



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

PREFÁCIO	Erro! Indicador não definido.	12
CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA		13
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
CAPÍTULO II – MATERIAIS MICRO-NANOESTRUTURADOS COMO AGENTES DE ADSORÇÃO E REDUÇÃO DE ÍONS METÁLICOS		28
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. Difratomia 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 ₂	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 ₂ /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 mecânicos 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.	Erro! Indicador não definido.
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
REFERÊNCIAS.....	118
APÊNDICE.....	129

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.¹

- Segundo Kromm apud Patel ² 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.³ Essa definição sugere que compósitos seriam estruturas naturais, enquanto que os híbridos seriam materiais criados pelo homem.

- De acordo com Yamada apud Nanko³ 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 Mosa⁴ 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.⁵

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 extraordinária 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.⁶ 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:³

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.^{7,8} 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.

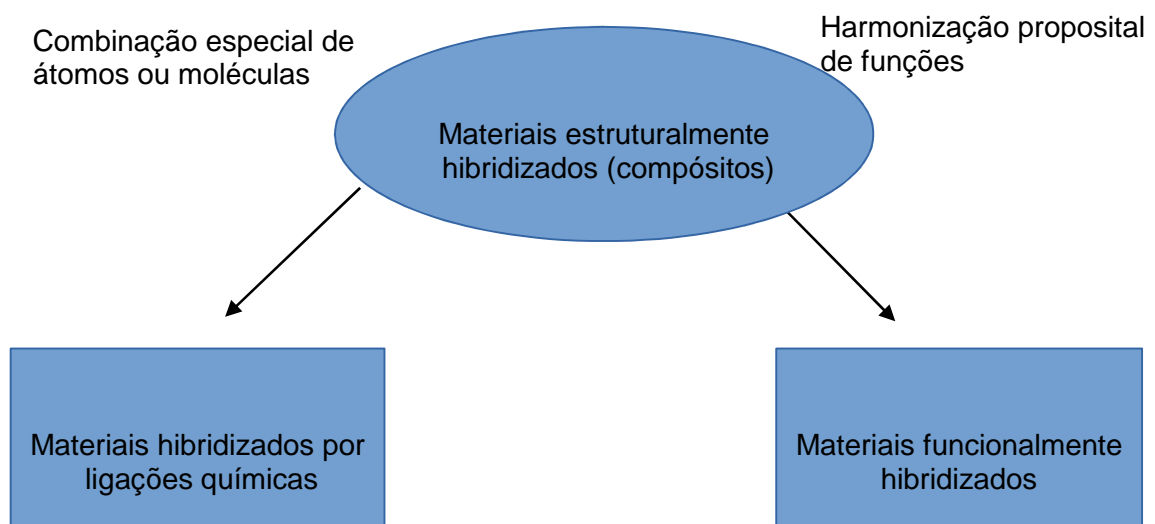


Figura 1: Relação entre as diferentes categorias de materiais híbridos.

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.⁹

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.¹⁰

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).¹¹ 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.¹² 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 (Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , etc)¹³ e também algumas nanoargilas como a montmorilonita¹⁴.

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,^{15,1} 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 grafita¹⁶, o diamante¹⁷, o carbono amorfo¹⁸, os fulerenos¹⁹ e o grafeno²⁰. 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, sp² e sp³, dando origem às suas diferentes formas, como por exemplo o diamante que tem hibridização sp³ e os nanotubos, fulerenos e grafenos, que possuem hibridização sp².

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 sp². 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.

¹ 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

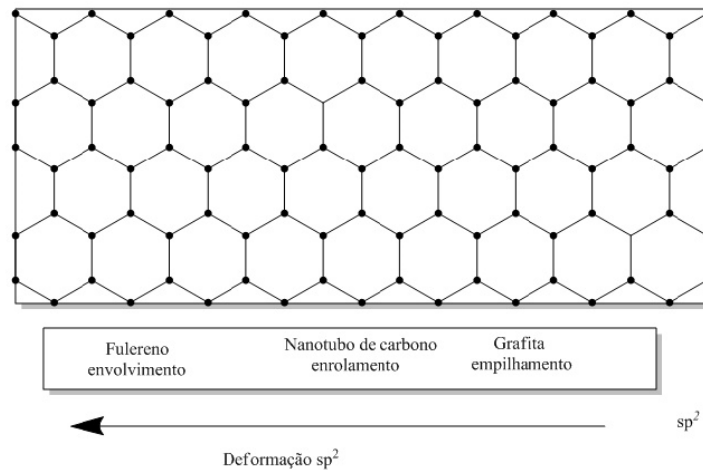


Figura 2: Padrões de enrolamento da folha de grafeno e as estruturas de carbono formadas.

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*)²¹. 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, θ .

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

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

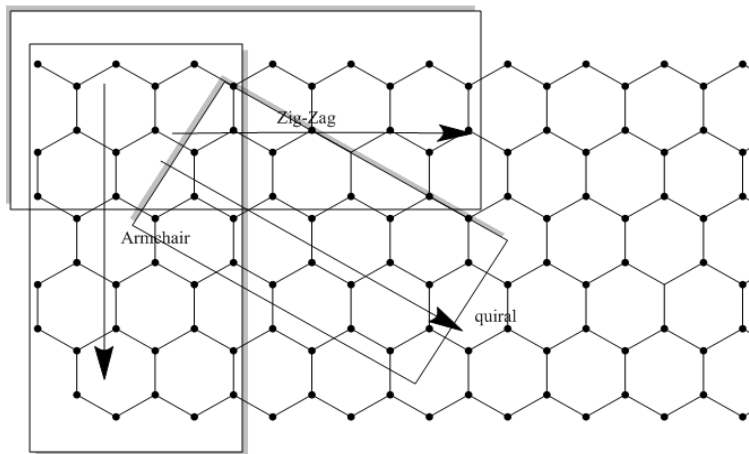


Figura 3: Padrões de enrolamento da folha de grafeno.

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.

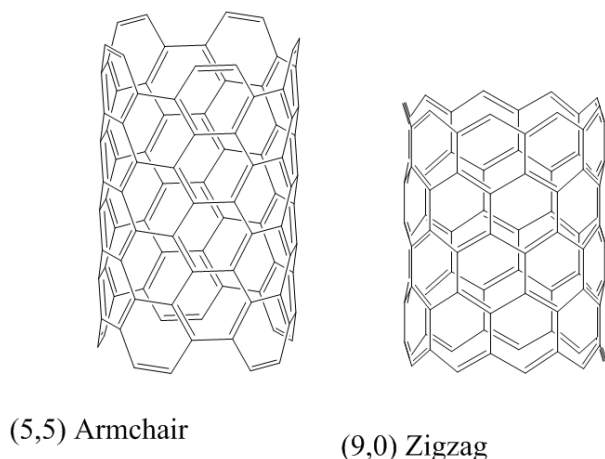


Figura 4: Exemplos de nanotubos com padrão de enrolamento do tipo armchair e zigzag.

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.²²

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.²³ 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.²⁴

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 ²⁰, 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,²⁵ 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 π^* (banda de condução) e π (banda de valência). A energia dessas bandas depende do momento dos portadores de carga na zona de Brillouin, entre outros fatores.²⁶

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.²⁷

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.²⁸ 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.²⁹

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.³⁰ 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.³¹

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.³²

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.³³ 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 Hall³⁴ 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⁻¹K⁻¹, que é maior que os CNT e metais como ouro, prata e cobre.³⁵

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 praticáveis.³⁶ 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 π 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.³⁷ Essas propriedades são de grande interesse tecnológico, como a microeletrônica, catalisadores e nanossensores químicos.

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> 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 fisico-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 γ -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> 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 SO₂ 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. Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinylchloride). **Polymer** , V.51, n. 17, p. 3998-4007, 2010.