

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**Programa de pós-graduação em Materiais para**  
**Engenharia**

**Juvêncio Bezerra Loiola Junior**

**Desenvolvimento de um adesivo polimérico**  
**condutor de eletricidade**

**Dissertação submetida ao programa de pós-graduação  
em Materiais para Engenharia como parte dos  
requisitos para obtenção do título de Mestre em  
Ciências em Materiais para Engenharia.**

**Junho de 2010**

**Itajubá - MG.**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**

**Instituto de Ciências Exatas**

**Programa de pós-graduação em Materiais para Engenharia**

**Dissertação de Mestrado**

**Desenvolvimento de um adesivo polimérico  
condutor de eletricidade**

Autor: **Juvêncio Bezerra Loiola Junior**

Orientador (a): **Maria Elena Leyva González**

Co-orientador: **Filiberto Garcia González**

Composição da banca examinadora:

Prof.Dr.: **Luiz Claudio de Santa Maria**

Prof.Dr.: **Demétrio Artur Werner Soares**

Prof.Dr.: **Maria Elena Leyva González**

Itajubá - MG, 01 de junho de 2010.

## **Dedicatória**

*...A minha mãe Avelina Aparecida, bem como todos  
que me apoiaram durante esta conquista...*

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço a Deus, por dar sentido a minha vida...

Agradeço a minha mãe por fazer de mim um homem honrado...

Agradeço a todos os meus irmãos pela união e amizade...

Sou grato também a minha noiva e toda minha família pelo carinho e compreensão...

Obrigado aos meus amigos por toda ajuda e companheirismo...

... e juntamente a isso quero esboçar minha gratidão a todos os meus professores...

... pela paciência...

...hombridade...

...amizade...

...ajuda...

...e principalmente toda confiança depositada no meu trabalho...

...agradeço em especial o Professor Doutor Demétrio Werner por ser mais que um Professor, mas também um líder...

...a Professora Dra. Maria Elena Leyva González e o Professor Dr. Filiberto Garcia González, pela oportunidade única de trabalhar com pessoas tão integras e honestas...

*...Deus não escolhe os capacitados,*

*capacita os escolhidos; Fazer ou não fazer algo só depende da nossa*

*vontade e perseverança...*

*Albert Einstein.*

## Resumo

**LOIOLA JUNIOR, J. B. (2010)**, *Desenvolvimento de um adesivo polimérico condutor de eletricidade*, Itajubá, 100p. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá.

Foi realizada a síntese de prata metálica (Ag) seguindo 4 procedimentos experimentais diferentes: redução de íons  $\text{Ag}^+$  com cobre metálico; com sulfato ferroso; com sacarose (método de Tollens) e com polianilina. O valor da resistividade da prata metálica, obtido pela reação redox com cobre, foi de  $3,13 \times 10^{-7}$  Ohm.m e se aproximou do valor teórico reportado para este metal. A dimensão das partículas de prata metálica, obtida pelo método de Tollens, foi da ordem nanométrica, o que foi comprovado por espectroscopia UV-Vis. No desenvolvimento do adesivo polimérico condutor, a prata, obtida pelas sínteses, foi utilizada como carga condutora de eletricidade e o éter diglicidílico do bisfenol A e trietilenotetramina (DGEBA/TETA) foi a matriz polimérica. Através da razão estequiométrica (DGEBA/TETA), obtida pela calorimetria exploratória de varredura (DSC), obtiveram boas propriedades químicas, físicas e mecânicas das amostras. As propriedades mecânicas da rede formada foram estudadas através de ensaios de dureza superficial, resistência à compressão, impacto e adesão. Todos os compósitos preparados foram caracterizados por medidas de condutividade elétrica  $dc$  ( $\sigma_{dc}$ ), as quais indicaram o compósito DGEBA/TETA/Ag (obtido por redox com cobre) como o de melhores propriedades elétricas. O gráfico da condutividade elétrica ( $\sigma_{dc}$ ) em função da fração volumétrica de prata (%) na matriz epoxídica (síntese cobre) mostra que a condutividade elétrica segue um comportamento percolativo. Os valores obtidos foram ajustados à equação da teoria da percolação obtendo-se um limiar de percolação de 39,99 % em volume de Ag, e um valor de expoente crítico de 1,19. O compósito DGEBA/TETA/Ag (50 phr), com condutividade elétrica  $dc$  de 0,112 S/m, foi caracterizado por termogravimetria (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). O adesivo polimérico condutor de eletricidade desenvolvido (DGEBA/TETA/Ag, 60 phr) foi aplicado com êxito na fixação de componentes eletrônicos numa placa de circuito impresso mostrando, assim, a viabilidade deste material como adesivo condutor.

**Palavras-chave:** Rede epóxi-amina, prata, propriedades elétricas, ensaios adesivos.

## Abstrat

**LOIOLA Jr., Juvêncio B. (2009)**, *Development of electric conductor polymer adhesive*, Itajubá, 84p. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá.

The synthesis of metallic silver (Ag) was performed following four different experimental steps: reduction of Ag<sup>+</sup> ions with metallic copper; ferrous sulfate; sucrose (by Tollens method) and polyaniline. The resistivity of metallic silver, obtained by redox reaction with copper, was  $3.13 \times 10^{-7}$  ohm.m, which is closed to the theoretical one, reported by the reference. The dimension of the metallic silver, obtained by the Tollens method, was in the order of the nanometer size, which was confirmed by the UV-Vis spectroscopy. On the development of the conductor polymeric adhesive, the silver, obtained by the synthesis, was used as the electric charge conductor and the polymeric matrix was the diglycidyl ether bisphenol and triethylenetetramine (DGEBA/TETA). The stoichiometry (DGEBA/TETA), used to achieve the best properties of epoxy network, was determined by exploratory analysis (DSC). The mechanical properties of DGEBA/TETA network were studied by hardness testing, compression resistance, impact and adhesion test. The electrical conductivity dc ( $\sigma_{dc}$ ) of all prepared composites indicated the DGEBA/TETA/Ag composite (Ag obtained by redox reaction with copper) as the best electric conductor. The graph of the electrical conductivity ( $\sigma_{dc}$ ) vs. the volume fraction of silver (%) indicated a percolative behavior of the sample (copper synthesis). The obtained data were adjusted to the percolation theory, which the percolation threshold was 39.99 % of Ag volume, and 1.19 of critical exponent. The DGEBA/TETA/Ag 50 phr composite with *dc* electrical conductivity of 0.112 S/m was characterized by a thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The DGEBA/TETA/Ag 60 phr conductor polymer adhesive of electricity was successfully utilized to attach electronic components on a printed circuit board, showing the viability of this material as a conductor adhesive.

**Keywords:** Epoxy-amine network, silver, electrical properties, adhesion test.

# Sumário

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| SUMÁRIO                               | I  |
| LISTA DE FIGURAS                      | V  |
| LISTA DE TABELAS                      | X  |
| LETRAS E SÍMBOLOS                     | XI |
| SIGLAS                                | XI |
| CAPÍTULO 1                            | 1  |
| INTRODUÇÃO                            | 1  |
| 1.1 Introdução                        | 1  |
| 1.2 Objetivos                         | 3  |
| 1.2.1 Objetivos específicos           | 3  |
| 1.3 Conteúdo                          | 4  |
| CAPÍTULO 2                            | 5  |
| REVISÃO DA LITERATURA                 | 5  |
| 2.1 Polímeros                         | 5  |
| 2.1.1 Propriedades físicas            | 8  |
| 2.1.2 Propriedades químicas           | 9  |
| 2.2 Resina epoxídica e agente de cura | 11 |
| 2.3 Polimerização                     | 13 |
| 2.4 Prata e sínteses                  | 14 |
| 2.5 Compósitos                        | 17 |
| 2.6 Compósito poliméricos condutores  | 18 |

|                     |  |    |
|---------------------|--|----|
| 2.7                 | Condução elétrica por percolação em compósito poliméricos                    | 20 |
| 2.8                 | Caracterização elétrica  | 22 |
| CAPÍTULO 3          |  | 26 |
| MATERIAIS E METODOS |  | 26 |
| 3.1                 | Materiais utilizados   | 27 |
| 3.2                 | Equipamentos utilizados  | 27 |
| 3.3                 | Resina Epoxídica   | 28 |
| 3.3.1               | Resina do tipo éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA, DER 331)               | 28 |
| 3.4                 | Agente de Cura   | 29 |
| 3.4.1               | Endurecedor trietilenotetramina (TETA, DEH 24)                               | 30 |
| 3.5                 | Síntese da prata   | 30 |
| 3.5.1               | Síntese por método de Tollens  | 30 |
| 3.5.2               | Síntese por reação redox com sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ )             | 31 |
| 3.5.3               | Síntese por reação redox com polianilina (PANI)                              | 32 |
| 3.5.4               | Síntese por reação redox com cobre metálico                                  | 33 |
| 3.6                 | Caracterizações da prata   | 33 |
| 3.6.1               | Espectroscopia UV-Vis  | 34 |
| 3.6.2               | Caracterização elétrica da prata (quatro pontos) <i>dc</i>                   | 34 |
| 3.7                 | Caracterização térmica   | 35 |
| 3.7.1               | Calorimetria diferencial de varredura (DSC)                                  | 36 |
| 3.7.2               | Termogravimetria (TGA)   | 36 |
| 3.8                 | Preparação das amostras para caracterização elétrica (dois pontos) <i>dc</i> | 37 |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.9 Caracterizações do adesivo polimérico condutor -----                              | 39        |
| 3.9.1 Determinação da condutividade elétrica (dois pontos) <i>dc</i> -----            | 40        |
| 3.9.2 Microscopia óptica (MO) -----   | 42        |
| 3.9.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) -----                                 | 43        |
| 3.10 Ensaio mecânicos -----   | 44        |
| 3.10.1 Ensaio de dureza superficial -----   | 44        |
| 3.10.2 Impacto tipo Charpy -----  | 45        |
| 3.10.3 Aderência ao cisalhamento -----  | 46        |
| 3.10.4 Ensaio de resistência a compressão uniaxial -----                              | 48        |
| 3.11 Aplicação do adesivo polimérico condutor em uma placa de circuito impresso ----- | 49        |
| <b>CAPÍTULO 4</b> _____   | <b>50</b> |
| <b>RESULTADOS E DISCUSÕES</b> _____   | <b>50</b> |
| 4.1 Prata obtidas pelas diferentes sínteses -----                                     | 51        |
| 4.2 Caracterizações da prata -----  | 53        |
| 4.2.1 Espectroscopia UV-Vis -----   | 53        |
| 4.2.2 Caracterização elétrica da prata (quatro pontos) <i>dc</i> -----                | 55        |
| 4.3 Caracterização térmica -----  | 56        |
| 4.3.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) -----                               | 56        |
| 4.3.2 Termogravimetria (TGA) -----  | 58        |
| 4.4 Caracterizações do compósito polimérico condutor -----                            | 60        |
| 4.4.1 Caracterização elétrica (dois pontos) <i>dc</i> -----                           | 60        |
| 4.4.2 Microscopia óptica (MO) -----   | 69        |

|   |    |
|---|----|
| 4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) -----                         | 70 |
| 4.5 Caracterização mecânica -----   | 72 |
| 4.5.1 Dureza superficial -----  | 72 |
| 4.5.2 Impacto do tipo Charpy -----  | 73 |
| 4.5.3 Aderência ao cisalhamento -----   | 74 |
| 4.5.4 Ensaio de resistência a compressão uniaxial -----                       | 75 |
| 4.6 Aplicação de adesivo desenvolvido em uma placa de circuito impresso ----- | 76 |
| CAPÍTULO 5 _____  | 78 |
| CONCLUSÕES _____  | 78 |
| 5.1 Conclusões -----  | 78 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____  | 81 |

## Lista de figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.1 – Tipo de estruturas moleculares .....   | 10 |
| Figura 2.2 – Grupo epóxi .....  | 11 |
| Figura 2.3 – Molécula de resina epoxídica – Éter diglicídílico do bisfenol A (DGEBA) .....  | 11 |
| Figura 2.4 – Trietilenotetramina (TETA) .....   | 12 |
| Figura 2.5 – Mecanismos da reação do sistema de resina epóxi do tipo éter diglicídílico do bisfenol A (DGEBA) com trietilenotetramina (TETA). $k_a$ , $k_a'$ e $k_c$ , $k_c'$ representam as constantes de velocidades relativas das reações não-catalíticas e catalíticas que originam grupamentos amina do tipo secundário e terciário, respectivamente ..... | 13 |
| Figura 2.6 – Estrutura química da rede epoxídica gerada a partir da polimerização DGEBA/TETA .....  | 14 |
| Figura 2.7 – Amostras de prata; en.wikipedia.org .....  | 15 |
| Figura 2.8 – Espelho de prata, <a href="http://farm3.static.flickr.com">http://farm3.static.flickr.com</a> .....  | 16 |
| Figura 2.9 – Compósito natural, ( <a href="http://www.ufrgs.com">www.ufrgs.com</a> ) .....  | 18 |
| Figura 2.10 – Compósito fabricado, <a href="http://www.ufrgs.com">www.ufrgs.com</a> .....   | 18 |
| Figura 2.11 – Compósito polimérico a base de resina epóxi mais grafite .....  | 19 |
| Figura 2.12 – Figura 2.12: a) Esboço em duas dimensões do sistema percolativo; b) fenômeno de percolação para uma mistura entre um polímero convencional e carga condutor .....   | 21 |
| Figura 2.13 – a) Arranjo experimental para o método de duas pontas $dc$ [41]; b) arranjo experimental para o método de quatro pontas $dc$ .....   | 24 |
| Figura 2.14 – Arranjo método eletrômetro, utilizando anel de segurança e chaves alternantes para diferentes modos de medidas da corrente na amostra (a, b e c) [41] .....   | 25 |
| Figura 3.1 – Éter diglicídílico do bisfenol A (DGEBA) .....   | 28 |
| Figura 3.2 – Disposição do trietilenotetramina .....  | 29 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.3 – Endurecedor trietilenotetramina -----   | 29 |
| Figura 3.4 – Nitrato de prata -----  | 30 |
| Figura 3.5 – Reação de redução da prata pelo método de Tollens -----   | 31 |
| Figura 3.6 – Reação redox com polianilina (PANI) -----   | 32 |
| Figura 3.7 – Síntese da prata metálica utilizando cobre; a) Becker, fio de cobre; b) Solução<br>água destilada, ácido nítrico e nitrato de prata; c) Início da reação -----  | 33 |
| Figura 3.8 – Espectrofotômetro FEMTO, modelo 432 C -----   | 34 |
| Figura 3.9 – Dispositivo para realização de caracterização elétrica pelo método quatro<br>pontos -----   | 35 |
| Figura 3.10 – Laboratório de caracterização elétrica -----   | 37 |
| Figura 3.11 – Desidratação da resina epoxídica -----   | 39 |
| Figura 3.12 – Cura do compósito DGEBA/TETA/Ag (síntese por reação com cobre); a)<br>Moldes com compósitos antes da cura; b) Molde após a cura de 24 horas; c) Amostra<br>pronta para usinagem -----                          | 39 |
| Figura 3.13 – Confeção de amostra para caracterização elétrica (dois pontos) -----   | 40 |
| Figura 3.14 – Imagem da amostra pintada (anel guardado), onde 1 é o fio do centro, 2 o fio<br>inferior da amostras (parte inferior é pintada toda superfície) e 3 o fio que é colado ao<br>circulo da borda da amostra ----- | 41 |
| Figura 3.15 – Dispositivo para medida elétrica pelo método de anel guardado -----  | 41 |
| Figura 3.16 – Microscópio óptico -----   | 43 |
| Figura 3.17 – Microscópio eletrônico de varredura, modelo FEI – Quanta 200, que<br>apresenta uma faixa de voltagem entre 200 V a 30 kV -----   | 43 |
| Figura 3.18 – Durômetro -----  | 44 |
| Figura 3.19 – Esboço do penetrador -----   | 45 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.20 – Máquina de ensaio de impacto EMIC .....  | 46 |
| Figura 3.21 – Junta colada do tipo single-lap. Dimensões em mm (ASTM 1002-72) .....  | 47 |
| Figura 3.22 – Esboço do padrão da amostra .....  | 48 |
| Figura 3.23 – Máquina Universal para Ensaio mecânicos, EMIC, modelo DL 2000 .....  | 48 |
| Figura 3.24 – Esquema do circuito elétrico da placa montada com a utilização do compósito polimérico condutor de eletricidade .....  | 49 |
| Figura 4.1 – Prata metálica pela síntese de Tollens .....  | 51 |
| Figura 4.2 – Partículas de prata, método redox por sulfato ferroso .....   | 52 |
| Figura 4.3 – Obtenção de prata metálica (Tollens); a) Reação de óxido-redução; b) Redução do diâmetro do fio de cobre; c) Prata metálica resultante da reação .....  | 52 |
| Figura 4.4 – Espectros UV-Vis; a) Espectro referente à nanopartículas de prata; b) 1- Espectro referente à nanopartículas de prata; 2 e 3 - Espectros referentes partículas de ouro reduzidos com diferentes reagentes ..... | 53 |
| Figura 4.5 – Espectro UV-Vis; 1 - da base de esmeraldina; 2 - compósito PANI-Ag dissolvidos em metanol (CH <sub>3</sub> OH) .....  | 54 |
| Figura 4.6 – Ensaio de resistividade, 4 pontos .....   | 55 |
| Figura 4.7 – a) entalpia da reação ( $\Delta H$ ); b) Comportamento da Tg .....  | 57 |
| Figura 4.8 – Curvas calorimétricas no modo dinâmico; a) calor de reação; b) Tg .....   | 57 |
| Figura 4.9 – Comportamento da Tg em função do tempo de pós-cura a 130 °C para a segunda etapa do programa de cura .....  | 58 |
| Figura 4.10 – Curva termogravimetria (TGA) do sistema DGEBA/TETA .....   | 59 |
| Figura 4.11 – Termogravimetria DGEBA/TETA/Ag (Cobre) .....   | 59 |
| Figura 4.12 – Curva corrente (A) vs tensão (V), DGEBA/TETA/Ag 50 phr (Tollens) .....   | 61 |
| Figura 4.13 – Condutividade (S/m) vs concentração Ag (phr), (Tollens) .....  | 61 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 4.14 – Curva corrente (A) vs tensão (V), DGEBA/TETA/Ag 33 phr (Sulfato ferroso) -----   | 62 |
| Figura 4.15 – Condutividade (S/m) vs concentração Ag (phr), (Sulfato ferroso) -----  | 62 |
| Figura 4.16 – Precipitação de prata (Ag) metálica na matriz polimérica -----   | 63 |
| Figura 4.17 – Curva corrente (A) vs tensão (V), DGEBA/TETA/Ag 16,6 phr (PANI) -----  | 63 |
| Figura 4.18 – Histerese na amostra DGEBA/TETA/Ag (Cobre); a) 1º ensaio na amostra com prata metálica (50 phr); b) 4º ensaio na amostras com prata metálica (50 phr) -----  | 64 |
| Figura 4.19 – Curva corrente (A) vs tensão (V), DGEBA/TETA/Ag 50 phr (Cobre) -----   | 65 |
| Figura 4.20 – Condutividade (S/m) vs fração volumétrica Ag (%), (cobre) -----  | 65 |
| Figura 4.21 – Condutividade (S/m) vs fração vol. Ag (%), (nanopartículas de prata) -----   | 66 |
| Figura 4.22 – Condutividade ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) vs fração volumétrica Ag (%), (nanopartículas de prata) [13] -----  | 66 |
| Figura 4.23 – Curvas corrente (A) vs tensão (V), DGEBA/TETA/Ag (Cobre) na caracterização elétrica pelo método do anel quardado; a) dispositivo medindo corrente superficial na amostra; b) dispositivo medindo corrente no volume da amostra ----- | 69 |
| Figura 4.24 – a) Micrografia óptica DGEBA/TETA/Ag (Cobre), 1000 x; b) Micrografia óptica DGEBA/TETA/Ag (Cobre), 1500 x, Luz transmitida -----  | 70 |
| Figura 4.25 – Micrografia DGEBA/TETA/Ag (cobre); a) micrografia 100 x; b) micrografia 2556 x -----   | 71 |
| Figura 4.26 – Micrografia DGEBA/TETA/Ag (cobre); a) micrografia 2535 x; b) micrografia 14.311 x -----  | 71 |
| Figura 4.27 – Curva tensão (MPa) vs Deformação (mm), para 5 amostras de DGEBA/TETA no ensaio de resistência a compressão -----   | 75 |
| Figura 4.28 – Final da curva tensão (MPa) vs Deformação (mm), para 5 amostras de DGEBA/TETA, tensão de ruptura -----   | 76 |

Figura 4.29 – a) Imagem inferior da PCI; b) imagem superior da PCI; c) pontos de solda com compósito; d) e f) imagem superior do circuito montado -----76

## Lista de tabelas

|   |    |
|---|----|
| Tabela 2.1 - Classificação de polímeros -----   | 7  |
| Tabela 2.2 - Tipos de resinas epoxídica -----   | 12 |
| Tabela 2.3 - Propriedades da prata -----  | 14 |
| Tabela 4.1 - Resultados do ensaio quatro pontos <i>dc</i> -----   | 55 |
| Tabela 4.2 - Resultados dos ensaios de caracterização elétrica (dois pontos)-----                             | 68 |
| Tabela 4.3 - Resultados da caracterização pelo método do anel quardado -----                                  | 69 |
| Tabela 4.4 - Ensaio de microdureza superficial em/TETA/Ag (Cobre)-----  | 72 |
| Tabela 4.5 - Resultados dos ensaios para as resinas com e sem o tratamento de pós-cura (2 horas a 130°C)----- | 73 |
| Tabela 4.6 - Resultados dos Ensaio Mecânicos de Cisalhamento -----  | 74 |

## Letras e Símbolos

$\Delta$  = Variação,  $X_1 - X_0$ ;

$\rho$  = Resistividade elétrica;

$\lambda$  = Comprimento de onda;

$\Omega$  = Símbolo referente à unidade de medida de resistência elétrica denominada Ohm;

$\mu$  = Micro;

$\pm$  = Refere a grau de incerteza;

$\sigma$  = Condutividade elétrica;

$\phi$  = Diâmetro;

$\beta$  = Constante referente à matriz polimérica;

## Siglas

ASTM = American Society for Testing and Materials;

DGEBA = Resina epóxi do tipo éter diglicidílico do bisfenol A

DMTA = Análise térmica dinâmico-mecânica;

DNA = Ácido desoxirribonucléico;

DSC = Calorimetria diferencial de varredura;

HOMO = Orbital molecular ocupado (alta energia);

LED = Light Emitting Diode, (diodo emissor de luz);

LUMO = Orbital molecular desocupado;

PANI = Polianilina;

PCI = Placa de circuito impresso;

Phr = Parte de metal para cada 100 partes de matriz;

Psi = Libra por polegada quadrada;

TETA = Trietilenotetramina;

TGA = Análise termogravimétrica;

## **Capítulo 01**

### **INTRODUÇÃO**

#### **1.1 INTRODUÇÃO**

Este trabalho vem tratar de um tema que se faz presente cada vez mais no âmbito científico, o desenvolvimento de compósitos que unam eficientemente as características de materiais distintos para a obtenção de um novo produto de qualidade. Esta dissertação estuda o processo completo de obtenção de um compósito que se baseia em um polímero agregado de partículas de prata metálica que lhe renderá propriedades condutoras, logo exemplificamos este material como um adesivo polimérico condutor de eletricidade.

Levando em consideração os avanços científicos e a corrida da ciência para obter produtos e métodos de produção que agridam menos o meio ambiente, as técnicas de solda convencionais com chumbo, são consideradas um problema ambiental, o que não poderiam deixar de se tornar um campo de estudo e desenvolvimento que pudessem somar melhorias nestes processos amplamente utilizados na indústria [Mariatti, 2006].

Os polímeros ou plásticos como são popularmente chamados foram agregados à indústria tão rápido quanto o seu surgimento. Os pesquisadores que contribuíram para o desenvolvimento deste tão abrangente tipo de material tiveram um papel essencial para que o polímero viesse a ser empregado nas mais distintas áreas. Podemos encontrar este material aplicado em várias áreas como na indústria automotiva, bélica, alimentícia, biociência e em todo meio urbano, senão empregado na produção estão presentes no meio produtivo [Mamunya, 2003; Rabindra, 2008].

Os principais materiais utilizados neste trabalho, para o desenvolvimento do adesivo polimérico condutor de eletricidade, são basicamente uma resina epoxídica e um agente de cura que sofrem um processo simples de polimerização e, ao conjunto, é adicionado prata metálica para obtenção de um compósito.

Levando em consideração os trabalhos já concluídos com o mesmo intuito, esta dissertação propõe em conjunto um diferencial, que é realizar distintos processos de obtenção de prata metálica, no intuito de observar nas caracterizações posteriores, o que mais se adequa à aplicação proposta neste trabalho. Dentre as principais indicações, os adesivos poliméricos condutores de eletricidade podem ser empregados em placas de circuito impresso, redes e subestações de energia elétrica e soldas elétricas comuns [Mamunya, 2002; Zhang, 2007].

O estudo de várias técnicas de síntese da prata metálica é necessário para a otimização do rendimento da mesma e observação de variações nas propriedades físicas. Estas variações de propriedades estão diretamente ligadas às características do compósito, bem como para a identificação das possíveis aplicações.

## **1.2 OBJETIVOS**

Este trabalho tem como objetivos três tópicos que garantirão uma sequência coerente para o desenvolvimento e caracterização de um compósito condutor de eletricidade.

O trabalho esta imbuído de realizar quatro tipos de sínteses de prata metálica, observando principalmente a dimensão das partículas assim como sua resistência elétrica.

Posteriormente serão preparados os compósitos poliméricos condutores de eletricidade agregado com partículas de prata oriundas das sínteses já efetuadas. Pretende-se também avaliar as condições de confecção dos compósitos, como por exemplo, a pós-cura de algumas amostras.

E, por ultimo será realizadas, realizar as caracterizações necessárias para avaliação das propriedades elétricas, mecânicas, da estabilidade térmica e propriedades adesivas do compósito, na intenção de certificar as proporções corretas a serem utilizadas do adesivo polimérico condutor de eletricidade.

### **1.2.1 Objetivos específicos**

Sintetizar prata metálica por quatro métodos distintos, para observar qual se adequa melhor ao compósito condutor de eletricidade;

Desenvolver um adesivo polimérico condutor de eletricidade, com base em resina epoxídica (DGEBA), agente de cura (TETA) e prata metálica;

Efetuar as caracterizações das propriedades elétricas da prata bem como as propriedades físicas e mecânicas do adesivo polimérico condutor obtido.

## 1.3 CONTEUDO

No capítulo um, abordamos apenas a introdução, objetivo geral e objetivos específicos esclarecendo assim, os propósitos deste trabalho. Como se pode observar nos capítulos seguintes, relatam-se os elementos introdutórios, que colocam de maneira objetiva todos os processos almejados a serem efetuados e comprovados por experimentos, para a obtenção do compósito polimérico condutor.

O segundo capítulo aborda concisamente uma revisão bibliográfica, trazendo assim um embasamento para as afirmações e conclusões que serão apresentadas no decorrer do trabalho. Neste capítulo, também será exposta a teoria de condução de eletricidade para este tipo de material, no objetivo de agregar informações para o entendimento do comportamento do compósito a ser desenvolvido.

No terceiro capítulo serão descritos todos os materiais que virão a ser utilizados para síntese de prata, preparação do compósito e confecção dos corpos de prova, bem como todos os processos e técnicas para caracterização da prata e do compósito. Os métodos adotados e os aparelhos que possibilitaram a execução dos experimentos também serão especificados e esclarecidos.

O quarto capítulo traz todos os resultados obtidos com as sínteses e experimentos efetuados ao decorrer do trabalho, bem como as discussões de todas as informações colhidas nas análises comparadas com as referências bibliográficas. Após uma análise detalhada de todos os resultados, poderemos então concluir se os objetivos previamente almejados foram alcançados.

No quinto, e último capítulo, concluiremos este trabalho, os avanços alcançados, bem como a contribuição que o desenvolvimento deste material traz para o meio científico.

## Capítulo 02

### REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1 POLIMEROS

O processo do desenvolvimento dos polímeros apresenta uma complexidade por serem consideradas moléculas de alta massa molecular, que formasse por um processo conhecido por polimerização. Foram necessárias muitas décadas de estudo para se alcançar resultados plausíveis que apontassem as propriedades físicas e químicas deste material, que é utilizado diariamente em um largo ramo de aplicação.

As primeiras notas se referem a fatos que datam de 1000 anos A.C. quando chineses extraíam das árvores (*RHUS VERNICFLUA*) o material que hoje conhecemos por

verniz, utilizando o mesmo para impermeabilização de roupas. Este produto foi utilizado como protetor de moveis até 1950. Já a conhecida borracha natural foi apresentada por Valdes (1550) após expedição a América Central onde também já era utilizada como impermeabilizante. Devido à complexidade de se produzirem polímeros, até por volta de 1850, os polímeros utilizados se originavam de produção natural. Antes desta data, de forma geral, era levada em consideração a *teoria da força vital* que foi inicialmente proposta por Berzelius. Esta teoria foi contestada por Friedrich Wohler que deu início a um amplo estudo envolvendo química orgânica e polímeros [Gratzer, 2009; Rabello, 2000].

No século XX, surgiu um fato que marcou profundamente a história da humanidade, ficou provado que alguns materiais, produzidos pela química incipiente do final do século e que até então eram considerados colóides, consistiam na verdade de moléculas gigantescas, que poderia resultar do encadeamento de 10000 ou mais átomos de carbono. Esses produtos de sínteses apresentavam repetições de pequenas unidades estruturais em sua longa cadeia principal, e assim foram denominados *polímeros* [Mano, 1991].

Polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *meros* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, ligados por ligação covalente. A matéria prima para a formação de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição. Dependendo do tipo de monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, poderemos dividir os polímeros em três grandes classes: termoplásticos, borrachas e termorrígidos [Canevarolo, 2002].

Desde a II Guerra Mundial, tem havido uma grande expansão das indústrias de polímeros e produtos plásticos, adotando-se novos usos e tecnologias para estes materiais em velocidade surpreendente. Rapidamente os polímeros têm substituído materiais tradicionais como os metais, o vidro e a madeira nos mais diversos campos de aplicação, incluindo as indústrias automobilísticas, eletroeletrônicas e da construção civil e em produtos com aplicações espaciais e militares [Rabello, 2000].

Somente em 1929, foi definitivamente reconhecido pelos cientistas que os polímeros eram substâncias de elevado peso molecular. A inexistência de métodos adequados para avaliação do tamanho e da estrutura química não permitiam que moléculas de dimensões muito grandes fossem isoladas e definidas cientificamente, com precisão.

Por esta razão, encontra-se a expressão “high polymer (polímero de alto massa molecular)” para chamar a atenção sobre o fato de que o composto considerado tinha, realmente, peso molecular muito elevado [Mano, 1999].

Os polímeros naturais, aqueles que são derivados de plantas e animais, têm sido usados há muito séculos; esses materiais incluem a madeira, a borracha, o algodão, a lã, o couro e a seda. Outros polímeros naturais tais como as proteínas, enzimas, amidos e a celulose, são importantes em processos biológicos e fisiológicos nos animais. Ferramentas modernas de investigação científica tornaram possíveis a determinação das estruturas moleculares desse grupo de materiais e o desenvolvimento de numerosos polímeros, os quais são sintetizados a partir de moléculas orgânicas pequenas. Muitos plásticos, borrachas e fibras atualmente utilizadas são polímeros sintéticos [Callister, 2008].

Tabela 2.1: Classificação de polímeros:

| <b>Critério</b>                                     | <b>Classe do polímero</b>                                |
|---|--|
| <b>Origem do polímero</b>                           | Natural e sintético.                                     |
| <b>Numero de monômeros</b>                          | Homopolímero e copolímero.                               |
| <b>Método de preparação</b>                         | Adição, condensação e modificações de outro polímero.    |
| <b>Estrutura química da cadeia polimérica</b>       | Poli-hidrocarboneto, poliamida, poliéster dentre outros. |
| <b>Encadeamento da cadeia polimérica</b>            | Sequência cabeça-cabeça, calda-calda, cabeça-calda.      |
| <b>Configuração dos átomos da cadeia polimérica</b> | Sequência <i>sis</i> e <i>trans</i>                      |
| <b>Taticidade da cadeia polimérica</b>              | Isotática, sindiotática ou atática.                      |
| <b>Fusibilidade e/ou solubilidade</b>               | Termoplástica e termorrígida.                            |
| <b>Comportamento mecânico do polímero</b>           | Borracha ou elastômero e plástico.                       |

Considerando um polímero qualquer, pode-se classificá-lo de diversas maneiras, conforme o critério escolhido. As principais classificações se baseiam nos aspectos descritos na tabela 2.1 [Mano, 1999].

## 2.1.1 Propriedades físicas

As propriedades físicas são aquelas que não envolvem qualquer modificação estrutural em nível molecular dos materiais [Mano, 1991], são elas as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, óticas dentre outras.

Para se estudar e aplicar algum polímero é necessário levar em consideração algumas propriedades como, por exemplo; a ductilidade, dureza superficial, elasticidade e resistência à abrasão. Sabe-se também que alguns polímeros são agregados de propriedades que podem fugir desta maioria como o teflon.

As propriedades mecânicas se referem à reação do material quando submetido às ações de forças externas diversas, e são registradas à medida que o material muda sua forma, comportamento ou resistência à ruptura. Estas mudanças são avaliadas por ensaios que podem nos oferecer resultados para a análise das características de um determinado material, porém quando a análise se refere a um polímero, devido à complexidade estrutural, apenas ensaios mecânicos não proporcionam um resultado de grande qualidade no âmbito molecular. De forma resumida, as principais propriedades mecânicas relevantes para estudo de polímeros são resistência à tração, alongamento na ruptura, módulo de elasticidade, resistência à compressão, flexão, fadiga, impacto, fricção, abrasão e dureza [Mano 1991; Canevarolo, 2002].

Tendo em vista a grande vinculação e fragilidade que os polímeros apresentam em relação à temperatura, as propriedades térmicas se tornam importantes no estudo físico-mecânico dos polímeros. Estas propriedades são analisadas ao se colocar ou remover energia térmica, por técnicas chamadas análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). A principal característica térmica dos polímeros é sua má condução de calor, mesmo assim é possível obter resultados relevantes de suas propriedades térmicas utilizando algumas técnicas de caracterização, dentre estas podemos listar calor específico, condutividade térmica, expansão térmica, transição vítrea e temperatura de fusão [Callister, 2008].

Os polímeros são maus condutores de calor e também são ruins em condução elétrica, propriedades estas que são confirmadas por avaliações como: rigidez dielétrica,

resistividade, constante dielétrica, fator de potencia e fator de dissipação e resistência ao arco [Mano, 1991].

No que se refere às propriedades óticas relativas a materiais poliméricos podem apresentar muitas variações, devido aos avanços na tecnologia de sínteses dos mesmos. Nas últimas décadas é possível obter polímeros com boas qualidades óticas. Transparência e índice de refração são as principais propriedades óticas deste tipo de materiais [Mano 1999].

Podemos também citar algumas outras propriedades dos polímeros como, por exemplo, a densidade que na maioria dos polímeros se mostra relativamente baixa e estabilidade dimensional que se refere ao comportamento estável ou não em relação ao volume que o mesmo apresenta.

## **2.1.2 Propriedades químicas**

Os polímeros são definidos como macromoléculas constituídas por sequências repetitivas denominadas meros, que por sua vez quando separado em uma única molécula é denominada monômero. Este composto químico se destaca pela elevada massa molecular e pela formação de grandes cadeias moleculares, os exemplos mais comuns de polímeros são o DNA (em português ácido desoxirribonucléico), amido e as proteínas.

O processo de reação dos monômeros que dá origem aos polímeros é conhecido como polimerização. Esta reação que resulta no material em questão pode ocorrer de duas formas distintas, como poderemos exemplificar a seguir:

- Adição = Sítio reativo oriundos de um precursor, seguido da reação continuada do mesmo processo por toda a amostra e a terminação com um produto final;
- Condensação = Não ocorre de forma direta, mas sim por etapas em sua maioria entre dois diferentes monômeros.

Estas verdadeiras cadeias moleculares apresentam disposições na sua maioria diferentes umas das outras [Callister, 2008], mas na figura 2.1 podemos observar as variações na organização da estrutura molecular dos polímeros:

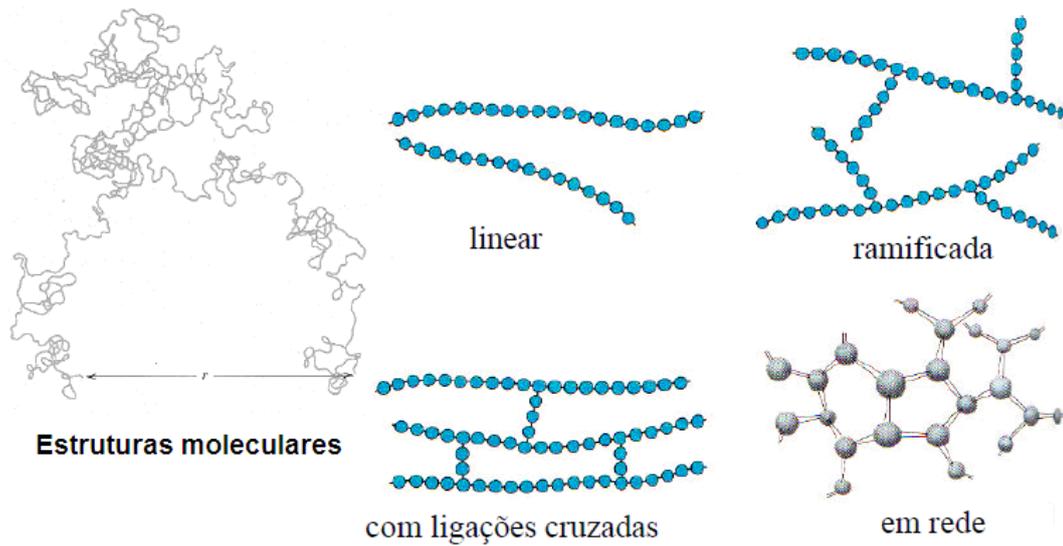


Figura 2.1: Tipo de estruturas moleculares.

As propriedades químicas dos polímeros são resistência à oxidação, ao calor, as radiações na região ultravioleta, resistência a água, ácido e bases, por fim solvente. Dependendo do experimento ou aplicação de seu material polimérico, é necessário levar em consideração o comportamento do mesmo em vácuo e com ação de prováveis gases que entrem em contato com o mesmo [Mano, 1991].

## 2.2 RESINA EPOXÍDICA E AGENTE DE CURA

Ser um material termofixo é a característica mais marcante das resinas epoxídicas. Este tipo de material só poder ser modificado plasticamente, antes ou durante o início de processo de polimerização com a adição de um agente de cura, pois após se torna rígido e não apresenta deformações físicas plásticas significativas com a variação da temperatura. As resinas epoxídicas são materiais amorfos e sua estrutura tridimensional em rede caracterizada por ligações cruzadas [Possart, 2005].

Na sequência, é ilustrada a molécula da resina epóxi para que fique mais claro sua forma e arrumação:

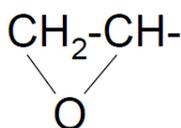


Figura 2.2: Grupo epóxi

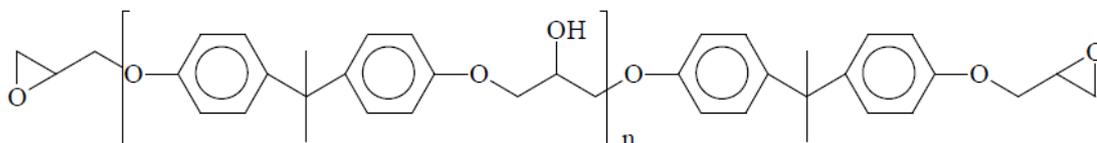


Figura 2.3: Molécula de resina epoxídica – Éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA).

Esta resina quando líquida caracteriza-se por uma baixa viscosidade e uma maior resistência mecânica após a cura, além do seu baixo custo de produção. Possui propriedades mecânicas pobres ( $T_g \approx 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ), sendo inaceitável para aplicações de alto desempenho, a menos que seja usado um agente de cura aromático e/ou anidrido [Rozenberg, 1986].

Dentre as varias resinas comerciais, a mais utilizada e estudada é o éter diglicidílico do bisfenol A – DGEBA. O “n” da figura 2.3 nos oferece informações da massa molecular, do equivalente epoxídico teórico do produto. Por exemplo, considerando este fator entre 0 e 1 a resina esta em estado líquido, mas à medida que este fator se aproxima de 1 a

viscosidade e a massa molecular aumentam, e se for “n” > 2 a resina é sólida [Canevarolo, 2002; Mano, 1999].

Tabela 2.2: Tipos de resinas epoxídica:

| Resina                                       | Categoria  | Arranjo |
|--|------------|---------|
| Diglicidil éter de neopentilglicol           | Alifáticas |         |
| Diglicidil éter de butadienal                | Alifáticas |         |
| Triglicidil p-aminofenol(TGA)                | Aromáticas |         |
| Tetraglicidil diamino difenil metano (TGDDM) | Aromáticas |         |

Dentre alguns agentes de cura utilizados para reagir com as resinas epoxídicas podemos citar: aminas alifáticas, aminas cicloalifáticas, poliamidas, anidridos, amidas aromáticas, polissulfetos, polimercaptanas, poliamidoaminas [Blass, 1985].

Dentre as aminas alifáticas utilizadas como agente de cura, a trietilenotretamina (TETA) é uma das mais utilizadas:

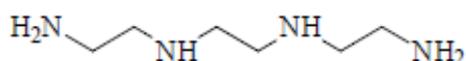


Figura 2.4: Trietilenotretamina (TETA).

O grupo das aminas alifáticas, que é o caso do endurecedor utilizado neste trabalho, apresenta algumas propriedades como baixa viscosidade, cura em temperatura ambiente é incolor [PÉREZ, 1968]. Devido suas propriedades as resinas epoxídicas curadas com estes agentes de cura podem ser utilizadas como adesivos, para reparar pequenos vazamentos em tubulações, revestimentos elétricos e diversas aplicações na construção civil [Possart, 2005].

## 2.3 POLIMERIZAÇÃO

Em relação ao mecanismo de cura do sistema epóxi selecionado neste trabalho, afirma-se que o sistema polimeriza por reações de polimerização em etapas. O grupo amina adiciona-se ao grupo epóxi, através da saída e substituição do grupo hidrogênio do tipo amina no grupo diglicídico, formando um grupamento haloidrina. Segundo a literatura, a reação ocorre por dois mecanismos competitivos, o chamado mecanismo autocatalítico e o chamado mecanismo não catalítico. Estes mecanismos são competitivos, sabe-se que o mecanismo autocatalítico é favorecido a baixa temperatura e que o mecanismo não catalítico é favorecido a alta temperatura. Na Figura seguinte, é mostrado este tipo de mecanismo [González, 2005].

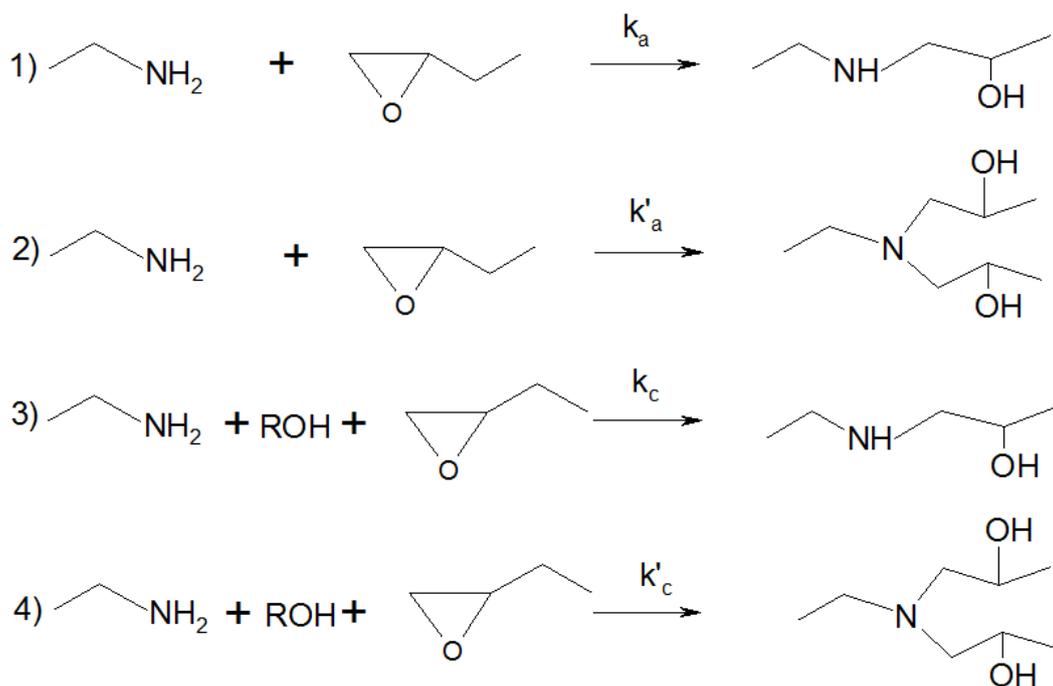


Figura 2.5: Mecanismos da reação do sistema de resina epóxi do tipo éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA) com trietilenotetramina (TETA).  $k_a$ ,  $k'_a$  e  $k_c$ ,  $k'_c$  representam as constantes de velocidades relativas das reações não-catalíticas e catalíticas que originam grupamentos amina do tipo secundário e terciário, respectivamente [González, 2005].

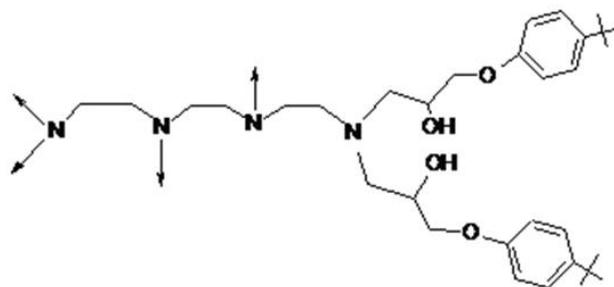


Figura 2.6: Estrutura química da rede epoxídica gerada a partir da polimerização DGEBA/TETA.

## 2.4 PRATA E SÍNTESES

Este metal apresenta ótimas propriedades elétricas de valor comercial alto é utilizado primeiramente como produto primário para jóias e materiais de utilizações variadas como, por exemplo, moedas, talheres e enfeites. A prata também é classificada como o metal de melhor condução elétrica e calorimétrica.

Tabela 2.3: Propriedades da prata:

| Propriedades da prata         |  |
|-------------------------------|--|
| <b>Simbolo</b>                | Ag   |
| <b>Numero atômico</b>         | 47   |
| <b>Classe</b>                 | Metal  |
| <b>Densidade</b>              | 10,49g/cm <sup>3</sup>                                 |
| <b>Estrutura cristalina</b>   | Cúbica de face centrada                                |
| <b>Ponto de fusão</b>         | 961,78 °C  |
| <b>Condutividade elétrica</b> | 6,29x10 <sup>7</sup> ohm <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> |
| <b>Condutividade térmica</b>  | 429W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>                   |



Figura 2.7: Amostra de prata; en.wikipedia.org.

A prata (Ag) é raramente encontrada na forma de metal puro. A maior parte é encontrada na forma de sub-produto do refino do cobre e do chumbo, e uma quantidade considerável é reciclada pela indústria fotográfica. A prata metálica tem potencial padrão de redução positivo e, por isso, não reduz  $H^+(aq)$  a hidrogênio. A prata reage facilmente com o enxofre à temperatura ambiente, para produzir a familiar camada preta que escurece a superfície da mesma (utensílios fabricados com prata como talheres, bandejas e outros) [Atkins, 2006].

Nesta dissertação são utilizadas quatro sínteses distintas, que são abordadas posteriormente no capítulo de materiais e métodos, mas devido à importância destes diferentes processos de obtenção de prata metálica, para a aplicação em questão, abordaremos a seguir uma breve apresentação das mesmas.

O método de Bernhard Tollens se refere ao popularmente conhecido teste do espelho de prata, basea-se em uma solução simples de nitrato de prata ( $AgNO_3$ ), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de amônia ( $NH_4OH$ ). Esta reação de redução da prata é provocada pela presença de aldeídos. Neste trabalho esta síntese será chamada de “Tollens”, por uma questão de simplificação.

Este ensaio permite igualmente a distinção entre aldeídos e acetonas. A oxidação do aldeído pelo reagente de Tollens fornece um precipitado de prata elementar que parece com um espelho de prata nas paredes do tubo de ensaio. As acetonas não reagem [Guenthes, 1988].



Figura 2.8: Espelho de prata; <http://farm3.static.flickr.com>.

Na síntese utilizando polianilina também conhecida como PANI, que são um dos polímeros condutores elétricos de maior importância e vem sendo amplamente estudado com muita frequência nos últimos anos devidos as suas boas propriedades elétricas e facilidade de preparação [Jia, 2006]. A PANI teve aplicações como em emissores de luz, dispositivos eletrônicos e sensores químicos [Zhao, 2006]. As demais considerações necessárias são descritas posteriormente, onde serão esclarecidos todos os parâmetros considerados relevantes e o procedimento executado para a obtenção da prata metálica. Esta síntese será resumida como “PANI” para facilitar o entendimento durante o decorrer da dissertação.

Da termodinâmica (energia livre de Gibbs), podemos explicar mais duas das quatro sínteses utilizadas neste trabalho. Esta lei se baseia na energia que é trocada durante uma passagem que um material passa de um estado para o outro estado estável, e pode ser definida pelas seguintes equações:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad \text{Equação 02-1}$$

$$\Delta E = E_{red} - E_{ox} \quad \text{Equação 02-2}$$

Onde  $\Delta G$  é a energia livre de Gibbs,  $n$  o número de elétrons envolvidos na reação,  $F$  é a constante de Faraday e por fim  $\Delta E$  que expressa a diferença entre o potencial de redução e o potencial de oxidação dos elementos envolvidos na reação [Atkins, 2006].

Nas sínteses que foram utilizadas cobre (Cu) e sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), como serão devidamente descritas no capítulo de materiais e métodos, poderemos perceber que estas duas reações ocorrem de maneira espontânea como são esclarecidos com as equações 02-1 e

02-2. E como nas outras sínteses, por questão de simplificação as sínteses de reação por óxido-redução que utilizam cobre e sulfato ferroso como agentes redutores são chamados “Cobre” e “Sulfato ferroso”, respectivamente.

## 2.5 COMPÓSITOS

Compósitos são materiais formados pela junção de no mínimo dois materiais distintos, no intuito de obter novas propriedades físicas e químicas. Esta união pode ser feita de diversas formas e com inúmeros materiais, dependerá primordialmente da aplicação a que será destinado o compósito a ser desenvolvido.

Os materiais mais utilizados são os polímeros, metais e cerâmicas, e as aplicações variam desde implantes cirúrgicos a materiais de construção civil e aeroespaciais. É vasto o ramo de aplicação de compósitos e, devido a isso, o estudo dos mesmos se tornou amplo no meio científico e tecnológico [Mano, 1991; Callister, 2008].

Para melhor entendimento será acrescentado posteriormente alguns exemplos de compósitos. A priori, é importante saber que os compósitos se dividem em dois sistemas, um que lhe proporciona meio físico, ou seja, o material que desempenha o papel matricial do seu compósito. O segundo sistema que compõe um compósito é o material reforço, que destacará as propriedades físicas e químicas do material produto.

Pode-se dizer que os compósitos constituem uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ser ou não polímeros, em que um dos componentes, descontínuo, dá a principal resistência ao esforço (*componente estrutural*), e o outro, contínuo, é o meio de transferências de esforços (*componente matricial*). Esses componentes não se dissolvem ou se descaracterizam completamente. Apesar disso, atuam concertadamente, e as propriedades do conjunto são superiores à de cada componente individual [Mano, 1991].

As ilustrações das figuras 2.9 e 2.10 demonstram algumas das inúmeras possibilidades de compósitos:



Figura 2.9: Compósito natural (www.ufrgs.com).



Figura 2.10: Compósito fabricado, www.ufrgs.com.

## 2.6 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES

Para um maior entendimento do tema deste trabalho, é feito neste tópico uma pequena explanação do que seria um compósito polimérico condutor e suas maiores aplicações. Como o compósito desenvolvido neste trabalho, os adesivos condutores se apresenta como uma nova opção no ramo de soldas de conexões condutoras de eletricidade para diversas aplicações no ramo da eletrônica.

De forma geral, o grande avanço tecnológico traz consigo a necessidade de novos materiais que minimizem custos e tempo na fabricação de um produto final. No contexto mundial, tornou comum a busca de tecnologias que agridam menos o meio ambiente e respeitem as novas leis impostas para a diminuição ou até mesmo a proibição de

substâncias agressivas ao ser humano, como por exemplo, podemos citar a proibição do uso de chumbo em soldas no Japão em 2005, de acordo com nota do Instituto de Inovação Tecnológica [Wolfgang, 2009; Maia, 1999].

Do ponto de vista ambiental, soldas contendo chumbo são nocivas ao meio ambiente e seres vivos. Este é um dos principais motivos pelo qual a indústria eletrônica vem investindo em adesivos condutores de eletricidade que consistem em compósitos poliméricos que oferecem resistência mecânica e de condutividade elétrica através da adição de condutores ou agregados metálicos como ouro, prata, níquel e cobre [Mariatti, 2006; Carmona, 1998].

Os polímeros diversamente carregados (partículas de prata, cobre, nanotubo de carbono, grafite, negro de fumo dentre outros) se desenvolveram com o crescimento do setor eletrônico. A condutividade (que pode chegar à ordem de  $10 \text{ S.cm}^{-1}$ ) e o baixo custo de produção possibilitaram sua utilização em blindagem contra radiação eletromagnética e proteção antiestática de circuitos eletrônicos. Estes materiais foram denominados condutores extrínsecos, uma vez que são as cargas incorporadas que asseguram a condução eletrônica do material [Zoppi, 1993].

A figura 2.11 ilustra um compósito baseado em resina epoxídica e grafite, que foram desenvolvidos no intuito de propiciar condução elétrica ao material:



Figura 2.11: Compósito polimérico à base de resina epóxi com grafite.

Atualmente, os adesivos poliméricos condutores estão sendo visados como uma possível alternativa para substituir as pastas de solda convencionais na montagem de componentes eletrônicos em placas de circuito impresso (PCI). Isto é devido a serem menos nocivos ao meio ambiente e pela capacidade de fazer funções *fine pitch*. No entanto, pouco se conhece sobre o comportamento e propriedades dos adesivos condutores, na montagem de componentes eletrônicos em PCIs [Wong, 2009].

## 2.7 CONDUÇÃO ELÉTRICA POR PERCOLAÇÃO EM COMPÓSITO POLIMÉRICO

Neste trabalho, são descritos e discutidos todos os resultados e comparações literárias que indicam o processo de condução elétrica do compósito condutor de eletricidade produzido. Pesquisadores se baseiam em teorias que mais se aproximam da realidade do comportamento do fluxo de carga nos materiais em questão. Frequentemente, são publicados trabalhos que definem os modos de conduções usando teorias fundamentadas nos mecanismos de percolação [Zhang, 2007].

A maioria dos polímeros são utilizados como isolantes, assim a condutividade do compósito polimérico condutor de eletricidade fica dependente somente ao material agregado e ao seu comportamento micro estrutural em conjunto a matriz [El-Tantawy, 2001]. Numa abordagem geral, pode-se descrever o transporte de carga em compósitos poliméricos agregados de partículas condutoras pela teoria da percolação [Vilcaková, 2002].

A teoria da percolação descreve a relação de conectividade de um largo número de objetos, considerando as propriedades dos materiais como interação inter e intra molecular. As principais ferramentas utilizadas na teoria da percolação são as teorias da topologia e probabilidade, que juntas proporcionam uma ótima interpretação do comportamento condutivo elétrico [Hunt, 2008].

O modelo matemático desenvolvido para teoria de percolação tem sido aplicado com sucesso a uma variedade de. Uma expressão empírica para mistura de epóxi-material condutor foi determinada por Shen-Li, que parte do princípio da probabilidade de partículas condutoras dispersa no meio epoxídico, confirmando a eficiência deste modelo na interpretação de condução elétrica deste compósito [Bulent, 1982].

A teoria da percolação explica que a condução elétrica é diretamente dependente da quantidade de partículas condutoras, e ainda do quanto condutivas são estas partículas. A disposição do agregado condutor também é relevante para uma boa transição de carga no material, logo se faz muito importante a interação do elemento matricial e o agregado condutor [Hunt, 2008].

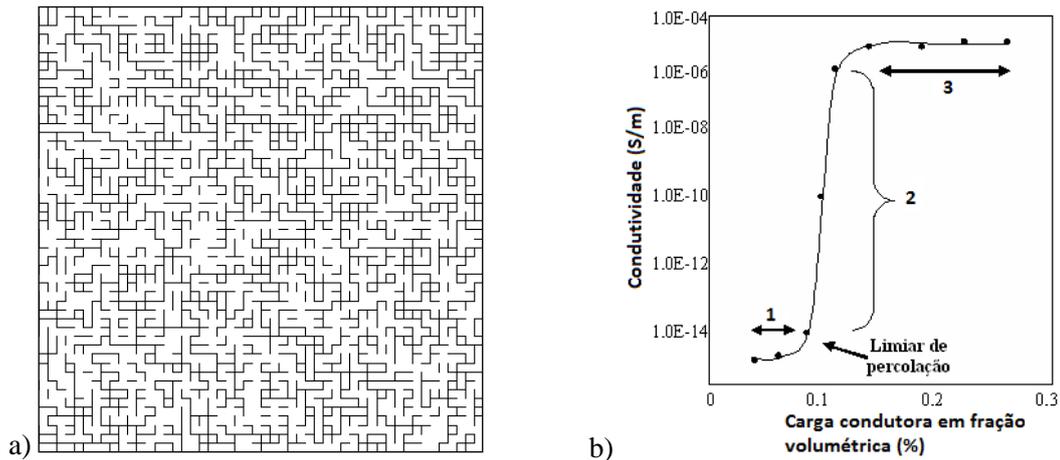


Figura 2.12: a) Esboço em duas dimensões do sistema percolativo; b) fenômeno de percolação para uma mistura entre um polímero convencional e carga condutor.

A figura 2.12 “b” traz a curva clássica da teoria de percolação relacionando a condutividade de um compósito com o aumento da concentração da carga condutora na matriz isolante.

De acordo com a teoria de percolação no “ponto crítico”, conhecido como limiar de percolação, as propriedades elétricas do sistema mudam bruscamente. O limiar de percolação é o ponto no qual aparece o primeiro caminho contínuo de dimensões macroscópicas [Novák, 2007].

Observa-se na curva (figura 2.12 “b”) que representa o fenômeno de percolação que a baixas frações volumétricas da carga condutora a condutividade do compósito é essencialmente aquela da matriz isolante, e a região pode ser chamada de *não percolativa* (região 1, figura 2.12 “b”). Quando a fração volumétrica da carga condutora aumenta, se atinge o *limiar de percolação* e, a partir deste ponto, acontece um drástico aumento da condutividade em função do aumento da fração volumétrica da carga condutora na matriz isolante. A região de contínuo aumento da condutividade (região 2, figura 2.12 “b”) denomina-se *região de percolação*. Se, depois da região de percolação, continuar aumentando a fração volumétrica da carga condutora no compósito, atingiremos um valor de condutividade próximo ao da carga condutora. Portanto, aumentos maiores de carga condutora não ocasionam aumentos na condutividade (região 3, figura 2.12 “b”) [Novák, 2007].

O limiar de percolação pode ser calculado pela seguinte equação [Hunt, 2008]:

$$\sigma = \sigma_0(f - f_0)^p \quad \text{Equação 02-3}$$

$$\log \sigma = p \cdot \log(f - f_0) + \log \sigma_0 \quad \text{Equação 02-4}$$

A equação 02-3 é a equação clássica da teoria da percolação, onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica do compósito,  $\sigma_0$  é a condutividade elétrica da carga condutora,  $f$  e  $f_0$ , são a fração volumétrica da carga condutora na matriz isolante e a fração volumétrica da carga relativa ao limiar de percolação respectivamente, e  $p$  é o expoente crítico. Segundo a teoria da percolação o expoente crítico representa o número médio de contactos por partícula, à fração volumétrica no limiar de percolação. O valor esperado para o expoente crítico está entre 1,5 e 2 [Hunt, 2008].

## 2.8 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Nesta seção, abordaremos as teorias referentes à caracterização elétrica, de forma a esclarecer à maneira com que os experimentos podem nos oferecer as informações necessárias para identificarmos as propriedades elétricas do compósito polimérico condutor de eletricidade.

A caracterização elétrica de materiais isolantes, os denominados dielétricos, proporciona a identificação das possíveis aplicações dos mesmos, seja como material isolante ou outros empregos [Canevaloro, 2004].

O desenvolvimento do estudo de compósitos possibilitou o crescimento e avanço na tecnologia de materiais que tenham características mais específicas de acordo com cada aplicação. Partindo deste ponto podemos observar que a obtenção de corrente elétrica utilizando um isolante e um metal condutor de eletricidade necessita de um tratamento experimental mais complexo para a determinação de suas características [Callister, 2008; Vilcaková, 2002].

Como neste trabalho podemos encontrar a utilização de dois dos diversos tipos de caracterização elétrica, sendo eles, o método de quatro pontos e dois pontos *dc* (corrente contínua), esses são referenciados tendo em vista sua fundamental importância para a caracterização das propriedades elétricas da prata metálica e também do compósito polimérico condutor de eletricidade.

A condutividade elétrica de um material, sob tensão contínua, é frequentemente determinada com os mesmos valores usados para medir a resistência elétrica  $R$ :

$$\sigma = L/AR \quad \text{Equação 02-5}$$

Onde  $A$  e  $L$  são respectivamente a área ( $m^2$ ) e a espessura da amostra ( $m$ ). A condutividade ( $\sigma$ ) apresenta como unidade no Sistema Internacional (SI)  $\text{ohm}^{-1} m^{-1}$ , mas muitas vezes emprega-se  $S m^{-1}$  ( $S$  – siemens), enquanto que a resistividade elétrica tem como unidade  $\Omega m$  no SI. A lei de Ohm é usada para determinar a resistência elétrica, isto é, a razão entre a tensão elétrica aplicada ( $V$  – volts no SI), e a corrente elétrica ( $I$  – ampères no SI) através da amostra dielétrica [Canevaloro, 2004].

Existem vários métodos na literatura que podem ser usados para o cálculo e a determinação da resistividade elétrica *dc* (*direct current*, corrente contínua) ou *ac* (*alternating current*, corrente alternada) em sólidos. O método de dois pontos utiliza um multímetro para monitorar a tensão  $V$ , outro para monitorar a corrente  $i$  e uma fonte *dc* para gerar o fluxo de corrente (através de uma tensão aplicada), já o método de quatro pontos tem uma maior complexidade que lhe rende uma precisão para medidas elétrica de semicondutores [Giroto, 2002].

Em seguida, podemos ver o esboço dos dois métodos de medidas elétricas:

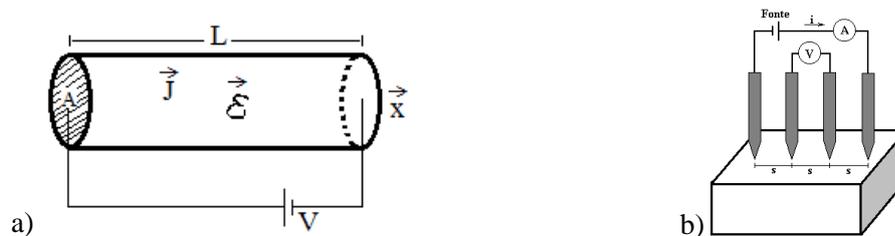


Figura 2.13: a) Arranjo experimental para o método de duas pontas *dc* [Giroto, 2002]; b) arranjo experimental para o método de quatro pontas *dc* [Giroto, 2002].

No arranjo da figura 2.13 “a”, é demonstrada a forma de medida da resistividade utilizando uma fonte, um amperímetro e um voltímetro. Levando em consideração as medidas da amostra (“w” ou “t” e l) e a equação 02-5 determina-se a condutividade de um material homogêneo e isotrópico, que tenham como geometria formas simples (cilindros e paralelepípedos).

No caso do material utilizado neste trabalho as medidas necessitam levar em consideração que a condutividade medida pode ser considerada uma grandeza escalar, pois, corresponde a valores médios tomados através de medidas de volume.

Então, neste caso;  $\vec{J} = \sigma \vec{\epsilon}$  Só é possível escrever  $J_{\text{Vetor}} = \sigma \epsilon_{\text{Vetor}}$  se o tensor  $\sigma_{\text{Vetor}}$  é diagonal e  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$ , ou seja, o material é homogêneo e isotrópico, considerando uma amostra cilíndrica, figura 2.13 “a”:

$$\vec{J} = J \hat{x} \quad , \text{logo} = \sigma \epsilon \hat{x}$$

$$J = \sigma \epsilon \quad , \text{ou seja,} \quad J A L = \sigma A L \epsilon \quad , \text{onde } i L = \sigma A V \quad , \text{logo } i = \frac{\sigma A}{L} V$$

$$V = R i \quad , \text{Lei de Ohm na forma simples.}$$

Na medida elétrica, além do cuidado com as medidas dimensionais da amostra (metrologia) e a atenção ao andamento experimental, outros detalhes devem ser considerados para que haja uma medida de qualidade, nas análises de resistividade superficial por exemplo.

Pode-se calcular a resistividade superficial e volumétrica do material, utilizando anel de segurança, para isso basta medir as correntes e usar os valores da tensão aplicada e das dimensões da amostra. Desta forma é possível fazer uma avaliação e definir se a condução se dá pela superfície ou de forma volumétrica, ou ainda, se a condução elétrica é feita por toda amostra de forma uniforme.

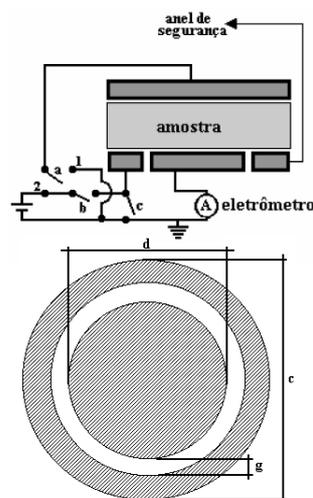


Figura 2.14: Arranjo método eletrometro, utilizando anel de segurança e chaves alternantes para diferentes modos de medidas da corrente na amostra (a, b e c) [Giroto,

2002.

## **Capítulo 03**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

Este capítulo vem detalhar todos os materiais que foram utilizados no processo de síntese da prata metálica, bem como na preparação do compósito polimérico condutor de eletricidade e dos corpos de prova. São relacionados também os métodos e processos adotados para a produção do material final e todos os aparelhos utilizados na caracterização das propriedades físicas e químicas.

## 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para a realização das sínteses e confecção das amostras do compósito polimérico condutor de eletricidade foram utilizados os seguintes materiais: nitrato de prata  $\text{AgNO}_3$  (Pro-química), cobre metálico (Cu) comercial, ácido nítrico concentrado  $\text{HNO}_3$  (Pro-química), sulfato ferroso  $\text{FeSO}_4$  (Vetec), água destilada, hidróxido de sódio NaOH (Vetec), hidróxido de amônio  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Pro-química). Sacarose (comercial), resina epoxídica do tipo éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA), produto DER 331 da Dow Química S.A. do Brasil, trietilenotetramina (TETA), produto DEH 24 da Dow Química S.A. do Brasil.

## 3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

A seguir são listados os equipamentos envolvidos neste trabalho:

- 1- Bomba de Vácuo Marca Edwards;
- 2- Vidraria clássica de laboratório, kitasato para filtração a vácuo da resina DGEBA, vaso de precipitado, bastão de agitação. Reator de reação metálico com agitação mecânica;
- 3- Balança digital com faixa de operação de 0,01-120,00 g e precisão de 0,01 g, modelo 444-33 de marca Kern;
- 4- Prensa hidráulica sem aquecimento elétrico, de marca Marconi;
- 5- Moldes para preparação dos corpos de prova;
- 6- Micrômetro com faixa de 0,01-25,00 mm com precisão de 0,01 mm, de marca Mitutoyo;
- 7- Analisador Termogravimétrico de marca Perkin Elmer;
- 8- Máquina Universal de Ensaio modelo DL 2000, EMIC;
- 9- Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo FEI – Quanta 200;
- 10- Unidade Fonte Medidora modelo 237, de marca Keithley; 39
- 11- Microcomputador com placa GPIB, para aquisição de dados;
- 12- Software LabVIEW para controle e operação dos equipamentos via interface IEEE- 448 padrão e um LCR Meter HP4284A de marca Agilent Technologies; caixa de teste Dielectric Test Fixture modelo 16451B, de marca Agilent Technologies.

### 3.3 RESINA EPOXÍDICA

As resinas epoxídicas são amplamente estudadas há muito tempo devido às suas diversas aplicações. Tendo em vistas suas propriedades físicas e químicas, os polímeros epoxídicos podem ser empregados desde simples adesivos para reparos e soldagem, até possíveis aplicações como material biomédico, por exemplo, podemos citar material para próteses ortodônticas.

No caso deste trabalho, a utilização da resina epóxi é de grande valia devido a sua estabilidade física e química, principalmente quando nos referimos à temperatura, que é um agravante quanto se utiliza polímeros como suporte matricial.

#### 3.3.1 Resina do tipo éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA, DER 331)

A resina escolhida para ser utilizada neste trabalho foi a do tipo éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA) produto comercial DER 331 fabricado pela empresa Dow Química do Brasil S.A., por ser estável após cura, de custo acessível e pela suas propriedades físicas já citadas anteriormente. Na figura 3.1, podemos visualizar a estrutura química do composto:

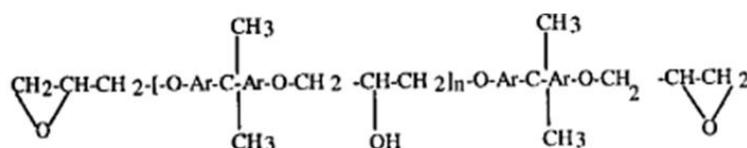


Figura 3.1 – Éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA)

### 3.4 AGENTE DE CURA

Os agentes de cura, ou como são também chamados “endurecedores” são responsáveis pelo processo que após polimerização reestrutura a composição resina-endurecedor em uma rede tridimensional, formando um polímero termofixo e que não pode ser dissolvido ou fundido.

Experimentalmente, podemos utilizar diversos tipos de endurecedores como exemplos podemos destacar os seguintes:

- 1- Amina, compostos químicos orgânicos derivados do amoníaco (NH<sub>3</sub>);
- 2- Amida, composto orgânico que possui o nitrogênio ligado diretamente a um grupo carbonila;
- 3- Anidrido, compostos oriundos da desidratação de ácidos;
- 4- Fenol, hidroxilas ligadas a anéis aromáticos;
- 5- Tiol, compostos orgânicos que possuem o grupo SH [Possart, 2005].

### 3.4.1 Endurecedor trietilenotetramina (TETA, DEH 24)

O endurecedor utilizado foi trietilenotetramina (TETA).

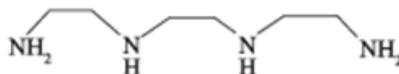


Figura 3.2: Disposição do trietilenotetramina.

Produto comercial DEH 24, grau técnico, fabricado pela empresa Dow Química do Brasil S.A., que se encontra no grupo das aminas alifáticas de cadeia lineares, como podemos conferir na figura 3.3:

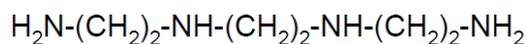


Figura 3.3: Endurecedor trietilenotetramina.

## 3.5 SÍNTESE DE PRATA

Para obtenção da prata metálica, que será utilizada como metal condutor de eletricidade dos compósitos, foram realizados 04 (quatro) diferentes processos de obtenção, o que resultaram em prata de diferentes dimensões e graus de pureza.

É importante salientar que se optou por sintetizar a prata (Ag) utilizando processos que permitam obter quantidades razoáveis e grau de pureza satisfatórios do material, ou seja, que a síntese tenha tanto bom rendimento quanto qualidade do metal considerável tendo em vista que a prata é um metal de alto custo.



Figura 3.4: Nitrato de prata.

Nitrato de prata utilizado nas sínteses onde em todos os casos é reduzido em prata metálica com diferentes dimensões de partículas. Na figura 3.4 podemos observar o material.

### 3.5.1 Síntese pelo método de Tollens

O método de Tollens modificado, que a priori tem o objetivo de identificar aldeídos na formação do chamado espelho de prata (Ag), foi efetuado de maneira sistemática no intuito de garantir um material final de qualidade e pureza.

A uma solução aquosa de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) adicionamos uma solução aquosa de hidróxido de sódio  $\text{NaOH}$  0,25 mols, após esta mistura, esta solução forma-se um precipitado de óxido de prata  $\text{Ag}_2\text{O}$  (S):



Dando sequência ao experimento adicionam-se hidróxido de amônia  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,57 mols à solução sob agitação magnética. Esta solução foi mantida sob agitação até que todo o precipitado de óxido de prata foi totalmente diluído:



Com a adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a reação dará origem a um complexo (hidróxido de diaminop prata(I)), a este é adicionado uma solução aquosa 0,46 mols de sacarose, como podemos observar na figura 3.5.

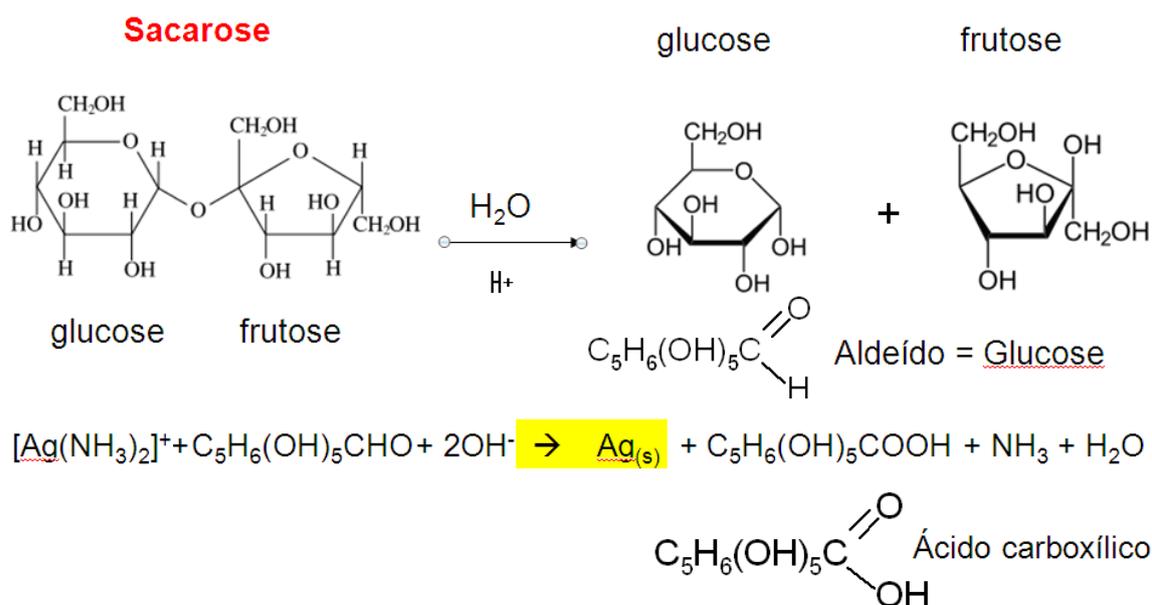
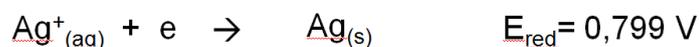
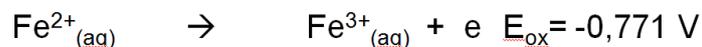


Figura 3.5: Reação de redução da prata pelo método de Tollens.

### 3.5.2 Síntese por reação redox com sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ )

Este processo ocorre de maneira espontânea, pois é baseado na troca de elétrons que ocorre de acordo com a lei da energia livre de Gibbs, por uma reação convencional

redox (óxido-redução) a prata reduz com a oxidação do sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), como podemos observar nas reações:



### 3.5.3 Síntese por reação redox com polianilina (PANI)

A obtenção da prata metálica pela síntese por reação redox utilizando o polímero polianilina (PANI) é o método que requer um maior trabalho do ponto de vista técnico, pois são necessários vários processos para a redução da prata (Ag).

Preparada uma dispersão 0,5 % (m/V) de polianilina na forma de esmeraldina base EB em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 1 mols, logo após adicionou-se uma solução 0,37 mols de  $\text{AgNO}_3$  em  $\text{HNO}_3$  1 mol. Esta reação redox é mantida sob agitação magnética, a  $25^\circ\text{C}$ , durante 24 horas.

Finalizado o tempo de reação, a dispersão é filtrada com o cuidado de separar os materiais obtidos, pois as partículas retidas (no filtro) correspondem ao nanocompósito PANI-Ag e o resultante filtrado corresponde a uma solução coloidal estável de Ag metálica, que por sua vez, após 48 h precipita, e é separada da solução por centrifugação.

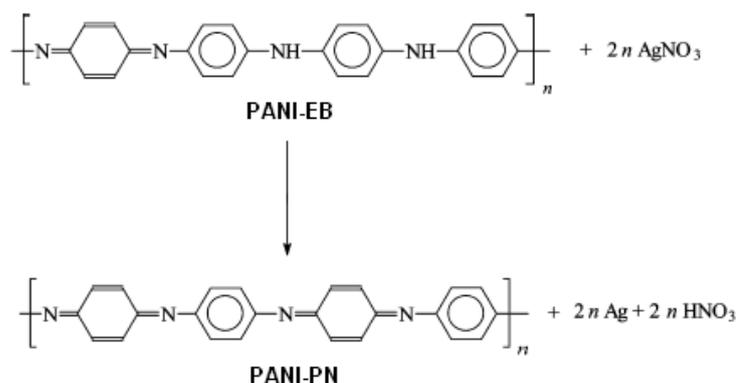


Figura 3.6: Reação redox com polianilina (PANI).

### 3.5.4 Síntese por reação redox com cobre metálico

Bem como na síntese por reação redox com sulfato ferroso, o método que se utiliza cobre metálico (Cu) também utiliza a lei de energia livre de Gibbs que nos indica que a reação de óxido-redução ocorre espontaneamente, ou seja, o cobre metálico oxida e a prata reduz como podemos observar nas equações a seguir:

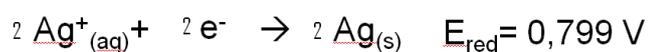
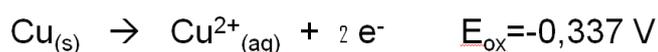


Figura 3.7: Síntese da prata metálica utilizando cobre; a) Becker, fio de cobre; b) Solução água destilada, ácido nítrico e nitrato de prata; c) Início da reação.

## 3.6 CARACTERIZAÇÃO DA PRATA

Esta seção vem tratar dos métodos utilizados para a caracterização da prata metálica que obtida nas sínteses já citadas anteriormente, é dada atenção apenas á uma descrição sucinta da técnica utilizada para analisar as propriedades do material em questão.

### 3.6.1 Análise espectroscópica - UV-Vis

A análise espectroscópica foi realizada no Laboratório de Bio-materiais do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Itajubá utilizando o espectrofotômetro FEMTO, modelo 432 C. Este experimento foi realizado utilizando comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 315 a 645 nm, e as partículas da prata metálica foram diluída em água destilada.

Na figura 3.8, é ilustrado o equipamento utilizado para este experimento:



Figura 3.8: Espectrofotômetro FEMTO, modelo 432 C.

### 3.6.2 Caracterização elétrica da prata (quatro pontos) *dc*

A caracterização elétrica da prata metálica escolhida, para ser utilizada como metal condutor no adesivo polimérico condutor de eletricidade, foi realizada pelo método quatro pontos no Laboratório de Caracterização Elétrica do Instituto de Ciências Exatas, da Universidade Federal de Itajubá.

Para tais ensaios foram utilizados os equipamentos listados a seguir:

- Keithley 237; unidade de fonte medidora usada como fonte de corrente;
- Keithley 6512; eletrômetro, usado como monitor de corrente;
- Keithley 2001; multímetro de alta resolução utilizada como medidor de tensão;
- Placa Hall 7065 montada no chassi Keithley 700; este sistema tem finalidade de comutar e estabelecer contato elétrico entre pontos as amostra (4 pontos) e os terminais dos

equipamentos, fonte de corrente e multímetro. Esta placa Hall dispõe de circuito eletrônico com amplificadores operacionais que permitem baixar a impedância da amostra de tal modo que as medidas de tensão possam ser realizadas com o multímetro 2001.

Foi utilizado também um aparato de quatro pontos (demonstrada na figura 3.9) e uma amostra em formato de pastilha circular (20 mm diâmetro e 1,8 mm espessura) para a realização das medidas. E por se utilizar uma amostra com formato circular é realizado uma correção geométrica [Giroto, 2002].

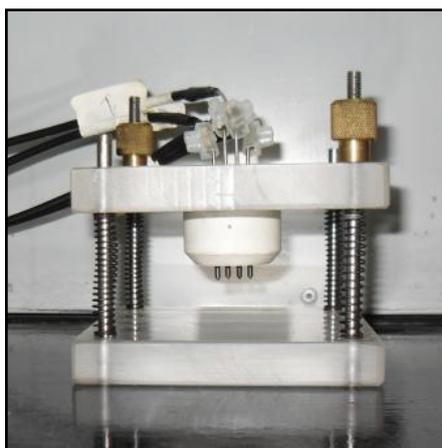


Figura 3.9: Dispositivo para realização de caracterização elétrica pelo método quatro pontos.

## 3.7 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

São utilizadas duas técnicas termogravimétricas para caracterização, sendo elas a calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria, para a otimização do sistema epoxídico DGEBA/TETA e a determinação da estabilidade térmica do adesivo polimérico condutor de eletricidade, respectivamente [Callister, 2008].

### 3.7.1 Calorimetria exploratória de varredura (DSC)

Este ensaio foi utilizado na intenção de obter uma melhor proporção estequiométrica para o sistema epoxídico DGEBA/TETA, para garantir o maior número de conversão dos monômeros envolvidos na reação do polímero termorrígido.

Utilizando a técnica da calorimetria diferencial de varredura podemos encontrar qual a melhor proporção estequiométrica de grupos funcionais correspondem ao equivalente epoxídico, e o equivalente de hidrogênio do tipo amina, onde se procura obter um hidrogênio do tipo amina por cada grupo epoxídico [Monteiro, 2001].

Utilizou-se calorímetro diferencial de varredura Perkin Elmer (modelo DSC-7), onde foram realizadas varreduras isotérmicas, e dinâmicas (taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> desde -30 até 220 °C usando placas de alumínio, e de 10 a 15 mg de amostra), empregou-se o nitrogênio como gás de purga. Estas análises foram realizadas no Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ).

O sistema DGEBA/TETA pode ser utilizado com êxito à temperatura ambiente na etapa inicial. Considerando que os fenômenos de gelificação e vitrificação aconteçam em um tempo de 24 horas, é possível assegurar que nestas condições, a reação não alcança a conversão máxima [González, 2005].

Para atingir a conversão máxima, é necessário realizar uma etapa de pós-cura a uma temperatura superior à T<sub>g</sub>. Este parâmetro foi estimado a partir de análises de DSC operando em modo dinâmico em misturas de resina epoxídica e endurecedor com razão estequiométrica de grupos funcionais.

### **3.7.2 Termogravimetria (TGA)**

A análise termogravimétrica foi realizada nesta universidade no Laboratório de Caracterização Térmica do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Itajubá, e foram utilizados para este ensaio uma termobalança da marca Mettler, modelo TA 4000 e um microcomputador acoplado para a aquisição dos dados experimentais.



Figura 3.10: Laboratório de caracterização térmica.

Este ensaio de caracterização térmica é de muita importância para se observar a estabilidade física das amostras do compósito polimérico condutor de eletricidade, considerando que a interação da atmosfera aplicada e a influência da temperatura demonstrará as principais propriedades do material [Monteiro, 2001].

Para este ensaio, foram separadas duas amostras sendo uma apenas com resina epóxi (DGEBA) endurecida com amina (TETA) com 18 mg e uma segunda contendo DGEBA/TETA agregada de prata (Ag, síntese com cobre) (50 phr) com 17,311 mg. O experimento ocorreu a uma taxa de aquecimento de  $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , chegando à temperatura de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### **3.8 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA (DOIS PONTOS) *DC***

A preparação se divide em duas partes, sendo que na primeira parte, em caráter exploratório, são confeccionadas as amostras utilizando prata de todas as sínteses (8 amostras para cada síntese variando a concentração de prata metálica em phr) para que possa ser observada com experimentos de caracterização elétrica (dois pontos *dc*) qual prata metálica sintetizada se adéqua melhor para o fim que é proposto neste trabalho.

Em uma segunda etapa, quando já se tinha identificado o compósito de melhor propriedade elétrica, foram confeccionadas amostras (3 amostras para 10 diferentes concentrações de prata metálica “0,6; 1,6; 6,66; 16,66; 33,33; 40; 50; 66,66; 76; 86 phr”,

dando um total de 30 amostras) para que se possa ter uma maior segurança no que se refere aos dados em que se baseiam as propriedades elétricas do compósito polimérico condutor que é desenvolvido.

A preparação das amostras ocorreu da seguinte forma:

1º passo:

A resina epoxídica foi colocada em um recipiente aquecido, e ao mesmo tempo levado a uma bomba de vácuo no intuito de eliminar a umidade que por ventura se encontra na resina (figura 3.11);

2º passo:

Após a resina epóxi ter passado pelo processo de desidratação, já se encontra apta para ser misturada a prata metálica até apresentar uma homogeneidade visível;

3º passo:

O terceiro passo nada mais é que a mistura da solução de resina epóxi, prata metálica com endurecedor, ou como também é chamado, agente de cura, que no caso deste trabalho é o trietilenotetramina;

4º passo:

Logo após a mistura a solução é colocada em uma seringa que servirá de “forma” para que a polimerização ocorra neste molde, e a resina se torne um material termorrígido na forma de um cilindro como pode ser observado nas figuras 3.12; a, b, c:



Figura 3.11: Desidratação da resina epoxídica.

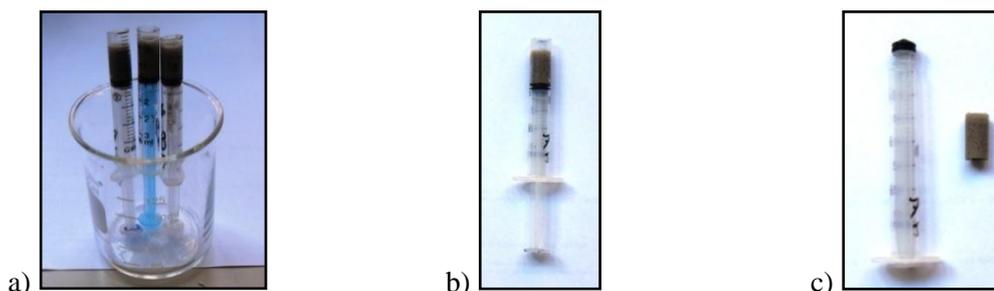


Figura 3.12: Cura do compósito DGEBA/TETA/Ag (síntese por reação com cobre); a) Moldes com compósitos antes da cura; b) Molde após a cura de 24 horas; c) Amostra pronta para usinagem.

## 3.9 CARACTERIZAÇÃO DO ADESIVO POLIMÉRICO CONDUTOR

Para a determinação das características e propriedades físicas e químicas do compósito polimérico condutor de eletricidade foram realizados diversos experimentos, dentre estes o que mais se focou foram nas determinações de condutividade elétrica, tendo em vista a importância destas medidas para o material em questão.

### 3.9.1 Determinação da condutividade elétrica (dois pontos) *dc*

Para a avaliação da condutividade elétrica (dois pontos *dc*), foi necessário confeccionar amostras do compósito condutor no formato de pastilhas. Para a conexão ao aparelho que realiza as medidas foram colados nas pastilhas, fios de cobre com uma cola plástica e grafite. Esta cola é espalhada por toda a face das amostras para que não haja fluxo de correntes distintos na mesma.

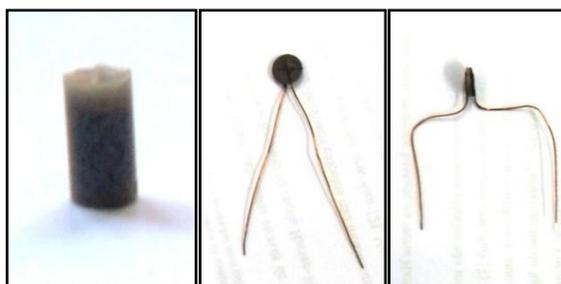


Figura 3.13: Confeção de amostra para caracterização elétrica (dois pontos).

A determinação elétrica do compósito polimérico condutor foi realizada no Laboratório de Caracterização Elétrica de Materiais do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Itajubá. Para tais medidas utiliza-se uma Unidade Fonte Medidora 237 da marca Keithley como fonte de tensão e medidora de corrente, a mesma é controlado por um micro computador via placa de aquisição GPIB e um programa em plataforma LabVIEW.

Para tensões aplicadas foram necessárias varreduras variando entre 0 e 20 V e passos entre 0,1 e 0,5 V em virtude das características resistivas iniciais do compósito, como será explicado posteriormente. Com as medidas da corrente referente às tensões aplicadas, podemos obter as curvas I(V). E, por fim, com a equação 03-1, determinamos as condutividades das amostras:

$$\sigma = \frac{G \cdot e}{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad \text{Equação 03-1}$$

Onde o  $G$  é a condutância, que pode ser calculada apartir da inclinação da curva I(V),  $e$  é a espessura da amostra e  $d$  é o diâmetro da amostra.

Para se ter mais informações relativas do comportamento deste adesivo polimérico condutor de eletricidade, foram também realizadas medidas elétricas utilizando um anel de guarda, na intenção de determinar a diferença entre o fluxo de corrente elétrica superficial e volumétrico nas amostras do compósito que apresentam as melhores características elétricas. A figura 3.14 demonstra como são pintadas (cola plástica com grafite) as amostras para este ensaio elétrico:

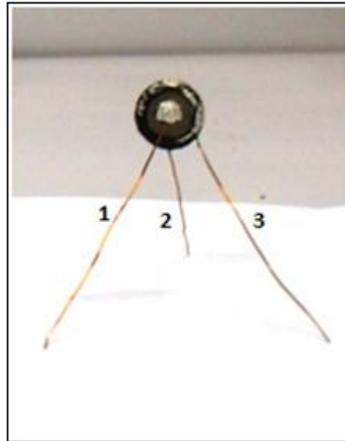


Figura 3.14: Imagem da amostra pintada (anel de guarda), onde 1 é o fio do centro, 2 o fio da superfície de trás (pintada por inteira) e 3 o fio que é colado ao círculo da borda da amostra.

A figura 3.15 mostra o esquema do dispositivo eletrônico que ao ser alternado (chaves a, b e c), permite que sejam realizadas as medidas elétricas superficiais e/ou volumétrica das amostras.

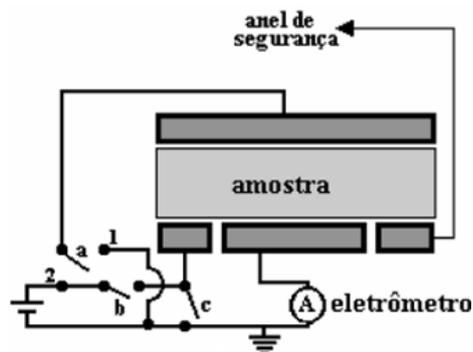


Figura 3.15: Dispositivo para medida elétrica utilizando anel de guarda.

Quando as conexões são colocadas na disposição [a em 1] e [b e c conectados em 2], significa que o anel de guarda está em “Hi” e os eletrodos de cima e central em “Lo”. Assim o eletrodo mede a corrente que flui pela superfície do anel para o centro da amostra. No caso em que as conexões estão nas condições de [a em 2] e [c em 1] temos que o anel e o eletrodo central estão em “Lo” e o eletrodo de cima em “Hi”. O eletrômetro mede a corrente de volume desde o eletrodo superior até o círculo central e o anel permanece como guarda e escoar a corrente pelas linhas de campo distorcida da borda.

Para se encontrar os resultados da resistividade volumétrica e superficial, respectivamente, são necessárias as formulas seguintes:

$$\rho_{Vol} = \frac{A_c \cdot R_{Vol}}{e} \quad \text{Equação 03-2}$$

Onde  $\rho_{Vol}$ , é a resistividade volumétrica da amostra,  $A_c$  é a área correspondente ao círculo central do anel,  $R_{Vol}$  é a resistência encontrada no ensaio e por fim “e” que é a espessura da amostra.

$$\rho_{Sup} = \frac{P_c}{D_\Delta} \cdot R_{Sup} \quad \text{Equação 03-3}$$

Onde  $\rho_{Sup}$ , é a resistência superficial da amostra,  $P_c$  é o perímetro do círculo central da amostra,  $D_\Delta$  é a distância (sem pintar) entre o círculo central e a circunferência de borda da amostra, e  $R_{Sup}$  refere-se à resistência encontrada pelo equipamento no ensaio.

### 3.9.2 Microscopia óptica (MO)

As micrografias óticas foram feitas no Laboratório de Microbiologia do Instituto de Recursos Naturais da Universidade Federal de Itajubá. Foi utilizado um microscópio óptico no módulo de luz transmitida da marca Nikon, modelo Eclipse E 200 e ao mesmo uma câmera digital acoplada da marca Nikon, modelo E 8400. Para ter-se uma garantia de que as imagens são condizentes com a morfologia de todas as amostras, foi realizada uma varredura por vários pontos da superfície da mesma, para garantir que as a morfologia mostrada retrata-se realmente as características do adesivo polimérico condutor.



Figura 3.16: Microscópio óptico.

### 3.9.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada na Universidade Federal do Rio de Janeiro no Centro de Tecnologia (COPPE). Utilizou-se para este experimento uma amostra do compósito polimérico condutor de eletricidade DGEBA/TETA/Ag (50 phr), no formato de pastilha com diâmetro de 15 mm e espessura de 1,6 mm, metalizada com ouro (Au).



Figura 3.17: Microscópio eletrônico de varredura, modelo FEI – Quanta 200, que apresenta uma faixa de voltagem entre 200 V e 30 kV.

## 3.10 ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios mecânicos foram realizados no intuito de ser possível caracterizar as principais propriedades do material e com isso fazer um ter uma noção das equivalências no que se diz respeito à solda convencional de chumbo-estanho.

### 3.10.1 Ensaio de dureza superficial

O ensaio de microdureza superficial foi realizado na empresa Mahle Cofap Anéis S/A, em um durômetro HMV – 2000 Shimadzu. Devido à baixa dureza superficial da resina epóxi (DGEBA) endurecida com a amina (TETA), se fizeram necessárias várias repetições do experimento para que fosse possível obter uma melhor visibilidade no microscópio óptico das marcações produzidas pelo penetrador, e também uma maior confiabilidade dos resultados.

Na figura 3.18, podemos observar foto do equipamento utilizado para a execução deste experimento:

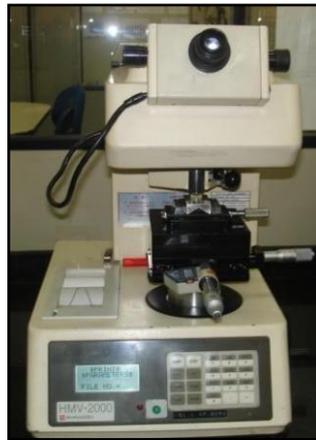


Figura 3.18: Durômetro.

Após diversas marcações, utilizando o modelo Vickers, com cargas da ordem de  $HV = 0,1$  (100 g), foram obtidos 03 resultados para cada uma das 05 amostras que se diferenciavam pela concentração de prata (Ag da síntese de melhor adequação, phr). Foram tomados os devidos cuidados, de se pegarem pontos distintos nas amostras para serem realizadas as medidas, no intuito de garantir um resultado confiável da microdureza superficial das amostras.

Modelo dureza Vickers segue os seguintes parâmetros e equações:

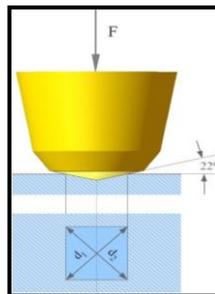


Figura 3.19: Esboço do penetrador.

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2.F.\text{sen}\frac{136^\circ}{2}}{d^2} \approx 1,845 \frac{F}{d^2}, \text{ onde } d = \frac{d_1+d_2}{2} \quad \text{Equação 03-4}$$

Onde  $F$  é força,  $A$  área que é dada pelo calculo dos parâmetros  $d$  da figura.

### 3.10.2 Ensaio de impacto tipo Charpy

O ensaio de impacto foi realizado no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Instituto de Mecânica da Universidade Federal de Itajubá, sendo utilizados corpos de prova (retangular com 40 mm de largura, 1 mm de altura e 0,5 de profundidade), de resina epóxi (DGEBA) endurecida com a amina (TETA), no total de 18 amostras, sendo que 9 sofreram o processo de pós-cura (período de 4 horas a 100 °C) e a outra metade não foi submetida ao mesmo processo.

Para tal experimento foi utilizado uma máquina de ensaio de impacto modelo DL 2000 EMIC, pêndulo - 2,7 Joule, como é possível observar na figura 3.20:



Figura 3.20: Máquina de ensaio de impacto EMIC

### 3.10.3 Aderência ao cisalhamento

A propriedade adesiva depende de vários fatores para ser considerada de boa qualidade como, por exemplo, rugosidade superficial do substrato, viscosidade do adesivo, molhabilidade, e natureza química do adesivo, portanto a relação destes parâmetros é importante quando são estudadas uniões adesivas.

Além disso, o grau de interação entre as moléculas do adesivo e o substrato é alvo ainda de pesquisa. Segundo a teoria de interligação mecânica, a rugosidade da superfície permite a penetração do adesivo nas irregularidades depositando-se nos vales entre os picos do substrato, promovendo dessa forma o “ancoramento” entre as superfícies. Logo, o ancoramento depende tanto da preparação da superfície quanto das características físico-químicas e natureza química do adesivo a ser usado.

O substrato utilizado para as uniões adesivas foi à liga de aço A36 e, para melhorar o desempenho das uniões adesivas, o substrato metálico sofreu tratamento do tipo:

- 1) Limpeza com solvente: o substrato metálico foi tratado com 1,1,1-tricloroetileno, segundo a norma ASTM D 2651-01 [ASTM D 2651-01].
- 2) Tratamento mecânico: por jateamento abrasivo seco, e utilizando-se três tipos de granalhas comerciais de aço de perfil angular G80 (0.125-0.180 mm, jateamento por sucção, - 6,5 Bar), G40 (0.300-0.425 mm, jateamento por sucção - 6,5 Bar) e G25 (0.425-0.710 mm, jateamento por pressão - 100 psi).
- 3) Secagem e conservação das peças metálicas: após o tratamento mecânico as peças foram secas cuidadosamente com um fluxo de ar seco. Logo foram conservadas em câmara seca, até a preparação das uniões adesivas.

As uniões de cisalhamento simples (*single-lap joints - SLJ*) foram confeccionadas de acordo com a norma ASTM D 1002-72 [ASTM D 1002-72], como mostra a Figura 3.21:

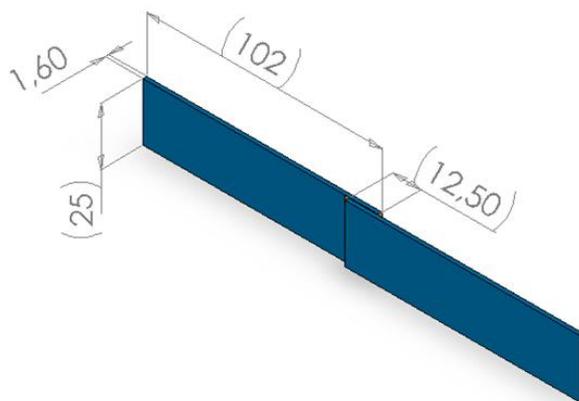


Figura 3.21: Junta colada do tipo *single-lap*. Dimensões em mm (ASTM 1002-72).

Para a aplicação do adesivo, foram desenhados moldes específicos para a aplicação. Depois do tratamento, as peças de aço foram montadas como juntas de cisalhamento

simples usando uma extensão de colagem de 312,5 mm<sup>2</sup>. O adesivo foi preparado à temperatura ambiente pela adição de endurecedor à resina, utilizando proporções estequiométricas conforme discutido no item (DSC), de modo a obter uma espessura da camada adesiva uniforme (0,18 ± 0,02 mm). Após a colagem, todas as juntas confeccionadas sofreram processo de cura em estufa a 40 °C por 24 horas.

Os ensaios mecânicos foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos Shimadzu Autograph AG-1, com capacidade para 100 kN, dez replicatas foram usadas para cada teste. Os ensaios foram realizados a 22 °C, segundo a norma ASTM D 1002-72, sendo a velocidade do travessão adotada de 1,27 mm min<sup>-1</sup>. A resistência adesiva foi expressa em MPa, tendo sido calculada pela divisão do valor da carga na ruptura pela área de colagem.

### 3.10.4 Ensaio de resistência à compressão uniaxial

Os ensaios foram realizados no Instituto Nacional de Tecnologia, no Laboratório de Tecnologia de Materiais Poliméricos (LAMAP), e para o experimento foi utilizada uma máquina de ensaios universal da marca EMIC, modelo DL 2000. Na sequência as figuras (3.22 e 3.23) ilustram os padrões que foram adotados para a confecção das amostras [ASTM 695-02] e o equipamento utilizado:

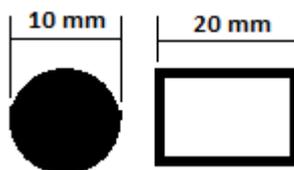


Figura 3.22: Esboço do padrão da amostra.



Figura 3.23: Máquina Universal para Ensaio mecânicos, EMIC, modelo DL 2000.

### 3.11 APLICAÇÃO DE ADESIVO POLIMÉRICO EM UMA PLACA DE CIRCUITO IMPRESSO

Os comportamentos elétricos e mecânico do adesivo polimérico condutor de eletricidade em uma aplicação industrial foi montada uma placa de circuito impresso utilizando o compósito para soldar componentes eletrônicos na mesma. A placa foi feita seguindo o esquema da figura 3.24:

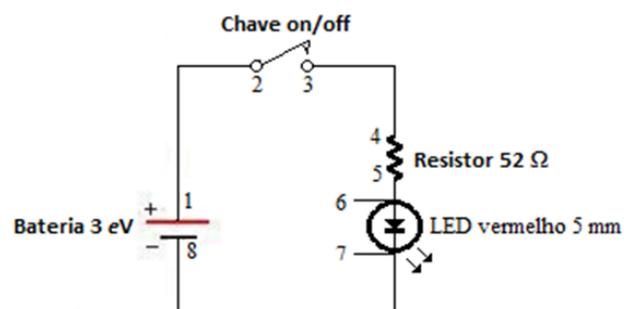


Figura 3.24: Esquema do circuito elétrico da placa montada com a utilização do compósito polimérico condutor de eletricidade.

Neste circuito elétrico foram utilizados uma bateria (3 V), uma chave on/off, um resistor de 52  $\Omega$  e um *LED* (Diodo Emissor de luz) vermelho de 5 mm. Os componentes foram soldados na sequência do esquema mostrado na figura 3.24, onde de 1 a 6 as soldas foram feitas com o adesivo polimérico condutor de eletricidade, e por uma questão de comparação estética, as soldas dos pontos 7 e 8, foram feitas utilizando a solda convencional de chumbo-estanho.

## **Capítulo 04**

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos com as diferentes sínteses para a obtenção da prata metálica. E também as discussões dos resultados obtidos referente às caracterizações elétricas, térmicas e mecânicas dos compósitos poliméricos condutores de eletricidade.

#### **4.1 PRATA OBTIDA PELAS DIFERENTES SÍNTESES**

Nesta sessão, são expostos os resultados obtidos com os quatro métodos de sínteses efetuados. Os mesmos são expostos na mesma sequência de execução das sínteses e experimentos.

A primeira síntese realizada foi a que utilizou a processo conhecido por “espelho de prata” ou método de Tollens, foi possível obter uma quantidade de prata metálica suficiente para algumas caracterizações.

Na figura 4.1, podemos observar um Becker com partículas de prata (Ag) em meio aquoso, onde é bem visível a formação do espelho de prata metálica nas paredes do recipiente devido ao acúmulo de prata na superfície interna.



Figura 4.1: Prata metálica pela síntese de Tollens.

Na sequência foi realizada a síntese pelo método que utiliza sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) para que ocorra uma reação de óxido-redução. As partículas de prata metálica obtidas por este processo apresentavam uma cor marrom, não característica do metal puro, o que pode ser devido à presença de impurezas que podem vir a prejudicar as propriedades elétricas do mesmo.



Figura 4.2: Partículas de prata, método redox por sulfato ferroso

Partindo para a síntese posterior que podemos obter um nanocompósito de polianilina-prata (PANI-Ag) e prata metálica, como um subproduto identificado como um colóide de prata metálica estável que precipita macroscopicamente após 48 h. Apesar do êxito na obtenção de prata por este método, é possível dizer que a quantidade de prata metálica obtida é bem menor, considerando a mesma quantidade de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) utilizados pelas sínteses anteriores.

A quarta e última síntese realizada consiste na redução de prata, pelo método óxido-redução utilizando o cobre metálico como metal redutor. Esta síntese foi a que visivelmente rendeu a maior quantidade de prata metálica, e com melhor pureza, devido a sua cor característica.

Nas figuras 4.3, é possível ver claramente que o fio de cobre mostra a diminuição de sua espessura devido à reação de óxido-redução para obter prata metálica.



Figura 4.3: Obtenção de prata metálica (Cobre); a) Reação de óxido-redução; b) Redução do diâmetro do fio de cobre; c) Prata metálica resultante da reação.

## 4.2 CARACTERIZAÇÕES DA PRATA

Para a determinação de quais análises seriam executadas, e quais amostras de prata seriam analisadas, foram consultadas referências bibliográficas, que indicassem os pontos mais importantes a serem explicado.

### 4.2.1 Espectroscopia UV-Vis

As análises espectroscópicas foram realizadas para a prata metálica obtida pelo método de Tollens e pelo método redox com polianilina. O objetivo principal é obter informação das dimensões das partículas (método de Tollens) e da oxidação da polianilina durante a redução dos íons  $\text{Ag}^+$  (método PANI). Os resultados são apresentados a seguir:

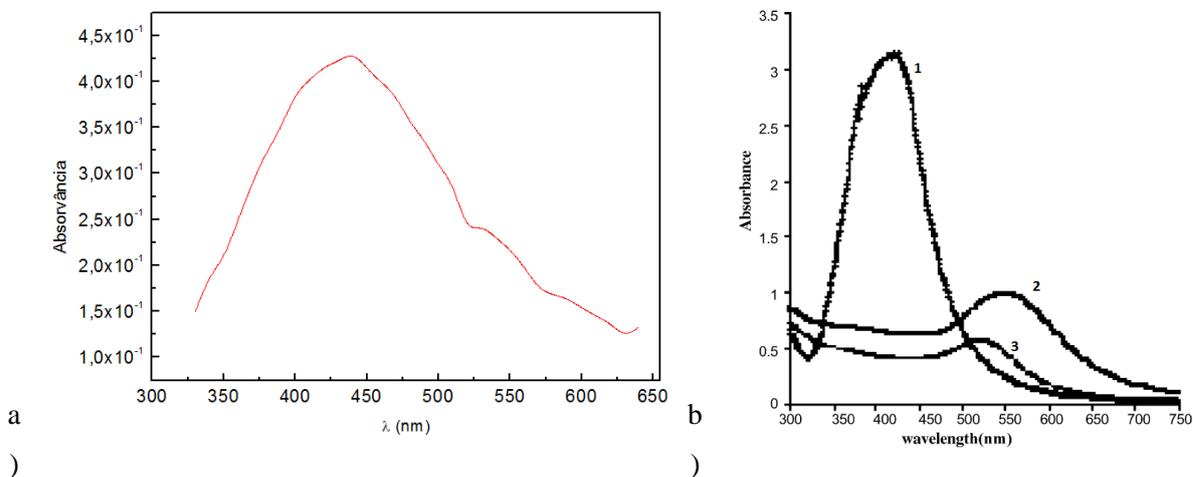


Figura 4.4: Espectros UV-Vis; a) Espectro referente à nanopartículas de prata; b) 1- Espectro referente a nanopartículas de prata; 2 e 3 - Espectros referentes a partículas de ouro reduzido com diferentes reagentes [Surekha, 2007].

Observando e comparando as curvas “a” e “b - 1”, podemos ver uma grande semelhança, e afirmar que as mesmas coincidem onde houve maior absorção (em torno do comprimento de onda da ordem de 447 nm), ou seja, o máximo das curvas refere-se às nanopartículas de prata, de acordo com o trabalho de Angshuman Pal.

Na figura 4.5, o espectro expresso pela curva 1 mostra a absorção na região visível da esmeraldina base, onde aparece a banda de absorção em torno de 600 nm. Esta banda é atribuída à excitação do orbital molecular HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia  $\pi_b$ , constituído pela nuvem de elétrons  $\pi$  dos anéis benzênicos), a um orbital molecular LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia  $\pi_q$ , constituído pela nuvem de elétrons  $\pi$  correspondente a um anel quinóide e os dois nitrogênios amina) [Huang, 2003].

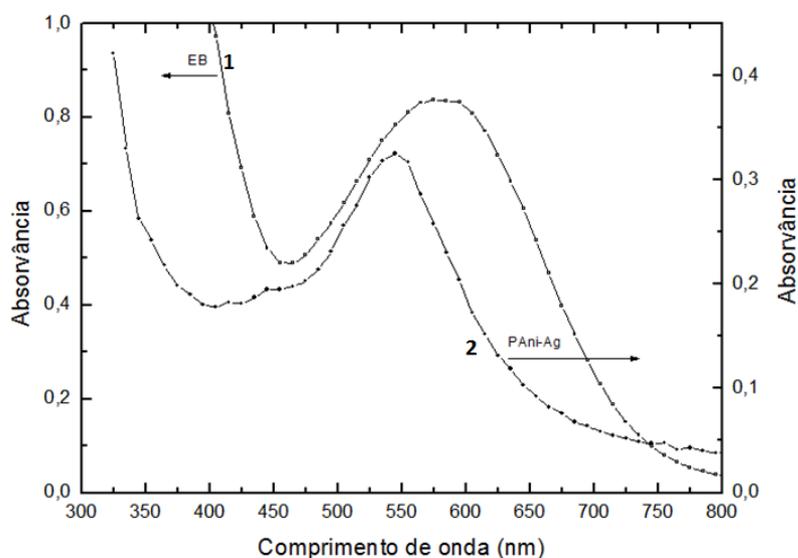


Figura 4.5: Espectro UV-Vis; 1 - da base de esmeraldina; 2 - composto PANI-Ag dissolvidos em metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

O espectro expresso pela curva 2 correspondente ao composto PANI-Ag. Observou-se que a banda de 600 nm se desloca até 540 nm. Este deslocamento é devido à oxidação da polianilina da forma de esmeraldina à pernigranilina [Huang, 2003].

## 4.2.2 Caracterização elétrica da prata (quatro pontos) *dc*

Para a caracterização elétrica pelo método de quatro pontos *dc*, foi definido que apenas a prata metálica sintetizada pelo processo de óxido-redução utilizando cobre metálico seria utilizada, tendo em vistas o rendimento, e pureza do material conseguido através deste método.

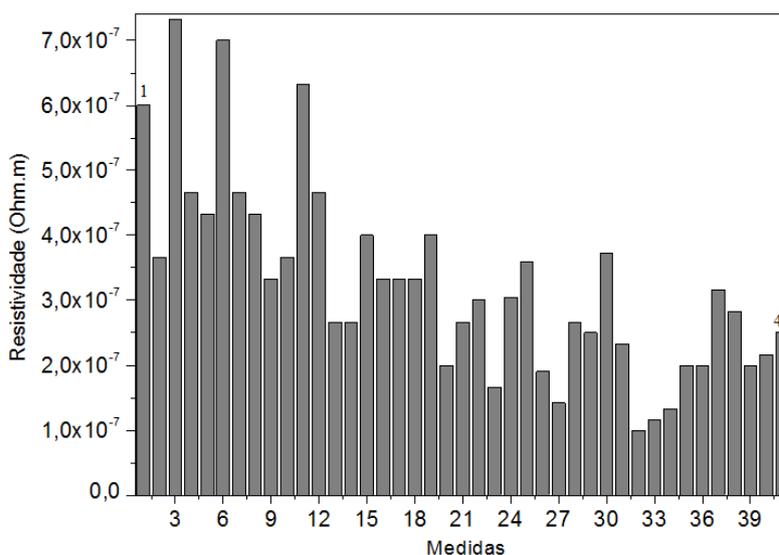


Figura 4.6: Ensaio de resistividade, 4 pontos.

Tabela 4.1: Resultados do ensaio quatro pontos *dc*.

| Resistividade ( $\rho$ , $\Omega.m$ ), ensaio por quatro pontos. |                       |    |                       |    |                       |    |                       |   |                       |
|--|-----------------------|----|-----------------------|----|-----------------------|----|-----------------------|---|-----------------------|
| 01   | $6,00 \times 10^{-7}$ | 10 | $3,66 \times 10^{-7}$ | 19 | $4,00 \times 10^{-7}$ | 28 | $2,66 \times 10^{-7}$ | 37                                      | $3,16 \times 10^{-7}$ |
| 02   | $3,66 \times 10^{-7}$ | 11 | $6,33 \times 10^{-7}$ | 20 | $2,00 \times 10^{-7}$ | 29 | $2,50 \times 10^{-7}$ | 38                                      | $2,83 \times 10^{-7}$ |
| 03   | $7,33 \times 10^{-7}$ | 12 | $4,66 \times 10^{-7}$ | 21 | $2,66 \times 10^{-7}$ | 30 | $3,72 \times 10^{-7}$ | 39                                      | $2,00 \times 10^{-7}$ |
| 04   | $4,66 \times 10^{-7}$ | 13 | $2,66 \times 10^{-7}$ | 22 | $3,00 \times 10^{-7}$ | 31 | $2,33 \times 10^{-7}$ | 40                                      | $2,16 \times 10^{-7}$ |
| 05   | $4,33 \times 10^{-7}$ | 14 | $2,66 \times 10^{-7}$ | 23 | $1,66 \times 10^{-7}$ | 32 | $1,00 \times 10^{-7}$ | 41                                      | $2,50 \times 10^{-7}$ |
| 06   | $7,00 \times 10^{-7}$ | 15 | $4,00 \times 10^{-7}$ | 24 | $3,05 \times 10^{-7}$ | 33 | $1,16 \times 10^{-7}$ | Média                                   |                       |
| 07   | $4,66 \times 10^{-7}$ | 16 | $3,33 \times 10^{-7}$ | 25 | $3,59 \times 10^{-7}$ | 34 | $1,33 \times 10^{-7}$ | <b><math>3,27 \times 10^{-7}</math></b> |                       |
| 08   | $4,33 \times 10^{-7}$ | 17 | $3,33 \times 10^{-7}$ | 26 | $1,90 \times 10^{-7}$ | 35 | $2,00 \times 10^{-7}$ | Desvio padrão                           |                       |
| 09   | $3,33 \times 10^{-7}$ | 18 | $3,33 \times 10^{-7}$ | 27 | $1,42 \times 10^{-7}$ | 36 | $2,00 \times 10^{-7}$ | <b><math>1,49 \times 10^{-7}</math></b> |                       |

Como podemos perceber durante as repetições do ensaio, verifica-se uma queda significativa na resistividade da amostra de prata metálica, o que pode ser explicado pela

diminuição de ruído experimental, ou até mesmo, pela estabilização do sistema de medidas. Partindo do princípio de que a prata é bom condutor de eletricidade, as medidas são feitas no limite de leitura do equipamento.

Após o tratamento estatístico dos resultados, podemos partir para a correção do valor da resistividade, tendo em vista que a geometria utilizada para realizar o ensaio não foi a mais adequada. A resistividade média encontrada deve ser multiplicada pelo fator de correção 0,957 [Giroto, 2002], logo:

$$(3,27 \times 10^{-7}(\Omega.m)) \times (0,957) = 3,13 \times 10^{-7} \Omega.m$$

Com o resultado calculado é possível fazer as devidas comparações com as referências, e constatar que a resistividade encontrada é bem próxima à teórica. Que apresenta uma resistividade em torno de  $1,6 \times 10^{-8} \Omega.m$  [Moysés, 1997].

## **4.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA**

As caracterizações térmicas resultaram em informações essenciais para o desenvolvimento do trabalho como, por exemplo, as concentrações corretas para a otimização do sistema epoxídico e a determinação da transição vítrea do sistema epóxi.

### **4.3.1 Calorimetria exploratória de varredura (DSC)**

Os resultados das experiências dinâmicas mostram o comportamento experimental da entalpia de reação ( $\Delta H$ ), figura 4.7 “a”, com diferentes concentrações de TETA. O intercepto, depois do ajuste linear dos dados experimentais corresponde a  $We = 0,12 \pm 0,01$ , que representa uma concentração do endurecedor de 16,0 phr (gramas de endurecedor por cada 100 gramas de resina), e tem o valor da massa equivalente de hidrogênio do tipo amina de  $30,0 \text{ g eq}^{-1}$ , o que satisfaz a estequiometria do sistema.

Por outro lado, o comportamento da Tg (figura 4.7 “b”) utilizando diferentes razões ( $0,5 < r < 4,0$ ) entre os equivalentes de hidrogênio de tipo amina, e de grupos epoxídicos na mistura, conduz à intercessão dos dados experimentais quando  $r=1$  (razão de grupos epóxi/grupos hidrogênio amina  $e/a=1$ ). Este comportamento confirma o valor do equivalente de hidrogênio tipo amina encontrado para o agente de cura (TETA).

O resultado de diferentes experiências dinâmicas para o sistema epoxídico estudado de resina com trietilenotetramina utilizando proporção estequiométrica ( $r=1$ ) indicam que a entalpia de reação, e a temperatura de transição vítrea na conversão total (Tg) correspondem a  $486 \pm 10 \text{ J g}^{-1}$  ( $106,6 \text{ kJ eq.}^{-1}$ ) e  $124 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Estes valores estão em perfeito acordo com o divulgado para os sistemas epóxi-amina e para os sistemas que utilizam aminas alifáticas como endurecedores, respectivamente [Lee, 1967; Pérez, 1968].

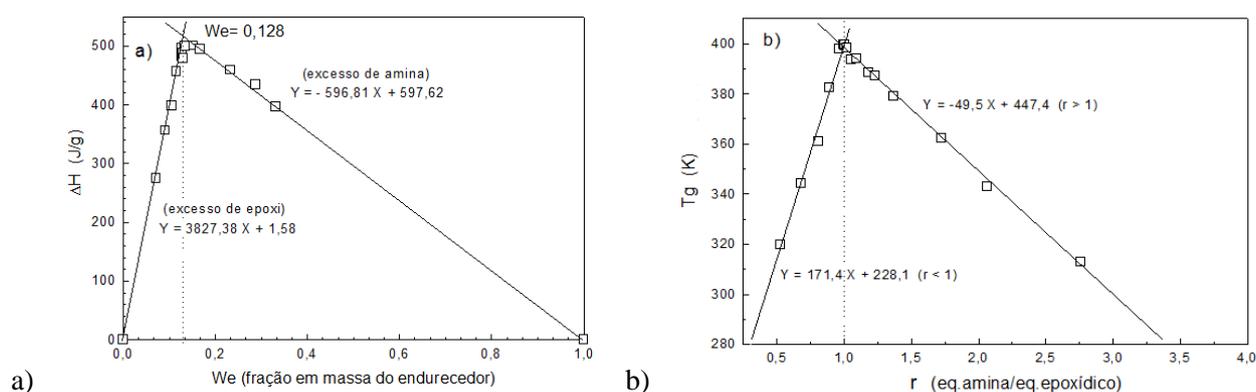


Figura 4.7: a) entalpia da reação ( $\Delta H$ ); b) Comportamento da Tg.

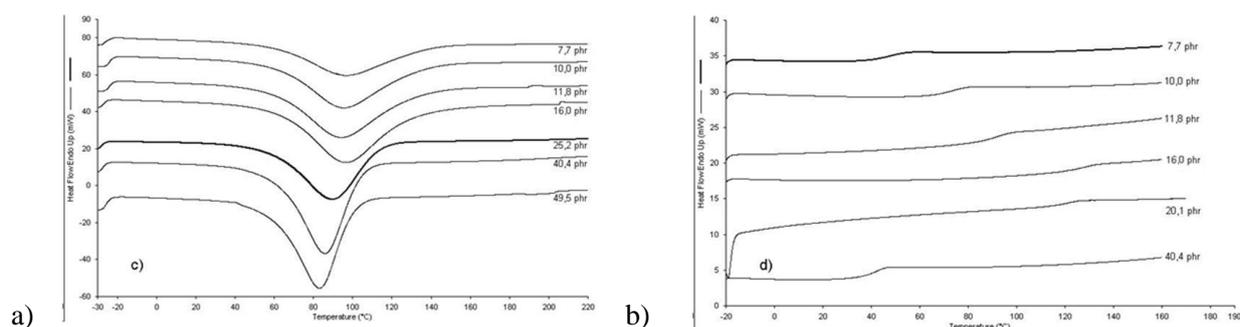


Figura 4.8: Curvas calorimétricas no modo dinâmico; a) calor de reação; b) Tg.

Nestas experiências dinâmicas usando razão estequiométrica de grupos funcionais foi encontrada uma  $T_g = 124 \text{ }^\circ\text{C}$ . As amostras foram submetidas a um programa de cura de 24 h a temperatura ambiente, isto indica a necessidade da utilização de uma etapa de pós-cura a uma temperatura superior à  $T_g$  do sistema, por exemplo,  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . E com o monitoramento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) como uma função da conversão do

sistema foi possível encontrar o tempo necessário para que a reação seja completada, como é mostrado na figura 4.9:

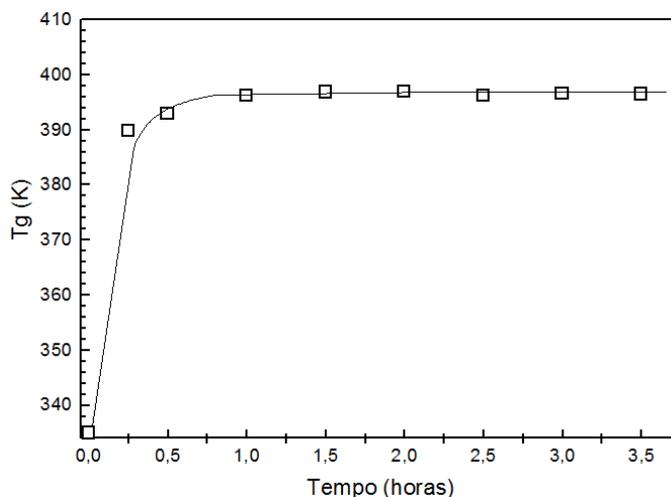


Figura 4.9: Comportamento da Tg em função do tempo de pós-cura a 130 °C para a segunda etapa do programa de cura.

### 4.3.2 Termogravimetria (TGA)

A caracterização térmica pela análise termogravimétrica (TGA) nos apresentou resultados muito relevantes para que fosse esclarecido o comportamento físico, e estrutural da resina epoxídica (DGEBA) endurecida com a amina (TETA), e também do compósito polimérico condutor de eletricidade contendo a prata escolhida já citada anteriormente.

A curva que descreve o comportamento térmico da DGEBA/TETA, em relação à perda de massa (mg) vs a variação da temperatura (°C), nos permitiu conferir se as propriedades (estabilidade térmica) do sistema epoxídico utilizado são adequadas para as possíveis aplicações.

Na figura 4.10, é mostrado o comportamento térmico do sistema epoxídico DGEBA/TETA, onde fica evidente a estabilidade térmica do material tendo em vista que é um polímero termorrígido, apresentando uma grande resistência à temperatura, (degradação a 445°C refere-se à fração de maior grau de reticulação).

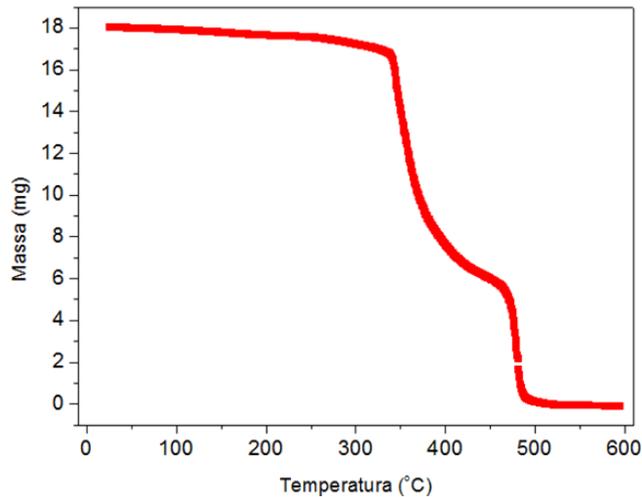


Figura 4.10: Curva de termogravimetria (TGA) do sistema DGEBA/TETA.

A termogravimetria realizada com o compósito (DGEBA/TETA/Ag da síntese utilizando cobre), como já era esperado o comportamento, foi muito semelhante, a não ser pelo comportamento constante a partir de 502 °C referente às partículas de prata metálica, que no caso, tinha uma concentração de 50 phr no compósito.

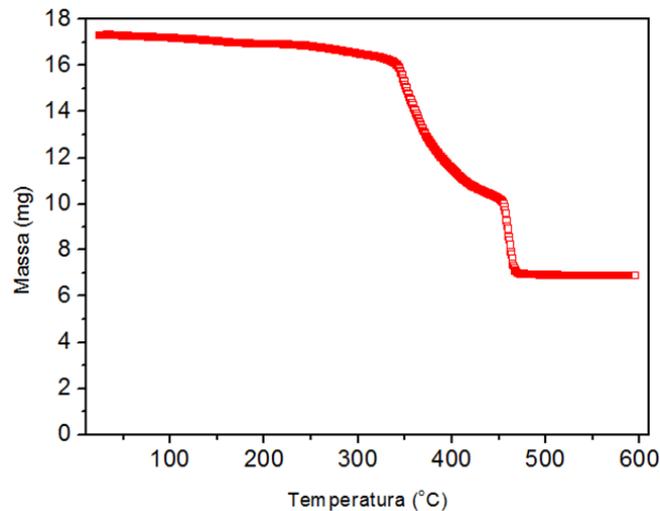


Figura 4.11: Termogravimetria DGEBA/TETA/Ag (Cobre).

Com os resultados do experimento podemos conferir que, a perda de massa começa a ocorrer de forma significativa aproximadamente a 250°C (nas duas análises), sendo que a primeira perda de massa ocorre a 346°C (parte do sistema menos reticulada), e a segunda perda, que chega a total degradação em 445 °C.

## 4.4 CARACTERIZAÇÕES DO COMPÓSITO POLIMÉRICO CONDUTOR

### 4.4.1 Caracterização elétrica (dois pontos) *dc*

Considerando os objetivos que este trabalho se propôs, a caracterização elétrica do compósito polimérico é o item de maior importância, pois indica o quão eficiente este material pode ser no que diz respeito à condução elétrica.

Seguindo a ordem em que foram realizadas as sínteses, são apresentados a seguir os resultados da caracterização elétrica em dois gráficos por síntese, sendo que o primeiro (corrente vs tensão) mostra o resultado da amostra de melhor propriedade elétrica da síntese em questão e o segundo gráfico mostra os resultados para todas as concentrações da mesma síntese.

As primeiras amostras do compósito a serem caracterizadas foram as que utilizaram a prata metálica sintetizada pelo método de Tollens, onde podemos observar na figura 4.12, de corrente (A) vs tensão (V) a amostra do compósito de melhor propriedade elétrica.

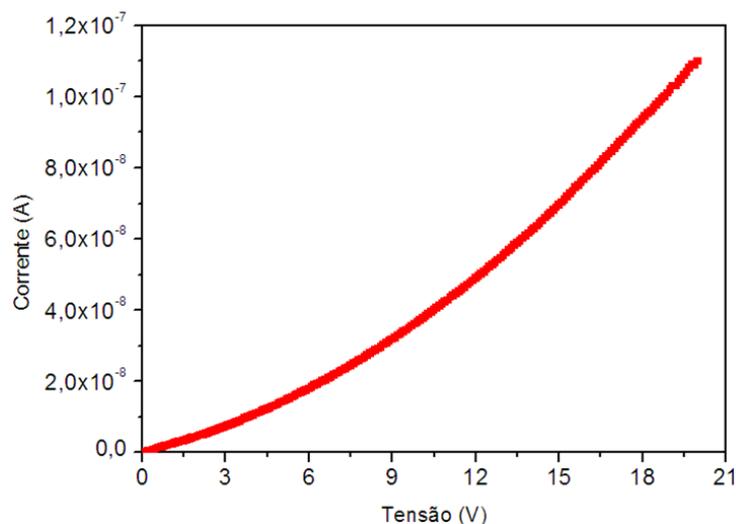


Figura 4.12: Corrente (A) vs tensão (V), DGEBA/TETA/Ag 50 phr (Tollens).

Na figura 4.13, observa-se a condutividade (S/m) vs diferentes concentrações de prata (phr) para as amostras confeccionadas utilizando a prata obtida pelo método de

Tollens. É possível perceber que apesar do aumento na concentração da prata metálica não há um acréscimo significativo nas propriedades elétricas do adesivo.

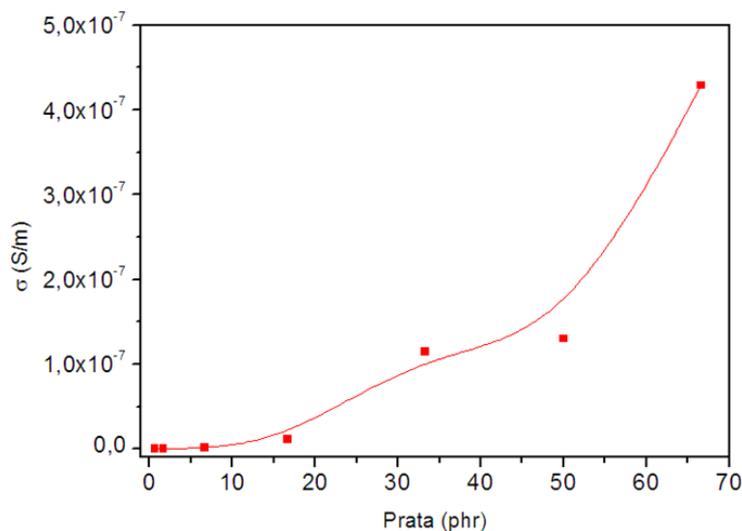


Figura 4.13: Condutividade (S/m) vs concentração Ag (phr), (Tollens).

Dando sequência às caracterizações elétricas pelo método dos dois pontos *dc*, realizaram-se os mesmos ensaios com as amostras confeccionadas com o metal sintetizado utilizando sulfato ferroso como agente redutor. A apresentação dos resultados segue a mesma disposição da caracterização do compósito anterior.

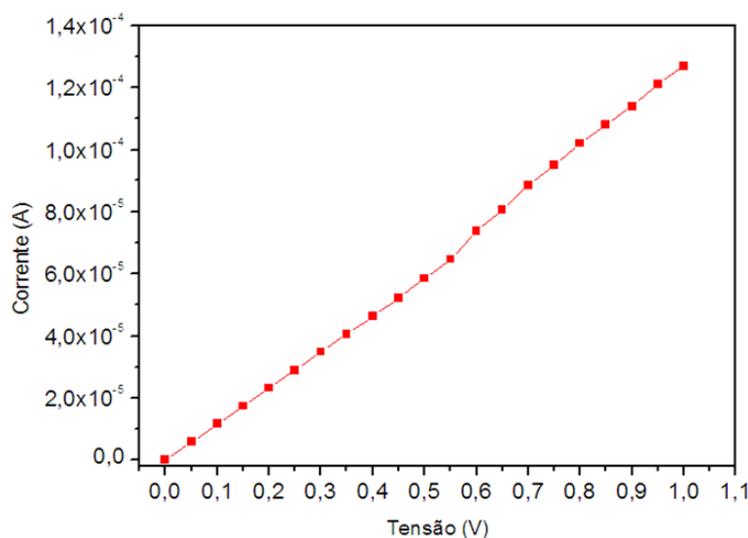


Figura 4.14: Curva corrente (A) vs tensão (V), DGEBA/TETA/Ag 33 phr (Sulfato ferroso).

É evidente na figura 4.14, que a prata metálica obtida pela reação de óxido-redução do sulfato ferroso melhorou as propriedades elétricas do compósito, mas como podemos

observar na figura 4.15, apresentou um queda significativa para o aumento da concentração da carga condutora.

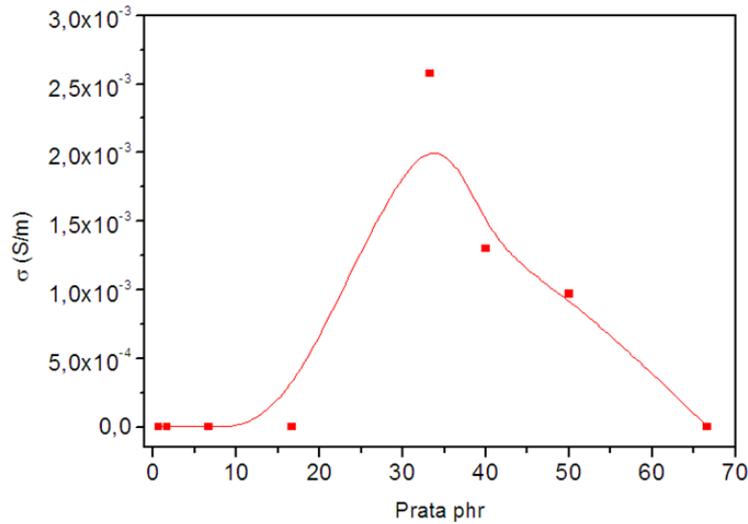


Figura 4.15: Condutividade (S/m) vs concentração Ag (phr), (Sulfato ferroso).

Apesar da condutividade elétrica ter melhorado com a utilização da prata metálica sintetizada pelo método de reação redox utilizando o sulfato ferroso, podemos observar um queda da condutividade, após a concentração do metal ultrapassar 33,33 phr, como já citado. É provável que isso tenha ocorrido, por uma questão de homogeneidade nas amostras que podem apresentar o fenômeno da precipitação do metal durante a cura do compósito.

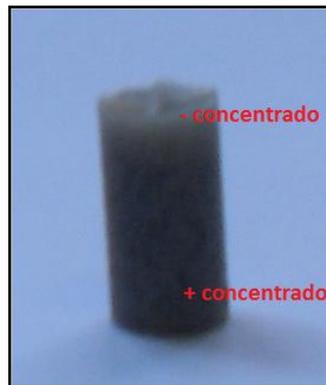


Figura 4.16: Precipitação de prata (Ag) metálica na matriz polimérica.

As amostras que foram feitas com a prata metálica oriundas da síntese utilizando a polianilina (PANI) na reação redox, foram as que apresentaram maior resistividade, como é visto na figura 4.17. Isto ocorre devido à baixa concentração e pureza da prata, quando comparado com os outros compósitos.

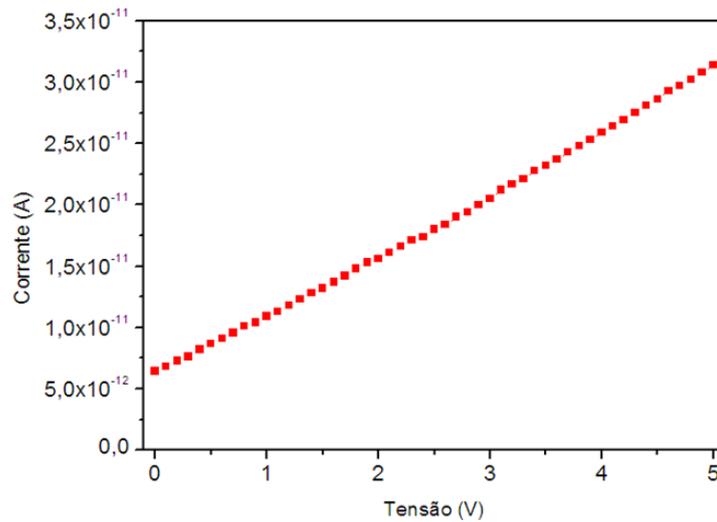


Figura 4.17: Curva corrente (A) vs tensão (V), DGEBA/TETA/Ag 16,6 phr (PANI).

A síntese pelo método de redução utilizando a PANI foi a que menos rendeu amostra do material (prata metálica), limitando assim, a quantidade de amostras que poderiam ser confeccionadas, não sendo possível fazer um gráfico com todas as concentrações necessárias. No entanto, de acordo com a caracterização elétrica de 5 amostras de duas concentrações distintas é possível afirmar que o composto, feito com prata metálica desta síntese, apresenta uma resposta à tensão aplicada muito baixa.

Por último foi realizado o ensaio elétrico com as amostras de composto confeccionadas com a prata metálica sintetizada com a utilização de cobre como agente redutor. E como poderemos ver no gráfico 4.18 (a e b), o composto apresentou uma grande histerese, que diminuía à medida que se repetia o ensaio.

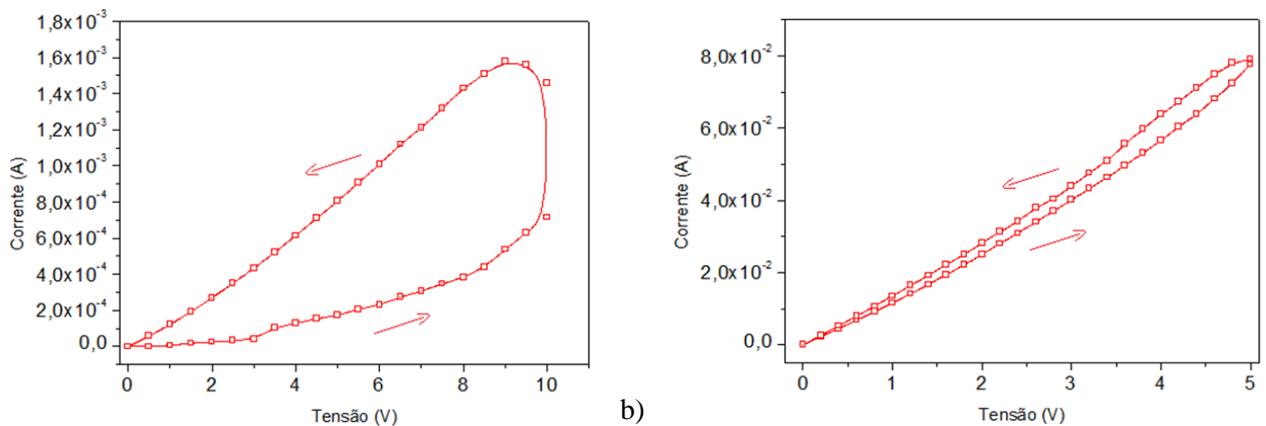


Figura 4.18: Histerese na amostra DGEBA/TETA/Ag (Cobre); a) 1º ensaio na amostra com prata metálica (50 phr); b) 4º ensaio na amostras com prata metálica (50 phr).

Os resultados mostrados acima (figura 4.18) pertencem a uma mesma amostra de compósito polimérico condutor de eletricidade (método cobre). Com base neste ensaio, é possível observar claramente que à medida que se repete o ensaio, as amostras passam a apresentar uma histerese menor, e um caráter elétrico menos resistivo.

Estas mesmas propriedades não foram encontradas nas amostras (do compósito polimérico condutor de eletricidade), confeccionadas com o metal obtido pelas outras três sínteses.

Mesmo apresentando um comportamento diferente das outras amostras, a caracterização elétrica realizada com a prata metálica obtida pelo método de síntese em questão foi a que apresentou uma maior condução elétrica dentre os quatro diferentes compósitos confeccionados, como é apresentado na figura 4.19:

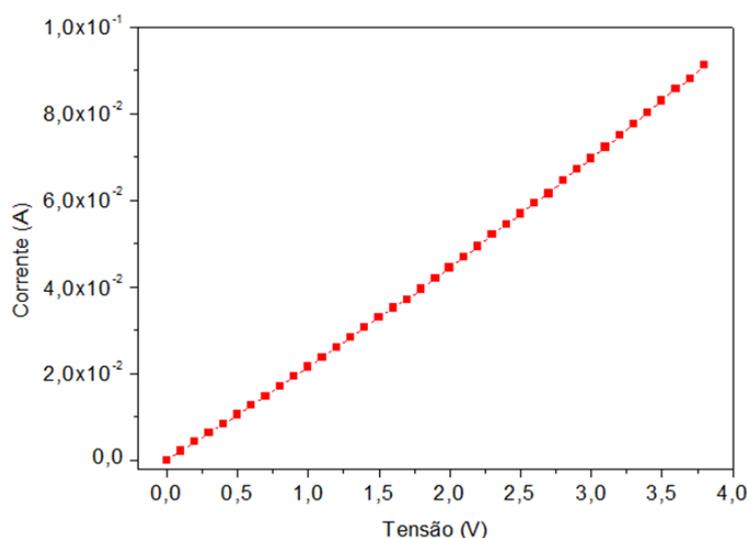


Figura 4.19: Curva corrente (A) vs tensão (V), DGEBA/TETA/Ag 50 phr (Cobre).

Além de apresentar as melhores características de condutividade elétrica, este adesivo polimérico condutor de eletricidade, quando analisando em um gráfico de condutividade (S/m) pela fração volumétrica (%), apresenta um resultado coerente com o esperado em relação à teoria da percolação. Apesar de não ser o objetivo do trabalho, todos os resultados que indicassem o processo de condução elétrica no adesivo desenvolvido neste trabalho, seriam apontados de maneira a esclarecer ao máximo as propriedades do material.

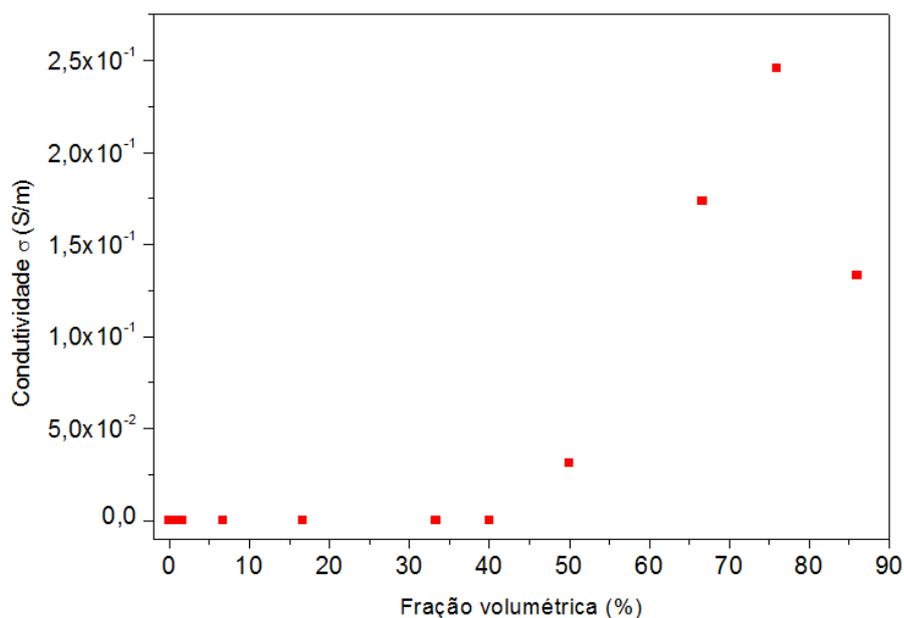


Figura 4.20: Condutividade (S/m) vs fração volumétrica Ag (%), (cobre).

O gráfico da figura 4.20, além de demonstrar caráter elétrico, evidencia também à forma da curva (condutividade/fração volumétrica) características de condução elétrica pelo processo chamado de percolação. O que possibilita calcular o expoente crítico e o limiar de percolação, 1,19 e 39,99 %, respectivamente.

Os gráficos apresentados na figuras (4.21 e 4.22) mostram uma grande semelhança no comportamento elétrico do material com uma das referências do processo percolativo:

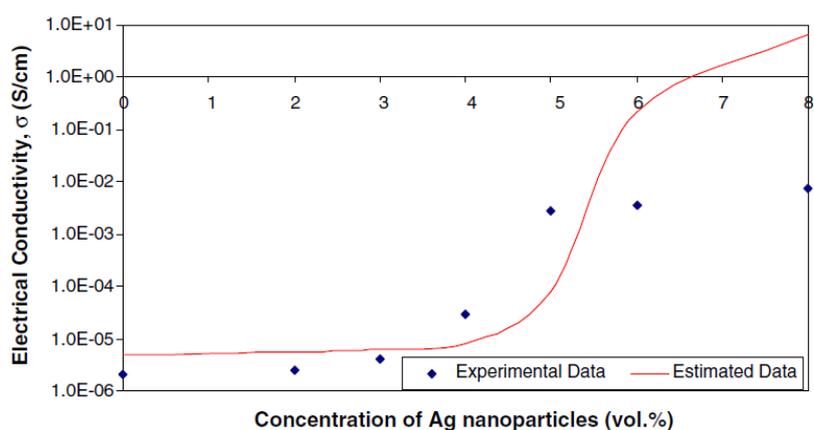


Figura 4.21: Condutividade (S/m) vs fração vol. Ag (%), (nanopartículas de prata) [Mariatti, 2006].

O gráfico (figura 4.21) mostra o comportamento percolativo observado no trabalho do D. I. Tee, onde a linha contínua vermelha representa os dados esperados, e os pontos azuis indicam o comportamento experimental da amostra.

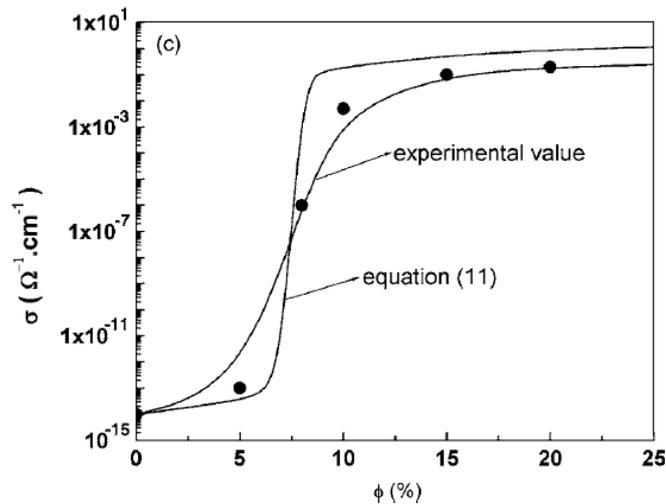


Figura 4.22: Condutividade ( $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) vs fração volumétrica Ag (%), (nanopartículas de prata) [Jizhao, 2007].

O gráfico da figura 4.22 mostra o comportamento da condução elétrica em um compósito polimérico agregado com negro fumo, e em comum acordo com a referência “Mariatti, 2006”, apresenta o comportamento percolativo, onde a curva com linha lisa representa a equação, e a curva da linha com pontos representa o comportamento elétrico experimental da amostra [Jizhao, 2007; Fioramonti, 2007].

De acordo com as referências citadas, podemos apontar que o processo de condução elétrica do compósito polimérico desenvolvido neste trabalho se enquadra, em um comportamento de percolação elétrica.

Com base nos resultados das caracterizações elétricas realizadas nas amostras de prata metálica e nas análises elétricas primárias (8 amostras por síntese, exceto a síntese por PANI), optou-se pela utilização do compósito polimérico condutor de eletricidade sintetizado pelo método de redução com cobre metálico.

Como já foram citados anteriormente, os quesitos avaliados para a escolha da prata metálica foram, além da condutividade elétrica, o rendimento de prata, e também o aspecto de pureza visível do material.

De uma maneira geral foi possível esclarecer que o compósito polimérico condutor de eletricidade apresentou melhores propriedades elétricas quando confeccionado com a prata (Ag) metálica sintetizada pelo método redox com cobre (Cu).

A tabela 4.2 compara a condutividade elétrica das amostras estudadas para a concentração de aproximadamente  $\pm 0,5$  phr e também para as amostras do adesivo condutor com a concentração da prata metálica na ordem de  $\pm 60$  phr.

Os resultados expressos na tabela 4.2, das amostras confeccionadas com a prata metálica da reação de óxido-redução utilizando cobre, são referentes à caracterização elétrica realizada no grupo de amostras citado no “capítulo 03” (3 amostras para 10 diferentes concentrações de prata metálica “0,6; 1,6; 6,66; 16,66; 33,33; 40; 50; 66,66; 76; 86 phr”, dando um total de 30 amostras), para o compósito escolhido como melhor condutor elétrico.

Tabela 4.2: Resultados dos ensaios de caracterização elétrica (dois pontos).

| Ensaio de caracterização elétrica (dois pontos). |                 |                               |
|--|-----------------|-------------------------------|
| Amostras pela síntese                            | $\pm 0,5$ (phr) | Condutividade, $\sigma$ (S/m) |
| Tollens  | 0,5             | $3,57 \times 10^{-11}$        |
| Sulfato ferroso                                  | 0,7             | $2,64 \times 10^{-10}$        |
| Polianilina                                      | 0,5             | $3,49 \times 10^{-8}$         |
| Cobre  | 0,5             | $1,17 \times 10^{-9}$         |

| Amostras pela síntese | $\pm 60$ (phr) | Condutividade, $\sigma$ (S/m)  |
|-----------------------|----------------|--|
| Tollens               | 65             | $3,15 \times 10^{-10}$   |
| Sulfato ferroso       | 65             | $1,22 \times 10^{-7}$  |
| Cobre                 | 50             | <p><b>Média</b> = <math>1,12 \times 10^{-1}</math></p> <p><b>Desvio padrão</b> = <math>4,4 \times 10^{-2}</math></p> |

Com os resultados expressos na tabela 4.2, que foram anteriormente tratados estatisticamente, fica mais óbvia a diferença da condutividade elétrica entre os compósitos agregados da prata metálica obtida por todas as sínteses.

É importante lembrar que nos resultados apresentados na tabela 4.2, dos ensaios de caracterização elétrica (dois pontos *dc*), não foram expostos os resultados para as amostras do adesivo polimérico condutor de eletricidade, confeccionadas com a prata metálica oriunda da reação utilizando a PANI, para a concentração de  $\pm 60$  phr, pois o rendimento da síntese não foi o suficiente para que fosse possível a fabricação da quantidade necessária do metal condutor.

Foi realizada também a caracterização elétrica utilizando o anel de guarda, que apontou a condução elétrica volumétrica como maior que a condução superficial nas amostras do adesivo polimérico condutor de eletricidade (síntese com cobre). Foi considerado para o cálculo da condutividade superficial uma superfície em duas dimensões, ou seja, a distância entre o anel e o eletrodo central da amostra é tem a espessura desconsiderada, como é possível observar na figura 4.23.

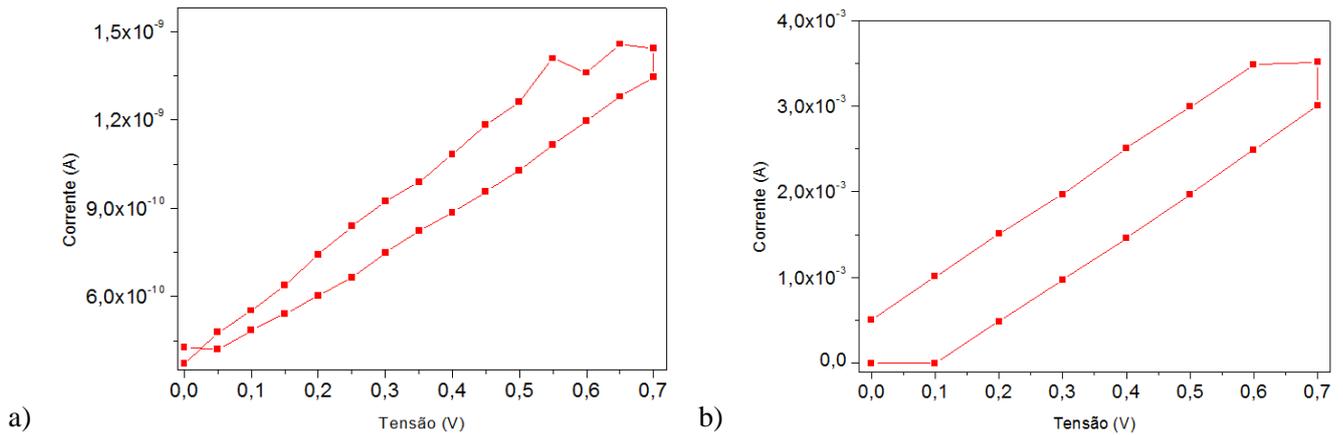


Figura 4.23: Curvas corrente (A) vs tensão (V), DGEBA/TETA/Ag (Cobre) na caracterização elétrica pelo método do anel de guarda; a) dispositivo medindo corrente superficial na amostra; b) dispositivo medindo corrente no volume da amostra.

Com este experimento podemos calcular a condutividade elétrica nos respectivos casos, e foram encontrados os seguintes resultados:

Tabela 4.3: Resultados da caracterização pelo método do anel de guarda.

| Caracterização pelo método do anel de guarda. |                                 |                                 |
|---|---------------------------------|---------------------------------|
|   | Condutividade volumétrica (S/m) | Condutividade Superficial (S/m) |
| <b>Média dos resultados</b>                   | $4,28 \times 10^{-2}$           | $2,00 \times 10^{-10}$          |
| <b>Desvio padrão</b>                          | $4,09 \times 10^{-2}$           | $2,95 \times 10^{-11}$          |

#### 4.4.2 Microscopia óptica (MO)

Nas micrografias óticas (figura 4.24), foi possível observar uma distribuição da prata metálica por toda a amostra do adesivo polimérico condutor de eletricidade, confeccionado com prata metálica sintetizada com o cobre metálico como agente redutor.

É fácil perceber a formação de aglomerados da carga condutora, (parte escura da micrografia), formando uma grande ramificação por toda a matriz (parte clara da micrografia).

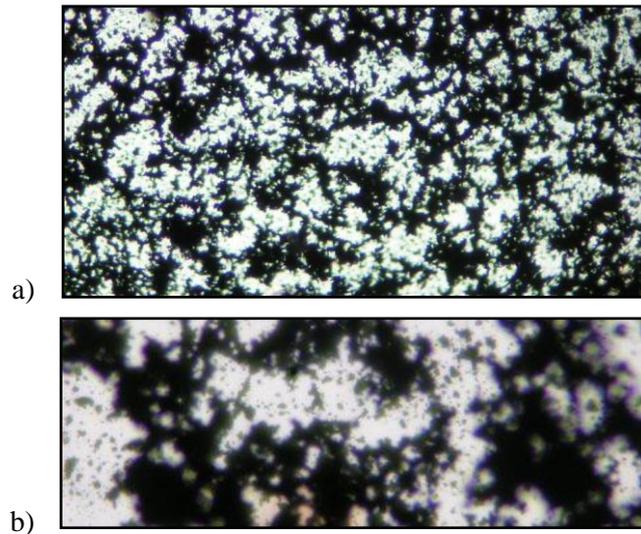


Figura 4.24: a) Micrografia óptica DGEBA/TETA/Ag (Cobre), 1000 x; b) Micrografia óptica DGEBA/TETA/Ag (Cobre), 1500 x, Luz transmitida.

Estas formações ramificadas são características da morfologia encontrada em materiais que apresentam o caráter de condução elétrica identificado como processo percolativo [Hunt, 2008].

#### 4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Esta técnica foi realizada utilizando apenas as amostras do compósito confeccionado com a prata sintetizado pelo método de redução com o cobre metálico como metal redutor, pois dentre as quatro sínteses do metal condutor (prata) foi a que apresentou melhores características.

As micrografias obtidas com a microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram de extrema importância para compreender como as partículas de prata metálica estão distribuídas na matriz polimérica (polímero epoxídico), e também definir, se no compósito escolhido teria formação de aglomerados ou partículas dispersas de prata metálica.

A seguir poderemos observar que as micrografias (SEM) que mostram claramente a formação, e a distribuição dos aglomerados de prata metálica na matriz polimérica:

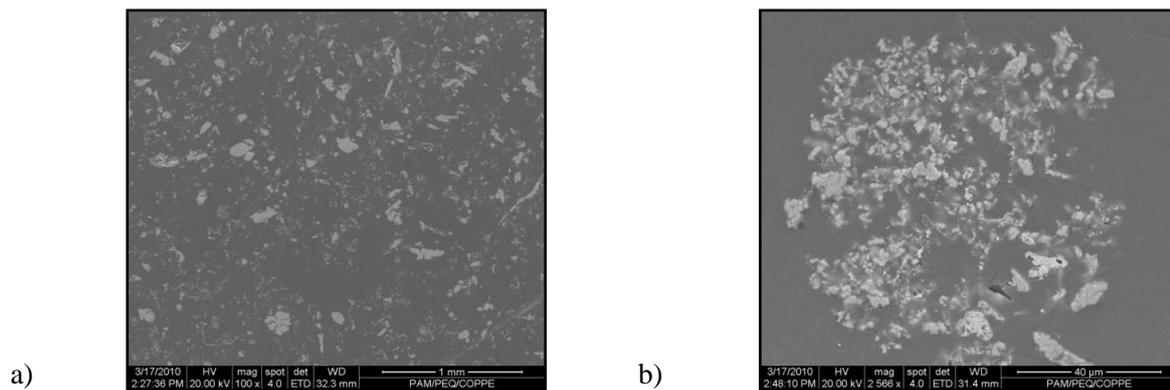


Figura 4.25: Micrografia DGEBA/TETA/Ag (cobre); a) micrografia 100 x; b) micrografia 2566 x.

É importante salientar que apesar da dificuldade de se fazer uma varredura completa da superfície da amostra do material, as micrografias (SEM) foram feitas tomando o cuidado de capturar imagens que resumissem as características de toda a topografia da amostra, onde as partes claras são as partículas e aglomerados de prata metálica e o seguimento escuro é a matriz polimérica.

A distribuição das partículas e dos aglomerados também se enquadra nos modelos visto na literatura, e indica uma topologia propícia à condução elétrica pelo processo de percolação elétrica [Ali, 1995].

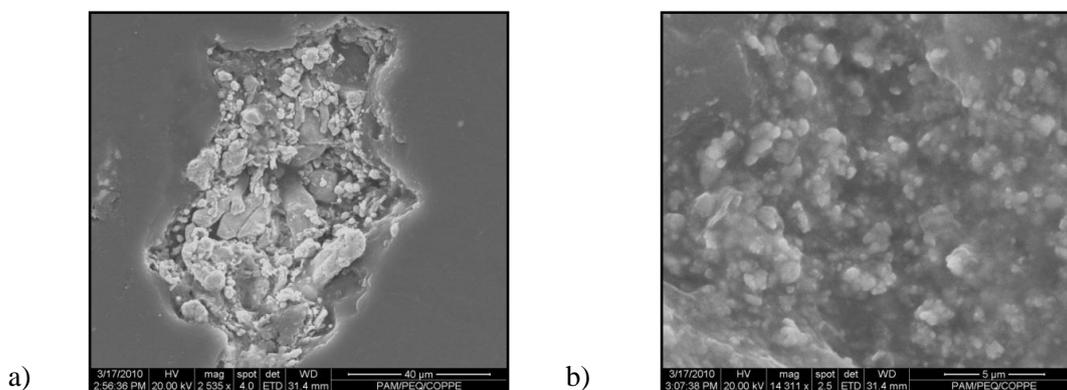


Figura 4.26: Micrografia DGEBA/TETA/Ag (cobre); a) micrografia 2535 x; b) micrografia 14311 x.

Na figura 4.26 “a” (2535 x) e “b” (14.311 x), pode ser observado a formação de cavidades vazias (ocos) onde fica a prata metálica. Isto revela que a adesão das partículas de prata, na matriz polimérica é baixa (não estão intimamente unidas), o que pode diminuir a condução elétrica dos materiais obtidos [Santos, 2001; Edemir, 2009]. Isto indica que

pode ser realizada, em trabalho futuro, a funcionalização das partículas de prata para a preparação de compósitos com melhor condução elétrica.

## 4.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

As apresentações dos resultados dos ensaios mecânicos são tão importantes quanto às demais, tendo em vista que para uma possível aplicação do produto final, todas as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material são consideradas relevantes.

### 4.5.1 Dureza superficial

O ensaio de microdureza (quando se utilizam cargas entre 1-1000 gramas) superficial foi o primeiro a demonstrar como o conjunto polímero-partículas metálicas se comportam quando há o uso de tensões externas sobre o mesmo. Na tabela 4.4, estão expressos os resultados dos ensaios:

Tabela 4.4: Ensaio de microdureza superficial em/TETA/Ag (Cobre).

| Resultados dos ensaios em Vickers (HV. 0,1 = 100g). |           |           |           |       |               |
|---|-----------|-----------|-----------|-------|---------------|
| Amostras  | 1º ensaio | 2º ensaio | 3º ensaio | Média | Desvio padrão |
| 01(33phr)   | 14,9      | 15,5      | 14,3      | 14,9  | 0,6           |
| 02(40phr)   | 15,2      | 15,4      | 14,4      | 15,0  | 0,5           |
| 03(50phr)   | 17,2      | 16,7      | 16,5      | 16,8  | 0,3           |
| 04(66phr)   | 16,1      | 17,5      | 17,9      | 17,2  | 0,9           |

Apesar dos resultados não demonstrarem grandes variações, é possível deduzir que apesar do acréscimo da carga condutora (Ag, metálica) não se percebe variações relevantes. Isso fica mais claro quando se compara o menor com o maior resultado obtido no ensaio (14,3 e 17,9 HV).

## 4.5.2 Ensaio de impacto tipo Charpy

O ensaio de impacto serviu principalmente para saber se o tratamento de pós-cura alteraria as propriedades físicas do sistema DGEBA/TETA, já que normalmente este tipo de tratamento proporciona um tempo maior para que a polimerização dos monômeros ocorra mais eficientemente.

Tabela 4.5: Resultados dos ensaios para as resinas com e sem o tratamento de pós-cura (2 horas a 130 °C):

| Resultados do ensaio de impacto DGEBA/TETA (Joule). |              |              |
|---|--------------|--------------|
| Corpos de prova                                     | Sem pós-cura | Com pós-cura |
| Amostra 01  | 0,34         | 0,39         |
| Amostra 02  | 0,39         | 0,52         |
| Amostra 03  | 0,32         | 0,9          |
| Amostra 04  | 0,41         | 0,24         |
| Amostra 05  | 0,1          | 0,55         |
| Amostra 06  | 0,1          | 0,75         |
| Amostra 07  | 0,1          | 0,61         |
| Amostra 08  | 0,4          | 0,51         |
| Amostra 09  | 0,1          | 0,6          |
| <b>Média</b>  | 0,25         | 0,56         |
| <b>Desvio padrão</b>                                | 0,14         | 0,19         |

Fazendo uma simples comparação entre os valores das amostras sem pós-cura e com pós-cura, é possível perceber que apesar da variação dos resultados não serem muito grandes, são o suficientes diferentes para que possamos perceber que há uma sensível alteração na resistência ao impacto quando o material (DGEBA/TETA) é tratado pelo processo de pós-cura.

## 4.5.3 Aderência ao cisalhamento

A tabela 4.6 a seguir reúne os resultados referentes aos ensaios mecânicos realizados com as juntas coladas a partir dos substratos tratados segundo as condições descritas nas seções anteriores.

Em relação ao adesivo (DGEBA/TETA), pode ser observado que a utilização de tratamento químico melhorou significativamente a resistência adesiva entre a superfície não tratada e a superfície com o tratamento com ataque químico. E também uma significativa melhora entre o tratamento químico, e a combinação de tratamento químico e mecânico.

Tabela 4.6: Resultados dos Ensaios Mecânicos de Cisalhamento

| Tratamento             | Resistência adesiva DGEBA/TETA (MPa) |
|------------------------|--------------------------------------|
| Original               | $6,47 \pm 0,8$                       |
| Químico                | $10,53 \pm 1,2$                      |
| Químico Mecânico (G80) | $20,25 \pm 1,0$                      |
| Químico Mecânico (G40) | $17,69 \pm 1,4$                      |
| Químico Mecânico (G25) | $19,96 \pm 1,5$                      |

O possível aumento da rugosidade da superfície do substrato pela utilização de diferentes tamanhos nas granalhas não melhorou a resistência adesiva. Isto pode ser explicado devido ao processo de coesão, que está relacionado à estrutura química do adesivo e que não permite o aumento da resistência adesiva.

#### **4.5.4 Ensaio de resistência a compressão uniaxial**

O ensaio de resistência à compressão apresentou resultados de suma importância para este trabalho com este experimento, podemos observar o comportamento mecânico (resistência à compressão) do sistema DGEBA/TETA e também obter o módulo elástico para a matriz polimérica do compósito.

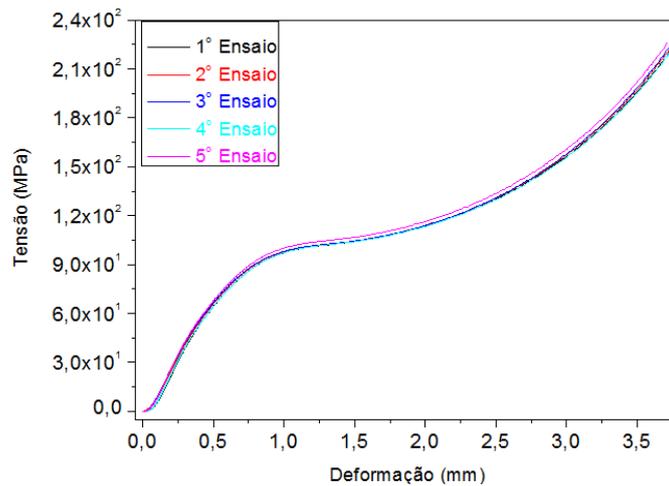


Figura 4.27: Curva tensão (MPa) vs deformação (mm) para 5 amostras de DGEBA/TETA no ensaio de resistência à compressão.

É possível perceber claramente a pouca variação nas curvas de tensão vs deformação do ensaio para as 5 amostras de DGEBA/TETA. A diferença mínima no resultado dos ensaios foi devido a uma boa otimização do sistema epoxídico conseguido com a caracterização térmica.

Fazendo uma aproximação da parte final das curvas, é mais evidente o quão próximo são os resultados de resistência à compressão. E fazendo uma média dos módulos elásticos, temos o valor de 2765,7 MPa com o desvio padrão de 171,2 MPa.

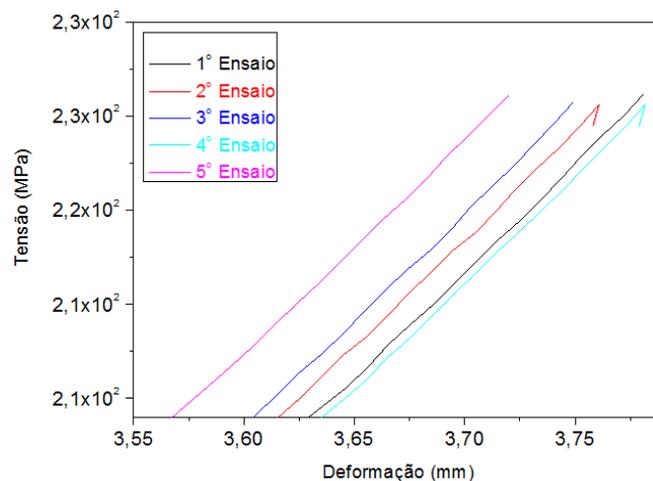


Figura 4.28: Final da curva tensão (MPa) vs deformação (mm), para 5 amostras de DGEBA/TETA, tensão de ruptura.

## 4.6 APLICAÇÃO DE ADESIVO DESENVOLVIDO EM UMA PLACA DE CIRCUITO IMPRESSO

A placa de circuito impresso montada utilizando o compósito polimérico condutor de eletricidade como material de solda apresentou resultados estéticos, mecânico e elétrico muito bom.

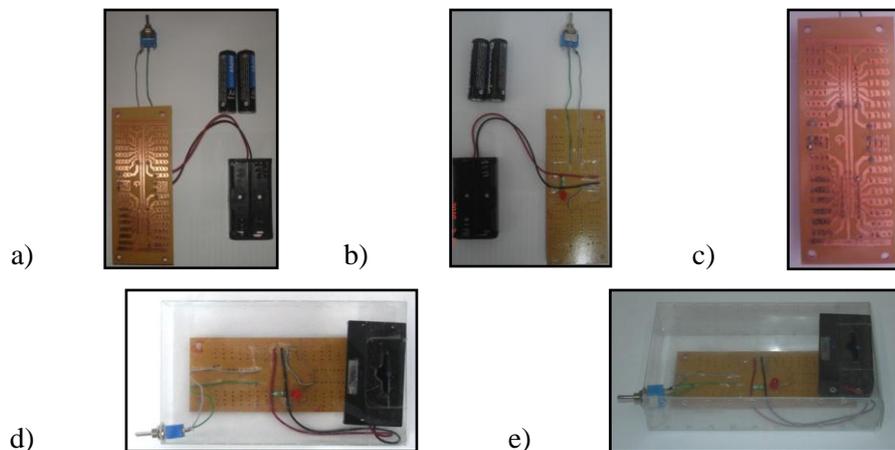


Figura 4.29: a) Imagem inferior da PCI; b) imagem superior da PCI; c) pontos de solda com compósito; d) e f) imagem superior do circuito montado.

Os componentes foram observados e apresentaram uma ótima aderência mecânica e um funcionamento elétrico aparentemente idêntico aos circuitos eletrônicos montados utilizando o método de solda convencional (chumbo-estanho).

O LED instalado no circuito montado ficou em funcionamento durante 48 horas sem qualquer tipo de distúrbio no seu funcionamento. Apesar do bom funcionamento do adesivo condutor, para uma aplicação no âmbito industrial se fazem necessários vários outros experimentos, mas como caráter demonstrativo o compósito desenvolvido neste trabalho funcionou adequadamente.

## **Capítulo 05**

### **CONCLUSÕES**

#### **5.1 CONCLUSÕES**

Após serem realizadas todas as etapas deste trabalho, é possível reunir todas as informações, resultados e discussões e apresentar conclusões resultantes da interpretação dos mesmos.

Obteve-se prata metálica pelos quatro métodos de sínteses realizadas, mas a síntese que demonstrou o melhor rendimento e maior pureza foi a que utilizou cobre metálico

como elemento redutor dos íons  $\text{Ag}^+$  para obter a prata metálica  $\text{Ag}^0$ . A caracterização elétrica da amostra de prata obtida por esta síntese reforçou ainda mais a qualidade deste método de redução.

Constatou-se também que as outras sínteses obtiveram prata metálica, mesmo sendo em uma menor quantidade e qualidade. No caso da síntese pelo método de Tollens, foi constatado, pela espectroscopia UV-Vis que se obteve prata metálica em dimensões nanométricas.

A calorimetria exploratória diferencial possibilitou a otimização do sistema epoxídico (DGEBA/TETA). Foram confeccionadas as amostras com diferentes concentração e síntese da prata metálica.

Os resultados experimentais obtidos através das caracterizações do adesivo polimérico condutor apontaram as amostras do compósito feitas com a prata metálica sintetizada pela reação de óxido-redução utilizando o cobre como agente redutor, como o material de propriedades elétricas mais significativas. Estas mesmas análises, apontaram que o processo de condução elétrica ocorre através de processo percolativo. As microscopias eletrônicas (SEM) reafirmam, a formação de aglomerados de prata metálica na matriz polimérica, confirmando que ocorre o processo percolativo através destes aglomerados, permitindo assim a condução elétrica.

Com os ensaios mecânicos foi possível caracterizar as propriedades de dureza superficial, resistência a impacto, resistência da adesão ao cisalhamento e também resistência a compressão da matriz termorrígida (modulo elástico de 2765,7 MPa). É admissível dizer que tais propriedades mecânicas foram obtidas em virtude da obtenção das razões estequiométricas através da caracterização térmica.

Um circuito simples (baterias, chave “on/off”, resistor e um “led”), montado utilizando o adesivo polimérico condutor de eletricidade como material de solda revelou que o mesmo funcionou de maneira correta, sem diferenças aparentes ao circuito montado com as soldas convencionais de chumbo-estanho. Apesar do circuito não garantir que o material desenvolvido neste trabalho pode ser utilizado comercialmente, demonstra uma previa eficiência do mesmo.

Portanto, pode-se afirmar que o compósito polimérico condutor de eletricidade, desenvolvido neste trabalho, foi caracterizado experimentalmente e apresentou boas

propriedades físicas e mecânicas, bem como foi evidenciada a possibilidade da utilização do mesmo em aplicações futuras.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Ali, M. H. Percolation concept and the electrical conductivity of carbon black – Polymer composites. Cairo, september 1995.

Atkins, Peter. Princípios de Química. São Paulo: Ed. Bookman, 2006. 3ª edição. Pag. 369-370.

Blass, Arno. Processamento de Polímeros. Florianópolis: Ed. UFSC, 1985. 1ª edição. Pag. 53.

Bohnenberger, Deisy. Estudo *in vitro* da microdureza superficial de dentes de estoque em diferentes tempos de imersão. <http://www.sbpcnet.org.br/livro>. Acesso 27 de outubro 2009.

Bulent, Ulug. The influence of conductor particle size distribution on the blending curve of epoxy-based thick film resistors. Edinburgh, march 1982.

Callister. Ciência e Engenharia de Materiais. New York: Ed. LTC, 2008. 7ª ed. Pag. 103-120; 155-187.

Canevaloro, Sebastião. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Ed. Artliber, 2004. 1ª edição. Pag. 165-175, 129-140, 299-370.

Canevarolo, Sebastião. Ciências dos Polímeros. São Paulo: Ed. Artliber, 2002. 1ª ed.

Carmona, f. Electrical properties of carbon black – epoxy resin heterogeneous materials near the percolation threshold. Pessac, october 1998.

Edemir, Luiz. Study of response thermally stimulated of LDPE/CB composite by of the technique of thermally stimulated depolarization current (TSDC). São Carlos, maio 2009.

El-Tantawy, F. In situ network structure, electrical and thermal properties of conductive epoxy resin–carbon black composites for electrical heater applications. Naiigata, october 2001.

Fioramonti, Calixto, Carolina. Development of Graphite-Polymer Composites as Electrode Materials. São Paulo, may 2007.

Giroto, Emerson M. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. São Carlos, July 2002.

González, Filiberto. Caracterização do éter diglicídico do bisfenol A/ poliaminas alifáticas. Rio de Janeiro, novembro 2005.

Gratzer Walter. A macromolecular history, <http://www.nature.com/nature/journal>. Acesso 02 de junho 2009.

Guenther, Bluma Soares. Química orgânica. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1988. 1ª edição. Pag. 282.

Huang, W.S., MacDiarmid, A.G. Polyaniline with surfactant counterions: Conducting polymer materials which are processible in the conducting form. Santa Barbara, April 2003.

Hunt, Allen e Ewing, Robert. Percolation Theory for flow in Porous Media. New York: Ed. Springer, 2008. 2ªed. Pag. 01-27.

Jia, J. M. Electrically conductive epoxy resin composites containing polyaniline with different morphologies. Xi'an, september 2006.

Jizhao, Liang. Aggregate structure and percolation behavior in polymer/carbon black conductive composites. Guangzhou, october 2007.

Lee, H. & Neville, K. Handbook of Epoxy Resins. Ed. Mc Graw-Hill: New York, 1967, cap.7, págs.1-10; cap.4, p.19; cap.7, pag.9 e 2.

Lima, A. Compósitos naturais e sintéticos. <http://www.ufrgs.com/>. Acesso 12 de julho 2009.

Maia, Daltamir. Sínteses de polímeros condutores em matrizes solidas hospedeiras. São Paulo, junho 1999.

Mamunya, Ye. P. Electrycal and thermal conductivity of filled with metal powders. Athens, february 2002.

Mamunya, Ye. P. Influence of pressure on the electrical conductivity of metal powders used as fillers in polymer composites. Athens, November 2003.

Mano, Eloisa e Mendes, Luís. Introdução a Polímeros. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1999. 2ª ed.

Mano, Eloisa. Polímeros como materiais de engenharia. Rio de Janeiro: Ed. Edgard Blucher, 1991. 1ª ed. Pag. 15-85.

Mariatti, M. Effect of silane-based coupling agent on the properties of silver nanoparticles filled epoxy composites. Penang, december 2006.

Monteiro, Elisabeth. Caracterização de Polímeros. Rio de Janeiro: Ed. E-Papers, 2001. 1ª edição. Pag. 217-284.

Moysés, H. Curso de física, Eletromagnetismo. São Paulo: Ed. Edgard Blucher LTDA: 1997. Pag. 99-110.

Norma - ASTM 695-02. Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics, is a straight-sided cylinder or prism.

Norma - ASTM D 1002-72. Standard Method of Test for Strength Properties of Adhesives in Shear by Tension Loading (metal-to-metal).

Norma - ASTM D 2651-01. Standard Guide for Preparation of Metal Surfaces for Adhesive bonding.

Novák, Igor. Analysis of correlation between percolation concentration and elongation at break in filled electroconductive epoxy-based adhesives. Guangzhou, august 2007.

PÉREZ, R. J. Commercial Epoxy Resin Curing Agents, Epoxy Resin Technology. New York: Ed. Interscience Publishers, 1968. 1ª edição. Pag. 115.

Pérez, R.J. Commercial Epoxy Resin Curing Agents, Epoxy Resin Technology. New York, july 1968.

Possart, Wulff. Adhesion, Current Reserch and Applications. Weinheim: Ed. Wiley-VCH, 2005. 1ª edição. Pag. 20-60.

Rabello, Marcelo. Aditivação de polímeros. São Paulo: Ed. Artliber, 2000. 1ª ed.

Rabindra, N. Das. Nano and micro conducting adhesives for z-axis interconnections: new direction for high-speed, high-density, organic microelectronics packaging. New York, january 2008.

Rozenberg, B.A. Thermodynamics and Mechanism of Reactions of Epoxy oligomers with Amines, Epoxy Resins and Composites II. Berlin, june 1986.

Santos, Claudia. Redução da prata através da glucose (Espelho de prata). <http://farm3.static.flickr.com>. Acesso 01 outubro de 2009.

Santos, Marinalva. Compósito de borracha natural com composto condutivo a base de negro fumo e polímero condutor. Pinole, may 2001.

Surekha Devi. Synthesis of Au, Ag and Au–Ag alloy nanoparticles in aqueous polymer solution. Gujarat, january 2007.

Vilcaková, J. Electrical conductivity of carbon fibres/polyester resin composites in the percolation threshold region. Prague, may 2002.

Wolfgang, Bauhofer. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. Hamburg, june 2009.

Wong, C. P. Adesivos condutores poderão substituir solda à base de chumbo, Inovação tecnológica. <http://www.inovacaotecnologica.com.br/>. Acesso 15 de novembro 2009.

Zhang, Yinxi. Electrical properties and conductive mechanisms of immiscible polypropylene/Novolac blends filled with carbon black. Shanghai, november 2007.

Zhao, Chun. Synthesis and characterization of Ag/polyaniline core–shell nanocomposites based on silver nanoparticles colloid. Changchun, October 2006.

Zoppi, Aparecida. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores. Campinas, julho 1993.