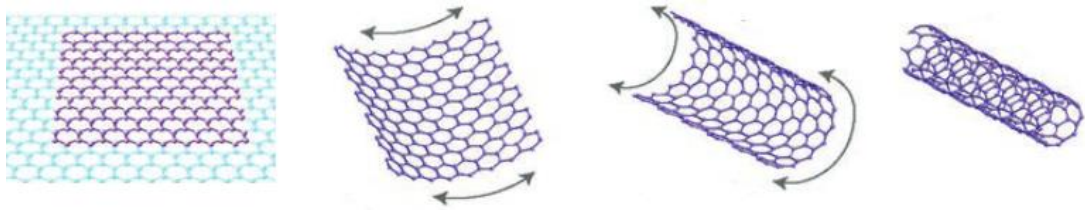
Figura 1 - Micrografias dos primeiros nanotubos de carbono de paredes múltiplas observados por Iijima em 1991, utilizando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução: tubos com (a) 5, (b) 2 e (c) 7 paredes.



Fonte: [15]

Atualmente, podemos considerá-los um dos materiais mais estudado na última década. Compostos exclusivamente por carbono, possuem uma estrutura básica formada por uma ou por múltiplas folhas de grafeno, enroladas de forma concêntrica e cilíndrica, sendo que a maneira mais simples de representar os nanotubos de carbono (NTC) é considerar uma camada única de grafeno e enrolá-la até formar um cilindro¹⁶. Em geral, a estrutura dos NTCs possui dimensões em que o diâmetro está na faixa de alguns nanômetros, podendo até atingir medidas inferiores a um nanômetro, e comprimentos da ordem de alguns micrômetros¹⁷. Suas principais formas estruturais são os nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) (SWCNT- em inglês *single-walled carbon nanotube*) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) (MWCNT- em inglês *multi-walled carbon nanotube*)¹⁷. A figura 2 exemplifica o processo de transformação de uma camada de grafeno em um NTCPS

Figura 2 - Representação esquemática de uma camada de grafeno que, ao ser enrolada, origina um NTCPS.

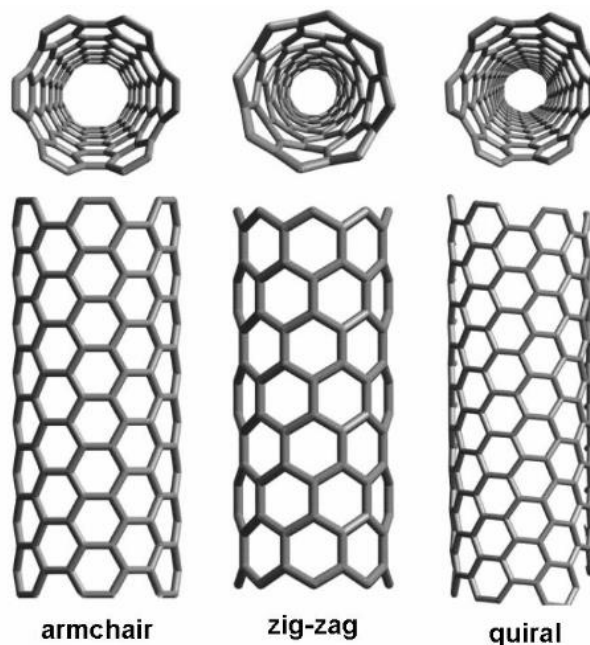


Fonte: [Adaptação¹⁸].

Existem várias técnicas de síntese disponíveis, como a descarga por arco (AD, na sigla em inglês), ablação por laser e deposição química da fase vapor (CVD, na sigla em inglês)¹⁶. Todas essas técnicas requerem altas temperaturas para serem realizadas.

As formas como as folhas de grafeno são enroladas para formar um cilindro podem variar em diferentes modos, e esse parâmetro é conhecido como helicidade. Existem três tipos principais de helicidades: zigzag, armchair e quiral^{19,20}. Cada uma desses tipos de geometria pode resultar em diferentes propriedades eletrônicas, que podem variar de condutoras a semicondutoras. A figura 3 exemplifica visualmente a geometria de cada helicidade.

Figura 3 – Desenho esquemático exibindo as geometrias possíveis para os NTCs: armchair, zig-zag e quiral, respectivamente.

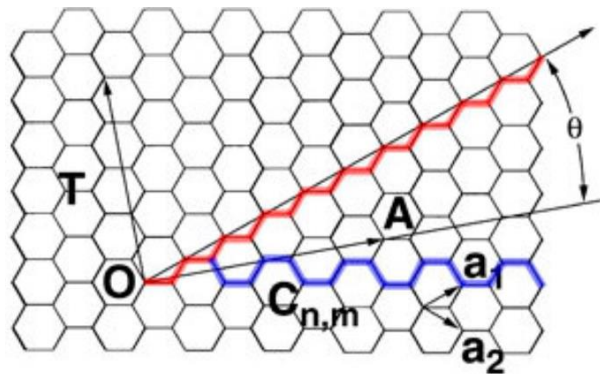


Fonte: [20]

Dados da literatura mostram que em geral os NTC de helicidade do tipo zigzag e quiral podem apresentar características eletrônicas metálica ou semicondutoras, já os nanotubos do tipo armchair é metálico²⁰. Essas propriedades tornam os nanotubos de carbono materiais promissores para diversas aplicações, desde materiais compósitos para circuitos impressos, até aplicações biomédicas¹⁹.

A figura 4, mostra uma folha de grafite e os possíveis eixos que ao serem enrolados formam as referidas formas helicais.

Figura 4 - Desenho esquemático mostrando os vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ da estrutura hexagonal da rede do grafeno e o vetor quiral $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ que define a direção de enrolamento da folha de grafeno para formar um nanotubo de parede simples (n, m) .



Fonte:[21]

O vetor C , define a posição relativa entre os dois sítios (n, m) pelos vetores unitários da rede hexagonal a_1 e a_2 :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

Os índices de n e m definem os tipos de geometria ou helicidade de um NTC, sendo:

- Armchair, quando: $n = m$,
- Zigzag, quando: $m = 0$
- Quiral, quando: $n \neq m \neq 0$

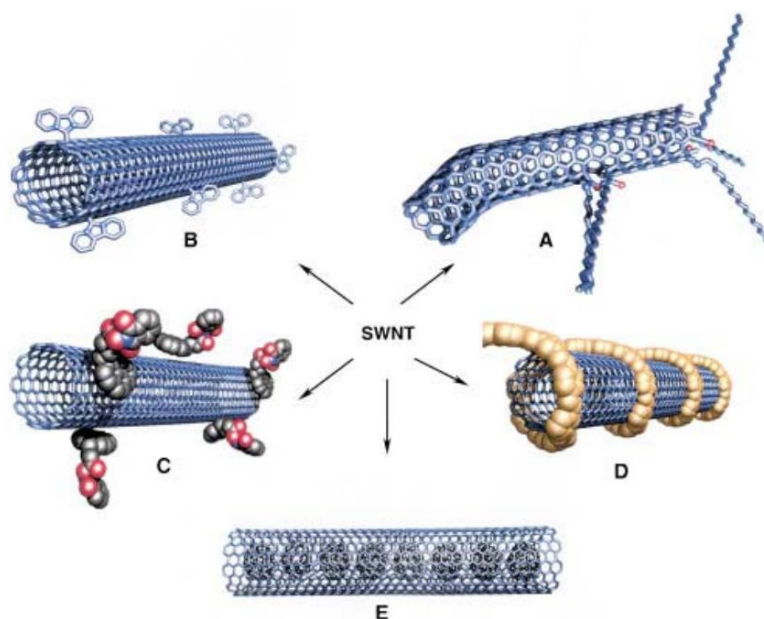
No caso dos nanotubos quirais, são definidos dois intervalos para o ângulo quiral: Entre 0° e 30° e entre 30° e 60° : $0^\circ < \theta < 30^\circ$ e $30^\circ < \theta < 60^\circ$. Os dois intervalos definem nanotubos enantiométricos, ou seja, com helicidades opostas, sendo no primeiro intervalo na direção levógira e no segundo, dextrógira. São nanotubos cujas hélices estão direcionadas em sentidos opostos, sendo uma imagem especular um do outro. Como são enantiômeros, possuem as mesmas propriedades química e físicas, com exceção das propriedades ópticas com luz polarizada e interação com outras nanoestruturas ou moléculas quirais.

Para o caso específico do MWCNT, suas várias camadas podem consistir em nanotubos com diferentes quiralidades. Isso torna a previsão das propriedades elétricas do MWCNT muito mais complexa do que a de um nanotubo de parede simples.

É possível também modificar as propriedades dos nanotubos mudando suas estruturas ao serem submetidos a alterações químicas ou físicas chamada “funcionalização”^{22,23}. Este processo pode ser utilizado para introduzir grupos químicos específicos, como grupos funcionais hidroxila, carboxila, amina, entre outros, com o objetivo de modificar as propriedades físicas e químicas dos NTC para aplicações específicas²². Uma das funcionalizações realizadas nos nanotubos é funcionalização com grupos oxigenados, tais como o grupo ácido carboxílico (-COOH) e o grupo hidroxila (-OH) que podem aumentar a solubilidade dos nanotubos em água e melhorar a dispersão em matrizes poliméricas²⁴.

Na figura 5, são listados 5 tipos diferentes de funcionalização, a funcionalização de defeitos estruturais (item A), funcionalização covalente (item B), funcionalização não-covalente (item C – funcionalização com surfactantes, item D – funcionalização com polímero) e funcionalização endohédrica (item E – exemplo de funcionalização com fulerenos C_{60})^{22,23}.

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.



Fonte:[22]

A funcionalização de defeitos estruturais se aproveita de defeitos gerados na estrutura dos NTC, como extremidades abertas, sítios oxigenados formados durante a purificação oxidativa, lacunas atômicas e outros defeitos na estrutura hexagonal, como anéis de 5 e 7 átomos (defeitos tipo Stones-Wales)²¹. A funcionalização covalente é realizada através da ligação covalente de grupos funcionais à estrutura dos NTC, podendo ocorrer tanto nas extremidades dos tubos quanto em suas paredes laterais. Quando a funcionalização covalente é realizada nas paredes laterais, ocorre uma mudança de hibridização de sp^2 para sp^3 . Na funcionalização não-covalente, utiliza-se surfactantes para tornar os nanotubos solúveis em determinados meios. Esse processo ocorre por meio de interações fracas, como as do tipo van der Waals e $\pi - \pi$, mas que se tornam fortes devido à extensão do sistema π de elétrons da estrutura gráfica²⁵. Por último, a funcionalização endohédrica dos nanotubos de carbono envolve o preenchimento dos NTC com átomos ou moléculas de pequenas dimensões²³.

2.2 Parâmetros de solubilidade de Hansen

Muito utilizado na indústria de tintas, os Parâmetros de Solubilidade de Hansen (PSH) são a base de um sistema de avaliação ou estimativas das afinidades relativas de solventes, polímeros, aditivos e substratos²⁶. Atualmente, com o uso de softwares especializados, como HSPiP (Hansen Solubility Parameters in Practice)²⁷, é possível selecionar um solvente ou até formular combinações que resulte em meios que supram as necessidades da aplicação específica¹⁴.

Inicialmente, Hildebrand e Scott definiram a solubilidade como um parâmetro único, definido pela raiz quadrada da densidade de energia coesiva¹⁴:

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V}} \quad (I)$$

E – Energia de vaporização

V – Volume molar do solvente puro

A energia de vaporização é uma medida da quantidade de calor necessário para transformar um líquido em gás, separando suas moléculas²⁸. Essa energia pode ser determinada experimentalmente pela quantidade de energia requerida para evaporar completamente o líquido, desde o início da fervura até a total vaporização. Isso fornece uma indicação direta da quantidade de energia necessária para separar o líquido em gás e, conseqüentemente, da força das interações de van der Waals que mantêm as moléculas do líquido unidas²⁸.

Do calor de vaporização, podemos calcular a densidade de energia coesiva:

$$c = \frac{\Delta H - R \cdot t}{V_m} \quad (II)$$

c – Densidade de energia coesiva

ΔH – Calor de vaporização

R – Constante do gás

t – Temperatura

V_m – Volume molar

A densidade da energia coesiva é um valor numérico que indica a energia de vaporização em calorias por centímetro cúbico e indica uma referência direta ao grau de forças de van der Waals²⁹. Hildebrand estabeleceu então que as forças de van der Waals possui influencia no comportamento da solubilidade, isto é, para vaporizar um líquido ou dissolvê-lo, é preciso superar as mesmas forças atrativas intermoleculares. Portanto, a miscibilidade entre dois materiais está ligada à semelhança de suas energias de vaporização, indicando a importância de Hildebrand na inclusão das forças intermoleculares na solubilidade³⁰.

Contudo, em alguns casos foram encontrados resultados inesperados em composições polares diferentes. A falta de uma componente que levasse em conta a associação entre moléculas, como aquelas que as interações polares e de ligação de hidrogênio exigiriam, limitou o método para aplicações em soluções regulares e sistemas apolares. Cálculos de entropia também mostravam que solventes com volumes moleculares menores eram termodinamicamente melhores do que os maiores com parâmetros de solubilidade idênticos¹⁴. Para moldar uma teoria que conversasse com as diferentes interações moleculares, alguns fatores foram introduzidos à teoria, como, por exemplo: (I) dividir os solventes em classes dependendo do tipo de ligações de hidrogênio; (II) dividir o parâmetro de solubilidade em componentes apolar e polar; e (III) introduzir a variação de temperatura. Entretanto, ainda havia uma discrepância entre os resultados esperados e os visualizados¹⁴.

Em 1967 Charles M Hansen desenvolveu os parâmetros de solubilidade que amplamente utilizamos atualmente³¹. Complementando a teoria de Hildebrand, o postulado indica que para sistemas contendo moléculas polares ou interações específicas, o uso de multicomponentes é necessário. Foi estabelecido por Hansen que a energia coesiva total de um líquido (E) consiste em várias partes individuais. Essas partes surgem principalmente da interação molecular de três forças: as forças de dispersão, forças dipolo permanente-dipolo permanente e ligação de hidrogênio¹⁴.

As interações de dispersão (E_D) são derivadas de forças atômicas e são a toda a matéria átomos, moléculas, superfícies, nanoestruturas ou sólidos de diferentes dimensionalidades, uma vez que são forças decorrentes de correlações eletrodinâmicas entre flutuações instantâneas da nuvem eletrônica²⁵. As interações

dipolo-dipolo permanentes causam um segundo tipo de energia de coesão, a energia coesiva polar (E_p). A última energia coesiva considerada por Hansen é a ligação hidrogênio (E_H).

Pode-se descrever matematicamente que a energia de coesão total (E) é a soma das energias individuais que a compõem.

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (\text{III})$$

Dividindo pelo volume molar, temos o quadrado da solubilidade total de Hildebrand, porém com as três componentes de Hansen.

$$E = \frac{E_D}{V} + \frac{E_P}{V} + \frac{E_H}{V} \quad (\text{IV})$$

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (\text{V})$$

Com isso, os parâmetros de solubilidade de um solvente podem ser representados por um ponto no espaço $\delta_D^2 \times \delta_P^2 \times \delta_H^2$. Através de uma representação no espaço cartesiano, é possível criar um gráfico no qual são apresentados os parâmetros de solubilidade de diferentes solventes. Nesse gráfico, podemos estabelecer uma esfera cujo centro são os parâmetros de solubilidade específicos do soluto em estudo. O raio dessa esfera determina um volume que engloba apenas os solventes capazes de dissolver esse soluto. Por outro lado, os solventes cujos parâmetros de solubilidade estão fora dessa esfera não são capazes de dissolver o soluto em questão. Para simplificar os dados, Hansen criou um espaço modificado de coordenadas $2\delta_D^2 \times \delta_P^2 \times \delta_H^2$ exemplificada na figura 6. Neste caso, o volume de solubilidade é limitado agora por uma esfera identificada por quatro parâmetros: a coordenada do centro da esfera $2\delta_D, \delta_P, \delta_H$ e o raio da esfera (R_0), onde $\delta_D, \delta_P, \delta_H$ são os respectivos parâmetros de solubilidade do soluto.

Em casos em que há misturas de solventes, é possível determinar preliminarmente os parâmetros de solubilidade da mistura³². Num exemplo no qual a esfera de um polímero foi calculada, pode-se selecionar solventes em que a mistura resulte em valores de RED menores ou igual a 1. O cálculo é feito pela relação de Barton:

$$\delta_{mistura} = \phi_1\delta_1 + \phi_2\delta_2 + \phi_3\delta_3 + \dots \quad (VIII)$$

ϕ_i – Fração volumétrica do solvente i ;

δ_i – Parâmetro de solubilidade do solvente i .

Caso os parâmetros da mistura estejam dentro do volume da esfera, há grandes chances de a solução solubilizar o polímero, mesmo que os solventes puros sejam considerados imiscíveis.

Além do sistema de representação de espaço modificado, os parâmetros de solubilidade de Hansen podem ser representados pelo sistema ternário desenvolvido por Teas³³.

$$100f_D = \frac{100\delta_D}{\delta_D + \delta_P + \delta_H} \quad (IX)$$

$$100f_P = \frac{100\delta_P}{\delta_D + \delta_P + \delta_H} \quad (X)$$

$$100f_H = \frac{100\delta_H}{\delta_D + \delta_P + \delta_H} \quad (XI)$$

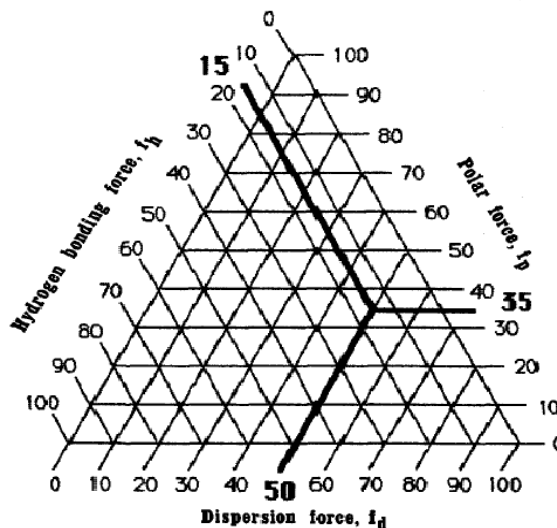
f_D – Componente de dispersão;

f_P – Componente polar;

f_H – Componente ligação de hidrogênio.

A figura 7 exemplifica a localização de um solvente em um gráfico ternário de parâmetros $\delta_D = 50$, $\delta_P = 35$ e $\delta_H = 15$. Repare que a soma dos parâmetros é igual a 100 e isso ocorrerá para todos os solventes.

Figura 7 – Representação ternária dos parâmetros de solubilidade de Hansen



Fonte: [14]

2.3 Espectrofotometria

A espectrofotometria é uma técnica que analisa a interação da radiação com a matéria. Em geral é utilizada para medir a quantidade de luz que é absorvida ou transmitida por uma substância em uma determinada faixa de comprimento de onda³⁴. O princípio da espectrofotometria é baseado na lei de Beer-Lambert, que relaciona a absorção da luz pela amostra à concentração da substância presente e à espessura da amostra³⁵. O equipamento utilizado é o espectrofotômetro, que detecta a radiação eletromagnética (luz visível ou ultravioleta) que atravessa a amostra e mede a quantidade de luz que é absorvida ou transmitida³⁶.

A espectrofotometria é uma técnica muito versátil e pode ser utilizada para determinar a concentração de uma grande variedade de substâncias. Sua aplicação em bioquímica possibilita a determinação quantitativa de substâncias como proteínas, DNA, enzimas, vitaminas, compostos orgânicos e inorgânicos, entre outros. É amplamente utilizada em laboratórios de pesquisa, indústrias farmacêuticas, de alimentos, de cosméticos e em análises clínicas e ambientais. Essa técnica também

é utilizada para determinar a pureza de compostos e para monitorar reações químicas e biológicas em tempo real³⁷.

2.3.1 Extinção e lei de Bouguer-Beer-Lambert

A absorbância é uma medida da quantidade de luz absorvida por um material em um determinado comprimento de onda³⁸. Ela pode ser descrita como uma relação diretamente proporcional à concentração de uma substância absorvente presente na amostra e à distância percorrida pela luz através da amostra³⁵. Essa relação é expressa matematicamente pela equação de Bouguer-Beer-Lambert:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (\text{XII})$$

A – Absorbância da amostra;

ε – Coeficiente de extinção molar da substância absorvente;

b – Comprimento do caminho óptico da luz através da amostra;

c – Concentração da substância absorvente na amostra.

Além disso, o coeficiente de absorção molar ε é uma constante para uma determinada substância absorvente em um determinado comprimento de onda. A lei de Lambert-Beer é amplamente utilizada na espectrofotometria para determinar a concentração de uma substância absorvente em uma solução, a partir da medida da absorbância da amostra³⁵.

A absorbância e a transmitância são medidas complementares da interação da luz com a matéria. A absorbância é uma medida da quantidade de luz absorvida pela amostra, enquanto a transmitância é um percentual da quantidade de luz que atravessa a amostra sem ser absorvida³⁴. A relação entre essas grandezas pode ser descrita pela seguinte equação:

$$A = \log\left(\frac{P_i}{P_e}\right) \quad (\text{XIII})$$

ou

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{XIV})$$

A – Absorbância;

T – Transmitância;

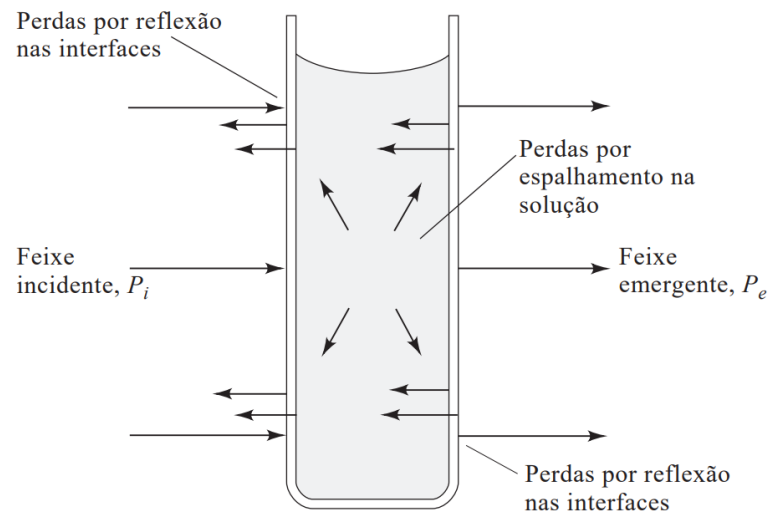
P_i – Intensidade da luz incidente na amostra;

P_e – Intensidade da luz detectada após atravessar a amostra.

A equação XIV indica que a absorbância é inversamente proporcional à transmitância e que ambas estão relacionadas à intensidade da luz incidente e emergente da amostra. Além disso, a absorbância é uma medida mais sensível da quantidade de substância absorvente presente na amostra do que a transmitância, uma vez que a absorbância aumenta exponencialmente com a concentração da substância absorvente. Em resumo, a absorbância e a transmitância são medidas complementares da interação da luz com a matéria, e ambas estão relacionadas à intensidade de luz incidente e emergente da amostra.

Em um contexto experimental, a escolha entre usar a absorbância ou transmitância para medir uma amostra depende do objetivo específico da análise. No entanto, a atenuação da luz transmitida pode vir de três fenômenos: absorção, espalhamento e reflexão³⁹. A figura 8 ilustra um sistema experimental para medição de absorbância de um líquido em cubeta. O feixe de luz incidente sofre perdas devido ao espalhamento na solução e à reflexão nas fronteiras das interfaces. Como resultado, o feixe emergente é observado com menor intensidade.

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.



Fonte: [39]

Portanto, em um sistema experimental, podemos chamar a relação entre a intensidade de luz do feixe incidente e a intensidade de luz do feixe emergente como extinção da luz, englobando assim as possíveis perdas envolvidas no processo.

2.4 Misturas

Uma mistura homogênea é caracterizada pela presença de apenas uma única fase. Um bom exemplo de mistura homogênea é água com açúcar. Quando se agita a mistura, percebe-se que a fase sólida do açúcar começa a se dissolver até que não apresente mais os cristais no recipiente. Entretanto, se mais açúcar for adicionado, a saturação máxima da solução é atingida e por mais que se agite, um corpo de fundo irá se formar com os cristais não dissolvidos pela água. Essa solução então passa a apresentar duas fases e deixa de ser uma mistura homogênea para uma mistura heterogênea⁴⁰.

Exemplos de misturas heterogêneas existem aos montes. Uma interessante a se ressaltar é o sangue. Ao primeiro olhar, tem-se a falsa impressão de que se trata de uma solução homogênea, contudo, ao se analisar microscopicamente é possível visualizar porções sólidas junto ao líquido que são em sua maioria plaquetas e células. Para esse tipo de mistura, podemos dizer que diferentemente do açúcar que se

dissolve em água, as plaquetas e células não se dissolvem no plasma, mas sim formam um sistema de suspensões ou dispersão coloidal⁴¹.

No sistema mais simples de uma mistura há no mínimo dois componentes, o dispersante e o disperso, no exemplo da água com sal, a água seria o dispersante e os cristais de sal são os dispersos⁴⁰. Considerando um modelo ideal em que o disperso possua formato esférico, pode-se então classificar as dispersões em 3 categorias que variam com o tamanho das partículas da fase dispersa:

Soluções: quando as partículas têm raio menor do que 1 nm;

Coloides: quando as partículas têm tamanho entre 1 a 1000 nm;

Suspensões: quando as partículas têm tamanhos acima de 1000 nm.

Em uma solução, com exceção de misturas hiper saturadas, não é possível distinguir microscopicamente o dispersante e o disperso. No exemplo da água com sal, em contato com a água os cristais se dividem em íons que se difundem pelo volume. Isso significa que as moléculas de água e os íons livres são dificilmente distinguidos, o mesmo acontece para líquidos e sólidos em que apresentam volumes molares próximos⁴². A separação dos dois componentes da mistura é possível utilizando métodos mais complexos como a destilação. As misturas coloidais por outro lado, são mais fáceis de se distinguir as diferentes fases. Apesar de visualmente e até microscopicamente ser difícil distinguir o dispersante do disperso, técnicas de separação como a centrifugação e a ultrafiltração são eficientes na separação dos componentes⁴³. De maneira similar aos coloides, as suspensões são facilmente separadas pelas mesmas técnicas citadas, entretanto, a segregação dos componentes é muito mais visível, até mesmo a olho nu. Em misturas de dois líquidos os mesmos comportamentos são observados⁴².

2.5 Sedimentação e centrifugação

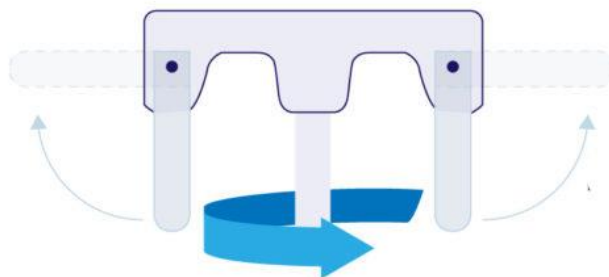
Muito utilizada na indústria, a sedimentação é uma operação unitária que visa a separação de um líquido e um sólido através da diferença de densidade entre eles⁴³. O processo consiste em utilizar a ação da gravidade para promover a decantação do componente mais denso. Em casos de grandes volumes e sólidos muito mais densos

que os líquidos, essa técnica é uma boa opção por ser de baixo custo. Entretanto, em casos em que a viscosidade do líquido é alta e/ou as densidades dos componentes são próximas, o processo é vagaroso e acaba se tornando inviável. Para contornar essa situação, a operação de centrifugação acelera o processo utilizando a força centrípeta⁴⁴.

A ilustração na figura 9 representa o rotor de ângulo variável de uma centrífuga comumente utilizada no processo de separação por decantação. Diferente dos rotores de ângulo fixo, os rotores de ângulo variável permitem que a amostra gire em torno do eixo do plano de rotação, proporcionando um movimento mais suave. Essa rotação suave facilita a formação de gradientes e camadas bem definidas durante o processo de separação, semelhante ao que é ilustrado na figura 11.

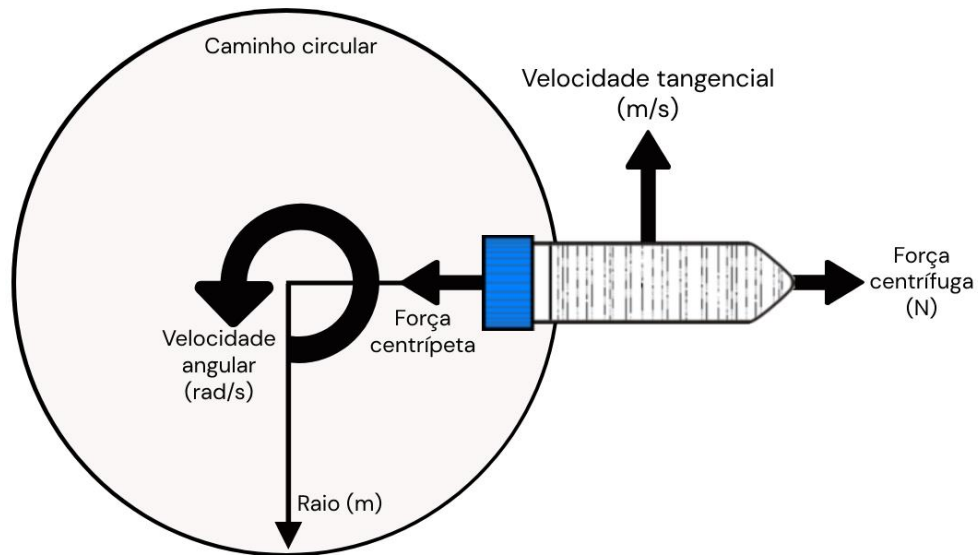
A figura 10 é uma ilustração da diagramação das forças atuantes na suspensão durante a centrifugação. No decorrer do processo, as fases líquidas e sólidas exercem força contra a parede do recipiente, gerando os deslocamentos causados pela diferença de densidade⁴³.

Figura 9 – Ilustração de um rotor de ângulo variável de uma centrífuga.



Fonte: [45]

Figura 10 – Ilustração das forças atuantes em uma amostra durante a centrifugação.



Fonte: Autoria própria

Podemos considerar a velocidade tangencial v_t como proporcional à velocidade angular ω , e ao raio da centrífuga r , sendo descrita como:

$$v_t = \omega \cdot r \quad (\text{XV})$$

Por consequência, a aceleração centrífuga a_c é dada por:

$$a_c = \omega^2 \cdot r \quad (\text{XVI})$$

Considerando que a força centrífuga (F_c) e a força da gravidade (F_g) são:

$$F_c = m \cdot a_c \quad (\text{XVII})$$

$$F_g = m \cdot g \quad (\text{XVIII})$$

a_c – Aceleração centrípeta

m – Massa da mistura

Temos que a força centrífuga relativa (F_{cr}) é:

$$F_{cr} = \frac{F_c}{F_g} \quad (\text{XIX})$$

Portanto:

$$F_{cr} = \frac{\omega^2 \cdot r}{g} \quad (\text{XX})$$

Considerando que a velocidade de rotação pode ser descrita em função da frequência (f) e o número de rotações por segundo (N), temos que:

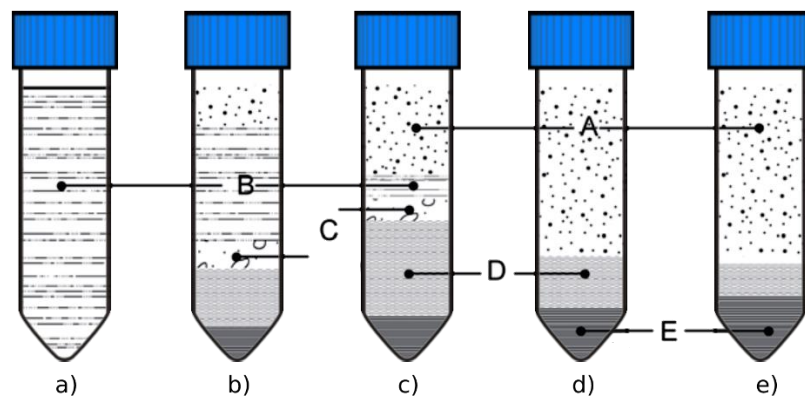
$$F_{cr} = \frac{r}{g} \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot N}{60} \right)^2 = 0,001118 \cdot r \cdot N^2 \quad (\text{XXI})$$

Portanto, a força desenvolvida pelo processo de centrifugação é r^2/g vezes maior que a força gravitacional.

Apesar de acelerar a ação, a centrifugação depende de alguns fatores que vão além da diferença de densidade do sólido e do líquido. A forma das partículas suspensas e a viscosidade do fluido também influenciam no processo⁴⁶.

Durante a sedimentação pela força centrífuga, zonas de diferentes concentrações são formadas. A figura 11 exemplifica as diferentes zonas e suas etapas.

Figura 11 – Esquema ilustrando as etapas de sedimentação em um tubo Falcon sob a ação de um campo centrífugo.



Fonte: [47]

A - Zona de baixa concentração. Grande parte das partículas dispersas foram empurradas para a parte inferior do tubo.

B - Zona com concentração inicial.

C - Zona de transição. A concentração aumenta gradativamente conforme se afasta da concentração inicial e se aproxima da zona de compressão.

D - Zona de baixa compressão. É o volume no qual os sólidos formam aglomerados e atingem alta concentração.

E - Zona de alta compressão. A porção em que se atinge alta compactação.

Inicialmente, temos a dispersão com concentração homogênea (a). Após algum tempo de centrifugação é possível visualizar diferentes zonas. A divisão em zonas indica uma mudança na concentração que varia com a profundidade (b). Logo em seguida, nota-se que as zonas de concentração final e de transição desaparecem (c e d) ao passo que as zonas de baixa concentração e de alta compressão aumentam (e). Para tempos muito longos, é possível que a zona de baixa compressão deixe de existir, porém, à mínima agitação, ela retornará⁴⁷.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Procurando uma melhor cobertura dos diferentes meios líquidos possíveis para serem avaliados, foram escolhidos solventes de diferentes grupos orgânicos e de PSH abrangentes (tabela 1).

Tabela 1 - Solventes utilizados

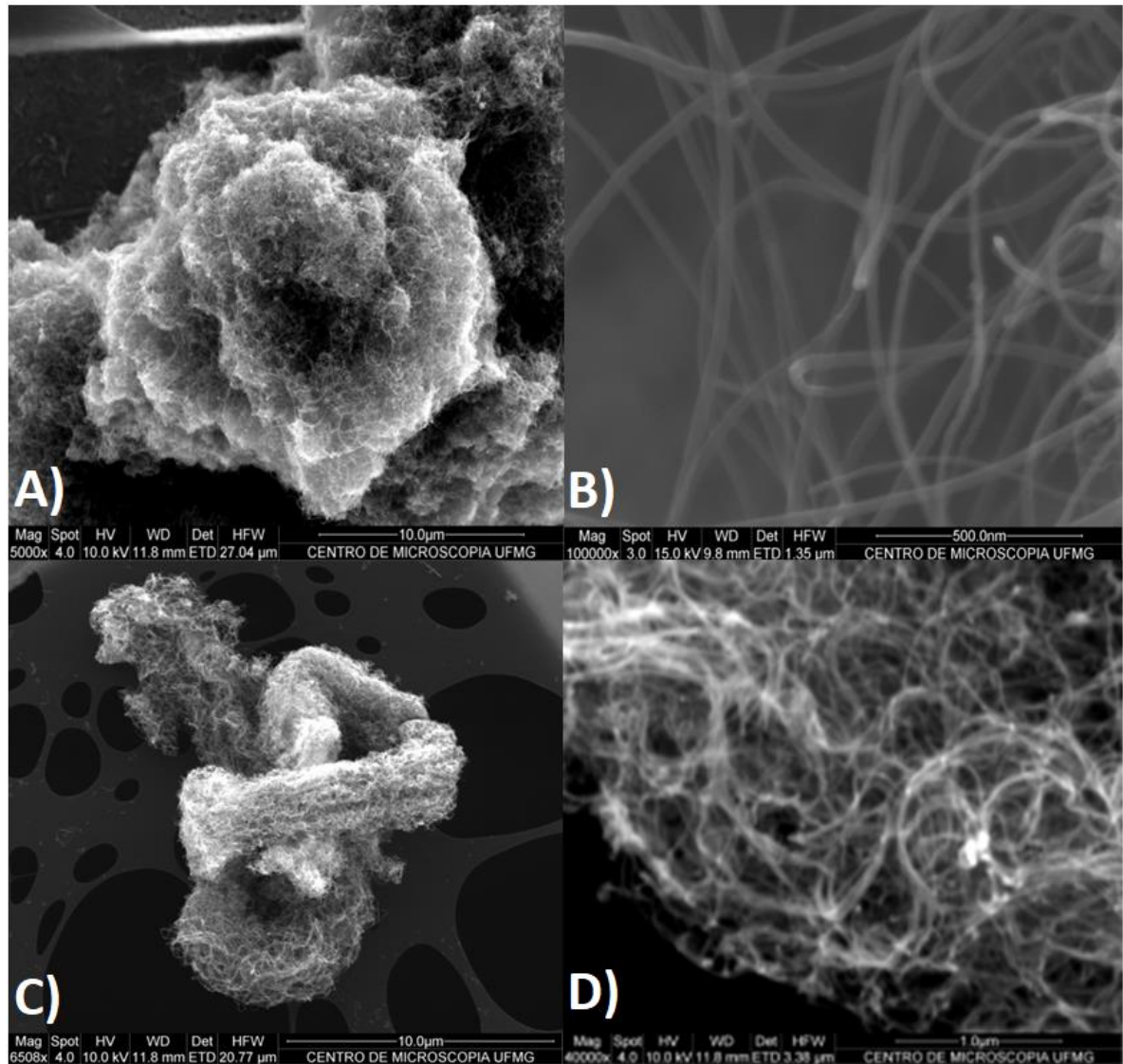
Nº	SOLVENTE	FABRICANTE	TEOR (%)	VISCOSIDADE (cP) ³²	TENSÃO SUPERFICIAL (N/m) ³²
1	Acetato de isobutila	Norquima	99,98	0,69	24,88
2	Acetonitrila	Synth	99,5	0,37	28,66
3	Ácido Acético	Dinâmica	99,7	1,06	27,1
4	Ácido Fosfórico	Synth	85,0	30,50	44,7
5	Água	Destilada	*	0,89	71,99
6	Carbonato de propileno	Multichemie	99,7	2,40	29
7	Clorofórmio	Êxodo Científica	99,8	0,56	26,67
8	Diclorobenzeno	Sigma-Aldrich	99	1,32	40,5
9	Diclorometano	QHEMIS	99,5	0,41	27,2
10	Dimetoximetano (Metilal)	Lambiotte & Cie	99,0	0,37	22
11	Dimetilformamida (DMF)	Synth	99,8	0,79	35,74
12	Dimetilsulfóxido	Synth	99,9	1,99	42,92
13	Dioxano	Dinâmica	99	1,18	32,75
14	Estireno	Brisco	99,7	0,70	30
15	Etanol	Dinâmica	99,5	1,07	21,97
16	Etilenoglicol	Êxodo Científica	99,5	21,00	47,99
17	Hexanol	Sigma-Aldrich	98	4,58	25,81
18	Isoforona	Quimesp	99,38	2,33	26,6
19	Isopropanol	Dinâmica	99,5	2,04	20,93
20	Mesitileno	Sigma-Aldrich	98	0,84	27,55
21	Metanol	Dinâmica	99,8	0,54	22,07

22	Metil-etil-cetona	Synth	99,0	0,41	23,97
23	Metilpirrolidona (NMP)	Dinâmica	99	1,65	40,21
24	Peróxido de hidrogênio	Dinâmica	30,0	1,25	70
25	Tetraetoxisilano (TEOS)	Aldrich Chemistry	99,0	0,60	20
26	Tolueno	Neon	99,80	0,56	27,73

Fonte: Respectivas fabricantes

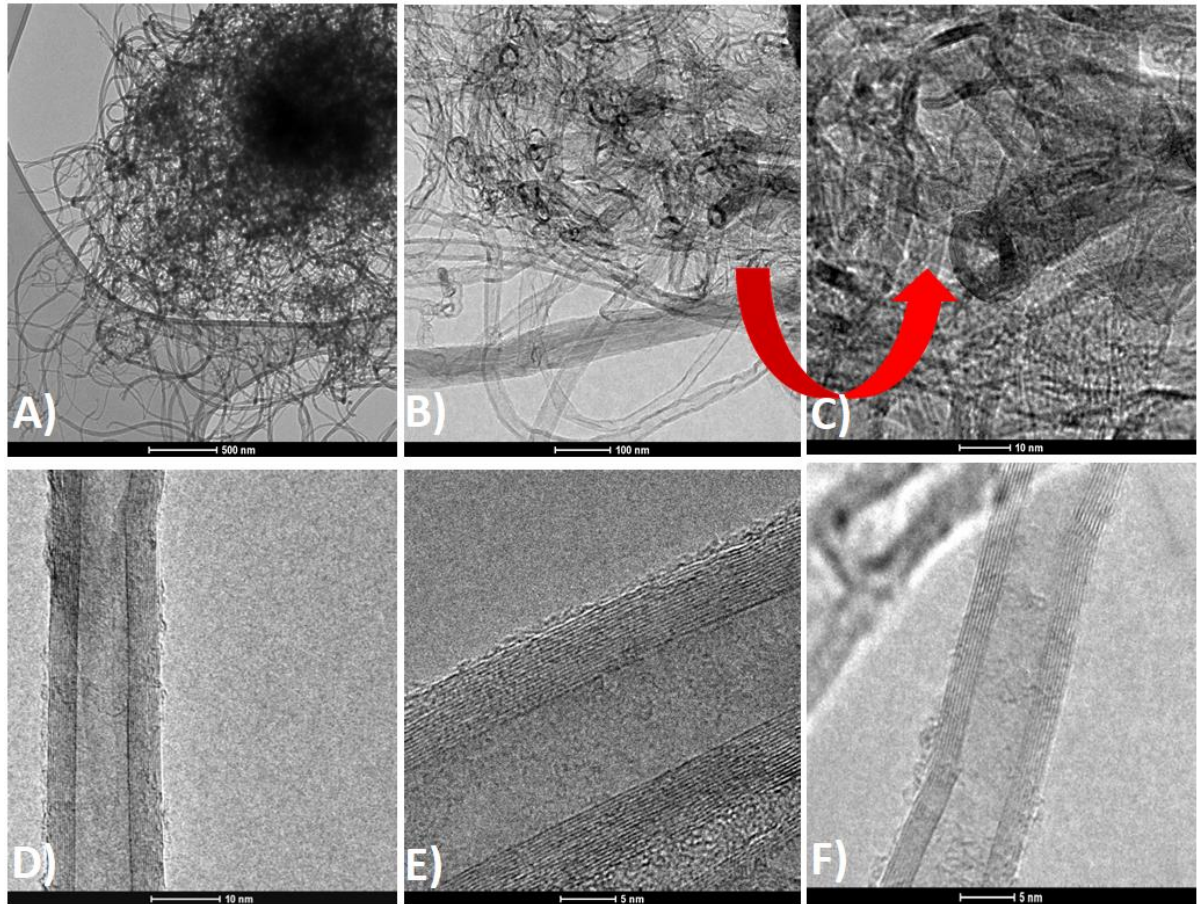
Para a preparação das dispersões, foram utilizados nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) sintetizados no Laboratório de Síntese de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG, pelo processo CVD, por deposição de gás etileno sobre partículas catalisadoras de ferro e cobalto suportadas em MgO (óxido de magnésio) a 750 °C, sob atmosfera de gás argônio (Lote HP2627). Mais informações sobre o lote: Pureza de Nanotubos: > 93%; Outras estruturas de carbono: < 2%; Contaminantes: < 5% de Pó catalisador (MgO – Co – Fe); 99% dos Tubos com Diâmetro Externo: entre 10 nm e 50 nm; Comprimento dos Tubos Estimados: entre 5 µm e 30 µm. A figura 12 e figura 13 mostram respectivamente imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) do MWCNT fornecidas pelo próprio laboratório sintetizador.

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.



Fonte: Laboratório de Síntese de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG.

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; D) imagem de NTC único, onde já é possível diferenciar algumas camadas internas do tubo; E) e F) imagens que mostram as camadas dos NTCs.



Fonte: Laboratório de Síntese de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG.

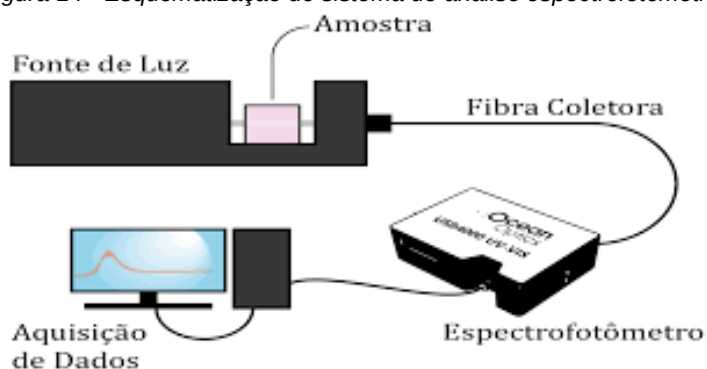
Os equipamentos utilizados estão listados abaixo:

- Espectrômetro UV-Vis de modelo USB 2000+ da fabricante Ocean Optics;
- Centrífuga EXCELSA II modelo 206-BL da fabricante FANEM;
- Fibra óptica;
- Ponteira ultrassônica modelo Sonics vibra-cell CV-188;
- Cubetas de vidro (1mm caminho óptico);
- Suporte para cubetas;
- Caixa escura com tampa;
- Fonte 5V;
- LED comercial (590 nm);

O aparato de análise espectrofotométrica precisou sofrer adaptações para ser utilizado. A figura 14 exemplifica a esquematização do sistema montado. Um suporte para as cubetas (figura 15-b) precisou ser projetado e impresso com o auxílio de uma impressora 3D. Foram fixados a fonte de luz de um lado do suporte e do outro a fibra ótica ligada ao espectrofotômetro, garantindo um alinhamento perfeito em 90° com a cubeta.

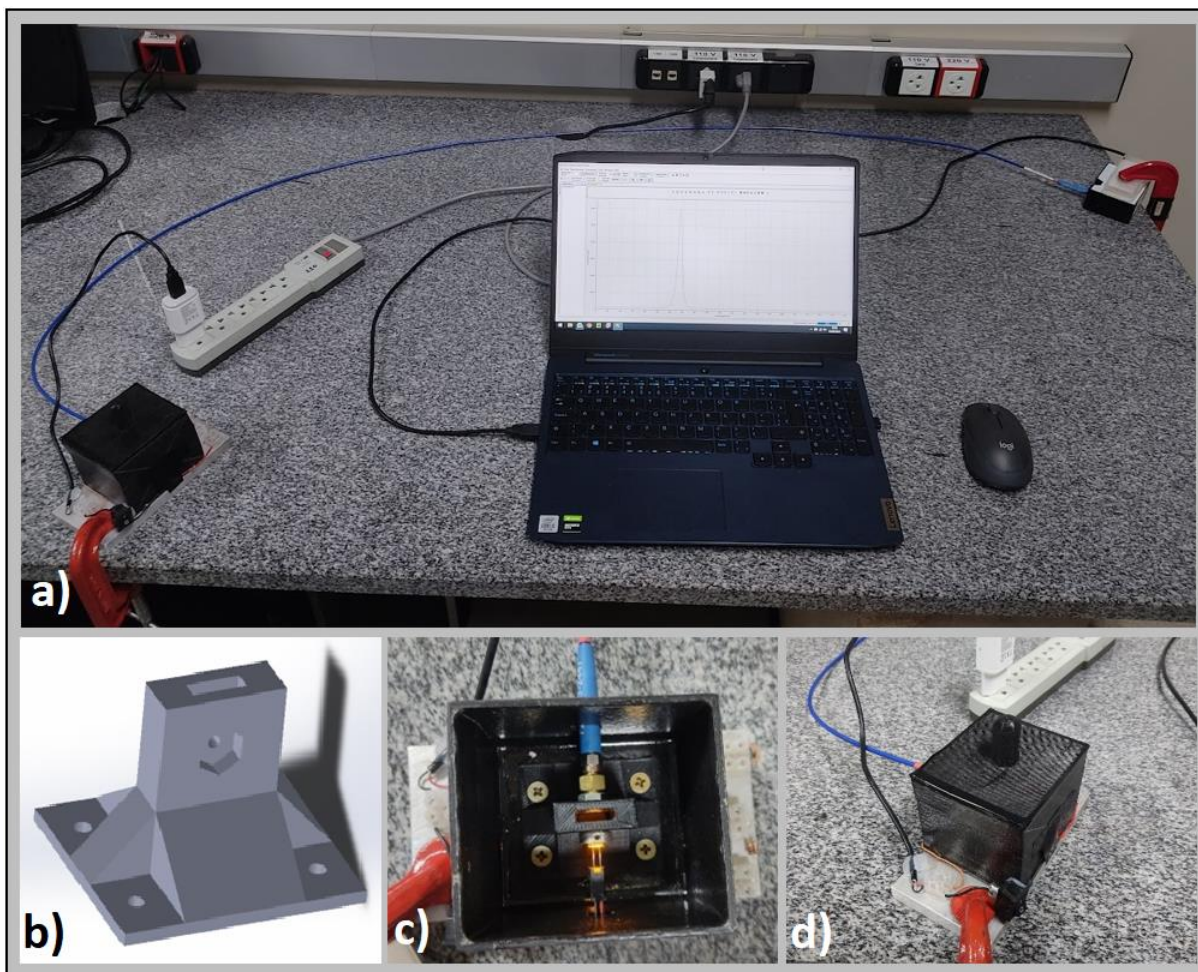
Uma caixa escura também foi fabricada com o auxílio de uma impressora 3D para garantir um ambiente sem interferência de luminosidade externa (figura 15 – c, d). A montagem foi realizada em uma mesa de mármore, onde os equipamentos foram firmemente fixados de modo que não sofressem com perturbações mecânicas, principalmente na fibra ótica, pois vibrações no sistema podem gerar ruído na detecção de intensidade de luz (figura 15).

Figura 14 - Esquematização do sistema de análise espectrofotométrica



Fonte: Autoria própria

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.



Fonte: Autoria própria

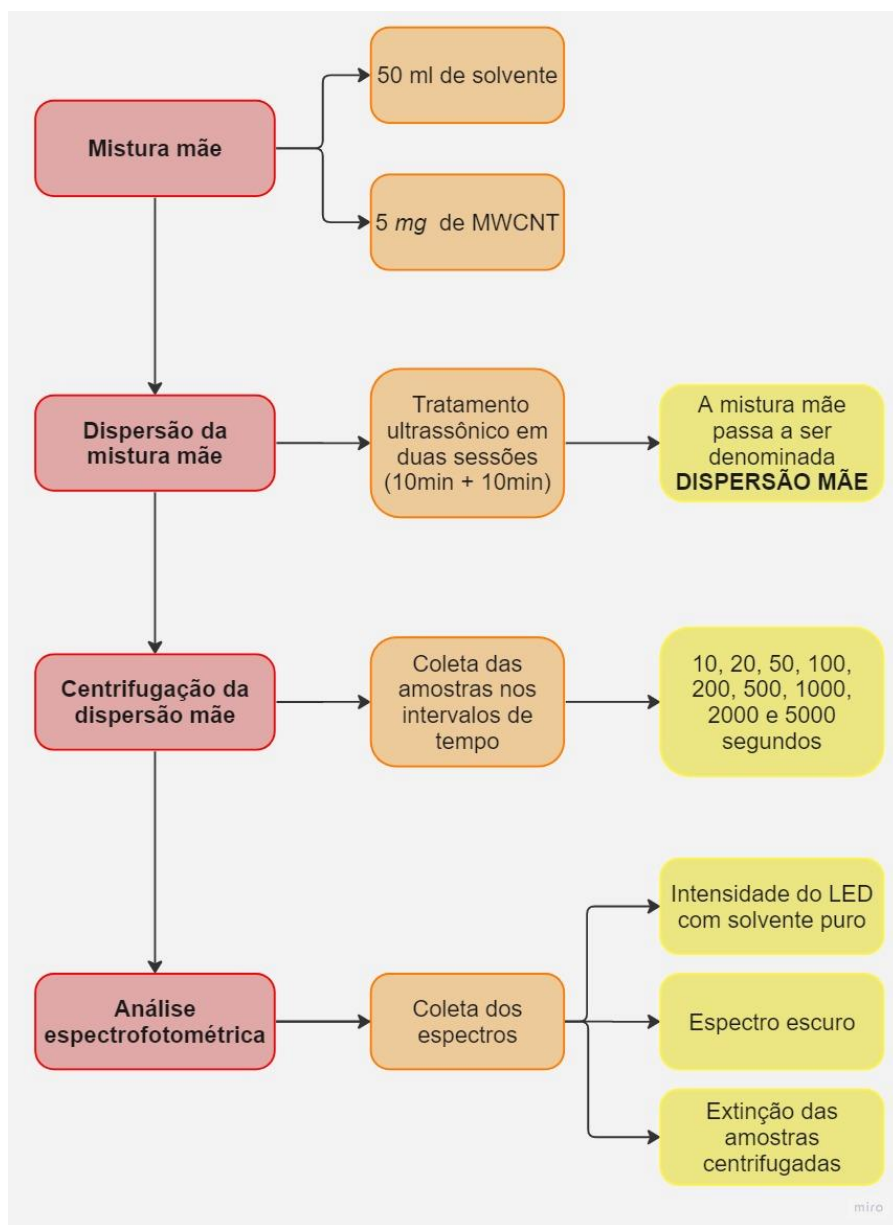
O LED utilizado foi um modelo comercial de alta intensidade. A escolha por este LED em específico se deu pela sua emissão de pico único em 589 nm e à melhor estabilidade de intensidade em comparação aos LED's de outras cores analisada.

O software utilizado para coleta e leitura de dados foi o SpectraSuite, padrão da fabricante OceanOptics. Nele foi possível analisar em tempo real a extinção medida pelo equipamento. O software também informa a sensibilidade do equipamento, que é a menor grandeza que ele é capaz de detectar ou medir⁴⁸. A sensibilidade é de 0,001 de extinção, o que significa que ele pode medir valores de extinção tão pequenas quanto 0,001 e exibir o valor correspondente em sua escala de leitura. Essa

capacidade é importante para garantir que o equipamento possa detectar pequenos valores. No entanto, a sensibilidade do equipamento não deve ser confundida com a sua resolução, que é a menor variação na escala de leitura que pode ser registrada pelo equipamento.

O processo experimental pode ser dividido em 3 partes. Primeiro é preparado uma suspensão mãe no qual é dispersado o nanomaterial. Em um segundo momento, é realizado o processo de centrifugação e amostras são coletadas nos intervalos de tempo. A terceira parte é resumida na análise espectrofotométrica dos materiais. O processo completo é descrito pelo fluxograma na figura 16.

Figura 16 - Fluxograma dos processos experimentais



Fonte: Autoria própria

3.1 Dispersão

A dispersão mãe é uma mistura hiper concentrada. Ela é composta de 50 mL de solvente e uma determinada massa do nanomaterial que se deseja estudar. Uma ponteira ultrassônica foi utilizada para promover a dispersão das partículas do nanomaterial. O tratamento ultrassônico foi realizado em duas sessões de 10 minutos, intercaladas com um tempo de descanso de 20 minutos para evitar o

superaquecimento do sistema. A potência da ponteira foi configurada para 90%, o que equivale a 490 Joules por minuto

A determinação da massa de MWCNT utilizado foi obtida através de testes de dispersabilidade. O teste consiste em adicionar MWCNT ao solvente, dispersar na ponteira no intervalo de tempo já mencionado e observar se um corpo de fundo ou aglomerações são visíveis após alguns minutos em descanso. Indicações de trabalhos anteriores, estabeleceram que a massa suficiente para hiper concentrar os solventes foi de 100 μg para cada mL de solvente⁴⁹.

3.2 Centrifugação

Com a dispersão mãe pronta, inicia-se a fase da centrifugação. A suspensão é colocada em um tubo Falcon de 50 mL e centrifugada a 3000 rpm . Nesta configuração, a força centrífuga relativa atinge 1509 g . Em intervalos acumulativos de 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 e 5000 segundos, uma amostra de 0,380 mL é coletada da parte superior da solução e colocada em uma cubeta. Logo após, realiza-se a análise de extinção do material.

3.3 Espectrofotometria

A análise espectrofotométrica inicia-se com a aquisição da linha de base, que é o espectro do solvente utilizado no preparo da dispersão. Esse espectro deve ser subtraído dos espectros das amostras que serão analisadas. Isso garante que a extinção medida é diretamente relacionada à concentração do MWCNT. A linha de base deve ser atualizada a cada análise, ou seja, coleta-se o espectro da cubeta com a amostra 1 e antes que a cubeta com a amostra 2 seja analisada, a linha de base com o solvente puro é coletada novamente. Esse procedimento torna-se necessário uma vez que a intensidade da luz emitida pelo LED comercial não é constante, podendo aumentar ou diminuir entre as coletas, gerando falsos dados de absorção.

Durante a análise espectrofotométrica, outro espectro armazenado pelo equipamento é o espectro escuro, que representa a linha de base de intensidade que se forma no espectro, mesmo quando nenhuma luz entra no equipamento. Os

parâmetros de coleta utilizados no programa foram de 1 milissegundo de tempo de integração e varredura para média de 1000 espectros.

A conversão dos resultados em extinção para concentração é realizada pela Lei de Lambert-Beer, comparando valores de extinções de dispersões de concentrações conhecidas. Este processo foi realizado primeiramente com dispersão de 3 *mg* de MWCNT em 50 *mL* de solvente. Posteriormente, dilui-se esta solução em outras seis menores, de modo que as concentrações finais sejam: 1 μg , 2 μg , 3 μg , 4 μg , 5 μg e 10 μg . As extinções dessas dispersões são medidas, fornecendo uma relação linear entre a extinção e a concentração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos foram utilizados, em um primeiro momento, para caracterizar o aparato experimental desenvolvido, avaliando sua confiabilidade. Posteriormente, os dados serão relacionados aos PSH com utilização de ferramentas estatística a fim de atingir o objetivo inicialmente proposto.

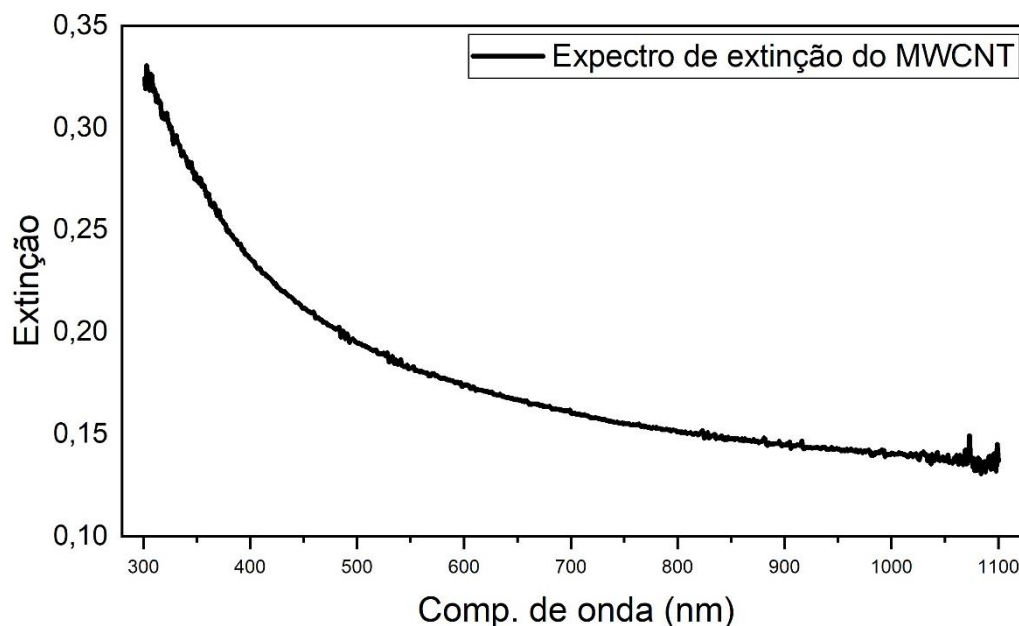
4.1 Caracterização do aparato

Por se tratar de um equipamento que sofreu adaptações, foi necessário realizar uma caracterização do aparato. Foi determinado o intervalo de espectro que a análise foi realizada, se avaliou a estabilidade nos dados que o aparato apresenta e foram realizados os cálculos dos parâmetros inerentes ao método experimental.

4.1.1 Determinação da região espectral de análise

Considerando que o objetivo principal deste trabalho é a análise da concentração do MWCNT por espectrofotometria, é necessário avaliar o seu espectro de extinção. Caso sejam identificados pontos de maior intensidade de absorção, é recomendado utilizar esses comprimentos de onda para análise. A figura 17 apresenta o espectro de extinção do MWCNT, demonstrando a ausência de picos que indiquem a necessidade de fontes de luz de comprimentos de onda específicos.

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.



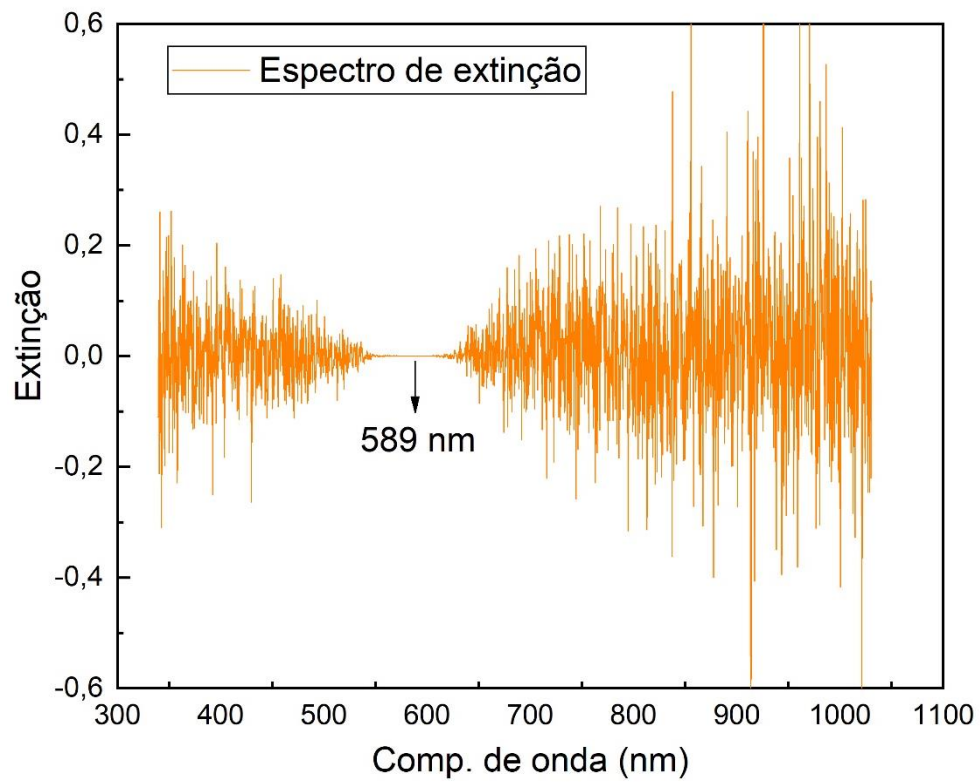
Fonte: Autoria própria

Na análise do espectro, o MWCNT foi disperso em isopropanol em baixa concentração (aproximadamente $40 \mu\text{g/mL}$). Para garantir que os valores de absorção coletados fossem exclusivamente dos nanotubos, foi adicionada uma linha de base que eliminava as absorções do solvente e da cubeta de vidro.

A figura 18 mostra o espectro de extinção gerado pelo equipamento OceanOptics USB2000+, que abrange um grande intervalo de comprimento de onda, indo de 339 a 1031 nm. Contudo, o LED utilizado como fonte de luz abrange um pequeno intervalo de 550 a 620 nm com pico máximo em 589 nm, como mostrado na figura 19.

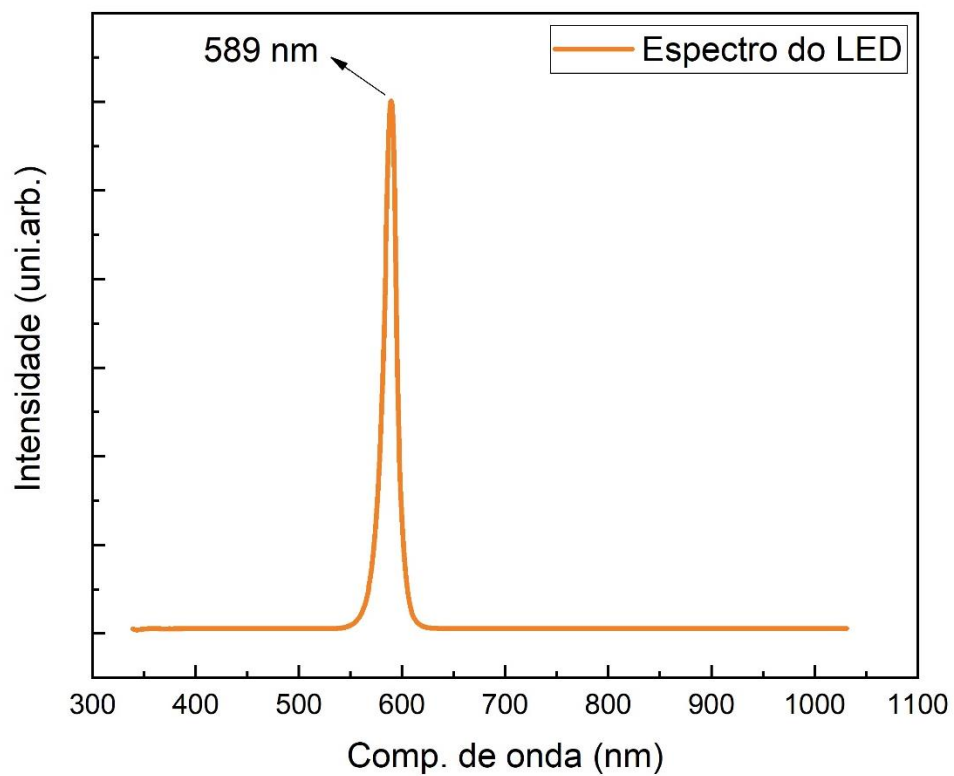
Como a extinção é calculada pela diferença de intensidade de luz entre dois momentos, tratando de baixos valores, a menor variação numérica pode sinalizar uma alteração nos valores calculados de extinção. Já em valores maiores, pequenas variações podem ser insignificantes. Um exemplo do discutido pode ser visualizado na figura 18. Observando as extinções dos pontos onde não há luz (extremos), ou seja, em baixas intensidades, os valores de extinção são basicamente ruídos.

Figura 18 – Exemplo de gráfico do espectro de extinção utilizando LED comercial.



Fonte: Autoria própria

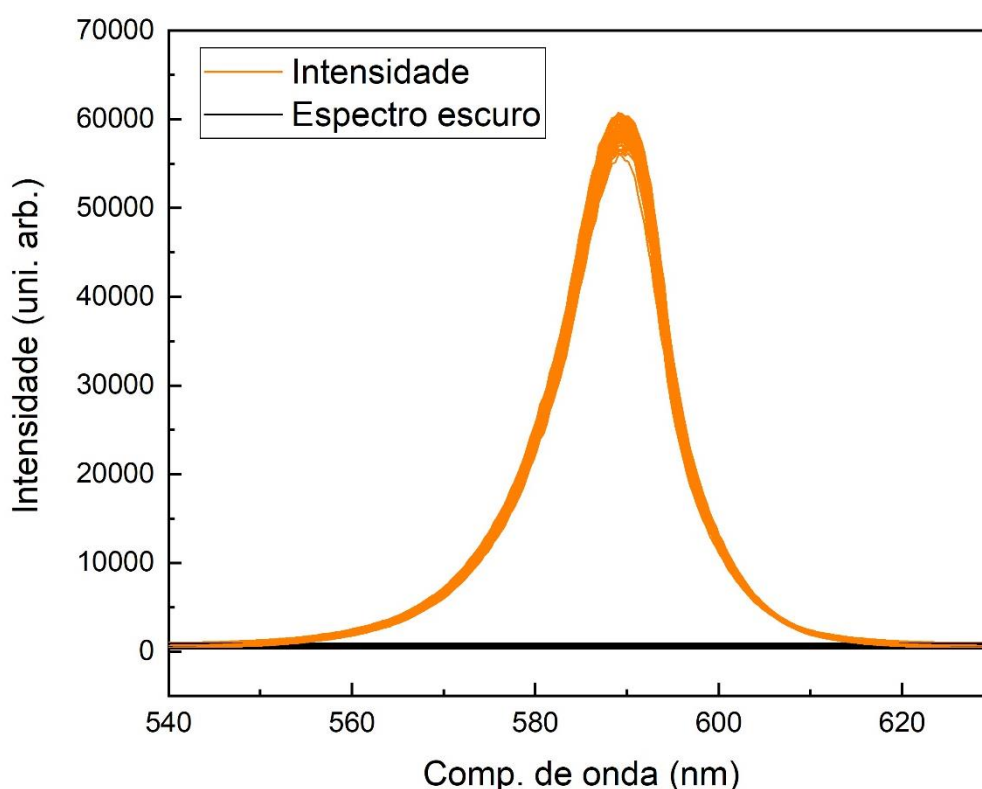
Figura 19 - Espectro do LED comercial coletado pelo aparato experimental montado



Fonte: Autoria própria

A fim de melhorar nossa análise, estabeleceu-se que o intervalo de comprimento de onda que melhor representa a real extinção do sistema, é o quarto superior de intensidade detectado. Para calcular este intervalo, é necessário o valor máximo de intensidade, e o valor médio do espectro escuro. Entretanto, como já foi dito anteriormente, a intensidade do LED não é absoluta, ou seja, está sujeita a variações. Para contornar esta situação, calculou-se um valor médio de intensidade. Esta média foi realizada utilizando-se todos os espectros salvos (compilados na figura 20) durante a etapa de coleta de dados das amostras centrifugadas. O mesmo foi realizado para o espectro escuro.

Figura 20 - Espectros claros e escuros coletados durante as centrifugações.



Fonte: Autoria própria

Realizando a média dos espectros do LED, temos que o pico máximo está em 589 nm e representa 58524 uni. arb. A média do espectro escuro fornece uma linha de base em 568 uni. arb. de intensidade. Substituindo em (XXII) obtém-se a intensidade mínima:

$$IM = R - \frac{R - D}{4} \quad (\text{XXII})$$

R – Valor máximo de intensidade do solvente puro;

D – Valor médio do espectro escuro;

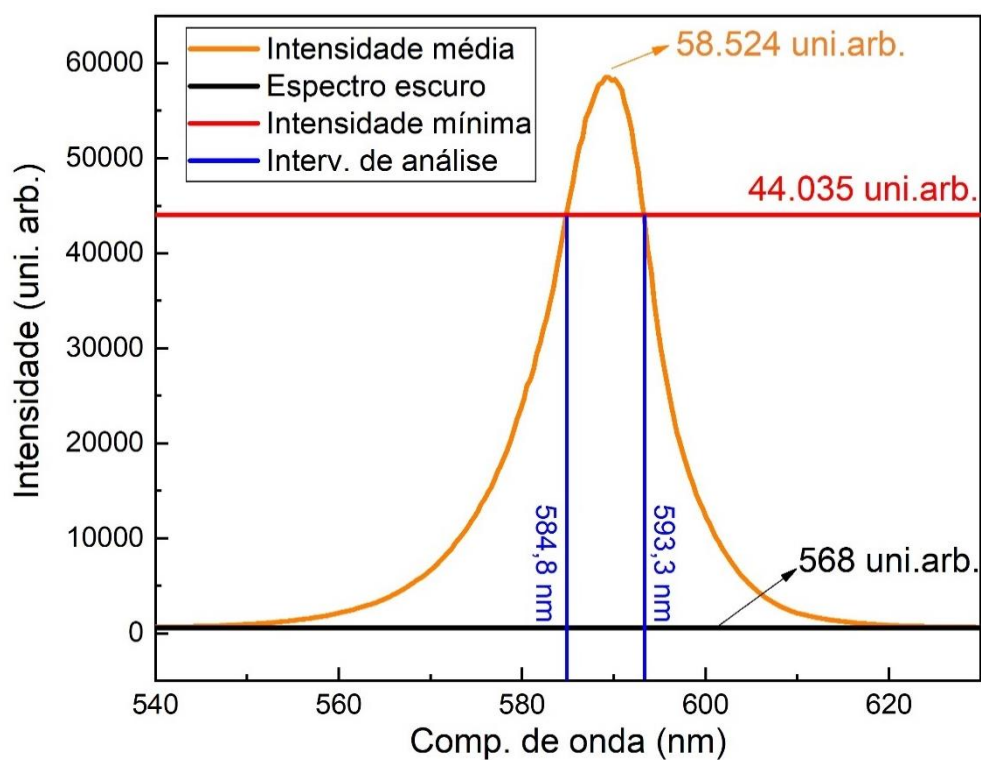
IM – Intensidade mínima.

$$IM = 58524 - \frac{58524 - 568}{4}$$

$$IM = 44035 \text{ u. a.}$$

Traçando uma linha onde limitamos nossa análise, cada valor de intensidade possui um comprimento de onda correspondente. O intervalo de análise de extinção será aquele em que a intensidade mínima calculada se aplica (figura 21).

Figura 21 - Intervalo de comp. de onda de análise do quarto superior



Fonte: Autoria própria

Estabeleceu-se então que o intervalo de comprimento de onda de análise vai de 584,8 *nm* até 593,3 *nm*.

4.1.2 Avaliação da estabilidade do sistema

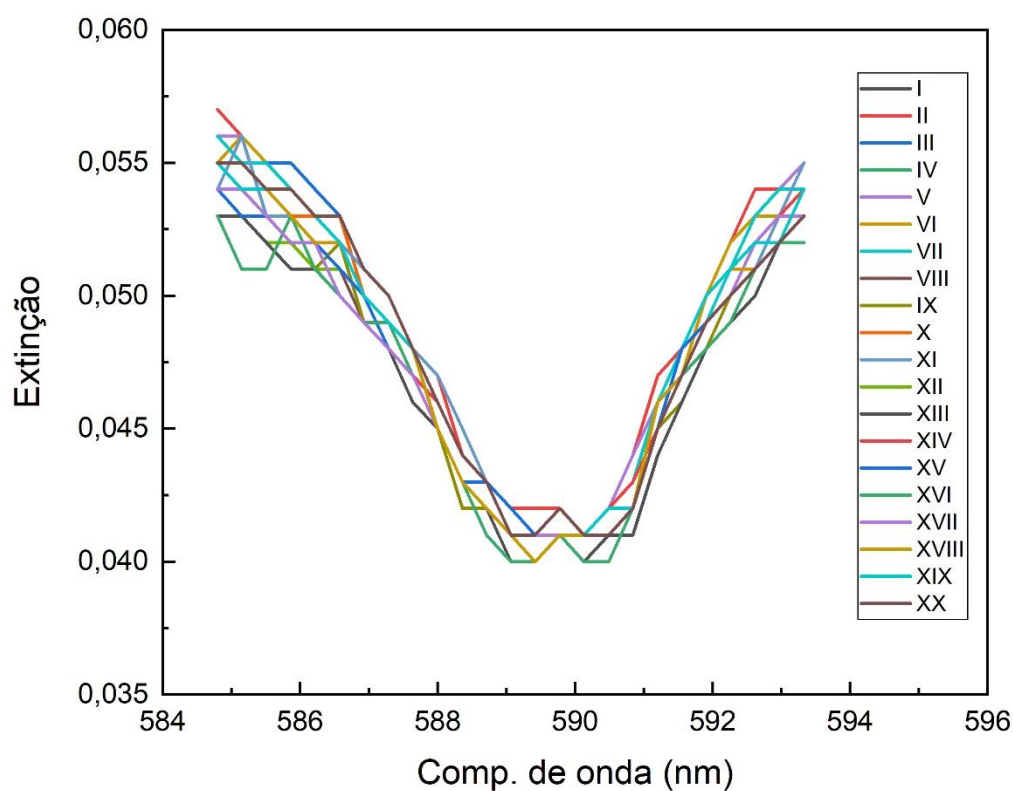
A estabilidade do sistema refere-se à proximidade entre os resultados obtidos em várias medições repetidas de um mesmo material e em momentos diferentes. Uma sequência de medidas estáveis é aquela que fornece resultados consistentes e próximos entre si, em outras palavras, a estabilidade é avaliada pelo desvio dos resultados em torno da média.

No sistema montado, a análise da estabilidade pode ser feita a partir da medição da extinção de uma amostra repetidas vezes. A compilação dos dados e o cálculo do desvio padrão fornece a estabilidade do equipamento. Contudo, é necessário garantir que outros fatores não influenciem na obtenção dos dados.

Durante os ensaios de centrifugação, foi possível notar aglomerados se formando dentro das cubetas, o que poderia gerar valores de extinções diferentes caso esses aglomerados estivessem próximos do ponto de coleta. No entanto, para a este caso, é necessário que a dispersão mãe seja estável, ou seja, apresente uma concentração homogênea em toda a solução, sem aglomerações e/ou decantações.

Para isso, foi preparado uma dispersão mãe com baixa concentração de MWCNT (10 $\mu\text{g/mL}$) no solvente que apresentou melhor dispersão durante os testes de centrifugação (NMP). A amostra teve sua extinção medida 20 vezes consecutivamente num intervalo de 1 minuto entre as coletas. O gráfico com a compilação das extinções e seus valores médios estão na figura 22 e na tabela 2 respectivamente.

Figura 22 - Espectro de extinção do ensaio de avaliação da estabilidade do sistema



Fonte: Autoria própria

Tabela 2 - Valores médios das curvas de extinção do ensaio de avaliação da estabilidade do sistema.

Coleta	Extinção	Coleta	Extinção
I	0,048 ± 0,005	XI	0,049 ± 0,005
II	0,049 ± 0,005	XII	0,048 ± 0,005
III	0,049 ± 0,005	XIII	0,047 ± 0,005
IV	0,049 ± 0,005	XIV	0,048 ± 0,005
V	0,049 ± 0,005	XV	0,048 ± 0,005
VI	0,049 ± 0,005	XVI	0,047 ± 0,005
VII	0,049 ± 0,005	XVII	0,048 ± 0,005
VIII	0,048 ± 0,005	XVIII	0,048 ± 0,005
IX	0,048 ± 0,005	XIX	0,049 ± 0,005
X	0,049 ± 0,005	XX	0,049 ± 0,005

Fonte: Autoria própria

É possível observar que as curvas são bem próximas entre si, o que se confirma ao se verifica as médias calculadas. Temos então que o desvio padrão entre as

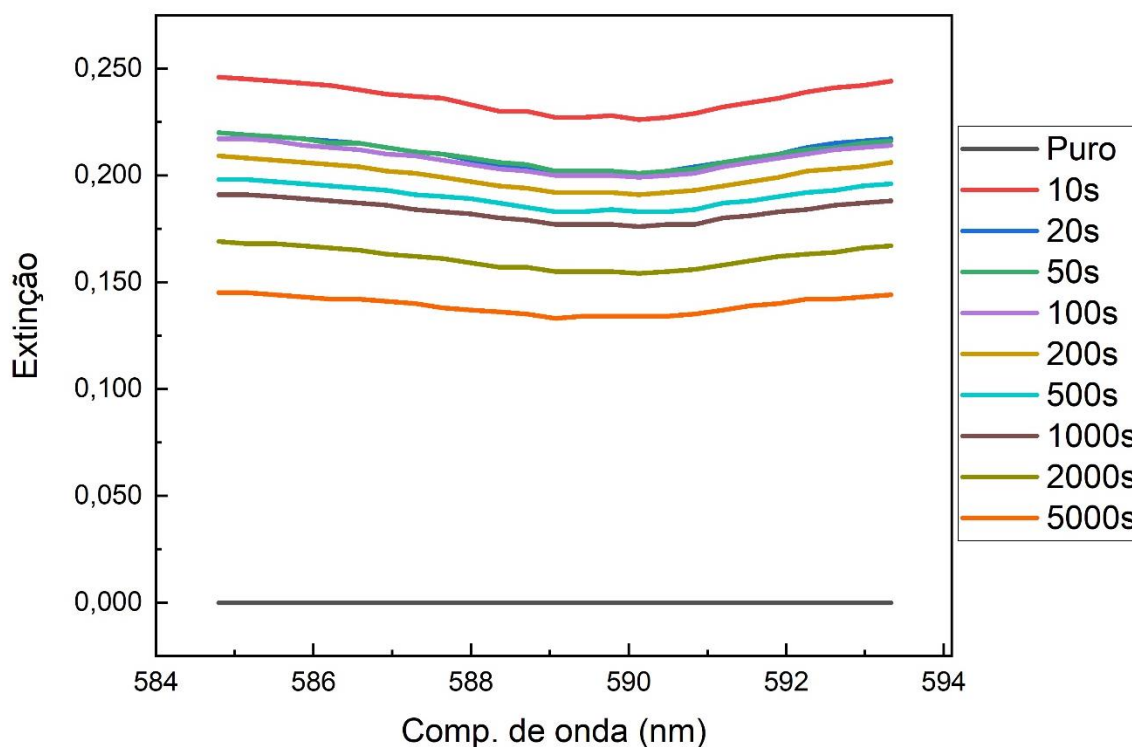
extinções é próximo de 0,001, valor este de mesma grandeza que a sensibilidade do aparato, confirmando que o sistema possui boa estabilidade para o estudo proposto.

4.1.3 Resolução

A resolução do equipamento é a menor variação detectável na sua escala de leitura⁴⁸. Neste caso, o espectrofotômetro tem uma resolução de 0,001 de extinção, isso significa que a menor variação que ele pode mostrar na sua escala de leitura é de 0,001. Se uma amostra for colocada em análise e a sua extinção for menor do que 0,001, o equipamento não será capaz de mostrar a mudança na sua escala de leitura. Transformando este valor de extinção em transmitância, encontra-se uma sensibilidade bem alta, próximo à 99,77%.

Contudo, não estamos lidando com valores absolutos de extinção, são médias de extinção de um pré-estabelecido intervalo de análise. A figura 23 exemplifica o recorte de extinções no intervalo de análise da centrifugação da suspensão de MWCNT em DMF.

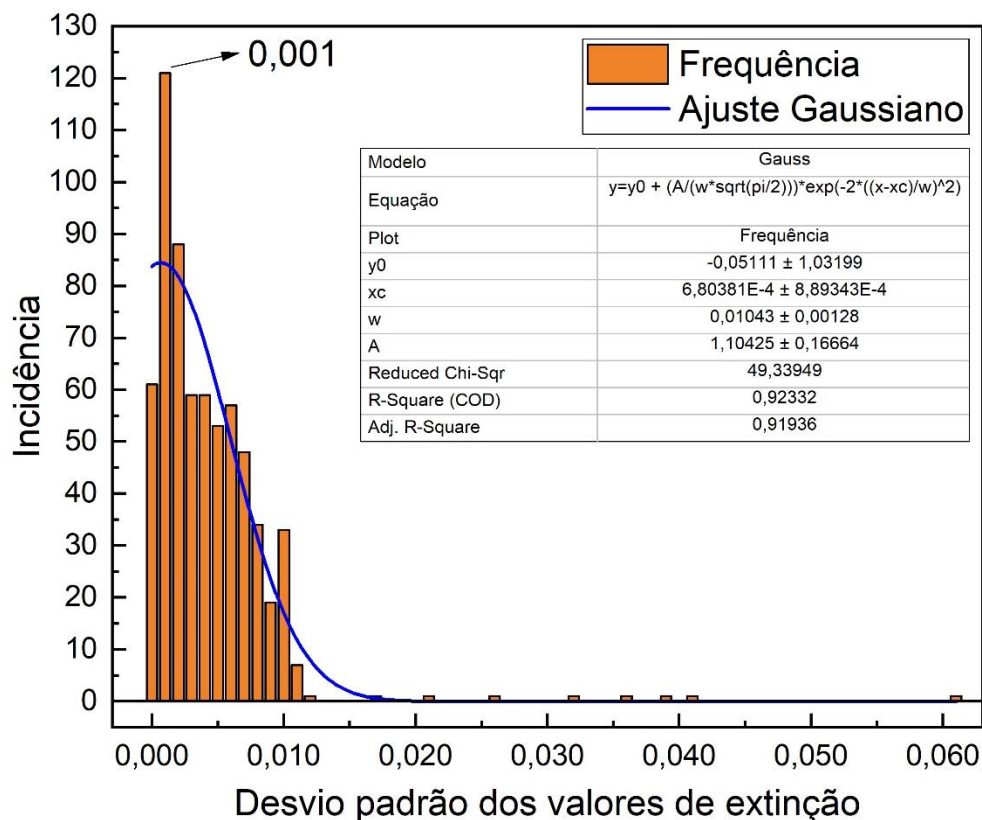
Figura 23 - Espectros de extinção na região do quarto superior do solvente puro e das dispersões preparadas em DMF e centrifugadas em diferentes tempos.



Fonte: Autoria própria

É possível notar as variações em função do comprimento de onda. Portanto há um desvio padrão que deve ser obtido e comparado com a resolução do instrumento. Compilando todos os desvios padrões de todas as coletas de centrifugação realizadas, é possível relacionar os valores por quantidade de incidência, como apresentado no gráfico da figura 24 que mostra o ajuste gaussiano da frequência de incidência de todos os valores de desvio padrão coletados nos vários ensaios de centrifugação.

Figura 24 - Ajuste gaussiano da frequência de incidência dos desvios padrões coletados nos ensaios de centrifugação.



Fonte: Autoria própria

O desvio padrão de valor 0,001 ocorreu 121 vezes, sendo também o pico do ajuste Gaussiano da distribuição. Portanto, pode-se afirmar que o desvio padrão que mais incide sobre a resolução, possui a mesma grandeza que o equipamento.

4.1.4 Exatidão e calibração do sistema

Nesta seção, serão apresentados os resultados da análise de exatidão, bem como de calibração, do sistema. A calibração é feita por meio da análise do espectro de extinção de amostras de concentrações conhecidas, estabelecendo uma relação entre a extinção e a concentração de MWCNT. Durante a análise de exatidão, os resultados obtidos pelo aparato experimental proposto nesse estudo foram comparados aos resultados obtidos por um espectrofotômetro de fidelidade conhecida. Neste caso, foi utilizado o espectrofotômetro de modelo Cary 50 UV-Vis da fabricante Varian.

O processo consiste em preparar 7 amostras de concentrações 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 10 $\mu\text{g/mL}$ e analisar os espectros de extinção em ambos os equipamentos. Isso proporciona a possibilidade de ao mesmo tempo estabelecer uma relação entre a extinção e a concentração das amostras, e comparar os resultados entre os dois equipamentos.

Assim como na avaliação da estabilidade do sistema, utilizou-se do solvente que apresentou melhor dispersão dos MWCNT (NMP) para realizar os processos. Também foram utilizadas baixas concentrações de MWCNT, para garantir os mesmos parâmetros já citados durante a avaliação de estabilidade do sistema.

Uma dispersão mãe de NMP com concentração de 3 mg/mL foi dispersa na ponteira ultrassônica com os mesmos parâmetros utilizados nos ensaios de centrifugação. Posteriormente, esta dispersão foi diluída nas devidas proporções para compor as 7 soluções de concentrações já citadas. Novamente estas soluções foram dispersas na ponteira por mais 4 minutos e submetidas às análises de extinção nos dois equipamentos citados. Os resultados estão presentes na Figura 25 e na Tabela 3.

Observando os valores de extinções obtidos para a mesma amostra nos dois equipamentos, podemos concluir que numericamente são muito próximos. A diferença apesar de chegar à um percentual de 14% na concentração mais baixa, a variação máxima entre os equipamentos chegou a apenas 0,001 de extinção, valor este coincidente com a resolução do equipamento.

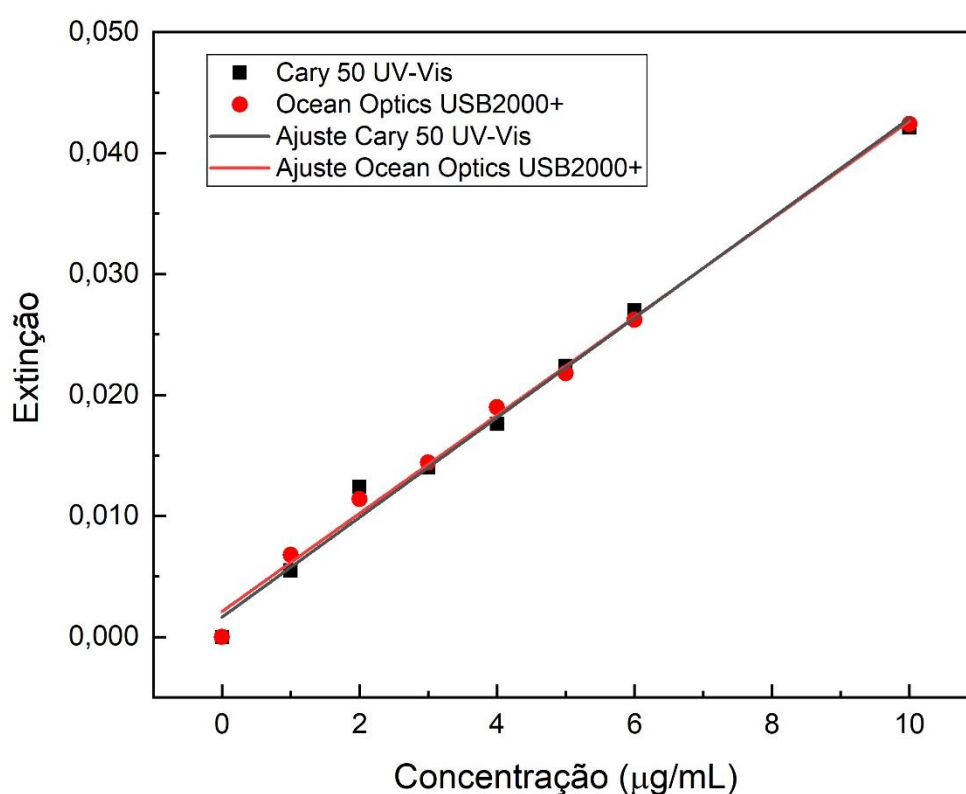
Tabela 3 - Comparação entre os valores de extinção óptica obtidos pelo aparato experimental proposto nesse estudo e pelo espectrofotômetro Cary 50 UV-Vis e cálculo da variação e do percentual de variação.

Concentração ($\mu\text{g/mL}$)	Cary 50 UV- Vis	Ocean Optics USB 2000+	Variação	Percentual da variação (%)
1	0,006	0,007	0,001	14
2	0,012	0,011	0,001	9
3	0,014	0,014	0,000	0
4	0,018	0,019	0,001	5
5	0,022	0,022	0,000	0
6	0,027	0,026	0,001	4
10	0,042	0,042	0,000	0

Fonte: Autoria própria

Os valores obtidos são uma média da extinção no intervalo de comprimento de onda estabelecido pelo quarto superior, como já discutido em 4.1.1.

Figura 25 - Ajustes dos valores de extinção de amostras de concentrações conhecidas. Resultados obtidos pelo equipamento desenvolvido e o espectrofotômetro Cary 50 UV-Vis.



Fonte: Autoria própria

A calibração do sistema é obtida pelo ajuste dos pontos coletados experimentalmente. A tabela 4 fornece os coeficientes angulares que são a relação entre a extinção e a concentração. Neste caso, temos que em ambos os ajustes indicam que 0,004 de extinção equivale à uma concentração de $1 \mu g/mL$ de MWCNT. Com isso, temos também que a sensibilidade do equipamento é capaz de detectar concentrações acima de $0,25 \mu g/mL$.

Tabela 4 - Parâmetros de ajuste dos valores de extinção obtidos pelo equipamento desenvolvido e o espectrofotômetro Cary 50 UV-Vis.

Ensaio	Ocean Optics USB2000+	Cary 50 UV-Vis
Equação	$y = a + b \cdot x$	
Y_0	$0,002 \pm 0,001$	$0,002 \pm 0,001$
Coef. Angular (b)	$0,004 \pm 0,002$	$0,004 \pm 0,001$
COD	0,99	0,99
R^2	0,99	0,99

Fonte: Autoria própria

Pela relação entre os valores de extinção, também podemos obter o coeficiente de absortividade ou coeficiente de extinção. Considerando que o coeficiente angular da reta é igual ao coeficiente de extinção vezes o caminho óptico, temos que:

$$0,004 \cdot 10^3 = \varepsilon \cdot b$$

ε – Coeficiente de extinção da substância absorvente;

b – Comprimento do caminho óptico da luz através da amostra;

Lembrando que o coeficiente angular utilizado refere-se à concentração de $1 mg/mL$. Sabendo que o caminho óptico utilizado é de $1 mm$ ($0,1 cm$):

$$\varepsilon_\lambda = \frac{4}{0,1}$$

$$\varepsilon_\lambda = 40 \pm 1 \frac{mL}{cm \cdot mg}$$

Portanto, temos que o coeficiente de extinção do MWCNT é de $\varepsilon_\lambda = 40 \pm 1 \frac{mL}{cm.mg}$ no intervalo λ do espectro, delimitado pelo quarto superior. Valor este próximo aos de referência na literatura.

4.2 Concentração limite e incertezas

Nesta seção, serão abordados os métodos utilizados para chegar aos valores de concentrações limites através do ajuste da curva de decaimento da centrifugação e os cálculos da incerteza dos resultados.

4.2.1 Curva de decaimento

Para calcular a concentração limite de MWCNT nos solventes, é necessário ajustar uma curva aos pontos adquiridos e extrapolá-la para tempos muito longos. Em seguida, relacionamos a extinção limite encontrada com a curva de ajuste obtida nos testes de exatidão para converter a extinção em concentração ($\mu g/mL$).

Na maioria dos casos, os decaimentos seguiram uma equação de decaimento de primeiro grau como descrito na (XXIII). A extinção mínima é calculada pela extrapolação do melhor ajuste para tempos muito longos.

$$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0 \quad (XXIII)$$

E – Extinção;

t – Tempo;

m_0 , n_1 e A_0 – Parâmetros de ajuste.

Extrapolando o tempo para o infinito. Temos:

$$E_{min} = m_0 * e^{(-\infty/n_1)} + A_0 \quad (XXIV)$$

Note que o exponencial de “ e ” é negativo, podemos reescrever então como:

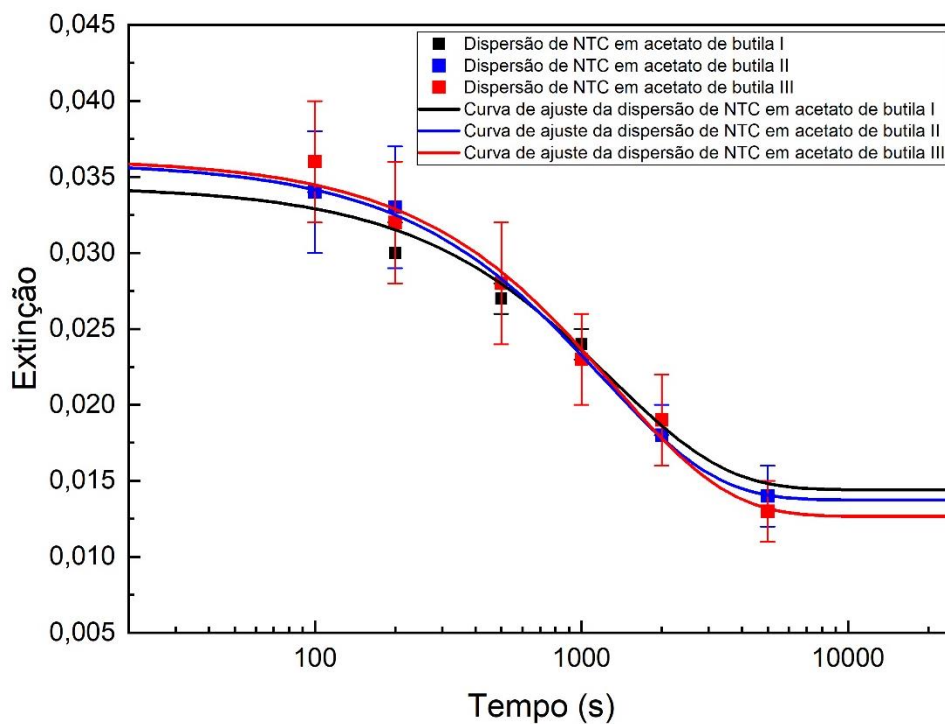
$$E_{min} = \frac{m_0}{e^{(\infty/n_1)}} + A_0 \quad (\text{XXV})$$

Considerando que o denominador da primeira parte da equação está elevado ao infinito, sabemos que esta razão é próxima de zero. Concluímos então que a extinção mínima é:

$$E_{min} = A_0 \quad (\text{XXVI})$$

A figura 26 mostra um ensaio completo de centrifugação de uma dispersão de NCT em acetato de butila. Em um ensaio, a centrifugação tem o processo repetido três vezes e o valor de extinção mínima é obtido pela média das extinções mínimas das três curvas. Os parâmetros de ajustes sobre os pontos coletados estão na tabela 5 e mostram que a extinção mínima média é de aproximadamente 0,014.

Figura 26 – Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em acetato de butila.



Fonte: Produção própria

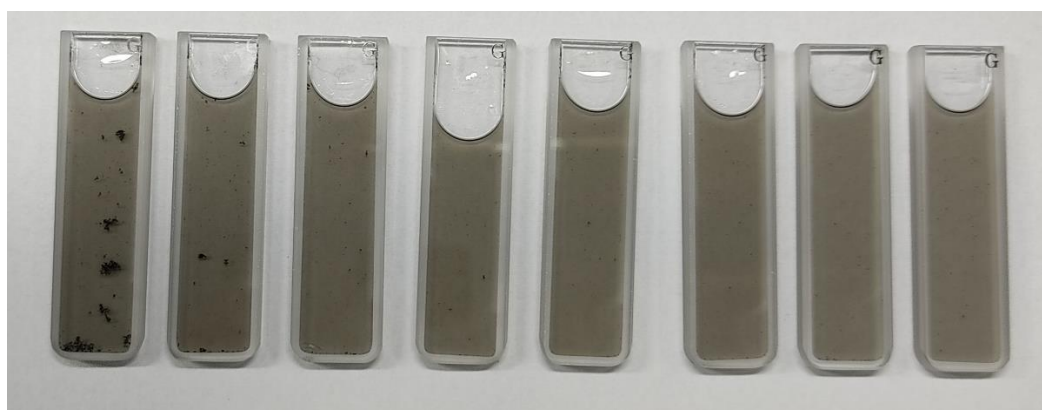
Tabela 5 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em acetato de butila.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Acetato de butila I	Acetato de butila II	Acetato de butila III
A_0	$0,0144 \pm 0,0027$	$0,0137 \pm 0,0003$	$0,0127 \pm 0,0010$
m_0	$0,0200 \pm 0,0026$	$0,0222 \pm 0,0004$	$0,0235 \pm 0,0014$
n_1	$1287,6 \pm 444,7$	$1181,6 \pm 55,1$	$1316,0 \pm 223,8$
R^2	0,95804	0,99896	0,98928
Ajuste R^2	0,93006	0,99826	0,98214

Fonte: Produção própria

Repare que as centrifugações da figura 26 apresenta pontos experimentais apenas em 100 segundo. Isso se deve pois em quase todos os ensaios os primeiros valores coletados em 10, 20 e 50 segundos não foram considerados para o ajuste da curva de decaimento. Isso ocorreu devido a questões experimentais, como a presença de aglomerados da amostra mãe na cubeta. Esses aglomerados acabavam eventualmente passando pelo sensor do equipamento, gerando valores de extinções inconsistentes. Como já citado anteriormente, os aglomerados ocorrem com frequência em dispersões de MWCNT, principalmente devido às interações de van der Waals entre as superfícies dos tubos⁵⁰.

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.



Fonte: Autoria própria

Experimentalmente, foi necessária uma atenção extra para evitar pipetar volumes com a presença desses aglomerados. Contudo, nos intervalos seguintes a 100 segundos, a maior parte desses aglomerados se decantavam e a pipetagem da amostra mãe para a cubeta se tornava mais consistente.

Os gráficos e ajustes para todos os solventes estudados estão disponíveis no apêndice A.

4.2.2 Análise da precisão da concentração limite

A precisão se refere à proximidade entre os resultados obtidos repetidamente em um experimento. Uma boa precisão é aquela que produz resultados consistentes e próximos entre si. Em outras palavras, a precisão pode ser avaliada pelo desvio padrão dos resultados obtidos.⁴⁸.

Em um sistema de grande precisão, as margens de incerteza são ditadas pela propagação dos erros e ajustes do sistema, entretanto, em sistemas que os valores encontrados para uma mesma operação são mais distantes entre si, a margem de incerteza pode ser maior e se faz necessária a análise do desvio padrão entre os valores obtidos.

A tabela 6 é composta pelas médias das incertezas geradas pelos ajustes das curvas de centrifugação e pelo desvio padrão entre as extinções limites encontradas.

Observa-se que os desvios padrões em geral são maiores que as médias das incertezas, indicando que a precisão dos valores pode ser um pouco menor que o esperado, entretanto, é necessário observar a relação percentual que o desvio possui em relação ao valor da extinção limite obtida.

É importante lembrar que, pelos ajustes, algumas das médias das incertezas chegaram a valores próximos a zero. Contudo, é necessário obedecer a incerteza da sensibilidade e da resolução do aparato de 0,001.

Tabela 6 - Compilação das médias das incertezas e desvio padrão das concentrações limites.

Solvente	Média da incerteza	Desvio padrão das concentrações limites
Acetato de butila	0,001	0,001
Acetonitrila	0,002	0,004
Ac. Acético	0,001	0,001
Ác. Fosfórico I	0,006	0,006
Água	0,001	0,005
Carbonato de propileno	0,001	0,001
Clorofórmio	0,003	0,002
Diclorobenzeno	0,005	0,004
Diclorometano	0,004	0,006
Dimetoximetano (Metilal)	0,001	0,001
Dimetilformamida (DMF)	0,005	0,005
Dimetilsulfóxido	0,003	0,007
Dioxano	0,001	0,001
Estireno	0,001	0,001
Etanol	0,001	0,001
Etilenoglicol	0,001	0,013
Hexano	0,001	0,010
Isoforona	0,001	0,001
Isopropanol	0,004	0,001
Mesitilo	0,001	0,001
Metanol	0,001	0,001
Metil-etil-cetona	0,005	0,013
Metilpirrolidona (NMP)	0,005	0,012
Peróxido De Hidrogênio	0,001	0,001
Tetraetoxissilano (TEOS)	0,001	0,002
Tolueno	0,001	0,001

Fonte: Autoria própria

4.2.3 Resultados finais de concentração limite

A tabela 7 mostra as concentrações limites encontradas já convertidas para $\mu\text{g/mL}$, como descrito em 4.1.4.

Em destaque, o NMP foi o solvente que melhor dispersou o MWCNT, com concentração limite próxima de $55 \mu\text{g/mL}$. Desempenho este já esperado dado às diversas referências na literatura de seu uso como meio de dispersão de NTC⁵¹. Logo em seguida, os que apresentaram maiores dispersões dos MWCNT foram o

diclorobenzeno e o dimetilformida com valores de concentração limite de aproximadamente 40 e 32 $\mu\text{g/mL}$ respectivamente.

Tabela 7 - Extinções e concentrações limites para as dispersões preparadas nos solventes analisados.

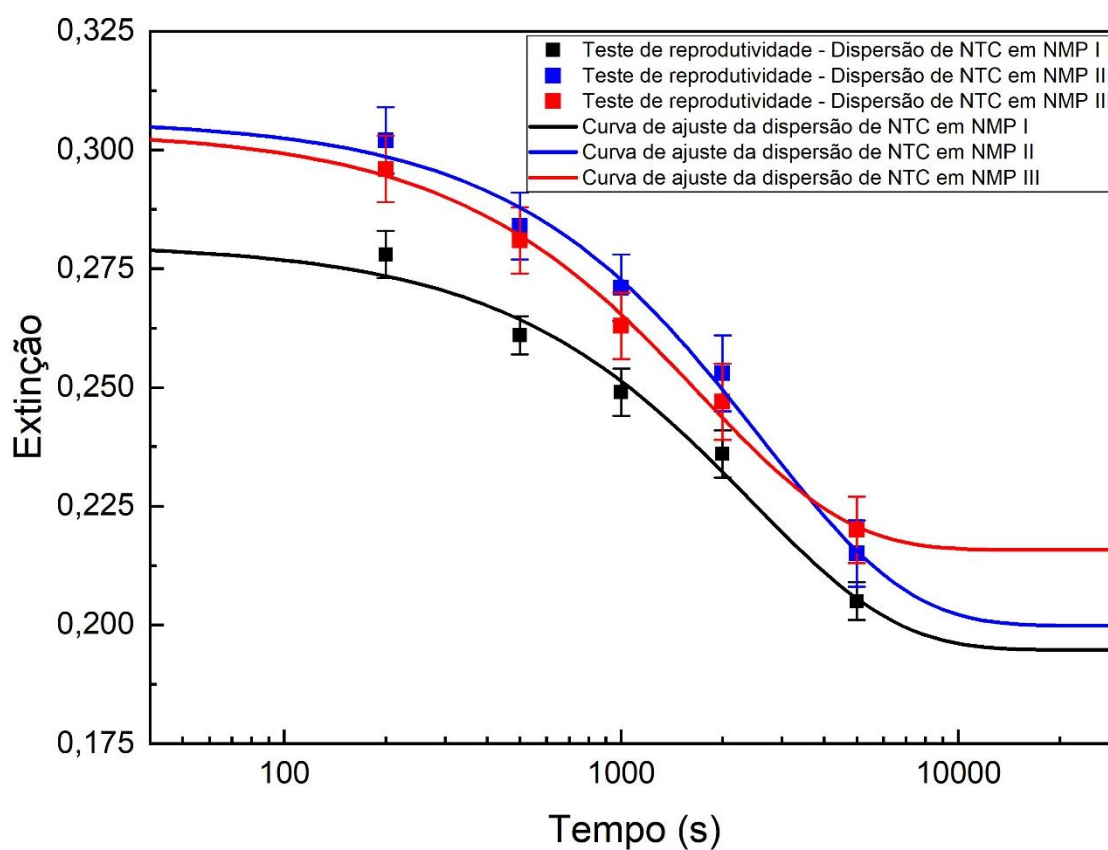
Solvente	Extinção limite	Concentração limite ($\mu\text{g/mL}$)
Acetato de Butila	0,014 $\pm$ 0,001	3,5 $\pm$ 0,3
Acetonitrila	0,027 $\pm$ 0,004	7 $\pm$ 1
Ácido Acético	0,000 $\pm$ 0,001	0,0 $\pm$ 0,3
Ácido Fosfórico	0,000 $\pm$ 0,006	0 $\pm$ 2
Água	0,011 $\pm$ 0,005	3 $\pm$ 1
Carbonato de propileno	0,001 $\pm$ 0,001	0,3 $\pm$ 0,3
Clorofórmio	0,005 $\pm$ 0,003	1,3 $\pm$ 0,8
Diclorobenzeno	0,159 $\pm$ 0,005	40 $\pm$ 1
Diclorometano	0,042 $\pm$ 0,006	11 $\pm$ 2
Dimetoximetano (Metilal)	0,001 $\pm$ 0,001	0,3 $\pm$ 0,3
Dimetilformamida (DMF)	0,127 $\pm$ 0,005	32 $\pm$ 1
Dimetilsulfóxido (DMSO)	0,015 $\pm$ 0,007	4 $\pm$ 2
Dioxano	0,000 $\pm$ 0,001	0,0 $\pm$ 0,3
Estireno	0,000 $\pm$ 0,001	0,0 $\pm$ 0,3
Etanol	0,002 $\pm$ 0,001	0,5 $\pm$ 0,3
Etilenoglicol	0,016 $\pm$ 0,013	4 $\pm$ 3
Hexanol	0,017 $\pm$ 0,010	4 $\pm$ 3
Isoforona	0,005 $\pm$ 0,001	1,3 $\pm$ 0,3
Isopropanol	0,031 $\pm$ 0,004	8 $\pm$ 1
Mesitileno	0,001 $\pm$ 0,001	0,3 $\pm$ 0,3
Metanol	0,000 $\pm$ 0,001	0,0 $\pm$ 0,3
Metil-etil-cetona	0,050 $\pm$ 0,013	13 $\pm$ 3
N-metilpirrolidona (NMP)	0,221 $\pm$ 0,012	55 $\pm$ 3
Peróxido de hidrogênio	0,000 $\pm$ 0,001	0,0 $\pm$ 0,3
Tetraetoxissilano (TEOS)	0,010 $\pm$ 0,002	2,5 $\pm$ 0,5
Tolueno	0,002 $\pm$ 0,001	0,5 $\pm$ 0,3

Fonte: Autoria própria

4.2.4 Reprodutibilidade de resultados

A fim de analisar a reprodutibilidade dos resultados obtidos, foi realizado o processo de centrifugação novamente utilizando uma nova dispersão de MWCNT em NMP. Todas as etapas foram cumpridas nos mesmos parâmetros estabelecidos. O gráfico da figura 28 exibe as curvas de decaimento do teste de reprodutividade em NMP e a tabela 8 apresenta os parâmetros de ajuste correspondentes às curvas.

Figura 28 - Teste de reprodutividade dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em N-metilpirrolidona.



Fonte: Produção própria

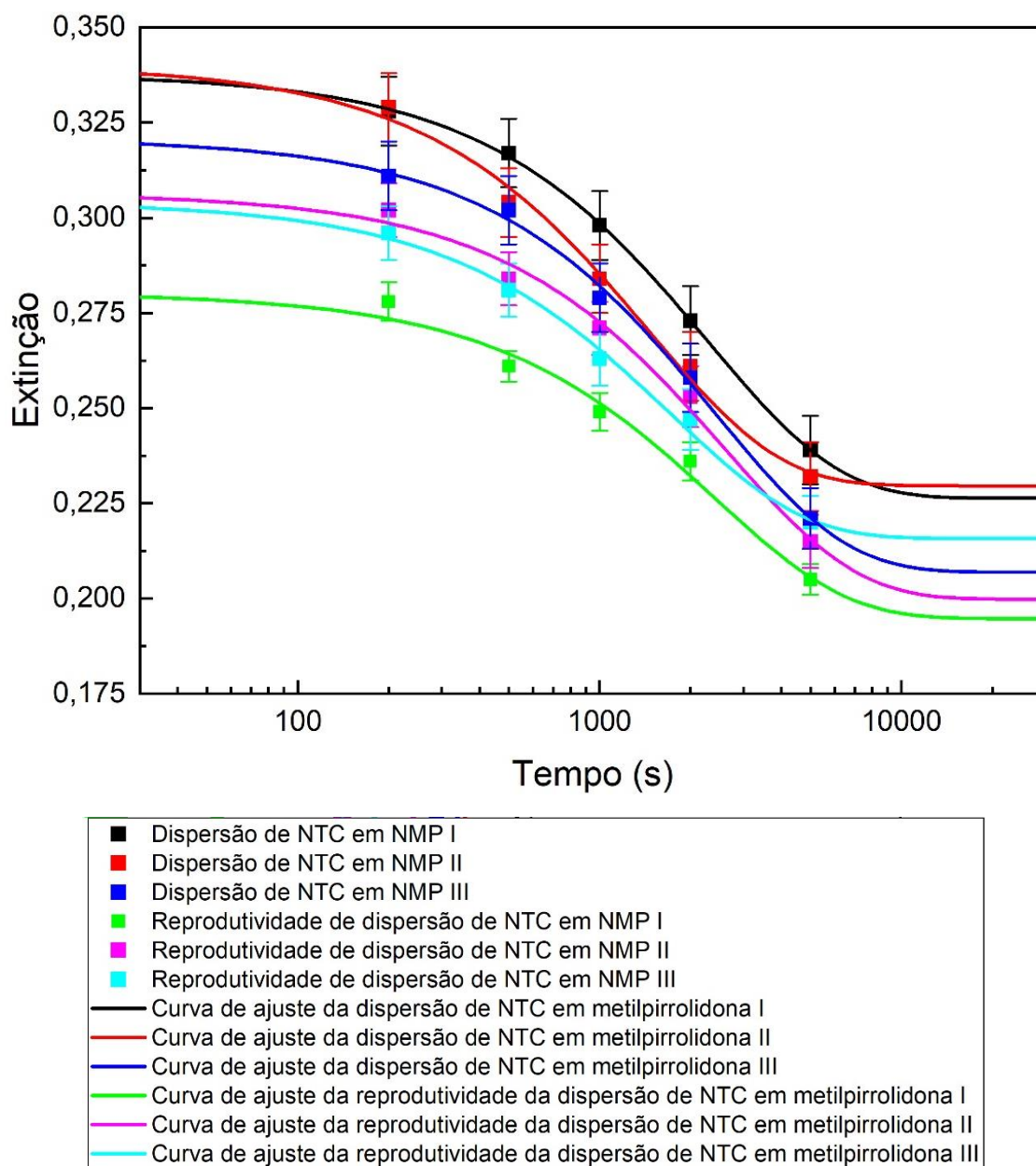
Tabela 8 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em N-metilpirrolidona – Teste de reprodutividade.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Rep. NMP I	Rep. NMP II	Rep. NMP III
A_0	$0,195 \pm 0,012$	$0,200 \pm 0,013$	$0,216 \pm 0,005$
m_0	$0,086 \pm 0,010$	$0,107 \pm 0,011$	$0,088 \pm 0,005$
n_1	$2421,7 \pm 927,1$	$2619,1 \pm 794,3$	$1730,0 \pm 291,0$
R^2	0,98575	0,99105	0,99476
Ajuste R^2	0,9715	0,9821	0,98952

Fonte: Produção própria

. Para uma análise visual mais detalhada das centrifugações das dispersões de MWCNT em NMP, a figura 29 compila as curvas de extinção obtidas nos dois ensaios (referência e de reprodutividade). As curvas de cor preto, vermelho e azul correspondem ao ensaio referência, enquanto as curvas de cor verde, magenta e ciano representam o ensaio de reprodutividade

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.



Os valores de concentração limite do teste de reprodutividade resultaram em uma média no valor de $51 \pm 3 \mu\text{g/mL}$. Em comparação à concentração do ensaio de referência, a concentração média obtida foi de $55 \pm 3 \mu\text{g/mL}$, uma variação de 7%, porém, dentro das incertezas calculadas.

4.3 Estudo da concentração limite em função dos parâmetros de solubilidade

Visando estabelecer uma relação entre os valores de concentração limites encontrados e parâmetros que influenciam na solubilidade do MWCNT, mapas, ajustes e análises empíricas serão realizadas nesta seção.

4.3.1 Mapeamento em função dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen

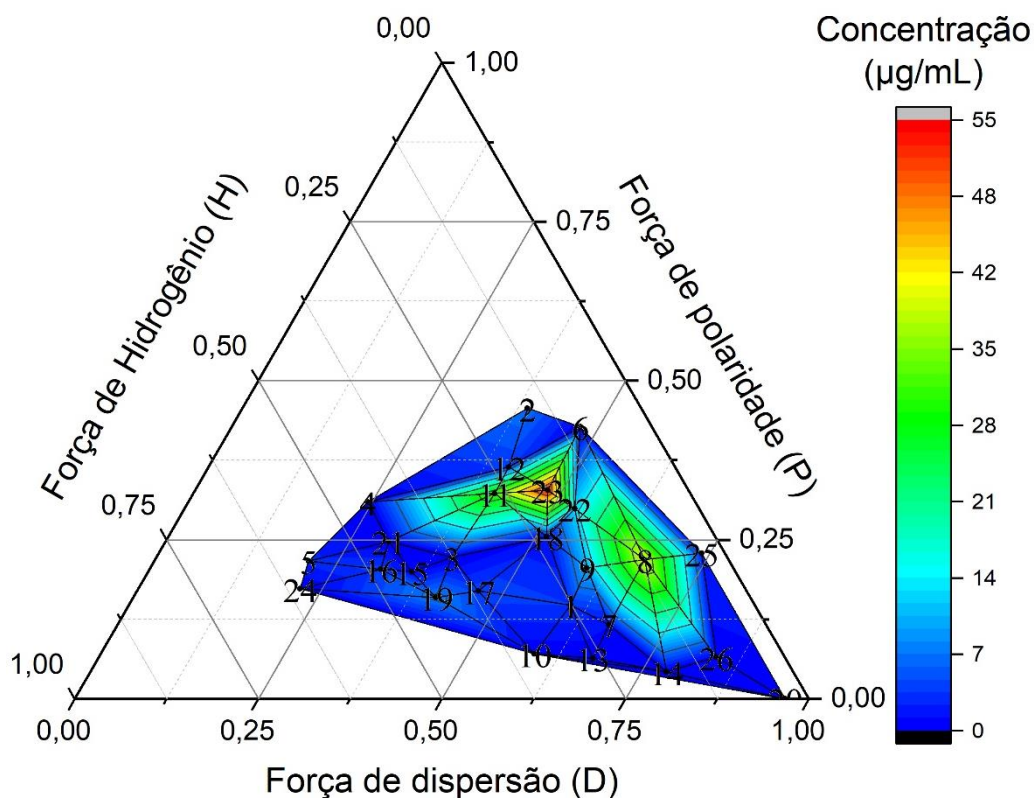
Com as concentrações limites adquiridas, é possível relacioná-las com os PSH. Como já citado na seção 2.2, é possível representar os PSH em um gráfico do tipo ternária, que possui formato triangular. Sendo assim, cada lado do triângulo representa um parâmetro de solubilidade (Dispersão, Hidrogênio ou Polaridade). Neste caso, a concentração limite é uma quarta variável do gráfico que está representada pela densidade colorimétrica.

A figura 30 mostra que diferentemente do esperado, os valores de concentrações limites não apresentam uma dependência direta dos PSH. É possível observar que a representação apresenta dois picos, indicando que possivelmente a predição do solvente que melhor dispersa MWCNT não seja plausível com a utilização dos PSH. Entretanto, levanta-se a possibilidade de que além dos PSH outros fatores possam contribuir para a dispersão do material.

Outro método de avaliar as concentrações limites em função dos PSH é o cálculo da esfera de solubilidade, como já descrito na seção 2.2. Para isso, utilizamos o software HSPiP (Hansen Solubility Parameters in Practice), que nos permite calcular os PSH com base no grau de solubilidade (ou dispersabilidade, no caso do MWCNT) que os solventes apresentaram de acordo com a metodologia utilizada.

Contudo, o programa não conseguiu calcular uma esfera que apresentasse resultados plausíveis. Nas tentativas realizadas, as esferas resultantes exibiam solventes muito próximos do centro, porém não apresentavam uma dispersão satisfatória.

Figura 30 - Representação gráfica dos PSH por ternária e concentrações limites de MWCNT por densidade colorimétrica



Fonte: Autoria própria

4.3.2 Análise empírica dos dados experimentais

Na literatura há reportes que indicam outros parâmetros que podem exercer influência na dispersão do MWCNT. Hansen cita em suas obras que solventes de volume molar mais baixos são melhores dispersores em comparação aos de maior volume molar¹⁴. Também são citados que a tensão superficial, a viscosidade e a densidade do meio podem influenciar na dispersão de um determinado material em meio líquido^{52,53}.

Considerando essas informações, cria-se a necessidade de realizar uma análise em que os parâmetros que possivelmente influenciem na dispersão do material de certa forma sejam mensurados. Visando contornar esta situação, uma abordagem de ajuste em hiperespaço foi realizada com os três parâmetros de Hansen, viscosidade, densidade e tensão superficial. A equação (XXVII) demonstra as relações estabelecidas:

$$\mathcal{F}(x_1, \dots, x_6) = \left(\sum_{i=1}^{dim} a_i x_1^i + \sum_{j=1}^{dim} b_j x_2^j + \sum_{k=1}^{dim} c_k x_3^k \right) * \left(\sum_{l=1}^{dim} d_l x_4^l + \sum_{m=1}^{dim} e_m x_5^m + \sum_{n=1}^{dim} f_n x_6^n \right) \quad (XXVII)$$

x_1 – Força de dispersão;

x_2 – Força de polaridade;

x_3 – Força de Hidrogênio;

x_4 – Viscosidade;

x_5 – Densidade;

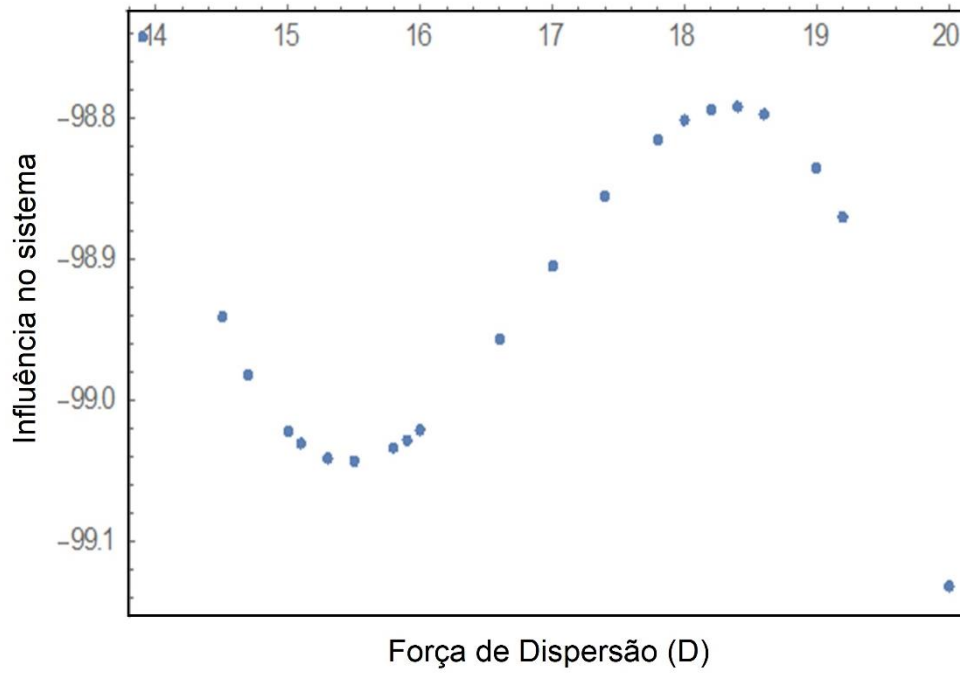
x_6 – Tensão superficial.

Nota-se que as relações estabelecidas são divididas em duas partes. A primeira se remete aos PSH, somando as somatórias ao assumir que entre os parâmetros existe uma relação de independência linear entre eles. O mesmo acontece na segunda parte da relação que leva os parâmetros de densidade, viscosidade e tensão superficial. A multiplicação dessas duas partes portanto vem da dependência linear que pode se estabelecer entre as partes.

Os parâmetros a_i , b_j , c_k , d_l , e_m e f_n serão calculados pelo ajuste, enquanto que o parâmetro “ dim ” limita o grau de liberdade que as somatórias podem atingir. Foi estabelecido que para esta análise, o 3º grau seria o máximo que poderia ser atingido.

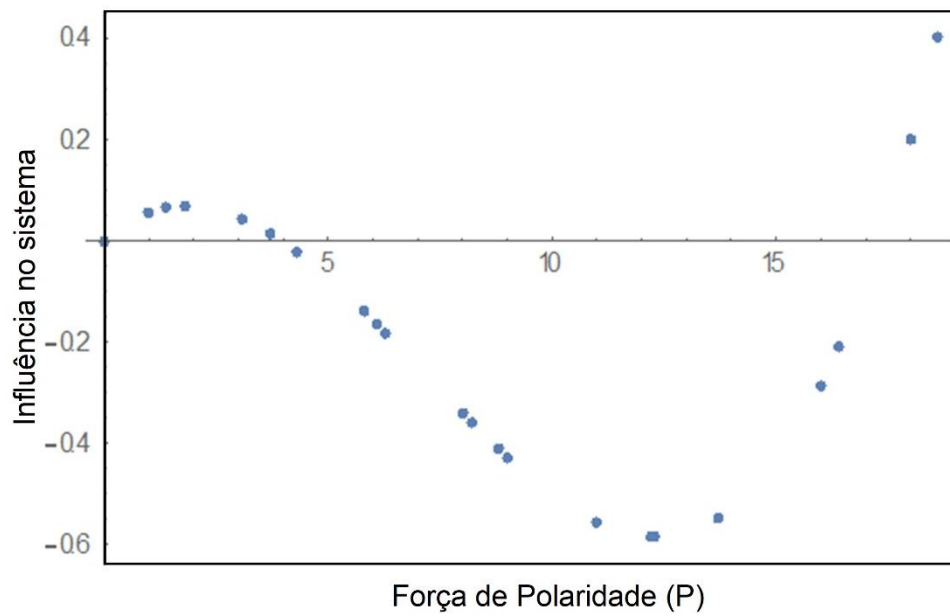
Filtrando os ajustes realizados para o melhor coeficientes de determinação, chegou-se a uma combinação dos parâmetros de graus $i = 3$, $j = 3$, $k = 3$, $l = 3$, $m = 3$, $n = 3$ com $R^2 = 0.994$. A diagramação de cada ajuste de forma independentemente permitiu uma melhor visualização do impacto que cada parâmetro exerce sobre os valores de concentração, como pode ser visto na figura 31 à figura 36.

Figura 31 – Polinômio de ajuste da influência da força de dispersão sobre o sistema.



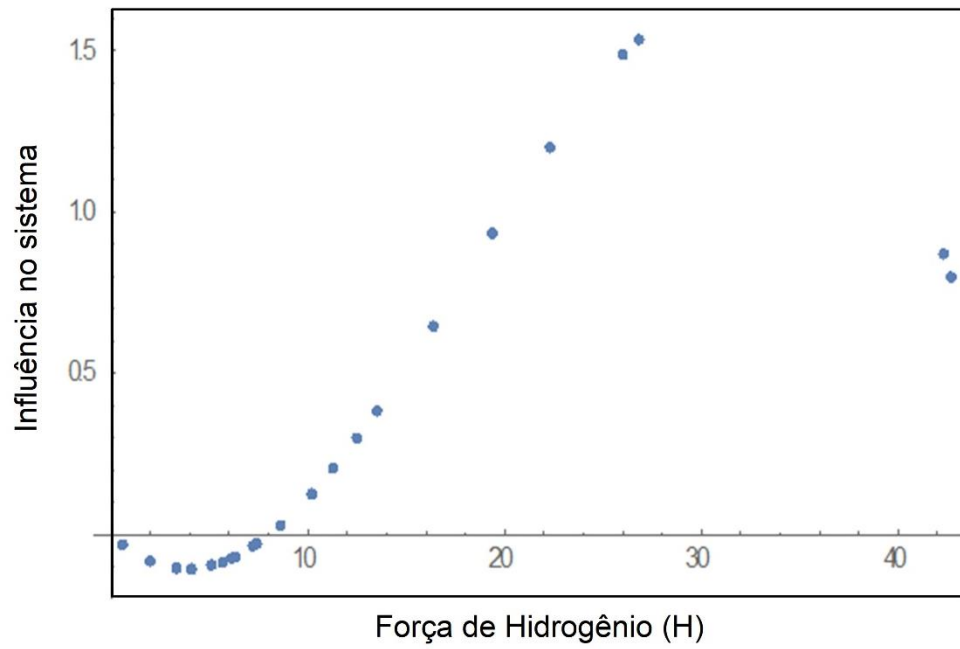
Fonte: Autoria própria

Figura 32 - Polinômio de ajuste da influência da força de polaridade sobre o sistema.



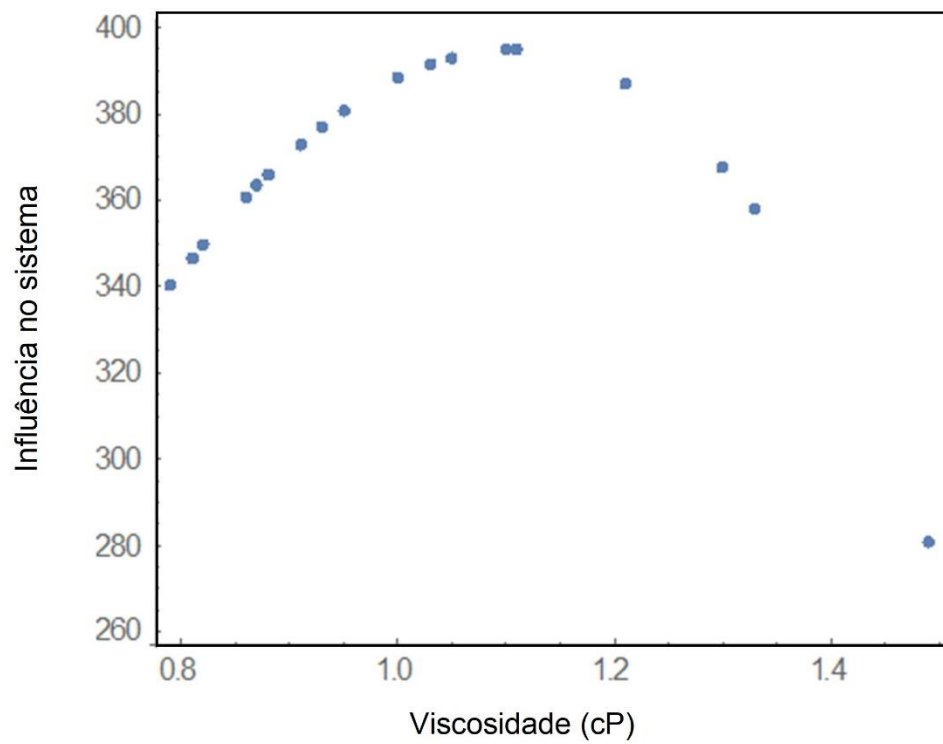
Fonte: Autoria própria

Figura 33 - Polinômio de ajuste da influência da força de hidrogênio sobre o sistema.



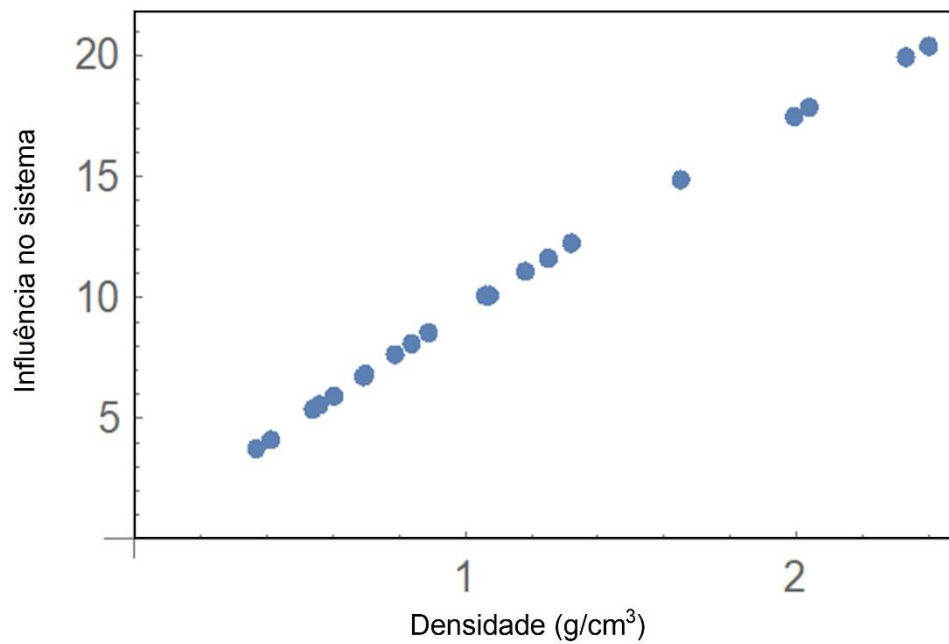
Fonte: Autoria própria

Figura 34 - Polinômio de ajuste da influência da viscosidade sobre o sistema.



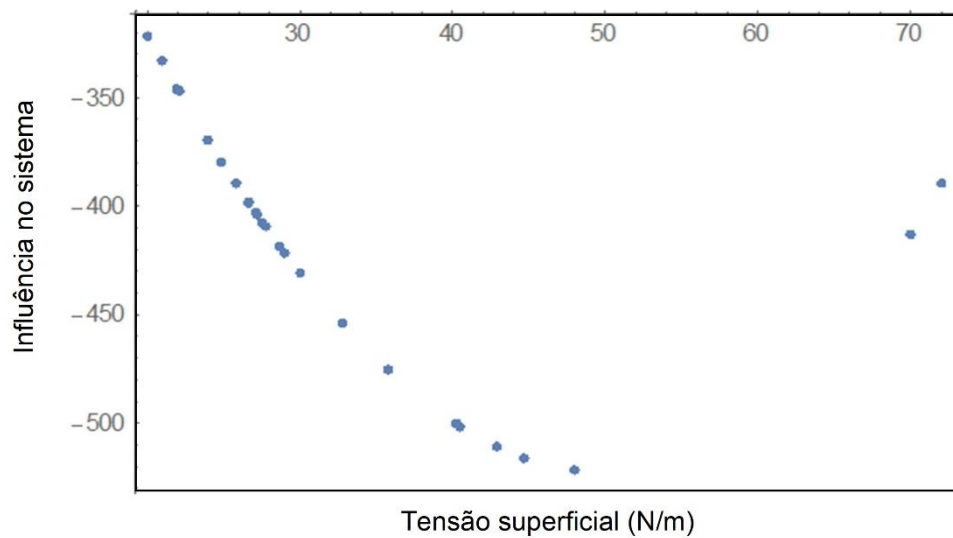
Fonte: Autoria própria

Figura 35 - Polinômio de ajuste da influência da densidade sobre o sistema.



Fonte: Autoria própria

Figura 36 - Polinômio de ajuste da influência da tensão superficial sobre o sistema.

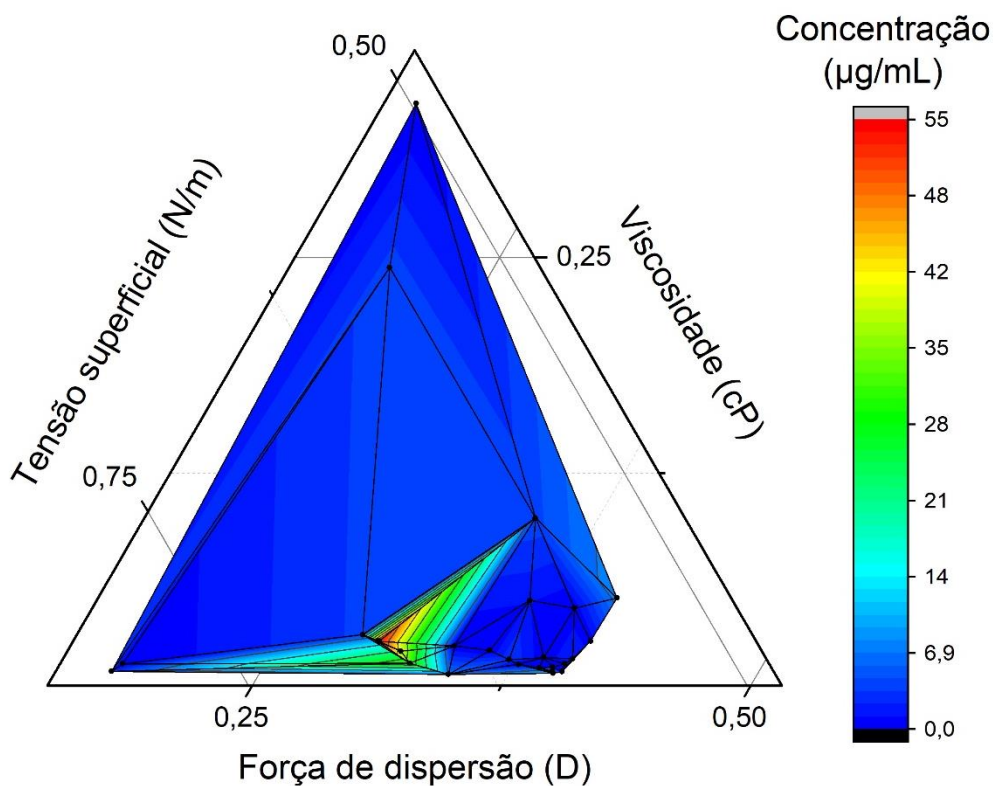


Fonte: Autoria própria

Nota-se que a força de dispersão exerce a maior influência na relação entre as componentes dos PSH. Na segunda parte, tanto a viscosidade quanto a tensão superficial apresentam influências próximas e significativamente maiores do que a densidade.

A figura 37 ilustra a relação entre a força de dispersão, viscosidade, tensão superficial e concentração limite. Diferentemente do que foi visto na figura 30, esta nova relação apresenta um pico único no qual as concentrações limite de maiores valores se aproximam.

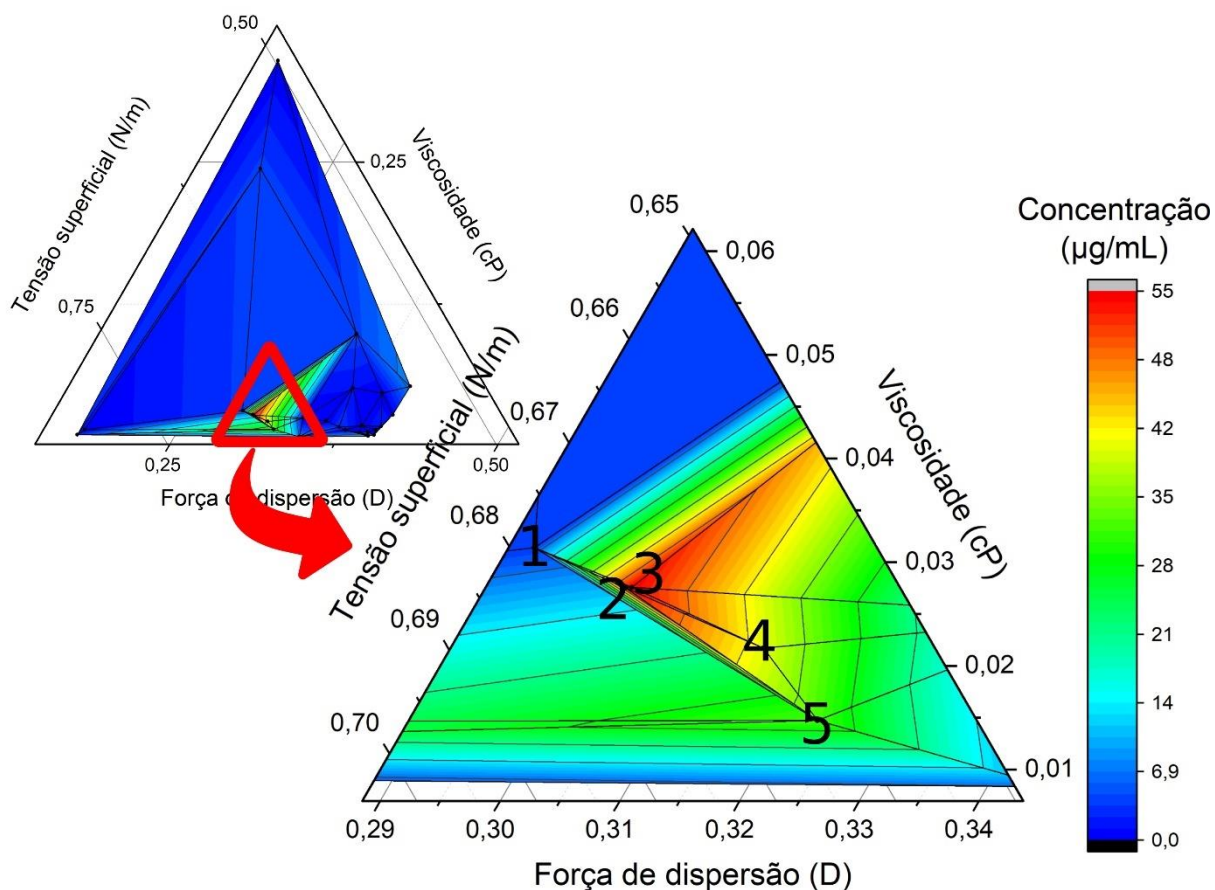
Figura 37 – Mapa de concentração limite em função da força de dispersão, tensão superficial e viscosidade.



Fonte: Autoria própria

A figura 38 mostra que alguns solventes exibem um certo alinhamento próximo ao pico. Os pontos correspondem aos solventes acetonitrila (1), DMF (2), diclorobenzeno (3), NMP (4) e DMSO (5).

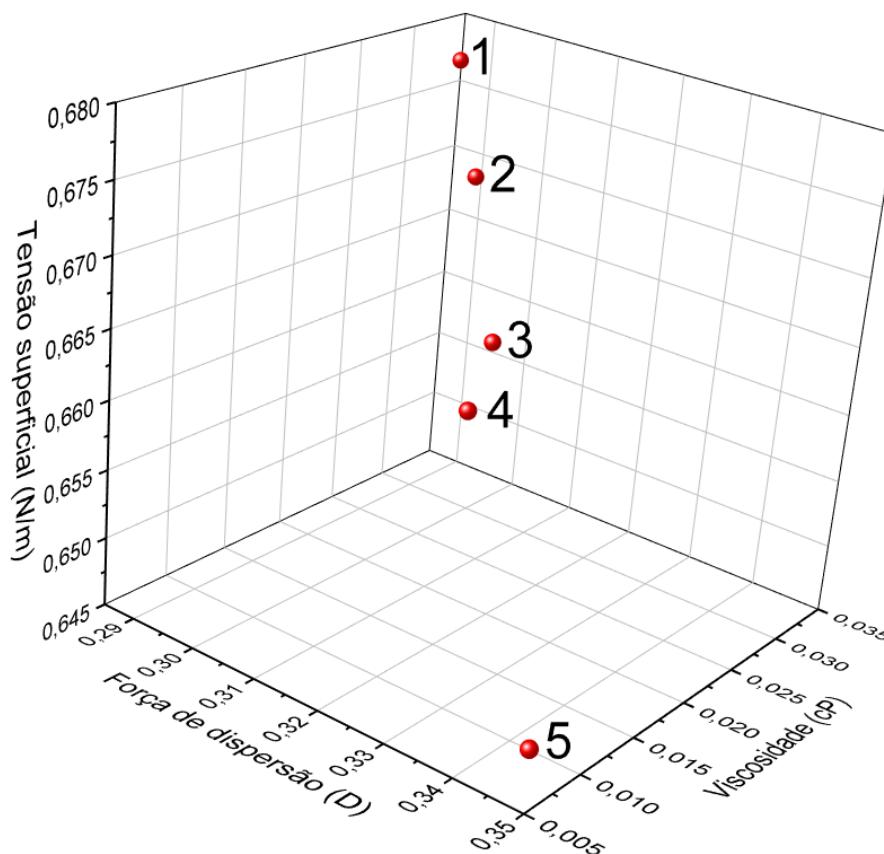
Figura 38 - Mapa de concentração limite em função da força de dispersão, tensão superficial e viscosidade em escala aumentada. Os pontos se referem respectivamente aos solventes: acetonitrila (1), DMF (2), diclorobenzeno (3), NMP (4) e DMSO (5).



Fonte: Autoria própria

Ao isolar esses solventes e representá-los em um espaço 3D (figura 39), temos um conjunto de cinco pontos em um espaço tridimensional. Cada ponto representa as propriedades de cada solventes, sendo elas a força de dispersão (componente x), viscosidade (componente y) e tensão superficial (componente z). Observa-se que é possível ajustar as coordenadas de forma que um vetor diretor se ajuste aos pontos.

Figura 39 - Representação dos solventes em espaço 3D. Os pontos representam respectivamente acetonitrila (1), DMF (2), diclorobenzeno (3), NMP (4) e DMSO (5).

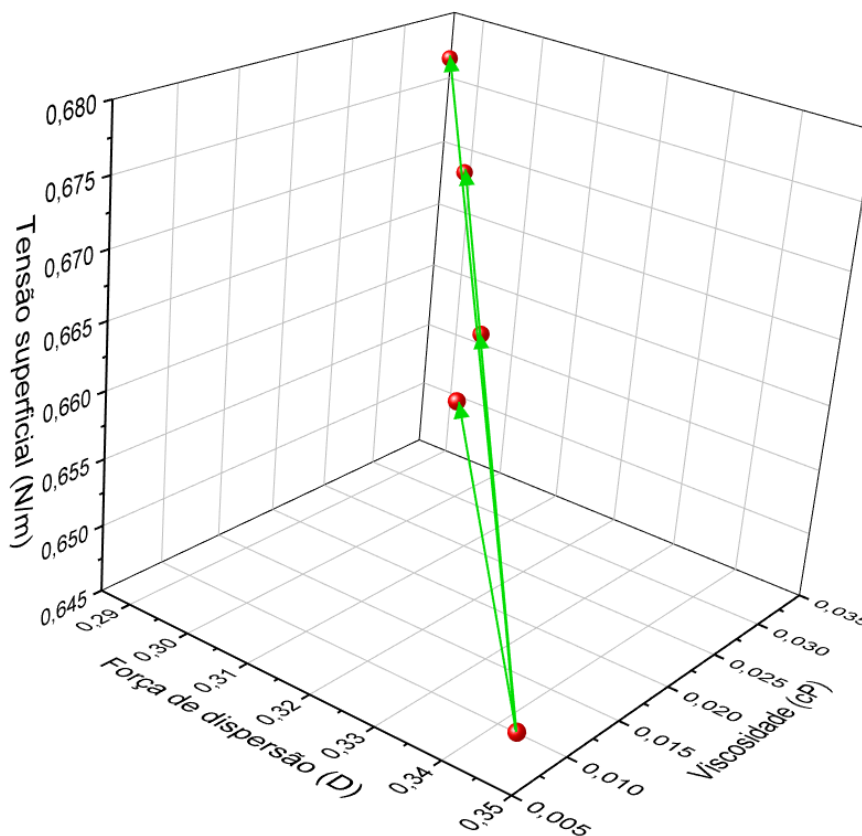


Fonte: Autoria própria

Para resolver o problema, precisamos calcular o versor médio entre esses pontos. O versor é um vetor de magnitude 1 que representa a direção e sentido de um vetor dado. O versor médio representa a direção média entre os pontos.

Primeiro, calculamos os vetores entre os pontos. Para obter o versor entre dois pontos, subtraímos as coordenadas do segundo ponto pelas coordenadas do primeiro ponto e, em seguida, dividimos pelo comprimento desse mesmo vetor. Repetimos esse cálculo para cada par de pontos consecutivos. A Figura 40 mostra a representação espacial dos solventes em um espaço 3D e as setas indicam os vetores entre os pontos.

Figura 40 - Representação dos solventes em espaço 3D. As setas verdes mostram a representação dos vetores calculados entre os solventes.



Fonte: Autoria própria

A tabela 9 mostra os vetores calculados entre pontos. Os versores ($\vec{v}_{i,j}$) de cada vetor foi calculado pela relação (XXVIII).

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: $\vec{v}_{1,2} = -\vec{v}_{2,1}$). Os vetores $\vec{v}_1$, $\vec{v}_2$, $\vec{v}_3$, $\vec{v}_4$, $\vec{v}_5$ representam acetonitrila, DMF, diclorobenzeno, NMP e DMSO respectivamente

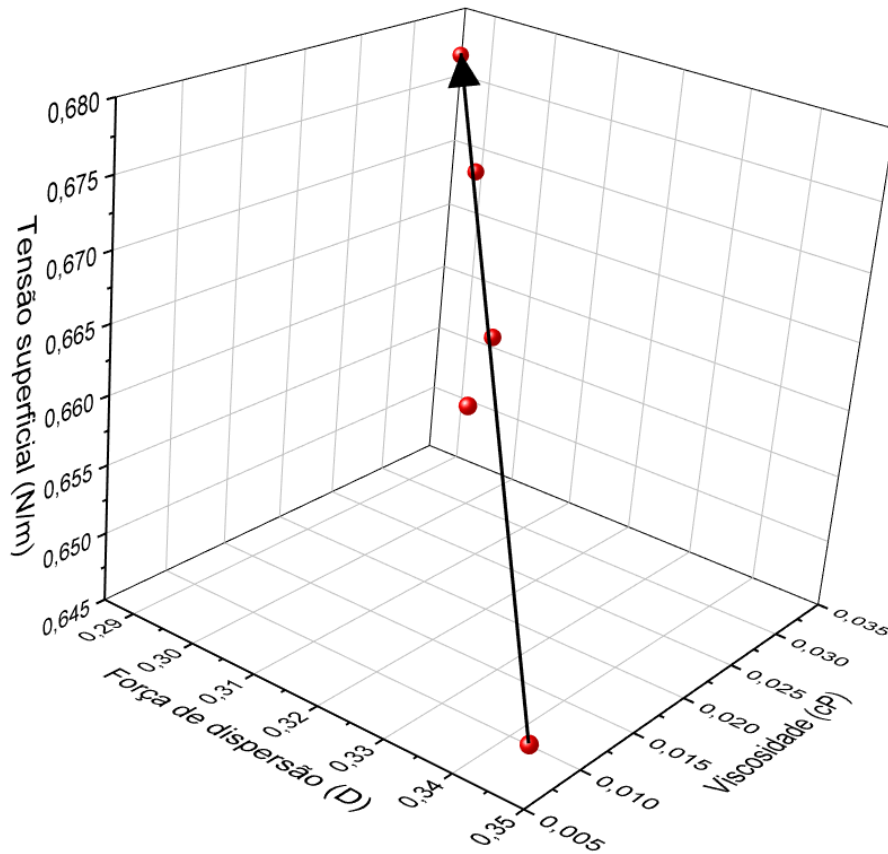
	$\vec{v}_1$	$\vec{v}_2$	$\vec{v}_3$	$\vec{v}_4$	$\vec{v}_5$
$\vec{v}_1$	$\vec{v}_{1,1}$	$\vec{v}_{1,2}$	$\vec{v}_{1,3}$	$\vec{v}_{1,4}$	$\vec{v}_{1,5}$
$\vec{v}_2$	$\vec{v}_{2,1}$	$\vec{v}_{2,2}$	$\vec{v}_{2,3}$	$\vec{v}_{2,4}$	$\vec{v}_{2,5}$
$\vec{v}_3$	$\vec{v}_{3,1}$	$\vec{v}_{3,2}$	$\vec{v}_{3,3}$	$\vec{v}_{3,4}$	$\vec{v}_{3,5}$
$\vec{v}_4$	$\vec{v}_{4,1}$	$\vec{v}_{4,2}$	$\vec{v}_{4,3}$	$\vec{v}_{4,4}$	$\vec{v}_{4,5}$
$\vec{v}_5$	$\vec{v}_{5,1}$	$\vec{v}_{5,2}$	$\vec{v}_{5,3}$	$\vec{v}_{5,4}$	$\vec{v}_{5,5}$

$$\vec{v}_{i,j} = \frac{\vec{V}_{i,j}}{|\vec{V}_{i,j}|} \quad (\text{XXVIII})$$

$\vec{v}_{i,j}$ = Versor do vetor $\vec{V}_{i,j}$

Depois de calcular os versores individuais, calcula-se um versor médio que apresenta o sentido e direção de um vetor médio entre os pontos, ilustrado na Figura 41.

Figura 41 - Representação dos solventes em espaço 3D. A seta preta mostra a representação do vetor médio calculado.



Fonte: Autoria própria

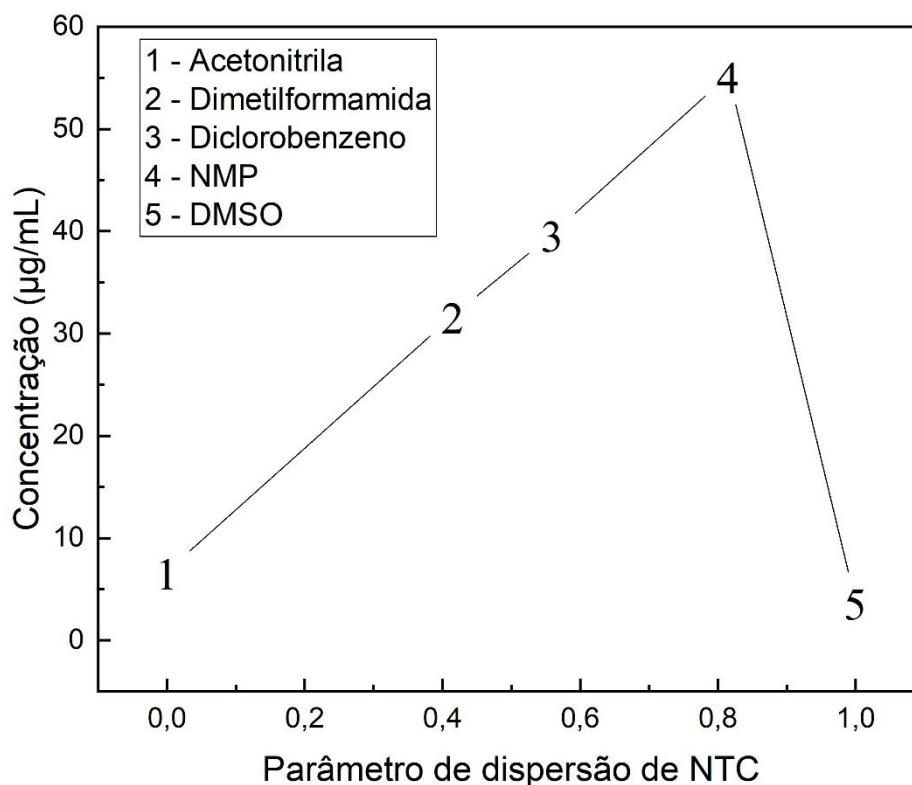
Em seguida, realiza-se a projeção dos cinco pontos no vetor médio. A projeção de um ponto é obtida calculando o produto escalar entre o ponto e o vetor médio. Ao

projetar os pontos na direção do vetor médio, as magnitudes das projeções fornecem informações sobre as distâncias relativas entre os pontos.

Podemos então, considerar o vetor médio como um Parâmetro de Dispersão de NTC, uma vez que sua direção e magnitude médias são influenciadas pelas componentes individuais dos pontos, que correspondem às propriedades de interesse. Essa interpretação permitiu relacionar o vetor médio às propriedades físicas dos solventes, considerando que suas componentes estão relacionadas a força de dispersão, viscosidade e tensão superficial.

A figura 42 mostra a disposição dos solventes em função do Parâmetro de Dispersão de NTC (PDN) e as concentrações limites. O objetivo desta análise é recuperar a relação de Barton (equação (VIII)), e promover a mistura de solventes que estejam distantes do pico de concentração limite e, nas proporções adequadas, alcançar parâmetros de solventes que promovam uma dispersão mais eficiente dos NTC.

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).



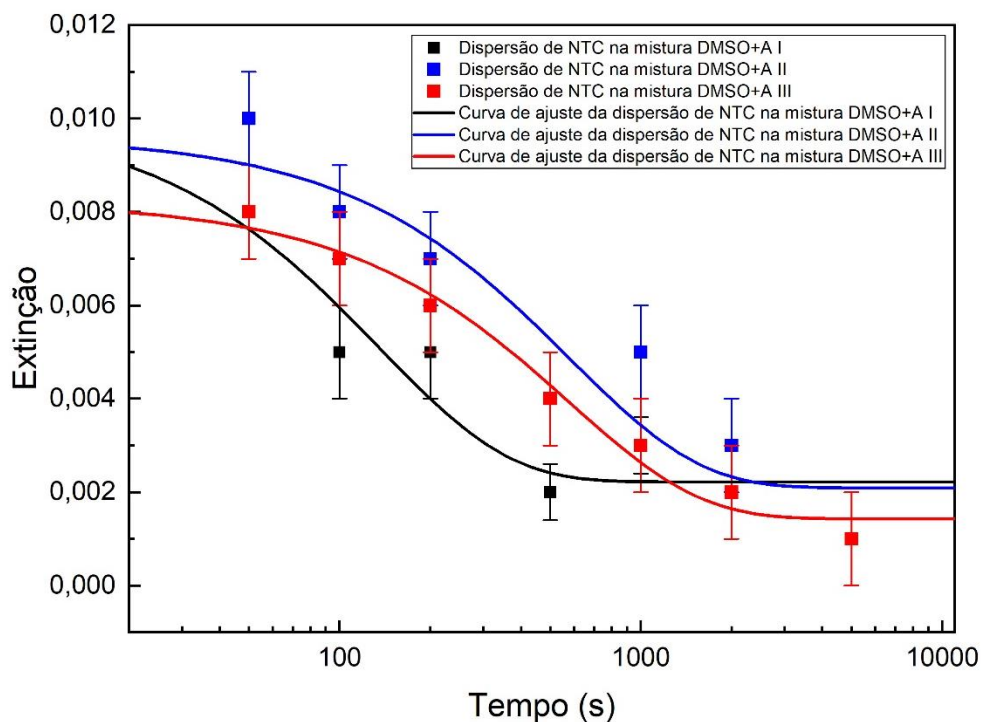
Fonte: Autoria própria

Ao escolher os solventes nas extremidades (1- acetonitrila e 5- DMSO), pode-se alcançar um valor próximo ao NMP nas proporções volumétricas de 81,5% de DMSO e 18,5% de acetonitrila.

4.3.3 Misturas de solventes e verificação da relação de Barton para o Parâmetro de Dispersão de NTC (PDN)

De acordo com a relação de Barton estabelecida anteriormente, uma mistura contendo 81,5% de DMSO e 18,5% de acetonitrila em proporções volumétricas é capaz de atingir os valores do parâmetro de dispersão de NTC do NMP. Para verificar a veracidade dessa relação ao PDN, a mistura foi preparada e a dispersão de NTC foi realizada. A centrifugação da mistura, denominada DMSO+A, resultou em curvas de decaimento, conforme ilustrado na Figura 43. Os parâmetros de ajuste estão apresentados na Tabela 10.

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



Fonte: Autoria própria

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

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Mistura I	Mistura II	Mistura III
A_0	$0,002 \pm 0,001$	$0,002 \pm 0,001$	$0,001 \pm 0,001$
m_0	$0,008 \pm 0,003$	$0,008 \pm 0,001$	$0,007 \pm 0,001$
n_1	$134,9 \pm 80,1$	$579,7 \pm 320,5$	$578,0 \pm 113,5$
R^2	0,85606	0,87741	0,98267
Ajuste R^2	0,78409	0,81611	0,97401

Fonte: Autoria própria

Contrariando as expectativas, as concentrações limite alcançadas foram significativamente baixas. A média das concentrações foi de aproximadamente $0,5 \pm 0,3 \mu\text{g/mL}$, o que difere consideravelmente dos $55 \mu\text{g/mL}$ obtidos pelo NMP. Além disso, um fato de relevância é que a mistura dos solventes não apenas falhou em melhorar, mas também exacerbou a capacidade de dispersão dos dois componentes. Enquanto o DMSO puro apresentou uma concentração limite de $4 \pm 2 \mu\text{g/mL}$ e a acetonitrila $7 \pm 1 \mu\text{g/mL}$, a mistura dos solventes resultou em uma concentração inferior a $1 \mu\text{g/mL}$.

Portanto, os resultados obtidos confirmam que o PDN não é uma medida confiável para avaliar e prever a capacidade de solventes e/ou misturas dispensarem NTC.

4.4 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Um dos principais objetivos ao procurar uma boa dispersão de NTC em meio líquido é garantir uma suspensão estável que permita sua aplicação viável. No entanto, é crucial preservar a estrutura e as propriedades dos NTC durante esse processo. Diversos fatores podem contribuir para a degradação da estrutura, tais como: (I) degradação química resultante da interação com o solvente e (II) degradação mecânica e/ou térmica causada pela utilização da ponteira ultrassônica. Portanto, a análise da estrutura dos NTC por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

é uma ferramenta valiosa para observar sua integridade após esses processos e identificar possíveis alterações.

4.4.1 Preparação das amostras

Por se tratar de uma dispersão em meio líquido, as suspensões foram submetidas a um processo de secagem para viabilizar a análise por MEV. Optou-se por depositar e secar as dispersões em um substrato condutor, escolhendo o vidro com camada de ouro como substrato ideal. Para isso, os solventes contendo NTC foram depositados no substrato através da técnica de gotejamento.

As fotografias da figura 44 e da figura 45 mostram os substratos das dispersões de MWCNT em etanol e isopropanol, respectivamente. Observa-se que, mesmo em baixas concentrações, os NTCs tendem a se aglomerar, resultando na formação de pequenos pontos pretos no substrato. Além disso, foram feitos alguns riscos no substrato para auxiliar o operador do equipamento durante a análise, facilitando a localização dos pontos de interesse.

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.



Fonte: Autoria própria

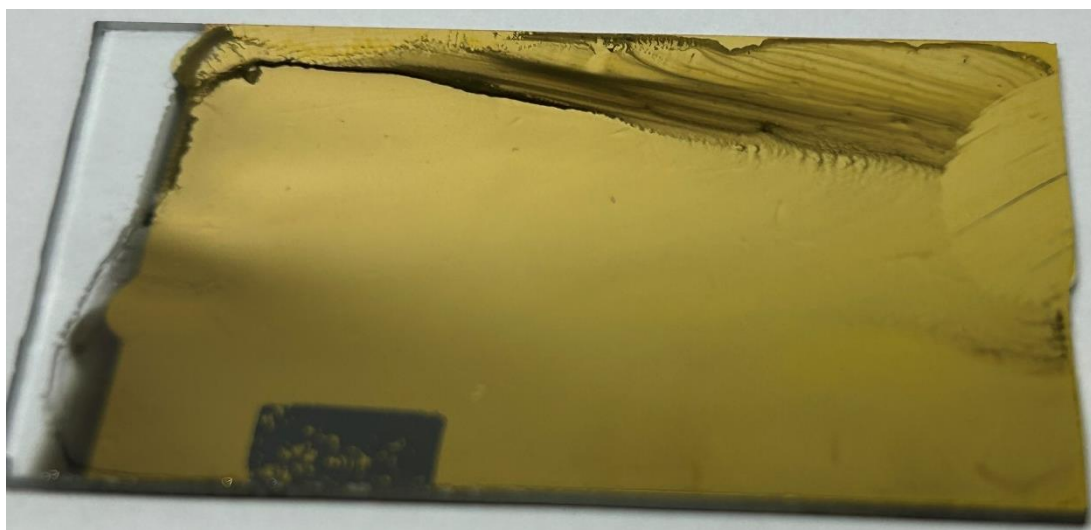
Figura 45 – Fotografia do substrato com camada de ouro com deposição por gotejamento de NWCNT disperso em etanol. Riscos em preto no substrato indicam as áreas analisadas.



Fonte: Autoria própria

As deposições das dispersões de MWCNT em NMP apresentaram comportamentos distintos em comparação com as dispersões em etanol e isopropanol. A figura 46 mostra a deposição da dispersão em NMP, que durante o processo de secagem, deixou marcas do escorrimento da dispersão na parte superior do substrato, diferente dos pontos de aglomeração observados anteriormente.

Figura 46 – Fotografia do substrato com camada de ouro com deposição por gotejamento de NWCNT disperso em NMP.

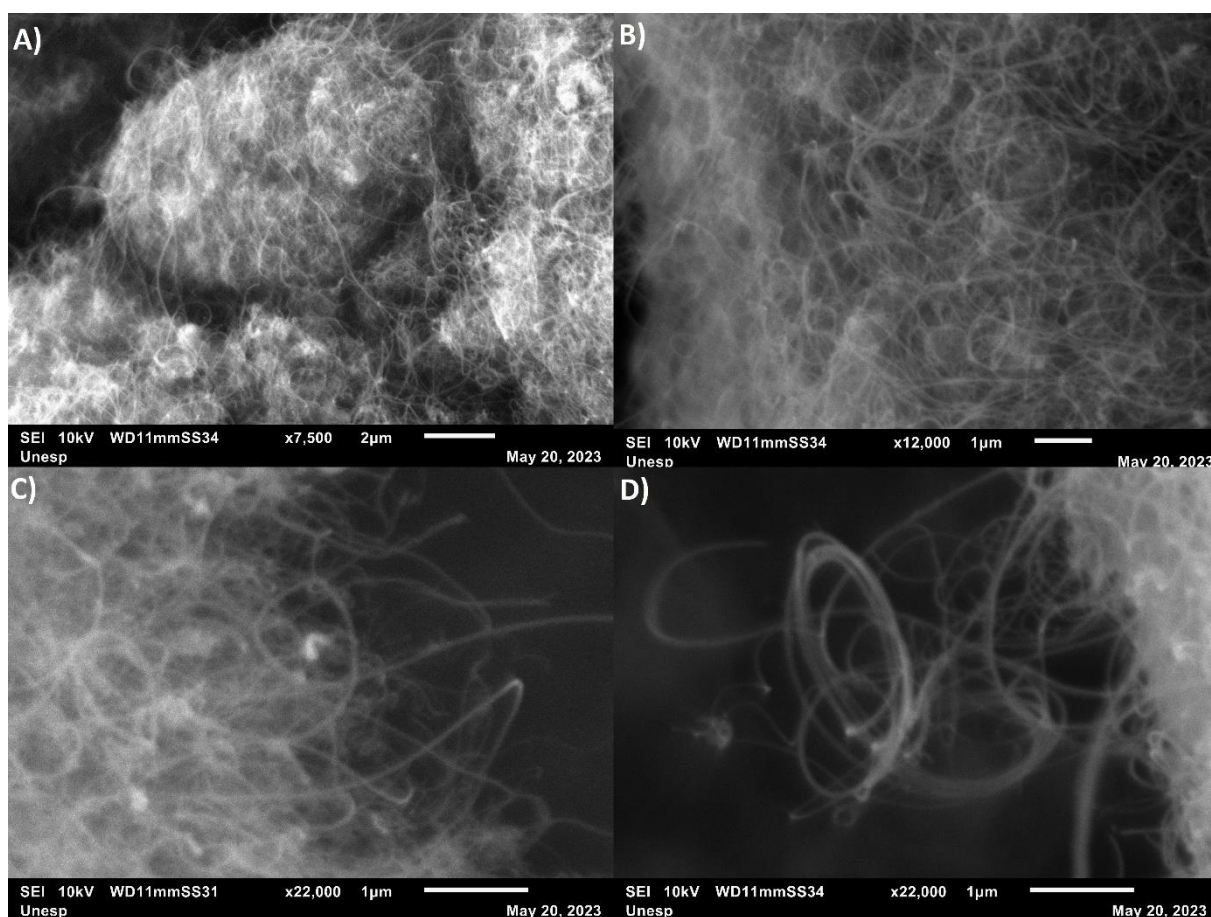


Fonte: Autoria própria

4.4.2 Imagens de MEV

Na figura 47 temos imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do MWCNT antes de serem submetidos a qualquer tipo de procedimento. É visível que em alguns pontos, o comprimento dos NTC são relativamente longos. Pela baixa definição do equipamento, não é possível fazer afirmações profundas, tais como comprimento médio e diâmetro.

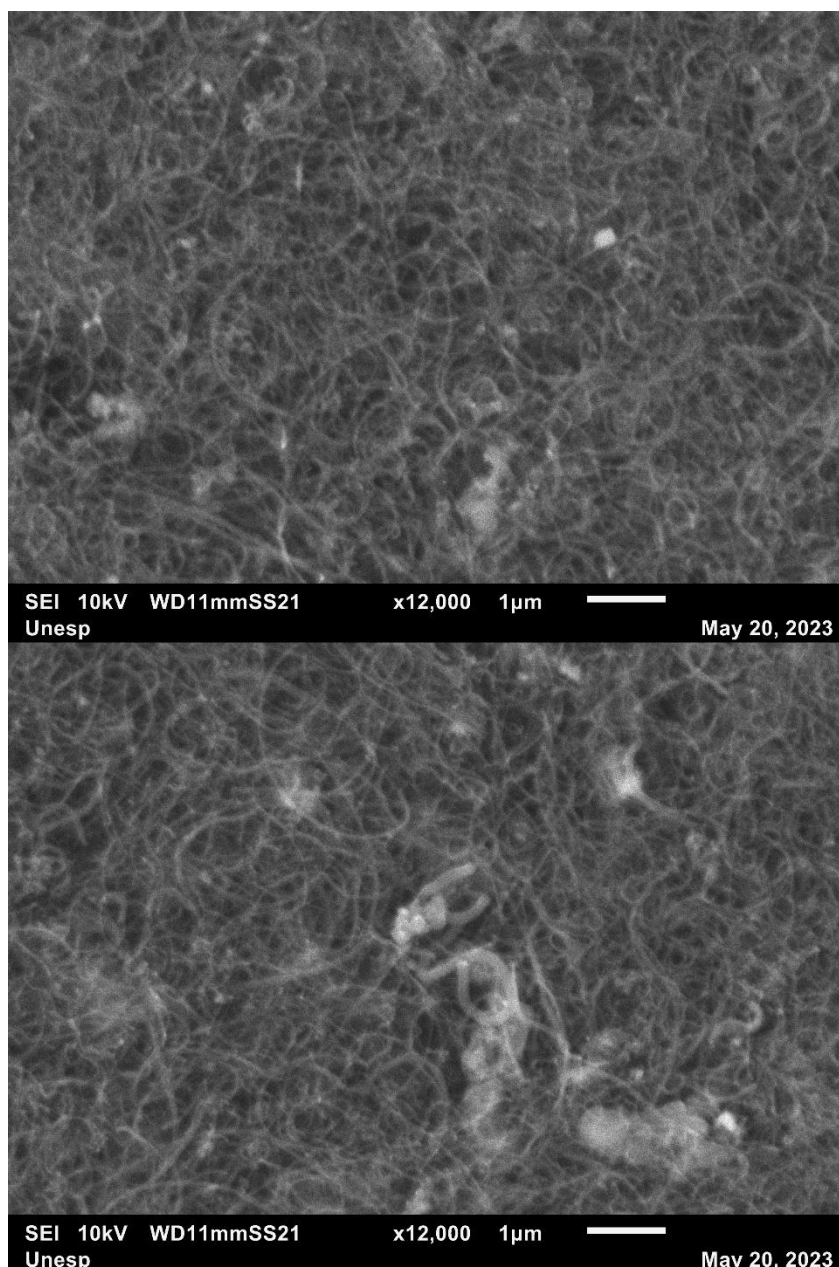
Figura 47 - Imagens de MEV do MWCNT em seu estado inicial: A) aproximação de 7500 vezes; B) aproximação em 12000 vezes; C) aproximação em 22000 vezes; D) aproximação em 22000 vezes



Fonte: Autoria própria

A figura 48 apresenta a primeira imagem de MEV de uma amostra de MWCNT após ser submetido a dispersão ultrassônica em isopropanol. O que se observa é uma densa camada de NTC gerada pelo processo de preparação das amostras. Os NTC se aglomeraram durante o gotejamento e permaneceram nessa condição ao secar.

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.

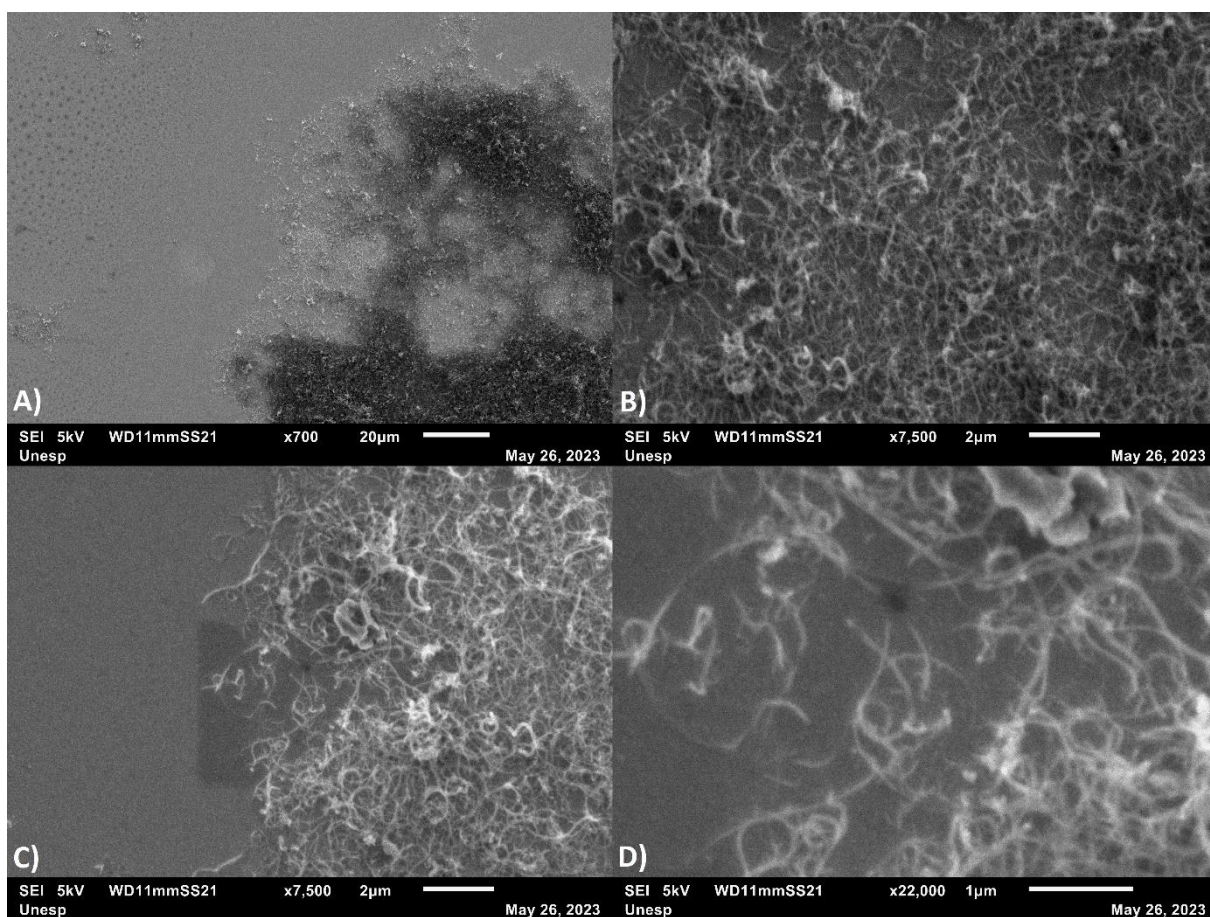


Fonte: Autoria própria

A figura 49 apresenta imagens de MEV do MWCNT disperso em etanol. Na imagem A, é possível observar um aglomerado de NTC no canto direito. Ao ampliar a imagem em 7500 vezes, a imagem B revela a formação de uma camada mais fina em comparação com a dispersão em isopropanol. No entanto, também é possível observar a presença de um filme de nanotubos entrelaçados, o que dificulta a análise detalhada da estrutura e comprimento dos nanotubos. Na borda do aglomerado na

imagem C, mesmo com um aumento de 7500 vezes, é perceptível a presença de pequenos tubos, o que se confirma quando a imagem é ampliada para 22000 vezes na imagem D. Essas estruturas menores levantam a possibilidade de que o processo de dispersão por ultrassom esteja causando a quebra de alguns nanotubos.

Figura 49 - Imagens de MEV do MWCNT após dispersão ultrassônica 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.

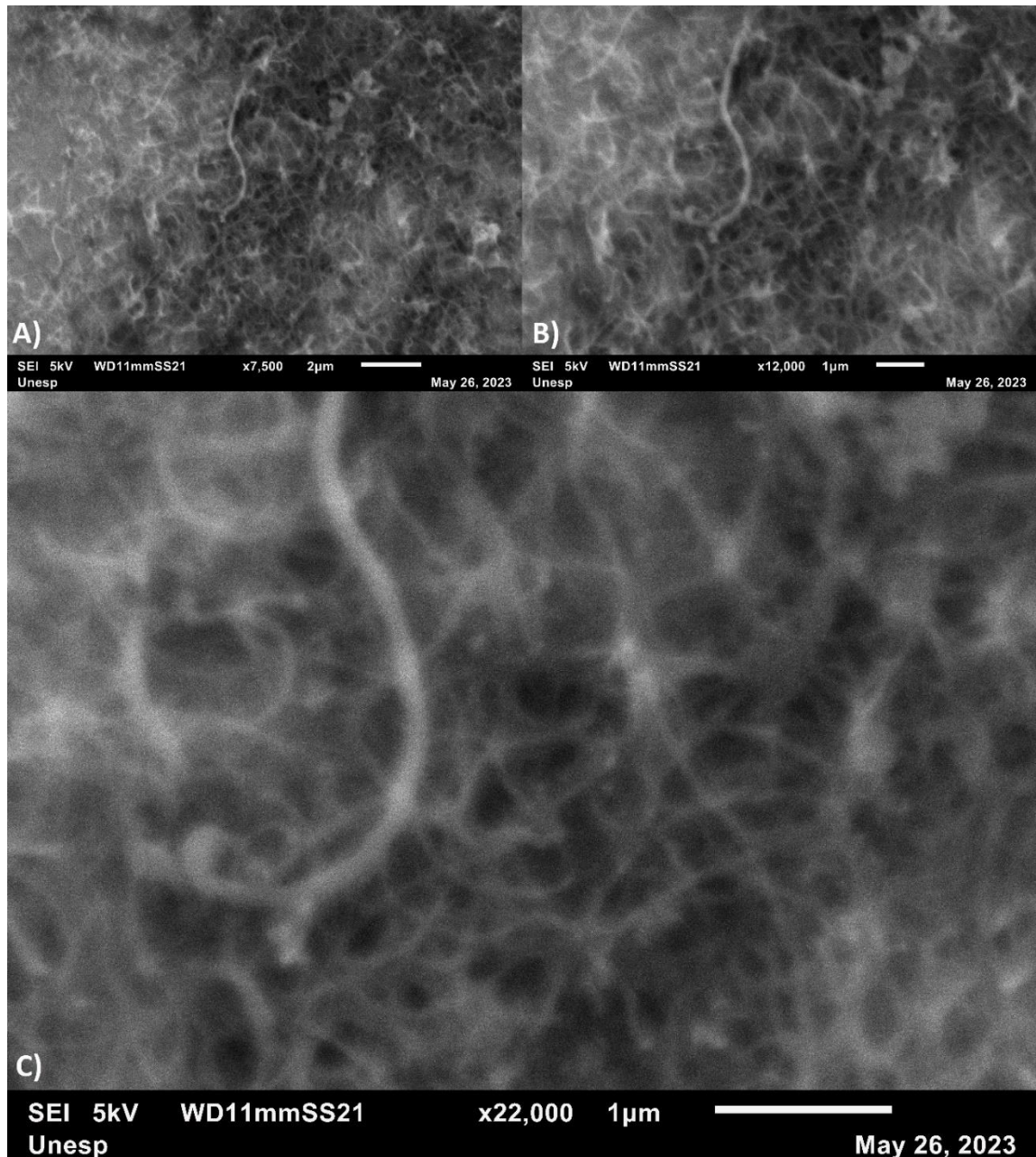


Fonte: Autoria própria

A figura 50 mostra imagens de MEV do MWCNT disperso por ponteira ultrassônica em NMP. Durante a coleta das imagens, o operador enfrentou dificuldades em localizar as estruturas desejadas. Em algumas áreas que visualmente indicavam a presença de material no substrato, não foi possível visualizar estruturas características dos nanotubos. Por outro lado, em áreas de tonalidade escuras mais intensa, foram identificados alguns aglomerados de NTC. Algumas hipóteses podem

ser levantadas para explicar a presença dessas manchas escuras no substrato sem a visualização de NTCs: (I) O NMP pode ter causado a deterioração química da estrutura dos NTCs ou (II) as estruturas não foram encontradas durante a análise devido à limitação de resolução do equipamento utilizado para a análise proposta.

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.



Fonte: Autoria própria

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.

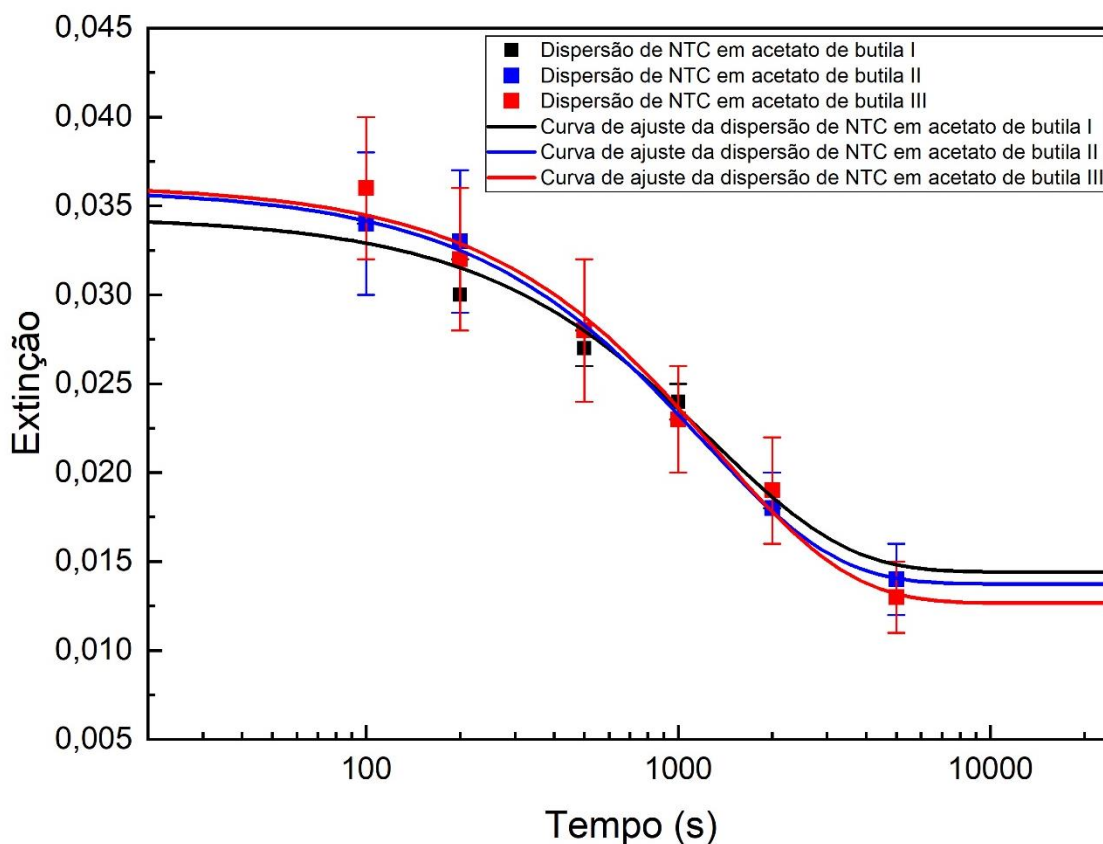
29. Needles, H. L. Division of Textiles and Clothing, University of California, Davis, California 95616, U.S.A.
30. Barton, A. F. M. Solubility parameters.
31. Hansen, C. M. 50 Years with solubility parameters—past and future. *Progress in Organic Coatings* **51**, 77–84 (2004).
32. Barton, A. F. M. *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.

APÊNDICE A – Centrifugações

Acetato de butila

Figura A. 1 – Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em acetato de butila.



Fonte: Produção própria

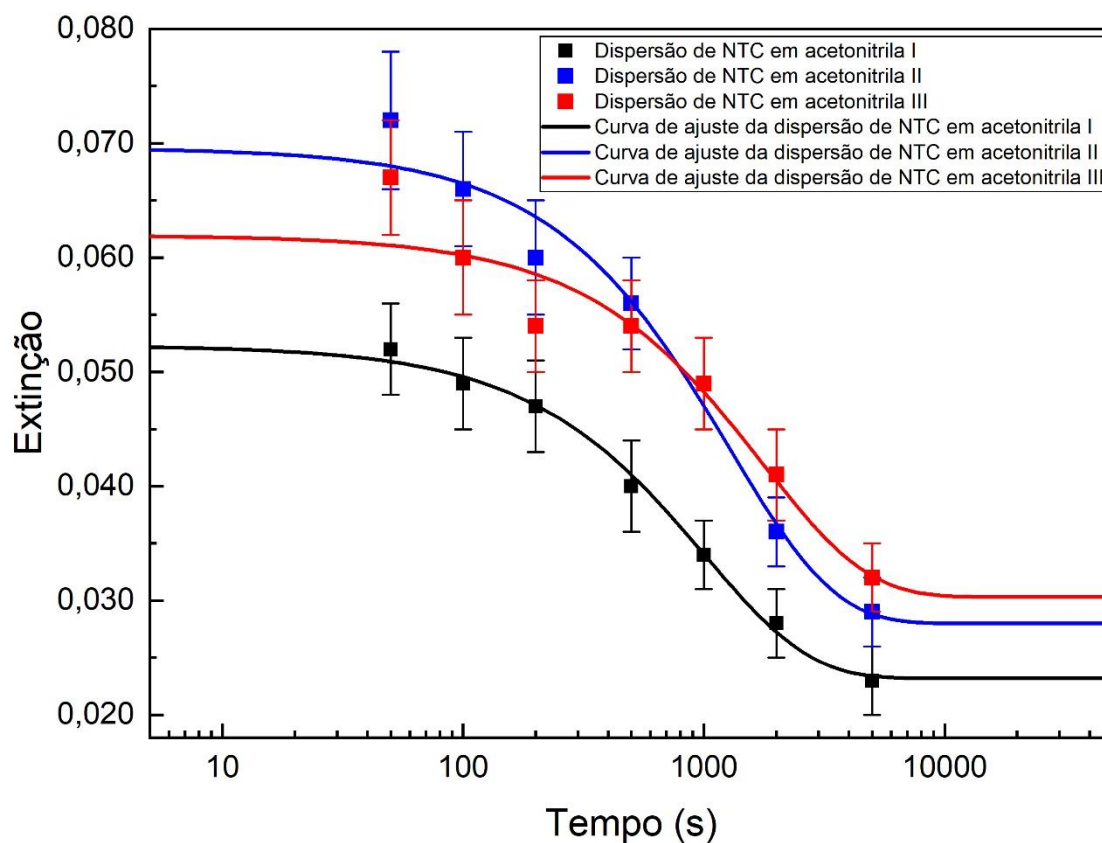
Tabela A. 1 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em acetato de butila.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Acetato de butila I	Acetato de butila II	Acetato de butila III
A_0	$0,0144 \pm 0,0027$	$0,0137 \pm 0,0003$	$0,0127 \pm 0,0010$
m_0	$0,0200 \pm 0,0026$	$0,0222 \pm 0,0004$	$0,0235 \pm 0,0014$
n_1	$1287,6 \pm 444,7$	$1181,6 \pm 55,1$	$1316,0 \pm 223,8$
R^2	0,95804	0,99896	0,98928
Ajuste R^2	0,93006	0,99826	0,98214

Fonte: Produção própria

Acetonitrila

Figura A. 2 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em acetonitrila.



Fonte: Produção própria

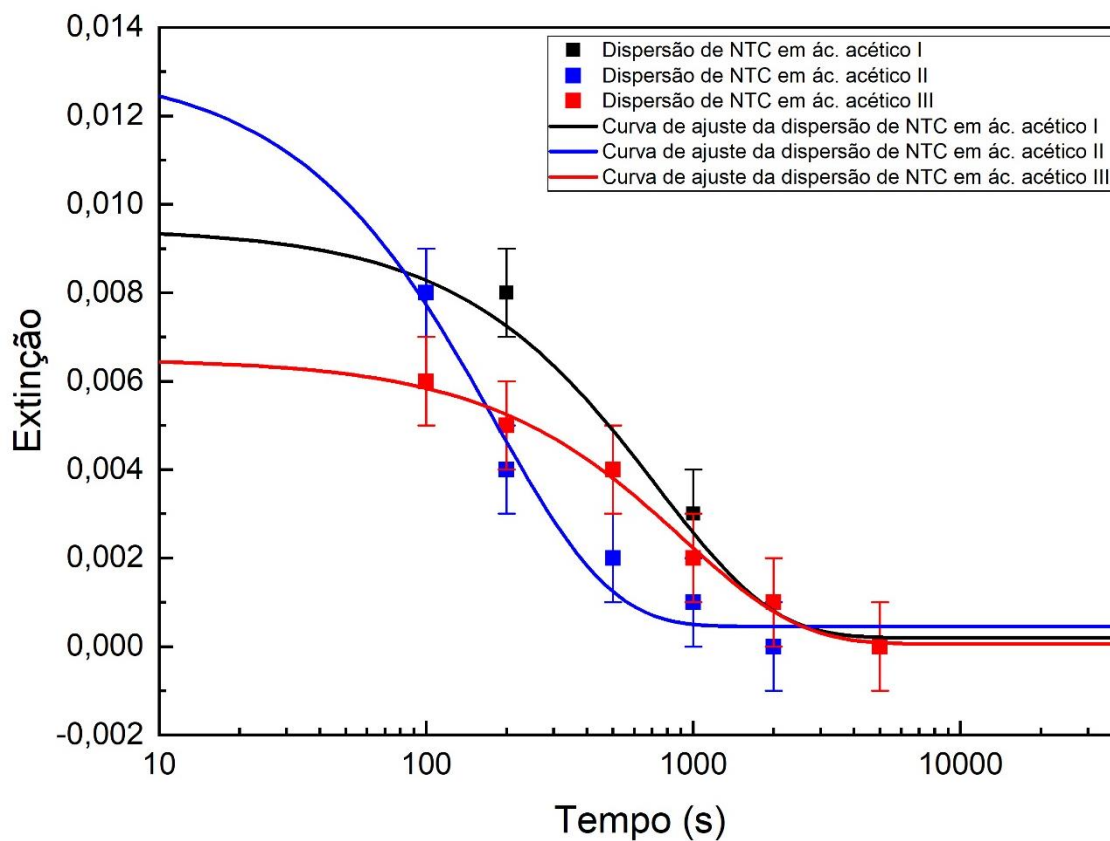
Tabela A. 2 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em acetonitrila.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Acetonitrile I	Acetonitrile II	Acetonitrile III
A_0	$0,0232 \pm 0,0007$	$0,0280 \pm 0,0020$	$0,0303 \pm 0,0041$
m_0	$0,0291 \pm 0,0009$	$0,0416 \pm 0,0025$	$0,0316 \pm 0,0040$
n_1	$1014,9 \pm 87,1$	$1280,8 \pm 211,6$	$1760,9 \pm 704,0$
R^2	0,99614	0,98633	0,95083
Ajuste R^2	0,99421	0,9795	0,92624

Fonte: Produção própria

Ácido acético glacial

Figura A. 3 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em ácido acético.



Fonte: Produção própria

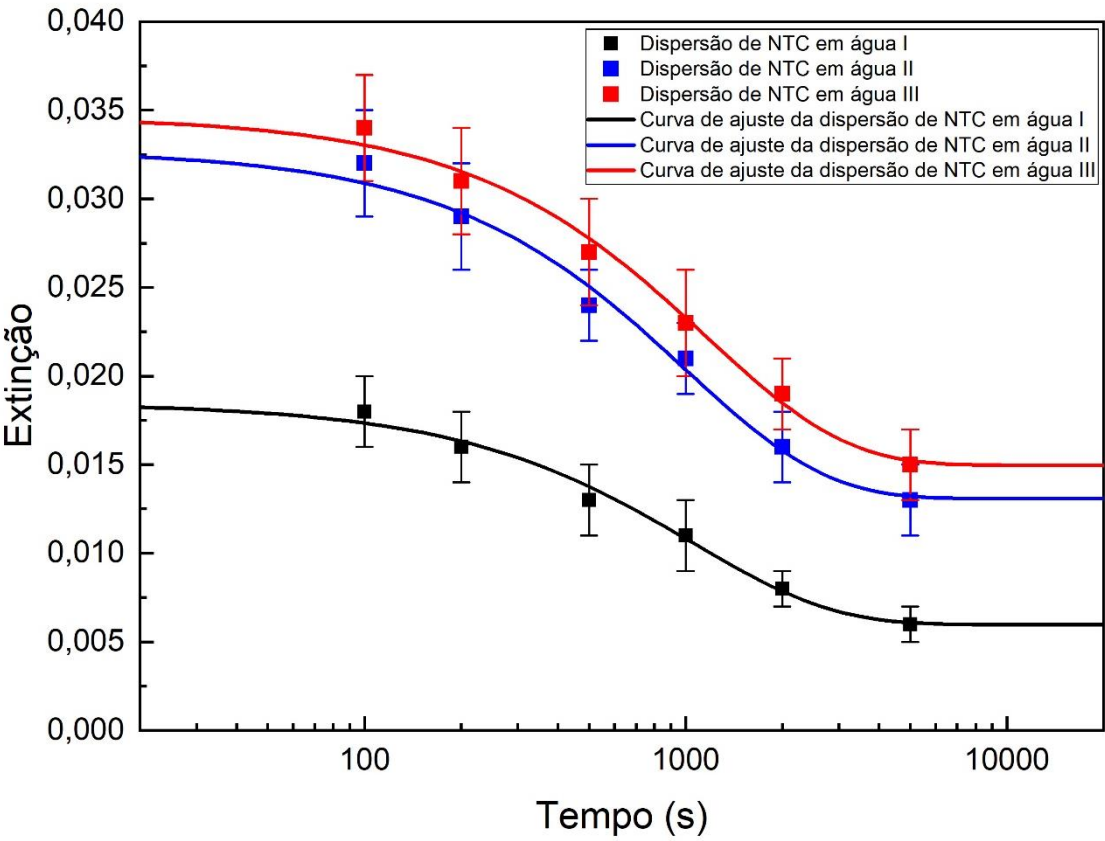
Tabela A. 3 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em ácido acético.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Ac. Acético I	Ac. Acético II	Ac. Acético III
A_0	$0,0002 \pm 0,0007$	$0,0005 \pm 0,0004$	$0,0006 \pm 0,0003$
m_0	$0,0093 \pm 0,0009$	$0,0127 \pm 0,0029$	$0,0065 \pm 0,0003$
n_1	$734,3 \pm 204,6$	$170,0 \pm 58,9$	$918,4 \pm 134,7$
R^2	0,97088	0,96418	0,9918
Ajuste R^2	0,95147	0,94031	0,98633

Fonte: Produção própria

Água destilada

Figura A. 4 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em água destilada.



Fonte: Produção própria

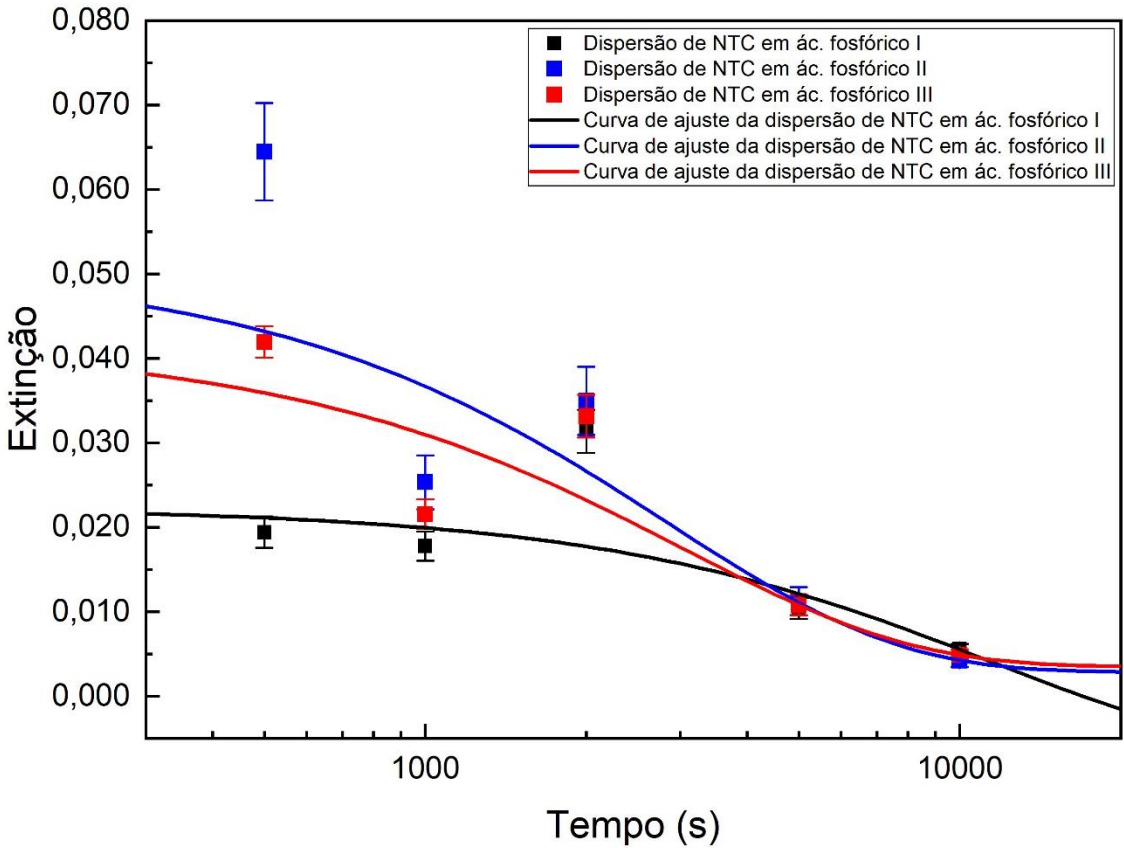
Tabela A. 4 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em água.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Água I	Água II	Água III
A_0	0,0060 ± 0,0004	0,0131 ± 0,0009	0,0150 ± 0,0007
m_0	0,0125 ± 0,0006	0,0197 ± 0,0013	0,0197 ± 0,0009
n_1	1055,0 ± 131,2	1007,2 ± 161,8	1162,9 ± 157,8
R^2	0,99331	0,98793	0,99308
Ajuste R^2	0,98886	0,97988	0,98847

Fonte: Produção própria

Ácido fosfórico

Figura A. 5 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em ácido fosfórico.



Fonte: Produção própria

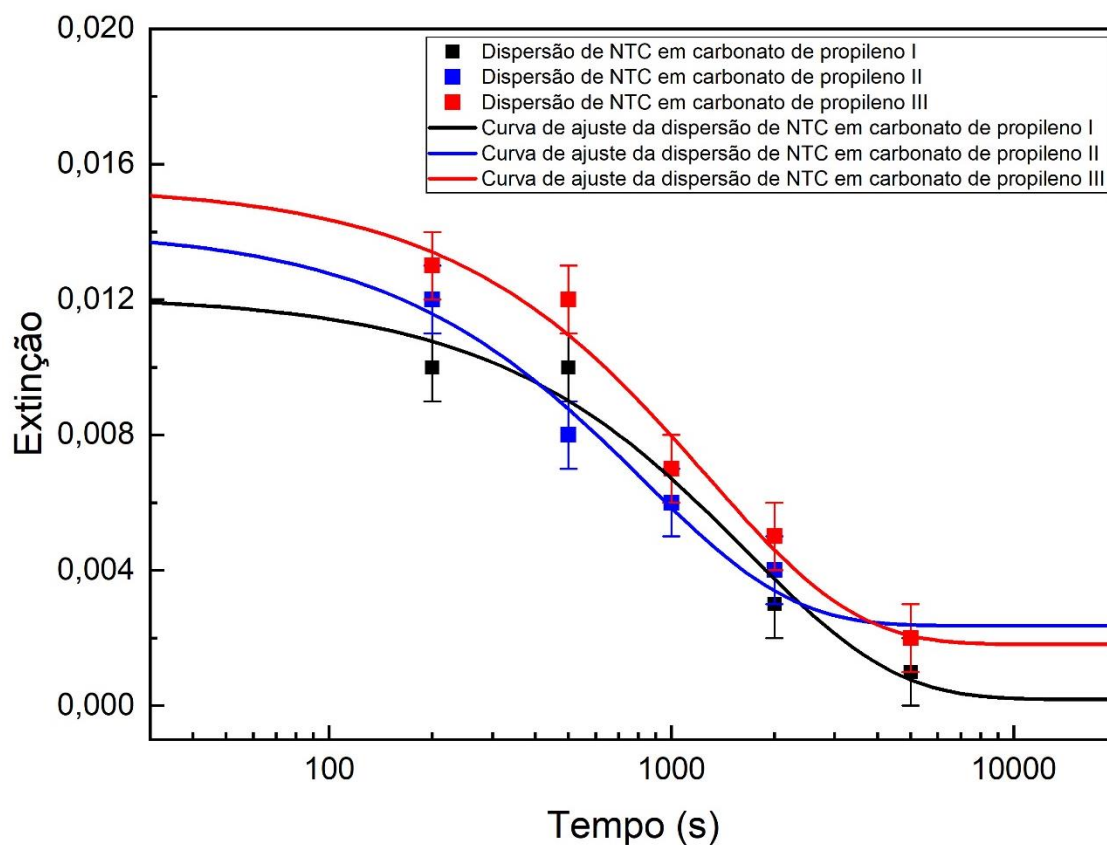
Tabela A. 5 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em ácido fosfórico.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Ác. Fosfórico I	Ác. Fosfórico II	Ác. Fosfórico III
A_0	-0,0066 ± 0,0056	0,00286 ± 0,00556	0,00358 ± 0,00578
m_0	0,02895 ± 0,06112	0,04816 ± 0,01829	0,0383 ± 0,01042
n_1	11498,4 ± 43098,7	2834,0 ± 2328,8	3010,8 ± 2699,6
R^2	0,80658	0,84581	0,89073
Ajuste R^2	0,61317	0,69162	0,78147

Fonte: Produção própria

Carbonato de propileno

Figura A. 6 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em carbonato de propileno.



Fonte: Produção própria

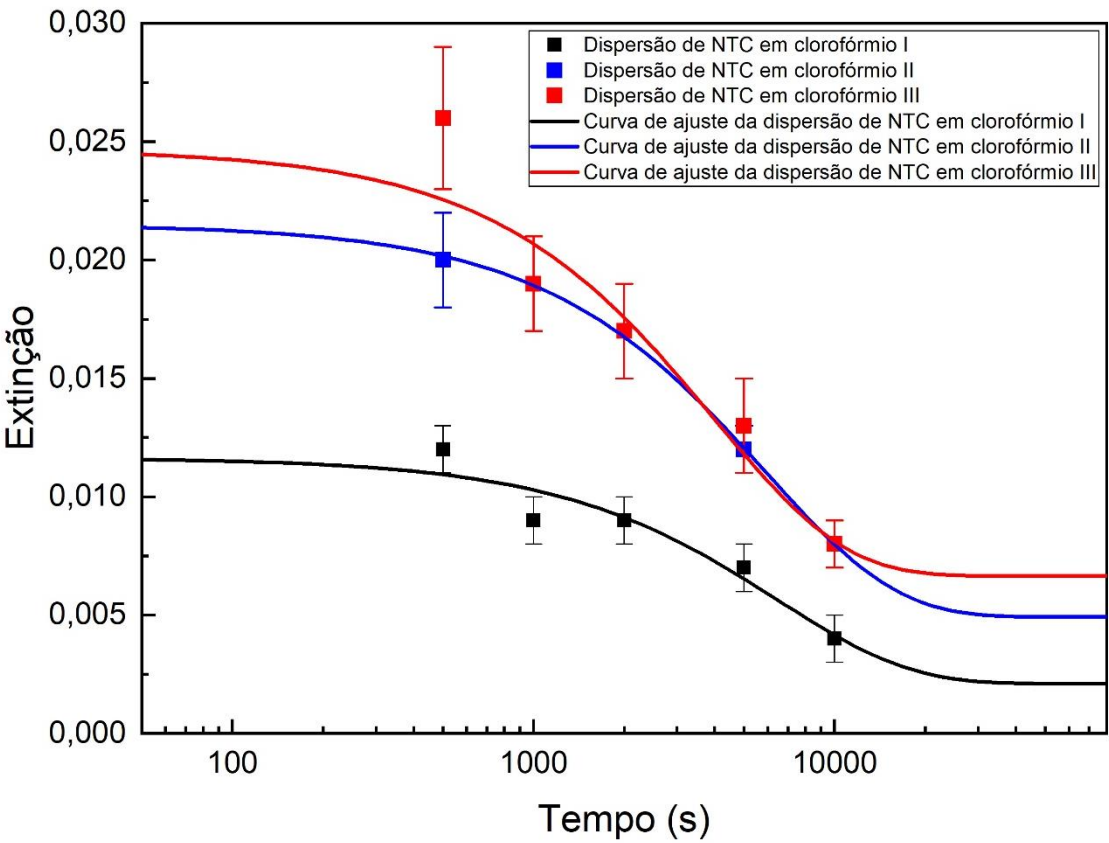
Tabela A. 6 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em carbonato de propileno.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Carb. de propileno I	Carb. de propileno II	Carb. de propileno III
A_0	$0,0002 \pm 0,0016$	$0,0024 \pm 0,0008$	$0,0018 \pm 0,0013$
m_0	$0,0119 \pm 0,0016$	$0,0118 \pm 0,0014$	$0,0136 \pm 0,0016$
n_1	$1652,6 \pm 681,7$	$823,0 \pm 226,3$	$1265,1 \pm 415,2$
R^2	0,96608	0,97807	0,97286
Ajuste R^2	0,93217	0,95614	0,94573

Fonte: Produção própria

Clorofórmio

Figura A. 7 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em clorofórmio.



Fonte: Produção própria

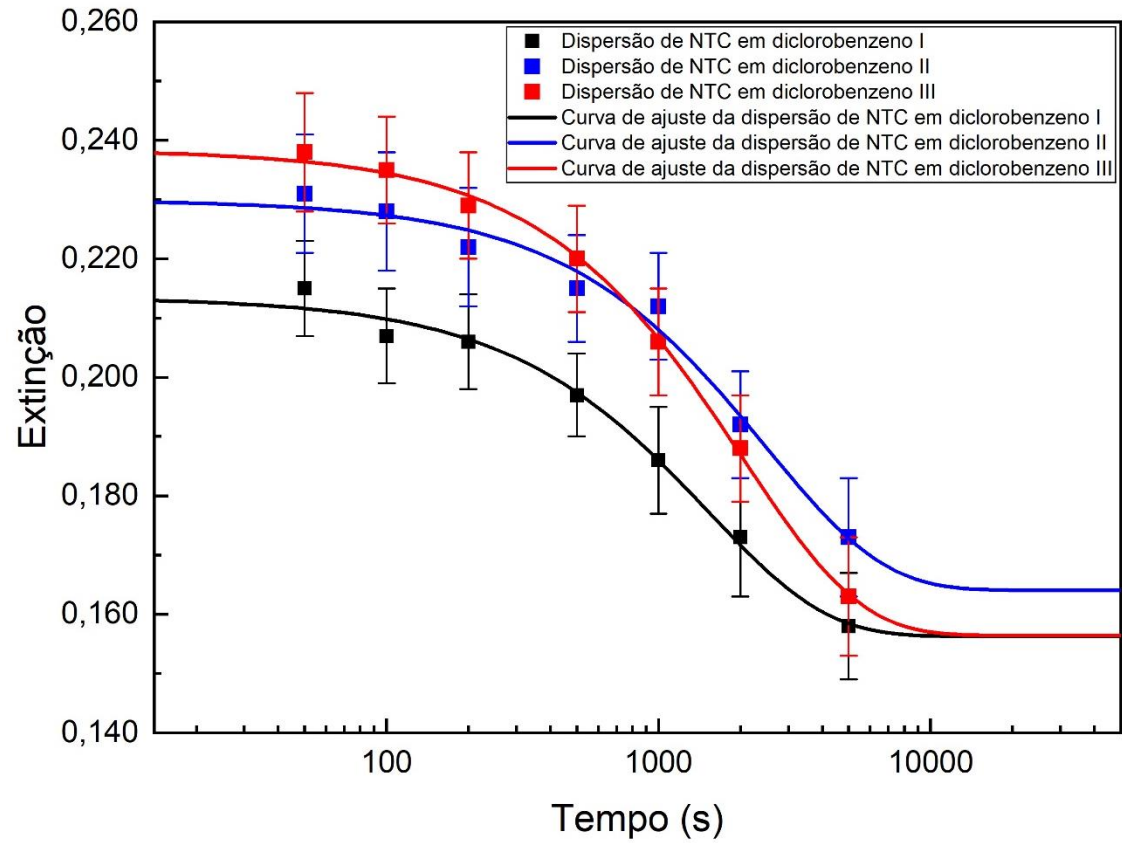
Tabela A. 7 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em clorofórmio.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Clorofórmio I	Clorofórmio II	Clorofórmio III
A_0	0,0021 ± 0,0057	0,0049 ± 0,0005	0,0067 ± 0,0032
m_0	0,0095 ± 0,0050	0,0166 ± 0,0004	0,0180 ± 0,0027
n_1	6523,7 ± 8141,9	5923,9 ± 420,2	3987,7 ± 2757,8
R^2	0,91267	0,99948	0,95581
Ajuste R^2	0,82534	0,99897	0,91163

Fonte: Produção própria

Diclorobenzeno

Figura A. 8 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em diclorobenzeno.



Fonte: Produção própria

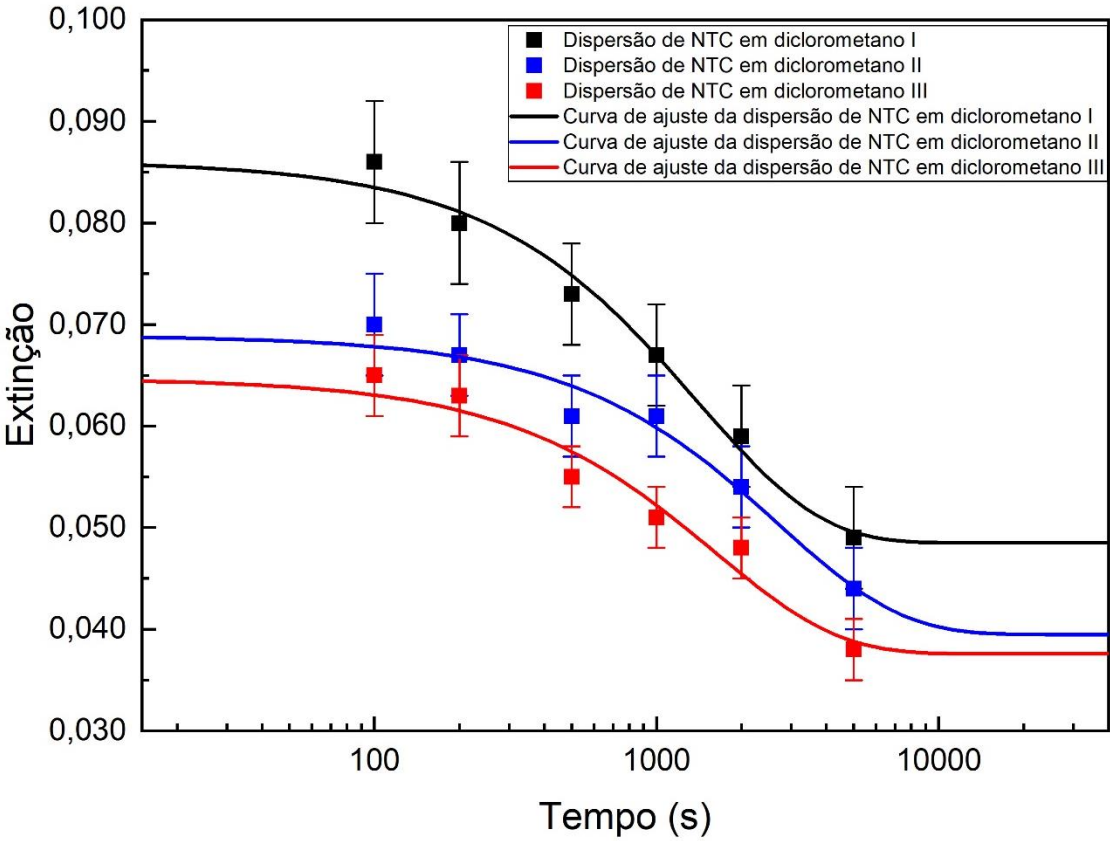
Tabela A. 8 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em diclorobenzeno.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Diclorobenzeno I	Diclorobenzeno II	Diclorobenzeno III
A_0	0,1563 ± 0,0034	0,1641 ± 0,0081	0,1564 ± 0,0026
m_0	0,0572 ± 0,0034	0,0659 ± 0,0076	0,0820 ± 0,0025
n_1	1524,6 ± 244,6	2479,1 ± 657,3	2025,8 ± 150,9
R^2	0,99001	0,98295	0,99828
Ajuste R^2	0,98501	0,97443	0,99742

Fonte: Produção própria

Diclorometano

Figura A. 9 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em diclorometano.



Fonte: Produção própria

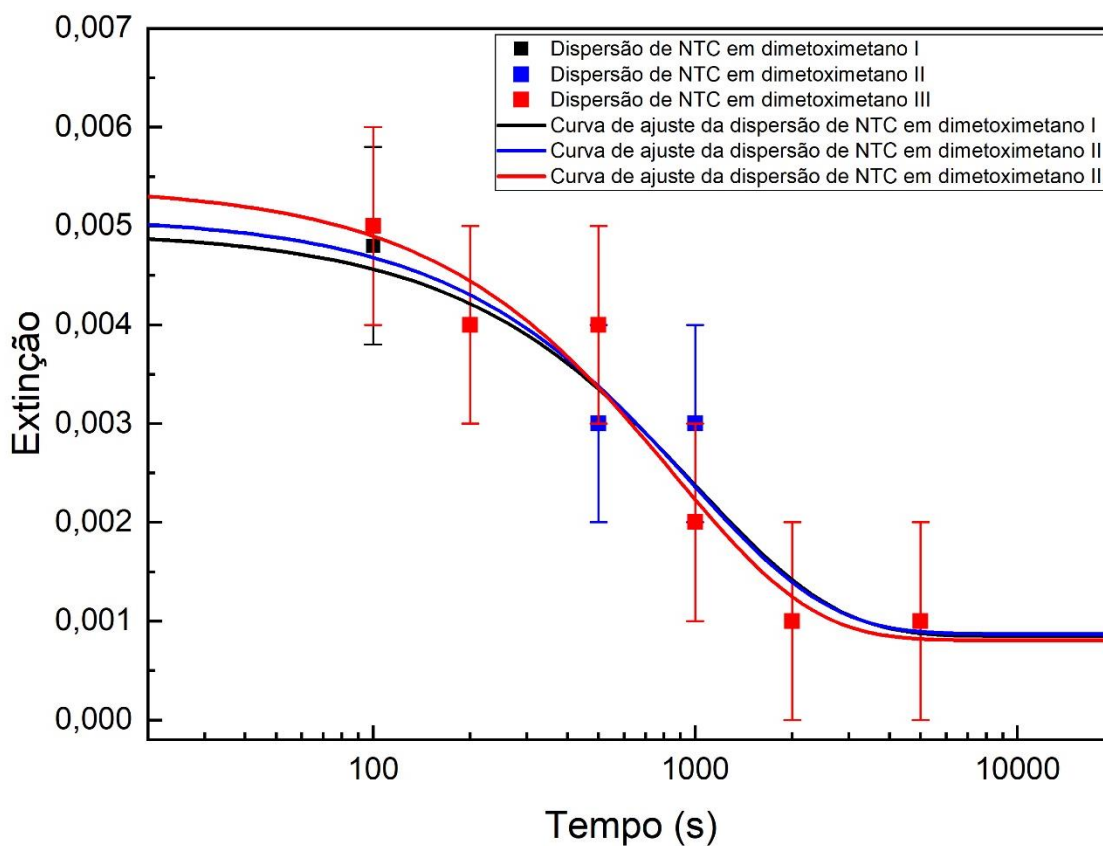
Tabela A. 9 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em diclorometano

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Diclorometano I	Diclorometano II	Diclorometano III
A_0	0,0485 ± 0,0024	0,0395 ± 0,0063	0,0376 ± 0,0036
m_0	0,0376 ± 0,0026	0,0294 ± 0,0056	0,0271 ± 0,0036
n_1	1408,6 ± 277,9	2718,8 ± 1290,1	1617,7 ± 625,2
R^2	0,98617	0,96666	0,95304
Ajuste R^2	0,97696	0,94444	0,92173

Fonte: Produção própria

Dimetoximetano

Figura A. 10 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em dimetoximetano (Metilal).



Fonte: Produção própria

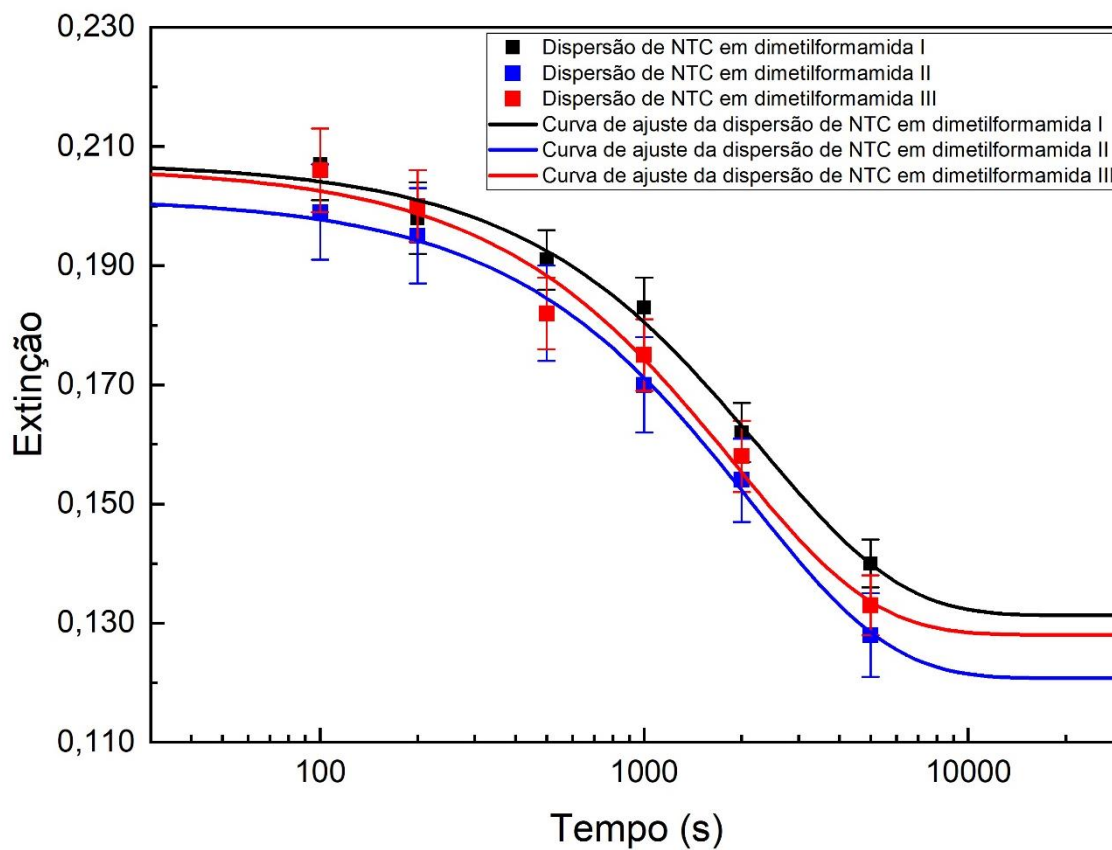
Tabela A. 10 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em diclorometano.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Dimetoximetano I	Dimetoximetano II	Dimetoximetano III
A_0	$0,0008 \pm 0,0005$	$0,0009 \pm 0,0005$	$0,0008 \pm 0,0005$
m_0	$0,0041 \pm 0,0006$	$0,0042 \pm 0,0007$	$0,0046 \pm 0,0006$
n_1	$1012,9 \pm 440,4$	$956,8 \pm 428,6$	$852,7 \pm 318,4$
R^2	0,93302	0,92866	0,94894
Ajuste R^2	0,88837	0,8811	0,9149

Fonte: Produção própria

Dimetilformamida

Figura A. 11 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em dimetilformamida.



Fonte: Produção própria

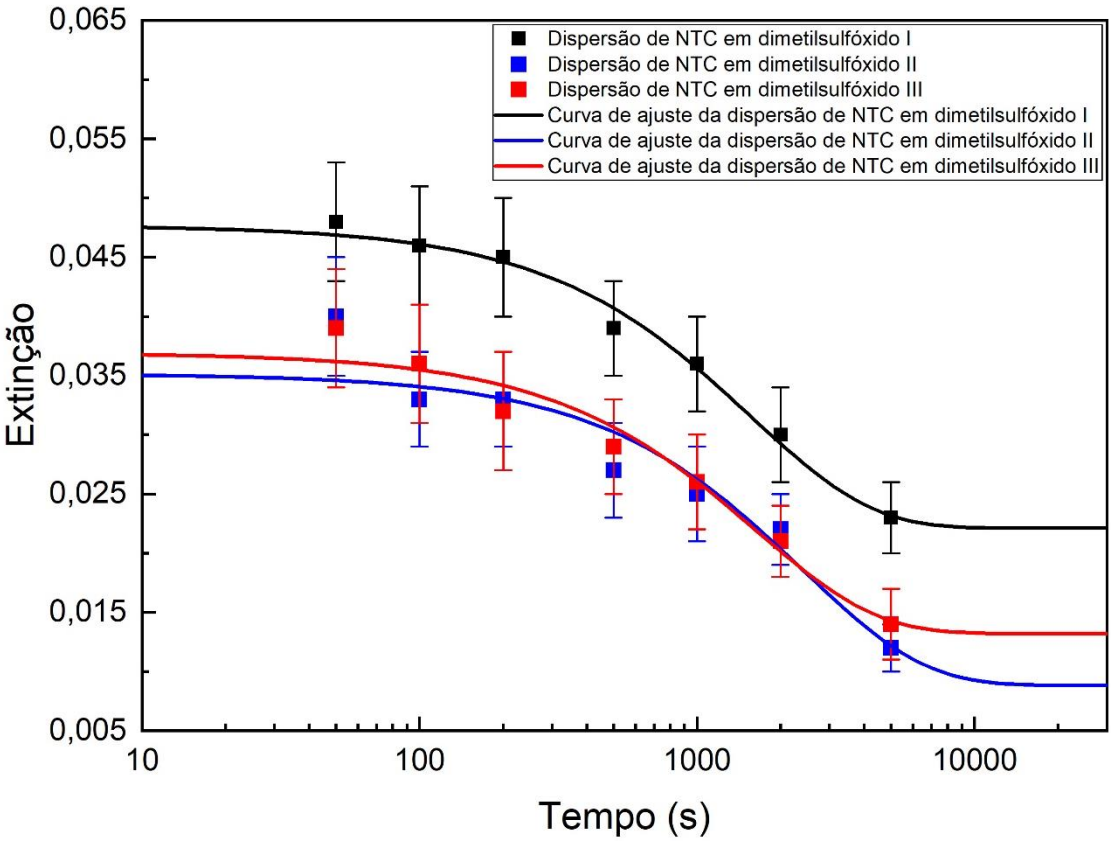
Tabela A. 11 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em dimetilformamida

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Dimetilformamida I	Dimetilformamida II	Dimetilformamida III
A_0	$0,1313 \pm 0,0053$	$0,1207 \pm 0,0039$	$0,1280 \pm 0,0067$
m_0	$0,0761 \pm 0,0046$	$0,0807 \pm 0,0036$	$0,0785 \pm 0,0062$
n_1	$2294,6 \pm 429,2$	$2128,8 \pm 264,7$	$1890,6 \pm 466,3$
R^2	0,99374	0,99663	0,98574
Ajuste R^2	0,98956	0,99439	0,97623

Fonte: Produção própria

Dimetilsulfóxido (DMSO)

Figura A. 12 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em dimetilsulfóxido.



Fonte: Produção própria

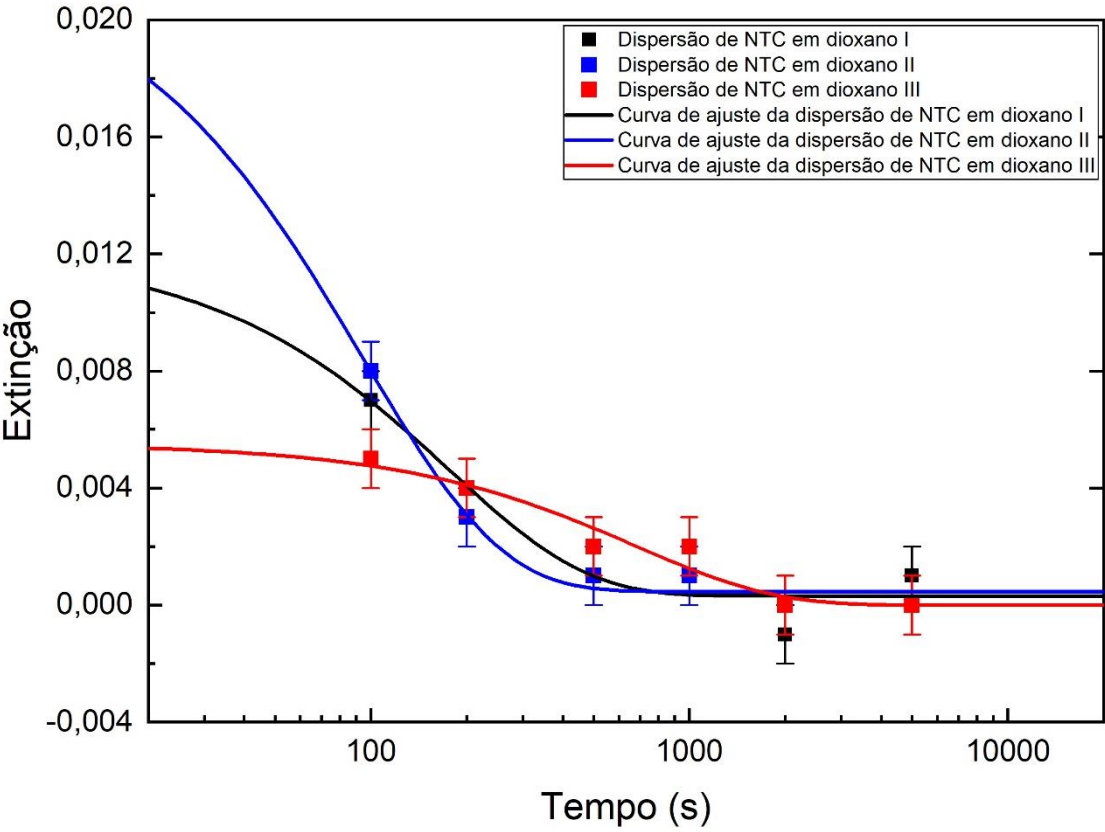
Tabela A. 12 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em dimetilsulfóxido

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Dimetilsulfóxido I	Dimetilsulfóxido II	Dimetilsulfóxido III
A_0	0,0221 ± 0,0012	0,0088 ± 0,0046	0,0132 ± 0,0020
m_0	0,0256 ± 0,0012	0,0263 ± 0,0041	0,0237 ± 0,0021
n_1	1568,3 ± 230,3	2421,7 ± 1159,2	1629,4 ± 402,8
R^2	0,99171	0,9584	0,97497
Ajuste R^2	0,98756	0,9376	0,96246

Fonte: Produção própria

Dioxano

Figura A. 13 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em dioxano.



Fonte: Produção própria

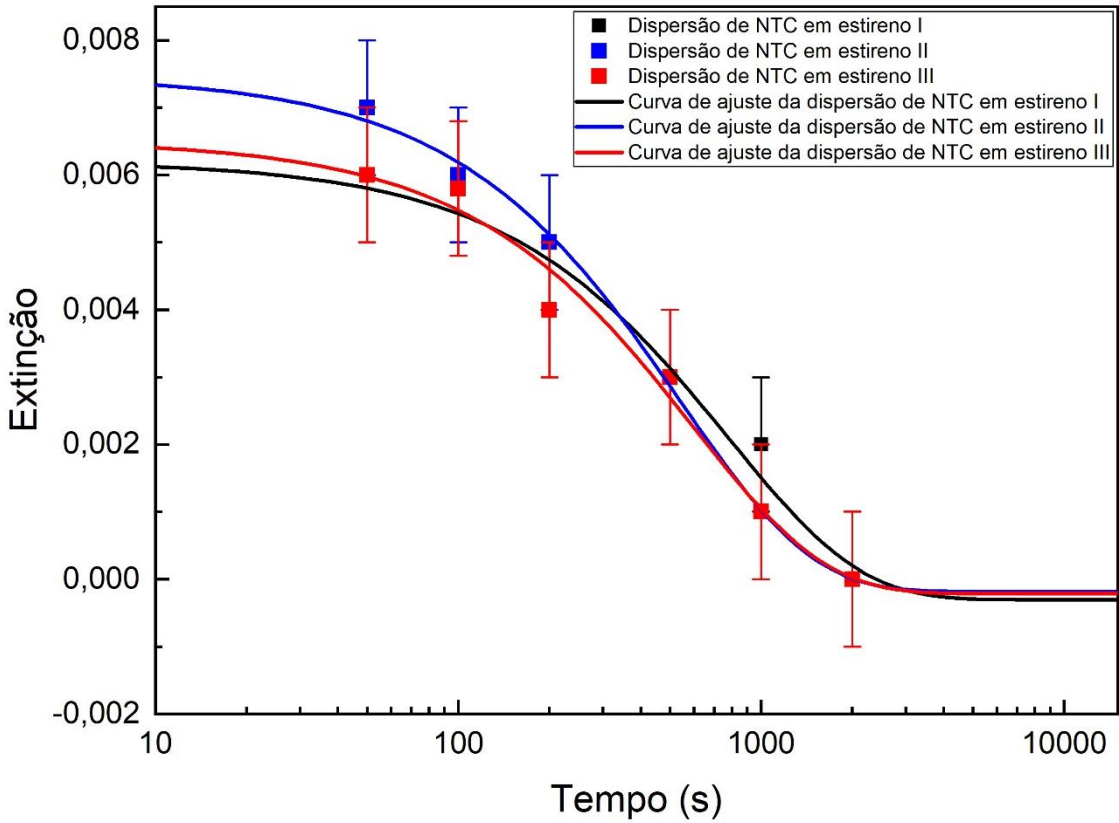
Tabela A. 13 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em dioxano.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Dioxano I	Dioxano II	Dioxano III
A_0	0,0003 ± 0,0005	0,0005 ± 0,0003	-5E-6 ± 0,0005
m_0	0,0118 ± 0,0037	0,0216 ± 0,0056	0,0055 ± 0,0008
n_1	174,8 ± 77,7	94,6 ± 21,2	674,7 ± 257,0
R^2	0,93577	0,98067	0,947
Ajuste R^2	0,89296	0,96779	0,91167

Fonte: Produção própria

Estireno

Figura A. 14 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em estireno.



Fonte: Produção própria

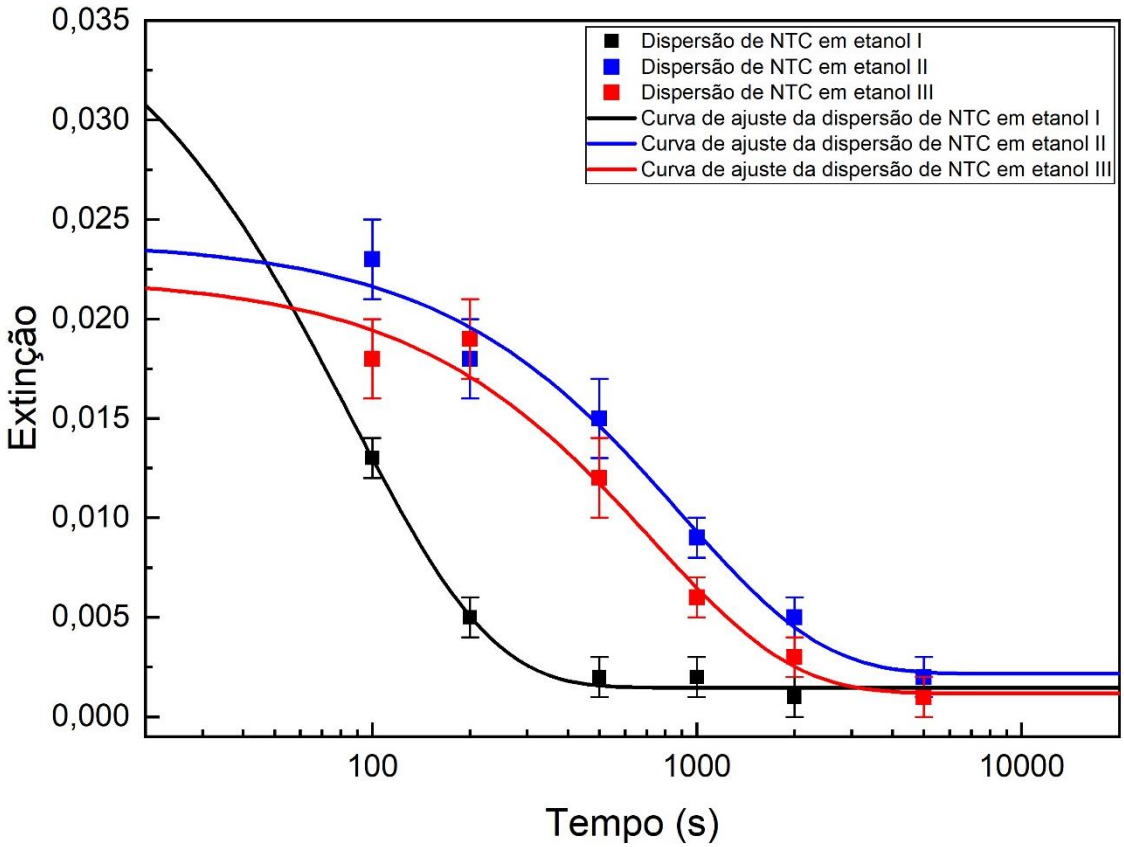
Tabela A. 14 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em estireno.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Estireno I	Estireno II	Estireno III
A_0	$-0,0003 \pm 0,0011$	$-0,0002 \pm 0,0002$	$-0,0002 \pm 0,0006$
m_0	$0,0065 \pm 0,0010$	$0,0077 \pm 0,0002$	$0,0067 \pm 0,0006$
n_1	$781,9 \pm 343,2$	$542,8 \pm 53,5$	$596,7 \pm 159,1$
R^2	0,96148	0,99729	0,98159
Ajuste R^2	0,9358	0,99548	0,96931

Fonte: Produção própria

Etanol

Figura A. 15 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em etanol.



Fonte: Produção própria

Tabela A. 15 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em etanol.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Etanol I	Etanol II	Etanol III
A_0	0,0015 ± 0,0003	0,0022 ± 0,0007	0,0012 ± 0,0007
m_0	0,0370 ± 0,0068	0,0218 ± 0,0014	0,0209 ± 0,0017
n_1	85,7 ± 12,6	896,4 ± 118,6	727,8 ± 117,5
R^2	0,99164	0,98909	0,98395
Ajuste R^2	0,98606	0,98181	0,97325

Fonte: Produção própria

Etilenoglicol

Figura A. 16 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em etilenoglicol.

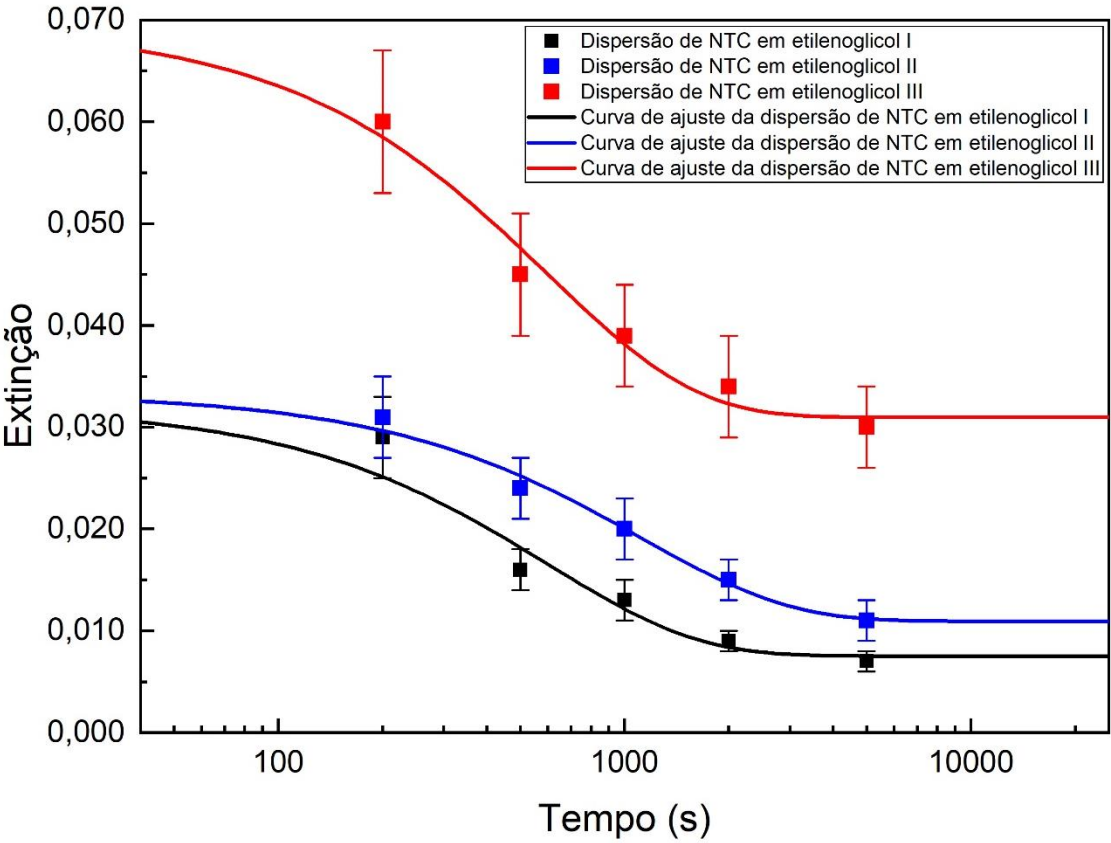


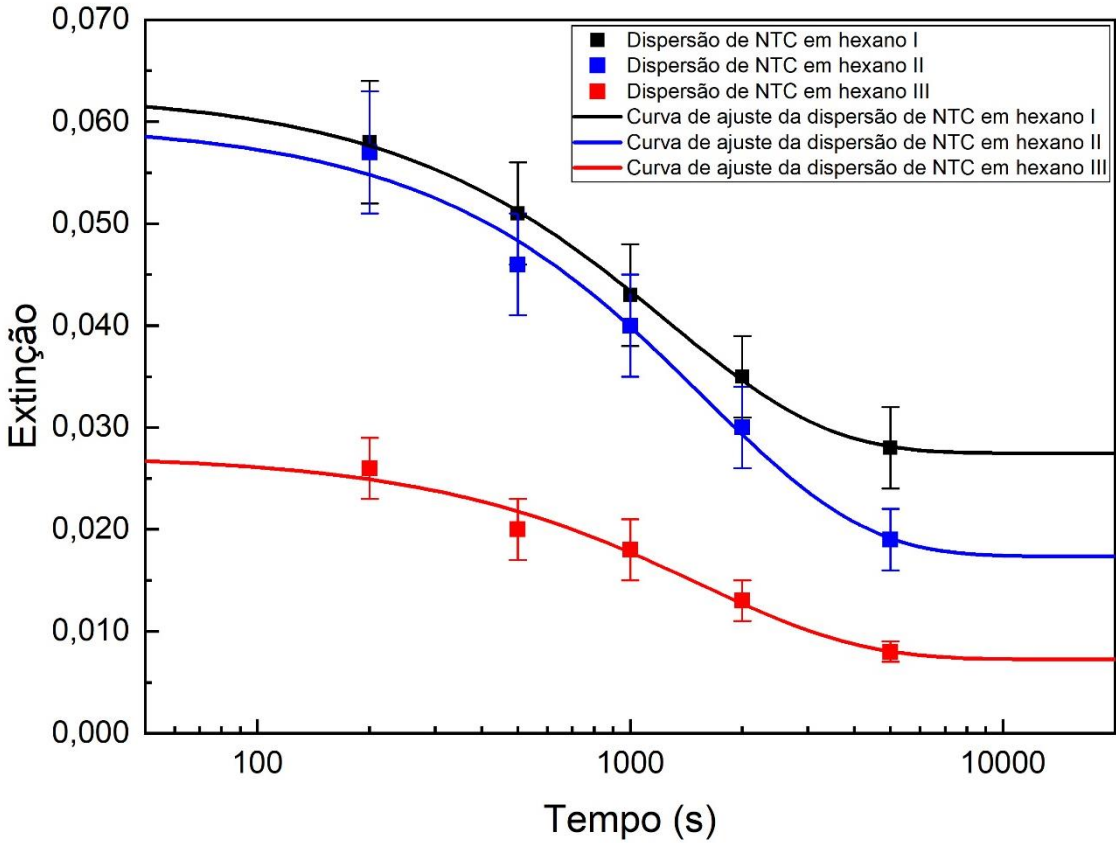
Tabela A. 16 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em etilenoglicol.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Etilenoglicol I	Etilenoglicol II	Etilenoglicol III
A_0	0,0075 ± 0,0011	0,0109 ± 0,0009	0,0310 ± 0,0017
m_0	0,0246 ± 0,0078	0,0224 ± 0,0019	0,0385 ± 0,0063
n_1	597,6 ± 249,5	1106,2 ± 202,2	594,7 ± 160,7
R^2	0,93218	0,98882	0,97254
Ajuste R^2	0,86437	0,97764	0,94507

Fonte: Produção própria

Hexano

Figura A. 17 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em hexano.



Fonte: Produção própria

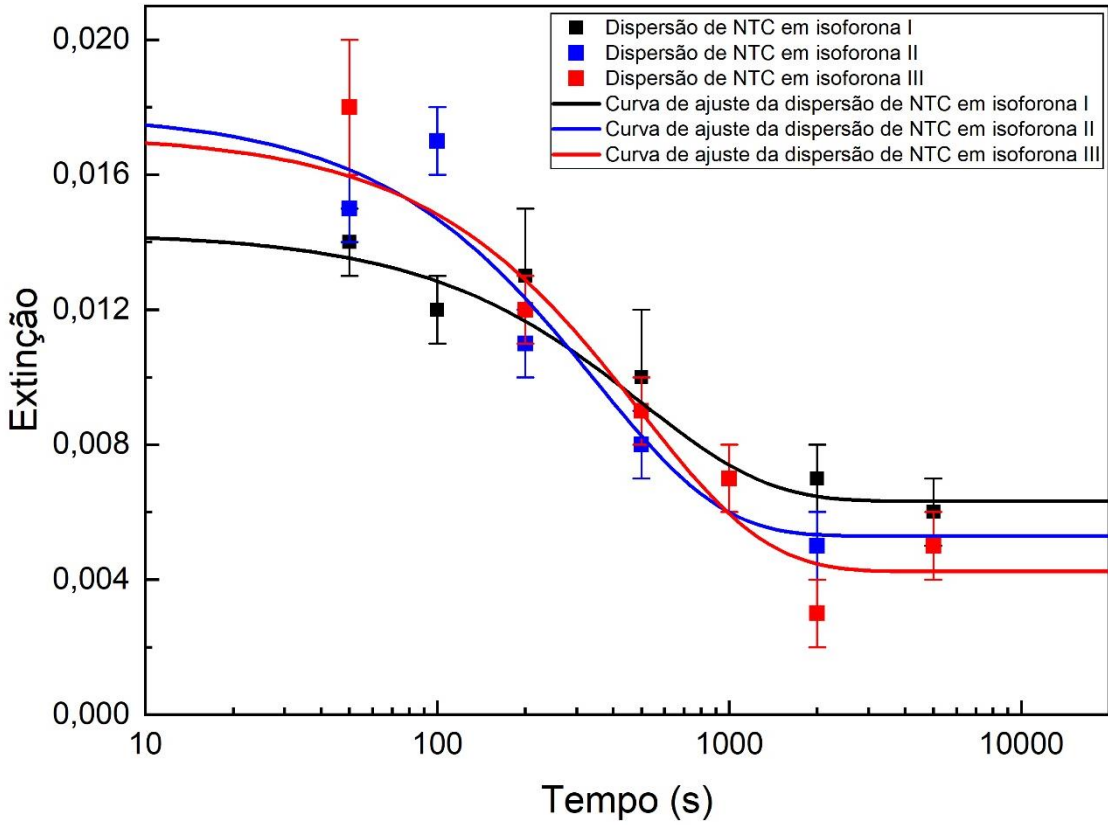
Tabela A. 17 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em hexano

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Hexano I	Hexano II	Hexano III
A_0	0,0275 ± 0,0005	0,0174 ± 0,0021	0,0073 ± 0,0009
m_0	0,0354 ± 0,0008	0,0425 ± 0,0028	0,0201 ± 0,0016
n_1	1252,5 ± 68,1	1577,7 ± 308,7	1533,8 ± 350,3
R^2	0,99916	0,99187	0,98956
Ajuste R^2	0,99831	0,98374	0,97912

Fonte: Produção própria

Isoforona

Figura A. 18 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em isoforona.



Fonte: Produção própria

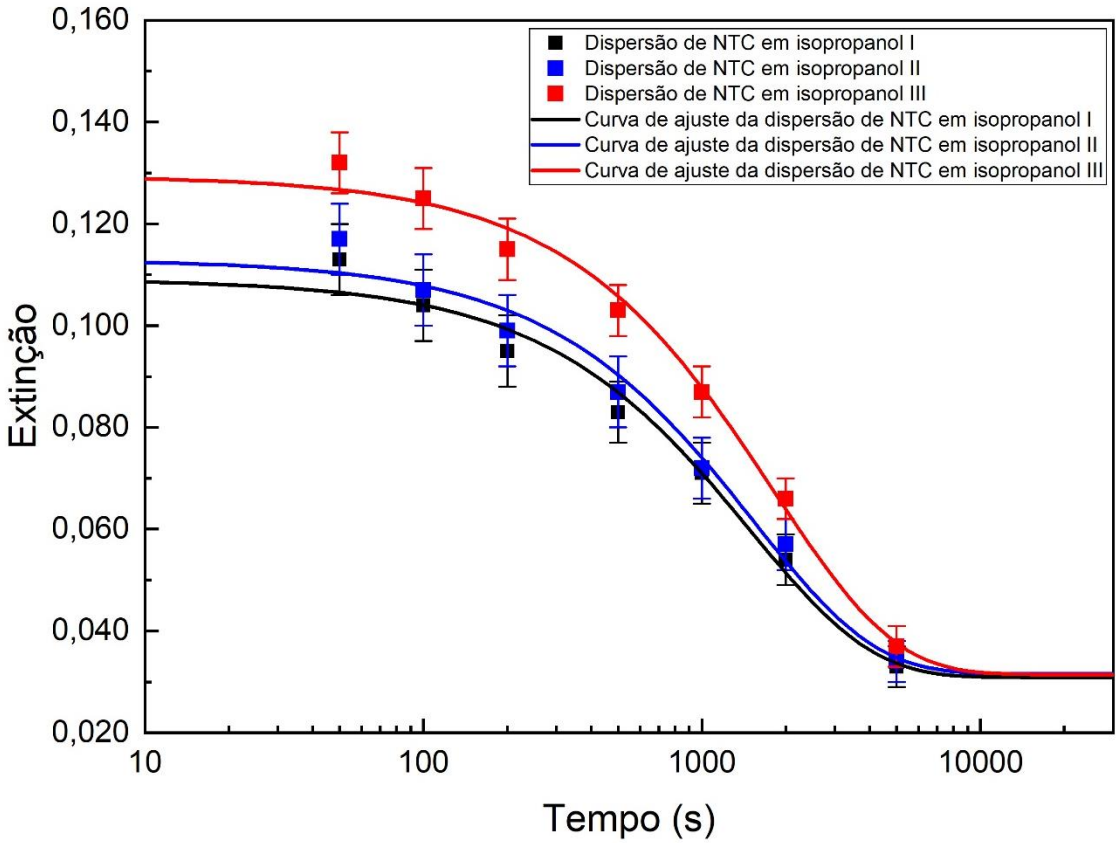
Tabela A. 18 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em isoforona.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Isoforona I	Isoforona II	Isoforona III
A_0	0,0063 ± 0,0006	0,0053 ± 0,0010	0,0042 ± 0,0010
m_0	0,0080 ± 0,0008	0,0125 ± 0,0019	0,0130 ± 0,0025
n_1	499,2 ± 185,1	346,8 ± 143,2	494,0 ± 196,1
R^2	0,96195	0,92933	0,92609
Ajuste R^2	0,94292	0,894	0,87682

Fonte: Produção própria

Isopropanol

Figura A. 19 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em isopropanol.



Fonte: Produção própria

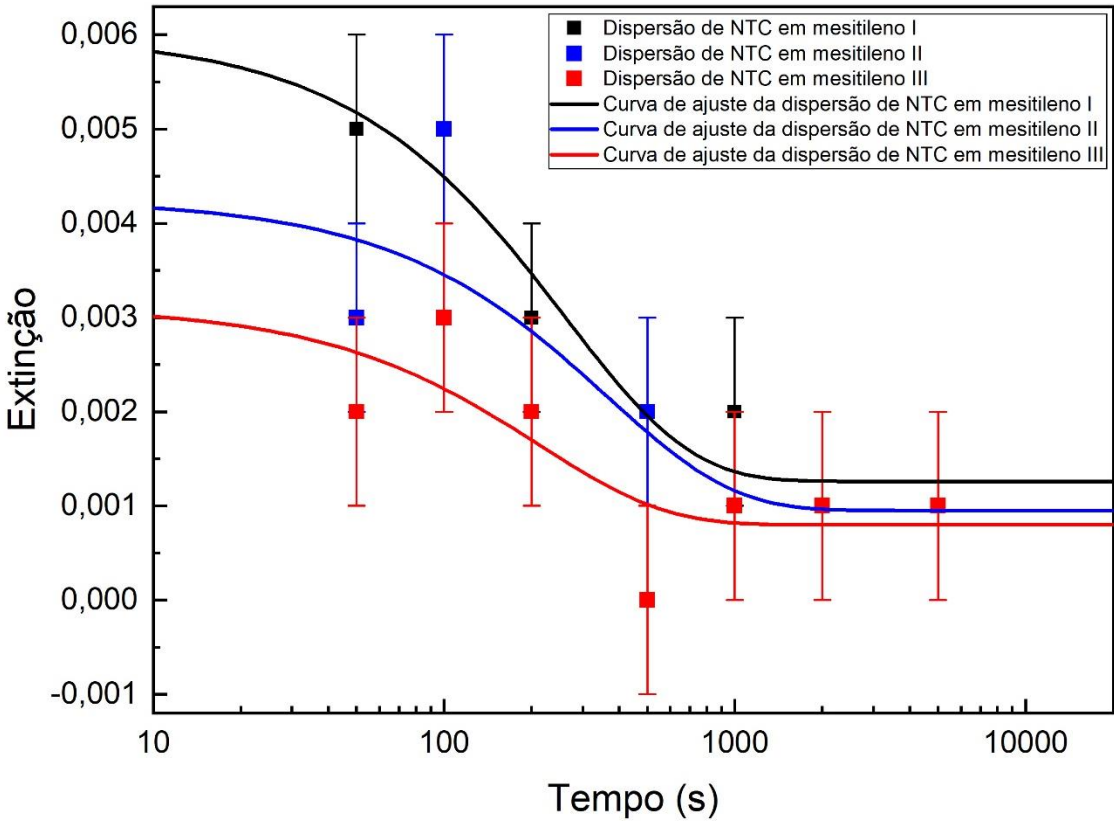
Tabela A. 19 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em isopropanol.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Isopropanol I	Isopropanol II	Isopropanol III
A_0	$0,0309 \pm 0,0039$	$0,0316 \pm 0,0041$	$0,0315 \pm 0,0046$
m_0	$0,0782 \pm 0,0043$	$0,0814 \pm 0,0045$	$0,0979 \pm 0,0045$
n_1	$1495,9 \pm 250,3$	$1534,9 \pm 258,8$	$1812,4 \pm 235,5$
R^2	0,98881	0,98884	0,99386
Ajuste R^2	0,98321	0,98326	0,9908

Fonte: Produção própria

Mesitileno

Figura A. 20 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em mesitileno.



Fonte: Produção própria

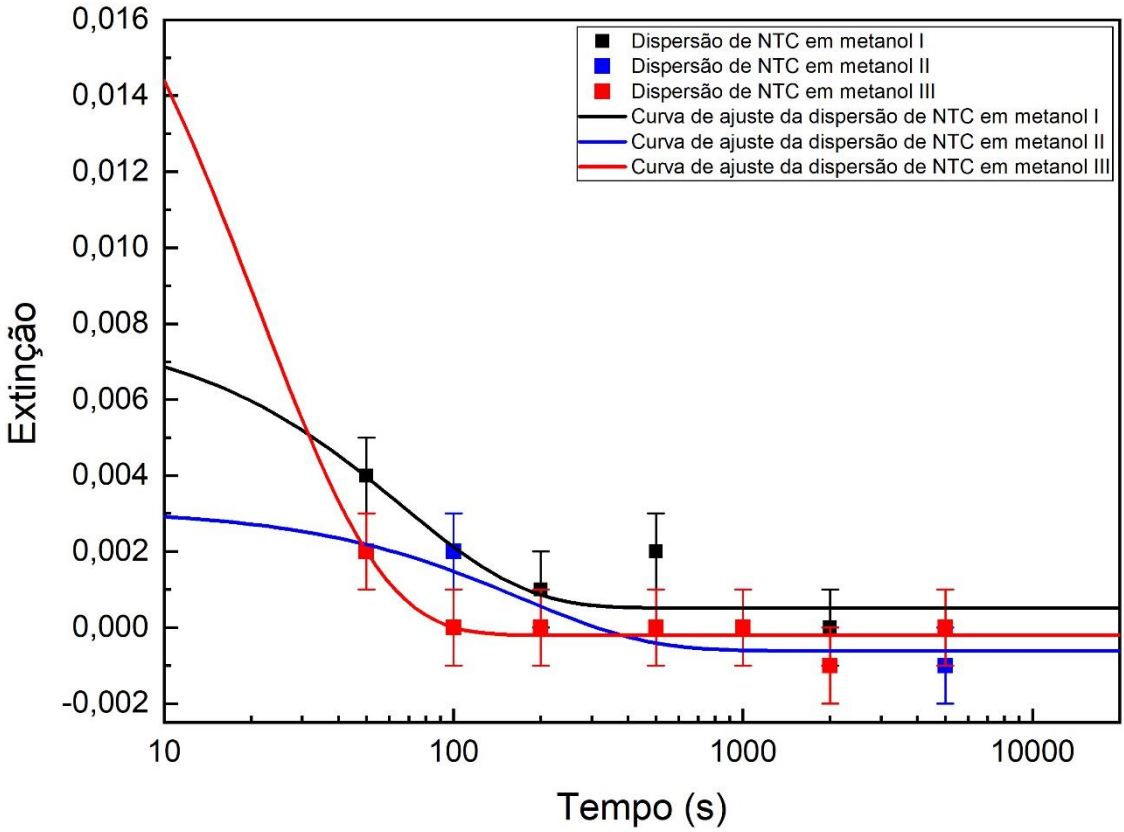
Tabela A. 20 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em mesitileno.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Mesitileno I	Mesitileno II	Mesitileno III
A_0	0,0013 ± 0,0003	0,0010 ± 0,0007	0,0008 ± 0,0004
m_0	0,0047 ± 0,0007	0,0033 ± 0,0012	0,0023 ± 0,0012
n_1	260,8 ± 98,9	362,4 ± 355,8	211,0 ± 248,1
R^2	0,93991	0,69901	0,61403
Ajuste R^2	0,90987	0,54851	0,42105

Fonte: Produção própria

Metanol

Figura A. 21 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em metanol.



Fonte: Produção própria

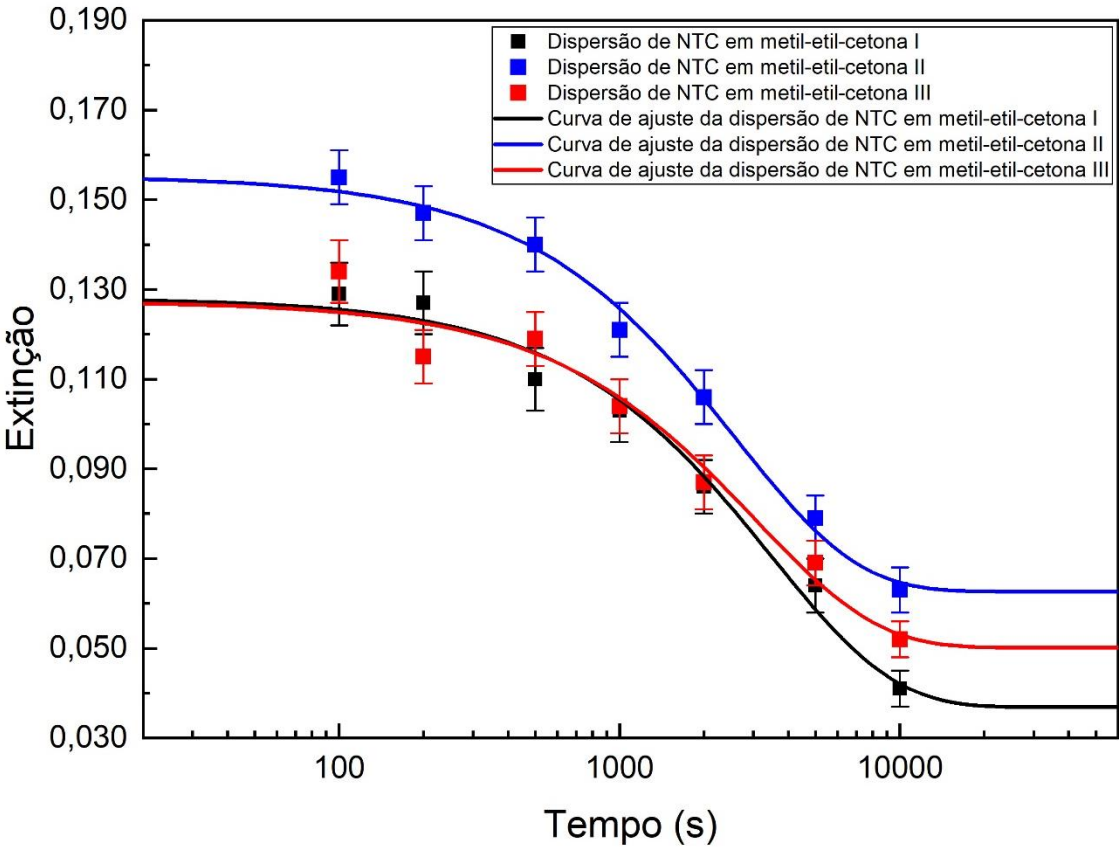
Tabela A. 21 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em metanol

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Metanol I	Metanol II	Metanol III
A_0	0,0005 ± 0,0004	-0,0006 ± 0,0003	-0,0002 ± 0,0002
m_0	0,0074 ± 0,0048	0,0037 ± 0,0012	0,0235 ± 0,0550
n_1	65,5 ± 46,5	171,9 ± 105,9	21,1 ± 21,0
R^2	0,77473	0,84684	0,83544
Ajuste R^2	0,6621	0,77026	0,75316

Fonte: Produção própria

Metil-etil-cetona

Figura A. 22 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em metil-etil-cetona.



Fonte: Produção própria

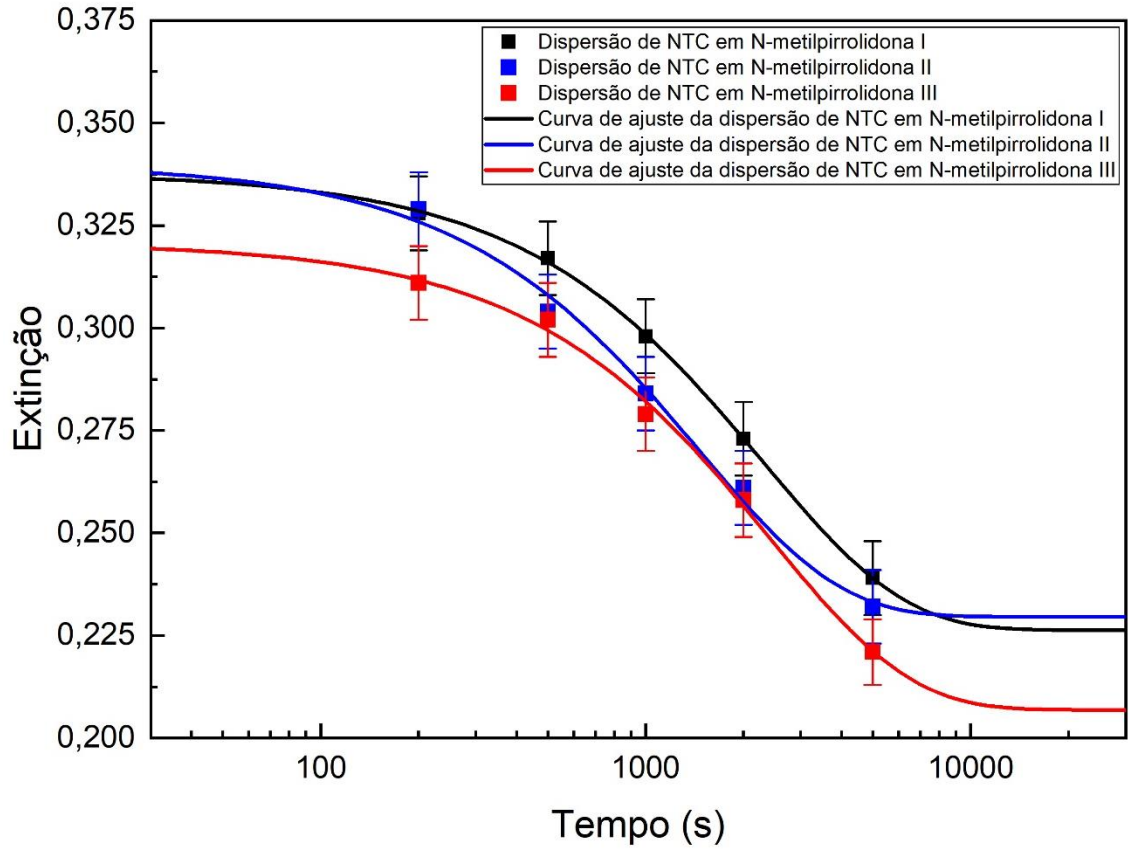
Tabela A. 22 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em metil-etil-cetona.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Metil-etil-cetona I	Metil-etil-cetona II	Metil-etil-cetona III
A_0	0,0369 ± 0,0054	0,06265 ± 0,0035	0,0501 ± 0,0062
m_0	0,0912 ± 0,0053	0,09264 ± 0,0037	0,0773 ± 0,0064
n_1	3490,9 ± 703,5	2601,8 ± 332,8	3070,6 ± 874,7
R^2	0,9893	0,99436	0,97616
Ajuste R^2	0,98395	0,99154	0,96424

Fonte: Produção própria

N-metilpirrolidona (NMP)

Figura A. 23 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em N-metilpirrolidona.



Fonte: Produção própria

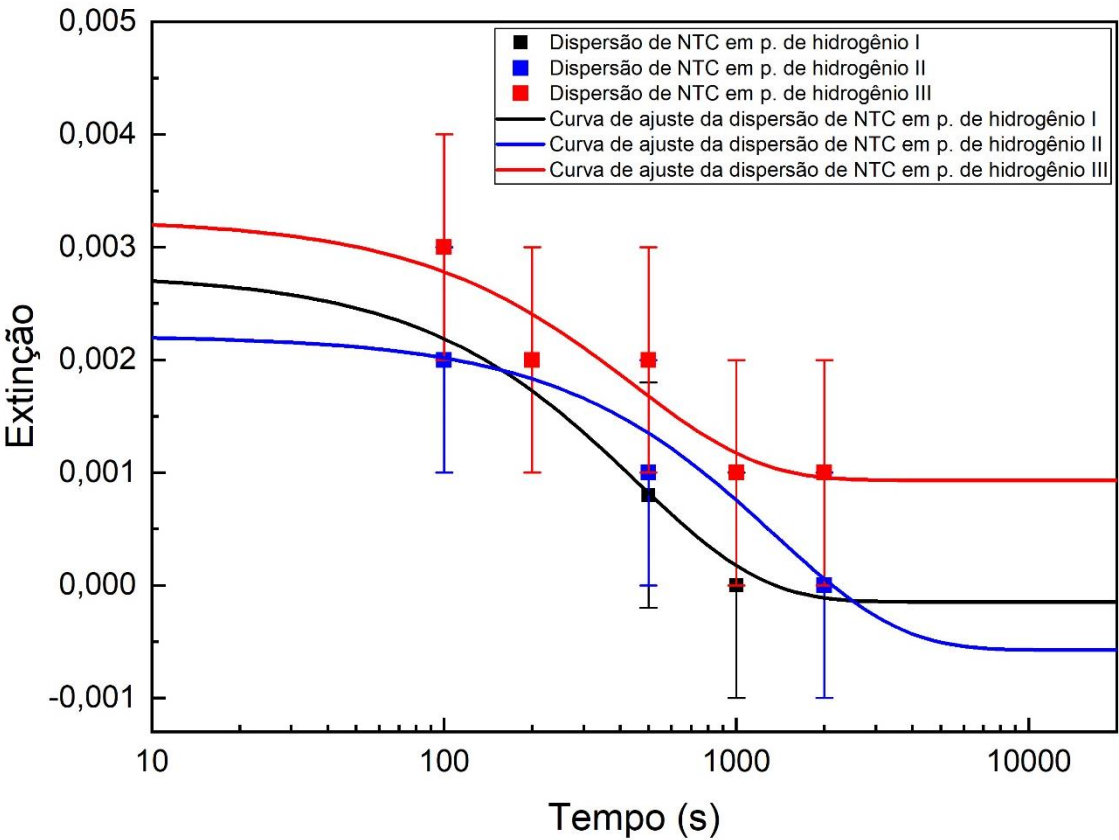
Tabela A. 23 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em N-metilpirrolidona.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Metilpirrolidona I	Metilpirrolidona II	Metilpirrolidona III
A_0	0,2263 ± 0,0020	0,2296 ± 0,0060	0,2069 ± 0,0073
m_0	0,1115 ± 0,0017	0,1105 ± 0,0066	0,1139 ± 0,0061
n_1	2297,3 ± 106,8	1458,4 ± 254,9	2409,9 ± 400,5
R^2	0,99971	0,99293	0,99685
Ajuste R^2	0,99943	0,98586	0,99369

Fonte: Produção própria

Peróxido de hidrogênio

Figura A. 24 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em peróxido de hidrogênio.



Fonte: Produção própria

Tabela A. 24 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em peróxido de hidrogênio.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	P. De Hidrogênio I	P. De Hidrogênio II	P. De Hidrogênio III
A_0	-0,0001 ± 0,0003	-0,0006 ± 0,0015	0,0009 ± 0,0004
m_0	0,0029 ± 0,0004	0,0028 ± 0,0014	0,0023 ± 0,0007
n_1	453,8 ± 192,0	1345,3 ± 1499,7	442,1 ± 352,5
R^2	0,96192	0,92293	0,87587
Ajuste R^2	0,92384	0,84586	0,75173

Fonte: Produção própria

Tetraetoxissilano (TEOS)

Figura A. 25 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em tetraetoxissilano (TEOS).

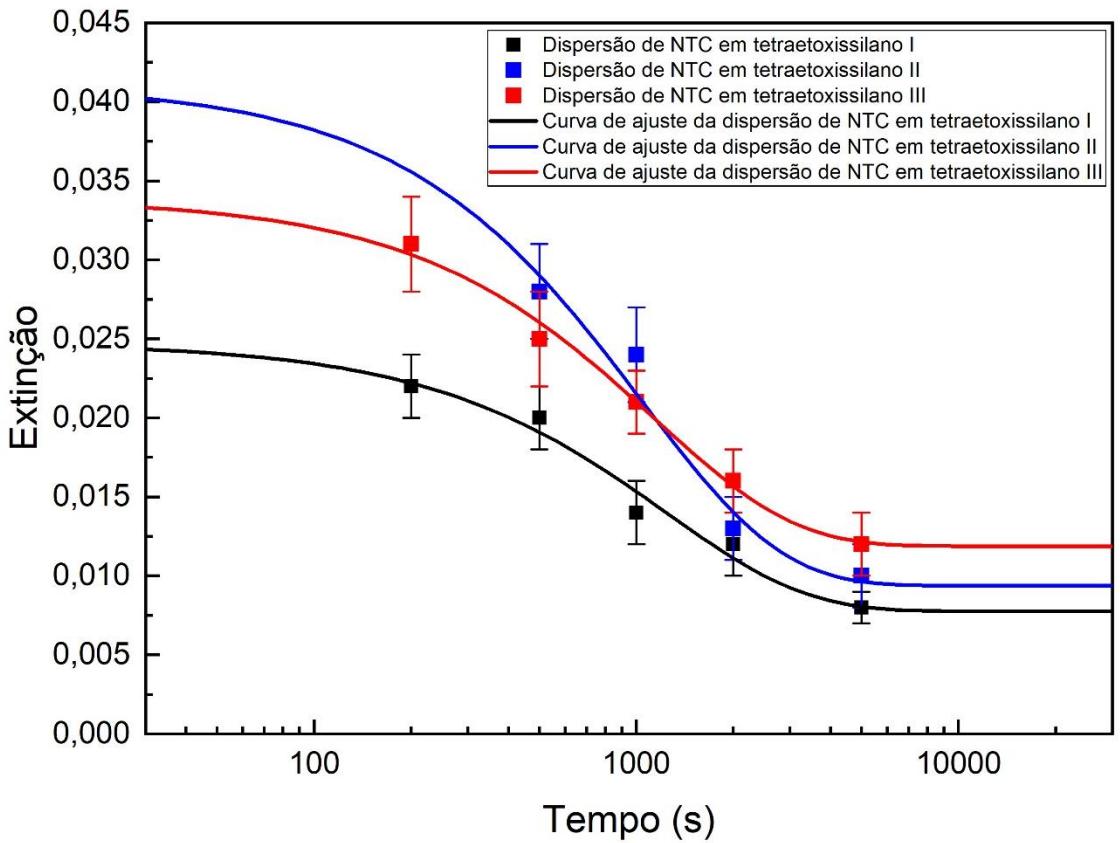


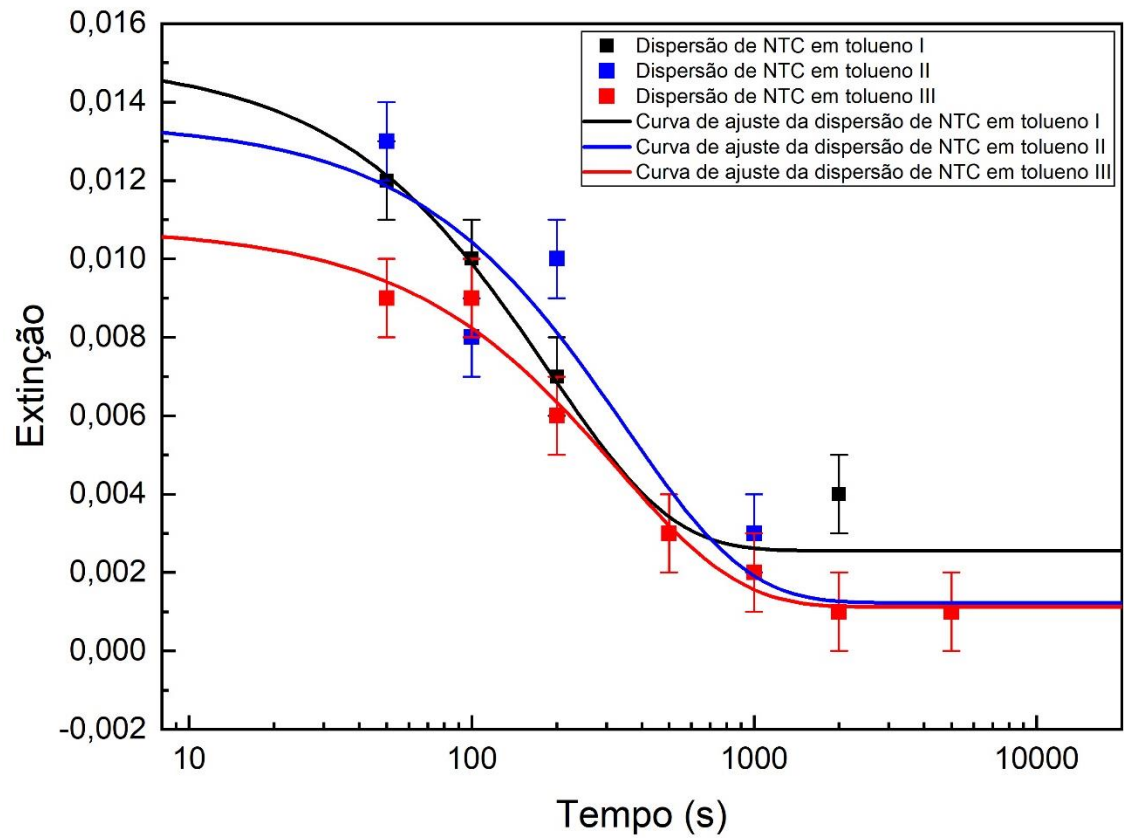
Tabela A. 25 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em tetraetoxissilano (TEOS).

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	TEOS I	TEOS II	TEOS III
A_0	0,0078 ± 0,0008	0,0094 ± 0,0024	0,0119 ± 0,0007
m_0	0,0170 ± 0,0017	0,0317 ± 0,0083	0,0220 ± 0,0013
n_1	1235,4 ± 328,3	1041,2 ± 449,4	1137,1 ± 145,7
R^2	0,98527	0,96825	0,9942
Ajuste R^2	0,97053	0,90476	0,9884

Fonte: Produção própria

Tolueno

Figura A. 26 - Decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em tolueno.



Fonte: Produção própria

Tabela A. 26 - Parâmetros de ajustes dos decaimentos das extinções por centrifugação nas dispersões de NTC em tolueno.

Modelo	Exp. Decr. de primeira ordem		
Equação	$E = m_0 * e^{(-t/n_1)} + A_0$		
Ensaio	Tolueno I	Tolueno II	Tolueno III
A_0	0,0026 ± 0,0006	0,0012 ± 0,0012	0,0011 ± 0,0003
m_0	0,0125 ± 0,0020	0,0123 ± 0,0022	0,0097 ± 0,0007
n_1	187,2 ± 62,4	347,4 ± 171,6	325,1 ± 60,4
R^2	0,9509	0,90194	0,98488
Ajuste R^2	0,92635	0,85291	0,97733

Fonte: Produção própria

APÊNDICE B – Código de análise em hiperespaço

```

dim=3;
b={b1,b2,b3,b4,b5};
c={c1,c2,c3,c4,c5};
d={d1,d2,d3,d4,d5};
e={e1,e2,e3,e4,e5};
f={f1,f2,f3,f4,f5};
g={g1,g2,g3,g4,g5};

data={{15.1,3.7,6.3,0.69,0.88,24.88,3.5},{15.3,18.0,6.1,0.37,0.79,28.66,6.75},{14.5,8.
0,13.5,1.06,1.05,27.1,0},{14.7,18.6,26.8,30.50,1.69,44.7,0},{15.5,16.0,42.3,0.89,1.00,
71.99,2.75},{20.0,18.0,4.1,2.40,1.21,29.0,25},{17.8,3.1,5.7,0.56,1.49,26.67,1.25},{19.
2,6.3,3.3,1.32,1.30,40.5,39.75},{18.2,6.3,6.1,0.41,1.33,27.2,10.5},{15.0,1.8,8.6,0.37,0
.86,22,0.25},{17.4,13.7,11.3,0.79,0.95,35.74,31.75},{18.4,16.4,10.2,1.99,1.10,42.92,3
.75},{19.0,1.8,7.4,1.18,1.03,32.75,0},{18.6,1.0,4.1,0.70,0.91,30,0},{15.8,8.8,19.4,1.07
,0.79,21.97,0.5},{17.0,11.0,26.0,21.00,1.11,47.99,4},{15.9,5.8,12.5,4.58,0.82,25.81,4.
25},{16.6,8.2,7.4,2.33,0.93,26.6,1.25},{15.8,6.1,16.4,2.04,0.79,20.93,7.75},{18.0,0.0,
0.6,0.84,0.86,27.55,0.25},{15.1,12.3,22.3,0.54,0.79,22.07,0},{16.0,9.0,5.1,0.41,0.81,2
3.97,12.5},{18.0,12.3,7.2,1.65,1.03,40.21,55.25},{15.5,12.2,42.7,1.25,1.11,70,0},{13.
9,4.3,0.6,0.60,0.93,20,2.5},{18.0,1.4,2.0,0.56,0.87,27.73,0.5}};

func=Table[(a+Sum[b[[vi]]*x1^vi,{vi,1,i}]+Sum[c[[vj]]*x2^vj,{vj,1,j}]+Sum[d[[vk]]*x3^vk,{
vk,1,k}])*(Sum[e[[vl]]*x4^vl,{vl,1,l}]+Sum[f[[vm]]*x5^vm,{vm,1,m}]+Sum[g[[vn]]*x6^vn,{
vn,1,n}]),{i,1,dim},{j,1,dim},{k,1,dim},{l,1,dim},{m,1,dim},{n,1,dim}];

par=Table[Flatten[{a,Table[b[[vi]],{vi,1,i}],Table[c[[vj]],{vj,1,j}],Table[d[[vk]],{vk,1,k}],Ta
ble[e[[vl]],{vl,1,l}],Table[f[[vm]],{vm,1,m}],Table[g[[vn]],{vn,1,n}]}],{i,1,dim},{j,1,dim},{k,1
,dim},{l,1,dim},{m,1,dim},{n,1,dim}];

res=Table[NonlinearModelFit[data,func[[i]][j]][k][l][m][n],par[[i]][j]][k][l][m][n],
{x1,x2,x3,x4,x5,x6},AccuracyGoal->3,PrecisionGoal->3,MaxIterations-
>100000][{"RSquared",{i,1,dim},{j,1,dim},{k,1,dim},{l,1,dim},{m,1,dim},{n,1,dim}}];

```

```

ac=Select[Flatten[res],GreaterThan[0.99]];
Table[Position[res,ac[[i]]],{i,1,Dimensions[ac][[1]]}

i=3;
j=3;
k=3;
l=3;
m=3;
n=3;
res[[i]][j][k][l][m][n]
pf=NonlinearModelFit[data,func[[i]][j][k][l][m][n],par[[i]][j][k][l][m][n],{x1,x2,
x3,x4,x5,x6}][["BestFitParameters"]];

ListPlot[Table[{data[[i]][1],pf[[2]][2]*data[[i]][1]+pf[[3]][2]*data[[i]][1]^2+pf[[4]][2]*
data[[i]][1]^3},{i,1,Dimensions[data][[1]]}]

ListPlot[Table[{data[[i]][2],pf[[5]][2]*data[[i]][2]+pf[[6]][2]*data[[i]][2]^2+pf[[7]][2]*
data[[i]][2]^3},{i,1,Dimensions[data][[1]]}]

ListPlot[Table[{data[[i]][3],pf[[8]][2]*data[[i]][3]+pf[[9]][2]*data[[i]][3]^2+pf[[10]][2]
]*data[[i]][3]^3},{i,1,Dimensions[data][[1]]}]

ListPlot[Table[{data[[i]][4],pf[[11]][2]*data[[i]][4]+pf[[12]][2]*data[[i]][4]^2+pf[[13]][
2]*data[[i]][4]^3},{i,1,Dimensions[data][[1]]}]

ListPlot[Table[{data[[i]][5],pf[[14]][2]*data[[i]][5]+pf[[15]][2]*data[[i]][5]^2+pf[[16]][
2]*data[[i]][5]^3},{i,1,Dimensions[data][[1]]}]

ListPlot[Table[{data[[i]][6],pf[[17]][2]*data[[i]][6]+pf[[18]][2]*data[[i]][6]^2+pf[[19]][
2]*data[[i]][6]^3},{i,1,Dimensions[data][[1]]}]

```