



# Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Avaliação das propriedades de oxirredução e reforço mecânico de materiais híbridos baseados em nanotubos de carbono”.**

**Nadia Guerra Macedo**

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

**RIBEIRÃO PRETO - SP**

**2015**

**NADIA GUERRA MACEDO**

**Avaliação das propriedades de oxirredução e reforço mecânico de materiais híbridos baseados em nanotubos de carbono sobre suporte microestruturados.**

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP para obtenção do título de Doutor(a) em Ciências ( versão corrigida)

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. José Maurício Rosolen

**Ribeirão Preto  
2015**



Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo da Publicação  
Preparada pela Biblioteca do Serviço de Biblioteca e Documentação  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP

## FICHA CATALOGRÁFICA

Macedo, Nadia Guerra

Avaliação das propriedades de oxirredução e reforço mecânico de materiais híbridos baseados em nanotubos de carbono. Ribeirão Preto, 2015.

145 p.

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientador: Rosolen, José Maurício.

1. Compósitos micro-nanoestruturados.
2. Nanotubos de carbono.
3. Agente redutor.
4. PVC.
5. Reforço mecânico.

Nome: Macedo, Nadia Guerra

Título: Avaliação das propriedades de oxirredução e reforço mecânico de materiais híbridos baseados em nanotubos de carbono sobre suportes microestruturados.

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor (a) em Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

*Dedico este trabalho:*

*à minha família.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Maurício Rosolen pela oportunidade de trabalho e pela orientação.

Aos professores Dr. Grégoire Jean-François Demets e Dra. Delia Rita Tapia Blácido que fizeram parte da banca de qualificação deste trabalho, pelas correções e valiosas sugestões.

À professora Dra. Delia Rita Tapia Blácido pela concessão do uso de equipamentos de seu laboratório e também pela generosidade e disposição em ajudar.

Ao Dr. Rodrigo Silva pela realização das análises de microscopia e pelas valiosas discussões.

Ao Dr. Lourivaldo dos Santos pela realização das análises térmicas e difração de raios-X, além de sua pronta disponibilidade em ajudar.

À Dra. Milena Martelli pela realização de análises complementares.

À Dra. Elaine Matsubara pelas informações e auxílio no laboratório.

Aos ex-colegas de laboratório Me. Giuliana Takahashi, Juliana de Lima, Vinícius Banhos, Bruno Rodrigues, Dr. Leandro Nascimento, Dr. Gino Venegas, e a todas as pessoas que passaram pelo laboratório nesses anos de pós-graduação, pela amizade e convivência.

Aos colegas e ex-colegas do Departamento de Química: Me. Janaína Gonçalves, Dr. Leandro Ribeiro, Dra. Silvânia Lima, Dr. Flávio Nakadi, e todos os demais que sempre estiveram à disposição para ajudar, seja com discussões, realização de análises, e demais colaborações, além da franca amizade.

À Lâmia, ao André e aos demais funcionários da secretaria, sempre prestativos e dispostos a esclarecer dúvidas.

A todos os funcionários do Departamento de Química, Dias, Rose, Rosângela e demais pessoas pelo convívio diário.

Aos meus amigos de longa data e também aos recém-conhecidos, mas que já fazem parte da minha trajetória.

Aos ex-colegas de trabalho.

À minha querida mãe.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPQ, FAPESP (processo nº 2010/07681-5) pela bolsa concedida e suporte aos projetos do laboratório.

*“A persistência é o caminho do êxito.”* - Charles Chaplin

## RESUMO

MACEDO, N. G. **Avaliação das propriedades de oxirredução e reforço mecânico de materiais híbridos baseados em nanotubos de carbono sobre suportes microestruturados.** 2015.145f Tese (Doutorado) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2015.

Nanotubos de carbono (NTC) apresentam superlativas propriedades físico-químicas. Por essa razão, têm sido tema de diversas pesquisas, teóricas e experimentais, para sua aplicação em compósitos que transmitam a outros materiais de interesse, as suas propriedades intrínsecas superiores. Materiais híbridos apresentam propriedades que são diferentes das de seus componentes individuais, sendo resultado da natureza de seus constituintes, suas quantidades e interações. O presente trabalho teve como objetivo a investigação das propriedades híbridas que podem surgir quando nanotubos de carbono são crescidos verticalmente sobre diferentes tipos de substratos micrométricos. Particularmente, foram investigados o comportamento dos compósitos micro-nanoestruturados desenvolvidos frente à redução de metais e ao reforço mecânico de um polímero termoplástico (PVC). Para isso, dois tipos de NTC foram crescidos sobre substratos de carvão ativado, grafita e dióxido de titânio, pelo método da deposição química em fase de vapor (CVD). Estes substratos possuem propriedades que os fazem ser tradicionalmente usados como agentes de redução, adsorventes e/ou cargas para reforço mecânico. As principais técnicas de investigação utilizadas foram a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDX), acoplada ao MEV, a difração de raios-X e também, no caso dos compósitos de PVC, ensaios de tração mecânica em um texturômetro e análises termogravimétricas (TGA). Os resultados demonstram que existem combinações entre o tipo de NTC e o suporte micrométrico, que podem resultar em propriedades que não são observadas nos constituintes dos compósitos individualmente. Portanto, o crescimento de nanoestruturas sobre os substratos pode gerar propriedades híbridas como: a redução e a adsorção nos NTC, de certos íons metálicos de Ag e Cu, sem o uso de agente redutor ou aplicação de potencial externo. E também, pode dar origem a aditivos de reforço mecânico para PVC que podem levar a consideráveis aumentos no módulo de elasticidade e limite de resistência à tração, em relação ao PVC isoladamente (aumentos de até 5.033,3 % e 3.564%, respectivamente).

**Palavras-chave:** Compósitos micro-nanoestruturados. Nanotubos de carbono. Agente redutor. PVC. Reforço mecânico.

## ABSTRACT

MACEDO, N. G. **Redox and mechanical reinforcement properties of carbon nanotubes composites grown on the surface of microstructured materials** 2015.145f Thesis (Doctorate) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2015.

Carbon nanotubes (CNT) have been the subject of several theoretical and experimental studies, especially in the field of composites, due to their superlative intrinsic physicochemical properties. Hybrid materials have properties that are different from those of their individual components, which results from the nature of their constituents, their quantities and interactions. This work aimed at investigating the hybrid properties that can arise when carbon nanostructures are vertically grown on different types of micrometric substrates. Particularly, the behavior of the micro-nanostructured composites in the chemical reduction of metal ions and in the mechanical reinforcement of a thermoplastic polymer (PVC) was investigated. In order to conduct this study, two types of CNT were grown on the surfaces of charcoal, graphite and titanium dioxide through the chemical vapor deposition (CVD) method. These substrates are traditionally used as reducing agents, adsorbents and reinforcing fillers. The main characterization techniques were: scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectrometry (EDX), X-ray diffraction (XRD) and, in the case of the PVC composites, tensile tests and also thermogravimetric analysis. The results demonstrate that there are combinations between specific types of CNT and microstructured supports that can lead to properties not observed in the isolated constituents of the composite. Therefore, the growth of nanostructures on substrates can generate hybrid properties, such as the reduction of Ag and Cu ions and their direct adsorption on CNT without the need of a reducing agent or application of an external potential. Additionally, some of these composites can form mechanical fillers for PVC, which can lead to substantial increases in the elasticity modulus and tensile strength, (5.033,3% and 3.564%, respectively), when compared to the isolated PVC.

**Key-words:** Micro-nanostructured composites. Carbon nanotubes. Reducing agent. PVC. Mechanical reinforcement.

## SUMÁRIO

<b>PREFÁCIO</b> .....	Erro! Indicador não definido.12
<b>CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>13</b>
1 Revisão Bibliográfica.....	13
1.1. Materiais compósitos e materiais híbridos.....	13
1.2. Compósitos estruturais.....	17
1.3. Nanocompósitos.....	17
1.4. Tipos de reforços nanométricos .....	18
1.5. Nanomateriais baseados em carbono.....	18
1.6. Nanotubos de carbono .....	19
1.7. Métodos de síntese ou crescimento de NTC.....	22
1.8. Grafenos.....	23
1.9. Métodos de síntese dos grafenos .....	24
1.10. Propriedades dos NTC e grafenos e de seus compósitos.....	25
1.11. Nanopartículas metálicas .....	27
<b>CAPÍTULO II – MATERIAIS MICRO-NANOESTRUTURADOS COMO AGENTES DE ADSORÇÃO E REDUÇÃO DE ÍONS METÁLICOS</b> .....	<b>28</b>
1. Introdução temática.....	28
1.2. Interações entre NTC e metais.....	31
2. Objetivos .....	33
3. Parte experimental .....	33
3.1. Síntese dos materiais compósitos.....	33
3.1.1 Crescimento de NTC nas superfícies dos materiais micrométricos .....	33
3.1.2. Incorporação de metais.....	34
3.2. Técnicas de análise e caracterização.....	36
3.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	36
3.2.2. Espectrometria por dispersão de energia de raios-X (EDX).....	37
3.2.3. Difractometria de raios-X.....	37
4. Resultados .....	37
4.1. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos substratos com e sem NTC.....	37
4.1.1. Carvão ativado granulado (BC) .....	38



4.1.2. Carvão ativado pulverizado (CA).....	41
4.1.3. Grafita micronizada .....	43
4.1.4. Dióxido de titânio.....	45
4.2. Análise morfológica por MEV dos compósitos após os experimentos de deposição .....	47
4.2.1. Deposição de prata em BC .....	47
4.2.1.2. Deposição de prata em BC/NTC-1 .....	48
4.2.1.3. Deposição de prata em BC/NTC-2.....	50
4.2.2. Deposição de prata em CA .....	51
4.2.2.1. Deposição de prata em CA/NTC-1 .....	53
4.2.2.2.1. Efeito da variação do tempo de reação na deposição e formato dos grãos .....	55
4.2.2.2. Deposição de prata em CA/NTC-2.....	58
4.2.3. Deposição de prata em Grafita.....	61
4.2.3.1. Deposição de prata em G/NTC-1 .....	61
4.2.5.4. Deposição de prata em TiO <sub>2</sub> .....	64
4.3. Análise morfológica dos substratos após os experimentos de deposição de cobre .....	66
4.3.1. Deposição de cobre em BC/NTC .....	67
4.3.2. Deposição de cobre em CA.....	72
4.3.3. Deposição de cobre em grafita.....	72
4.3.4. Deposição de cobre em TiO <sub>2</sub> /NTC .....	72
4.4. Deposição de alumínio .....	74
5. Discussão dos resultados.....	75
5.1. Discussão sobre os resultados para a deposição de prata .....	75
5.2. Discussão dos resultados para a deposição de cobre .....	80
5.3. Discussão dos resultados para a deposição de alumínio.....	85
5.4. Considerações finais .....	85

**CAPÍTULO III – MATERIAIS MICRO-NANOESTRUTURADOS BASEADOS EM NTC COMO REFORÇO MECÂNICO DE PVC .....**

1. Introdução temática.....	90
2. Objetivos .....	94
3. Parte experimental .....	94
3.1. Síntese dos materiais .....	94
3.1.1. Crescimento dos nanotubos de carbono sobre os materiais micrométricos.....	94

3.1.2. Preparação dos compósitos poliméricos .....	95
3.2. Técnicas de análise e caracterização.....	95
3.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	95
3.2.2. Espectroscopia de raios-X.....	96
3.2.3. Ensaio mecânico de tração.....	96
3.2.4. Caracterização térmica por termogravimetria – Análise termogravimétrica (TGA). .....	97
4. Resultados e discussão.....	98
4.1. Análise dos substratos recobertos por NTC .....	98
4.2. Filmes compósitos.....	99
4.2.1. Filmes compósitos após o rompimento pelo ensaio de tração .....	103
4.3. Caracterização estrutural por difração de raios – X .....	105
4.3.1. Caracterização dos materiais micrométricos cristalinos utilizados. ....	105
4.3.2. Caracterização estrutural dos filmes compósitos de PVC.....	107
4.4. Ensaio de tração mecânica .....	107
4.5. Análises térmicas: Análise termogravimétrica (TGA).....	114
5. Conclusões.....	117
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>118</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>129</b>

## 1. PREFÁCIO

Nanotubos de carbono, grafenos e nanomateriais em geral possuem propriedades intrínsecas muito superiores às propriedades de materiais tradicionais como os metais, os polímeros e as cerâmicas. Entretanto, seu uso como materiais isolados em completa substituição a esses materiais tradicionais ainda é inviável.

Por outro lado, os nanomateriais podem ser combinados a uma miríade de outros materiais em escala nanométrica ou micrométrica, que podem dar origem a híbridos com propriedades completamente novas, não necessariamente encontradas em seus constituintes originais.

Essas propriedades híbridas podem resultar não apenas da simples soma de propriedades preexistentes, mas também, de interações eletrônicas entre os constituintes ou até de uma possível formação de novas ligações.

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo do comportamento de materiais híbridos baseados em materiais micrométricos bem conhecidos (de baixo custo e com diversas aplicações tecnológicas) com nanotubos de carbono crescidos diretamente em suas superfícies e das propriedades que podem resultar dessas combinações.

A presente tese foi organizada em três capítulos, sendo o primeiro uma parte introdutória contendo uma revisão bibliográfica de temas comuns aos outros capítulos. O segundo capítulo refere-se à avaliação de propriedades de oxirredução dos materiais micro-nanoestruturados desenvolvidos, com uma breve introdução temática e o terceiro capítulo é sobre a aplicação desses híbridos como reforços mecânicos de matriz polimérica.

---

## CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1. Revisão Bibliográfica

Esta seção aborda resumidamente os dados mais relevantes encontrados na literatura científica atual sobre os principais temas de base comum aos demais capítulos.

#### 1.1. Materiais compósitos e materiais híbridos

Além dos materiais tradicionais de engenharia, classificados por suas características químicas e físicas próprias, tais como os metais, os polímeros e as cerâmicas, uma outra classe de materiais muito estudada na atualidade é a classe dos compósitos. Diversos são os setores industriais e tecnológicos que demandam a fabricação de compósitos. Como exemplo podemos citar o aeroespacial, o petroquímico, a bioengenharia, o automobilístico, a construção civil, o de artigos esportivos, entre outros.

Compósitos são, grosso modo, materiais multifásicos formados pela combinação de dois ou mais materiais distintos e que exibem propriedades diferentes das propriedades de seus constituintes individuais. Algumas vezes os compósitos são também chamados de híbridos. Para melhor entender essas denominações, necessitamos definir o conceito de “híbrido”.

O termo greco-latino “híbrido” tem sido usado em diferentes áreas, significando algo de origem ou composição mista. Na área de materiais, diversas são as definições encontradas para o termo. Enumeramos, a seguir, as principais definições encontradas na literatura:

- Tipo de compósito estrutural em que a matriz é multifásica ou quando o reforço utilizado é composto por mais de um material.<sup>1</sup>

- Segundo Kromm apud Patel <sup>2</sup> é uma “combinação de dois ou mais materiais em geometria e escala pré-determinadas, servindo otimamente a um propósito específico.”

- Enquanto os compósitos são apenas estruturas formadas por diferentes tipos de materiais, os híbridos são combinações intencionais de diferentes

materiais.<sup>3</sup> Essa definição sugere que compósitos seriam estruturas naturais, enquanto que os híbridos seriam materiais criados pelo homem.

- De acordo com Yamada apud Nanko<sup>3</sup> os híbridos seriam misturas de dois ou mais materiais, com novas propriedades criadas pela formação de orbitais eletrônicos entre cada material.

- De maneira análoga, Makishima apud Mosa<sup>4</sup> propôs que híbridos seriam misturas de dois ou mais materiais, com a formação de novas ligações químicas.

Há ainda, diferenciações com base na escala de interações, sendo os compósitos uma mistura de materiais consistindo de uma matriz e de uma dispersão em nível micrométrico, enquanto que os híbridos seriam misturas de diferentes materiais em nível submicrométrico, podendo chegar em nível atômico ou molecular, no caso dos nano-híbridos.<sup>5</sup>

Diante de todas essas definições, pode-se perceber que não há uma clara diferenciação entre materiais compósitos e híbridos. Porém, algumas conclusões emergem e é possível sintetizá-las. Pode-se resumir a definição de um material híbrido, como sendo uma combinação intencional de dois ou mais constituintes em nível nanométrico ou molecular, onde ocorrem interações orbitais, levando a novas propriedades, não necessariamente encontradas em seus componentes de forma individual.

Os híbridos devem, obrigatoriamente, apresentar funções e propriedades superiores quando comparadas aos compósitos tradicionais. Em outras palavras, híbridos são materiais compósitos com óbvias interações químicas entre seus componentes. Desta forma, pode-se dizer que todo híbrido é um compósito, uma vez que é constituído por dois ou mais materiais diferentes. Porém, nem todo compósito é um híbrido, já que este pressupõe interações fortes em escala submicrométrica e propriedades superiores. Os híbridos estão no topo da pirâmide hierárquica dos materiais estruturais, graças às suas propriedades superiores.

Materiais híbridos também podem ser naturalmente encontrados, aliás, grandes inspirações para a ciência de materiais vêm da própria natureza, já que tais materiais combinam arquitetura molecular e sinergia perfeita entre seus componentes. Alguns desses materiais possuem extraordinárias força, rigidez e dureza, ao mesmo tempo podendo ser compactos e leves. Exemplos de tais estruturas são os ossos e tendões de mamíferos, o nacre de conchas e as teias

das aranhas, todos com alguma função de sustentação, de proteção ou outros mecanismos de sobrevivência.<sup>6</sup> A biônica é um ramo da ciência de materiais que se baseia no desenvolvimento de materiais de engenharia a partir de materiais naturais.

Após definir o que são materiais híbridos é necessário classificá-los. Podemos dividi-los em três principais categorias, a saber:<sup>3</sup>

A primeira categoria e também a mais simples, é a dos materiais estruturalmente hibridizados. Nesta categoria estão os compósitos híbridos, ou seja, materiais reforçados com dois ou mais tipos de outros materiais que se encontram hibridizados em escala macroscópica. As propriedades dos chamados compósitos híbridos ou materiais estruturalmente hibridizados são, geralmente, uma combinação das propriedades individuais de cada componente. Estes poderiam, como explicado anteriormente, ser simplesmente chamados de compósitos ou compósitos estruturais.

A tendência atual na área de compósitos é a fabricação de híbridos em que as interações entre os constituintes ocorra em nível molecular ou nanométrico. Os nanocompósitos são uma classe especial de materiais estruturalmente hibridizados, onde a hibridização ocorre em escala nanométrica. Entretanto, alguns nanocompósitos possuem propriedades tão superiores que se enquadram em uma categoria diferente, a dos compósitos hibridizados por ligações químicas.

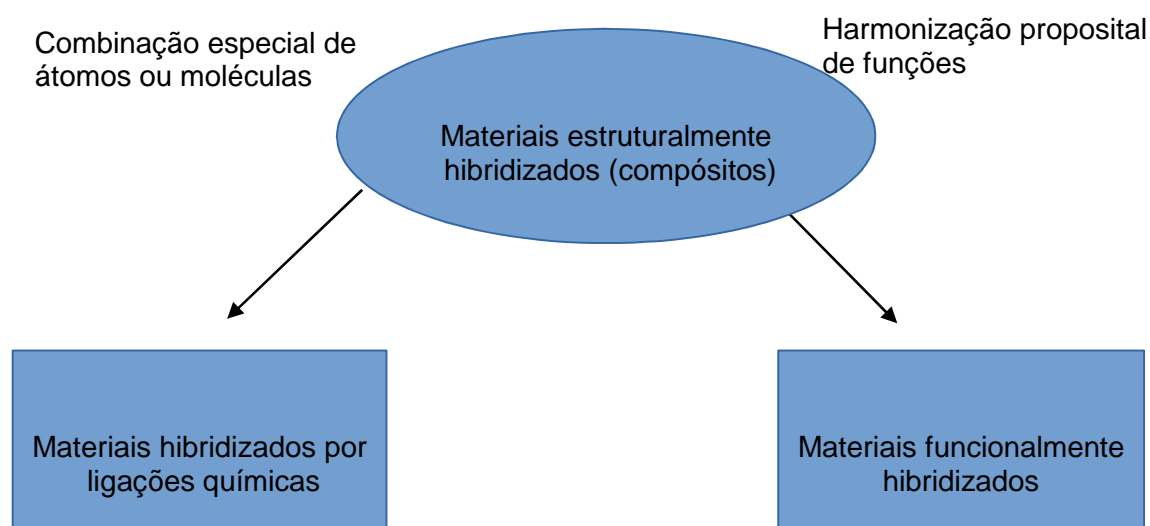
Os materiais hibridizados por ligações químicas, diferem dos compósitos tradicionais por não serem uma mera dispersão de “*clusters*”, ou seja, de aglomerados de outros materiais, mas pela formação de ligações químicas entre seus componentes. Exemplos desse tipo, são alguns tipos de híbridos orgânico-inorgânico, ou seja, geralmente um polímero com aditivo de uma cerâmica ou metal, onde ocorrem novos tipos de ligações entre seus componentes, resultando em propriedades bastante superiores às dos compósitos tradicionais. Essa formação de novas ligações é análoga à formação de orbitais híbridos que ocorre pela combinação de certos átomos e moléculas. O conceito de materiais híbridos é baseado nas interações entre diferentes moléculas, de maneira similar ao que acontece nos orbitais híbridos e suas conversões.

A última categoria é a dos materiais funcionalmente hibridizados. Nela não ocorre a formação de novas ligações, mas uma combinação das funções dos

componentes, levando a um compósito de funções superiores, como é o caso dos chamados materiais inteligentes.<sup>7,8</sup> Esses híbridos possuem funções artificialmente criadas a partir das propriedades intrínsecas de seus componentes.

Entre as diferentes categorias citadas, há diferenças sutis e um híbrido pode enquadrar-se em uma ou mais categorias. Por exemplo, no caso dos materiais hibridizados por ligações químicas, um estado eletrônico único é formado pela combinação de materiais e eles possuem, portanto, o potencial de terem funções únicas. Em contrapartida, a combinação proposital de materiais também cria novas funções, os materiais funcionalmente hibridizados, que podem ou não conter novas ligações químicas.

Resumidamente, as três categorias de híbridos de acordo com as definições existentes são os materiais estruturalmente hibridizados (compósitos), os materiais hibridizados por ligações químicas e os materiais funcionalmente hibridizados (materiais funcionais). A figura abaixo mostra uma relação entre as categorias descritas. Devido às sutis diferenças e à interposição de categorias, muitos híbridos não podem ser classificados em uma categoria específica.



**Figura 1:** Relação entre as diferentes categorias de materiais híbridos.

## 1.2. Compósitos estruturais

A área dos compósitos estruturais, ou materiais estruturalmente hibridizados, é a mais abrangente. Compreende os polímeros reforçados com fibras ou partículas, os materiais híbridos do tipo metal/compósito e diversos outros.

Os dois principais constituintes de um compósito, em nível macroscópico, formam as fases matriz (material em maior quantidade) e reforço (material em menor quantidade), usado para modificar algumas características da matriz. A matriz, também chamada de fase aglutinante, permite que os reforços (fase dispersa) transfiram esforços entre si e trabalhem de forma integrada, podendo levar a efeitos sinérgicos. As propriedades dos compósitos variam em função das propriedades dos constituintes individuais, de suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, isto é, da forma, tamanho, distribuição e orientação das partículas de reforço.

As matrizes mais comuns são as do tipo poliméricas, mas também podem ser cerâmicas ou metálicas. Os reforços (ou cargas) mais comuns encontram-se na forma de partículas ou de fibras, contínuas ou picadas. Dentre eles, as fibras, quando aglutinadas por uma matriz, são um meio mais efetivo de reforço, pois apresentam menor número de defeitos em sua forma mássica.<sup>9</sup>

## 1.3. Nanocompósitos

Com a ascensão da nanociência e da nanotecnologia nas últimas décadas, grande destaque têm tido os compósitos com pelo menos uma fase em escala nanométrica.

As principais vantagens associadas ao uso de cargas nanométricas, em lugar das tradicionais cargas micrométricas resultam da maior área interfacial de contato, que pode proporcionar uma maior interação com a matriz. Essa maior interação pode resultar em melhores propriedades finais do compósito, uma vez que essas melhorias dependem da homogeneidade do material. Porém, procedimentos mais complexos de preparação podem ser necessários para obter a orientação desejada da carga e sua melhor dispersão.<sup>10</sup>



As cargas, para serem consideradas nanométricas, devem possuir pelo menos uma das três dimensões na nanoescala. Podem ser desde nanopartículas esféricas, que possuem as três dimensões na referida escala, até as que apresentam apenas uma dimensão da ordem de nanômetros, como por exemplo os materiais esfoliados e intercalados (argilas, silicatos lamelares, grafita, etc).<sup>11</sup> As cargas nanométricas possuem propriedades diferentes de seus análogos microcristalinos, sendo, em geral, bastante superiores a estes.

#### **1.4. Tipos de reforços nanométricos**

Reforços nanométricos, assim como as matrizes a serem reforçadas, podem ser substâncias orgânicas ou inorgânicas. Os compósitos resultantes podem ter constituintes de apenas uma dessas classes, ou, uma mistura das duas. Aditivos de natureza inorgânica possuem propriedades geralmente superiores, e por isso são mais comuns. Tais propriedades podem ser uma alta resistência mecânica, maior estabilidade térmica, ou propriedades ópticas, elétricas e magnéticas superiores.<sup>12</sup> Dentre os principais tipos de reforços em escala nanométrica existentes destacam-se os do tipo particulado. Exemplos são alguns minerais inorgânicos como a mica, carbonatos, aluminossilicatos e óxidos metálicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc)<sup>13</sup> e também algumas nanoargilas como a montmorilonita<sup>14</sup>.

Embora esses aditivos sejam bastante estudados e utilizados, suas condutividades térmicas e elétricas são muito baixas, limitando seu uso. Porém, existem alguns materiais alongados, com dimensões nanométricas, que seriam os análogos das fibras de reforço micrométricas. Desses, os principais representantes são os nanotubos de carbono.

#### **1.5. Nanomateriais baseados em carbono**

Devido à enorme versatilidade do carbono e por todas as suas formas alotrópicas conhecidas, grande destaque é dado aos reforços baseados em carbono. Dentre todos os alótropos de carbono conhecidos na atualidade, são de grande interesse para a indústria de compósitos o “*carbon black*” (ou negro de carbono, uma forma de carbono de estrutura quase grafítica), a grafita, em

sua forma bruta ou expandida, e principalmente, as formas alotrópicas mais “recentes” do carbono, ou seja, os nanotubos de carbono e o grafeno. Essas duas últimas estruturas reúnem o maior número de propriedades físico-químicas de interesse para materiais superiores.

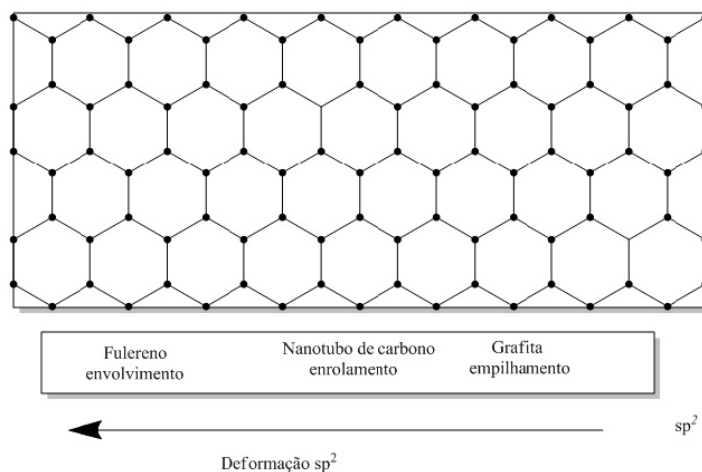
## 1.6. Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTC), visualizados pela primeira vez por microscopia eletrônica, a partir dos fulerenos por Sumio Iijima,<sup>15,1</sup> estão entre as mais importantes descobertas da área de materiais nas últimas duas décadas. Um nanotubo é mais uma das possíveis formas elementares do carbono, assim como a grafita<sup>16</sup>, o diamante<sup>17</sup>, o carbono amorfo<sup>18</sup>, os fulerenos<sup>19</sup> e o grafeno<sup>20</sup>. Todas essas diferentes formas elementares originam-se a partir da peculiar configuração eletrônica do carbono, que, possuindo 4 elétrons na camada de valência ocupando os orbitais 2s e 2p, tem a capacidade de hibridizar-se em orbitais do tipo sp, sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup>, dando origem às suas diferentes formas, como por exemplo o diamante que tem hibridização sp<sup>3</sup> e os nanotubos, fulerenos e grafenos, que possuem hibridização sp<sup>2</sup>.

O grafeno, que consiste em uma rede hexagonal de carbonos, de apenas um átomo de espessura, é a estrutura básica da maioria dos elementos de carbono com hibridização sp<sup>2</sup>. Por exemplo, várias folhas de grafeno paralelamente empilhadas, com distanciamento interplanar de 0,334 nm, formam a grafita, um material já bem conhecido e amplamente utilizado em nível industrial. Já os nanotubos de carbono consistem em uma ou mais folhas de grafeno enroladas sobre o próprio eixo.

---

<sup>1</sup> Embora grande parte da literatura atribua a descoberta dos NTC a Iijima, existem registros mais antigos na literatura, fazendo referência à sua existência desde a década de 50



**Figura 2:** Padrões de enrolamento da folha de grafeno e as estruturas de carbono formadas.

As principais diferenças na classificação dos NTC é quanto ao número de folhas de grafeno. Nanotubos podem ser formados pelo enrolamento de apenas uma folha de grafeno, sendo denominados nanotubos de carbono de paredes simples, NTCPs ou SWCNT do inglês (*single-walled carbon nanotubes*). Também podem consistir do enrolamento de várias folhas de grafeno, concêntricas, sendo então chamados de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) ou MWCNT, do termo em inglês, (*multi-walled carbon nanotubes*)

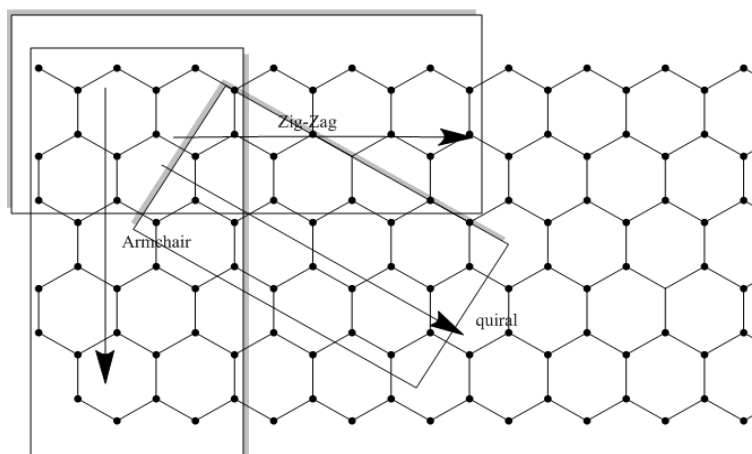
A existência destes dois tipos principais de NTC implica em diferentes características e propriedades. Por exemplo, os NTCPs possuem diâmetro de apenas alguns nanômetros, enquanto que os NTCPM podem chegar a ter dezenas ou até centenas de nanômetros de diâmetro. Ambos podem ter comprimentos da ordem de micrômetros ou até de milímetros. Os NTCPM, podem chegar a ter até dezenas de paredes concêntricas, de diferentes diâmetros, unidas por forças de van der Waals com um espaçamento entre camadas de 0,35 nm (valor próximo à distância interplanar da grafita) ou apenas duas, e neste caso particular recebem o nome de nanotubos de carbono de paredes duplas (NTCPD) ou DWCNT.

Outras diferenças entre os tubos advêm do padrão de enrolamento da folha de grafeno. Sabe-se que o enrolamento das folhas de grafeno ocorre devido à sua instabilidade, provocada pela alta energia de ligações pendentes

(*dangling bonds*)<sup>21</sup>. Esse enrolamento pode ocorrer em diferentes direções. Ambos, direção e diâmetro do tubo, são determinados a partir de um vetor quiral  $C$  (combinação dos vetores de base  $a_1$  e  $a_2$  da rede hexagonal, conforme equação 1) e pelo ângulo de inclinação do vetor,  $\theta$ .

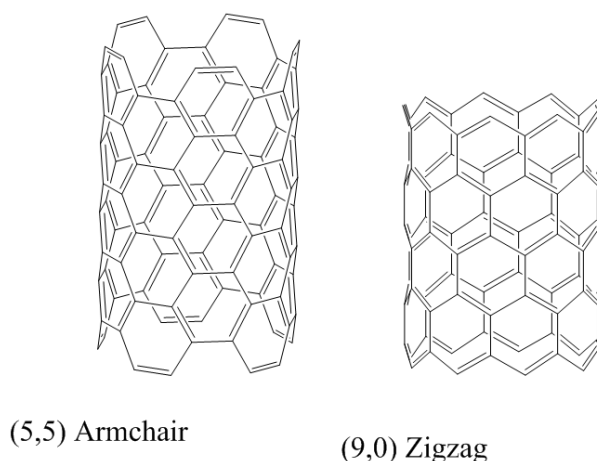
$$C = na_1 + ma_2; (n,m) \quad (1)$$

Na equação 1, o par de números inteiros  $n$  e  $m$ , que acompanham os vetores de base, são conhecidos como índices de Hamada.



**Figura 3:** Padrões de enrolamento da folha de grafeno.

As características eletrônicas do tubo são determinadas pelo padrão de enrolamento da folha e grafeno. Quando o vetor quiral tem ângulo de inclinação  $\theta = 30^\circ$  (inclinação máxima),  $n=m$  e o NTCPS é do tipo armchair, possuindo caráter metálico. Se  $\theta = 0$ ,  $m = 0$  e o tubo será do tipo zig-zag. Para casos em que  $0 < \theta < 30$ ,  $n \neq m$  e  $m \neq 0$ , o NTCPS é chamado de quiral. NTCPS zig-zag ou quirais têm caráter semicondutor. NTCPM podem ser formados por NTCPS com diferentes padrões de enrolamento, logo a condutividade eletrônica dependerá da condutividade de cada um dos tubos, mas geralmente possuem caráter metálico que podem se alterar significativamente quando os planos de grafenos apresentam defeitos ou algum tipo de desorganização estrutural.



**Figura 4:** Exemplos de nanotubos com padrão de enrolamento do tipo armchair e zigzag.

### 1.7. Métodos de síntese ou crescimento de NTC

Há três tipos principais de métodos de crescimento de NTC, cada um correspondendo à produção de um tipo predominante de nanotubo. São eles o método da descarga de arco, a deposição química a partir da fase de vapor e a ablação à laser.<sup>22</sup>

O método da descarga por arco, ou arco corrente, consiste na geração de uma descarga elétrica entre dois eletrodos de grafita, afastados a uma distância de menos de 1 mm, dentro de uma câmara de aço contendo gás inerte (hélio ou argônio). As temperaturas no interior da câmara podem chegar a atingir valores entre 3.000° a 4.000° C, à medida que os eletrodos se aproximam. Essas altas temperaturas, geradas com o uso de corrente elétrica, acabam por promover a vaporização do carbono grafítico.<sup>23</sup> Esse método produz NTC de elevada qualidade, do tipo NTCPS, porém também ocasiona um elevado número de impurezas, o que o torna um método pouco viável economicamente, já que requer dispendiosos processos de purificação.

A ablação por laser utiliza um processo similar, porém um laser é empregado para gerar altas temperaturas em um alvo carbonáceo. Apesar de produzir NTC de alta qualidade, com quiralidade específica, e menor necessidade de processos de purificação, apresenta maior custo de produção, sendo dificilmente utilizado em maior escala.

O método da deposição química a partir da fase de vapor, (CVD – *carbon vapor deposition*), que é um dos mais utilizados para a produção de NTC, consiste na inserção de um material composto por um substrato misturado a catalisadores metálicos em um reator térmico, que pode ser um forno leito fixo ou leito fluído. No interior do reator, uma fonte de carbono (hidrocarbonetos ou álcoois) será vaporizada com auxílio de um gás de arraste. As temperaturas no forno não costumam passar dos 1.000° C. Esse método requer menos etapas de purificação, em relação ao método da descarga por arco, e tem uma alta relação custo-benefício, tornando-o altamente utilizado. O CVD além de ser mais facilmente escalonável, é o método que menos produz impurezas de carbono amorfo e partículas de catalisador, inevitavelmente produzidas em todos os tipos de síntese.<sup>24</sup>

No que se refere à purificação, é sabido que a maior parte das impurezas existentes nos NTC resultantes das diferentes sínteses é formada por folhas de grafita, carbono amorfo, partículas de catalisador e fulerenos, dependendo da síntese empregada. Tais partículas podem acabar por interferir nas propriedades resultantes dos NTC. A maior parte dos tratamentos de purificação utilizados baseia-se em tratamentos com ácidos fortes.

## 1.8. Grafenos

Antes de 2004, o conceito de grafeno era apenas abstrato, resumindo-se à unidade fundamental das formas alotrópicas com hibridização  $sp^2$  conhecidas. Cristais bidimensionais como o grafeno eram considerados termodinamicamente instáveis e, portanto, impossíveis de existir em estado livre. Sua descoberta em 2004 por um grupo britânico, rendeu a seus descobridores Geim e Novoselov <sup>20</sup>, o prêmio Nobel de física, e à comunidade científica uma mudança de cenário e um imediato interesse nas novas possibilidades que se abriam. Destarte, pode-se compreender por que, mesmo tendo sido estudado conceitualmente há mais de meio século,<sup>25</sup> o grafeno protagoniza uma nova classe de materiais.

O grafeno, como já mencionado anteriormente para as outras estruturas, baseia-se em uma monocamada bidimensional de átomos conjugados com hibridização  $sp^2$  em anéis de 6 membros, o que pode ser representado por uma estrutura de colmeia. Cada átomo de carbono possui um orbital s e dois orbitais

p no plano, que contribuem para a estabilidade da folha de grafeno, ou monocamada. Os orbitais p remanescentes, que têm orientação perpendicular ao plano molecular hibridizam para formar os orbitais  $\pi^*$  (banda de condução) e  $\pi$  (banda de valência). A energia dessas bandas depende do momento dos portadores de carga na zona de Brillouin, entre outros fatores.<sup>26</sup>

### 1.9. Métodos de síntese dos grafenos

A produção de grafeno em larga escala pode ser conduzida por diversas metodologias. Um exemplo consiste no crescimento de folhas de grafeno sobre alguns substratos ou superfícies metálicas por deposição química em fase de vapor. Tal método produz folhas de grafeno de alta área superficial, que podem ser facilmente transferidas para outros substratos. Por essa razão, é bastante utilizado para a obtenção de eletrodos transparentes de grafeno para células solares e outros dispositivos optoeletrônicos.<sup>27</sup>

O segundo método a ser citado é o mais usado para a obtenção de grafenos para dispositivos de armazenagem de energia devido ao seu baixo custo e simplicidade de produção, além do potencial para a funcionalização do material. Ele consiste na oxidação da grafita, controlada em laboratório, seguida pela esfoliação do material oxidado (óxido de grafita) e posterior redução, que devolve ao grafeno a estrutura gráfica original e também a condutividade. Este método, sem a etapa de esfoliação da grafita é conhecido como método de Hummers.<sup>28</sup> São esses os métodos mais utilizados, mas grafenos assim obtidos são cheios de defeitos estruturais e impurezas. Um meio de diminuir a quantidade de defeitos no grafeno seria a direta esfoliação da grafita, que consiste no terceiro método, porém este método é bastante difícil de ser controlado e requer processos elaborados.

Além dos métodos citados, há outros que fornecem um produto de maior qualidade, como por exemplo, a rota eletroquímica.<sup>29</sup>

### 1.10. Propriedades dos NTC e grafenos e de seus compósitos

Desde sua divulgação, no início da década de 1990, os nanotubos de carbono têm despertado grande interesse do ponto de vista científico e tecnológico, graças às suas propriedades físico-químicas, até então, sem precedentes. Os nanotubos de carbono apresentam superlativas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, o que os faz excelentes candidatos para aditivos avançados em compósitos.<sup>30</sup> Do ponto de vista mecânico, em particular, desperta enorme interesse, uma vez que suas propriedades superam a de qualquer fibra até então utilizada pela indústria de compósitos. Os nanotubos possuem diâmetros variando de 1 a algumas centenas de nanômetros e comprimentos que chegam a milímetros. Essas pequenas dimensões significam que eles possuem muito maior área superficial por unidade de massa que as fibras tradicionais, o que estabelece boas condições para uma maior interação com as matrizes dos compósitos. Os módulos de Young dos NTC podem ser superiores a 1TPa e suas forças de resistência à tração podem passar de 60 GPa, o que é uma ordem de magnitude mais forte do que as fibras de carbono mais fortes.<sup>31</sup>

De fato, os NTC têm sido amplamente empregados como aditivos em diversos materiais. Sua adição a uma matriz realmente afeta suas estruturas físicas, bem como suas propriedades, não apenas do ponto de vista mecânico, como também, melhora sua resistência química, aumenta as condutividades térmica e elétrica, dentre outras.<sup>32</sup>

Os NTC possuem elevada resistência e rigidez na direção axial. Quando submetidos a ensaios de tração, apenas a camada mais externa de um NTCPM tende a romper. Mesmo que a existência de imperfeições em sua estrutura leve ao abaixamento de sua resistência, ainda sim, encontraremos valores excepcionalmente altos. Por outro lado, apresentam enorme flexibilidade na direção transversal, o que implica que os NTC podem ser dobrados ou até submetidos a grandes pressões sem sofrer danos à sua estrutura. Não obstante haja diversas áreas onde os NTC são estudados e empregados, como a área de energia, biológica e catalítica, por exemplo, muitas de suas possíveis aplicações estão relacionadas ao campo do reforço mecânico.



Até a descoberta do grafeno como material possível de ser isolado (2004), os NTC foram considerados os materiais mais resistentes, do ponto de vista mecânico e também os mais flexíveis. Tal resistência é atribuída ao arranjo estrutural e principalmente à força da ligação carbono-carbono no plano de grafeno que é a ligação mais forte existente em um sistema conhecido na natureza. Uma vez que os NTC consistem de folhas de grafeno enroladas, não é de surpreender que também apresentem, pelo menos do ponto de vista teórico, as superlativas propriedades do grafeno.

O grafeno é o material mais fino, conhecido até o momento, tendo espessura de um átomo, isto é, inferior a 1 nm, porém sua largura pode variar desde dezenas de nanômetros até alguns centímetros. Além de ser o material mais fino conhecido pela humanidade, também é o mais forte, sendo que uma única camada pode ter módulo de Young de 1,100 TPa e força de tração de 130 GPa.<sup>33</sup> Em termos de condutividade elétrica, ele pode ser, assim como os nanotubos até 6 ordens de magnitude mais condutor do que o cobre, em temperatura ambiente.

Do ponto de vista eletrônico, o grafeno apresenta efeito quântico de Hall<sup>34</sup> à temperatura ambiente e ferromagnetismo, graças aos pares de elétrons isolados nas bordas e defeitos da camada. Ele é também termicamente estável, com condutividade térmica de até 5000 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, que é maior que os CNT e metais como ouro, prata e cobre.<sup>35</sup>

Em termos de aplicações, o grafeno tem sido extensivamente estudado nos campos da optoeletrônica, geração de energia e biologia. Compósitos poliméricos com grafeno têm sido preparados na forma de filmes transparentes e altamente condutores, usados como eletrodos para dispositivos eletrônicos e também transportadores locais de fármacos. E ainda, devido ao maior número de bordas em comparação com todos os outros materiais baseados em carbono, também em catálise. O grafeno é, portanto, um promissor material para a área de compósitos, especialmente nas áreas de conversão de energia e eletrônica.

Devido a todas essas propriedades peculiares e superlativas do grafeno, ele é um material de importância ímpar, tanto do ponto de vista teórico, como também do ponto de vista experimental, na busca de aplicações práticas.<sup>36</sup> Por outro lado, embora haja inúmeros trabalhos envolvendo o estudo e o desenvolvimento de compósitos baseados em polímero-grafeno, por exemplo, o

---

grande desafio da área é conseguir evitar a aglomeração das folhas de grafeno. Tarefa bastante difícil, uma vez que as interações entre os orbitais  $\pi$  e as forças de van der Waals entre as folhas de grafeno são bem fortes, devido à alta relação superfície – espessura, o que leva os compósitos a não terem um aumento de propriedades muito maiores que a grafita de área superficial próxima.

### **1.11. Nanopartículas metálicas**

Enquanto materiais nanométricos, como os NTC e o grafeno, podem ser considerados novos materiais, por terem sido descobertos e estudados nas últimas duas décadas, os metais estão entre os materiais mais antigos manipulados pela humanidade. Embora venham ocupando, historicamente, papel de destaque na engenharia de materiais, hoje é de conhecimento científico que os novos materiais em escala nanométrica, baseados em carbono, apresentam propriedades superiores, em muitos aspectos, às propriedades dos metais.

Nanopartículas (NPs) metálicas, com tamanho entre 1 e 100 nm, assim como as demais nanoestruturas, possuem propriedades únicas sejam elas eletrônicas, ópticas, magnéticas, mecânicas ou químicas, não encontradas nos metais sólidos correspondentes.<sup>37</sup> Essas propriedades são de grande interesse tecnológico, como a microeletrônica, catalisadores e nanossensores químicos.

## CAPÍTULO II – MATERIAIS MICRO-NANOESTRUTURADOS COMO AGENTES DE ADSORÇÃO E REDUÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

### 1. Introdução temática

Nesta etapa do trabalho mostraremos que o crescimento vertical de nanotubos de carbono (NTC) sobre a superfície de materiais micrométricos pode gerar propriedades híbridas capazes de promover reações de oxirredução em certos íons metálicos e também aumentar a capacidade de adsorção do substrato. Além da importância da propriedade em si, a reação desses materiais com esses íons gera outros materiais híbridos, formados pelo substrato e pelos nanotubos de carbono decorados com nanopartículas metálicas.

A combinação de nanotubos de carbono com nanopartículas metálicas, ou seja, a decoração dos NTC com NPs não é uma novidade. De fato, a decoração de NTC com NPs tem sido apontada como uma boa estratégia para a geração de uma nova classe de materiais híbridos cujas propriedades derivam das NPs, dos NTC e da interação eletrônica entre os mesmos.<sup>38</sup>

Esses híbridos são de significativa importância para as mais amplas áreas de pesquisa acadêmica e aplicada e, de fato, já vêm sendo estudados para diversas finalidades, como por exemplo, células combustíveis<sup>39</sup>, sensores de gás<sup>40</sup>, células solares<sup>41</sup>, baterias de íons de lítio<sup>42</sup>, entre outras. Além do grande interesse na área de catálise<sup>43</sup>, uma vez que os metais, principalmente os de transição, têm papel de grande destaque nessa área. Outra possibilidade, talvez menos estudada é a de reforço mecânico de metais com NTC, aumentando sua estabilidade a fraturas e repetidas deformações, principalmente para metais que não apresentem propriedades mecânicas muito altas, como por exemplo o alumínio.<sup>44</sup>

Existem diversos métodos para a incorporação de nanopartículas metálicas nas superfícies dos NTC. O primeiro, e mais direto trata-se da deposição química em fase de vapor, já comentado no capítulo I. Nele, ocorre a deposição de uma camada metálica na superfície do tubo, porém, o NTC é primeiramente crescido em um substrato e depois a camada metálica é incorporada sob vácuo.<sup>45</sup> Outro método comum é a eletrodeposição, através de redução eletrolítica<sup>46,47</sup> Uma outra metodologia possível é a irradiação de NTC

com raios  $\gamma$ , na presença de íons como  $\text{Ag}^+$ , por exemplo,<sup>48</sup> além de outros métodos não eletrolíticos (*electroless*).<sup>49</sup>

Dentre esses métodos, existem casos de deposição espontânea de metais nas laterais de NTCPS quando esses NTC são imersos em soluções dos íons metálicos correspondentes. Tais trabalhos foram motivados pela observação de Buriak et al<sup>50</sup> de que nanopartículas metálicas formam-se espontaneamente em superfícies metálicas ou semicondutoras, quando em soluções contendo certas espécies com capacidade de promover a oxirredução. A diferença desse processo para os métodos não-eletrquímicos tradicionais é que os últimos usam agentes redutores adicionais ou catalisadores. Nesse tipo de processo, porém, o próprio NTC (ou o híbrido) é quem atua como agente redutor para o íon metálico.

Buriak et al<sup>50</sup> realizou a deposição espontânea de nanopartículas de ouro e platina nas paredes dos NTCPS, através da simples imersão destes em soluções de sais precursores dos metais de interesse. No mesmo estudo, porém, não houve sucesso para a deposição espontânea de prata, cobre e níquel sobre as superfícies dos NTCPS.

É sabido que alguns pares metal/íon metálico exibem oxirredução espontânea, quando em solução. Este é o caso, por exemplo, da célula galvânica formada por  $\text{Zn}/\text{Cu}^{2+}$ , na qual o zinco oxida a  $\text{Zn}^{2+}$  e o íon cobre é reduzido a cobre metálico. O mesmo ocorre com os sistemas NTCPS/ $\text{Au}^{3+}$  e NTCPS/ $\text{Pt}^{2+}$ . Isto acontece porque o potencial de trabalho do NTCPS está entre 3.7 a 5 V, e seu nível de Fermi está aproximadamente +0,5V acima do potencial padrão para o eletrodo de hidrogênio, enquanto que os potenciais de redução (em relação ao hidrogênio) do  $\text{AuCl}_4$  e do  $\text{PtCl}_4$  são 1.002 V e 0.775 V. São os potenciais relativos que determinam a transferência eletrônica espontânea do nanotubo para os íons metálicos. Quando postos em contato com os NTC, em uma solução contendo íons metálicos, estes são automaticamente reduzidos a metais, quando o potencial de redução dos íons é superior ao potencial de redução dos NTC, como ocorre no caso das soluções com íons de ouro e platina.

O nível de Fermi dos NTC é tipicamente determinado em ambiente de vácuo, porém a presença de dopantes, como o próprio oxigênio do ar, pode alterá-lo. Caso o potencial de redução dos íons metálicos esteja abaixo do potencial dos NTC puros, agentes redutores ou metais com potencial mais baixo

que os íons da solução se fazem necessários, mas, mesmo assim, ocorre a decoração dos NTC com os metais de interesse.

Os NTCPS tornam-se doadores de elétrons devido à dopagem com oxigênio.<sup>51</sup> Estudos teóricos também apontam para um alinhamento do nível de Fermi em alguns sistemas, devido a uma suposta existência de transferência de elétrons na interface dos mesmos, como, por exemplo, entre o ouro e os NTCPS.<sup>52</sup> Outros estudos apontam para uma grande variação nos potenciais de interface que ocorrem nas hibridizações entre os substratos e NTCPM de diâmetros pequenos (inferior a 5nm). Tais hibridizações seriam induzidas pelas diferenças nas curvaturas dos tubos. Este comportamento está relacionado à geometria. A área de contato entre os tubos e os substratos varia com o diâmetro e altera a carga total na interface, proporcionalmente à variação em tamanho.<sup>53</sup>

Partículas de diferentes tamanhos e formatos podem ser formadas nos NTC, apenas variando-se a concentração das soluções precursoras e os tempos de reação. Por exemplo, diferentes decorações com partículas de cobre foram obtidas por Yu et al<sup>54</sup> através da técnica galvânica, onde ele utilizou a solubilização de um metal, no caso o zinco, na solução de sulfato de cobre e NTC. Mesmo as imersões em soluções de concentração tão baixas quanto  $1\text{mmolL}^{-1}$ , por apenas 30 segundos, já foram suficientes para promover a precipitação de partículas de cobre, como foi observado por microscopia eletrônica de varredura. Conforme o tempo e a concentração aumentavam, a tendência era que partículas aumentassem em número, e também em tamanho. Os períodos maiores levaram à deposição de camadas contínuas de partículas. Foi observado também, que soluções de maior concentração cristalizavam o cobre mais facilmente. Também foi observada, através da técnica de difratometria de raios-X, a formação de cristais de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , devido exposição à água e ao ar. Porém, a formação de óxido de cobre não foi um problema para os fins do experimento, por não estar diretamente envolvida na transferência de carga entre os NTC e o cobre.

Esse e outros estudos experimentais mostram que a natureza e o tamanho das partículas metálicas decoradas no NTC pode ser alterada variando-se a concentração do precursor metálico. Os aglomerados (*clusters*) metálicos parecem ficar depositados nas superfícies acídicas dos NTC.

## 1.2. Interações entre NTC e metais

Assim como os demais materiais grafíticos, os NTC apresentam anisotropia, característica que designa diferenças significativas entre as propriedades planares e interplanares. Como já ilustrado anteriormente, as ligações covalentes entre os átomos de carbono no plano grafítico, são ligações  $\sigma$ , extremamente fortes, enquanto que os orbitais  $\pi$ , que são perpendicularmente orientados conferem a essas estruturas a possibilidade de formar interações fracas. Essas ligações fortes no plano, ou interações fracas, entre os planos, podem ser formadas com outros átomos de carbono da própria estrutura, ou com heteroátomos, como acontece nas bordas do plano com átomos de hidrogênio, ou até metais.<sup>55</sup>

Essa anisotropia presente nos NTC leva à formação de dois possíveis tipos de interfaces entre os NTC e os metais: podem formar-se os contatos terminais, com relação aos tubos, constituídos de ligações covalentes com os metais, ou contatos ou junções laterais, nos quais apenas interações fracas são formadas entre os metais e as camadas externas ou internas dos tubos. Nesse tipo de hibridização os orbitais  $p_z$ , perpendiculares à superfície do carbono interagem com os orbitais  $d$  dos metais. As junções laterais dependem do tunelamento de elétrons através de uma barreira física finita criada pelas interações de van der Waals na interface NTC-metal. Essa barreira física é da mesma ordem do comprimento da ligação entre o NTC e o metal, portanto, o tunelamento depende da composição química e da configuração dos estados eletrônicos da superfície.<sup>56</sup>

Já no caso dos contatos terminais, gerados pela quimissorção ou fisissorção nas pontas dos tubos, ocorre a saturação de uma das ligações planares. Quanto mais orbitais  $d$  desocupados tiver um metal de transição, maior será sua afinidade e interação com os NTC. Embora as interações mais comuns encontradas entre os NTC e os metais sejam do tipo lateral, estáveis interações terminais já foram encontradas experimentalmente e descritas na literatura.<sup>57</sup>

Os tipos de interações existentes entre os NTC e as NPs (covalentes, não-covalentes ou eletrostáticas) influenciarão as propriedades e possíveis aplicações dos híbridos NTC-NPs. Ligações covalentes entre os cristais metálicos e os NTC podem ser formadas a partir de certos tratamentos ácidos,

que criam grupos oxigenados na estrutura dos NTC, como a carboxila (-COOH), a carbonila (-C=O), e a hidroxila (-OH), porém, algumas propriedades intrínsecas dos NTC podem ser afetadas. O tratamento com ácido nítrico, por exemplo, não apenas abre pontas fechadas dos NTC, como também cria sítios ácidos na superfície. Esses sítios, que são muitos, (cerca de  $10^{21}$  por grama), são compostos por grupos funcionais como -COOH e OH e podem atuar como centros de nucleação para os metais.

Outro exemplo é a<sup>58</sup> interação espontânea que ocorre quando o NTC é exposto ao ácido sulfúrico. Essa interação é análoga à intercalação de ácido sulfúrico com a transferência de um elétron, que pode ocorrer em composto de intercalação da grafita (CIG) e estruturas lamelares anisotrópicas. Ao contrário da grafita que é praticamente inerte em ácido sulfúrico, a protonação e a formação de camadas ao redor do tubo já foi experimentalmente observada.<sup>59,60</sup>

Estudos com NTCPS tratados com ácido nítrico, cloreto de tionila<sup>61,62</sup> ou ácido sulfúrico demonstraram o aumento na condutividade elétrica. De acordo com tais estudos, esses dopantes de oxirredução, ao introduzirem sítios para dopagem nas redes de NTC, causam o abaixamento do nível de Fermi.<sup>63</sup> Uma explicação para este efeito é, que ao absorverem oxigênio ou H<sub>2</sub>O em suas superfícies, ocorre uma mudança na densidade de estados no nível de Fermi, graças a uma transferência de carga entre os NTC, no caso, NTCPS, e as moléculas absorvidas. Dessa forma, os tratamentos ácidos levam a dopagem por mecanismos de fisissorção ou quimissorção nas superfícies dos NTC, com a conseqüente formação de grupos hidroxila ou carboxila nas ligações pendentes e defeitos.<sup>64</sup> O oxigênio, devido a sua grande eletronegatividade, atua como um acceptor de elétrons e aumenta a densidade de defeitos no caso dos NTCPS. Além do mais, as moléculas absorvidas perto das junções dos tubos criam campos elétricos locais e aumentam o grau de deslocalização de carga.

A melhora na condutividade depende do tipo de tratamento ácido utilizado. Melhores resultados foram observados para maiores concentrações de ácido sulfúrico e maior tempo de duração de imersão no ácido. Tal processo é reversível. Resumindo, o tratamento ácido aumenta a condutividade de três maneiras: introduz O<sub>2</sub> que aumenta a densidade de buracos; reduz as barreiras de tunelamento nas intersecções entre os tubos; e por fim, aumenta o grau de

---

deslocalização de transportadores de carga, que facilita o transporte. O impacto do tratamento ácido mostrou-se muito proeminente nos NTCPS.<sup>60</sup>

## **2. Objetivos**

O objetivo desta etapa foi verificar o comportamento de materiais híbridos baseados em diferentes substratos micrométricos com nanotubos de carbono verticalmente crescidos sobre suas superfícies, frente à deposição ou redução espontânea de íons dos metais prata, cobre e alumínio.

## **3. Parte experimental**

### **3.1. Síntese dos materiais compósitos**

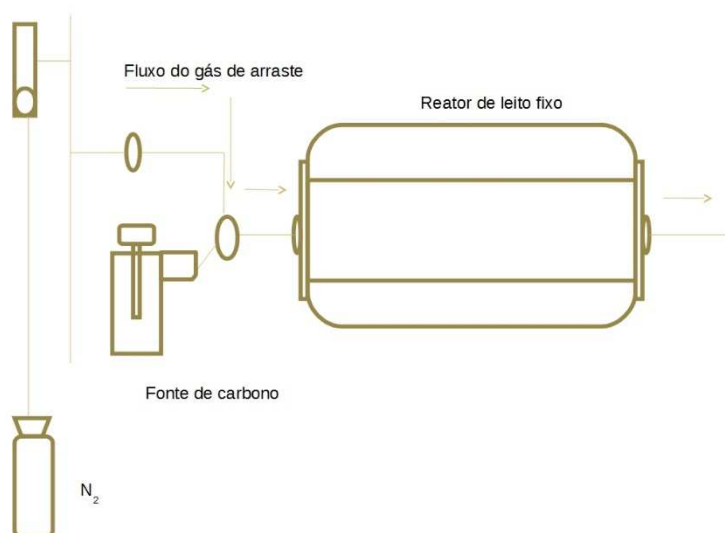
#### **3.1.1. Crescimento de NTC nas superfícies dos materiais micrométricos**

Os substratos micrométricos utilizados foram o carvão ativado granulado (Bonechar), o carvão ativado pulverizado (Guaramex), a grafita micronizada (Nacional de Grafite) e o dióxido de titânio (Rhodia).

O crescimento de NTC sobre as superfícies dos substratos micrométricos foi conduzido através do método da deposição química em fase de vapor (CVD) em condições previamente estabelecidas pela nossa equipe, em trabalhos anteriores<sup>24</sup>. O substrato previamente incorporado a uma mistura de sais de cobalto e manganês usada como catalisador, (Co/Mn 1:1) foi inserido em um reator de leito fixo que consistia de um forno tubular conectado a uma fonte de carbono a ser evaporada sobre a amostra com auxílio de um gás de arraste inerte.

Cada mistura de substrato e catalisador foi dividida em duas partes iguais, e cada uma foi submetida a um processo de crescimento diferente, sob as mesmas condições, porém alterando-se apenas uma variável, a fonte de carbono utilizada. Trataremos esses tubos com diferentes características por NTC-1 e NTC-2.





**Figura 1:** esquema do reator utilizado.

### 3.1.2. Incorporação de metais

Os híbridos formados pelo crescimento de NTC sobre o substrato foram avaliados com relação à sua capacidade de depositar e/ou reduzir íons metálicos de prata, cobre e alumínio, presentes em soluções aquosas, pela imersão de uma quantidade fixa, nas soluções de cada precursor metálico.

Após serem incorporados às soluções correspondentes, com agitação manual por um determinado tempo, foram lavados abundantemente com água deionizada e então secos em temperatura ambiente.

As condições dos testes realizados para cada metal são descritas a seguir:

#### I) Deposição de Ag:

Preparou-se uma solução aquosa de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) (F. Maia, grau de pureza: 99,5%) de concentração  $0,01 \text{ molL}^{-1}$ , devidamente armazenada em balão volumétrico recoberto com fita isolante escura, para evitar sua exposição à luz. Pesou-se aproximadamente 0,1 g de cada substrato micrométrico e então adicionamos um volume de 5 mL da solução de  $\text{AgNO}_3$  a cada uma das amostras de substrato. Esperamos 15 minutos para que houvesse reação, agitando manualmente. Os testes foram realizados para os substratos

puros antes do crescimento de NTC e também para os substratos com recobrimento de NTC do tipo 1 e depois com NTC do tipo 2. Após a secagem as amostras foram separadas para análises.

## II) Deposição de Cu:

Os testes de incorporação de cobre foram realizados com metodologia um pouco diferente. A fim de tentar entender o papel da funcionalização dos NTC em meio ácido, e também da concentração, foram realizados testes com os precursores de cobre contendo ou não algum ácido forte adicionado, e também, em três concentrações diferentes, de acordo com a tabela a seguir. Neste caso foram testados apenas os substratos com NTC do tipo 1. Os reagentes utilizados foram: sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), marca Synth, P.A,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Synth,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98%, Synth,  $\text{HNO}_3$  65% Synth e  $\text{HCl}$  37% Synth.

Os testes foram realizados conforme apresentado na Tabela 1:

**Tabela 1** – Variáveis dos experimentos de deposição de cobre

Sal precursor	Concentração ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Tipo de ácido	Concentração ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$\text{CuSO}_4$	0,04	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,01
$\text{CuCl}_2$	0,04	$\text{HCl}$	0,01
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,04	$\text{HNO}_3$	0,01
$\text{CuSO}_4$	0,85	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,55
$\text{CuSO}_4$	0,85	–	–

Novamente, 0,1 g de substrato foi pesada e então foram adicionados 5 ml de solução a cada amostra. O tempo de reação foi de 5 minutos, e então, o material foi lavado com água deionizada em abundância e secos em temperatura ambiente. O procedimento foi repetido para cada substrato e para cada solução apresentada na tabela 1, porém desta vez apenas os substratos com NTC-1 foram testados.

### III) Deposição de Al:

Os testes de deposição do metal alumínio foram realizados de maneira semelhante aos testes realizados para a deposição de cobre, mas de maneira mais simplificada, utilizando-se apenas soluções concentradas ( $0,85 \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18) \text{ H}_2\text{O}$ , Synth P.A, com ou sem a presença de ácido sulfúrico (F. Maia 98%)  $0,55 \text{ molL}^{-1}$ . Os procedimentos de lavagem e secagem foram os mesmos dos experimentos para prata e cobre.

## 3.2. Técnicas de análise e caracterização

Esta seção enumera e descreve as técnicas de análise dos materiais sintetizados.

### 3.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica dos compósitos micro-nanoestruturados sintetizados foi conduzida com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Zeiss, marca EVO 50, Cambridge UK. A microscopia eletrônica é uma técnica fundamental na área de nanotecnologia. Em um MEV são produzidos fótons de raios-X, elétrons retroespalhados e elétrons secundários, que são analisados por diferentes detectores. No presente trabalho foram obtidas micrografias com ampliações de até 100.000 vezes com o sistema de detecção de elétrons secundários (Everhart-Thorneley), que é o responsável pelo contraste de topografia.

Com a técnica, é possível observar as formas e tamanhos das nanopartículas, bem como sua distribuição na superfície da amostra.

Desta forma, a técnica tem grande importância para a observação dos tipos de NTC formados e também das nanopartículas metálicas incorporadas aos materiais.<sup>65</sup>

### **3.2.2. Espectrometria por dispersão de energia de raios-X (EDX)**

A análise composicional da amostra foi realizada pela técnica EDX ou EDS (*energy dispersive spectroscopy*). O EDX trata-se de um acessório acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) e é muito útil na detecção de materiais metálicos. O equipamento utilizado (marca IXRF Systems, modelo 500 Digital Processing) tem a capacidade de detectar elementos com número atômico superior a 12, ou seja, a partir do carbono.

O feixe de elétrons, ao incidir sobre a amostra, faz com que os elétrons mais externos dos átomos sejam excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para as camadas iniciais, liberam a energia adquirida em comprimento de onda característico, na região do espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio mede a energia do elétron. Essa energia é típica para cada elétron no átomo, permitindo, assim, a identificação da composição da amostra.<sup>66</sup>

O equipamento também permite o mapeamento da distribuição dos elementos químicos que compõe a amostra, bem como a quantificação relativa às massas dos elementos no local analisado, possibilitando maiores informações relativas à composição do material investigado.

### **3.2.3. Difratometria de raios-X**

A estrutura cristalina dos metais ou íons de interesse foram confirmadas com o auxílio da difratometria de raios-X, uma importante técnica para o estudo de sólidos cristalinos. A técnica fornece padrões de difração relacionados à estrutura particular de um cristal. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares são característica específica e única de cada estrutura cristalina.<sup>67</sup> A comparação dos resultados foi feita através de um banco de dados atualizado. Os difratogramas foram obtidos em um equipamento marca Siemens, modelo D5005.

## **4. Resultados**

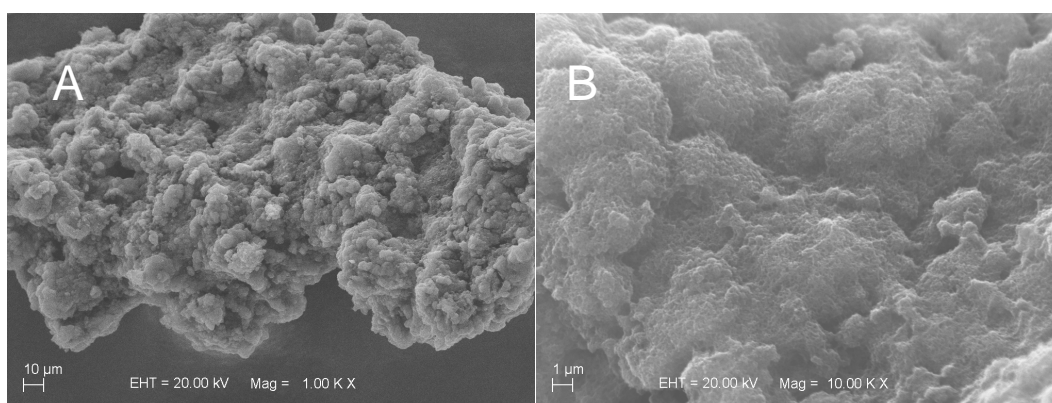
### **4.1. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos substratos com e sem NTC**

#### 4.1.1. Carvão ativado granulado (BC)

O BC é um composto natural de fórmula química  $C + [Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ . Ele é composto de 70 a 75 % de hidroxiapatita, 10 a 12% de carbono e o restante é carbonato de cálcio (~10%) e componentes minoritários das cinzas. Sua estrutura é formada por uma rede cristalina com altas propriedades de troca aniônica e adsorção. Sua estrutura porosa é composta de meso e macroporos que proporcionam uma grande área de ativação.<sup>68</sup>

Carvões ativados podem ser granulados ou pulverizados, diferindo nos tamanhos dos grãos (malhas de peneiração). Enquanto os pulverizados possuem granulometria menor, inferior à malha de 80 (ASTM = 0,18 mm de abertura), os granulados possuem malhas bem maiores. O BC é um carvão do tipo granulado, com granulometria definida em malha 20:60, porém, antes de realizados os testes, o carvão foi peneirado em peneira de malha 400 (abertura = 0,038 mm), dessa maneira, o tamanho do grão não interferiu nos testes, mas apenas a composição do material.

A figura 1 traz duas micrografias do BC, mostrando o formato típico e a constituição do grão de carvão.

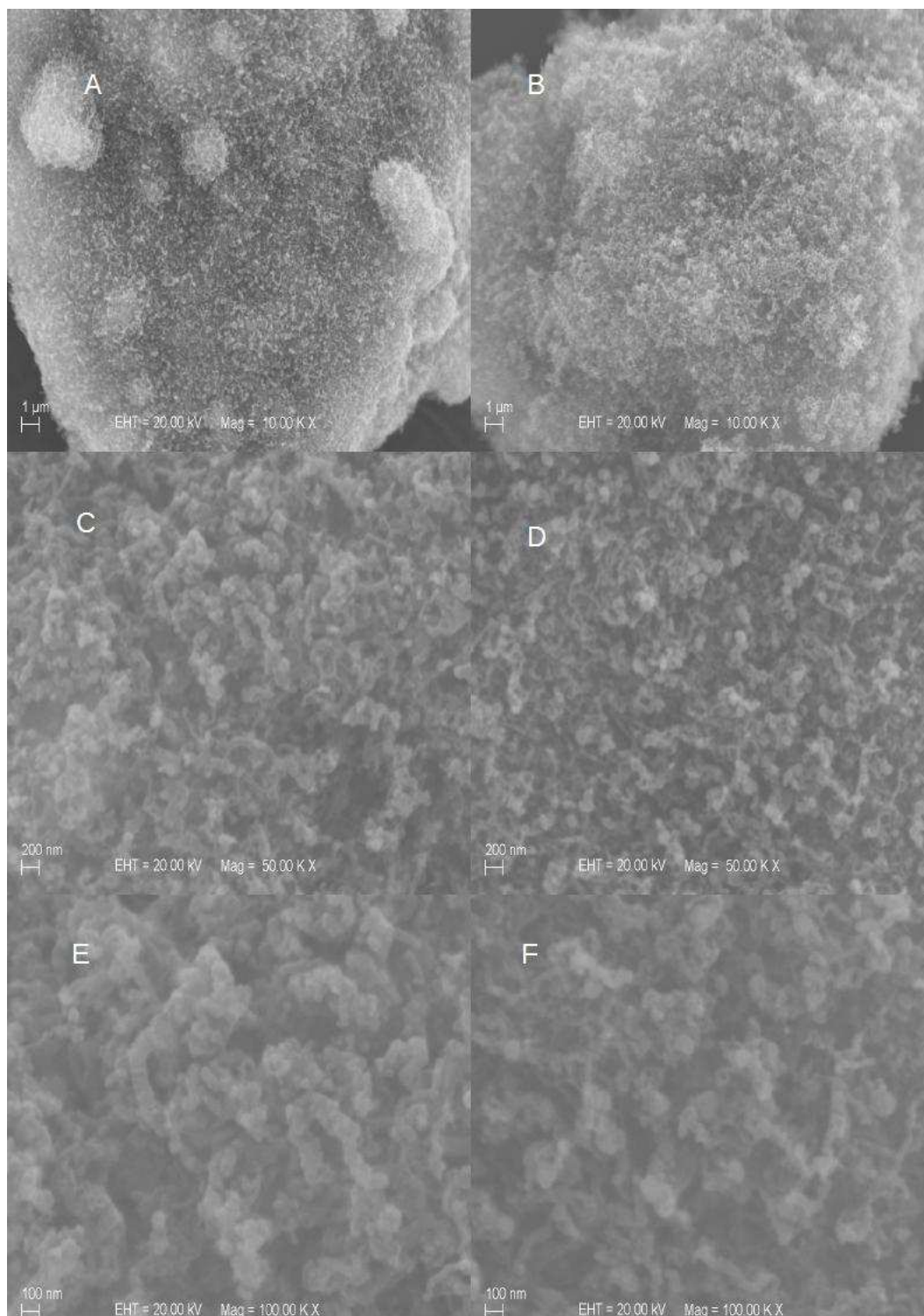


**Figura 2:** Micrografias MEV do carvão ativado BC a) aumento de 1.000 vezes; b) aumento de 10.000 vezes.

As micrografias revelam uma estrutura bastante porosa, conforme o esperado.

A figura 3, compara as superfícies do BC com recobrimento de cada um dos tipos de NTC sintetizado. A coluna da esquerda mostra o grão de BC, com a superfície recoberta pelo NTC do tipo 1, e na coluna da direita vemos o grão recoberto pelo NTC do tipo 2, ambos sintetizados pela nossa equipe de trabalho.

A micrografia 3-A, mostra a superfície do BC bastante recoberta e com a presença de aglomerados de NTC-1. A micrografia 3-B, de mesma ampliação mostra também, um bom recobrimento da superfície com NTC-2. Nas ampliações maiores, é possível observar os tubos que compõe a rede, e nas figuras 3-C e 3-E (NTC-1), notamos que em média, os tubos são mais grossos que nas micrografias 3-D e 3-F, de mesma ampliação, para os tubos NTC-2. Tubos mais grossos, podem ser tubos defeituosos, pela presença de vacâncias. Essas vacâncias acarretam em maior diâmetro e maior encurvamento, em relação a outros tipos de NTCPM devido ao grande número de interações entre as paredes.



**Figura 3:** Micrografias MEV do carvão ativado BC recoberto com NTC (à esquerda, do tipo 1) e (à direita, do tipo 2). a) BC/NTC-1, aumento de 10.000 vezes; b) BC/NTC-2, aumento de 10.000 vezes; c) BC/NTC-1, aumento de 50.000 vezes, d) BC/NTC-2, aumento de 50.000 vezes; e) BC/NTC-1, aumento de 100.000 vezes, f) BC/NTC-2, aumento de 100.000 vezes;

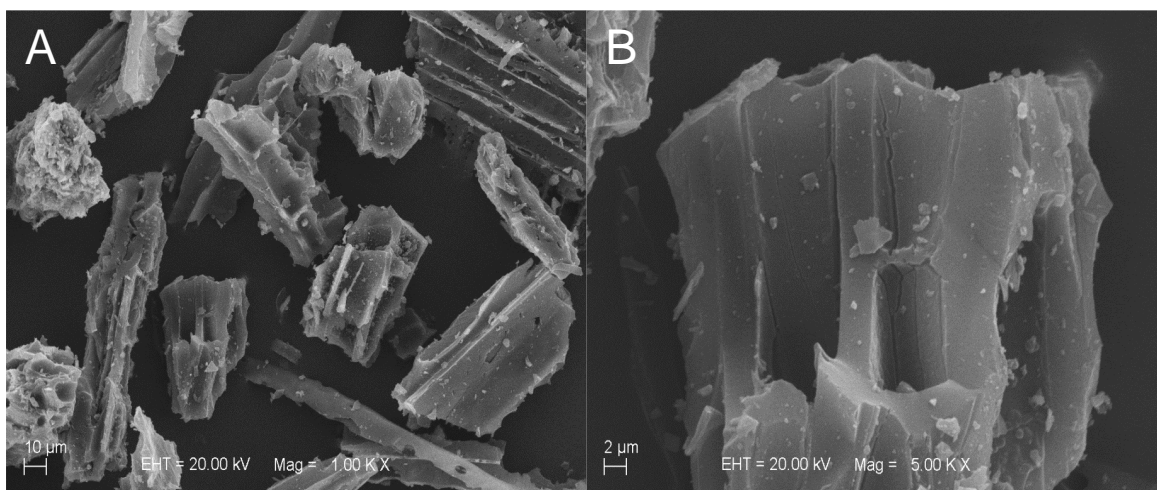


#### 4.1.2. Carvão ativado pulverizado (CA)

Este carvão ativado é obtido da queima controlada do eucalipto, em temperatura inferior a 1.000°C. Trata-se de um material bastante poroso, com predominância de microporos ( $d < 20 \text{ \AA}$ )<sup>69</sup>

O carvão ativado Guaramex é do tipo pulverizado (tamanho inferior a 80 mesh) ( $< 0,018 \text{ mm}$  de abertura). Os microporos presentes no carvão ativado pulverizado são responsáveis pela adsorção de gases e solventes comuns, que possuem moléculas pequenas. O carvão comum é ativado pela ação de um agente químico, que pode ser o cloreto de zinco, o sulfeto de potássio, o ácido sulfúrico, entre outros. A estrutura do carvão ativado é não-cristalina.<sup>70</sup>

As micrografias apresentadas na figura 4 mostram as partículas do carvão ativado. São no geral superfícies lisas, porém sem formas definidas.

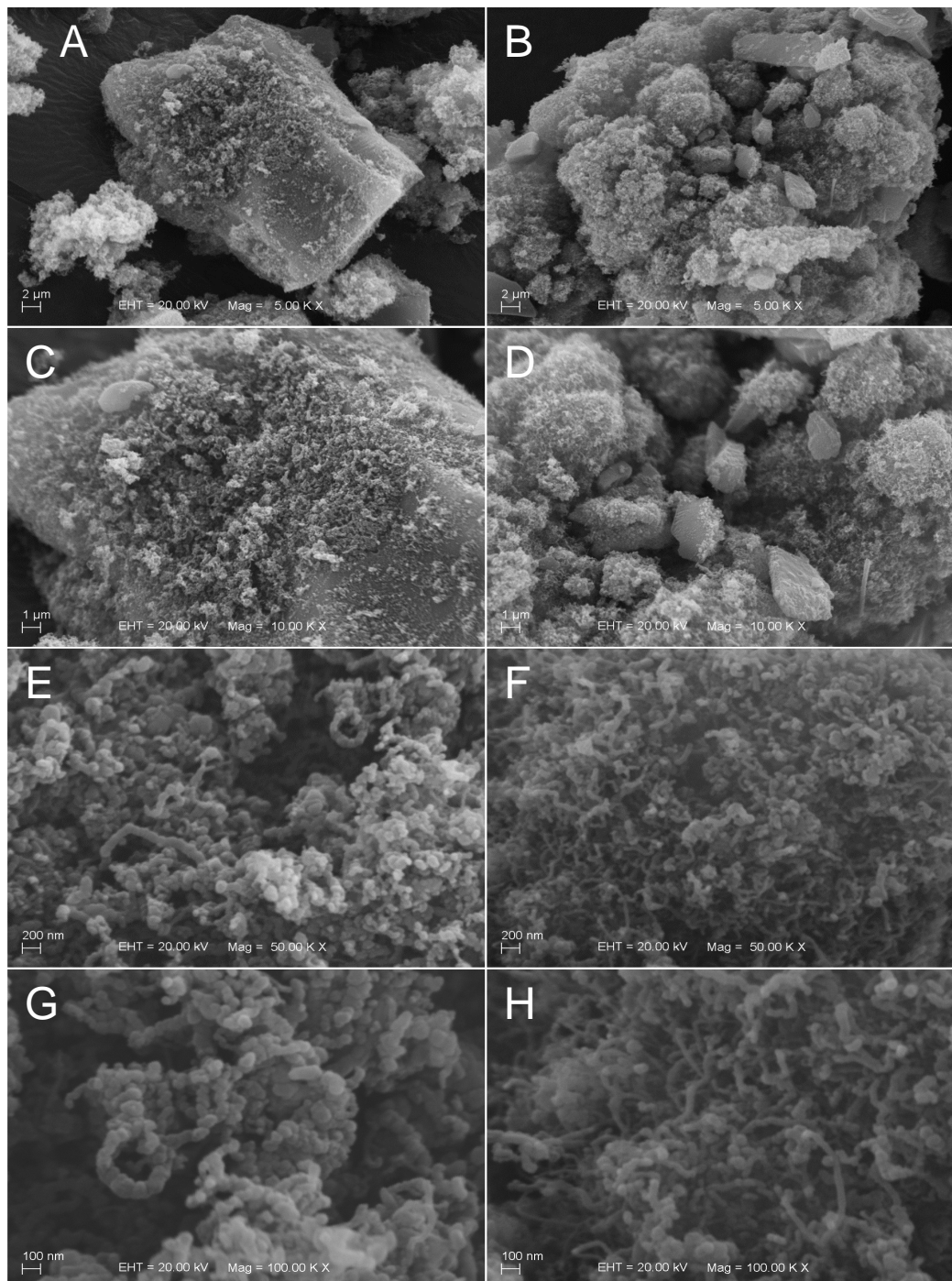


**Figura 4:** Micrografias MEV do CA a) aumento de 1.000 vezes; b) aumento de 5.000 vezes.

Na figura de número 5 podemos ver as florestas de NTC crescidas nas superfícies do CA. A imagem 5-B parece mostrar um melhor recobrimento em relação à imagem 5-A, de mesma ampliação. Novamente, os tubos do tipo 1 são, em média, mais grossos e mais curtos que os tubos de paredes múltiplas do tipo 2. De acordo com as verificações realizadas durante a análise, os tubos do tipo 1 possuem diâmetro médio de 90 nanômetros, com alguns tubos ultrapassando uma centena de nanômetros.



Comparadas às micrografias do CA/NTC-1, além de terem recobrimento aparentemente mais denso, as ampliações maiores revelam tubos mais finos, maiores e menos aglomerados que no caso anterior. O diâmetro médio dos tubos, desta vez, fica em torno de 50 nanômetros.

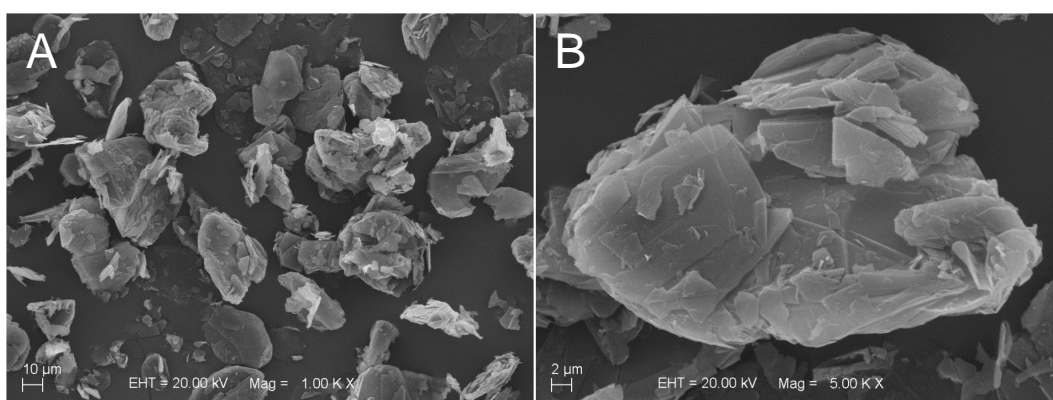


**Figura 5:** Micrografias do carvão ativado recoberto com NTC (à esquerda, do tipo 1) e (à direita, do tipo 2). a) CA/NTC-1, aumento de 5.000 vezes; b) CA/NTC-2, aumento de 5.000 vezes; c) CA/NTC-1, aumento de 10.000 vezes; d) CA/NTC-2, aumento de 10.000 vezes; e) CA/NTC-1, aumento de 50.000 vezes; f) CA/NTC-2, aumento de 50.000 vezes; g) CA/NTC-1, aumento de 100.000 vezes; h) CA/NTC-2, aumento de 100.000 vezes.

### 4.1.3. Grafita micronizada

A grafita é a mais abundante das formas alotrópicas do carbono encontradas na natureza. Sua estrutura é derivada do grafeno, como já explicado anteriormente. Dentre as propriedades, que a fazem ser de grande interesse para diversos setores industriais, estão a alta estabilidade térmica e química e condutividade elétrica elevada.

Sua estrutura é do tipo lamelar, com camadas de grafeno paralelamente empilhadas, formando um arranjo tridimensional, interagindo entre si por forças de van der Waals. Essa estrutura permite a intercalação de grandes quantidades de espécies químicas, podendo, em determinadas condições, formar ClG (compostos de intercalação da grafita). Suas propriedades têm caráter anisotrópico, sendo muito superiores nas redes hexagonais do que entre as camadas.<sup>71</sup>



**Figura 6:** Micrografias da grafita a) aumento de 1.000 vezes; b) aumento de 5.000 vezes.

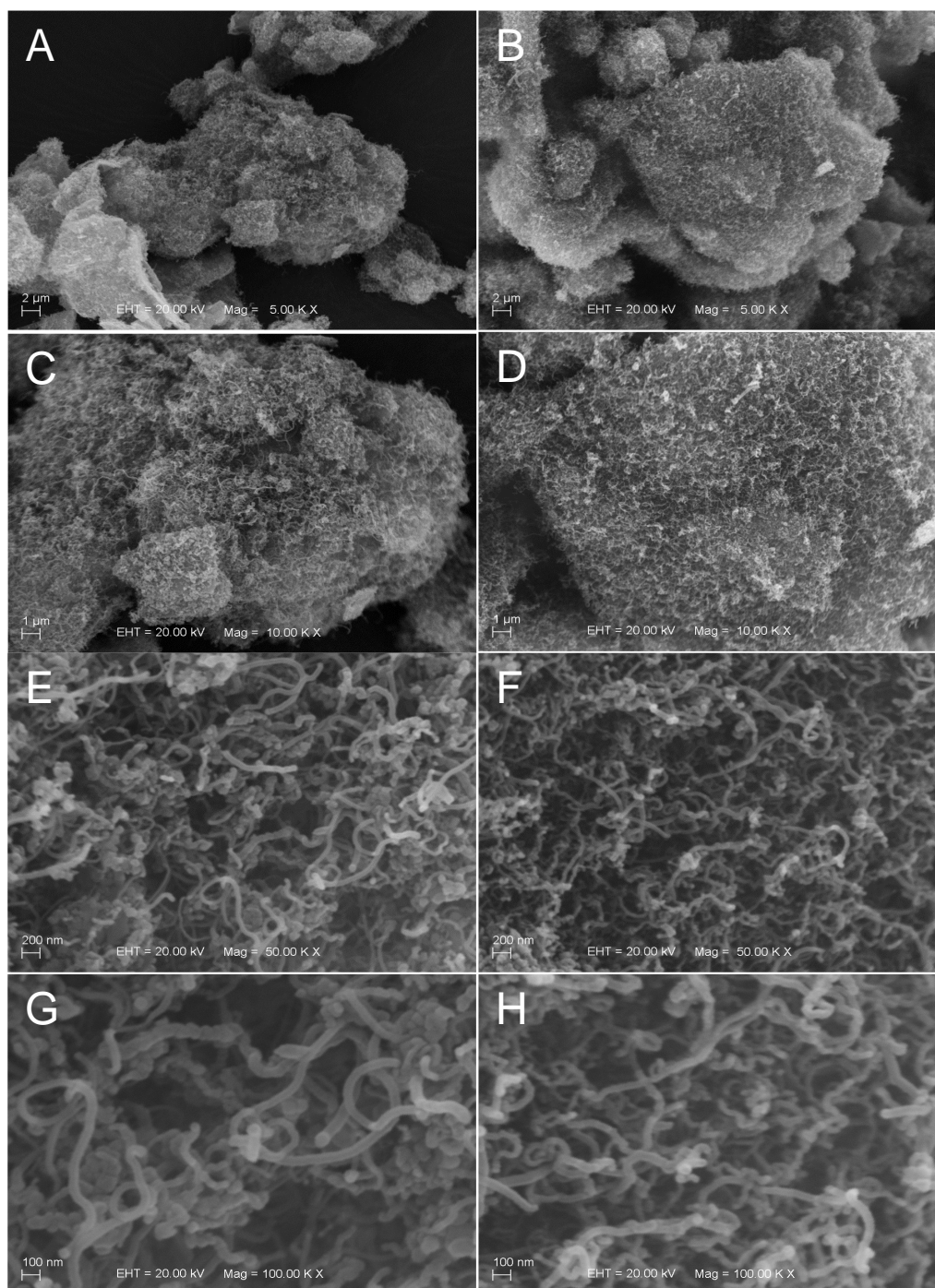
A figura 7 mostra a superfície da grafita após o crescimento de NTC do tipo 1 (coluna da esquerda) e do tipo 2 (coluna da direita).

Novamente, podemos visualizar a relativa diferença de tamanhos entre os diferentes tipos de tubos, tendo os NTC-1 um diâmetro médio aproximado de 80 nm, enquanto que os NTC-2 possuem diâmetro médio de cerca de 50nm.

Em contrapartida, nestas micrografias, os NTC parecem menos enovelados, comparando-se com as micrografias para os carvões, sendo as maiores diferenças atribuídas ao diâmetro. Nestas fotos, podem-se ver inclusive



as pontas dos tubos, nessas regiões costumam haver partículas dos catalisadores do crescimento.

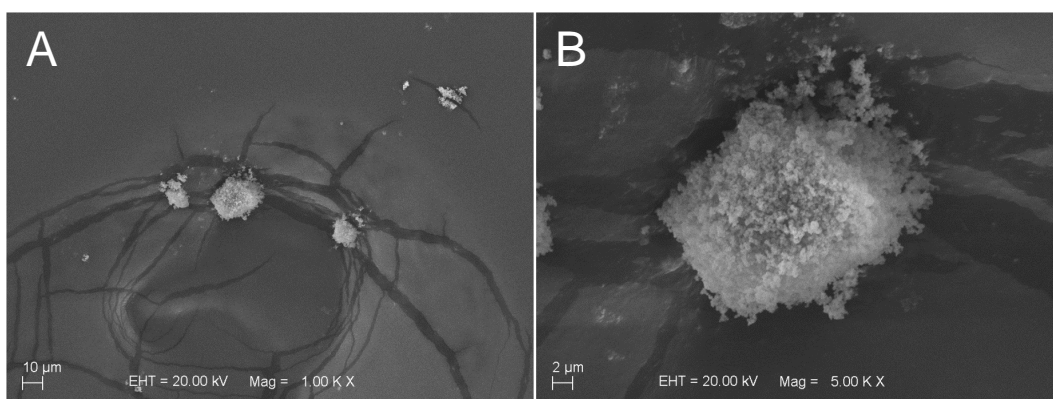


**Figura 7:** Micrografias da grafita recoberta com NTC (à esquerda, do tipo 1) e (à direita, do tipo 2). a) G/NTC-1, aumento de 5.000 vezes; b) G/NTC-2, aumento de 5.000 vezes; c) G/NTC-1, aumento de 10.000 vezes; d) G/NTC-2, aumento de 10.000 vezes; e) G/NTC-1, aumento de 50.000 vezes, f) G/NTC-2, aumento de 50.000 vezes; g) G/NTC-1, aumento de 100.000 vezes; h) G/NTC-2, aumento de 100.000 vezes.

#### 4.1.4. Dióxido de titânio

O dióxido de titânio é provavelmente o material mais pesquisado para fins fotocatalíticos devido a sua grande estabilidade térmica, forte poder oxidante, alta inércia química, resistência a corrosão, ausência de toxicidade, relativo baixo custo e natureza não prejudicial ao meio ambiente. Essas características fazem do  $\text{TiO}_2$ , um bom aditivo para a indústria de polímeros.

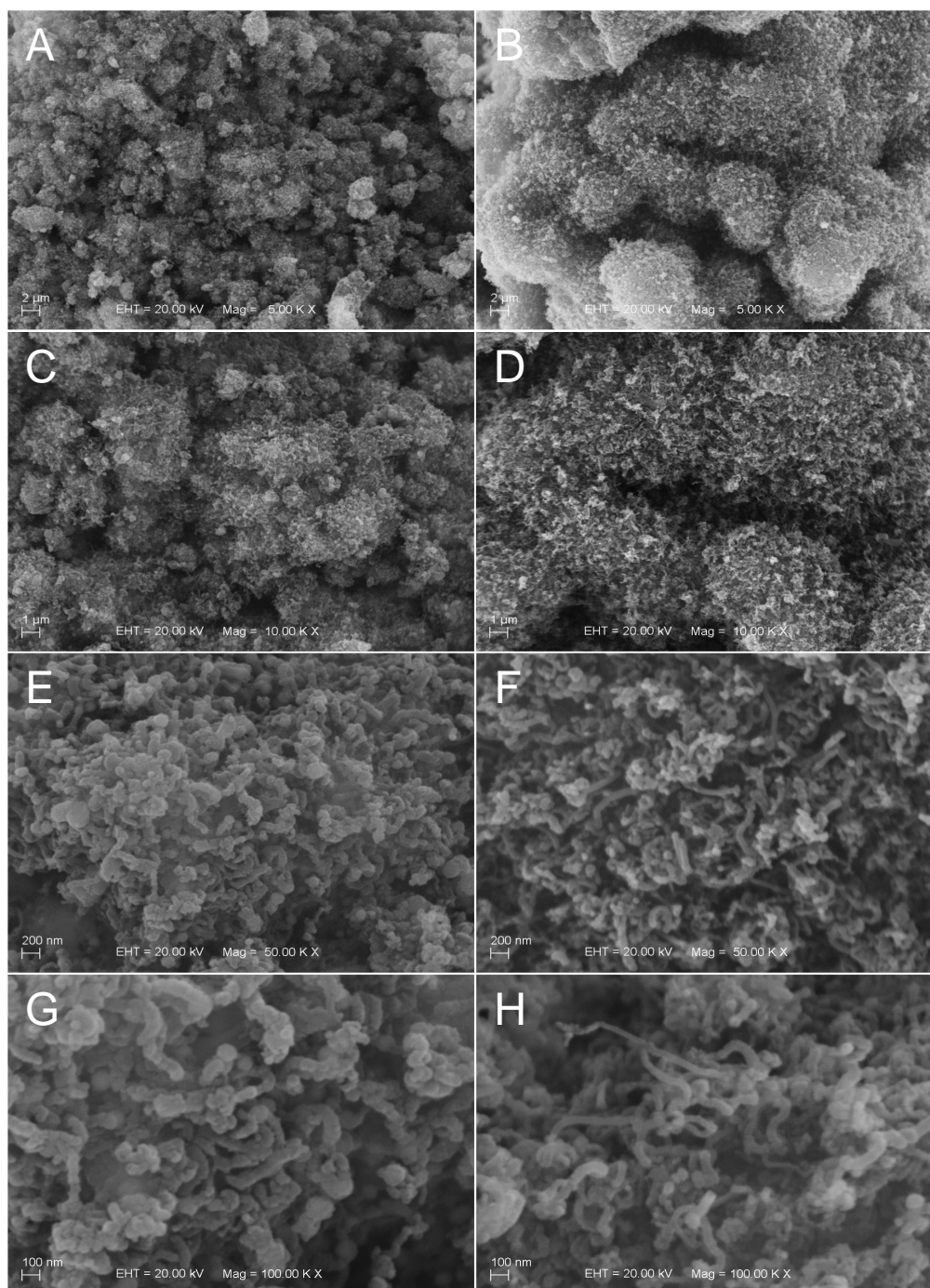
As micrografias do  $\text{TiO}_2$ , um sólido cristalino, revelam uma morfologia micrométrica, formada por nanopartículas, dando um aspecto rugoso ao óxido de titânio sem o recobrimento de NTC.



**Figura 8:** Micrografias do dióxido de titânio a) aumento de 1.000 vezes; b) aumento de 5.000 vezes.

Na figura 9, porém, podemos observar a superfície do óxido recoberta pelos diferentes tipos de NTCPM sintetizados. Ampliações menores, (5.000 vezes), mostram um grande recobrimento, especialmente na coluna da direita (NTC-2). As ampliações maiores em E, F, G e H, ressaltam as diferenças entre os tubos, revelando tubos verticalmente crescidos, mais alinhados, no caso do NTC-2, e, com a mesma relação de diâmetros (cerca de 50nm para os NTC-2, contra cerca de 80 nm para os NTC-1).





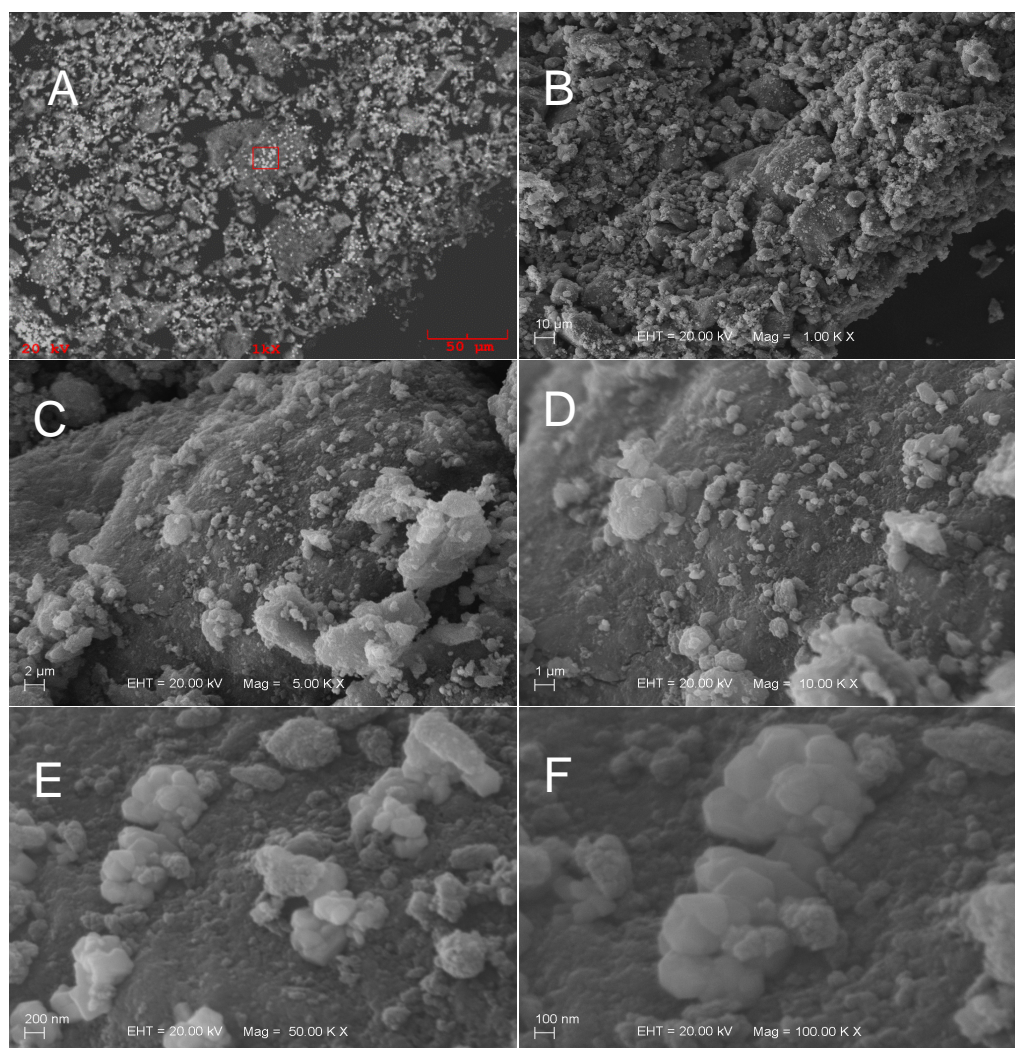
**Figura 9:** Micrografias do dióxido de titânio com NTC (à esquerda, do tipo 1) e (à direita, do tipo 2). a)  $\text{TiO}_2/\text{NTC-1}$ , aumento de 5.000 vezes; b)  $\text{TiO}_2/\text{NTC-2}$ , aumento de 5.000 vezes; c)  $\text{TiO}_2/\text{NTC-1}$ , aumento de 10.000 vezes; d)  $\text{TiO}_2/\text{NTC-2}$ , aumento de 10.000 vezes; e)  $\text{TiO}_2/\text{NTC-1}$ , aumento de 50.000 vezes; f)  $\text{TiO}_2/\text{NTC-2}$ , aumento de 50.000 vezes; g)  $\text{TiO}_2/\text{NTC-1}$ , aumento de 100.000 vezes; h)  $\text{TiO}_2/\text{NTC-2}$ , aumento de 100.000 vezes.

## 4.2. Análise morfológica por MEV dos compósitos após os experimentos de deposição

### 4.2.1. Deposição de prata em BC

Os experimentos de deposição não eletroquímica de prata foram realizados conforme descrito na parte experimental. Além dos testes com as amostras de substratos micrométricos recobertos por redes de NTC, os substratos sem recobrimento, também foram testados, a fim de verificar diferenças reacionais, com o crescimento dos tubos.

A figura 10 apresenta as micrografias do BC, após o experimento de incorporação de prata.



**Figura 10:** Micrografias MEV do compósito BC/Ag. a) imagem no modo composicional e b) a f) modo topográfico; b) aumento de 1.000 vezes; c) aumento de 5.000 vezes; d) aumento de 10.000 vezes; e) aumento de 50.000 vezes e f) aumento de 100.000 vezes.

A figura 10-A mostra a imagem no modo composicional, onde foi realizada a análise composicional por EDX. O espectro EDX da amostra de BC/Ag (vide apêndice I), revela um pico de média intensidade para a prata.

Em ampliações menores (10-C e 10-D) é possível notar partículas na superfície, que, em maiores ampliações (50.000 e 100.000), revelam-se “clusters”, ou seja, aglomerados de cristais, de aparente geometria cúbico. As partículas são grandes, da ordem de várias centenas de nanômetros.

O difratograma de raios-X para a amostra, (apêndice I) revela a presença de prata metálica, através da presença do pico principal relativo ao plano (1 1 1) em  $38,18^\circ$  e do pico relativo ao plano (2 0 0) em  $44,25^\circ$  C, que são os picos de maior intensidade, referindo-se à estrutura cúbica de face centrada da prata metálica.

#### 4.2.1.2. Deposição de prata em BC/NTC-1

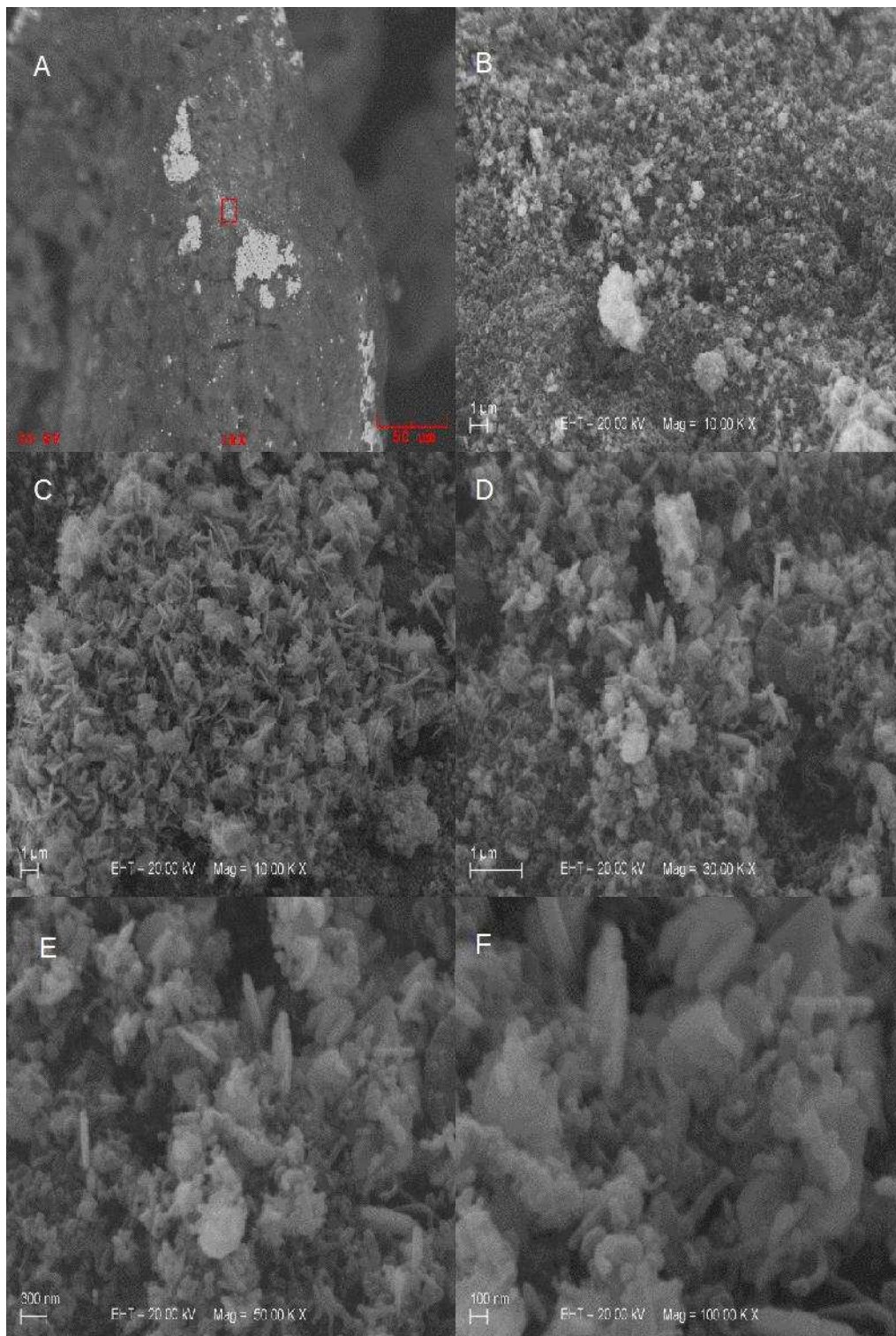
A figura 11 traz as micrografias MEV de uma amostra de CA/BC-NTC-1, submetida às mesmas condições experimentais.

O aumento de 1.000 vezes em modo composicional, imagem produzida por elétrons retroespalhados, mostra a partícula de carvão, com regiões de grande contraste, sugerindo uma deposição localizada. A análise feita por EDX na região indicada na imagem 11- A revela um pico muito intenso para a prata, praticamente com a mesma intensidade do pico do elemento cálcio, sempre em abundância no BC.

A observação das imagens no modo topográfico (elétrons secundários), mostram as partículas nas redes de nanotubos, e não mais em grandes aglomerados. As partículas visualizadas têm formato um pouco diferente, e a distribuição de tamanhos parece não passar de algumas centenas de nanômetros. É sabido que os nanotubos servem de centro de nucleação para nanopartículas, o que parece ser indicado pelas figuras.

A análise de raios-X para amostras com NTC submetidas às reações sempre possui mais picos devido à presença de vestígios de catalisador metálico e ao possível surgimento de outros produtos, porém pode-se encontrar os picos de difração para a prata metálica.





**Figura 11:** Micrografias do compósito BC/NTC-1/Ag. a) imagem no modo composicional e b a f modo morfologia; b e c) aumento de 10.000 vezes; d) aumento de 30.000 vezes; e) aumento de 50.000 vezes e f) aumento de 100.000 vezes.



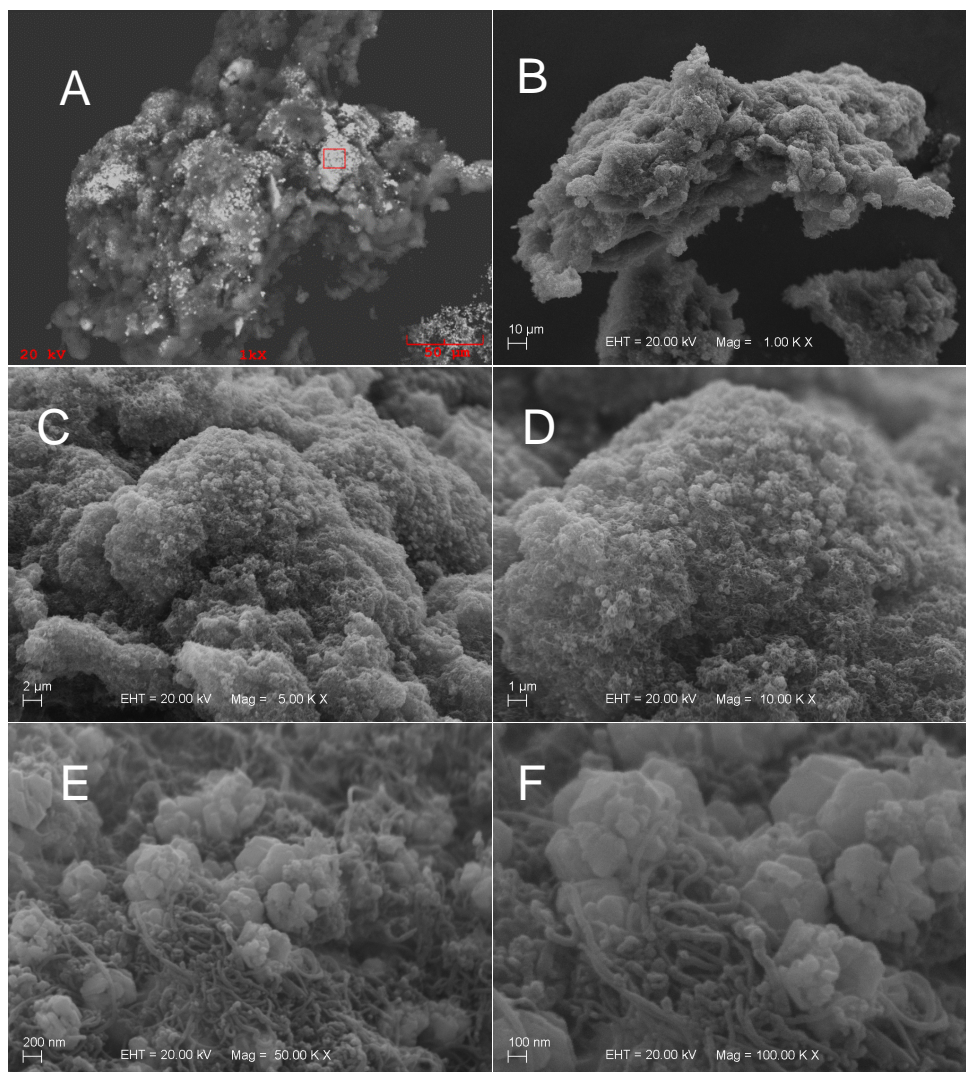
#### 4.2.1.3. Deposição de prata em BC/NTC-2

As micrografias da amostra de BC/NTC-2 são apresentadas na figura 12.

Mais uma vez podemos ver regiões de alta concentração de contraste na imagem composicional. Esses contrastes estão associados a regiões condutoras de elétrons, como os metais. A região selecionada para análise composicional, confirma a presença de prata, em um pico de forte intensidade.

Nas micrografias em modo topográfico observa-se uma região muito rica em NTC (imagens 12- C e 12- D) e, nas ampliações maiores (12- E e 12- F), pode-se ver, claramente, a formação de diversos aglomerados de cristais nas redes de NTC. Os aglomerados são bem maiores que as partículas observadas nas micrografias para BC/NTC-1/Ag, porém, menores que os aglomerados presentes na amostra sem NTC. Sabe-se que o tamanho dos cristais e de seus “*clusters*” é dependente de diversos fatores, entre eles do tempo e dos centros de nucleação, no caso os NTC. As imagens sugerem que os NTC estejam, realmente, modulando o crescimento dos cristais.

Os cristais observados parecem ter formatos mais bem definidos e a difração de raios-X confirma a presença de prata cúbica.



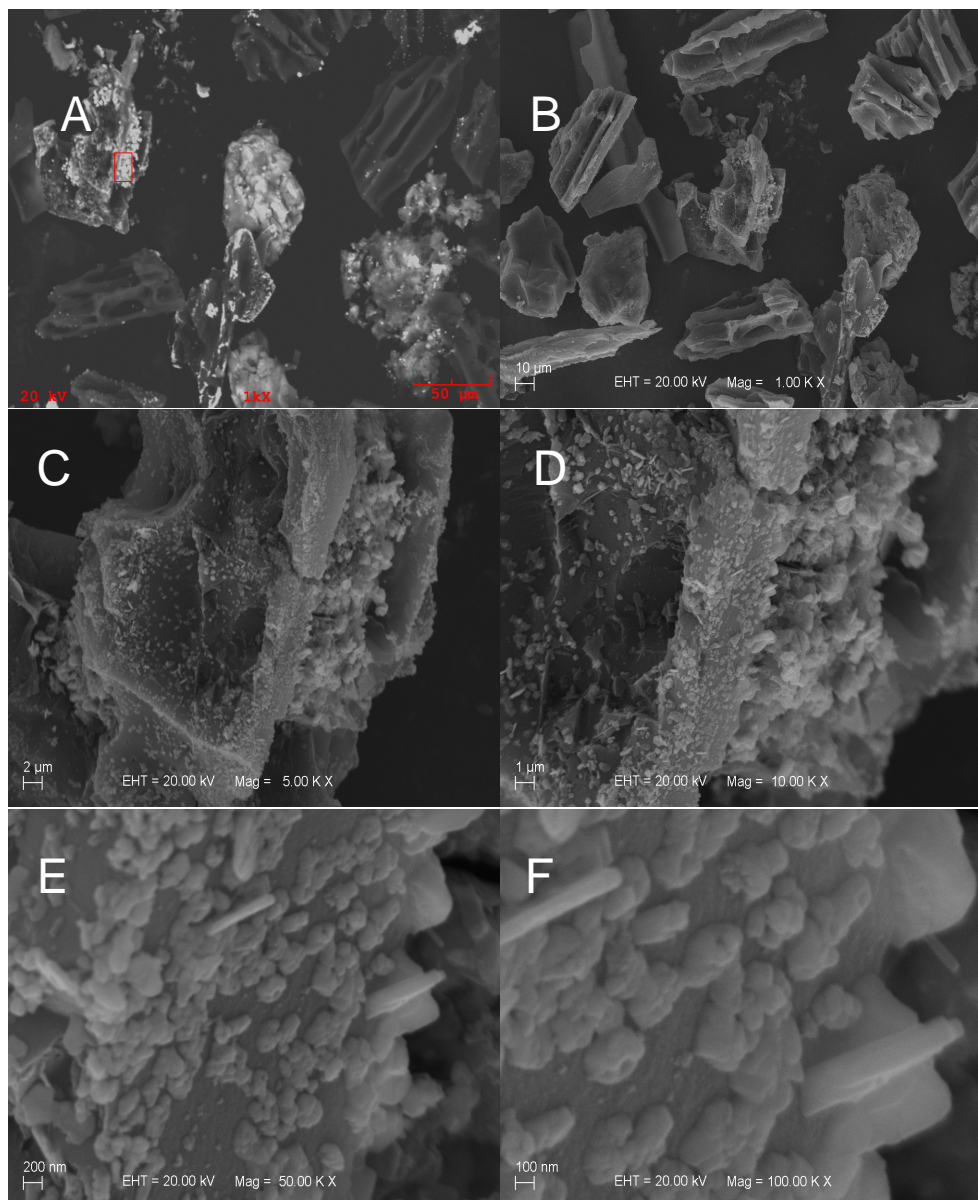
**Figura 12:** Micrografias MEV do compósito BC/NTC-2/Ag. a) imagem no modo composicional e b a f modo morfologia; b aumento de 1.000 vezes; c) aumento de 5.000 vezes; d) aumento de 10.000 vezes; e) aumento de 50.000 vezes e f) aumento de 100.000 vezes.

#### 4.2.2. Deposição de prata em CA

A figura 13 mostra as micrografias para a amostra de CA sem a presença de NTC, após os procedimentos reacionais.

Na imagem em modo composicional (13-A), podemos ver partículas quase totalmente recobertas por pontos brilhantes e outras partículas com apenas alguns pontos. Uma das regiões fortemente brilhantes foi analisada por EDX e a técnica indicou a presença de um pico de prata de forte intensidade. As ampliações no modo topográfico mostram a superfície do carvão bastante recoberta por partículas, (imagens 13-C e 13-D).

Nas ampliações maiores (13-E e 13-F) podemos ver grandes partículas adsorvidas na superfície, algumas chegando a quase um micrômetro em tamanho. Algumas parecem formar pequenos aglomerados.



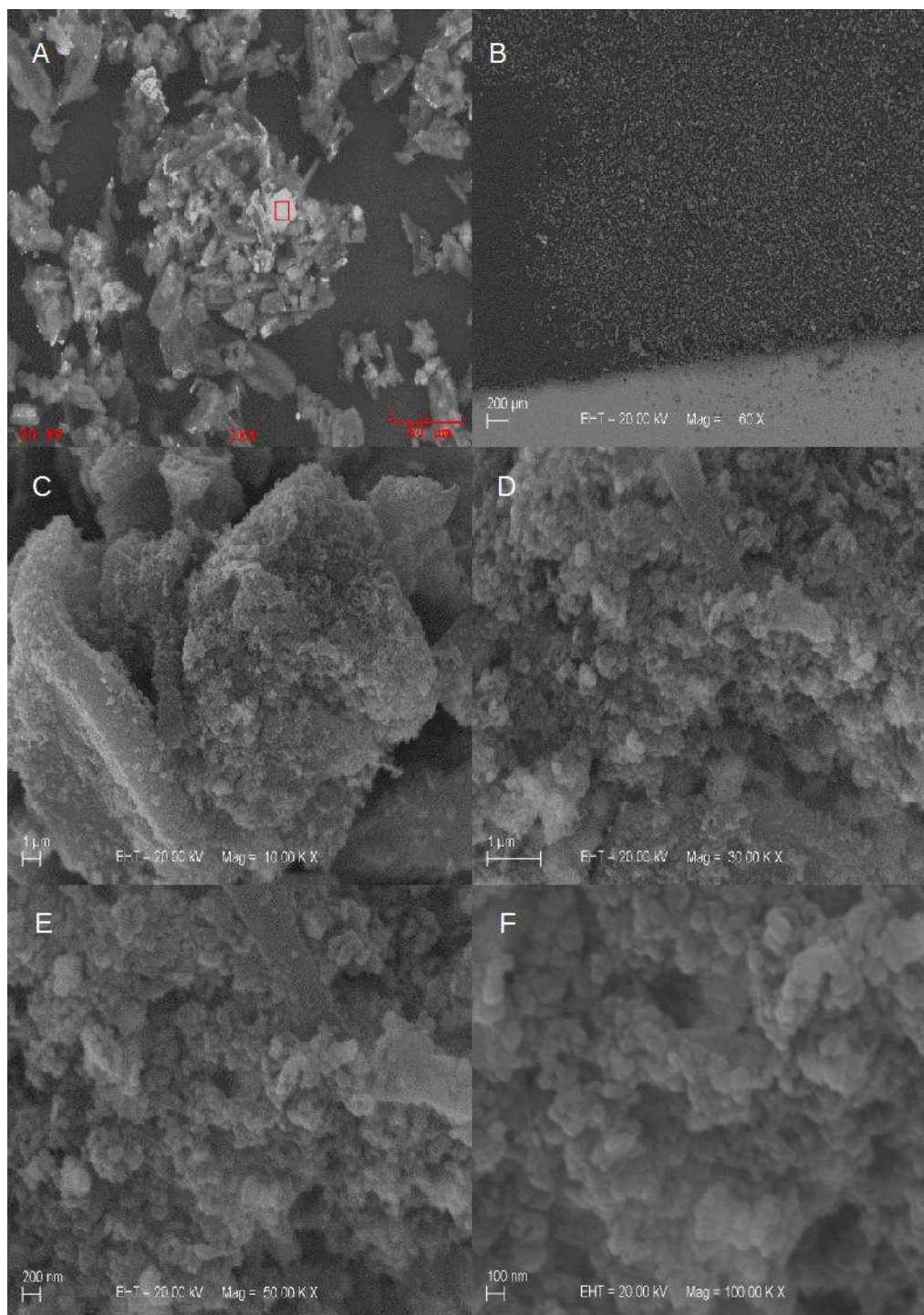
**Figura 13:** Micrografias MEV do compósito CA/Ag. a) imagem no modo composicional e b a f modo topográfico: a e b) aumento de 1.000 vezes; c) aumento de 5.000 vezes; d) aumento de 10.000 vezes; e) aumento de 50.000 vezes; f) aumento de 100.000 vezes.

#### 4.2.2.1. Deposição de prata em CA/NTC-1

Na figura 14 vemos as micrografias para a amostra de CA com NTC do tipo1 após imersão em solução do precursor de prata. Também há regiões de alta concentração de pontos brilhantes, na imagem composicional e regiões pouco decoradas. O espectro EDS foi realizado em uma das regiões de aparente alta concentração de partículas e a correspondência com a prata é feita devido a um pico de forte intensidade.

As micrografias, embora não estejam muito nítidas, mostram uma região bastante recoberta por NTC, e a presença de partículas entre eles, de diâmetro bem menor, em comparação às partículas que aderiram à superfície do carvão ativado sem nanoestruturação.



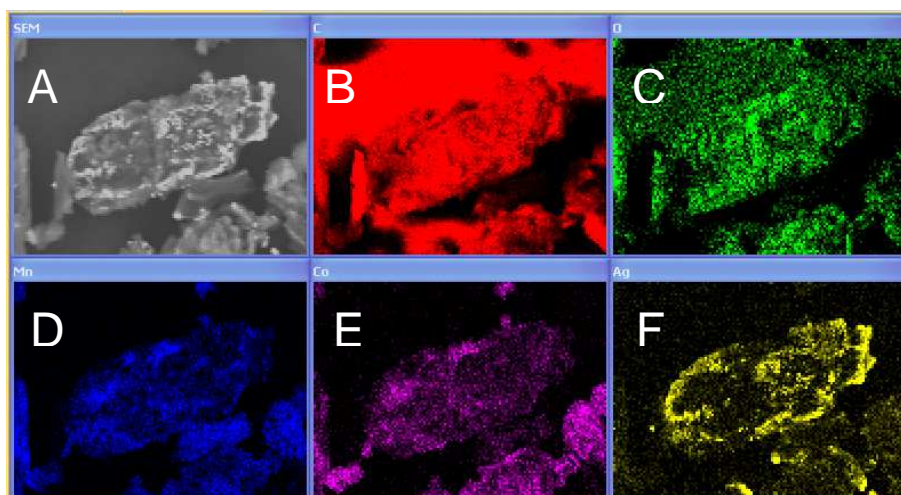


**Figura 14:** Micrografias MEV do compósito CA/NTC-1/Ag. a) imagem no modo composicional e b a f modo morfologia; b aumento de 60 vezes; c) aumento de 10.000 vezes; d) aumento de 30.000 vezes; e) aumento de 50.000 vezes e f) aumento de 100.000 vezes.

#### 4.2.2.2.1. Efeito da variação do tempo de reação na deposição e formato dos grãos

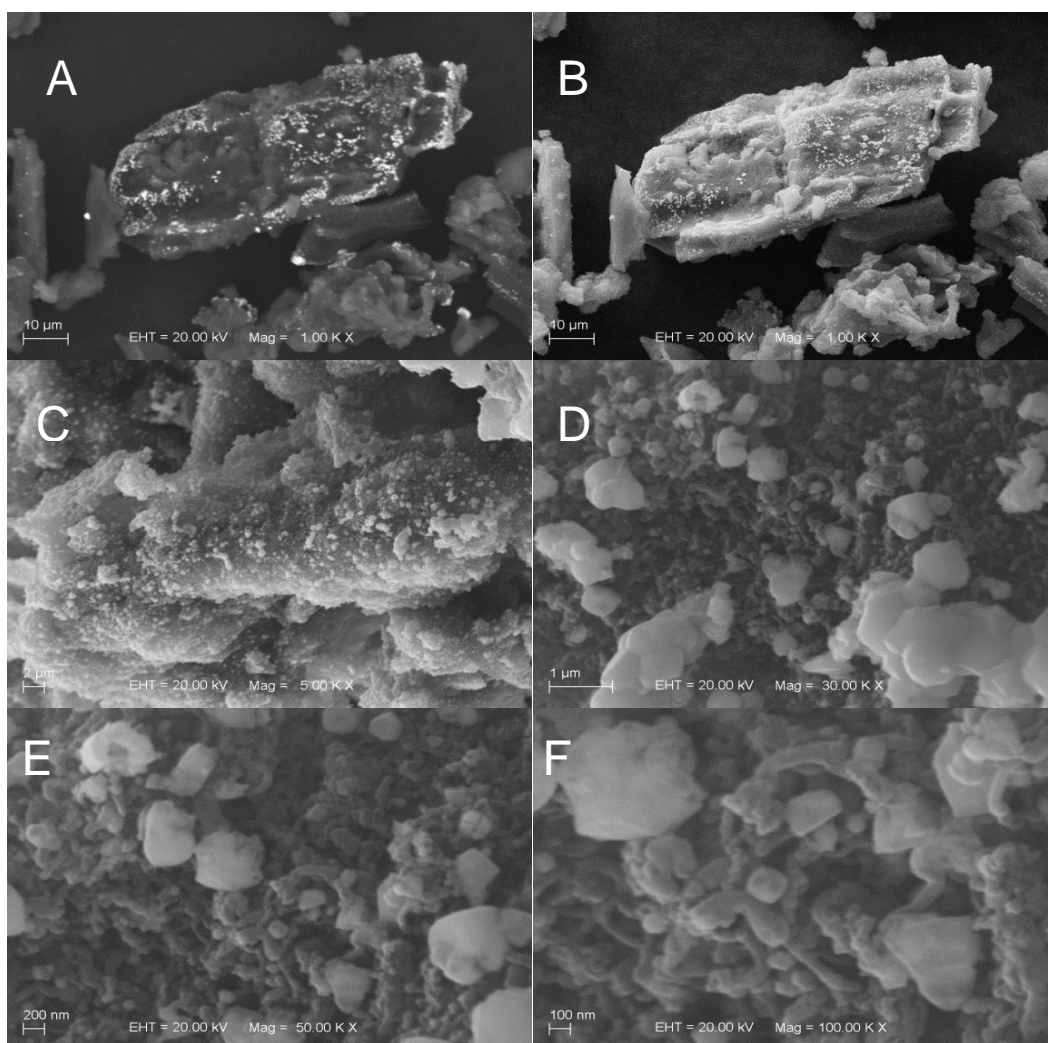
Para fins de avaliar o efeito do tempo de reação, na morfologia dos cristais formados, decidimos repetir os procedimentos experimentais para o CA/NTC-1/Ag em dois outros intervalos de tempo, nas mesmas condições, a saber: 2 minutos e 20 minutos. Os resultados são apresentados a seguir:

O mapeamento da amostra durante a análise no modo composicional,  $t=2$  minutos, (figura 15), foi realizado com relação aos elementos presentes em maior quantidade. Como podemos observar na imagem, as regiões mais brilhantes presentes na imagem A, situadas nas bordas da partícula de CA, coincidem com as regiões de maior concentração de prata, e não com os demais elementos, que estão espalhados ao longo da amostra.



**Figura15:** Mapeamento da amostra CA/NTC-1/Ag ( $t=2$  min), em modo de imagem composicional, indicando as regiões, contendo prata. A) imagem no modo composicional, aumento de 1000 vezes; b) região do carbono; c) região do oxigênio; d) região do manganês; e) região do cobalto; f) região da prata.

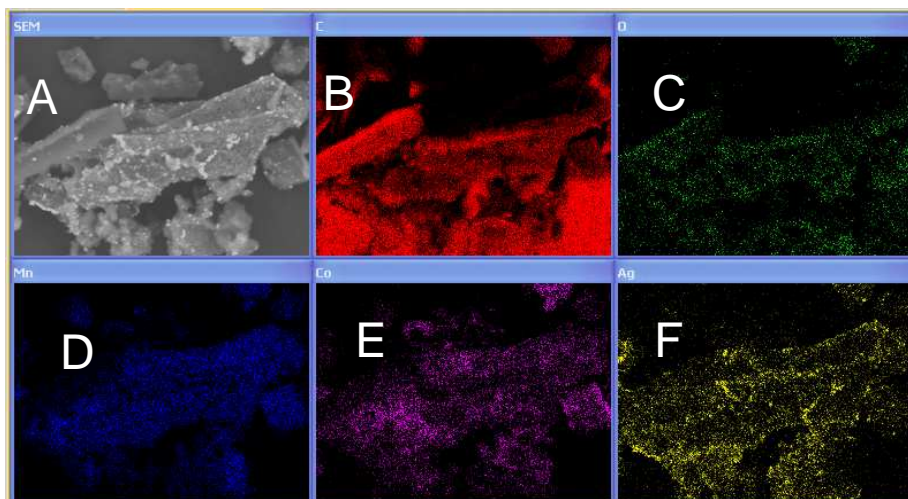
A figura 16 com as micrografias para a amostra de CA/NTC-1/Ag (2 min) mostra que mesmo um tempo curto de reação é eficiente para promover a decoração dos NTC com cristais de prata. Estes encontram-se aderidos às superfícies dos NTC, em aglomerados (*clusters*) de vários tamanhos entre 100 e 500 nm.



**Figura16:** Micrografias MEV da amostra CA/NTC-1/Ag (2 minutos): a) modo composicional, aumento de 1.000 vezes; b a f): modo morfologia: b) aumento de 1.000 vezes; c) aumento de 5.000 vezes; d) aumento de 30.000 vezes; e) aumento de 50.000 vezes; f) aumento de 100.000 vezes.

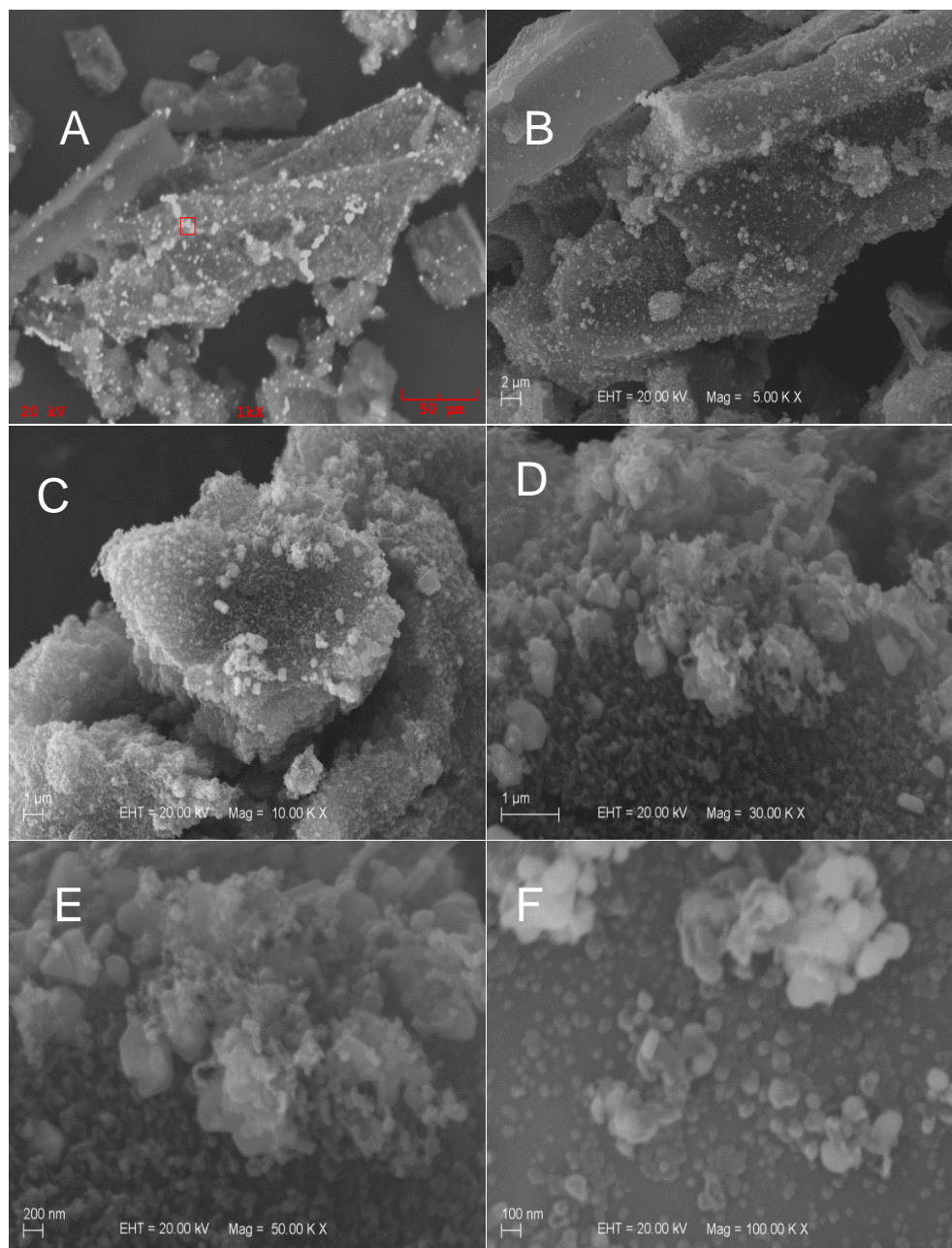
Quanto ao maior tempo de reação (20 minutos), podemos observar que houve o recobrimento com prata, embora este pareça ter sido menor do que na partícula de tempo menor (2 minutos). De fato, as micrografias (figura 17) mostram aglomerados menores, sobre os NTC mas também em outras regiões da superfície.





**Figura17:** Mapeamento da amostra CA/NTC-1/Ag (20 min), em modo de imagem composicional, indicando as regiões, contendo prata. A) imagem no modo composicional, aumento de 1000 vezes; b) região do carbono; c) região do oxigênio; d) região do manganês; e) região do cobalto; f) região da prata.



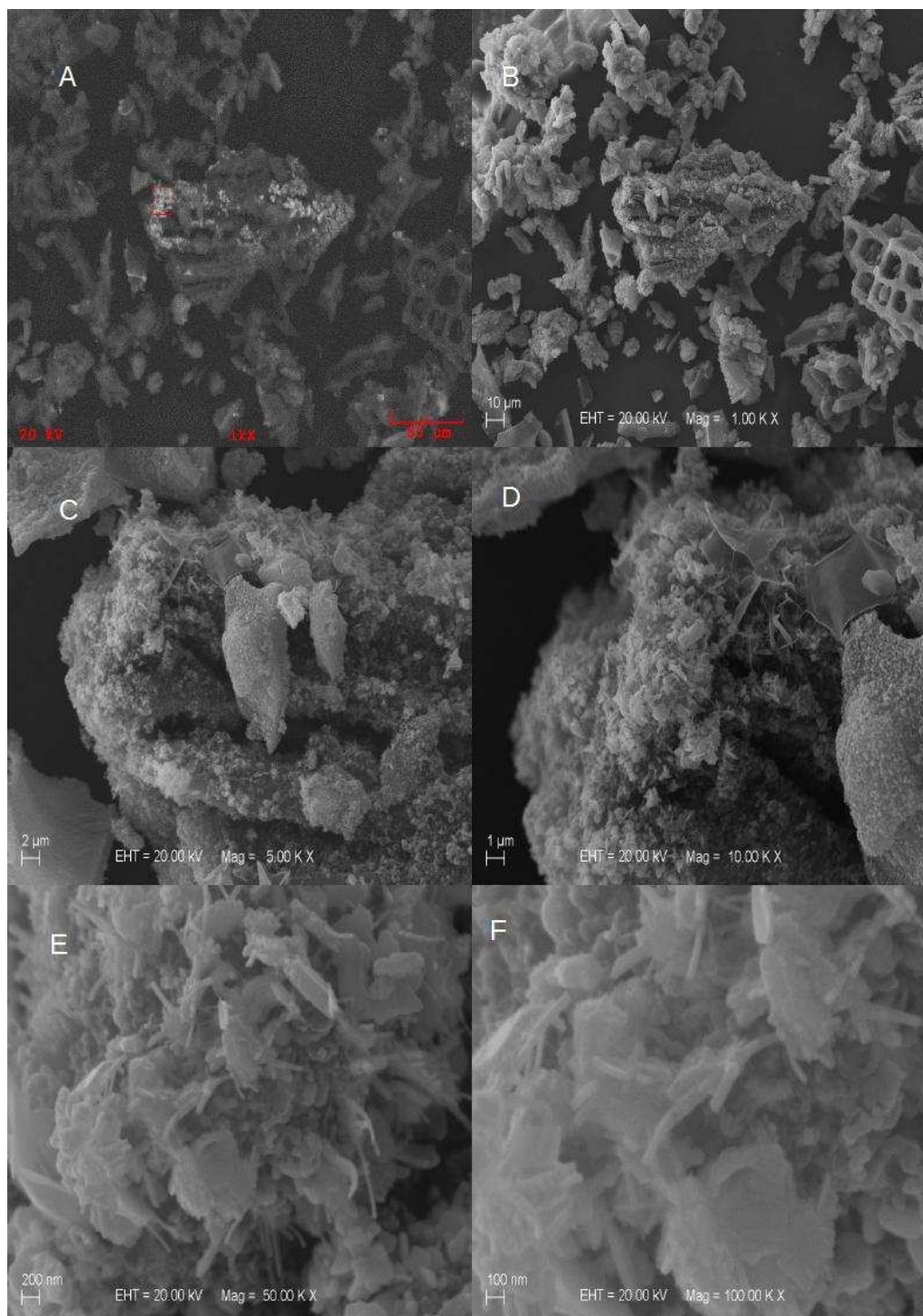


**Figura18:** Micrografias da amostra CA/NTC-1/Ag (20 minutos): a) modo composicional, aumento de 1.000 vezes; b a f): modo morfologia: b) aumento de 5.000 vezes; c) aumento de 10.000 vezes; d) aumento de 30.000 vezes; e) aumento de 50.000 vezes; f) aumento de 100.000 vezes.

#### 4.2.2.2.2. Deposição de prata em CA/NTC-2

A figura 19 não apresenta regiões tão concentradas na imagem composicional, porém, à região analisada é atribuída e confirmada a presença de prata (EDX e difratograma de raio-X).

As micrografias no modo topográfico mostram regiões com partículas e também a presença de camadas muito finas sobre os NTC. Essas camadas são provavelmente regiões de alta concentração de prata. Sabe-se que aumentos no tempo de reação ou variações na concentração dos precursores podem levar a essas camadas contínuas de metais.



**Figura 19:** Micrografias do compósito CA/NTC-2/Ag. a) imagem no modo composicional e b a f modo morfologia; b aumento de 1000 vezes; c) aumento de 5.000 vezes; d) aumento de 10.000 vezes; e) aumento de 50.000 vezes e f) aumento de 100.000 vezes.

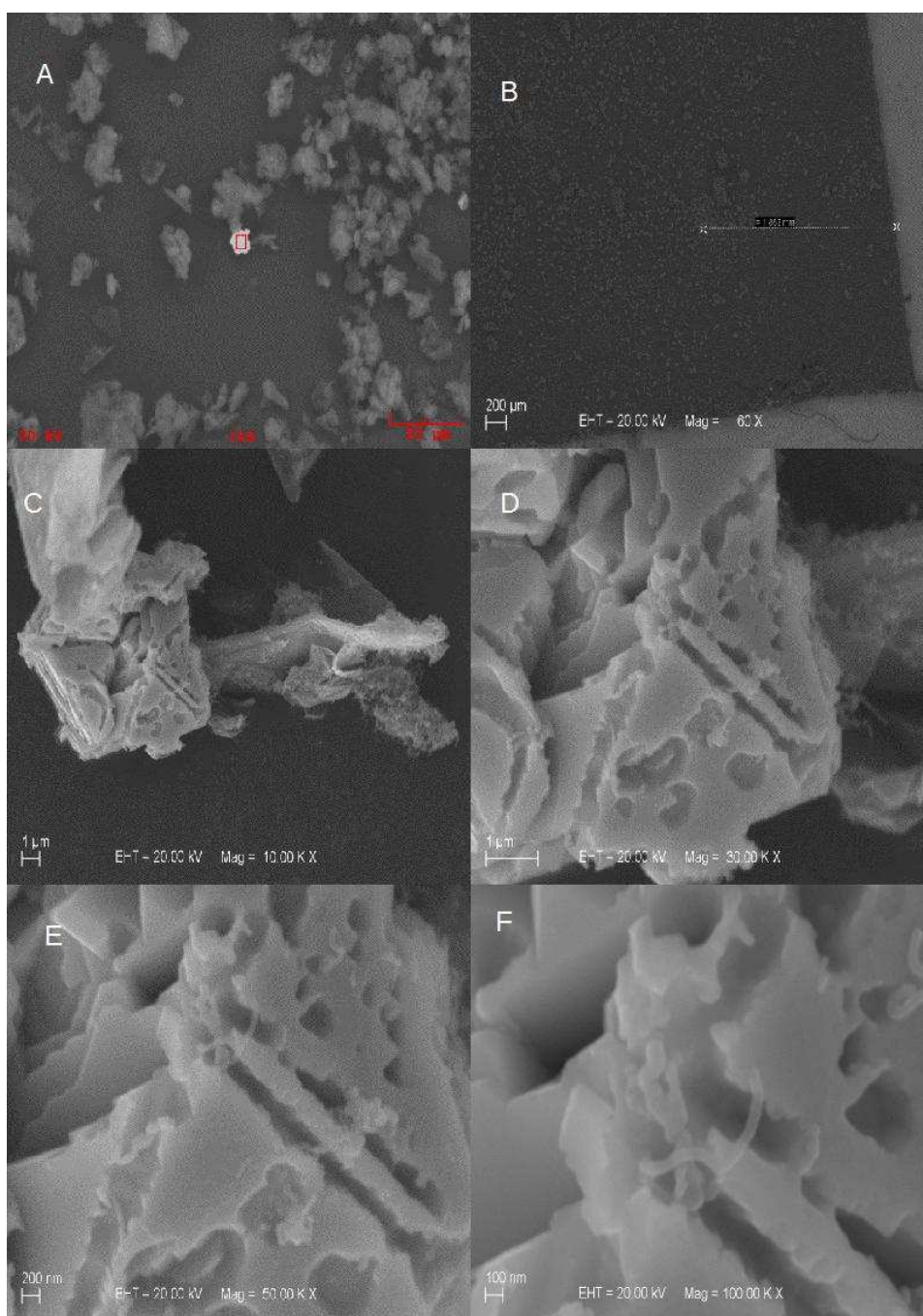
### **4.2.3. Deposição de prata em Grafita**

Ao contrário dos carvões ativados, a grafita sem NTC não foi capaz de promover a redução dos íons  $\text{Ag}^+$ . O espectro EDX exibido no apêndice revela que não há a presença do elemento prata, nem mesmo em concentrações residuais

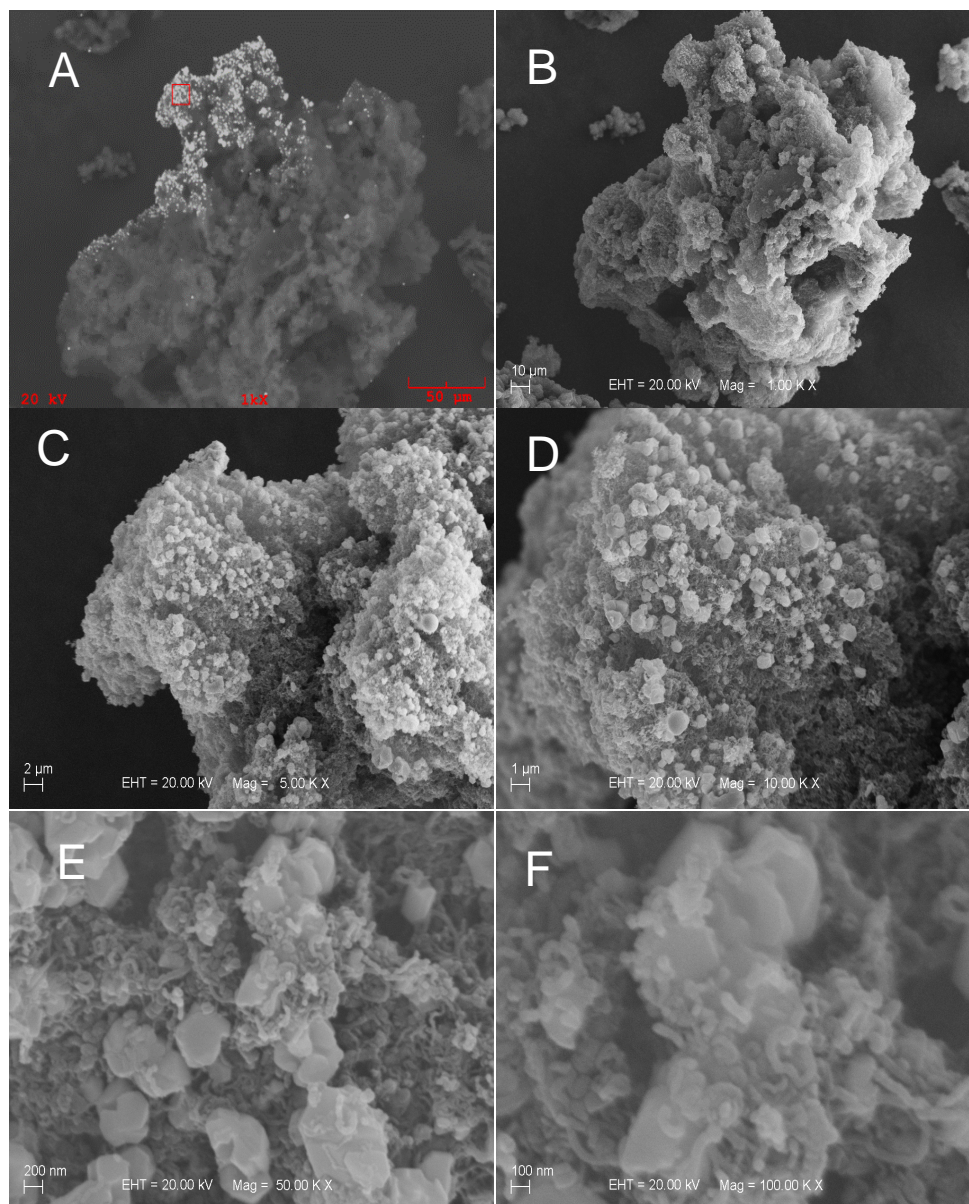
#### **4.2.3.1. Deposição de prata em G/NTC-1**

Em contrapartida, a figura 20 (A e B) mostra que existe uma região de brilho intenso no modo composicional, cuja análise elementar revela a presença quase que exclusiva de prata, além do carbono, em menor intensidade, o que indica que não se trata de um óxido, nem de um sal, mas prata ancorada em carbono. Porém, trata-se de uma única região na amostra, formada por uma partícula da ordem de micrômetros. Da partícula, parecem sair nanoestruturas tubulares, que podemos supor serem nanotubos de carbono, na parte inferior. Porém, esta foi a única região da amostra com depósito de prata.





**Figura 20:** Micrografias do compósito G/NTC-1/Ag. a) imagem no modo composicional e b a f modo morfologia; b aumento de 60 vezes; c) aumento de 10.000 vezes; d) aumento de 30.000 vezes; e) aumento de 50.000 vezes e f) aumento de 100.000 vezes.



**Figura 21:** Micrografias do compósito G/NTC-2/Ag. a) imagem no modo composicional e b) a f) modo morfologia; b) aumento de 1.000 vezes; c) aumento de 5.000 vezes; d) aumento de 10.000 vezes; e) aumento de 50.000 vezes e f) aumento de 100.000 vezes.



Com relação à amostra de G/NTC-2, o quadro observado é bem diferente. A figura 21 – A revela uma partícula com bastante contraste na região superior, correspondente a um pico bem intenso de prata. C e D mostram partículas sobre a região dos NTC, que em E e F revelam-se aglomerados cristalinos nos enovelamentos de NTC, da ordem de algumas centenas de nanômetros. A análise do raio-X confirma a presença da prata.

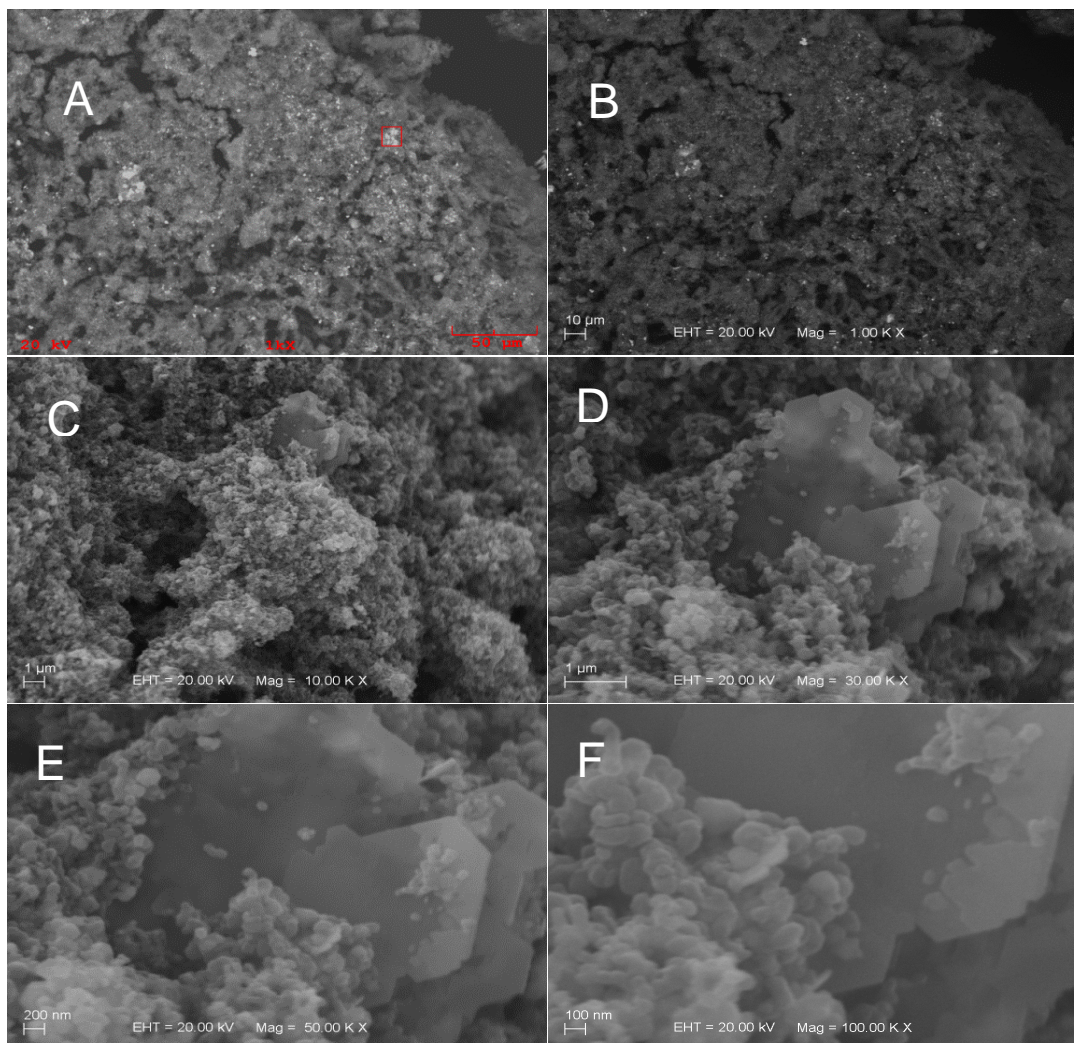
#### 4.2.5.4. Deposição de prata em $\text{TiO}_2$

O experimento com o dióxido de titânio sem NTC mergulhado em solução e nitrato de prata também não foi capaz de depositar prata.

A figura 22 mostra os resultados obtidos com a imersão do material micro-nanoestruturado de dióxido de titânio e NTC-1, após a imersão em solução de nitrato de prata, conforme os procedimentos previamente descritos.

A micrografia 22-A refere-se à imagem no modo composicional do microscópio. Podemos observar a presença de alguns pontos contrastando na amostra, onde supomos haver partículas depositadas. O espectro EDX realizado no local escolhido (região com certa concentração de pontos em contraste) revela um pico de alta intensidade para a prata, porém, as ampliações maiores revelam um quadro diferente do até então observado. As partículas situadas entre os NTC, consistem de formas micrométricas, achatadas, diferentes dos aglomerados de cristais que temos visualizado até o momento. O espectro revela a presença do átomo de cloro, o que pode sugerir a formação de cloreto de prata, ao invés da formação de prata em estado de oxidação 0. O  $K_{ps}$  do cloreto de prata é  $1,2 \times 10^{-10}$ . Como a concentração de íons  $\text{Ag}^+$ , proveniente da solução é 0,01M, qualquer concentração acima de  $1,2 \times 10^{-12}$  M de  $\text{Cl}^-$ , pode precipitar na forma de  $\text{AgCl}$ .

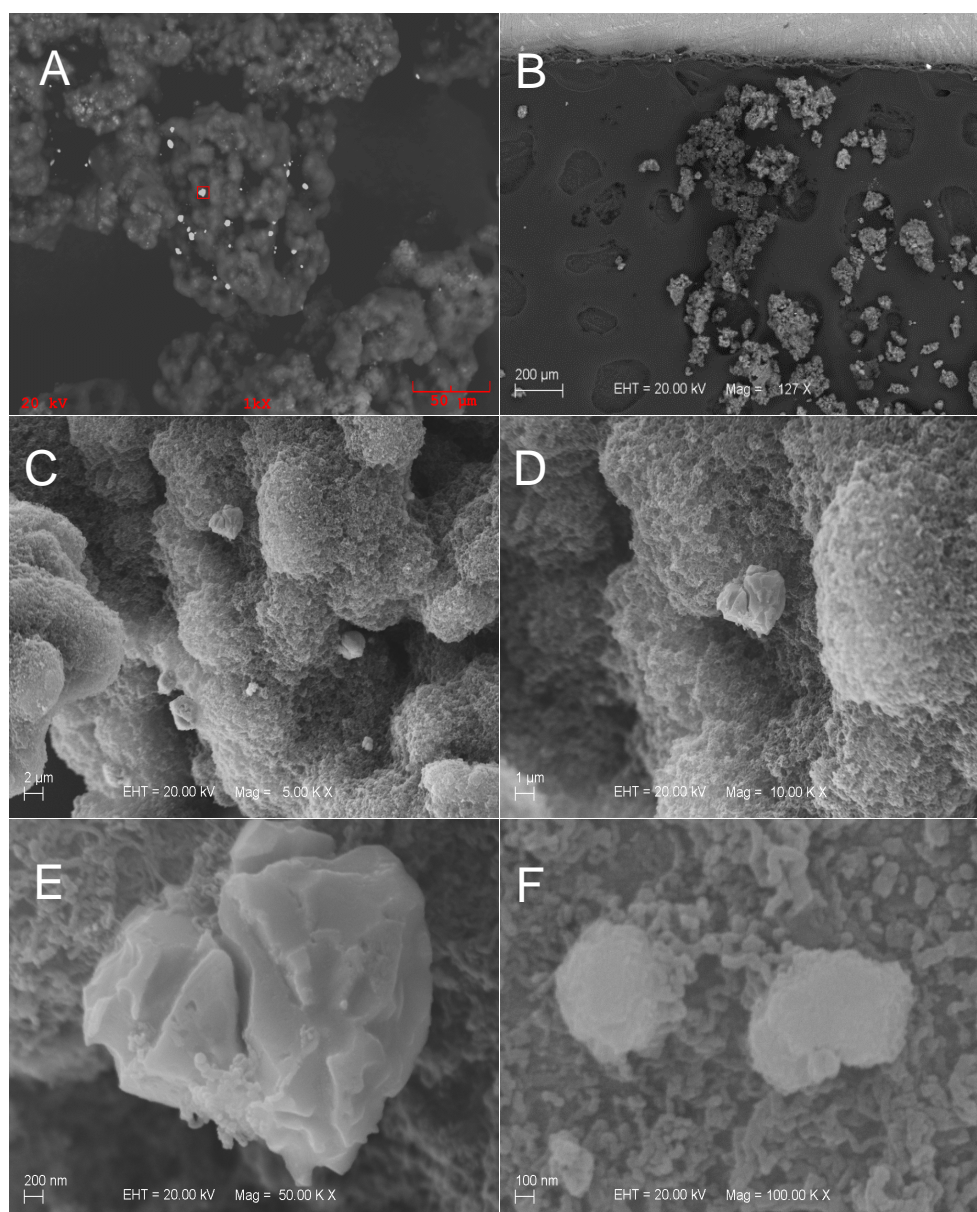
O difratograma de raios-X também confirma a presença de picos para o cloreto de prata, indicando que parece ter havido a precipitação de cloreto de prata, preferencialmente à redução do  $\text{Ag}^+$ .



**Figura 22:** Micrografias do composto  $\text{TiO}_2/\text{NTC-1}/\text{Ag}$ . a) imagem no modo composicional e b) a f) modo morfologia; b) aumento de 1.000 vezes; c) aumento de 10.000 vezes; d) aumento de 30.000 vezes; e) aumento de 50.000 vezes e f) aumento de 100.000 vezes.

A figura 23 apresenta as micrografias da amostra de  $\text{TiO}_2/\text{NTC-2}$  após a reação em solução de nitrato de prata. Na micrografia composicional (A), vemos pontos fortemente brilhantes em várias regiões da amostra. A análise elementar local confirma a presença da prata, em um pico de forte intensidade. Desta vez, não há a presença de cloro.

Ampliações maiores (C e D), revelam a presença de partículas nas florestas de NTC. Em E, vemos uma partícula da ordem de 2,5 micrômetros de diâmetro, de onde podem-se ver nanotubos emergindo. Em F, ampliação de 100.000 vezes, podemos ver duas partículas menores, da ordem de 600 nm de diâmetro, também aderidas aos NTC. O difratograma também indica a presença de prata.



**Figura 23:** Micrografias MEV do composto  $\text{TiO}_2/\text{NTC-2}/\text{Ag}$ . a) imagem no modo composicional e b) a f) modo morfologia; b) aumento de 127 vezes; c) aumento de 5.000 vezes; d) aumento de 10.000 vezes; e) aumento de 50.000 vezes e f) aumento de 100.000 vezes.

#### 4.3. Análise morfológica dos substratos após os experimentos de deposição de cobre

Os experimentos de deposição de cobre foram realizados para os 4 substratos micro-nanoestruturados com NTC do tipo 1.

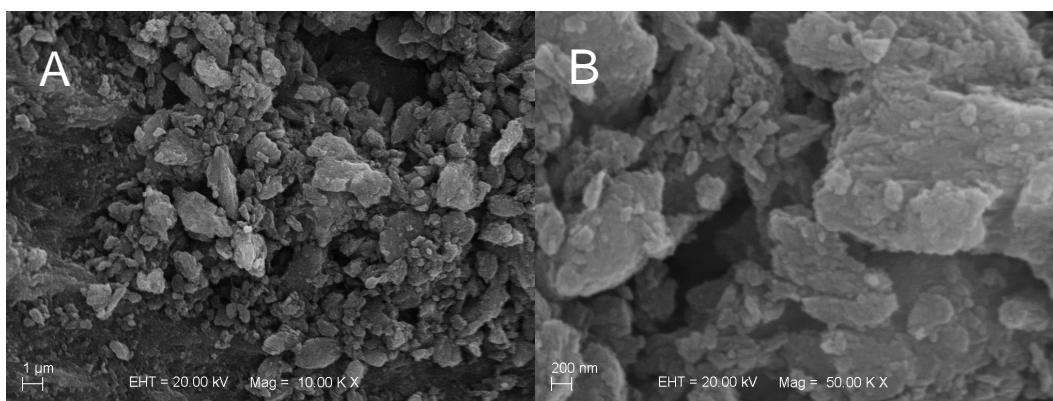
Desta vez, o efeito da funcionalização dos NTC pela presença de um ácido foi avaliado, bem como a influência da concentração da solução. Deste



modo, duas concentrações de diferentes precursores metálicos foram preparadas, em presença de ácido sulfúrico, ou sem. Também foram feitos testes usando-se outros ácidos inorgânicos fortes como o ácido nítrico e o ácido clorídrico.

Em primeiro lugar foi realizado o experimento com uma amostra de NTC-1 não ancorada em substrato.

A análise composicional da amostra de NTC não ancorado em substrato, após a imersão em solução diluída de sulfato de cobre e ácido sulfúrico não acusou a presença de cobre, mostrando que o NTC do tipo 1 sem estar hibridizado a um substrato não deposita cobre em sua superfície. O mesmo ocorreu para os demais substratos com a exceção do BC e do  $\text{TiO}_2$  que apresentaram picos de baixa intensidade para o cobre. No caso do  $\text{TiO}_2$  apenas traços (vide apêndice I). A figura 24 apresenta a morfologia da amostra de BC na região onde foi detectada a presença de cobre.



**Figura 24:** Micrografias MEV para a amostra BC/Cu. a) aumento de 10.000 vezes; b) aumento de 50.000 vezes.

É possível ver partículas na superfície do carvão porém, não é possível identificar padrões de estruturas cristalinas conhecidas, como a do cobre metálico.

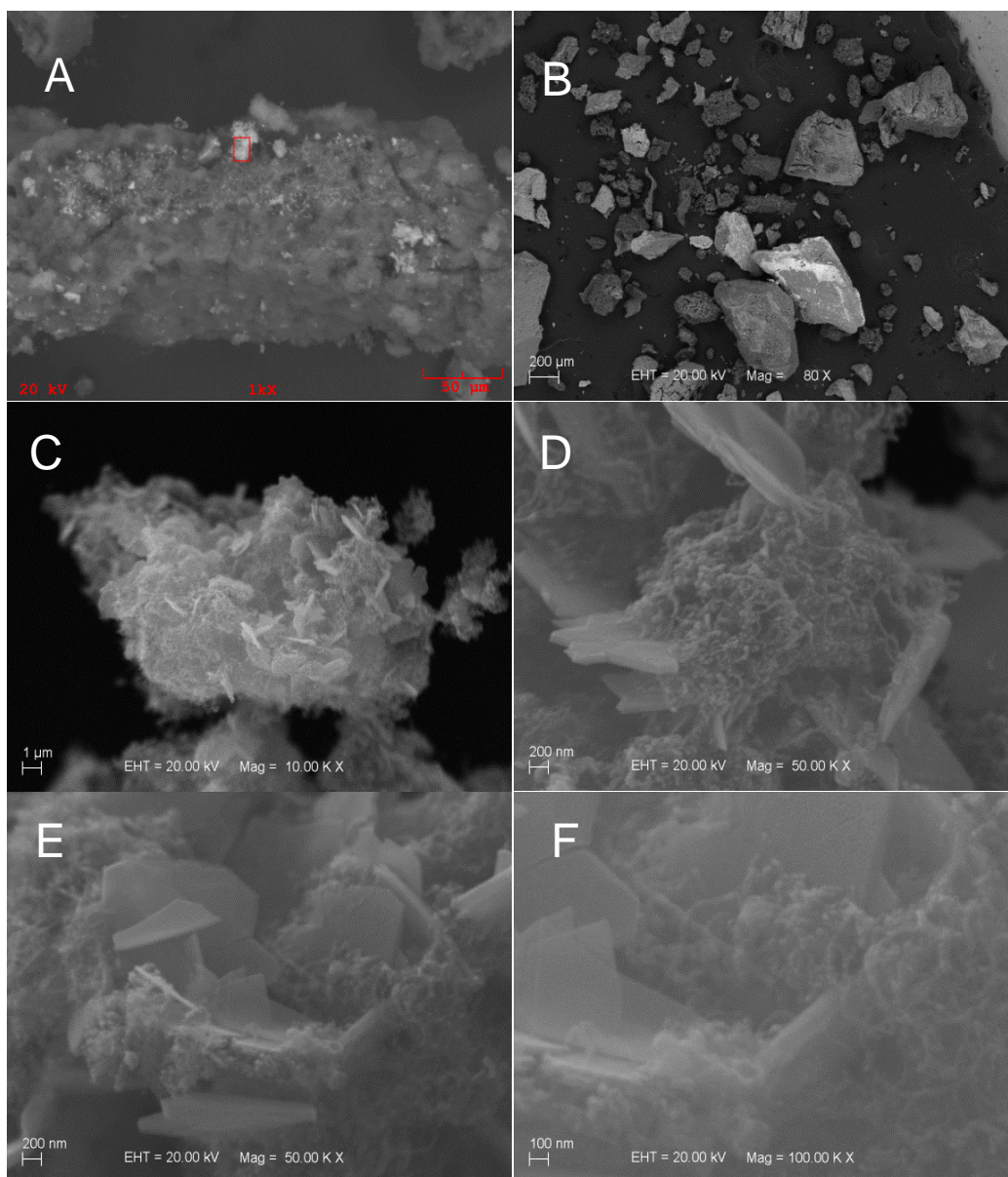
#### 4.3.1. Deposição de cobre em BC/NTC

A análise composicional para a amostra de BC com NTC-1 na superfície, após a reação em solução de sulfato de cobre e ácido sulfúrico em solução

---

diluída, detectou a presença de cobre, através de um pico de alta intensidade no espectro. No espectro também há um pico de média intensidade para o enxofre.

A figura 25 apresenta as micrografias obtidas para a amostra. Na imagem 25-A podemos ver regiões de maior contraste, onde foi realizada a análise elementar. As micrografias em maiores ampliações (C-F), mostram que houve a adsorção de partículas na região dos NTC, porém, essas partículas possuem formas de pratos sobrepostos. O difratograma, não mostra picos para os planos de cobre, porém, confirma a presença de sulfetos de cobre.



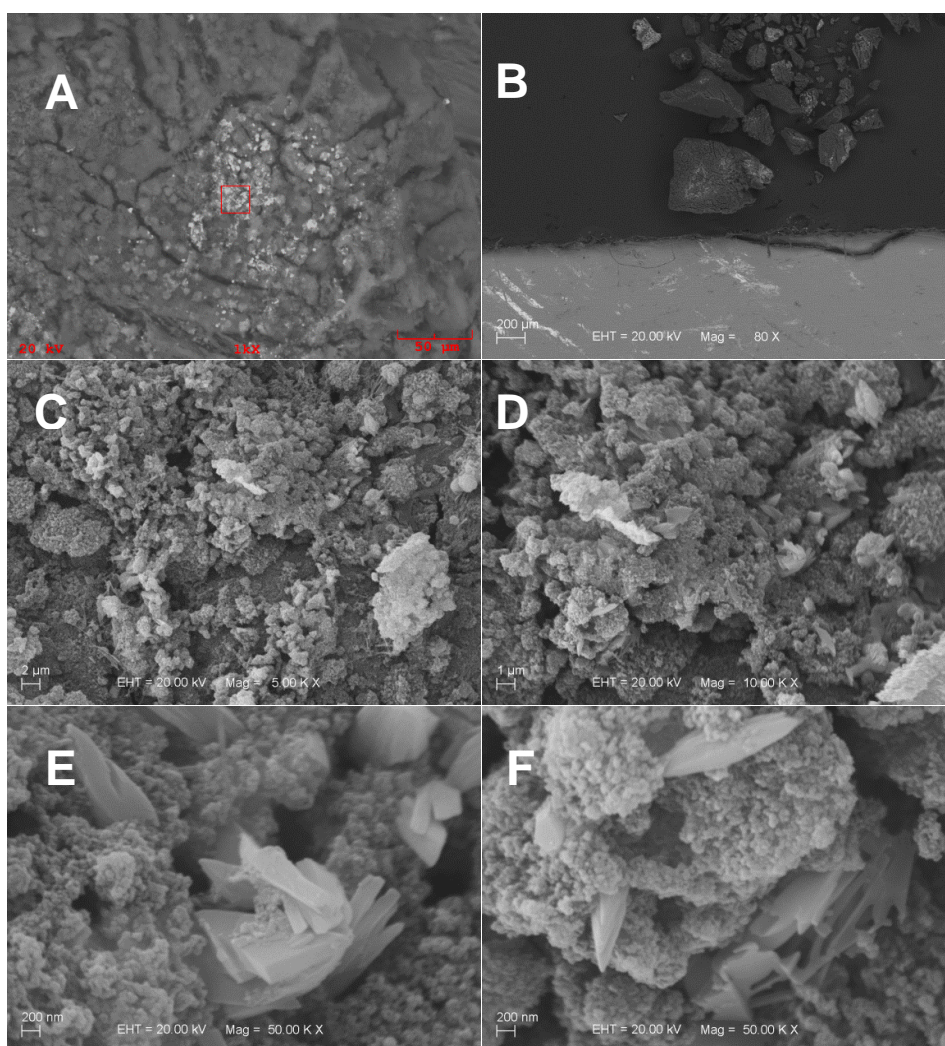
**Figura 25:** Micrografias da amostra BC/NTC-1/Cu (solução de sulfato de cobre diluída, c/  $H^+$ ): a) modo composicional, aumento de 1.000 vezes; b) a f) modo morfologia: b) aumento de 80 vezes; c) aumento de 10.000 vezes; d) aumento de 50.000 vezes; e) aumento de 50.000 vezes; f) aumento de 100.000 vezes.

O experimento foi feito também variando-se o tipo de ácido e sal precursor. O espectro para a amostra que entrou em contato com solução diluída de nitrato de cobre e ácido nítrico, em concentração equivalente à utilizada para o sulfato diluído, apresenta um pico de baixa intensidade para o cobre, cuja análise do difratograma foi feita e esta indica a presença de  $Cu_3N$ . A amostra

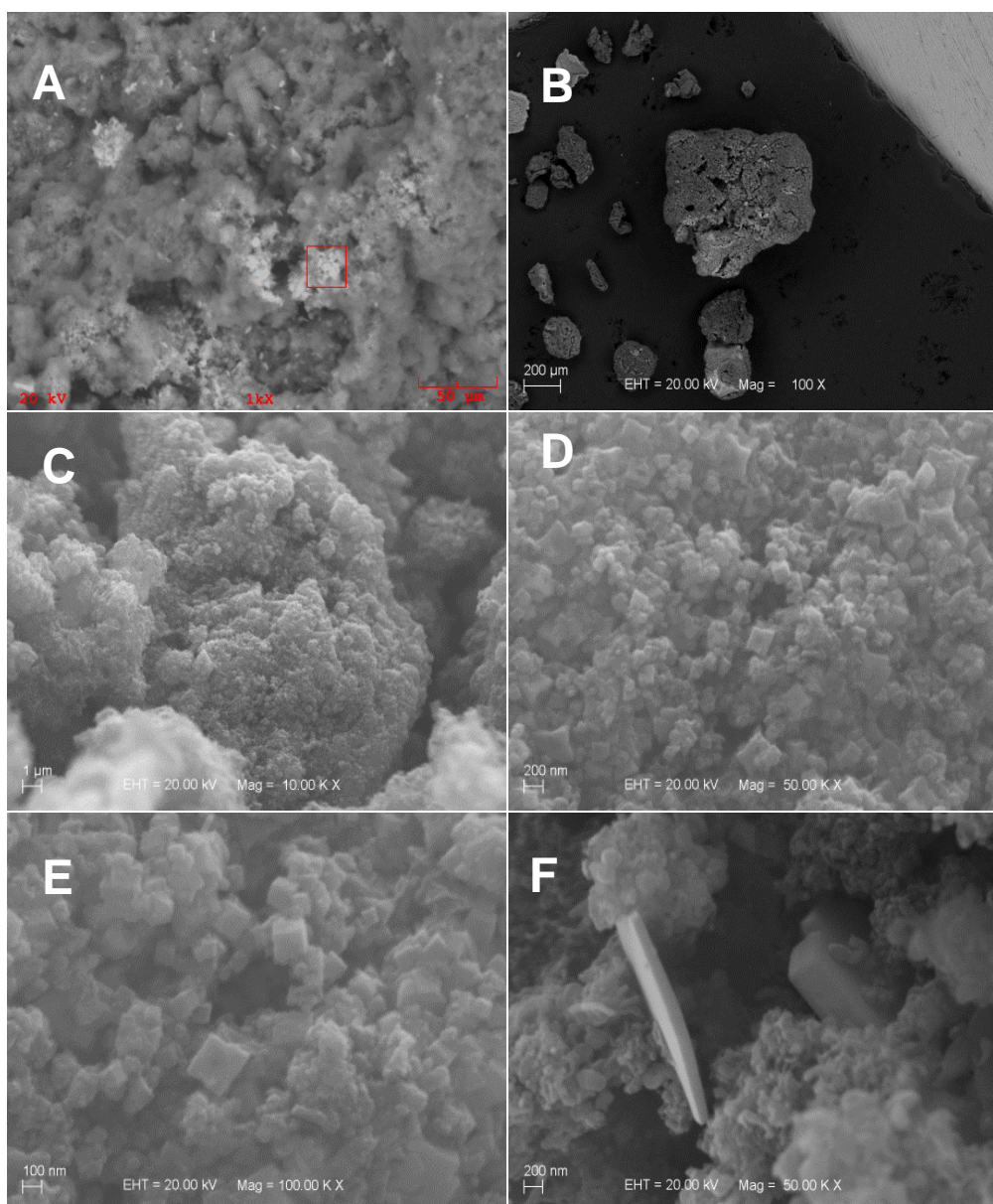


imersa em solução de cloreto de cobre/ HCl, diluída, indicou também, um pico de muito baixa intensidade para o cobre.

Por outro lado a análise composicional da amostra BC/NTC-1, submetida a uma solução de sulfato de cobre e ácido sulfúrico, concentrados, revela um pico de muito forte intensidade para a área indicada na imagem 26-A que mostra uma partícula bastante condutora. Os picos EDX nessa região, à exceção do cobre são todos muito fracos. As ampliações mostradas em 26-E e 26- F revelam a presença de formas cristalinas bem diferentes das encontradas na amostra de solução diluída e o difratograma confirma a presença de cobre metálico, porém, também há picos para sulfeto de cobre e para óxido de cobre. Um detalhe interessante, que surgiu durante a execução do experimento, é que a amostra, que antes era toda preta, ficou com coloração visivelmente acobreada após a lavagem.



**Figura 26:** Micrografias da amostra BC/NTC-1/Cu (solução concentrada c/  $H^+$ ) : a) modo composicional, aumento de 1.000 vezes; b) a f) modo morfologia: b) aumento de 80 vezes; c) aumento de 5.000 vezes; d) aumento de 10.000 vezes; e) e f) aumento de 50.000 vezes.



**Figura 27:** Micrografias da amostra BC/NTC-1/Cu (solução concentrada s/  $H^+$ ): a) modo composicional, aumento de 1.000 vezes; b) a f) modo morfologia: b) aumento de 80 vezes; c) aumento de 10.000 vezes; d) aumento de 50.000 vezes; e) aumento de 50.000 vezes; f) aumento de 100.000 vezes.

Na figura de número 27 podemos observar os resultados para a amostra de BC/NTC-1 deixada em solução concentra de sulfato de cobre, porém, sem adição de ácido sulfúrico. A análise composicional do local indicado na figura 28-A, revela um pico de cobre, de baixa intensidade. As micrografias em maiores ampliações (C-F) revelam a presença de cristais em forma cúbica, bem distribuídos ao longo da amostra, com alguns aglomerados e partículas maiores.

(400 a nm a 2 microns). O difratograma confirma a presença de cobre metálico, e, desta vez não há picos para óxido de cobre.

#### **4.3.2. Deposição de cobre em CA**

Os experimentos de deposição de cobre, não deram resultados positivos no carvão ativado puro ou com NTC em solução diluída de sulfato de cobre com ácido sulfúrico. O mesmo ocorreu para a amostra com NTC de solução concentrada com ácido. Apenas nas amostras de solução diluída de nitrato de cobre e solução concentrada de sulfato de cobre, sem ácido, é possível observar picos de muito baixa intensidade para o cobre no espectro EDS, porém, os difratogramas não indicam presença de cobre metálico.

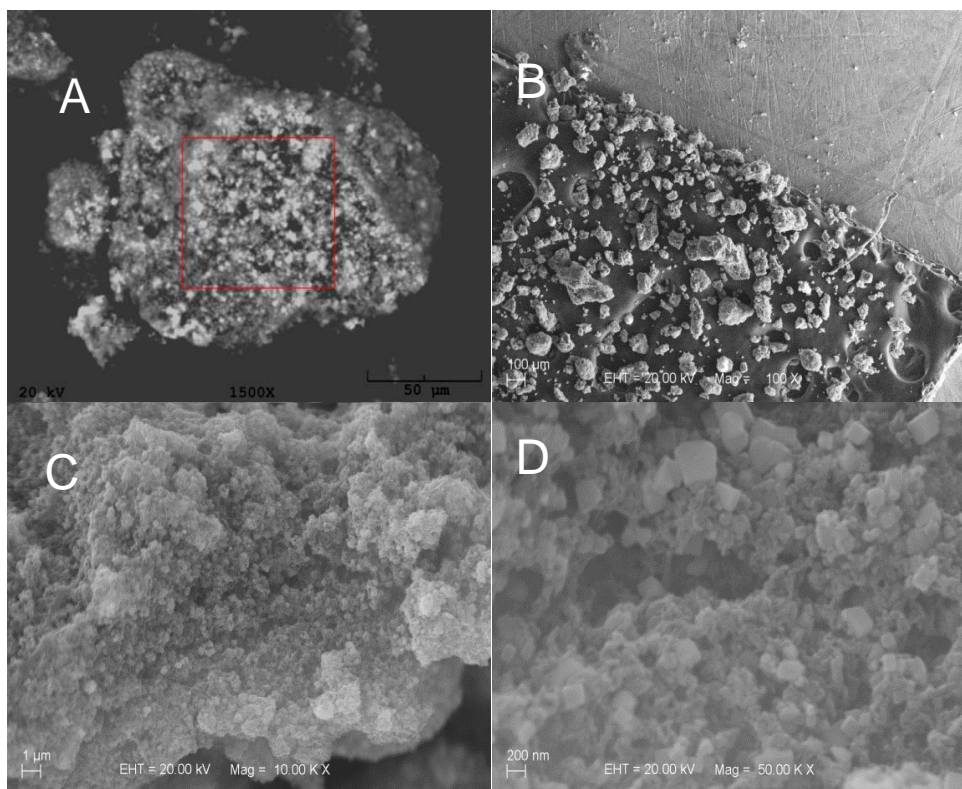
#### **4.3.3. Deposição de cobre em grafita**

Podemos observar um quadro semelhante, para as amostras de grafita. Não houve o depósito de cobre em nenhuma das condições experimentais.

#### **4.3.4. Deposição de cobre em TiO<sub>2</sub>/NTC**

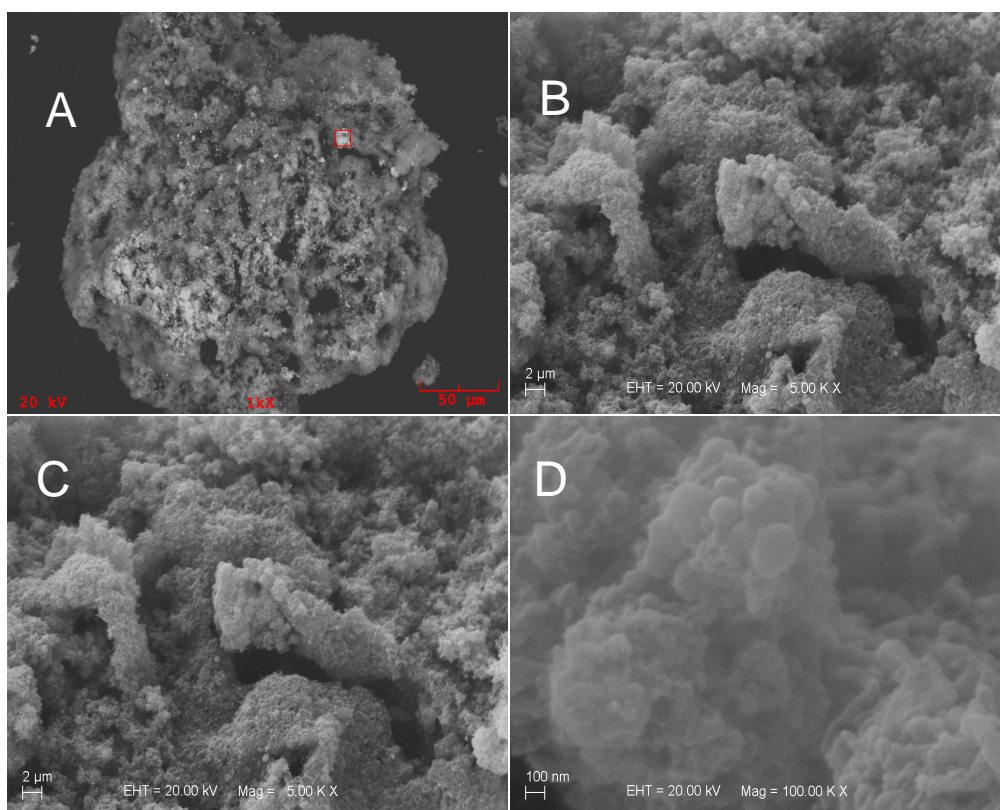
A análise elementar da amostra de TiO<sub>2</sub>, sem NTC, detectou um sinal muito fraco para o elemento cobre. Porém, com o recobrimento de NTC na amostra, é possível observar um pico de cobre de média intensidade. As micrografias apresentadas na figura 28 mostram que houve a decoração da amostra com partículas de forma cúbica. O difratograma, porém, indica a presença de picos para sulfeto de cobre.





**Figura 28:** Micrografias da amostra  $\text{TiO}_2/\text{NTC-1}/\text{Ag}$  (solução diluída c/  $\text{H}^+$ ): a) modo composicional, aumento de 1.000 vezes; b) a d) modo topográfico: b) aumento de 5.000 vezes; c) aumento de 10.000 vezes; d) aumento de 50.000 vezes

Os resultados para a amostra de  $\text{TiO}_2/\text{NTC-1}$ , que passou por solução de sulfato de cobre e ácido sulfúrico concentrada com e sem ácido, apontam a presença de cobre, porém este encontra-se, principalmente, na forma de óxidos. Em todos os outros experimentos não houve a deposição de cobre.



**Figura 29:** Micrografias da amostra  $\text{TiO}_2/\text{NTC-1}/\text{Cu}$  (solução concentrada  $\text{c}/\text{H}^+$ ): a) modo composicional, aumento de 1.000 vezes; b) a d) modo topográfico: b) aumento de 100 vezes; c) aumento de 10.000 vezes; d) aumento de 100.000 vezes

#### 4.4. Deposição de alumínio

Para todos os experimentos realizados com as soluções de sais de alumínio, com ou sem ácido sulfúrico, a presença de alumínio foi indicada pela análise composicional (vide apêndice 1). Nas amostras que passaram por soluções menos) ácidas (sem adição de ácido sulfúrico) pode-se verificar pela intensidade dos picos, maior quantidade do elemento. Porém os difratogramas de raios-X não acusaram a presença de alumínio metálico. As morfologias também não mostraram formas cristalinas reconhecíveis.

A reação  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al}^0$ , possui um potencial de redução de -1,66 V em relação ao eletrodo de hidrogênio. Para que ele fosse reduzido, o composto deveria ter um potencial abaixo desse valor. Em geral os NTC e mesmo os substratos envolvidos possuem potencial de redução acima desse valor.

Desta forma supõe-se que tenha ocorrido nesse caso a simples adsorção de sais de alumínio nos compostos, e não a redução a alumínio metálico.



## 5. Discussão dos resultados

### 5.1. Discussão sobre os resultados para a deposição de prata

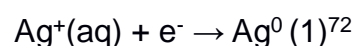
A tabela 2 resume os resultados obtidos nos experimentos de deposição de prata:

**Tabela 2** - Resultados dos testes de deposição de prata

Substrato	NTC (tipo)	Deposição/ Redução (XPS)
BC	-	Sim (pico médio)
BC	1	Sim (pico intenso)
BC	2	Sim (pico intenso)
CA	-	Sim (pico intenso)
CA	1	Sim (pico intenso)
CA	2	Sim (pico intenso)
G	-	Não
G	1	Sim (pico fraco)
G	2	Sim (pico intenso)
TiO <sub>2</sub>	-	Não
TiO <sub>2</sub>	1	Sim (pico intenso)
TiO <sub>2</sub>	2	Sim (pico intenso)

Como podemos perceber dos resultados acima descritos, o íon Ag<sup>+</sup> é bastante reativo em relação aos compósitos micro-nanoestruturados desenvolvidos.

O nitrato de prata possui fotossensibilidade, porém todos os experimentos foram realizados na ausência de luz. Sabe-se que nos filmes fotográficos que usam nitrato de prata, há uma substância oxidável, geralmente gelatina ou amido que terá suas ligações quebradas pela ação da radiação ultravioleta, formando grupos orgânicos que fornecerão o elétron à prata promovendo a semi-reação:

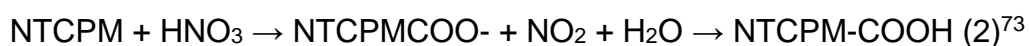


Em nossos experimentos o elétron tem que vir do compósito formado pelo substrato/NTC. Há duas formas possíveis de se obter os elétrons do compósito. A primeira é pela presença de sítios reativos ricos em elétrons.

A reatividade nos carbonos é devida à existência de defeitos. Nos carvões é devida a irregularidades superficiais, onde as forças de valência resultantes induzem a transferência de elétrons, provendo ligações sólido-gás ou quimissorção. Na borda do plano basal do carvão ativado, os átomos de carbono formam ligações insaturadas. Nesses locais existe uma alta concentração de elétrons desemparelhados e portanto, existe uma significativa capacidade de quimissorção. O plano basal do carvão ativado pode conter vários defeitos, deslocamentos e descontinuidades que são sítios reativos.<sup>70</sup> A grafita é bem menos reativa que os carvões ativados pois nela a borda do plano basal (região de alta concentração de elétrons desemparelhados), é pequena quando comparada ao plano basal.

Analogamente, também é a presença de defeitos estruturais, impurezas e curvaturas que torna os NTC reativos. Nanotubos de carbono perfeitos são essencialmente inertes. Paredes de nanotubos completamente sem defeito são as regiões menos reativas dos NTC, graças à força das ligações C-C. Porém, nanotubos de carbono completamente sem defeitos são praticamente impossíveis de existir. O próprio procedimento de purificação para a retirada de partículas de catalisador, geralmente um tratamento com ácido forte, já é responsável pela criação de defeitos, através da abertura das extremidades “fulerênicas” dos tubos.

Outra possibilidade é da criação de sítios reativos na solução através de reações análogas às de funcionalização dos NTC, onde ocorre a inserção de grupos funcionais orgânicos, geralmente carboxilas ou hidroxilas, em sua estrutura. Essa funcionalização pode ocorrer pela ação de reagentes que possuam grupos oxigenados, como é o caso dos ácidos fortes inorgânicos. O ácido nítrico, por exemplo, é responsável pela abertura dos tubos e pela criação de sítios defeituosos. Esses defeitos podem ser oxidados a grupos carboxila, por exemplo, na superfície dos tubos, de acordo com a reação:



Na presença de íons metálicos, os grupos carboxilícos formados nos NTC podem ser sítios para sua deposição.

Nossos experimentos parecem ter ocorrido em um ambiente reacional com a presença de carbonos defeituosos, além de haver o ânion  $\text{NO}_3^-$  na solução, que é a base conjugada de um ácido forte (ácido nítrico), que pode também ter promovido algum grau de funcionalização nos tubos.

Os nanotubos crescidos sobre um substrato têm propriedades únicas, diferentes de quando não estão suportados, pois o substrato pode interagir eletronicamente com os NTC e também, modular seu crescimento, dando origem a espécies com propriedades totalmente novas.

As micrografias mostraram que o NTC-1 tem maior diâmetro médio e encontra-se bastante espiralado. Isso indica a ocorrência de fortes interações que podem ocorrer devido à presença de defeitos estruturais, como vacâncias. Por outro lado, o NTC-2 tem aspecto mais alinhado e diâmetro médio menor o que pode significar um menor número de defeitos estruturais.

Porém, a reatividade dos NTC não está apenas associada à presença de defeitos, mas também ao diâmetro. Um estudo comparativo das diferenças de reatividade entre NTCPS e NTCPM,<sup>74</sup> em relação a diferentes metais, mostrou que os NTCPS possuem potencial de redução menor que os NTCPM, embora sejam tubos de estrutura muito pouco defeituosa. Os NTCPM, por terem diâmetro maior, devido às várias paredes concêntricas, possuem um maior impedimento estérico, promovido pelas paredes mais externas, assim como da parte inferior, além da maior tensão existente entre as paredes. Desta forma, o menor número de defeitos estruturais nos NTC-2 pode ser compensado em termos de reatividade pelo menor diâmetro de seus tubos individuais.

Em suma, parece ter havido um efeito sinérgico entre o substrato e o NTC. Apesar de crescidos nas mesmas condições de temperatura, velocidade de aquecimento, fonte de carbono, e quantidades de reagentes, o substrato parece modular o crescimento do NTC fazendo com que cada substrato tenha de origem a um tipo de tubo singular, que podem ter diferentes propriedades. Alguns estudos demonstraram que parece haver interações eletrônicas entre alguns substratos e os NTC que podem levar a um alinhamento dos níveis de Fermi fazendo com que o híbrido tenha um potencial diferente de seus constituintes individuais.

Vimos que a grafita não reagiu com a solução de nitrato de prata na ausência dos NTC. Porém o híbrido formado pela G/NTC-2 foi extremamente reativo, apresentando regiões densamente decoradas com prata.

O dióxido de titânio é um semi-condutor com gap de energia na região do ultravioleta, (3,05V para fase rutilo e 3,4V para a fase anatase) e possui excelentes propriedades elétricas e óticas. Porém, a presença de impurezas e defeitos em cristais de dióxido de titânio confere ao material propriedades distintas do  $\text{TiO}_2$  puro. No caso do  $\text{TiO}_2$  também não ocorreu a reação com a solução de nitrato porém, com o crescimento de NTC -2 pudemos observar uma alta reatividade. No caso do NTC-1, houve o problema da interferência dos íons  $\text{Cl}^-$  na solução, que favoreceram a precipitação de  $\text{AgCl}$  em lugar da redução.

No caso dos carvões, entretanto, vimos que os mesmos também reagiram na ausência dos NTC. O motivo é alta reatividade dos carvões ativados pelos motivos já explicados anteriormente e, também, pela ação catalítica das cinzas, principalmente quando são ricas em Fe e Ca. O “*bonecharcoal*” (BC) possui mais de 70% da sua composição em hidroxiapatita que pode promover troca iônica com diversos íons metálicos, com sua consequente quimissorção, ou seja, a formação de ligações covalentes desses íons ou metais, em sua estrutura.<sup>75</sup> Por essas razões, o BC pode ser utilizado como agente de remoção de metais pesados de águas de rejeitos, tendo afinidades diferentes para os diversos metais. Um dos metais mais bem adsorvidos na superfície do BC é a prata, principalmente em baixas concentrações do soluto e em pH 5 (o pH da solução de nitrato de prata preparada foi medido entre 5-6).

Apesar desses fatores vimos que a reatividade dos carvões aumentou muito com a presença dos NTC. Esse aumento na quantidade de partículas adsorvidas nos carvões e a deposição nos substratos não reativos isoladamente mostra que existe um efeito sinérgico entre o substrato e as redes de NTC. Tal efeito os faz ter um potencial de redução abaixo da prata, promovendo sua redução e também a existência de sítios de quimissorção que faz com que as partículas fiquem adsorvidas em sua estrutura. As micrografias mostram que as partículas são depositadas diretamente nos NTC e que o crescimento do cristal está sendo modulado pelos tubos. A prata depositada diretamente sobre os carvões sem NTC forma grandes aglomerados. Porém, nos NTC formam-se nanopartículas que depositam-se umas sobre as outras formando aglomerados

menores. A presença desses “clusters” mostra que está ocorrendo uma constante formação de cargas negativas durante o período reacional, pois um sítio defeituoso contendo uma única carga negativa irá resultar na deposição de um único átomo de prata, porém, como as cargas estão sendo repostas pela solução a reação leva à formação de grandes aglomerados de prata metálica, como observado nas micrografias. Vimos (no caso do CA/NTC-1) que em tempos de reação mais curtos já é possível obter a deposição de cristais e que o tempo de reação influencia na quantidade e tamanho das partículas geradas. Um outro efeito do aumento de reação é que pode ocorrer um aumento na quantidade de reações paralelas, promovendo a oxidação da prata formada e também a adsorção de outros íons presentes na solução.

As quantidades de prata presentes nas amostras foram avaliadas para o caso dos compósitos com NTC-1, por absorção atômica. As quantidades relativas (percentuais), são mostradas na tabela 3:

**Tabela 3** – Quantidade de prata depositada nos compósitos baseados em NTC-1

Substrato	Concentração (%mm <sup>-1</sup> )
BC	0,960+/-0,004
CA	1,53+/- 0,02
G	0,131 +/- 0,002
TiO <sub>2</sub>	0,934 +/- 0,006

Os percentuais em massa estão em concordância com os resultados das micrografias que mostraram que os dois carvões, principalmente o CA depositaram maiores quantidades de prata e no caso da grafita com NTC-1 essa quantidade foi menor. O dióxido de titânio também depositou uma grande quantidade de prata, embora no caso do TiO<sub>2</sub>/NTC-1, tenha havido interferência dos íons Cl<sup>-</sup> e a prata está principalmente na forma de cloreto.



## 5.2. Discussão dos resultados para a deposição de cobre

A tabela 4 resume os resultados obtidos nos experimentos com soluções precursoras de cobre:

**Tabela 4** - Resultados dos testes de deposição de cobre

<b>Amostra</b>	<b>Sal precursor</b>	<b>Ácido utilizado</b>	<b>Deposição/Redução</b>
NTC sem substrato	Sulfato de cobre diluído	Ácido sulfúrico diluído	não
BC sem NTC	Sulfato de cobre diluído	Ácido sulfúrico diluído	Pico fraco
BC/NTC	Sulfato de cobre diluído	Ácido sulfúrico diluído	Pico intenso
BC/NTC	Nitrato de cobre diluído	Ácido sulfúrico diluído	Pico fraco
BC/NTC	Cloreto de cobre diluído	Ácido clorídrico diluído	Pico fraco
BC/NTC	Sulfato de cobre concentrado	Ácido sulfúrico concentrado	Sim (pico intenso)
BC/NTC	Sulfato de cobre concentrado	Nada	Sim (pico fraco)
CA	Sulfato de cobre diluído	Ácido sulfúrico diluído	não
CA/NTC	Sulfato de cobre diluído	Ácido sulfúrico diluído	não
CA/NTC	Nitrato de cobre diluído	Ácido sulfúrico diluído	Pico fraco
CA/NTC	Cloreto de cobre diluído	Ácido clorídrico diluído	não
CA/NTC	Sulfato de cobre concentrado	Ácido sulfúrico concentrado	não
CA/NTC	Sulfato de cobre concentrado	nada	Pico fraco

<b>Amostra</b>	<b>Sal precursor</b>	<b>Ácido utilizado</b>	<b>Deposição/Redução</b>
G	Sulfato de cobre diluído	Ácido sulfúrico diluído	não
G/NTC	Sulfato de cobre diluído	Ácido sulfúrico diluído	não
G/NTC	Sulfato de cobre diluído	Ácido sulfúrico diluído	não
G/NTC	Nitrato de cobre diluído	Ácido sulfúrico diluído	não
G/NTC	Cloreto de cobre diluído	Ácido clorídrico diluído	Pico fraco
G/NTC	Sulfato de cobre concentrado	Ácido sulfúrico concentrado	não
G/NTC	Sulfato de cobre concentrado	nada	não
TiO <sub>2</sub>	Sulfato de cobre diluído	Ácido sulfúrico diluído	Pico fraco
TiO <sub>2</sub> /NTC	Sulfato de cobre diluído	Ácido sulfúrico diluído	Pico médio
TiO <sub>2</sub> /NTC	Nitrato de cobre diluído	Ácido sulfúrico diluído	Pico fraco
TiO <sub>2</sub> /NTC	Cloreto de cobre diluído	Ácido clorídrico diluído	não
TiO <sub>2</sub> /NTC	Sulfato de cobre concentrado	Ácido sulfúrico concentrado	não
TiO <sub>2</sub> /NTC	Sulfato de cobre concentrado	Nada	Pico médio
TiO <sub>2</sub> /NTC	Sulfato de cobre diluído	Ácido sulfúrico diluído	Pico médio

O potencial de redução da reação par  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ , em relação ao eletrodo de hidrogênio é 0,34 V. Esse valor é mais baixo que para a semi-reação do par  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  (0,80 V). Para que os íons cúpricos sejam reduzidos pelos híbridos é necessário que estes tenham potencial de redução abaixo de 0,34V.

O potencial do NTCPS foi determinado como sendo 0,5 V. Esse potencial é maior que o potencial de redução do cobre, logo não ocorreria uma redução espontânea. Os NTCPM tem potencial mais alto que os NTCPS, como já explicado anteriormente, devido ao impedimento estérico causado pelas paredes.

O NTCPM do tipo 1, sem a ancoragem em nenhum substrato, foi imerso em solução diluída de sulfato de cobre em meio ácido e não houve deposição de cobre, como o esperado, devido ao mais alto potencial de redução do NTC.

O mesmo experimento foi feito para o BC sem crescimento de NTC. A análise composicional da região indica apenas picos muito fracos do elemento cobre. Há também um pico de oxigênio de intensidade relativamente maior. Trabalhos sobre a afinidade de íons metálicos presentes em solução aquosa com o BC <sup>77</sup> demonstraram que ele tem grande afinidade pelos íons cúpricos, devido ao seu tamanho, especialmente em pHs levemente ácidos.

Quando o mesmo experimento foi realizado para a amostra de BC/NTC-1 houve a detecção de um pico de forte intensidade para o cobre, mas também um pico significativo para o enxofre. A análise da morfologia e do difratograma indicam que houve deposição de sulfetos de cobre e não cobre metálico em quantidade detectável. Porém essa deposição é muito superior à quantidade de cobre presente no BC puro. A análise da morfologia mostra claramente que os sais estão adsorvidos diretamente nos NTC.

O BC/NTC-1 também foi submetido aos testes de deposição com solução de nitrato, cloreto e de sulfato em outra concentração. No caso da solução de nitrato de cobre em ácido nítrico diluído, apenas picos de fraca intensidade foram detectados e nas morfologias não foram encontradas partículas. Porém, o difratograma indicou a presença de  $Cu_3N$ , mostrando que não havia cobre metálico na amostra. No caso da solução de cloreto de cobre em ácido clorídrico diluído, um pico ainda mais fraco apareceu, e também não foram encontradas partículas.

No caso da solução de sulfato de cobre e ácido sulfúrico concentrados, o resultado foi bastante diferente. Picos de forte intensidade foram detectados no EDX e desta vez, os picos do enxofre tinham intensidade muito baixa. A partícula estava bastante condutora e mesmo a olho nu era possível ver que a amostra tinha ficado acobreada. Formas bastante interessantes foram detectadas nas

micrografias, diferentes da amostra de solução diluída. Entre elas algumas lembravam cristais dendríticos. O difratograma da amostra indicou picos para cobre metálico, mas também para sulfeto e óxido de cobre. Esse ambiente reacional com a presença de um agente fortemente oxidante, o ácido sulfúrico concentrado, apesar de ser interessante do ponto de vista da funcionalização dos NTC, pode ter promovido a oxidação das partículas de cobre conforme estas iam se formando. Além da reação de formação de sulfeto de enxofre que continua ocorrendo paralelamente à oxidação do cobre. Analogamente ao proposto para a reação com a prata, supomos que os NTC com defeitos, ricos em elétrons, podem doar elétron para o metal, reduzindo-os, porém, estas reações devem concorrer com a formação de grupos funcionais oxigenados provenientes da solução que também são reativos e podem formar ligações com os íons da solução.

A presença de ácido sulfúrico concentrado para promover a funcionalização do NTC não se mostrou essencial pois a reação também ocorreu na solução concentrada de sulfato de cobre sem ácido. Sabe-se que o ânion  $\text{HSO}_4^-$  é quem interage com os NTC e CIG e ele também está presente na solução de sulfato de cobre. Porém a presença do ácido aumenta a quantidade de produtos formados, com a deposição de cobre e também de outros sais, bem como a formação de óxidos.

No caso do CA, vimos que o substrato sozinho não é capaz de reduzir ou adsorver cobre, e mesmo nos casos de CA com NTC (solução de sulfato e ácido sulfúrico diluída e concentradas e solução de cloreto de cobre e ácido hidrocloreto, também não houve a detecção de cobre. Apenas na solução de ácido nítrico e nitrato de cobre e também na solução de sulfato de cobre concentrada sem ácido, foram detectados picos muito fracos para o cobre, porém, nos difratogramas não há cobre metálico.

No caso da grafita como substrato, vimos que nenhuma das condições ocasionou a redução ou deposição de cobre, a não ser no experimento com cloreto de cobre e HCl, onde foi detectado um pico muito baixo de cobre no EDS. Este fato não era esperado, visto que o ácido clorídrico não é um oxoácido e o cloreto de cobre também não possui oxigênios que atacariam o NTC, logo, sabemos que não foi este o mecanismo desta reação. Porém, como se trata de

quantidade muito pequena, não se pode afirmar que houve efetiva deposição de cobre no compósito G/NTC.

Para o dióxido de titânio sozinho foi observada uma quantidade extremamente baixa de cobre no EDX e a morfologia não mostrou partículas detectáveis, já no caso da solução de  $\text{TiO}_2/\text{NTC}$  em solução de sulfato de cobre e ácido sulfúrico diluídos, uma quantidade um pouco maior de cobre foi detectada no espectro. A morfologia exibiu algumas partículas e os principais picos observados no difratograma foram os de sulfeto de cobre, sendo que os picos na região do cobre estão difíceis de distinguir do resto do “*background*”. No espectro do experimento em solução de ácido nítrico/nitrato também observamos um pico fraco para cobre e o mesmo no difratograma, a região do cobre quase não se distingue do resto do espectro. Na solução de ácido clorídrico/cloreto de cobre não se vê qualquer sinal de cobre. Na solução de ácido sulfúrico/ sulfato de cobre mais concentrada é possível observar um pico maior, porém as partículas não estão bem definidas e mais uma vez não se pode afirmar a presença de cobre metálico, tendo o mesmo acontecido para a solução concentrada de sulfato de cobre sem ácido, e desta vez com um pico ainda maior para o cobre. Diante desses resultados podemos concluir que:

- O compósito formado pelo BC/NTC-1 tem potencial de redução abaixo do potencial de redução do par  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$  sendo capaz de promover a redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$  e também a deposição de cobre sobre a superfície dos NTC, não apenas na forma de cobre metálico, mas também de óxidos, que são formados na reação em com ácido forte, conforme o cobre é reduzido a metal e também de sais de cobre adsorvidos nos sítios funcionalizados dos NTC.

- No caso do CA, apenas duas condições reacionais proporcionaram alguma detecção de cobre, o que mostra o possível efeito do oxoácido na funcionalização, porém, parece não ocorrer um sinergismo entre o NTC e o CA que gere abaixamento de nível de Fermi suficiente para reduzir os íons cúpricos. O mesmo se pode afirmar dos compósitos de grafita.

- No caso do dióxido de titânio, há indicações de que haja depósito e também possível redução, porém neste caso, outras análises se fazem necessárias para entender o mecanismo e a formação de produtos.

- Os dados dos experimentos indicam que a reação de redução depende do sinergismo entre o substrato e o NTC e também da concentração da solução



e das espécies presentes, de maneira que soluções mais ácidas e ricas em espécies oxigenadas parecem favorecer a formação de produtos.

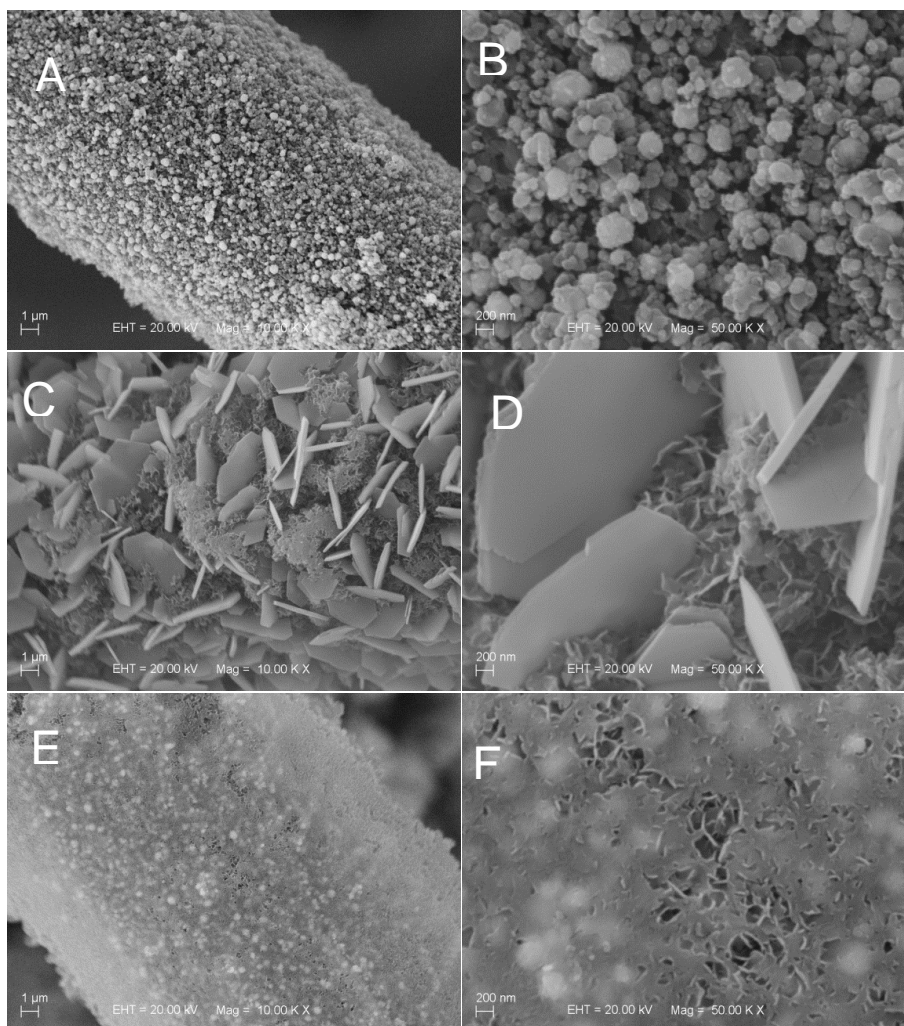
### **5.3. Discussão dos resultados para a deposição de alumínio**

As análises dos espectros EDX para os híbridos formados pelo substrato + NTC que foram expostos às soluções de sulfato de alumínio e ácido sulfúrico ou apenas sulfato de alumínio, mostram que sempre houve deposição de alguma quantidade de alumínio, com picos maiores no espectro para os casos em que não foi feita adição de ácido forte à solução. Porém, as morfologias não mostraram partículas reconhecíveis e a difração de raios-X não detectou a presença de cobre metálico.

O potencial de redução do alumínio em relação ao eletrodo de hidrogênio, é o mais baixo dentre os três íons ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ),  $-1,66\text{ V}$ , e o par substrato/NTC deveria ter potencial ainda mais baixo para poder reduzi-lo. Podemos ver que isso não ocorreu. Por outro lado os experimentos realizados foram eficientes em adsorver compostos de alumínio, em todos os casos.

### **5.4. Considerações finais**

Para confirmar o efeito do sinergismo entre o NTC e o substrato mostraremos os resultados de um outro substrato de carbono estudado pelo nosso grupo e ainda não publicado, o feltro de carbono. O feltro consiste em fibras de carbono obtidas do tratamento do polímero poliacrilonitrila (PAN). O feltro, com e sem NTC foi imerso em solução concentrada de sulfato de cobre e ácido sulfúrico, desta vez, sem variar a concentração, presença ou tipo de ácido, mas apenas o tempo de imersão em solução (5s, 60 s e 120 s). Os resultados são exibidos na figura 30.



**Figura 30:** Micrografias MEV do compósito feltro/NTC-1/Cu. a) e b) reação por 5 segundos em solução de  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrada; aumentos de 10.000 e 50.000 vezes. C) e d) reação por 60 segundos em solução concentrada de  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ; aumentos de 10.000 e 50.000 vezes. e) e f) reação por 120 segundos em solução concentrada de  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ .

A análise das micrografias da figura 30 fornece mais informações sobre a reação da redução do cobre pelo compósito. Em 30-A, a imagem do feltro que passou por reação em apenas 5 segundos, mostra um grande recobrimento da fibra com partículas de cobre. A imagem é associada também a um pico de cobre de média intensidade no espectro EDS e à confirmação da presença de cobre metálico pelo difratograma. Isso mostra que tempos tão curtos quanto 5 segundos já são suficientes para que a reação se processe e o cobre seja reduzido pelo compósito. As imagens 30- C e D apresentam partículas maiores em forma de pratos, o que pode estar associado à formação de óxido de cobre,

visto que não há enxofre no espectro, o que pode ter ocorrido devido à presença do ácido. E por fim, em 30- E e F, uma cobertura quase completa da fibra do feltro aconteceu, acompanhado de um pico de muito alta intensidade de cobre no espectro. Este fato já é esperado, visto que tempos maiores de reação tendem a aumentar o tamanho das partículas, embora também aumente o número de outras reações, como o ataque ao cobre pelo ácido.

O feltro, assim como o BC, após ser imerso na solução de íons de cobre ficou com pontos de cor avermelhada, porém, no feltro, tal efeito é muito mais visível do que no pó, e foi registrado em foto de microscópio óptico exibido na figura 31:



**Figura 31:** Micrografias ópticas do feltro/NTC-1/Cu após a reação por 5 segundos em solução de  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrada.

O feltro sozinho não foi capaz de reduzir o cobre.

Mais uma vez confirmamos que há um efeito de sinergismo que ocorre entre o compósito e o NTC que faz surgir propriedades híbridas que não estavam presentes no substrato e no NTC individualmente, como é o caso do novo potencial de redução, causado devido a interações eletrônicas entre alguns tipos de substratos e os NTC ancorados na superfície dos mesmos. O substrato interfere no tipo de tubo gerado e suas características finais como diâmetro, comprimento, presença de defeitos estruturais, encurvamento ou alinhamento. Todos esses fatores contribuem para a reatividade dos tubos e seu potencial REDOX. Porém a interação substrato NTC também é um fator a ser considerado, esta interação também pode mudar o potencial de oxirredução e/ou capacidade de adsorção tanto dos NTC quanto do substrato que o suporta. O efeito do

substrato já foi observado para substratos metálicos<sup>76</sup>. Porém aqui nós mostramos que também pode haver efeitos semelhantes em substratos carbonáceos e óxidos.

Assim, algumas combinações de substrato e NTC apresentam propriedades híbridas superiores, como por exemplo a capacidade de redução espontânea de certos íons metálicos e também o aumento da capacidade de adsorção de partículas sólidas, que também é importante, especialmente no caso dos carvões, que são utilizados para essa aplicação.

Adicionalmente ao efeito dos substratos vimos também que a concentração da solução e da presença e do tipo de ácido utilizado pode promover a funcionalização dos tubos aumentando sua capacidade de ancoragem de grupos nos NTC através da criação de sítios de quimissorção. A decoração dependerá também do tempo de reação, sendo que tempos muito curtos são suficientes para a ocorrência de redução e deposição de metais mas o aumento do tempo pode aumentar o tamanho dos aglomerados das partículas, bem como possibilitar a ocorrência de outras reações como a formação de óxidos ou sais.

A decoração dos substratos com partículas metálicas pode apresentar diversas aplicações. Por exemplo, carvões ativados com prata são excelentes filtros de água devido ao efeito bactericida da prata. O cobre também é propositalmente incorporado a filtros de carvão ativado granulado por apresentarem um efeito na redução de enxofre em gás natural.

Sabe-se de trabalhos anteriores do grupo, que o feltro com NTC tem suas propriedades mecânicas aumentadas.<sup>24</sup> O compósito gerado pelo feltro/NTC/Cu tem efeito promissor tanto do ponto de vista das propriedades mecânicas quanto das propriedades elétricas. O feltro com NTC pode ser utilizado como ânodo em baterias de íons de lítio. O carvão ativado com NTC decorado com prata demonstrou um grande aumento da capacidade específica do eletrodo, em comparação com o carvão ativado apenas com NTC, conforme demonstramos em um artigo recém-submetido para publicação.

A união de dióxido de titânio com metais de transição também vem sendo bastante estudada, por unir as propriedades elétricas e ópticas do TiO<sub>2</sub> com propriedades magnéticas. Em fotocatalise, os elétrons promovidos à banda de condução podem ser facilmente doados para elementos receptores, sendo

capazes de promover a decomposição de moléculas, como da água em  $H_2$  e  $O_2$ . Os  $e^-$  também podem ser retirados para realizar trabalho em circuito elétrico.



---

## CAPÍTULO III – MATERIAIS MICRO-NANOESTRUTURADOS BASEADOS EM NTC COMO REFORÇO MECÂNICO DE PVC

### 1. Introdução temática

Compósitos sintéticos, como já vimos na revisão bibliográfica inicial, devem apresentar “o melhor de dois mundos”. No caso dos compósitos poliméricos, isso significa que, devem apresentar as vantajosas características associadas aos polímeros, mas também, algumas propriedades físicas aprimoradas. Isso implica dizer que, além de leves e versáteis, os compósitos de matriz polimérica são, geralmente, idealizados para ter maior resistência mecânica, maior resistência térmica e melhor condutividade elétrica.<sup>77</sup>

Os polímeros são materiais que possuem enorme importância tecnológica desde meados do século XX até os dias atuais, tendo uma imensa gama de aplicações. Polímeros são macromoléculas de cadeias de tamanho variável, formadas pela repetição de uma unidade fixa. Também chamados de plásticos, os polímeros sintéticos compartilham com os metais a característica de serem dúcteis, com a vantagem da leveza e também, do baixo custo. Em contrapartida possuem menor resistência mecânica e térmica e baixa condutividade elétrica.

Dentre os polímeros sintéticos, podemos distinguir dois tipos, conforme seu comportamento perante a elevação da temperatura: são eles os termoplásticos, que amolecem quando aquecidos e endurecem quando resfriados (processos geralmente reversíveis); e também, os polímeros termofixos que se tornam permanentemente duros durante sua formação e não amolecem com aquecimentos subsequentes. São, em geral, mais duros e resistentes que os termoplásticos e possuem uma melhor estabilidade dimensional.<sup>78</sup>

Polímeros termorrígidos têm sido extensamente estudados, como matrizes poliméricas de compósitos estruturais, porém, os polímeros termoplásticos são uma alternativa de aplicação em estruturas, devido à maior tenacidade à fratura, maior resistência ao impacto e maior tolerância a danos em relação aos termorrígidos. As propriedades mecânicas dos termoplásticos são influenciadas pelo grau de cristalinidade, pela morfologia e pela orientação da rede polimérica, que variam conforme as condições de processamento.<sup>9</sup>

Um dos polímeros termoplásticos mais utilizados na atualidade é o poli (cloreto de vinila) o PVC. O PVC tem fórmula molecular  $-(CH_2-CH_2-Cl)-n$  e é um rígido e quebradiço, de baixa cristalinidade e coloração branca.

O PVC é bastante versátil e possui diversas aplicações industriais. A grande versatilidade do PVC é devida à possibilidade de incorporar diversos tipos de aditivos e também às várias maneiras de moldá-lo fazendo com que o produto final possa assumir diversos aspectos, desde embalagens flexíveis até canos rígidos usados na construção civil, que é o setor responsável pela maior demanda de PVC.<sup>79</sup>

O vidro<sup>80</sup>, e o carbono<sup>81</sup> são os reforços fibrosos mais utilizados em matrizes poliméricas. Em menor frequência, também são usados o boro, o carbetto de silício<sup>82</sup> e o óxido de alumínio.<sup>83</sup> De modo geral, as cargas típicas possuem dimensões micrométricas. Esse tipo de carga costuma resultar em bons parâmetros mecânicos, como força e rigidez. No entanto, há várias limitações envolvendo o uso dessas cargas.

À medida que se tornam mais finos, os materiais tendem a ter menor número de defeitos que podem levar à redução de desempenho e, dessa forma, a resistência tende a se aproximar da teórica para o material. As cargas nanométricas, possuem configuração geométrica de pequeno diâmetro e grande comprimento, que faz com que tenham alto valor na relação área superficial/volume e, por consequência, também a área interfacial fibra/matriz disponível para transferência por unidade da fibra aumenta em função da relação comprimento/diâmetro.

Por essas razões, e também devido às suas propriedades mecânicas intrínsecas, como os altos módulos de elasticidade (0,30 a 1,5 TPa), muito superiores aos das fibras tradicionais, os NTC são muito interessantes para a aplicação como reforços mecânico.<sup>84,85,86</sup> Os NTC são, definitivamente, nanoestruturas com excelente capacidade para sustentar grandes quantidades de energia mecânica antes de sofrer ruptura.<sup>87</sup>

De fato, desde sua descoberta, se assim considerarmos a data em que os NTCPM foram, primeiramente, visualizados por Ijima<sup>15</sup> eles vêm sendo amplamente estudados como cargas de reforço em compósitos.<sup>88,89</sup>

Desde a primeira vez que os NTC foram utilizados em compósitos poliméricos<sup>90</sup> surgiram vários estudos referentes aos métodos de síntese,

propriedades e aplicações desses novos materiais. O método de síntese escolhido costuma depender da solubilidade da matriz envolvida. Quando solúvel nos solventes comuns, o método escolhido é o “*casting*” que consiste na mistura da matriz e NTC no referido solvente, com o espalhamento da mistura em molde apropriado, seguido da evaporação do solvente. No caso de matrizes insolúveis, os NTC podem ser incorporados ao polímero através da fusão. Não sendo possível nenhum desses métodos, os NTC podem ser incorporados às unidades monoméricas em uma reação de polimerização in-situ.<sup>91</sup>

Os NTC são geralmente incorporados na forma de pó, mas como é difícil a dispersão dos NTC na maioria dos solventes comuns, pode ser necessário fazer uso de técnicas auxiliares, como por exemplo, agitação mecânica e mergulho em banho de ultrassom, ou até mesmo o emprego de surfactantes. Infelizmente, o uso de tratamentos severos podem danificar os NTC, prejudicando suas propriedades.

O processamento por fusão, embora gere compósitos de melhor qualidade, pela dispensa do uso de auxiliares como surfactantes, tem também suas limitações. Só se podem incorporar pequenas quantidades de NTC, ou a mistura se torna muito viscosa para ser processada. Para produzir compósitos reforçados por fibras os NTC devem ser alinhados por forças externas, como por exemplo, a indução de um campo magnético.<sup>92</sup>

Uma outra forma de tentar melhorar a interação entre os NTC e a matriz polimérica é a introdução de grupos funcionais nas estruturas dos tubos, através de reações de funcionalização, que são geralmente tratamentos com ácidos fortes e agentes oxidantes. No entanto, tais tratamentos podem reduzir as qualidades intrínsecas dos NTC.<sup>93</sup>

Na maioria dos casos, porém, os NTC estão fortemente agregados de maneira aleatória nas matrizes e os compósitos resultantes têm propriedades bem aquém do que seria esperado levando-se em conta suas propriedades superiores.<sup>94,95</sup> As condutividades elétricas e propriedades mecânicas desses compósitos, apesar de aumentadas em relação aos polímeros, ficam muito abaixo dos valores obtidos apenas para os NTC. Para uma efetiva transmissão das propriedades do reforço à matriz, deve haver uma boa interação interfacial, e essa interação, no caso dos NTC dispersos diretamente nos polímeros, é

altamente dependente da distribuição uniforme e do alinhamento das fibras ao longo da direção de carregamento de tensão.<sup>96</sup>

Em adição a esses fatores, os tubos de paredes múltiplas NTCPM, por serem compostos por várias folhas de grafeno concêntricas que interagem através de forças de van der Waals, que fazem com que apenas parte das camadas participem da transferência de propriedades para a matriz.

A chave para a obtenção de um material híbrido polímero/nanomaterial, é uma interface que promova máxima interação entre matriz e aditivo, fazendo com que as propriedades de interesse dos aditivos sejam eficientemente transmitidas para a matriz polimérica, resultando em propriedades finais superiores.

Uma alternativa que surge aos métodos mencionados é o crescimento de redes de NTC em substratos micrométricos, e seu uso, como aditivo em polímeros. O comportamento mecânico de redes de NTC nessas superfícies micrométricas de materiais já tradicionalmente usados como cargas ou reforços é um tema relevante e que merece ser investigado, e pode ser empregado como alternativa válida para o reforço de uma série de materiais como o cimento, polímeros e outros materiais viscosos onde a dispersão de NTC possa ser problemática.

O uso dos materiais micro-nanoestruturados em lugar das nanoestruturas diretamente adicionadas aos polímeros, abre perspectivas para a investigação de possíveis sinergismos ou hibridizações entre a rede de nanotubos e o substrato de grãos micrométricos. Esses sinergismos podem ocorrer, como visto no caso das propriedades de oxirredução, e outras aplicações tecnológicas.<sup>97,98</sup> Nos substratos micrométricos, os NTC não estão livres para sofrer agregação aleatória, pois interagem também com o substrato, o que pode levar a propriedades únicas, não encontradas em seus constituintes isolados. Além na possibilidade de melhoras na interface nos casos de substratos micrométricos que se dispersem bem nos polímeros.

No caso dos materiais micro-nanoestruturados, o revestimento com NTC nos substratos micrométricos pode ser feito diretamente por crescimento via método CVD, e dependendo das condições de crescimento, a arquitetura dos tubos pode ser bem controlada. Esses materiais diferenciados vêm sendo estudados para variadas aplicações e os resultados são bastante interessantes do ponto de vista tecnológico.<sup>99</sup> Trata-se de uma excelente alternativa para

explorar as propriedades superlativas das nanoestruturas, e seu emprego em materiais híbridos.

Dependendo do substrato utilizado, vários métodos de purificação e também de funcionalização, podem ser empregados.<sup>100</sup> O efeito da rede de NTC nas superfícies de materiais micrométricos é importante sob vários aspectos. Várias novas propriedades emergem da nanoestruturação de fibras de carbono, como visto em estudos anteriores.<sup>101,102</sup> Já foi observado, por exemplo, que as propriedades relativas à aglomeração dos NTC dependem do comprimento, tipo e arquitetura da rede de NTC.<sup>103</sup> Outra grande vantagem que surge, do ponto de vista tecnológico, é a redução de custos, visto que um dos grandes entraves na utilização dos NTC como aditivos em compósitos é o seu preço, que ainda é bastante alto. Porém, materiais micrométricos como o carvão, a grafita, óxidos e outras fibras de carbono, são bem mais baratos e já bem conhecidos e extensivamente utilizados pela indústria.

## **2. Objetivos**

O objetivo desta etapa do trabalho foi investigar as propriedades híbridas de reforço mecânico que podem surgir do crescimento de NTC em materiais micrométricos bem conhecidos e sua aplicação como reforço para PVC.<sup>104,105</sup>

## **3. Parte experimental**

### **3.1. Síntese dos materiais**

#### **3.1.1. Crescimento dos nanotubos de carbono sobre os materiais micrométricos**

Nesta etapa do trabalho, os substratos micrométricos utilizados foram a grafita micrométrica, (Natural de Grafite S/A), o carvão ativado pulverizado, derivado da queima do eucalipto, (Guaramex) e o dióxido de titânio (Rhodia).

O crescimento de NTC sobre as superfícies dos substratos micrométricos foi realizado conforme protocolo indicado no capítulo I.



### 3.1.2. Preparação dos compósitos poliméricos

Os materiais compósitos foram preparados pelo método “*casting*”, que consiste na mistura da matriz polimérica e do aditivo de reforço, em solvente apropriado. O solvente orgânico utilizado foi o tetrahidrofurano (THF), (F. Maia P/A), escolhido com base na solubilidade do PVC. Os aditivos micro-nanoestruturados foram adicionados em uma quantidade fixa de 5% em relação à massa total do compósito ( $m_T = 0,1600$  g). Após alguns dias de agitação magnética, até o atingimento da homogeneidade visual da mistura, esta foi deixada evaporar, até um volume controlado e espalhada sobre um molde de teflon, até a completa evaporação do solvente, formando filmes com aproximadamente 40  $\mu\text{m}$  de espessura, 115 mm de comprimento total, 6 mm de largura e 40 mm de comprimento útil (seção reta do corpo de prova), no formato “*dog-bone*” de acordo com a norma ASTM D638. Após a completa eliminação do solvente, os filmes foram armazenados em ambiente com umidade controlada até a realização dos ensaios mecânicos.

### 3.2. Técnicas de análise e caracterização

Esta seção enumera e descreve as técnicas de análise dos materiais sintetizados.

#### 3.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Alguns dos filmes foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, a fim de visualizar as diferenças quanto à uniformidade quando se tem o polímero sozinho, e o polímero recoberto apenas pelo NTC, ou apenas por um dos substratos micrométricos (SM), ou pelo compósito NTC/SM antes e após o rompimento nos ensaios de tração.

Técnica realizada conforme descrição no capítulo I.

### 3.2.2. Espectroscopia de raios-X

A estrutura dos substratos cristalinos foi verificada por difração de raios - X.

Os filmes compósitos, apesar de serem baseados em um material semi-cristalino, o PVC, também foram analisados por difração, a fim de verificar mudanças de cristalinidade.

Técnica realizada conforme descrição no capítulo I.

### 3.2.3. Ensaio mecânicos de tração

Tensão é a medida da variação de uma força em uma determinada área. Tensões de comparação são grandezas que não dependem da forma ou dimensão do corpo de prova, mas apenas do seu material. Quando se exerce uma componente de força tangencial, tem-se uma tensão de cisalhamento. A tensão de tração é a componente normal da força de tração. Se for normal mas no sentido oposto, tem-se uma força normal de compressão.

O limite de resistência à tração e o módulo de Young (ou módulo de elasticidade) são bons parâmetros para definir as propriedades mecânicas dos materiais. O conceito de módulo de Young, emerge da lei de Hooke e é o coeficiente angular na região linear do gráfico de  $\sigma$  vs  $\epsilon$ .

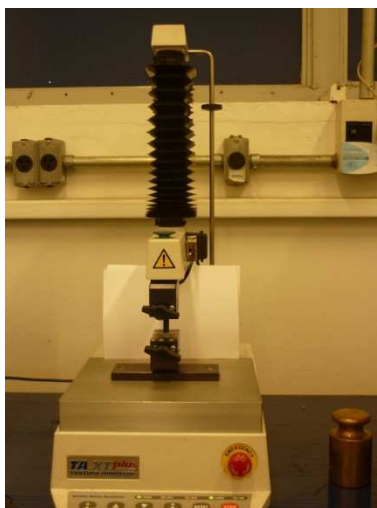
$$\sigma = E \epsilon \quad (1)$$

As principais propriedades mecânicas usadas para caracterizar os compósitos de matriz polimérica, quanto ao reforço mecânico, são obtidas dos ensaios de tração mecânica, nos mesmos moldes dos ensaios de tração para metais. Os parâmetros obtidos das curvas de tensão vs deformação são o limite de resistência à tração (LRT), o módulo de Young (E), o limite de escoamento ( $\sigma$ ) e a taxa de deformação ( $\epsilon$ ). O módulo de Young e a taxa de deformação são calculados da mesma forma que para os testes de tração em metais, porém, o limite de escoamento e a LRT são tomados de maneira diferente. Enquanto que o valor da resistência à tração nos metais é sempre o ponto de máximo na curva de tensão vs deformação, para os materiais plásticos, nem sempre o valor de

LRT corresponde ao máximo da curva, podendo ser maior ou menor que o limite de escoamento.<sup>78</sup>

As características mecânicas dos polímeros são sensíveis à taxa de deformação, à temperatura e à natureza química do ambiente.

Os ensaios mecânicos de tração foram conduzidos em um texturômetro modelo TA.XT.plus. Os testes foram conduzidos em temperatura ambiente, após os filmes terem sido mantidos em um ambiente com umidade controlada por sete dias. Para cada tipo de filme preparado foi realizada uma triplicata de medidas e então considerou-se a média dos valores, resultantes das curvas geradas de tensão vs deformação.



**Figura 1:** Texturômetro utilizado nos testes mecânicos de tração.

#### **3.2.4. Caracterização térmica por termogravimetria – Análise termogravimétrica (TGA).**

A fim de avaliar mudanças no comportamento dos compósitos, frente a elevação da temperatura, análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento de análise simultânea SDT 2960 – TA Instruments, em atmosfera de ar sintético, em uma velocidade de aquecimento de  $10\text{ cm}^{-1}$  até a temperatura de  $800^{\circ}\text{C}$ .

## 4. Resultados e discussão

A metodologia utilizada para produção de filmes descrita na parte experimental deste capítulo resultou em filmes de aparência densa e uniforme em nível macroscópico.

A figura 2 mostra o aspecto geral dos filmes compósitos baseados em um dos substratos com NTC. Embora o filme de PVC sem aditivos seja transparente e o filme de dióxido de titânio puro seja branco, todos os filmes com NTC ficaram com cor preta. Da mesma forma ficaram o filme de carvão ativado e o filme de grafita sem NTC.

Os filmes no formato “*dog-bone*” são confeccionados de modo que a seção reta do corpo de prova seja uniforme e menor que nas extremidades agarradas pela máquina de teste, de maneira a experimentar a maior concentração de tensão. Assim, qualquer deformação significativa ficará localizada nessa região.



**Figura 2:** Filmes compósitos produzidos pelo método “casting”.

### 4.1. Análise dos substratos recobertos por NTC

Como pode ser visualizado nas micrografias exibidas no capítulo 2 (figuras 3 a 6 daquele capítulo), todos os substratos estudados possuem alta densidade de recobrimento de tubos, sendo estes, na maioria, tubos não alinhados e torcidos, com comprimento chegando a alguns micrômetros. As

principais diferenças entre os tubos do tipo 1 e 2 consistem na variação de diâmetros. Os tubos do tipo 1 tem diâmetros variando de 50 a 130 nm e os tubos de tipo 2, diâmetros variando de 20 a 80 nm. Outra diferença que podemos observar é que os substratos recobertos com NTC do tipo 2, parecem estar mais densamente recobertos, o que de fato pode ocorrer, devido ao seu menor diâmetro, levando a uma maior densidade de tubos por área.

A tabela 1 deste capítulo mostra que embora as mesmas quantidades de substrato e catalisador metálico sejam utilizadas, há diferenças nas porcentagens em massa finais dos NTC nos substratos.

**Tabela 1:** Porcentagem em massa dos NTC suportados em substratos micrométricos.

Compósito	CA/NTC-1	CA/NTC-2	G/NTC-1	G/NTC-2	TiO <sub>2</sub> /NTC-1	TiO <sub>2</sub> /NTC-2
NTC % wt	44	39	37	52	53	57

Assim, exceto para o caso do CA, cujo maior recobrimento em peso foi do NTC-1, nos outros substratos, o NTC-2, representa um recobrimento mais denso do substrato.

## 4.2. Filmes compósitos

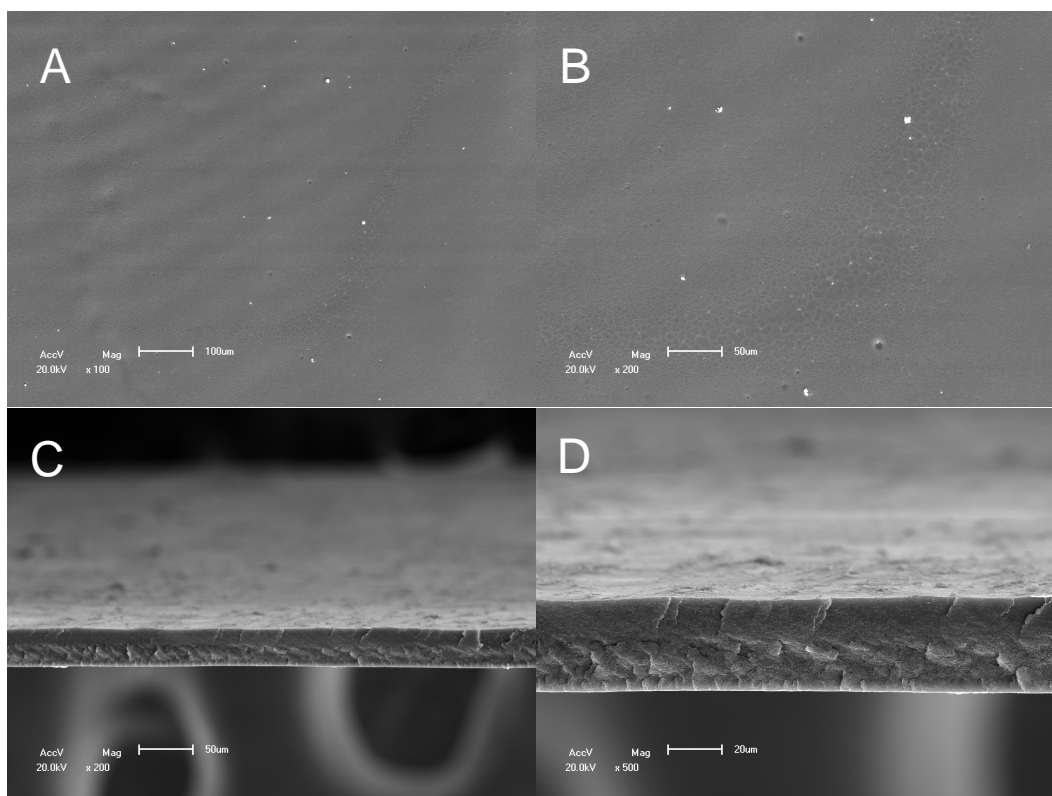
Alguns dos filmes compósitos, também foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, em baixas ampliações (aumentos de 100 a 1.000 vezes), antes e após o rompimento nos testes de tração, com o intuito de observar a uniformidade dos filmes ou possíveis defeitos não visíveis a olho nu. Os filmes analisados foram o filme de PVC sem aditivos e os filmes baseados em dióxido de titânio com ou sem NTC.

A figura 3 exibe as imagens obtidas para o filme de PVC, sem a presença de nenhum aditivo.

As micrografia 3A e 3B, exibem a visão superior do filme ampliada em 100 e 200 vezes, respectivamente. Como podemos observar, o filme composto unicamente por PVC não é totalmente uniforme, nem isento de falhas, visto que há a presença de bolhas e poroso, além de estruturas, aparentemente mais



pigmentadas e outras com ranhuras. Muitos desses defeitos no filme são devidos ao próprio método de “*casting*”, que, apesar de ter a vantagem da simplicidade e de ser muitas vezes a opção escolhida para polímeros solúveis, tem suas limitações. Uma delas é o processo de secagem do solvente, que pode causar a existência de poros e bolhas na superfície do polímero, além de regiões contendo pontos que não foram totalmente solubilizados.

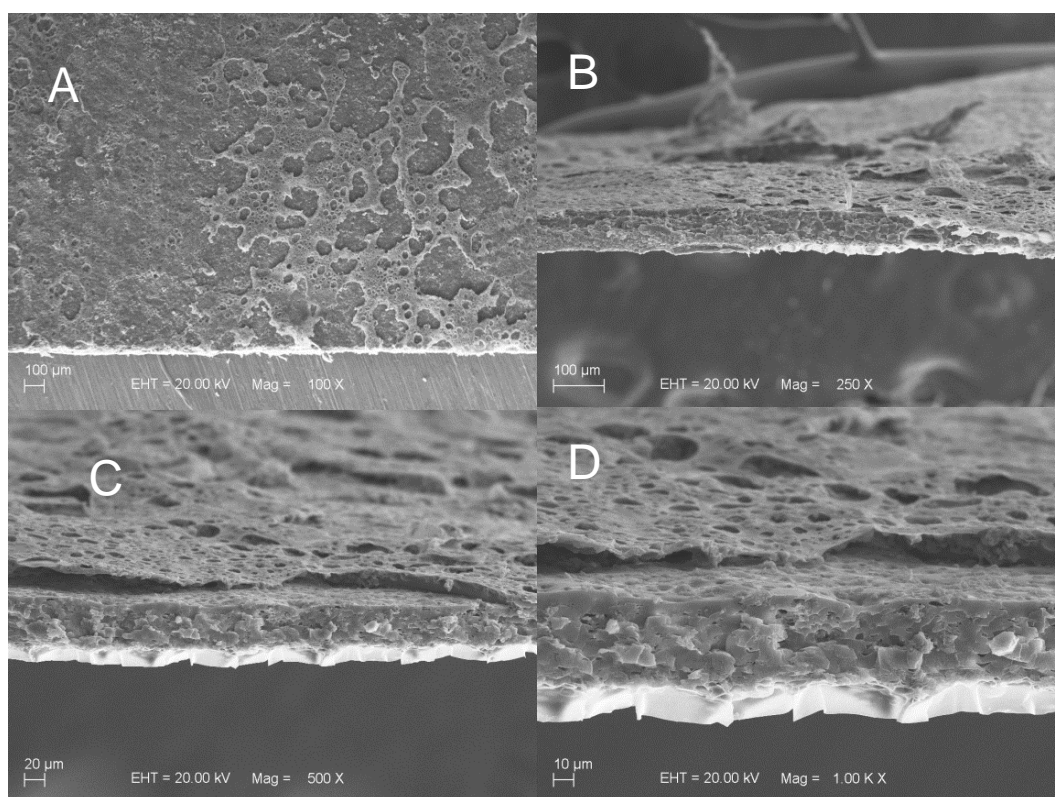


**Figura 3:** Micrografias MEV do filme de PVC. a) visão superior, aumento de 100 vezes; b) visão superior, aumento de 200 vezes; c) secção transversal, aumento de 200 vezes e d) secção transversal, aumento de 500 vezes.

Nas micrografias 3-C e 3-D, vemos as imagens da lateral do filme polimérico que revelam que a lateral do filme também não é totalmente lisa, com a presença de algumas partes que parecem destacar-se da superfície.

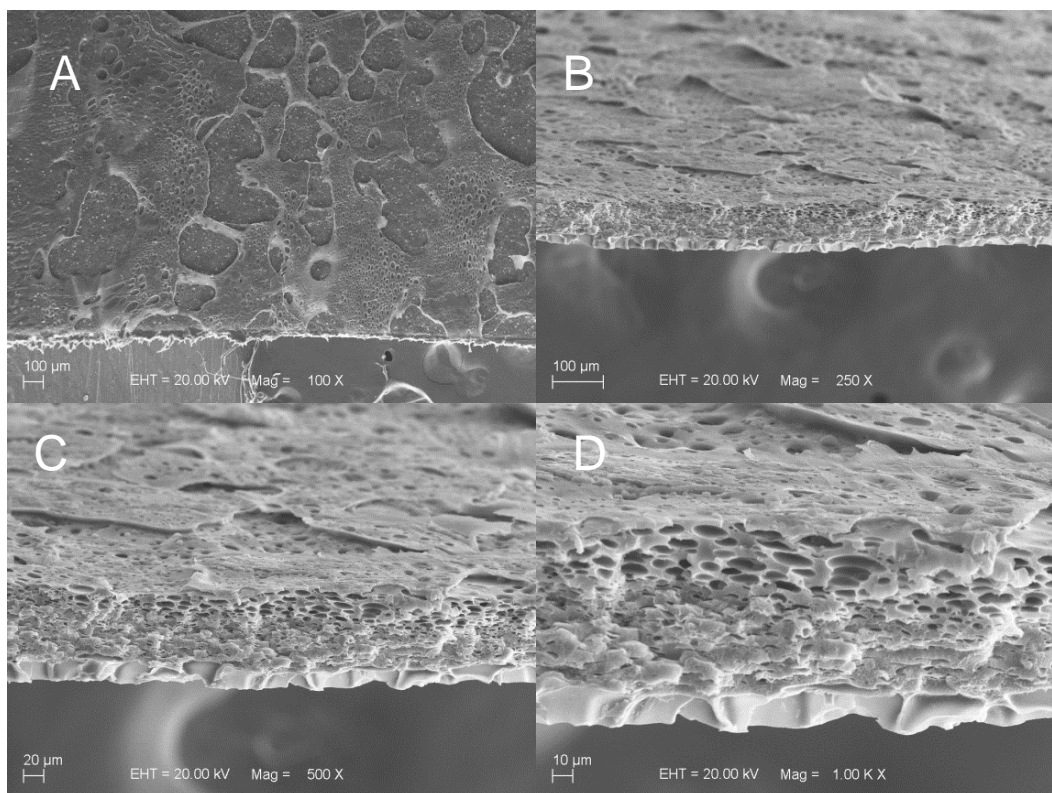
A figura 4 exhibe as micrografias obtidas para o filme resultante da mistura simples do PVC com o NTC-2, sem o uso de tratamentos adicionais, exceto pela imersão em banho de ultrassom por 5 minutos, e sem a ancoragem sobre substrato micrométrico. Podemos ver que, além dos poros e imperfeições inerentes ao próprio método de preparação, o filme é claramente não

homogêneo, sendo composto por diferentes camadas e regiões que se sobressaem, o que indica a interação pobre entre o NTC e o polímero.

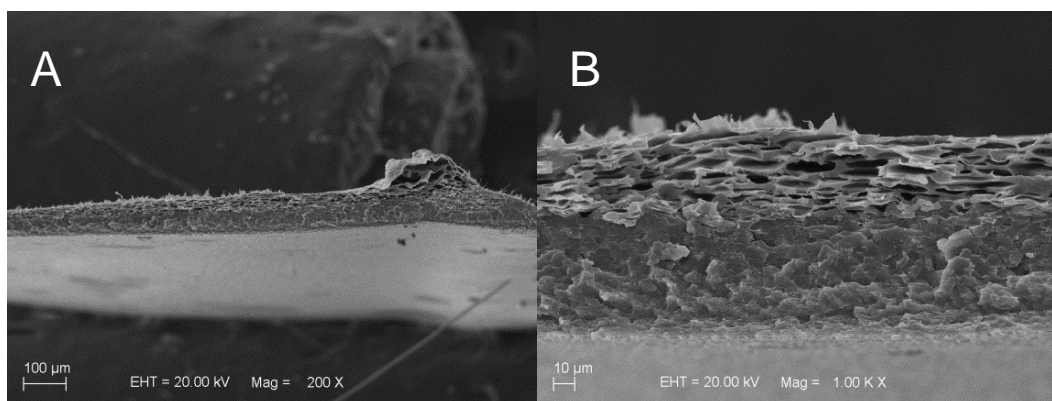


**Figura 4:** Micrografias MEV do filme composto de PVC/NTC-2. a) visão superior, aumento de 100 vezes; b) visão superior, aumento de 250 vezes; c) secção transversal, aumento de 500 vezes e d) secção transversal, aumento de 1.000 vezes.

A figura 5 apresenta as micrografias do filme de PVC com NTC-2 suportado em  $\text{TiO}_2$ , e não diretamente no polímero. Apesar de também existirem muitos poros, a estrutura tem aspecto bem mais uniforme que o filme de PVC/NTC sem substrato. A separação de fases não é tão evidente quanto no caso anterior, o que sugere uma melhor dispersão do aditivo na matriz polimérica.



**Figura 5:** Micrografias MEV do filme composto de PVC/TiO<sub>2</sub>/NTC-2. a) visão superior, aumento de 100 vezes; b) aumento de 250 vezes; c) secção transversal, aumento de 500 vezes e d) aumento de 1.000 vezes.

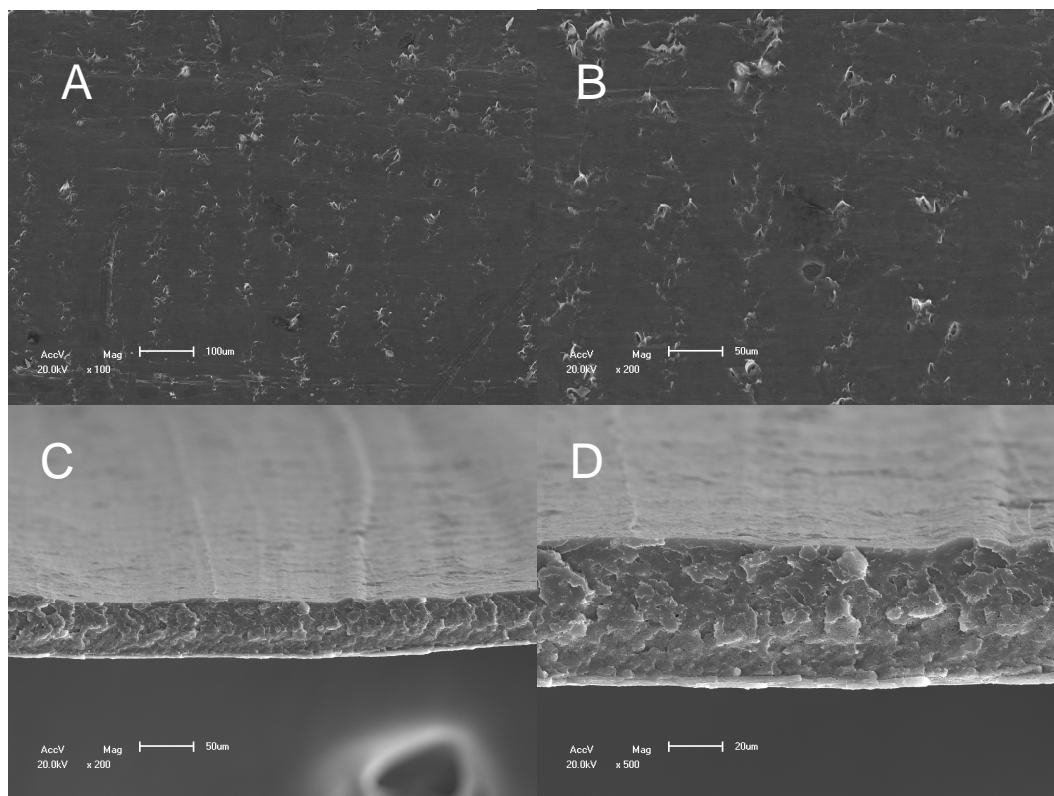


**Figura 6:** Micrografias MEV do filme composto de PVC/TiO<sub>2</sub>/NTC-2 após desagregação por sonicação a) secção transversal, aumento de 100 vezes e b) aumento de 1.000 vezes.

As micrografias exibidas na figura 6 mostram duas ampliações do filme preparado a partir dos mesmos componentes da figura 5 (PVC, TiO<sub>2</sub>/ NTC-2), porém, após passar por um tratamento em banho de ultrassom a fim de promover a desagregação da rede de NTC do substrato. Nota-se, claramente, que as camadas estão bem mais separadas do que no caso anterior.



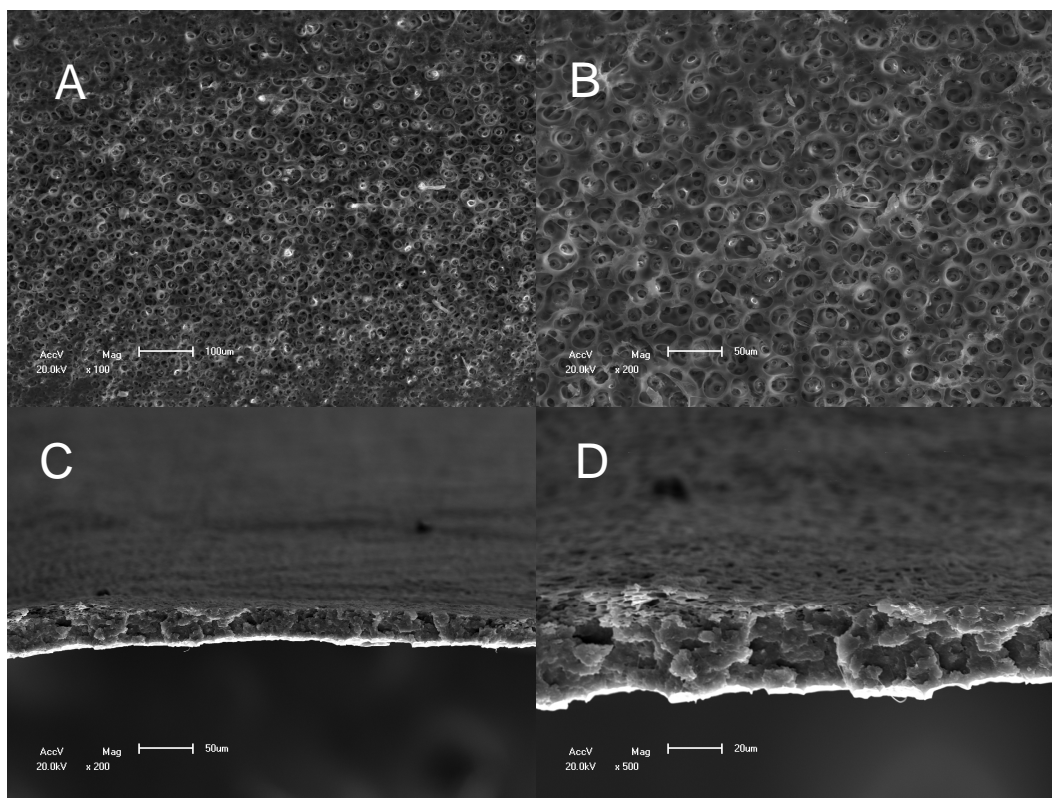
A figura 7 mostra que o PVC e o  $\text{TiO}_2$  possuem boa interação, dado que o filme tem aparência bastante uniforme, com a presença de algumas imperfeições, decorrentes do método de preparação.



**Figura 7:** Micrografias MEV do filme composto de PVC/ $\text{TiO}_2$  a) visão superior, aumento de 100 vezes; b) aumento de 200 vezes; c) seção transversal, aumento de 200 vezes e d) aumento de 500 vezes.

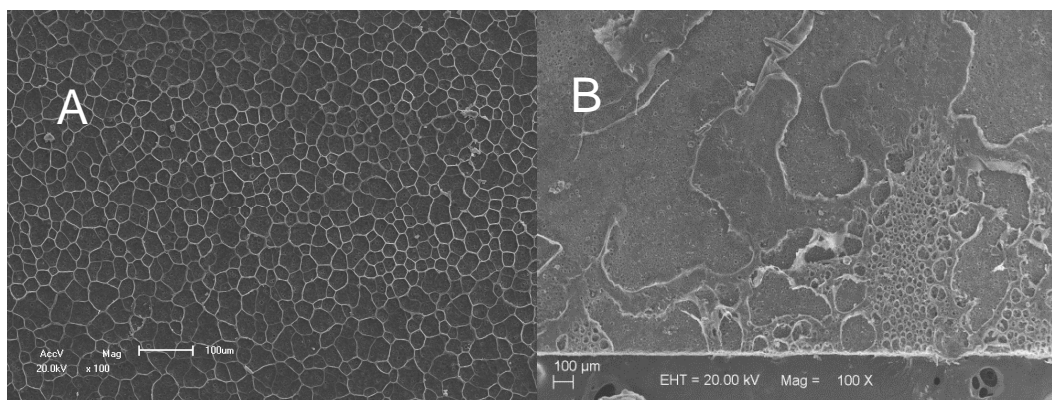
#### 4.2.1. Filmes compostos após o rompimento pelo ensaio de tração

A figura 8 exibe as microscopias resultantes do filme de PVC (branco), após a realização do ensaio de tração mecânica. Pode-se observar que, como consequência do teste, os espaços vazios são bem maiores, devido ao processo de separação das cadeias do polímero e rompimento de ligações que culminaram com a ruptura do filme.



**Figura 8:** Micrografias MEV do filme composto de PVC a) visão superior, aumento de 100 vezes; b) aumento de 200 vezes; c) secção transversal, aumento de 200 vezes e d) aumento de 500 vezes.

Por fim, a figura 9-A apresenta as micrografias do filme de PVC com  $\text{TiO}_2$  e em 9-B, o filme com  $\text{TiO}_2$  com recobrimento de NTC-2. Embora as imagens tenham sido feitas nas mesmas ampliações (aumento de 100 vezes), os microscópios de varredura utilizados foram diferentes sendo um da marca Shimadzu e o segundo da marca Zeiss. Em A vemos uma estrutura semelhante à imagem do PVC após o rompimento, porém com poros maiores. E em B, vemos também a presença de poros, porém, também uma separação ou descolamento de camadas, mostrando que a tensão, no caso da amostra contendo o NTC, parece ficar mais concentrada em uma região e não ser distribuída uniformemente ao longo das cadeias. Espera-se, na verdade, que os NTC absorvam a maior parte da recebida.



**Figura 9:** Micrografias MEV a) filme PVC/TiO<sub>2</sub> após ruptura, aumento de 100 vezes e b) filme PVC/TiO<sub>2</sub>/NTC-2 após ruptura, aumento de 100 vezes.

### 4.3. Caracterização estrutural por difração de raios – X

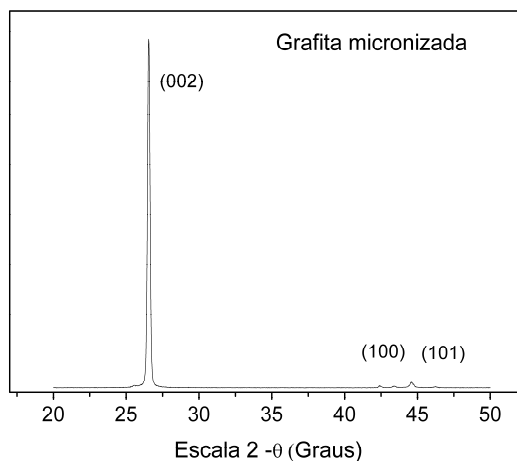
#### 4.3.1. Caracterização dos materiais micrométricos cristalinos utilizados.

Os dois materiais cristalinos que foram usados como substratos para os NTC nos compósitos micro-nanoestruturados foram a grafita e o dióxido de titânio.

Como já foi mencionado no capítulo II, a grafita possui estrutura do tipo lamelar, com folhas de grafeno empilhadas com um espaçamento de 3,334 Å, com interações fracas do tipo van der Waals entre as camadas de grafeno. Devido a essa configuração, facilmente rearranjável, a grafita pode formar CIG (compostos de intercalação gráfitico), com espécies intercaladas entre os planos com alterações nas distâncias interplanares. Os planos de carbono hexagonais podem formar duas estruturas principais, dependendo da forma como estiverem arranjados tridimensionalmente: estrutura hexagonal ou romboédrica. As grafitas naturais possuem, geralmente, estruturas hexagonais, adquirindo configuração romboédrica devido à pulverização do mineral.<sup>106</sup>

A figura 10 mostra o difratograma da grafita micronizada, utilizada, que possui estrutura do tipo hexagonal, com seus principais picos indicados pelos seus índices de Miller. O pico principal, (002) é em  $2\Theta = 26,61$  e há também picos (h k 0) referentes à rede do tipo colméia do grafeno.<sup>107</sup>



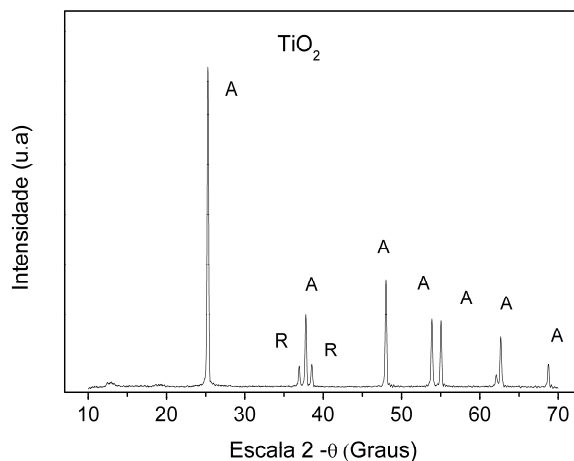


**Figura 10:** Difratograma da grafita micronizada.

O dióxido de titânio pode ser encontrado em até oito fases cristalinas diferentes, porém, as mais conhecidas são a anatase, o rutilo e a brookita. Todas elas consistem em octaedros com um átomo de titânio central, rodeado por seis átomos de oxigênio, diferindo pela distorção dos octaedros e organização de suas cadeias.

A figura 11 mostra o difratogramas da amostra de  $\text{TiO}_2$  utilizada nos experimentos. O difratograma da amostra mostra a predominância da fase anatase com os picos principais em  $2\theta = 25,2^\circ$ ,  $2\theta = 37,8^\circ$ ,  $2\theta = 48,2^\circ$ ,  $2\theta = 53,8^\circ$  e  $2\theta = 55^\circ$ , correspondendo aos planos (101), (004), (200), (105) e (211).

A fase anatase corresponde ao sistema cristalino tetragonal, com 4 átomos de titânio e 8 átomos de oxigênio na célula unitária. Os octaedros são levemente distorcidos e as distâncias entre as ligações Ti - O são de 1,98 e 1,93 Å.



**Figura 11:** Difratograma da amostra de dióxido de titânio.

#### 4.3.2. Caracterização estrutural dos filmes compósitos de PVC

Foram feitas análises de difração de raios X para os filmes compósitos, com o objetivo de verificar possíveis ganhos em cristalinidade nos compósitos de PVC. Porém, devido à baixa cristalinidade do PVC utilizado, que possui estrutura quase amorfa e à inadequação do equipamento para pós, para análise de filmes, os resultados não foram satisfatórios, não sendo possível distinguir a formação de picos do “background” do difratograma.

#### 4.4. Ensaio de tração mecânica

Os testes de tração para polímeros (e seus compósitos) são feitos nos mesmos moldes dos testes de tração para os metais. De maneira geral, as informações obtidas por esses testes são bastante úteis na caracterização do reforço mecânico dos materiais. Os principais parâmetros obtidos são o módulo de elasticidade (módulo de Young), o limite de resistência à tração (LRT) e a deformação máxima sofrida pelo material (ductilidade), antes de sofrer rompimento.

O comportamento mecânico dos polímeros é altamente dependente das condições do ambiente (umidade, temperatura, presença de solventes orgânicos, etc). Desta forma, procuramos minimizar estas variáveis, controlando

a temperatura do ambiente de secagem e armazenando os corpos de prova em uma estufa com umidade controlada até a hora de fazer os testes.

A curva típica de um material termoplástico, é composta por uma região inicial onde ocorre a deformação elástica, isto é, nesta região ocorre apenas o estiramento das ligações atômicas, nesta região, as deformações sofridas não são irreversíveis. Na figura, esta seria representada pela parte da curva, até aproximadamente 1 no eixo horizontal, onde a curva se aproxima de uma reta.

A região a seguir na curva corresponde à deformação plástica. Nesta região ocorrem as distorções e as reformações das ligações atômicas, e é consideravelmente grande para os materiais plásticos, pois uma de suas características é a possibilidade de deslizamento das moléculas umas sobre as outras. A deformação plástica é irreversível. Quanto maior a cristalinidade do sólido, mais curta é essa região.

O ponto de máximo, imediatamente após o fim da região elástica linear corresponde ao limite de escoamento. A tensão considerada como resistência à tração que caracteriza esses materiais, é o limite de resistência à tração LRT, que é a tração onde ocorre a fratura, que pode ter valor superior ou inferior ao módulo de escoamento ( $\sigma$ ). Nesse ponto, existe uma elevação no valor da resistência, devido ao alinhamento dos eixos das cadeias paralelamente à direção de alongamento.

Porém, esse valor não pode ser considerado como resistência do material, e sim como uma resistência à continuidade da deformação que prossegue até o rompimento.<sup>78</sup>

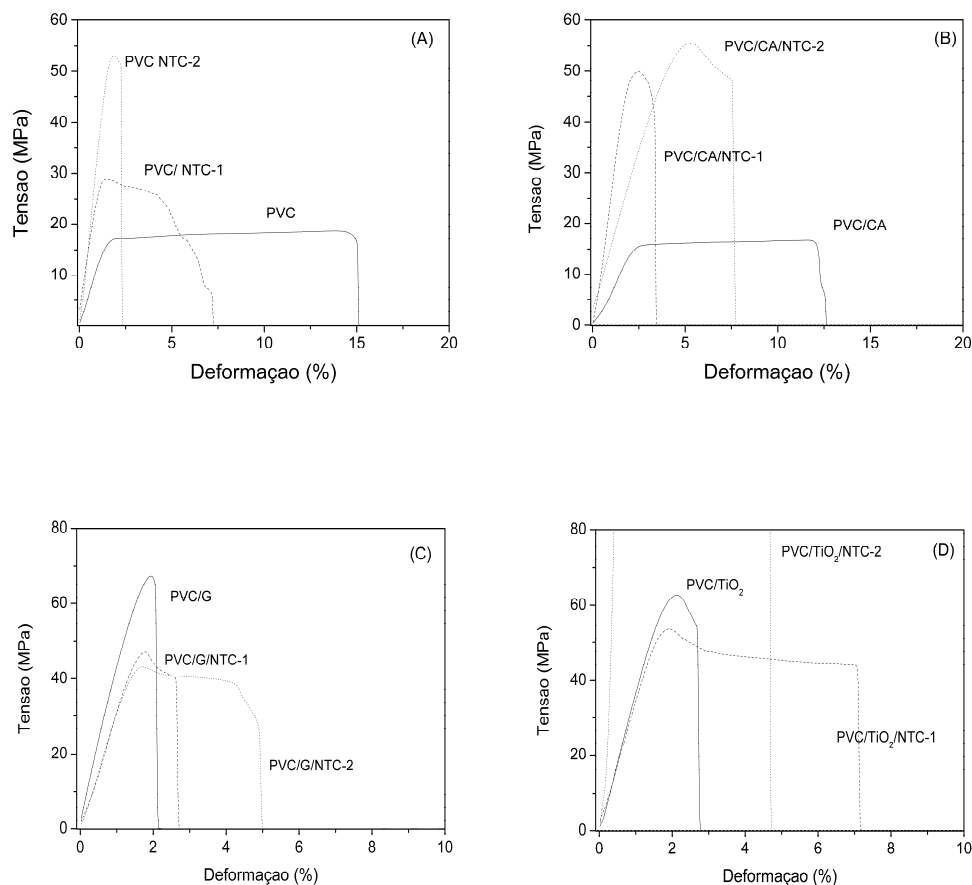
A figura 12 apresenta as curvas obtidas dos ensaios de tração mecânica feitos para os filmes compósitos de PVC.

Em 12-A vemos a comparação dos padrões das curvas de tensão vs deformação para o “branco” de PVC e para os filmes de PVC diretamente misturados com um dos dois tipos de NTC. A curva do PVC é típica de um polímero termoplástico, com uma região inicial, quase linear, onde ocorre a deformação elástica, ou seja, a deformação não irreversível do polímero. O fim dessa região, é seguido pelo módulo de escoamento superior, e após esse limite, a deformação plástica do material, representada pela região praticamente horizontal na curva, tem início. O limite de resistência à tração, coincide com o fim dessa, região horizontal, fornecendo o valor de LRT do polímero. Com a

adição dos NTC é esperado que o polímero se torne mais rígido, o que é indicado pelo aumento nos limites de resistência à tração e também pela perda de plasticidade, ou seja, a região plástica do polímero também diminui.

De fato, ocorre um aumento no LRT do PVC/NTC-1, em relação ao PVC puro, de 37,85% e no módulo de elasticidade, um aumento de 69,17%. Porém, o aumento em LRT PVC/NTC-2 em relação PVC puro é de 220,42% e em E o aumento é de 99,19%. Essa diferença de valores reflete as diferenças estruturais entre os dois tipos de NTC observadas nas microscopias. Os NTC-1, devido a seu maior tamanho e estrutura espiralada, bastante irregular, são supostamente os tubos com a maior quantidade de defeitos. Esses defeitos afetam suas propriedades mecânicas, enfraquecendo-o.

A figura 12-B mostra o comportamento dos compósitos reforçados com carvão ativado, com ou sem NTC. O filme de PVC reforçado unicamente com C.A, teve na verdade uma perda de desempenho quando comparado ao PVC sem aditivos. Houve uma diminuição de 10,23% na resistência à tração e uma diminuição em E de 18,33%. O carvão ativado é sólido amorfo e bastante poroso, logo, eram esperados ganhos de cristalinidade no compósito. Porém, a adição do substrato nanoestruturado mostra que há melhoras nos parâmetros. O LRT do PVC/CA/NTC-1 é 184,6% maior e o E é 166,67%, enquanto que o PVC/CA/NTC-2 provocou aumentos de 171,36 % e 157,5%, respectivamente, em relação ao branco de PVC, valores maiores do que os do nanotubo1 diretamente espalhados sobre o polímero, mesmo tratando-se de um substrato amorfo. Isso mostra que a dispersão dos NTC diretamente sobre o polímero foi insatisfatória e que a dispersão do NTC sobre um substrato pode ser bastante favorável, mesmo para um substrato que não tem, individualmente, bons parâmetros e resistência mecânica.



**Figura 12:** Curvas de tensão vs deformação para os filmes compostos de PVC. a) compostos de PVC baseados em NTC, sem substrato; b) compostos baseados em PVC e carvão ativado; c) compostos baseados em PVC e grafita e d) compostos baseados em PVC e  $\text{TiO}_2$ .

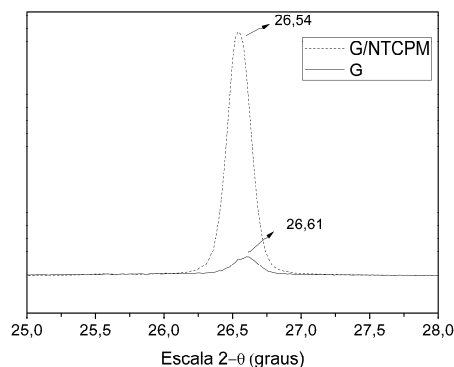
A figura 12-C resume os comportamentos dos filmes baseados em PVC/G, com ou sem NTC. A grafita, ao contrário do carvão ativado é um material carbonáceo cristalino, com ótimos parâmetros mecânicos. Devido à sua anisotropia, ela apresenta um módulo de Young no plano de 0,795 TPa, enquanto que, entre os planos, esse valor cai para 9,2 a 12 GPa.<sup>124</sup> Quando usada, isoladamente, como aditivo para o PVC, proporcionou um aumento na resistência à tração, de 284,68% e em relação ao módulo de Young, esse aumento foi de 268,33%, que são muito superiores aos proporcionados pelos NTC sozinhos como aditivo. Apesar da semelhança estrutural entre a grafita e os NTC, estes últimos têm a tendência da agregação e envelhecimento, o que prejudica bastante a dispersão no polímero. Porém, quando o aditivo adicionado foi a grafita com recobrimento de NTC do tipo 1, o aumento em de LRT foi de



154,6% e de E foi de 169,2%, que são inferiores ao aumento proporcionado pela grafita sozinha. Da mesma forma ocorreu para o aditivo G/NTC-2, com aumentos de apenas 98,21% em LRT e 179,2%.

Esse comportamento singular pode ser bastante elucidativo, para o entendimento dos sinergismos entre os materiais. A grafita, devido à sua estrutura lamelar, tem caráter lubrificante, devido à facilidade que os planos sofrem deslizamento. O crescimento de nanotubos de carbono no plano basal pode causar interações entre os orbitais  $\sigma$  dos NTC e  $\pi$  da grafita, interferindo nas forças entre os planos ou, mesmo, entre os NTC.

A figura 13 mostra o deslocamento do pico principal da grafita quando esta tem NTS na superfície. O pico principal de difração que para a grafita é em  $2\Theta=26,54$ , muda para  $2\Theta=26,61$ . Substituindo esses valores na equação dada pela Lei de Braag ( $n\lambda = 2d\sin\Theta$ ) achamos os valores de  $d_{002}$  para a grafita  $=4,359$  enquanto que  $d_{002} = 4,348$ , para a grafita com NTC, indicando que houve uma aproximação dos planos devido às fortes interações entre NTC e a grafita.



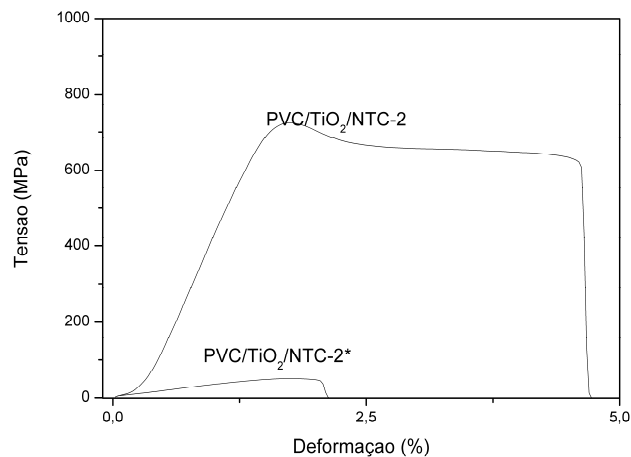
**Figura 13:** Difratogramas comparativos para a grafita com e sem NTC.

Por fim, a figura 12-D compara os diferentes comportamentos apresentados pelo PVC com reforço baseado em dióxido de titânio, com ou sem NTC. O dióxido de titânio, é quimicamente um óxido, também chamado de cerâmica. As cerâmicas são materiais inorgânicos não-metálicos, mais frágeis em relação aos metais, devido à existência de defeitos muito pequenos no material, que servem como centralizadores de tensão. Podem, entretanto, apresentar bons parâmetros mecânicos, quando usados como reforços, pois

apesar de frágeis, apresentam módulos de elasticidade altos. O filme de PVC/TiO<sub>2</sub> apresentou um aumento de 175,80% no LRT e de 225%, no E, em relação ao PVC puro, ficando bem acima dos compósitos de PVC reforçados com NTC, e bem próxima aos valores obtidos com o reforço de CA/NTC. A curva do PVC/TiO<sub>2</sub>, assim como a do PVC/G, é bem característica de materiais frágeis, ou seja, materiais, que embora possam ter módulos altos, não apresentam região de deformação plástica. O que não ocorre para o NTC. Pode-se notar que, embora os NTC possam aumentar a rigidez do material, existe uma parte da curva com comportamento plástico. É uma característica do NTC ser um material extremamente duro e resistente, mas, ao mesmo tempo, flexível, o que é uma excelente característica para reforços de polímeros, que devem ter algumas propriedades aprimoradas, porém, não devem ter seu comportamento típico alterado. Sobre a curva do filme PVC/TiO<sub>2</sub>/NTC-1, vemos que o LRT é 182,57 maior em relação ao branco de PVC, que é um aumento um pouco maior em relação ao PVC reforçado apenas com o dióxido de titânio, porém o módulo aumentou em relação ao PVC de 200%, um pouco menos que para o PVC/TiO<sub>2</sub>.

Em relação ao PVC/TiO<sub>2</sub>/NTC-2 o resultado é muito diferente do que foi até agora observado. Houve um significativo aumento em ambos os parâmetros LRT (3.564%) e E (5.033,3%), ou seja, impressionantes valores de 676,8 MPa e 61,6 GPa, respectivamente. Este resultado mostra que, além da diferença de tipos de tubos existe um efeito sinérgico particular entre o dióxido de titânio e o NTC, uma vez que, quando o mesmo filme foi preparado para o dióxido de titânio com o NTC-2, mas foi submetido a um procedimento de sonicação por 30 minutos, onde provavelmente ocorreu a desagregação dos tubos da estrutura do TiO<sub>2</sub>, este desempenho caiu vertiginosamente, tendo tido aumentos em relação ao PVC de apenas 123,01 % em LRT e de 145% em E. Esses aumentos são próximos aos aumentos do PVC reforçado diretamente com o NTC, sem nenhum tratamento nem substrato micrométrico, mostrando que as propriedades finais do compósito são fruto não apenas uma simples combinação das propriedades individuais dos constituintes.

A figura 14 mostra as curvas comparativas entre o híbrido PVC/TiO<sub>2</sub>/NTC-2 e o PVC/TiO<sub>2</sub>/NTC-2\* que recebeu tratamento de desagregação.



**Figura 14:** Curvas de tensão versus deformação para o PVC/TiO<sub>2</sub>/NTC-2 e o PVC/TiO<sub>2</sub>/NTC-2\*, submetido a tratamento em banho de ultrassom.

A tabela 2 resume os valores médios obtidos dos ensaios de tração:

**Tabela 2 -** Parâmetros resultantes dos ensaios de tração mecânica

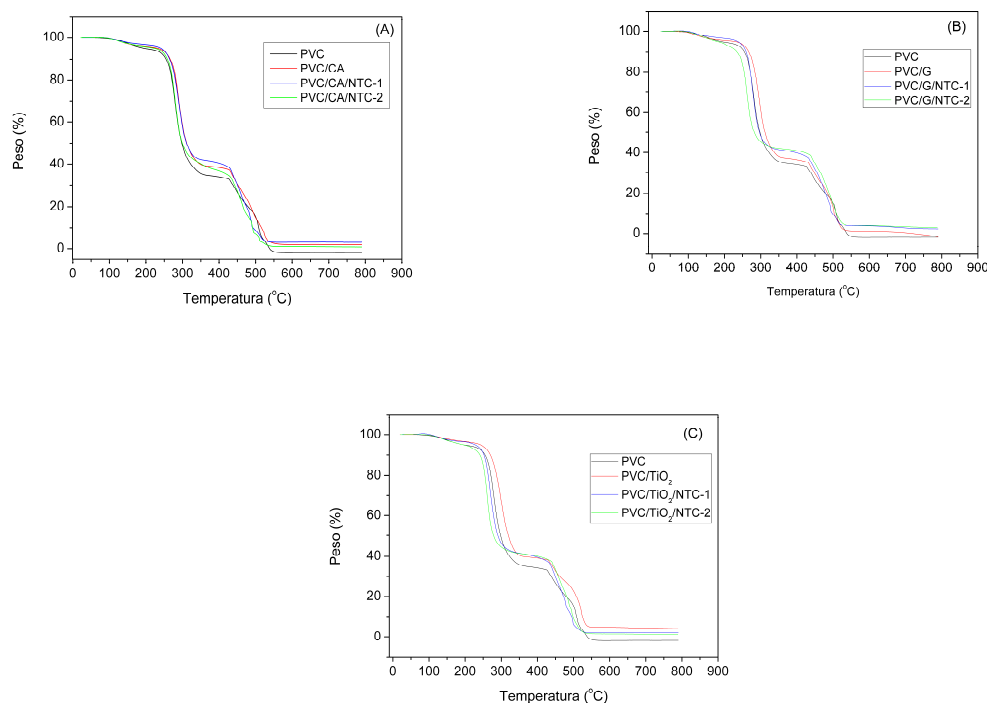
Compósito	LRT (MPa) (limite de resistência à tração)	Deformação (%) (ductilidade)	Módulo de Young (GPa) Elasticidade - E
PVC	18,47 +/-1,4	13,11+/-3,1	1,2 +/-0,1
PVC/NTC1	25,46 +/-1,2	7,2 +/-2,3	2,03+/-0,2
PVC/NTC2	59,18+/-2,39	4,69+/-1,2	2,39 +/-0,2
PVC/C.A.	16,58+/-5,0	7,76 +/-4,9	0,98 +/-0,3
PVC/C.A-NTC1	52,56+/-2,5	2,87+/-0,5	3,2 +/-0,2
PVC/CA-NTC2	50,12+/-4,7	4,23 +/-3	3,09 +/-0,3
PVC/G	71,05+/-8,0	1,83+/-0,7	4,42+/-0,4
PVC/G-NTC1	47,02+/-8,5	2,49+/-0,2	3,23 +/-0,4
PVC/G-NTC2	36,61 +/-13	3,11 +/-0,3	3,35 +/-0,2
PVC/TiO <sub>2</sub>	50,94+/-15	2,56+/-0,5	3,9+/-0,5
PVC/TiO <sub>2</sub> -NTC1	52,19 +/-8,0	3,79 +/-1,0	3,6+/-0,5
PVC/TiO <sub>2</sub> -NTC2	676,8+/-100	3,32	61,6 +/-10,35

<b>Compósito</b>	<b>LRT (MPa) (limite de resistência à tração)</b>	<b>Deformação (%) (ductilidade)</b>	<b>Módulo de Young (GPa) Elasticidade - E</b>
PVC/TiO <sub>2</sub> -NTC2 sep.	41,19+/-12	1,91	2,94+/-0,3

#### **4.5. Análises térmicas: Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica é uma técnica que dá informações sobre a estabilidade térmica da amostra. Grosso modo, essa técnica dá informações sobre a pureza da amostra, mudanças de fase, oxidação e reações químicas resultantes da perda de massa do analito.

A figura 15 mostra as curvas comparativas dos filmes compósitos de PVC, agrupadas por tipo de substrato:



**Figura 15:** Curvas comparativas das análises térmicas dos filmes compósitos de PVC. Em a) filmes baseados em CA com ou sem NTC; b) filmes baseados em grafita com ou sem NTC e c) filmes baseados em  $\text{TiO}_2$  com ou sem NTC.

A temperatura de degradação do PVC depende de vários fatores, como por exemplo o grau de pureza e a presença de defeitos. Teoricamente, uma molécula de PVC sem a presença de defeitos poderia ser estável até cerca de  $300^\circ\text{C}$ . Porém, entre os PVC encontrados comercialmente, a faixa a temperatura de degradação pode ser bem menor, próximo a  $100^\circ\text{C}$ . A observação das curvas revela que o filme de PVC começa a ter perda significativa de massa em torno de  $250^\circ\text{C}$ , que é considerado um valor bastante satisfatório, próximo do teórico.

No processo de degradação do PVC, ocorrem dois eventos principais: O primeiro é a significativa perda de peso que observamos que se inicia por volta de  $250^\circ\text{C}$ . Essa perda de peso é devida a um processo chamado desidrocloração polimérica. Neste processo, a amostra perde átomos de cloro e há a formação de gás hidrogênio, dando início a uma reação em cadeia que leva a grande perda de massa e alteração em suas propriedades mecânicas. <sup>108</sup>

O segundo evento corresponde à a segunda etapa de degradação do polímero, que acontece após os  $400^\circ\text{C}$ , quando a amostra já perdeu mais de 60% da massa inicial. Nesta etapa, que é consequência da primeira, ocorrem a condensação e a fragmentação das sequências de polieno que começam a



formar ligações cruzadas aumentando a viscosidade e a rigidez do polímero, além de iniciar a formação de compostos aromáticos bastante tóxicos. Nesta etapa ocorrem quebras e rearranjos de ligações e em temperaturas mais altas, podem ocorrer recristalização, mudança de estrutura e isomerização. O polímero continua perdendo massa, chegando ao final do experimento em 800° C com muito pouca massa residual.

Comparando-se as análises para os filmes compósitos baseados em CA, vemos que pouco muda em relação ao PVC puro. Dentre os materiais carbonáceos, os amorfos são os com menor estabilidade térmica, oxidando-se entre 500 a 600° C. As grafitas de alta área e os NTCPS são os mais estáveis, podendo resistir à oxidação até próximos aos 800° C. Enquanto que os NTCPM, têm estabilidades menores, próximo a 650° C. Esses fatores dependem da pureza e da quantidade de defeitos dos materiais.

Nas curvas da figura 15-A, podemos observar que, embora todos os compósitos sejam levemente mais estáveis que o PVC puro, perdendo menos massa no primeiro evento degradativo, a curva para o PVC/CA parece mais estável em relação aos compósitos contendo também NTC, e o compósito com PVC/NTC-2, parece ligeiramente menos estável que o com NTC-1, porém essas diferenças são bem sutis, e no geral, os mesmos processos de degradação parecem ocorrer. No final do segundo evento, o compósito com NTC-2 deixa um resíduo maior que o com NTC-1. Os nanotubos de carbono deveriam perder toda a sua massa na região onde sofrem oxidação, porém, isto não acontece devido à presença de vestígios de catalisadores metálicos na amostra.

Com relação à figura 15-B, dos compósitos baseados em grafita, comportamento semelhante é observado, sendo a curva com aditivo de grafita sem NTC mais termicamente resistente no primeiro evento.

Em 15-C vemos as curvas para os compósitos baseados em TiO<sub>2</sub>. O dióxido de titânio (anatase) é estável até a temperatura de 800° C, onde ocorre a transição para a fase rutilo, que também é estável até o atingimento de seu ponto de fusão (1.855° C). O filme compósito de TiO<sub>2</sub>, sem os NTC parece ter melhor estabilidade térmica.

## 5. Conclusões

Assim como verificamos no capítulo II, algumas combinações desenvolvidas levaram ao aparecimento de propriedades totalmente novas, pela exibição de um comportamento bem diferente do que acontece no caso dos constituintes individuais.

Os NTC 1 e 2 possuem diferentes características que culminam em propriedades mecânicas significativamente diferentes. Apesar da baixa interação com o polímero, pela incorporação via *casting* sem nenhum tipo de tratamento, o NTC do tipo 2 mostrou ter propriedades mecânicas bastante superiores ao NTC do tipo 1. Essas diferenças, porém, podem ser influenciadas pela interação dos tubos com o substrato.

No caso dos filmes baseados em carvão ativado, vimos que as diferenças quanto ao tipo de tubo pouco aparecem, e ambos os tipos têm um efeito sinérgico que culmina com propriedades mecânicas melhoradas, que não estão presentes no caso do substrato sem NTC. No caso da grafita o crescimento dos NTC teve um efeito sinérgico negativo quanto às propriedades mecânicas, também independentemente do tipo de tubo ou de sua densidade. Por outro lado, no caso do dióxido de titânio, um efeito completamente diferente foi observado, dependente do tipo do tubo, que não se trata de uma simples soma de resultados individuais, como mostramos ao submeter o compósito  $\text{TiO}_2/\text{NTC}-2$  a um tratamento de desagregação. O aumento nas propriedades mecânicas do polímero só foi significativo quando os tubos interagem com o substrato, e não quando estes estavam simplesmente dispersos no polímero.

As propriedades sinérgicas dos híbridos são dependentes de seus constituintes individuais e de suas quantidades, mas principalmente das interações eletrônicas e das possíveis combinações em nível atômico e molecular.

---

## REFERÊNCIAS

---

- 1 Ashby, M. F.; Bréchet, Y. J. M. Designing hybrid materials. **Acta Materialia**, V. 51, n. 19, p. 5801-5821, 2003.
- 2 Patel, B.; Bisen, A. M.; Kumar, J. V. S. P. Hybrid composites – a concept of ecological bio inspired and synergistic strengthening material. **International Journal of Mechanical Engineering and technology**, V. 5, n. 6, p. 64-69, 2014.
- 3 Nanko, M. Definitions and categories of hybrid materials. **The Azo Journal of Materials Online**. V.6, (ISSN 1833 - 122X), 2009. Disponível em <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4845>> acesso em 15/08/2015.
- 4 Mosa, J.; Aparício, M. Hybrid materials for high ionic conductivity. **Sol-gel Processing for Conventional and Alternative Energy. Advances in Sol-gel Derived Materials and Technologies**, p. 99-22, 2012. Disponível em <[http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4614-1957-0\\_6#page-2](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4614-1957-0_6#page-2)> acesso em 12/08/2015.
- 5 Szeluga, U.; Kumanek, B.; Trzebicka, B. Synergy in hybrid polymer/nanocomposites: a review. **Composites Part A**, V. 73, p. 204-231, 2015.
- 6 Espinosa, H. D.; Filleter, T.; Naraghi, M. Multiscale experimental mechanics of hierarchical carbon-based materials. **Advanced Materials** V.24, n.21, p. 2805-2823, 2012.
- 7 Gobin, P. F. Guénin, G. Morin, M. Salvia, M. Tatibouet, J. Smart materials: a future for composites. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**. V.7, n.3, p. 353-357, 1996.
- 8 Tani, J. Takagi, T. Qiu, J. Intelligent material systems: application of functional materials. **Applied Mechanics Reviews** V.51, n.8, p. 505-521, 1998.
- 9 Levy Neto, F.; Pardini, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. Edgard Blücher, São Paulo, 1ª ed., 2006.
- 10 Ashby, M. F. Criteria for selecting the components of composites. **Acta Metallurgica et Materialia**, V. 41, n. 5, p. 1313-1335, 1993.
- 11 Mignoni, M. L. **Síntese, caracterização e aplicações de nanocompósitos polímero – argila**.2008, 95f. Dissertação (Mestrado em

---

Ciências dos Materiais)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2008.

12 Esteves, A.; C.; C. Barros-Timmons, A.; Trindade, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, V.2,n.5, p. 798-806, 2004.

13 Paul, D. R.; Robenson, L.; M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, V.49, p. 3187-204, 2008.

14 Meneghetti, P.; Qutubuddin, S. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. **Termochimica Acta**, V. 442, p. 74-7, 2006.

15 Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, V. 354, p. 56-58, 1991.

16 Sengupta, R.; Bhattacharya, M.; Bandyopadhyay, S.; Bhowmick, A. K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, V. 36, n. 5, p. 638-670, 2011.

17 Nunes, C. A.; Ramos, B. C.; Stein, M. F.; Almeida, E. C.; Da-Silva, N. S.; Soares, C. P.; Trava-Airoldi, V. J.; Lobo, A. O.; Marciano, F. R. Thin films composites of nanocrystalline diamond particles and diamond-like carbon: structural, electrochemical and biologic properties. **Journal of Aerospace Engineering, Sciences and Applications**, V.4, p. 131-138, 2012.

18 Dechandt, S. T. **Caracterização de filmes duros de carbono amorfo DLC depositados em polietileno de peso molecular ultra-alto empregado em próteses ortopédicas**. 2005. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

19 Curl, R. F., Smalley, R. E. Probing C60. **Science**, V. 242, n. 4881, p 1017-1022, 1988.

20 Novoselov, K. S.; Geim, A. K. Morozov. S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, V. 306, n. 5696, p. 669-6, 2004.

21 Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. Saito, R. Physics of carbon nanotubes. **Carbon**, V. 33, n. 7, p. 883-891, 1995.

- 
- 22 Sales, R. J. F. **Materiais compósitos reforçados com nanotubos de carbono**. 2013. 110f Dissertação (Mestrado em engenharia) - Academia Militar. Técnico Lisboa, 2013.
- 23 Montoro, L. A. **Nanotubos de carbono: preparações, desenvolvimentos, estudos e aplicação em baterias de íons de lítio**. 2005. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2005.
- 24 Matsubara, E. Y. **Desenvolvimento e estudo físico-químico de compósitos de nanotubos de carbono**. 2010. 115f. Tese (Doutorado em Química)- Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2010.
- 25 Wallace, P. R. The band theory of graphite. **Physical Review Letters**, V. 71, n.9, p.662- 34, 1947.
- 26 Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin, E. Production, properties and potencial of graphene. **Carbon**, V. 48, n. 8, p. 2127-2150, 2010.
- 27 Ohta, T.; Bostwick, A.; Seyller, T.; Horn, K.; Rotenberg, E. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. **Science**, V. 313, 5789, p. 951-4, 2006.
- 28 Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of American Chemical Society**. V.80, n.6, p. 1339, 1958
- 29 Ramachandran, R.; Felix, S.; Joshi, G. M.; Raghupathy, B. P. C.; Jeong, S. K.; Grace, A. N. Synthesis of graphene platelets by chemical and electrochemical route. **Materials Research Bulletin**, V. 48, n. 10, p. 3834- 3842, 2013.
- 30 Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Charlier, J. C.; Hernández, E. Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes. **Philosophical Transactions A**, V. 362, n. 1823, p. 2065-2098, 2004.
- 31 Coleman J. N., Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko, Y. K. Small but Strong: a review of the mechanical properties of carbono nanotube-polymer composites. **Carbon**, V. 44, n. 9, p. 1624-1652, 2006.
- 32 Liu, Y.; Kumar, S. Polymer/carbono nanotube nano composite fibers – a review. **ACS Applied Materials & Interfaces**, V. 6, n.9, p. 6069-6087, 2014.



- 
- 33 Allen, M. J.; Tung, V. C.; Kaner, R. B. Honeycomb carbon: a review of graphene. **Chemical Reviews**, V. 110, n. 1, p. 132-145, 2010.
- 34 Pumera, M. Electrochemistry of graphene: new horizons for sensing and energy storage. **The Chemical Record**, V. 9, n. 4, p. 211-223, 2009.
- 35 Sun, X.; Sun, H.; Li, H. Peng, H. Developing polymer composite materials: carbon nanotubes or graphene? **Advanced Materials**, V. 25, n. 37, p.5153-5176, 2013.
- 36 Katsnelson, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. **Materials Today**, V. 10, n.1-2, p. 20- 27, 2007.
- 37 Rastar, A. Theoretical review of optical properties of nanoparticles. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, V. 8, n. 2, p. 85-96, 2013.
- 38 Capek, I. Preparation of metal nanoparticles in water- in- oil (w/o) microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**. V. 110. n.1-2, p. 49-74, 2004.
- 39 Saha, M. S.; Kundu, A.; Functionalizing carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells electrode. **Journal of Power Sources**, V.195, n. 19, p. 6255-6261, 2010.
- 40 Gelamo, R. V.; Rouxinol, F. P.; Veríssimo, C.; Vaz, A. R.; Bica de Moraes, M. A.; Moshkalev, S. A. Low-temperature gas and pressure sensor based on multi-wall carbon nanotubes decorated with Ti nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, V. 482, n. 4-6, p. 302-306, 2009.
- 41 Yang, Z.; Chen, C.-Y.; Roy, P.; Chang, H.-T. Quantum dot-sensitized solar cells incorporating nanomaterials. **Chemical Communications**, V. 47, n. 34, p. 9561-9571, 2011.
- 42 Wang, L.; Zhuo, L.; Cheng, H.; Zhang, C.; Zhao, F. Porous carbon nanotubes decorated with nanosized cobalt ferrite as anode materials for high-performance lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**. V. 283, p. 289-299, 2015.
- 43 Rolison, D. R. Catalytic nanoarchitetures – the importance of nothing and the unimportance of periodicity. **Science**, V. 299, n. 5613, p. 1698-1701, 2003.

- 
- 44 Casati, R.; Vedani, M. Metal matrix composites reinforced by nanoparticles - a review. **Metals**, V. 4. n. 1.p. 65-83, 2014.
- 45 Kumar, R.; Zhou, H.; Cronin, S. B. Surface-enhanced Raman spectroscopy and correlated scanning electron microscopy of individual carbon nanotubes, **Applied Physics Letters**, V. 91, n. 22, 223105,p. 1–3, 2007.
- 46 Chen, Y. C.; Young, R. J.; Macpherson, J. V.; Wilson, N. R. Single-walled carbon nanotube networks decorated with silver nanoparticles: A novel graded SERS substrate, **Journal of Physical Chemistry C**, V. 111, n. 44, p. 16167–16173, 2007.
- 47 Qian, Y.; Huang, S.; Gao, F.; Cai, Q.; Zhang, L.; Hu, W. Superlong-oriented single-walled carbon nanotube arrays on substrate with low percentage of metallic structure. **Journal of Physical Chemistry C**, V. 113, n. 17, p. 6983–6988, 2009.
- 48 Oh, S. D.; So, B. K.; Choi, S. H. et al., Dispersing of Ag, Pd, and Pt-Ru alloy nanoparticles on single-walled carbon nanotubes by  $\gamma$ -irradiation, **Materials Letters** , V. 59, n. 10, p. 1121-1124, 2005.
- 49 Byeon, J. H.; Hwang, J. Morphology of metallic nanoparticles as a function of deposition time in electroless deposition of multi-walled carbon nanotubes. **Surface and coatings technology**, V. 203, n. 3-4, p. 357-363, 2008.
- 50 Choi, H. C.; Lon, A.; Porter, J.; Schmeltzer, J. M.; Ribbe, A. E.; Buriak, J. M. Spontaneous reduction of metal ions on the sidewalls of carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, Stanford, V. 124, n.31, p. 9058-9059, 2002.
- 51 Popov, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science and Engineering**, V. 43, n. 3, p. 61-102, 2004.
- 52 Venema, L. C. *et al.*, Imagin electron wave functions of quantized energy levels in carbon nanotubes. **Science**, V. 283, n. 52, p.52-55, 1999.
- 53 Czerw, R.; Foley, B.; Tekleab, B.; Rubio, A.; Ajayan, P. M.; Carrol, D.L. Substrate-interface interactions between carbon nanotubes and the supporting substrate, **Physical Review B**,66, 033408, 2002. Disponível em <<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.66.033408>> acesso em 12/08/2015.

- 
- 54 Yu, C.; Ryut, Y.; Liang, Y.; Yang, H. Modulating electronic transport properties of carbon nanotubes to improve the thermoelectric power factor via nanoparticle decoration, **ACS Nano**, V. 5, n.2, p. 1297 -1303, 2011.
- 55 Lee, W. J.; Choi, D. S.; Lee, S. H.; Lim, J.; Kim, J. E.; Li, D. J.; Lee, G. Y. ; Kim, S. O. Electroless bimetal decoration on n-doped carbon nanotubes and graphene for oxygen reduction reaction catalysis, **Particle and Particle Systems Characterization**, V. 31, n. 9, p. 965-970, 2014.
- 56 Banhart, F. Interactions between metals and carbon nanotubes: at the interface between old and new materials. **Nanoscale**, V. 1, n.2, p. 201-213, 2009.
- 57 Prodana, M.; Ionita, D.; Bojin, D.; Demetrescu, I. Different methods to functionalization of multiwalled carbon nanotubes for hybrid nanoarchitectures. **Journal of sustainable energy**, V. 3, n. 1, p. 62-66, 2012.
- 58 Rosca, I. F.; Watari, F.; Uo, M.; Akasaka, T. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. **Carbon**, V.43,n.15, p. 3124-3131, 2005.
- 59 Puech, P.; Hu, T.; Sapelkin, A.; Gerber, I.; Tischkova, V.; Pavlenko, E.; Levine, B.; Flahaut, E.; Bacsá, W. Charge transfer between carbon nanotubes and sulfuric acid as determined by Raman spectroscopy. **Physical Review B**, V. 85, 205412, 2012 Disponível em <<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.85.205412>> acesso em 10/08/15.
- 60 Tey, J. N.; Ho, J.; Wei, J. Effect of doping on single-walled carbon nanotubes network of different metallicity. **Nanoscale Research Letters**. p.7-548. 2012. Disponível em <<http://link.springer.com/article/10.1186/1556-276X-7-548>> acesso em 20/08/15
- 61 Jackson, R.; Domercq, B.; Jain, R.; Kippelen, B.; Graham, S. Stability of doped transparent carbon nanotube electrodes. **Advanced Functional Materials**, V.18, n. 17,p. 2548-2554, 2008.
- 62 Parekh, B. B.; Fanchini, G.; Eda, G.; Chhowalla, M. Improved conductivity of transparent single-wall carbon nanotube thin films via stable post deposition functionalization. **Applied Physics Letters**, V. 90, 121913, 2007 Disponível em <[http://www.researchgate.net/publication/228647409\\_Improved\\_conductivity\\_of\\_transparent\\_single-wall\\_carbon\\_nanotube\\_thin\\_films\\_via\\_stable\\_postdeposition\\_functionalization](http://www.researchgate.net/publication/228647409_Improved_conductivity_of_transparent_single-wall_carbon_nanotube_thin_films_via_stable_postdeposition_functionalization)> acesso em 22/08/15

- 63 Zhou, W.; Vavro, J.; Nemes, N. M.; Fischer, J. E.; Borondics, F.; Kamaras, K.; Tanner, D. B. Charge transfer and Fermi level shift in p-doped single-walled carbon nanotubes. **Physics Review B: Condens Matter**, 71:205423, 2005. Disponível em <<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.71.205423>> acesso em 02/08/2015.
- 64 Grujicic, M.; Cao, G.; Singh, R.; The effect of topological defects and oxygen adsorption on the electronic transport properties of single-walled carbon-nanotubes. **Applied Surface Science**, V.211, n. 1-4, p. 166–183, 2003.
- 65 Olhar nano. Disponível em: <<http://www.olharnano.com/artigos/4001/18002/MET-e-MEV>> acesso em 05/08/2015.
- 66 Anderson Materials. Disponível em: <<http://www.andersonmaterials.com/edx-eds.html>> acesso em 10/08/2015
- 67 McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. **Physical chemistry: a molecular approach**. Estados Unidos da América: University Science Books, 1997. 1360p.
- 68 Bonechar. Disponível em: <<http://www.bonechar.com.br/>> acesso em 10/08/2015
- 69 Guaramex. Disponível em: <<http://www.guaramex.com.br/>> acesso em 10/08/2015.
- 70 Peruch, M. G. B. **Mecanismo da redução de SO<sub>2</sub> utilizando carvão vegetal e grafite**. 2002. 194f. Pós graduação (Química) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas -Departamento de Química- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
- 71 Lala, S. M. **Desenvolvimento e estudo estrutural – eletroquímico de carbonos avançados de interesse para baterias recarregáveis de íons de lítio**. 2001. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2001.
- 72 Ware, M. **Mechanisms of image deterioration in early photographs: the sensitivity to light of W. H. F. Talbot's halide-fixed images**, NMSI Trading Ltda 1994 89 p.
- 73 Smalley apud Mehl, H. **Nanocompósitos formados por nanotubos de carbono, nanopartículas de prata e polianilina: síntese e caracterização**. 2011. 186. Dissertação (Engenharia) – Setor de Tecnologia – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

- 
- 74 Lee, J. H.; Shin, J. H.; Kim, Y. H.; Park, S. M.; Alegaonkar, P. S.; Yoo, J.-B. A New Method of Carbon-Nanotube Patterning Using Reduction Potentials, **Advanced Materials**, V. 21, p. 1257-1260, 2009.
- 75 Moreno, J. C.; Gómez, R., Giraldo, L. Removal of Mn, Fe, Ni and Cu Ions from Wastewater Using Cow Bone Charcoal, **Materials**, V.3, n.1, p. 452-466, 2010.
- 76 Qu, L.; Dai, L. Substrate-Enhanced Electroless Deposition of Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes, **Journal of the American Chemical Society**, V. 127, n. 31, p. 10806-10807, 2005.
- 77 Broza, G.; Piszczek, K.; Schulte, K.; Sterzynski, T. Nanocomposites of poly(vinylchloride) with carbon nanotubes (CNT). **Composites science and technology**, V.67, n. 5, p. 890-894, 2007.
- 78 Callister Jr, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 708p.
- 79 Babisky, R. PVC additives: a global review. **Plastics, additives and compounding**, V.8, n. 1, p. 38-40, 2006.
- 80 DiBenedetto, A. T. Tailoring of interfaces in glass fiber polymer composites: a review. **Materials Science and Engineering: A**, V. 302, n. 1, p. 74-82, 2001.
- 81 Feng, J.; Zhang, C.; Feng, J. Carbon fiber reinforced carbon aerogel composites for thermal insulation prepared by soft reinforcement, **Materials Letters**, V. 67, n. 1, p. 266-268, 2012.
- 82 Bunsell, A.; Piant, A. A review of the development of three generations of small diameter silicone carbide fibres. **Journal of Materials Science**, V.41, n. 3, p. 823-839, 2006.
- 83 Suraj, C. Z.; Raman, P. S. Characterization of the fracture behavior of epoxy reinforced with nanometer and micrometer sized aluminum particles, **Composites Science and Technology**, V. 66, n. 13, p. 2296-2305, 2006.
- 84 Zhang, Q.; Huang, J.-Q.; Qian, W.-Z.; Zhang, Y.-Y.; Wei, F. The road for nanomaterials industry: a review of carbon nanotube production, post treatment, and bulk applications for composites and energy storage. **Small**, V.9, n.8, p. 1237-1265, 2013.
- 85 Jacobsen, R. L.; Tritt, T. M.; Guth, J. R.; Ehrlich, A. C.; Gillespie, D. J. Mechanical properties of vapor-grown carbon fiber, **Carbon** V. 33, n.9, p.1217-1221, 1995.

- 
- 86 Yu, M. F.; Lourie, O.; Dyer, M. J.; Moloni, K.; Kelly, T. F.; Ruoff, R. S. Strength and breaking mechanism of multi-walled carbon nanotubes under tensile load, **Science**, V.287, n.5453, p. 637-640, 2000.
- 87 Fu, S.; Feng, X.; Lauke, B.; Mai, Y. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. **Composites Part B**, V. 39, n. 6, p. 933-961, 2008.
- 88 Liu, Y.; Kumar, S. Polymer/carbon nanotube nano composite fibers: a review. **ACS Applied Materials & Interfaces**, V.6, n.9, p. 6069-6087, 2014.
- 89 Pedroni, L.G.; Soto-Oviedo, M. A.; Rosolen, J. M.; Felisberti, M. I.; Nogueira, A. F. Conductivity and mechanical properties of composites based on MWCNTs and styrene-butadiene-styrene block copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, V. 112, n.6, p. 3241-3248, 2009.
- 90 Ajayan, P. M.; Stephan, O.; Colliex, C. Trauth, D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. **Science**, V. 265, n. 5176, p. 1212-1214, 1994.
- 91 Coleman, J. N.; Khan, U.; Blau, J. W.; Gun'ko, Y. K. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. **Carbon**, V. 44, n.9, p.1624-1652, 2006.
- 92 Sahoo, N. G.; Rana, S.; Cho, J.W.; Li, L.; Chan, S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. **Progress in Polymer Science**, V.35, n., p. 837-867, 2010.
- 93 Liu, C.; Luo, Y. F.; Jia, Z. X.; Zhang, B. C.; Li, S.; Q.; Guo, B.C.; Jia, D. M. Enhancement of mechanical properties of poly(vinylchloride) with polymethyl methacrylate-grafted. **Express Polymer Letters**, V.5, n.7, p. 591-603, 2011.
- 94 Xie, X-L.; Mai, Y-W.; Zhou, X-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, V.49, n.4, p. 89-112, 2005.
- 95 Desai, A. V.; Haque, M. A. Mechanics of the interface for carbon nanotube-polymer composites. **Thin-Walled Structures**, V.43, n.11, p.1787-1803, 2005.
- 96 Qian, D.; Dickey, E. C.; In-situ transmission electron microscopy studies of polymer-carbon nanotube composite deformation. **Journal of Microscopy**, V. 204, n.1, p.39-45, 2001.
- 97 Nascimento, L.F.; Matsubara, E.Y.; Donate, P. M. Rosolen, J. M. Catalytic behavior of ruthenium anchored on micronanostructured composite in selective



---

benzyl alcohol oxidation. **Reaction, Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, V.110, n.2, p. 471- 483, 2013.

98 Gonçalves, V. R.; Matsubara, E. Y.; Rosolen, J. M.; Torresi, S. C. I. Micro/nanostructured carbono composite modified with a hybrid redox mediator and enzymes as glucose biosensor. **Carbon**, V. 49, n.9 p.3039-3046, 2011.

99 Matsubara, E, Y.; Rosolen, J. M. **Materiais micro/nanoestruturados de carbono**. São Paulo: Biblioteca 24h. 2012.

100 Bose, S.; Khare, R. A.; Moldenaers, P. Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: a critical review. **Polymer**, V. 51, n.5, p. 975-993, 2010.

101 Kong, Y.; Qiu, T.; Qiu, J. Fabrication of novel micro-nano carbonous composites based on self-made hollow activated carbon fibers. **Applied Surface Science**, V. 265, n.15, p.:1-6, 2013.

102 Almeida, D. A. L.; Antunes, E. F.; da Silva, V. Q.; Baldan, M. R.; Ferreira, N. G. Growth of vertically aligned carbon nanotubes on carbon fiber: thermal and electrochemical treatments. **Journal of Solid State Electrochemistry**, V.17, n.7, p. 1977-1984, 2013.

103 Coluci, V. R.; Dantas, S. O.; Jorio, A.; Galvao, D. S. Mechanical properties of carbon nanotube networks by molecular mechanics and impact molecular dynamics calculations. **Physical Review B**, V. 75, n. 7 075417. Disponível em <<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.75.075417>> acesso em 14/08/2015.

104 Macedo, N. G. **Estudo e desenvolvimento de grafite como agente anti-chama para PVC**.2011. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto -Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2011.

105 Rajabi, Z.; Moghadassi, A. R.; Hosseini, S. M.; Mohammadi, M. Preparation and characterization of polyvinylchloride based mixed matrix membrane filled with multi walled carbon nano tubes for carbon dioxide separation. **Journal of industrial and engineering chemistry**, V. 19, n. 1, p. 347-352, 2013.

106 Nacional de Grafite. Disponível em <<http://www.grafite.com/>> acesso em 20/08/2015

107 Mai, E. F. **Síntese de catalisadores de cobalto suportados em nanotubos de carbono e sua aplicação na reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio**. 2011. 110f. Dissertação de mestrado. Instituto Alberto Luiz Coimbra de pós graduação e pesquisa de engenharia UFRJ, 2011.

108 Sánchez -Jiménez, P. E.; Perejón, A.; Criado, J. M.; Diánez, M. J.; Pérez-Maqueda, L.A. Kinectic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinylchloride). **Polymer** , V.51, n. 17, p. 3998-4007, 2010.