

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



**AMOSTRAS COMPACTAS DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES
MÚLTIPLAS PREPARADAS EM ALTA PRESSÃO (4.0 GPa)**

Pâmela Andréa Mantey dos Santos

Tese de Doutorado

Porto Alegre, Maio de 2015.

Universidade Federal do Rio Grande Do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

AMOSTRAS COMPACTAS DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES
MÚLTIPLAS PREPARADAS EM ALTA PRESSÃO (4.0 GPa)*

Pâmela Andréa Mantey dos Santos

Tese realizada sob a orientação do Prof^ª. Dr^ª. Tania Maria Haas Costa e co-orientação da Prof^ª. Dr^ª. Márcia Russman Gallas, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Maio de 2015.

* Trabalho financiado pela Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

DEDICATÓRIA

*À minha Família por ser sempre meu
porto seguro.*

AGRADECIMENTOS

Muitos são os agradecimentos que devo pela feliz concretização deste trabalho:

À Deus por estar presente em todos os momentos da minha vida;

À minha família por ter me apoiado em todos os momentos e ser meu colo nos momentos de ansiedade e sempre que precisei;

À Prof^ª Dr^ª Tania Maria Haas Costa pela orientação, paciência, confiança, compreensão, amizade e inúmeros ensinamentos durante estes quatro anos, os quais foram e serão muito importantes durante toda minha vida acadêmica;

À Prof^ª Dr^ª Márcia Russman Gallas pela atenção, co-orientação, paciência e por todos os ensinamentos durante o andamento desta pesquisa;

À Prof^ª Dr^ª Naira Balzaretto pela ajuda na análise de Espectroscopia Raman e pelos numerosos ensinamentos;

Ao prof Dr Edilson Benvenuti pela realização de todas as análises de isotermas de adsorção de nitrogênio presentes neste trabalho e também pelos inúmeros ensinamentos;

Ao prof Dr Cláudio Radtke pelo auxílio com as análises de Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X;

Aos professores do PGCiMat os quais foram importantes para a minha formação acadêmica;

Ao Seu Otelo pela disposição em sempre ajudar na realização dos difratogramas e também pelas conversas filosóficas sempre muito importantes;

Ao pessoal da Oficina Mecânica do Instituto de Física da UFRGS pelo auxílio na confecção do material necessário para a realização dos experimentos;

Ao pessoal do Centro de Microscopia da UFRGS;

Ao pessoal do LSS-UFRGS pelo auxílio prestado durante este trabalho;

Às verdadeiras amigas que pude cultivar durante esta jornada, as quais foram muito importantes pra que a caminhada fosse mais leve;

À CAPES pelo apoio financeiro;

A todos que de alguma forma contribuíram neste trabalho, na minha formação acadêmica e na minha vida, um especial...

MUITO OBRIGADA!!!!!!

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Santos, Pâmela Andréa Mantey; Zanella, Ivana; Haas Costa, Tania Maria; Da Silva, Patrícia Rodrigues; Gallas, Márcia Russman. Preparation of carbon nanotube monoliths by high-pressure compaction. *New Carbon Materials*, v. 29, p. 193-202, 2014.

Doi: [http://dx.doi.org/10.1016/s1872-5805\(14\)60134-7](http://dx.doi.org/10.1016/s1872-5805(14)60134-7)

Pâmela Andréa Mantey dos Santos, Marcia Russman Gallas, Cláudio Radtke, Edilson Valmir Benvenuti, Ana Laura Elías Arriaga, Lakshmy Pulickal Rajukumar, Humberto Terrones, Morinobu Endo, Mauricio Terrones, Tania Maria Haas Costa. Stable and solid pellets of functionalized multi-walled carbon nanotubes produced under high-pressure and temperature. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 17, 2015.

Doi: [10.1007/s11051-015-3045-y](https://doi.org/10.1007/s11051-015-3045-y)

2013 - Santos, Pâmela Andréa Mantey; Gallas, Márcia Russman; Costa, Tania Maria Haas. Espectroscopia Raman para avaliar tensões sofridas por nanotubos de carbono em alta pressão (Apresentação de Trabalho). III Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, Universidade Federal do Ceará, Brasil.

2012 - Santos, Pâmela Andréa Mantey; Gallas, Márcia Russman; Fagan, Solange Binotto; Zanella, Ivana; Costa, Tania Maria Haas. Behavior of bulk carbon nanotubes as matrix at high pressure (Apresentação de Trabalho). I Escola de Ciências e Materiais Avançados, Universidade Federal de São carlos, Brasil.

2011 - Santos, Pâmela Andréa Mantey; Gallas, Márcia Russman; Fagan, Solange Binotto; Zanella, Ivana; Costa, Tania Maria Haas. Study of the behavior of bulk carbon nanotubes at high pressure (Apresentação de Trabalho). X Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Gramado, Brasil.

2011 - Oliveira, Alessandro Boff; Silva, Patrícia Rodrigues; Santos, Pâmela Andréa Mantey; Costa, Tania Maria Haas; Gallas, Márcia Russman. An approach for quantifying dispersion of carbon nanotubes in ceramic composites using TEM images (Apresentação de Trabalho). X Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Gramado, Brasil.

2011 - Santos, Pâmela Andréa Mantey; Gallas, Márcia Russman; Costa, Tania Maria Haas; Zanella, Ivana. Investigação do comportamento de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em alta pressão (Apresentação de Trabalho). V Workshop em Nanociências, Centro Universitário Franciscano, Brasil.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 NANOTECNOLOGIA E NANOTUBOS DE CARBONO.....	15
2.2 SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO	20
2.2.1 Deposição Química a Vapor	20
2.3 Funcionalização química de nanotubos de carbono	22
2.4 Dispersão de nanotubos de carbono em matriz cerâmica	24
2.5 Amostras auto-suportadas de nanotubos de carbono	25
2.6 Técnica de alta pressão	28
2.6.1 Calibrações de pressão e temperatura	30
3 TÉCNICAS DE ANÁLISE APLICADAS A NANOTUBOS DE CARBONO.....	34
3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão	34
3.2 Espectroscopia Raman.....	34
3.3 Difração de Raios X.....	37
3.4 Análise termogravimétrica	38
3.5 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X.....	38
3.6 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.....	39
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
4.1 Funcionalização dos nanotubos de carbono.....	42
4.2 Dispersão de NTCPM em zircônia	42
4.3 Processamento em alta pressão	44
4.4 Técnicas de análise e caracterização.....	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1 Compactação das amostras em alta pressão.....	50
5.2 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X.....	54
5.3 Análise Termogravimétrica.....	56
5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão	57
5.5 Espectroscopia Raman.....	67
5.5 Difração de Raios X.....	74
5.6 Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	78
6 ANÁLISE DE PROPRIEDADES DAS AMOSTRAS OBTIDAS NESTE TRABALHO	89
7 CONCLUSÕES	92
8 TRABALHOS FUTUROS.....	95
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

ANEXO..... 102

ABREVIATURAS

GPa – Giga Pascal

NTCPM – Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas

MWCNT – Multi-Walled Carbon Nanotube

CNT – Carbon Nanotube

NTC – Nanotubo de Carbono

DAC – Diamond Anvil Cell

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

HNO₃ – Ácido Nítrico

f-NTC – Nanotubos de Carbono funcionalizados

tonf – toneladas força

C – Carbono

0D – Zero dimensão

1D – Uma dimensão

2D – Duas dimensões

3D – Três dimensões

TPa – Tera Pascal

NTCPS – Nanotubos de Carbono de Paredes Simples

DQC – Deposição Química a Vapor

CVD – Chemical Vapour Deposition

Fe – Ferro

Ni – Níquel

Co – Cobalto

DABCO – 1-4 Diazabicyclo [2, 2, 2] octano

MgO – Óxido de Magnésio

MPa – Mega Pascal

Atm – atmosferas

P – Pressão

F – Força

A – Área

Yb – Itérbio

Bi – Bismuto

R – Resistência

P – Resistividade

l – Comprimento

V – Tensão

i – Corrente

mm – milímetro
Pt/Pt-Rh – Platina/Platina-Ródio
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
TEM – Transmission Electron Microscopy
MRR – Modo de Respiração Radial
RBM – Radial Breathing Mode
cm – centímetro
DRX – Difração de Raios X
XRD – X-Ray Diffraction
TGA – Thermogravimetric Analysis
XPS – X-Ray Photoelectron Spectroscopy
N₂ – Gás Nitrogênio
BET – Brunauer, Emmett, Teller
Ar – Argônio
He – Hélio
BJH – Barrett, Joyner, Halenda
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
nm – nanômetros
ZrO₂ – Zircônia
NTCPM/ZrO₂ – Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas incorporados em Zircônia
f-NTCPM/ZrO₂ – Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas funcionalizados incorporados em Zircônia
ml – mililitros
g – grama
CaCO₃ – Carbonato de Cálcio
PVA – Acetato de polivinila
hBN – Nitreto de Boro
T – Temperatura
Ne – Neônio
mW – mili Watts
CCD – Charge-Couple Device
eV – elétron Volt

RESUMO

Este trabalho traz a aplicação de alta pressão e alta pressão/temperatura (4.0 GPa e 400° C), em amostras de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) comerciais para a obtenção de amostras compactas. Os NTCPM foram funcionalizados com ácido nítrico e ácido nítrico/ácido sulfúrico e, também foram usados nanotubos de carbono dopados com nitrogênio. Foram também processadas amostras contendo nanotubos de carbono de paredes múltiplas incorporados em matriz de zircônia obtida pelo método sol-gel. Para aplicação da alta pressão foi usado um sistema com câmaras do tipo toroidal, utilizando grafite como meio transmissor de pressão. Foram obtidas amostras macroscópicas autossuportadas e com resistência ao manuseio principalmente nas amostras de nanotubos de carbono funcionalizados com ácido nítrico/ácido sulfúrico incorporados em zircônia. Para a caracterização das amostras foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão, Espectroscopia Raman, Difração de Raios X e isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio com as quais foi possível determinar que mesmo após a aplicação de alta pressão/temperatura os nanotubos de carbono não sofrem significativas modificações na sua estrutura e nas suas propriedades morfológicas e texturais, confirmando então que os NTCPM mantêm suas características originais, apresentando condições para aplicações em dispositivos. As amostras macroscópicas contendo nanotubos de carbono de paredes múltiplas incorporados em zircônia apresentaram ainda resistência à carga de milhares de vezes o seu peso e comportamento de materiais semi-condutores.

Palavras-chave: nanotubos de carbono de paredes múltiplas, alta pressão, alta temperatura, amostras compactas de nanotubos de carbono, compósitos nanotubos de carbono/zircônia.

ABSTRACT

This work presents the application of high pressure and/or high pressure/temperature (4.0 GPa and 400 ° C), on different samples of commercial multi-walled carbon nanotube (MWCNT) to obtain compacted samples. MWCNT were functionalized with nitric acid and nitric acid/sulfuric acid, and also carbon nanotubes doped with nitrogen. MWCNT incorporated in a zirconia matrix obtained by sol-gel method were also processed. For high pressure application it was used a system with the toroidal-type chamber, using graphite as a pressure transmitting medium. Self-supported macroscopic samples were obtained, easy to handle, especially in samples of functionalized carbon nanotubes with nitric and sulfuric acid and also incorporated in zirconia. To characterize the samples it was used Transmission Electron Microscopy, Raman Spectroscopy, X-ray diffraction and nitrogen adsorption/desorption isotherms and it was determined that even after application of high pressure/temperature carbon nanotubes do not suffer significant changes in their structure and in their morphological and textural properties, confirming that the CNT keeps its original characteristics and providing conditions for device applications. The macroscopic samples containing MWCNT incorporated in zirconia also exhibited resistance to load of thousands times its own weight and behavior like semiconductor materials.

Keywords: Multi-walled carbon nanotubes, high pressure, high temperature, compacts of carbon nanotube, CNT/zirconia composite.

1 INTRODUÇÃO

Nanotubos de carbono (NTC) são estruturas cilíndricas formadas por arranjos hexagonais de átomos de carbono, que apresentam propriedades mecânicas e eletrônicas peculiares. Sua estrutura pode ter extremidades fechadas ou abertas, apresentam diâmetro de poucos angstroms a dezenas de nanômetros e comprimento podendo ser da ordem de centímetros^[1]. Em 1991, foram identificados pela primeira vez por Iijima^[2] quando observou somente nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) onde estas estruturas possuíam de duas a vinte camadas. Quase duas décadas após esta descoberta, os conhecimentos produzidos indicam que os nanotubos de carbono podem ser utilizados em inúmeras aplicações práticas, como na medicina^[3-5], eletrônica^[6, 7] e em compósitos de materiais^[6, 8-12].

Durante a última década, os nanotubos de carbono têm sido utilizados na fabricação de compósitos^[6, 8-10, 12] com o objetivo de reforçar as matrizes poliméricas e para melhorar a fragilidade intrínseca das cerâmicas. Em trabalhos realizados por nosso grupo de pesquisadores, está a incorporação de nanotubos de carbono em matrizes cerâmicas à base de zircônia e alumina, obtidas através do método sol-gel, para a composição de novos materiais a partir de pós com grãos nanométricos^[11, 13]. Este tipo de incorporação é capaz de resultar em um novo material híbrido com propriedades planejadas^[14, 15].

Recentemente, tem sido estudada a preparação de amostras macroscópicas de nanotubos de carbono, como fitas, fibras, pastilhas e filmes, no intuito de explorar as propriedades mais importantes, dos nanotubos individuais, tais como mecânicas e elétricas^[6]. Se as propriedades dos nanotubos de carbono forem preservadas em amostras macroscópicas, elas podem apresentar inúmeras aplicações, como por exemplo, em células solares, capacitores, eletrodos, sensores químicos, entre outros^[16]. Entretanto, o atual desempenho de nanotubos de carbono na forma de amostras macroscópicas, está longe do esperado, e ainda requer uma ampla pesquisa. Pouco se sabe sobre a obtenção de amostras autossuportadas de nanotubos de carbono na forma de compactos com a utilização da técnica de alta pressão, isto é, uma matriz composta exclusivamente por nanotubos de carbono ou contendo um alto teor de nanotubos de carbono.

Nessa última década tem crescido o número de estudos na literatura que tratam sobre a preparação de amostras autossuportadas de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, ou seja, uma matriz formada somente por nanotubos de carbono ou com um alto teor de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Alguns estudos mostraram a preparação de amostras macroscópicas de nanotubos de carbono, ou seja, pastilhas de nanotubos de carbono

[16-24]. Existem também vários estudos sobre o efeito de alta pressão (até 30 GPa) em nanotubos de carbono, paredes simples e paredes duplas, utilizando célula de alta pressão de diamante, DAC (*Diamond Anvil Cell*)^[25, 26], porém as amostras obtidas neste sistema são minúsculas (diâmetro inferior a 300 μm), o que torna difícil a avaliação das propriedades mecânicas e/ou elétricas. Estudos de simulação computacional com nanotubos de carbono também chamam a atenção quando se trata da compressão deste material, pois os nanotubos de carbono podem se tornar transparentes e se transformar em uma nova fase rígida^[27]. Outros pesquisadores mostram também a polimerização dos nanotubos de carbono com o auxílio de Espectroscopia Raman, para pressões não-hidroestáticas, entre 24-35 GPa^[28-30]. Porém não foram encontrados estudos que aplicam a técnica de alta pressão entre 2.0 e 7.7 GPa para a preparação de amostras macroscópicas autossuportadas ou com teor de nanotubos de carbono muito elevado.

Altas pressões (maiores que 1.0 GPa) são utilizadas como uma importante ferramenta para compactação e densificação de pós nanométricos, produzindo eventualmente novos materiais. Este processo pode promover uma melhora nas propriedades mecânicas, permitindo a obtenção de materiais de elevada dureza e densidade^[11, 31-34].

No presente trabalho a técnica de alta pressão será utilizada para produzir amostras compactas contendo somente nanotubos de carbono de paredes múltiplas e também com alto teor de nanotubos de carbono de paredes múltiplas incorporados em matrizes cerâmicas à base de zircônia. É interessante notar que a pressão é uma importante variável na compactação de pós, pois há o predomínio de mecanismos de deformação plástica para acomodação e compactação das partículas. Entretanto devemos lembrar que os nanotubos de carbono de paredes múltiplas tem uma morfologia muito característica, além de possuírem maior número de camadas que os nanotubos de carbono de paredes simples ou duplas e, não podem ser tratados como partículas usuais de forma esférica, o que torna a sua compactação um desafio. Uma alternativa para superar a dificuldade de compactação dos nanotubos de carbono é a introdução de materiais ligantes cerâmicos o que produziria materiais híbridos ou compósitos com novas propriedades. A utilização da zircônia nanométrica como ligante pode fornecer a este novo material uma melhor resistência mecânica e outras propriedades a serem exploradas^[35, 36].

O objetivo deste trabalho é, portanto, obter amostras compactas íntegras de nanotubos de carbono ou contendo alto teor deste material e analisar o comportamento dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas submetidos à alta pressão. Neste trabalho utilizamos pressões de 4.0 GPa, em um primeiro momento em temperatura ambiente e em outro momento pressão

com temperatura de 400 °C. Para a obtenção das amostras compactas contendo somente nanotubos de carbono foram utilizados diferentes tipos de amostras de nanotubos de carbono de paredes múltiplas: puros, funcionalizados com dois tipos diferentes de ácidos (sulfúrico (H₂SO₄) e nítrico (HNO₃)), e dopados com nitrogênio. Já para a produção das amostras compactas de nanotubos de carbono de paredes múltiplas incorporados em matriz à base de zircônia, foram utilizados nanotubos de carbono funcionalizados (f-NTC), divididos em três grupos: amostras não calcinadas, calcinadas a 300 °C e calcinadas a 500 °C. As amostras compactas foram obtidas utilizando-se uma câmara de alta pressão do tipo toroidal acoplada a uma prensa de 1000 tonf com a utilização de grafite como meio transmissor de pressão. Este tipo de material compacto produzido apenas com nanotubos de carbono ou com alto teor de nanotubos de carbono tem como principais atributos leveza e rigidez, as quais são qualidades que acabam por criar perspectivas de substituição de materiais tradicionais já existentes quando se deseja materiais para aplicações com estes atributos. Uma vez que o custo para a produção de nanotubos de carbono tende a baixar com o tempo, estas aplicações que envolvem materiais derivados de nanotubos de carbono podem acabar se tornando uma opção viável para a produção de novos materiais.

Todas as amostras foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X, Espectroscopia Raman, isothermas de adsorção de nitrogênio, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e estudos de tratamento térmico através de análise termogravimétrica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOTECNOLOGIA E NANOTUBOS DE CARBONO

A pesquisa baseada em nanomateriais acende novos desafios no que diz respeito ao desenvolvimento de ciência e tecnologia. A Nanotecnologia tem atraído vasto interesse na pesquisa devido ao seu grande potencial de aplicação em várias áreas do conhecimento por ser uma área ampla e multidisciplinar, que se baseia nos mais diversificados tipos de materiais nanoestruturados como polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais^[37]. A Nanotecnologia proporciona diversas aplicações destes materiais, através da manipulação átomo a átomo, o que proporciona uma melhor precisão, visando à criação de novos materiais, produtos e substâncias^[38]. Já a Nanociência é a ciência que estuda o comportamento de materiais em escala nanométrica e a área de pesquisa em materiais nanoestruturados baseados no carbono tem sido vista como um campo muito promissor para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades peculiares.

Entre os novos materiais descobertos no último século os NTC apresentam um papel de destaque por suas propriedades e, para entender a sua estrutura e as suas propriedades, se faz necessário o entendimento do elemento carbono. O carbono (C) é um dos mais versáteis da tabela periódica, devido a sua natureza, ao número de ligações que pode formar com outros diferentes elementos ou mesmo com ele mesmo e a elevada energia dessas ligações. Devido a isso pode também possuir formas alotrópicas como fulerenos (0D), nanotubo de carbono (1D), grafeno (2D) e diamante (3D) e estruturas amorfas^[39].

A grande variedade de estruturas que um átomo de C pode formar é devido aos três tipos de hibridizações que pode assumir, pois este elemento tem a capacidade de se ligar a outros átomos iguais a ele formando cadeias e anéis. Além disso, estas ligações apresentam alta estabilidade, pois se dão entre elétrons de segundo nível de energia, sendo, portanto, muito fortes. Estruturas como carbono, grafite e diamante podem ter orbitais híbridos do tipo sp^2 e sp^3 respectivamente, os quais são formados pela interferência ou “mistura” entre os orbitais s e p , formando novos arranjos nos pontos de interseção^[40]. A hibridização é um modelo teórico que descreve as ligações necessárias para explicar determinada estrutura molecular sendo uma interpretação da forma molecular^[41]. Embora alguns autores não considerem mais este modelo como adequado com o avanço da teoria do orbital molecular, ele ainda é bastante adotado na área de pesquisa de materiais de carbono e Espectroscopia Raman. O diamante é um exemplo de configuração sp^3 , pois os quatro elétrons de valência do

átomo ocupam orbitais sp^3 direcionados tetraedricamente^[42], isto é, os quatro elétrons da camada de valência são distribuídos igualmente entre os quatro orbitais híbridos sp^3 ocasionando ligação sigma (σ) com o átomo adjacente e os átomos de C se encontrarão nos vértices do tetraedro. Já o grafite, o qual possui formação pelo empilhamento ou sobreposição de camadas de átomos de carbono dispostos em uma simetria trigonal, é um exemplo de hibridização sp^2 , pois três dos seus quatro elétrons de valência entram em orbitais sp^2 em direções trigonais e formam ligações σ em um plano^[42]. No grafite as interações entre essas camadas são interações de Van der Waals entre os orbitais de ligação do tipo π , ocasionando uma distância maior entre as camadas do que a distância C-C na rede hexagonal. Estas configurações podem ser observadas na Figura 2.1. Em 2004 foi descoberto que essas camadas de grafite podem ser isoladas formando um novo material, chamado grafeno com propriedades elétricas e térmicas excepcionais, além de ser considerado o material mais resistente do mundo^[43].

Em 1985, Kroto e colaboradores divulgaram uma nova variedade morfológica do C, além do diamante e do grafite, denominado fulereno e, o mais conhecido é o C_{60} . Sua estrutura assemelha-se a uma bola de futebol, sendo constituído por 60 átomos de C organizados em hexágonos e pentágonos^[44], como podemos observar na Figura 2.2.

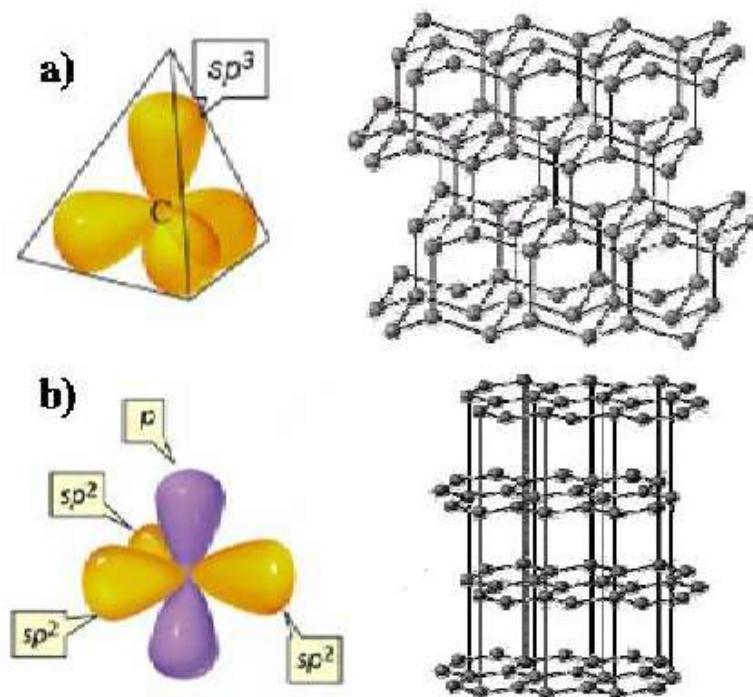


Figura 2.1: Ligações estruturais do (a) diamante e (b) grafite^[45].

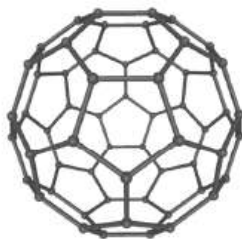


Figura 2.2: Forma alotrópica do C descoberta por Kroto e colaboradores, fullereno C₆₀.

Teoricamente, pode-se descrever a formação de um NTC a partir do enrolamento de uma folha de grafeno formando um tubo com diâmetro da ordem de nanômetros e parede com espessura de somente um átomo de C. As ligações entre os átomos de C são essencialmente sp^2 . Um orbital de hibridização sp^2 é formado a partir da combinação de um orbital s com dois orbitais p . Este modelo de hibridização estrutural, juntamente com o confinamento dos elétrons π fornece nanotubos únicos, com propriedades eletrônicas, mecânicas, químicas e térmicas diferenciadas. Porém sua curvatura pode causar um confinamento quântico e para esta compensação o orbital π é mais deslocalizado na parte de fora do plano. Isto faz com que os NTC sejam mecanicamente mais fortes, com uma maior condutividade térmica e elétrica e os tornam mais ativos que o grafite^[46]. Além disso, os NTC podem permitir defeitos em sua morfologia, como pentágonos e heptágonos incorporados na rede de hexágonos para formar NTC fechados, curvados, toroidais e helicoidais. Nestes casos os elétrons estarão localizados nos pentágonos e heptágonos devido à redistribuição dos elétrons π . Por convenção, um NTC estará livre de defeitos se possuir somente redes hexagonais de C e será considerado defeituoso se possuir defeitos em sua morfologia como pentágonos ou heptágonos ou outros defeitos químicos e estruturais^[46]. O módulo de elasticidade dos NTC é da ordem de TPa^[47] e este alto módulo de elasticidade passa a ser um benefício quando se deseja compósitos do tipo *bulk*^[48], ou seja, amostras macroscópicas.

Desde a constatação da existência de NTC, por Sumio Iijima^[2], diversos grupos da comunidade científica estão envolvidos em estudos relacionados aos NTC e suas aplicações tecnológicas devido às características excepcionais deste material. Foi através de análises de microscopia eletrônica, que Iijima observou somente NTC de paredes múltiplas – NTCPM e estas estruturas possuíam de duas a vinte camadas, como mostra a figura 2.3. Em 1993, paralelamente, Bethune e colaboradores^[49] e Iijima e colaboradores^[50] confirmaram a existência de NTC de parede simples:

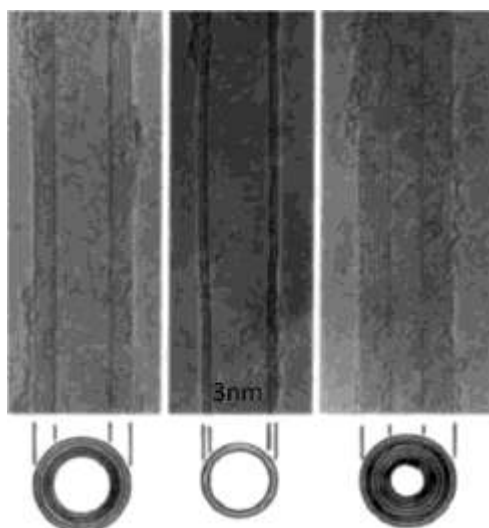


Figura 2.3: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos primeiros NTCPM observados por Iijima em 1991 (Adaptado de^[2]).

A Figura 2.4 traz uma representação esquemática, para fins de comparação, dos NTC observados por Iijima^[2] e Bethune e colaboradores^[49]:

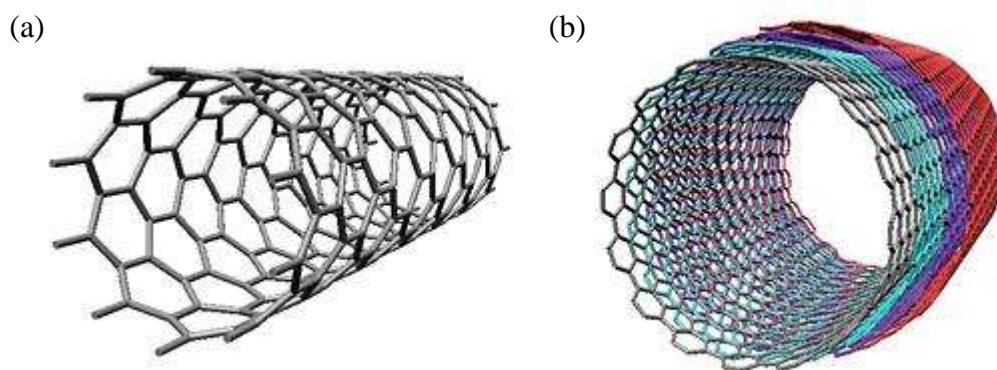


Figura 2.4: a) Nanotubos de Carbono de Parede Simples - NTCPS; b) Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas – NTCPM.

As propriedades de um NTC estão relacionadas com a sua morfologia, ou seja, com a forma de enrolamento do plano de grafeno. Este enrolamento irá possuir uma determinada orientação, a qual é independente da forma de síntese dos NTC.

NTCPS podem ser caracterizados por um vetor C em termos de um conjunto de dois números inteiros (n, m) , correspondente na Figura 2.5 aos vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 da rede do grafeno.

$$C = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (1)$$

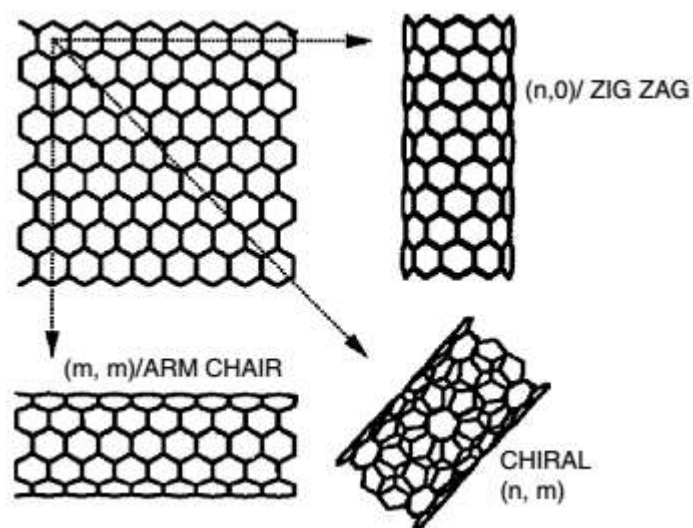


Figura 2.5: Representação de um NTC (n, m) formado por uma folha de grafite ao longo de um vetor quiral $C = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ onde \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores de rede do grafite^[46].

A Figura 2.6 ilustra a representação esquemática do enrolamento de uma folha de grafeno para formar NTC do tipo *armchair*, *zigzag* e *chiral*:

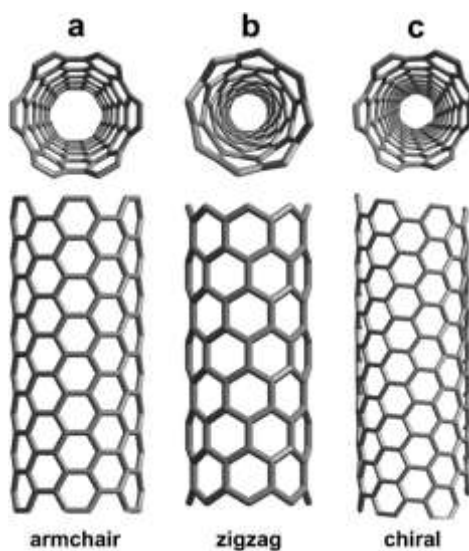


Figura 2.6: Representação esquemática da classificação dos NTC quanto à orientação dos anéis hexagonais de uma folha de grafeno para formar NTC do tipo *zigzag*, *armchair* e *chiral*^[51].

O diâmetro deste tubo é dado por D , onde $\mathbf{a} = |\mathbf{a}_1| + |\mathbf{a}_2|$ é a constante de rede do grafite.

$$D = |C|/\pi = a (n^2 + nm + m^2)^{1/2}/\pi \quad (2)$$

Um NTC é considerado *armchair* se $n=m$ e *zigzag* se $m=0$. Os outros são identificados como NTC *chiral*, em geral, com ângulo *chiral* θ , dado por:

$$\theta = \tan^{-1} [3^{1/2}m/(m + 2n)] \quad (3)$$

onde θ é zero para tubo *zigzag* ($m=0$) e 30° para tubo *armchair* ($m=n$).

O significado da quiralidade do NTC (n,m) tem relação direta com suas propriedades eletrônicas. Microscopia de Tunelamento e também Espectroscopia Raman são técnicas utilizadas para medir a geometria do tubo (D , θ), que por sua vez, pode ser utilizada para obter os índices (n,m)^[46].

2.2 SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO

A síntese de NTC pode ser feita de várias maneiras. Métodos de descarga por arco e ablação a laser são baseados na condensação de átomos de C gerados pela sua evaporação a partir de um precursor sólido (grafite de alta pureza). Já a Deposição Química a Vapor - DQV (*Chemical Vapour Deposition* – CVD) é baseada na decomposição de vapores precursores contendo átomos de C, como hidrocarbonetos, sobre um metal catalisador. Este método produz NTC com certo grau de pureza se comparado com as outras duas técnicas citadas. No entanto, devido à baixa temperatura empregada para a sua obtenção, tende a surgir maior número de NTC com defeitos estruturais nas pontas e nas paredes^[52]. Descreveremos aqui, mais detalhadamente essa técnica, que foi empregada para preparar os NTC utilizados no presente trabalho.

2.2.1 Deposição Química a Vapor

A técnica de deposição química a vapor foi mencionada pela primeira vez em 1993 por Endo e colaboradores^[53] quando foram produzidos NTCPM com defeitos. Este processo engloba uma ampla variedade de técnicas e produção em grande quantidade de NTCPM alinhados para a utilização em dispositivos eletrônicos, ou produção de NTCPM para uso em emissão por campo^[39]. A produção de NTCPM é de alta qualidade atômica e alto rendimento,

significando um grande avanço na produção de NTC e, se comparada com outras técnicas mencionadas anteriormente, é um processo simples e econômico para a síntese de NTC a baixas temperaturas e pressão ambiente^[54]. O processo de produção envolve a passagem de vapor de hidrocarboneto o qual será decomposto a partir da aplicação de temperaturas entre 600 e 1200°C em um forno, na presença de um material catalisador (sólido, líquido ou gasoso)^[55].

Desde a obtenção dos primeiros NTCPS por este método, pesquisadores experimentais e teóricos têm proposto inúmeros mecanismos de crescimento. Chamamos atenção para algumas suposições confirmadas por várias experiências e que aparecem na maioria das teorias de formação de NTCPS por DQV:

- um catalisador ativo (Fe, Ni, Co, etc.) e matérias-primas de carbono, sendo essenciais para a formação de NTCPS;
- uma vez que o NTC começa a crescer, seu diâmetro é definido e não irá modificar com seu crescimento contínuo;
- no início do crescimento, as partículas do catalisador e os NTC resultantes são de tamanho similar o que leva a suposição de que uma partícula fornece um único NTC durante uma única etapa de crescimento^[39].

O “modelo de crescimento de base” ocorre quando a interação substrato/catalisador é forte então, o NTC cresce com a partícula do catalisador enraizado na sua base. Já “modelo de crescimento de ponta” ocorre quando a interação substrato/catalisador é fraca então, a partícula de catalisador é levantada pelo crescimento do NTC e continua a promover o seu crescimento em sua ponta^[54]. A Figura 2.10 ilustra estes dois modelos.

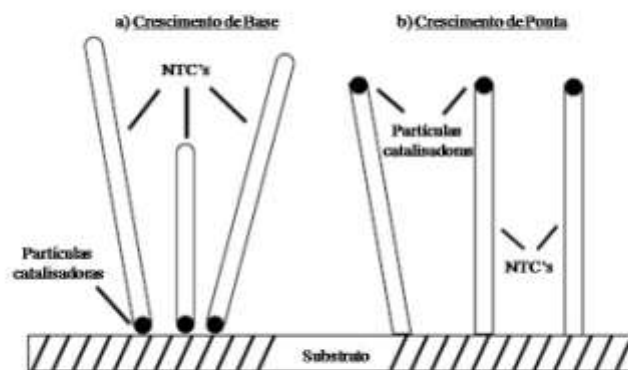


Figura 2.10: Modelos de crescimento de NTC: a) modelo de crescimento de base; b) modelo de crescimento de ponta (Adaptado de^[39]).

Os três principais parâmetros de crescimento de NTCPS ou NTCPM por DQV são o

hidrocarboneto, catalisador e a temperatura para o crescimento^[39] os quais são parâmetros fáceis de serem controlados^[52]. De um modo geral, quando o tamanho da partícula catalisadora é de poucos nanômetros favorece o crescimento de NTCPS, enquanto que partículas catalisadoras de algumas dezenas de nanômetros favorecerão o crescimento de NTCPM. Experiências em baixas temperaturas (600-900°C) favorecem o crescimento de NTCPM, enquanto que em altas temperaturas (900-1200°C) são obtidos NTCPS, indicando que NTCPS apresentam maior energia de formação^[54].

É uma técnica com grande versatilidade, pois explora uma ampla variedade de hidrocarbonetos e a utilização de diferentes substratos e crescimento de NTC em várias formas, como pó fino ou grosso, filmes, NTC alinhados ou emaranhados, em linha reta ou espiral ou mesmo com alguma arquitetura desejada em locais pré-definidos em um substrato padronizado^[55]. Através deste método NTC podem ser produzidos continuamente, sendo a técnica adequada para a produção em grande escala de NTC e a que oferece melhor controle sobre os parâmetros utilizados^[54]. Porém, um ponto falho nos mecanismos propostos de nucleação e crescimento é que não há explicação para o surgimento da simetria dos NTC (*zigzag*, *armchair* e *chiral*), levando a crer que a formação dos tubos ocorre através de um processo aleatório de incorporação de átomos de carbono^[52].

2.3 FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA DE NANOTUBOS DE CARBONO

A funcionalização de NTC tem como objetivo modificar suas propriedades eletrônicas, reatividade e solubilidade, fazendo com que, desta forma, seu aproveitamento seja direcionado à aplicação desejada. Esta modificação se dá através da formação de grupos funcionais em sua superfície. Tratamentos químicos controlados, como o tratamento ácido, para produzir grupos funcionais na superfície dos NTC, são modificações úteis para inúmeras aplicações dos NTC, pois desta forma este material pode ser ativado pelo processo de oxidação. No processo de oxidação química em meio aquoso, os NTC são imersos em um banho com ácido e submetidos a ultrassom. Tal procedimento é reconhecido como sendo um método eficiente na dispersão e ativação da superfície de NTCPM, onde também pode ser empregada a aplicação de temperatura e agitação no processo^[56].

Nanotubos de carbono apresentam uma alta estabilidade estrutural, mesmo apresentando defeitos em sua superfície e nas extremidades. Poucos ácidos concentrados são capazes de quebrar as ligações entre os átomos de C e, devido a esta alta estabilidade estrutural, quando NTC são utilizados como reforço em compósitos, isso se torna uma

desvantagem na interação entre a matriz e o reforço. Outra grande dificuldade que pode interferir na capacidade dos NTC para se tornarem comercialmente aplicáveis é a sua tendência a aglomeração, devido ao seu tamanho nanométrico e a sua hidrofobicidade, o que torna difícil sua dispersão. Portanto, uma das maneiras de aumentar a interação entre matriz e reforço é submeter os NTC à funcionalização, a qual é amplamente estudada com relação à dispersão e interação de NTC com diferentes materiais. Porém, há certa dificuldade na comparação das informações relatadas por diferentes grupos de pesquisas, pois há uma grande variedade de processos e muitas adaptações no processo de funcionalização^[57].

Datsyuk, V. e colaboradores^[58] relatam que a incorporação de grupos funcionais que possuem oxigênio na superfície grafítica do material é um passo crucial para a melhoria da adesão interfacial, para o caso de compósitos que utilizem NTC, promovendo um aumento nas suas propriedades mecânicas e elétricas.

Muitos trabalhos na literatura mostram ainda que HNO_3 e uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ são os mais utilizados no processo de oxidação de NTCPM. Saleh T. A.^[56] descreve a comparação entre vários estudos realizados com refluxo e agentes oxidantes na funcionalização de NTCPM. Nas pesquisas deste autor, os estudos mostram que são formados grupos funcionais na superfície dos NTCPM, como carboxílico (-COOH), carbonila (-C=O) e hidroxila (-OH) gerando a reatividade química do material. O autor relata também que, diferentes condições de oxidação afetam a concentração de átomos de oxigênio incorporados nos NTCPM e na distribuição dos grupos funcionais contendo oxigênio e que a extensão do processo de oxidação depende principalmente da duração do tratamento e da temperatura. É exposto ainda, um estudo sobre o efeito de diferentes temperaturas no tratamento dos NTCPM utilizando somente HNO_3 e uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$. Foi demonstrado que a funcionalização mais agressiva, com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ e temperatura mais elevada, fornece uma maior quantidade de oxigênio na estrutura, tornando o material mais reativo.

Cha e colaboradores^[16] utilizam NTCPM funcionalizados com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ juntamente com sinterização por plasma para a formação de pastilhas de NTCPM. A sinterização por plasma causa o favorecimento de ligações químicas entre os grupos funcionais adsorvidos nas paredes dos NTCPM. Desta forma, os NTCPM se emaranham e formam um material reticulado. Este material apresenta uma maior resistência mecânica e também um aumento na sua condutividade elétrica e, conseqüentemente, favorecendo a aplicação desta forma macroscópica de NTCPM.

2.4 DISPERSÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM MATRIZ CERÂMICA

Em trabalhos recentes realizados por nosso grupo de pesquisas, foram preparadas matrizes de zircônia, alumina e sílica pelo método sol-gel contendo NTCPM dispersos pela ação de diferentes surfactantes^[11, 13, 15]. No método utilizado nestes trabalhos, fica clara a maior facilidade encontrada na incorporação dos NTCPM na matriz para a finalidade que se deseja no presente trabalho. Em pesquisa realizada por Silva e colaboradores^[15] é proposto um novo dispersante para NTCPM, o estearato de DABCO (1,4-Diazabicyclo [2,2,2] octano). Foi comprovado que a utilização deste surfactante facilita a uniformidade da dispersão dos NTCPM em matrizes cerâmicas como alumina e zircônia, criando assim uma excelente interface entre os NTCPM e a matriz para o melhor aproveitamento do material resultante. Em outra pesquisa, de Andrade e colaboradores^[11], foi explorada a utilização do método sol-gel para a dispersão de pequena quantidade NTCPS, funcionalizados, em matriz de sílica para a formação de um compósito. A partir do pó obtido, foram produzidos amostras compactas densas e livres de rachaduras, através da técnica de alta pressão, com tenacidade aumentada em quase 70% com o uso de 0,05% de f-NTCPS na matriz. Já em outro estudo realizado por nosso grupo de pesquisas, Almeida e colaboradores^[13] mostram a preparação de compósitos de zircônia com NTCPM, em quantidades de até 5% de NTCPM em peso, previamente dispersos numa solução, com a utilização de dois tipos de surfactantes, estearato de sódio e estearato de amônio. A incorporação dos NTCPM na matriz de zircônia foi feita empregando a técnica sol-gel. Kang e colaboradores^[59] mostram a utilização de 0,5% de NTCPM para reforço em fibras de alumina-sílica através do emprego da técnica de sol-gel. Foi observado neste estudo que as propriedades mecânicas deste compósito melhoraram consideravelmente (cerca de 60%) a partir de uma homogênea dispersão dos NTCPM na matriz. Pesquisa desenvolvida por Gavalas e colaboradores^[60] descreve este tipo de combinação, NTC com materiais produzidos a partir da técnica sol-gel, como uma nova classe de materiais compósitos, os quais são capazes de fornecer uma nova habilidade para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos lançando mão das características eletroquímicas favoráveis dos NTC.

Como se pode observar, há trabalhos na literatura que utilizam NTC incorporados em matrizes cerâmicas devido ao bom desempenho que se pode obter da união de dois materiais com propriedades excepcionais. Em especial neste trabalho será utilizada a dispersão de NTCPM em matriz de zircônia, utilizando estearato de amônio como agente dispersante. A zircônia é um material cerâmico que possui bom desempenho nas suas propriedades

mecânicas e biotecnológicas, as quais podem ser utilizadas tanto no melhoramento de materiais dentários^[61] e dispositivos médicos^[62], como em sensores de oxigênio e células solares^[63]. Como já citado, a zircônia é um material com propriedades mecânicas muito favoráveis quando se deseja utilizá-la como matriz em um material compósito. Aliando as propriedades da zircônia e dos NTC tem-se então a possibilidade da obtenção de um material compósito com propriedades ainda melhores do ponto de vista de suas propriedades mecânicas. Para isto, a utilização da técnica sol-gel se faz necessária para que se tenha uma excelente incorporação e dispersão dos NTC na matriz para obtenção do material final com as propriedades desejadas.

Geralmente, os materiais finais obtidos tem maior aproveitamento quando são preparados na forma de compactos ou pastilhas, fibras ou filmes e, especialmente em materiais como vidros, cerâmicos e compósitos, a forma do material final pode influenciar no desempenho do mesmo^[64]. Como grande aliada, a técnica de sol-gel surge para a obtenção destes materiais com forma definida, além de apresentar relativo baixo custo e oferecer boa homogeneidade na obtenção do material que se deseja^[65]. Esta técnica é bastante antiga e é baseada no fato da dispersão estável de micro partículas ou moléculas em um solvente serem capazes de se aglomerar (fase sol) e, em condições controladas, ligarem-se formando uma rede coesa tridimensional que engloba a fase líquida (fase gel)^[66]. Na maioria das vezes, as partículas da fase sol podem interagir por forças de Van der Waals ou ligações de hidrogênio. Já a fase gel pode ser formada a partir da ligação de cadeias poliméricas. De uma maneira geral, o maior objetivo da utilização desta técnica é dispersar um determinado material em um solvente líquido de modo a obtê-lo novamente disperso em um sólido de maneira controlada.

2.5 AMOSTRAS AUTO-SUPORTADAS DE NANOTUBOS DE CARBONO

Amostras autossuportadas de NTC podem ser obtidas de diferentes formas. Dado que o custo de produção de NTC tende a baixar com o tempo, as aplicações que envolvem amostras macroscópicas derivados de NTC podem se tornar uma alternativa viável para a produção de novos materiais. Estes materiais têm como principais características leveza e rigidez, qualidades estas que acabam por criar perspectivas de substituição de materiais tradicionais já existentes quando se deseja materiais para aplicações com estes atributos.

Alguns estudos mostraram a preparação de pastilhas de NTC através da auto-organização de NTCPM após a compactação e secagem em alta temperatura (1200 °C), sob vácuo, de uma suspensão aquosa de NTCPM oxidados por ebulição em ácido concentrado^[22].

^{23]}. Cha e colaboradores^[16] produziram outro tipo de amostra autossuportada, através de pressão a vácuo, preparada com NTCPM ligados entre si por grupos funcionais adquiridos durante o tratamento químico e sinterização por plasma. Xu e colaboradores^[24] obtiveram pastilhas pelo método de Rádio Frequência-CVD a partir dos pós de MgO nanométricos contendo NTCPS e outras espécies de C, as quais apresentaram interessantes propriedades elétricas controláveis, dependendo das condições de síntese.

Li e colaboradores^[19] descreveram a produção e obtenção em vácuo de pastilha de NTCPM através de sinterização e de prensagem a quente (1600 °C e 60 MPa). Cao e colaboradores^[17, 18] relataram a compressão de até 25 MPa, de matrizes de filmes de NTC alinhados verticalmente. Eles mostraram que os NTC podem ser totalmente desdobrados, retornando ao seu comprimento original após a liberação da carga, comportando-se como espumas. Liu e colaboradores^[20, 21] estudaram aglomerados de NTC sob compressão e as respostas de compactação foram utilizadas para caracterizar o desempenho estrutural e mecânico dos aglomerados de NTC. A pressão hidrostática aplicada foi de até 275 MPa e foi observado que as diferentes respostas de compactação estão relacionadas com as diferentes microestruturas e interações entre os NTC, em que o núcleo do catalisador desempenhou um importante papel no comportamento da compactação. São trabalhos muito interessantes, explorando as propriedades mecânicas dos NTC, no entanto, deve-se observar que, nestes estudos, a compressão foi realizada a pressões de, pelo menos, duas ordens de grandeza menores do que as que serão utilizadas neste trabalho (4.0 - 7.7 GPa). Assim, os efeitos esperados são bastante diferentes. Em estudos anteriores, realizados por nosso grupo de pesquisa^[67], mostramos que as melhores amostras compactas de NTC foram obtidas com elevado teor de impurezas e com pressões não tão altas (~4.0 GPa) à temperatura ambiente. Existem outros trabalhos, como de Whitby e colaboradores relacionados com a fabricação de *buckypaper*, *buckydiscs* e colunas de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, sem ajuda de surfactantes ou modificação da superfície, utilizando o método de compressão rápida à quente que se baseia na aglomeração dos NTC em amostras com cerca de 1 cm de diâmetro^[68, 69].

Existem também vários estudos sobre o efeito de alta pressão (entre 1.7 e 10 GPa) em NTC de paredes simples e paredes duplas utilizando câmara do tipo bigorna de diamante (*Diamond Anvill Cell - DAC*)^[25, 70, 71]. Nestes estudos conduzidos utilizando os NTC de paredes duplas foi observado, através da técnica de Espectroscopia Raman, um efeito de blindagem no tubo mais interno, provavelmente ocasionado pela interação com o tubo mais externo. A maior dificuldade em amostras obtidas neste sistema é o tamanho (diâmetro

inferior a 300 μm), o que pode tornar mais difícil a sua caracterização e avaliação das propriedades mecânicas e/ou elétricas. Estudos de simulação computacional com NTCPM também chamam a atenção sobre a compressão deste material. Kumar e colaboradores^[27] demonstraram que NTCPM podem se tornar parcialmente transparentes a pressões de 11 GPa devido à pressão induzida pela nucleação dos nanocristais e ainda se transformar em uma nova fase rígida sob pressão de 16 GPa. Sob pressões não-hidrostáticas mais altas, 24-35 GPa, duas novas fases super-duras de carbono com dureza de 65-150 GPa e 58 GPa, respectivamente, foram sintetizadas pela compressão de NTCPS. Com auxílio de Espectroscopia Raman foi verificada a polimerização dos NTC^[28-30].

Em trabalho recente realizado por Almeida^[14], mostrou-se a incorporação de NTCPM em matriz cerâmica à base de zircônia, através da dispersão em meio aquoso e incorporação destes NTCPM na matriz através da síntese de sol-gel, para a obtenção das amostras compactas através da técnica de alta pressão em temperatura ambiente e alta temperatura. Neste trabalho foi utilizado um teor baixo de NTC, variando entre 0,003 e 5% em peso de NTC onde foram produzidas amostras com ZrO_2 pura e diferentes teores de NTCPM com o objetivo de identificar possíveis alterações nas propriedades mecânicas do híbrido resultante. Esse trabalho mostra a zircônia como uma matriz promissora para a preparação de amostras com maior porcentagem em NTCPM.

Alguns estudos experimentais mostram ainda mudanças estruturais nos NTC, após a aplicação de alta pressão, através do deslocamento da banda G obtido por Espectroscopia Raman, porém vale ressaltar que estes estudos, em sua maioria, foram conduzidos para NTC de parede simples. Peters e colaboradores conduziram estudos com NTCPS em DAC, a pressões de 1.7 GPa, e verificaram que ocorrem mudanças no modo de respiração radial do NTC do espectro Raman^[72]. Já Sandler e colaboradores realizaram pesquisas com vários materiais de carbono nanoestruturados, entre eles NTCPS e NTCPM, e encontraram que os picos Raman característicos deslocam-se para maiores números de onda quando estes materiais são submetidos a pressões de até 5 GPa^[73]. Outro trabalho, de Kawasaki e colaboradores, mostra que NTC de paredes duplas (NTCPD) são mais difíceis de serem deformados em pressões menores do que 20 GPa, do que NTCPS, muito provavelmente devido à alta energia existente entre as paredes do NTC^[70].

Apesar de todos esses estudos realizados, ainda se faz necessário um amplo estudo com relação à aplicação de alta pressão em NTC para ser possível estabelecer uma evolução estrutural neste tipo de material e explorar a possibilidade de preparar amostras macroscópicas autossuportadas com aplicações efetivas.

2.6 TÉCNICA DE ALTA PRESSÃO

Quando se tem interesse na aplicação de alta pressão em determinados materiais, desejamos saber como estas estruturas responderão e qual será o seu comportamento a esta compressão. O termo altas pressões é habitualmente empregado para pressões acima de 1,0 GPa (cerca de 10.000 atm) e a aplicação desta técnica sobre um determinado material poderá induzir inúmeros fenômenos físicos interessantes e, quando se trata de Ciência dos Materiais, este estudo tem relevada importância.

O estudo em altas pressões começou em 1910 onde P. W. Bridgman foi idealizador de dois dispositivos geradores de alta pressão conhecidos como pistão-cilindro e bigorna de Bridgman^[74]. Já em 1952, Bridgman desenvolveu uma câmara de alta pressão dotada com bigornas de carboneto de tungstênio e de uma gaxeta para confinar o material a ser submetido à compressão. Estes dispositivos poderiam atingir pressões de até 10 GPa. A partir de suas pesquisas, Bridgman impulsionou o estudo em altas pressões e o desenvolvimento de outros dispositivos utilizados em pesquisas até hoje, como câmaras do tipo toroidal e *belt*^[75].

Quando o objetivo da aplicação de alta pressão é a compactação de um material na forma de pó deseja-se que ocorra uma maior aproximação das partículas que compõem este material. Esta compressão irá proporcionar uma maior compactação, efeito observado macroscopicamente, diminuindo a porosidade do material. Outro efeito que pode ser causado pela alta pressão, é a redução das distâncias interatômicas do material, efeito este considerado microscópico, alterando conseqüentemente as interações entre os átomos que constituem o material, favorecendo modificações de estados eletrônicos e ligações químicas^[76]. Porém, deve-se observar que o fato de haver diminuição nas distâncias interatômicas não necessariamente significa que haverá densificação. O que pode ocorrer neste caso é uma transição de fase, para uma fase de menor volume, o que necessariamente não significa diminuição de porosidade. Sherman e Stadtmuller^[77] apresentam uma revisão de como a compactação pode influenciar nas distâncias interatômicas, as quais podem variar em até 10% causando modificações nas propriedades físicas do material em estudo e também, na variação do parâmetro de rede de uma maneira eficaz e controlável.

A transmissão de pressão ao material pode ser classificada em hidrostática, quase hidrostática e não hidrostática. A transmissão hidrostática é aquela em que a pressão atua uniformemente sobre o material, minimizando a concentração de tensões residuais na amostra que está sendo processada, sendo o meio transmissor de pressão um líquido. Quando o meio transmissor for um sólido, temos pressões não hidrostáticas e de um modo geral, a

transferência de pressão é feita uniaxialmente à amostra, resultando em tensões residuais mais intensas. Porém, sólidos macios transmitem a pressão de modo intermediário, ou seja, quase hidrostático^[78]. Portanto, quanto maior a hidrostaticidade na transmissão de pressão, melhor é a distribuição de tensões dentro da configuração utilizada para o processamento.

De um modo geral, as câmaras de alta pressão são acopladas numa prensa hidráulica, a qual irá gerar a força necessária para se atingir a pressão desejada na amostra. Esta técnica é bastante sofisticada por envolver perfis complexos e materiais de grande resistência mecânica. Além disso, vários são os tipos de configurações que podem ser utilizadas, porém estas irão depender do valor da pressão desejada, do volume de material que será processado, se haverá utilização de temperatura e de outras técnicas que poderão se fazer necessárias vincular ao sistema para aplicação de alta pressão.

Para aplicação de pressões acima de 4.0 GPa são utilizadas câmaras do tipo bigorna, as quais foram idealizadas por Bridgman, para suportar pressões de até 20 GPa. Estas bigornas são constituídas de um metal duro no centro (mostrado na Figura 2.11), em forma de cone truncado, que é embutido em discos de aço que funcionam como um suporte lateral, permitindo atingir pressões no centro das bigornas maiores do que a tensão de ruptura do metal duro. Este princípio é chamado de suporte massivo e é fundamental para que se atinjam altas pressões utilizando-se os materiais disponíveis^[79]. A amostra a ser processada é confinada em um disco em geral de material cerâmico deformável, chamado de gaxeta, a qual irá sofrer grandes deformações plásticas, porém mantém a amostra encapsulada na região central, entre as duas faces dos cones truncados. Neste tipo de configuração, as gaxetas são de fundamental importância, pois atuam como limitador de espessura e conseqüentemente do volume do material que está sendo comprimido, além de funcionar como selo mecânico e de suporte.

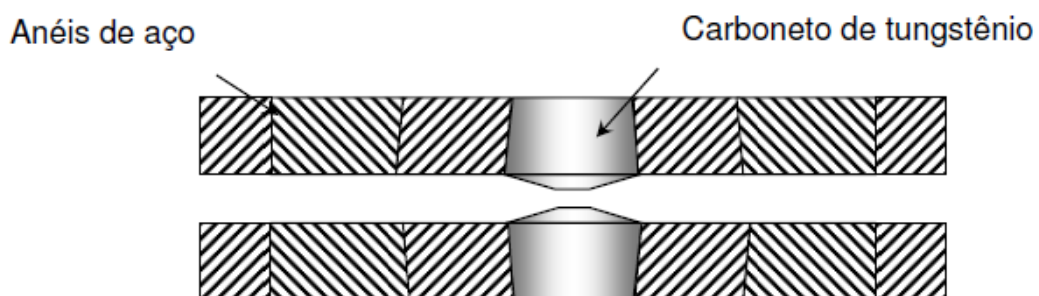


Figura 2.11: Esquema de uma bigorna de Bridgman.

Jayaraman^[75] e Eremets^[80] mencionam vários modelos de câmaras de alta pressão com suas aplicações. No presente trabalho, particularmente, as câmaras de interesse são as do tipo toroidal, representadas na Figura 2.12, as quais originalmente são uma evolução das bigornas de Bridgman, que resultaram nas câmaras de bigorna com perfil. Estas câmaras são constituídas de duas metades simétricas com cavidades concêntricas, as quais determinam um aumento de volume útil no processamento e uma maior homogeneidade da pressão aplicada sobre a amostra. Nesse sistema são usadas gaxetas com uma cavidade cilíndrica no centro onde é colocado o contêiner com a amostra. Se o contêiner for de material condutor, como grafite, por exemplo, pode-se aplicar temperatura na amostra de forma controlada através da passagem de uma corrente elétrica pelo contêiner, que irá atuar como um forno.

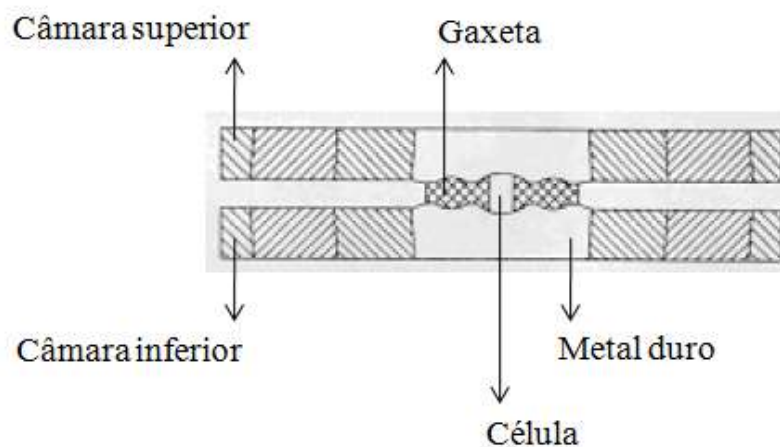


Figura 2.12: Esquema de uma câmara toroidal com calota central esférica.

As gaxetas possuem um perfil específico, adequado para cada tipo de câmara, para que possam agir de modo que não absorvam qualquer parcela de trabalho mecânico realizado no dispositivo. Devido a isto, o tipo de material com que é fabricada a gaxeta, deve ser compressível (em geral de material cerâmico) e escoar com facilidade, ou seja, deve possuir baixo gradiente de atrito interno, para haver um correto confinamento da amostra na gaxeta e evitar o contato direto da amostra com a câmara. A amostra é confinada ainda em um contêiner de grafite e a descrição detalhada do aparato e configurações utilizadas neste trabalho encontram-se na Seção 4.3.

2.6.1 Calibrações de pressão e temperatura

É importante que se determine a pressão efetiva que está sendo aplicada sobre a amostra, e para isto é necessário que se realize uma calibração de pressão. A determinação da

pressão sobre a amostra em função da força aplicada sobre a área somente será possível em sistemas do tipo pistão-cilindro. Nesse caso a pressão P geralmente pode ser calculada como $P = F/A$, onde F é a força aplicada sobre o pistão e A a área da secção transversal do pistão. Em sistemas toroidais, este cálculo direto não é possível devido à geometria da câmara^[75].

A calibração de pressão é sempre realizada em temperatura ambiente e é baseada em medidas de resistividade de materiais metálicos que sofrem transição de fase em pressões bem definidas. Dois elementos que apresentam transições de fase definidas na região de trabalho de interesse e que irão sofrer variações bruscas de resistividade possíveis de serem medidas são o Itérbio (Yb) e o Bismuto (Bi). O que se mede experimentalmente é a resistência elétrica R do material, que é uma quantidade macroscópica e não a resistividade ρ , que é microscópica. Estas duas quantidades estão relacionadas pela equação $R = \rho l/A$ onde l é o comprimento e A é a área transversal do material onde se fará passar uma corrente. De fato, o que se mede é a tensão V nos calibrantes metálicos, pois $V = iR$, onde i é a corrente constante aplicada aos calibrantes e irá variar proporcionalmente à R do sistema, que por sua vez, irá apresentar quedas bruscas para certas pressões onde irão ocorrer as transições de fase no material causadas pelo aumento de pressão.

A curva de calibração dada por Pressão (GPa) versus Força aplicada (tonf) é obtida através da determinação de dois ou três pontos, que relacionam a força aplicada (tonf) na prensa com a tensão (V), quando ocorre a transição de fase, que acontece em uma pressão específica para cada material, como mostra a Figura 2.13 (a), para os dois calibrantes utilizados, Yb e Bi. Pode-se verificar uma diminuição brusca na tensão em torno de 160 tonf, quando ocorre a 1ª transição de fase do Bi, definida em 2.5 GPa. A 2ª transição de fase do Bi ocorre em aproximadamente 600 tonf, o que corresponde a uma pressão de 7.7 GPa. Já o Yb tem sua transição de fase em torno de 260 tonf, correspondendo a uma pressão de 4 GPa. Na Figura 2.13 (b) temos a curva de calibração de pressão, dada por Pressão (GPa) em função da Força (tonf), obtida a partir da curva (a). Estas curvas terão uma dependência muito forte com a configuração utilizada no experimento e com o material utilizado para realizar a calibração, porém será reprodutível se as condições forem mantidas^[75].

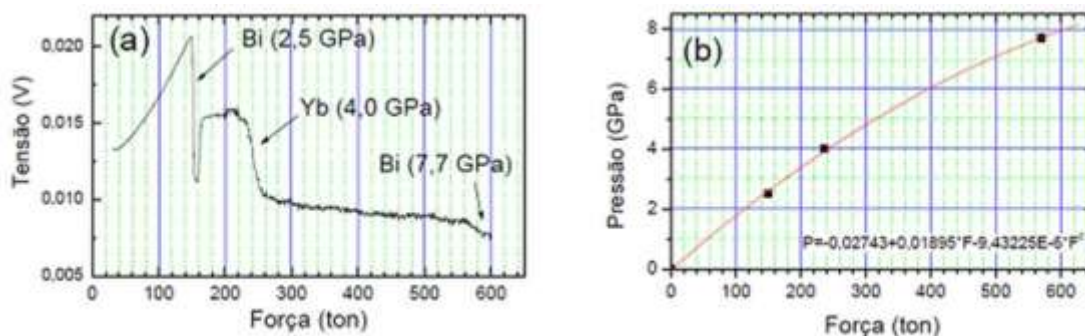


Figura 2.13: Gráficos com as medidas para a obtenção de uma curva de calibração típica utilizando itérbio e bismuto como calibrantes. (a) transição de fase do itérbio e bismuto num gráfico de Tensão (V) versus Força (tonf), (b) curva de calibração de pressão, dada por Pressão (GPa) versus Força (tonf).

Já a calibração de temperatura é realizada com a utilização de termopares, juntamente com a pressão que se deseja utilizar no processamento. O termopar é introduzido em um cilindro de alumina de aproximadamente 1,7 mm, a fim de garantir o isolamento térmico, o qual é introduzido ao longo do eixo da gaxeta, atravessando o seu centro, onde a amostra está contida, dentro de um cilindro de grafite. O termopar utilizado neste trabalho foi o de Platina/Platina-Ródio (Pt/Pt-Rh 13%) os quais são unidos através de uma solda pontual para a conexão dos dois fios e esta solda deve estar centralizada exatamente no meio da amostra para que a temperatura que se deseja aplicar na amostra seja efetivamente a desejada.

Para o início da calibração de temperatura, deve-se garantir previamente que a pressão que se deseja aplicar ao sistema já esteja estabelecida. Após esta etapa inicial do processamento, a temperatura é aplicada com um controlador de potência, o qual irá gerar uma corrente elétrica que irá atravessar o centro da gaxeta aquecendo a configuração de grafite através do efeito Joule. Então, são realizadas as leituras dos dados que serão gerados por esta fonte, como tensão e corrente elétrica e, tensões geradas no termopar, valores estes que são tabelados e indicarão a temperatura correspondente. Após a coleta destes dados, é gerado um gráfico da temperatura em função da potência (Figura 2.14), de onde será obtida a curva de calibração de temperatura. Neste trabalho a pressão estabelecida é de 4.0 GPa e a temperatura de 400°C.

A fim de evitar aquecimentos excessivos e conseqüentemente o desgaste das câmaras, as mesmas tem a temperatura monitorada e também se faz o uso de um sistema de tubulação com água gelada os quais são envoltos nos pistões da prensa.

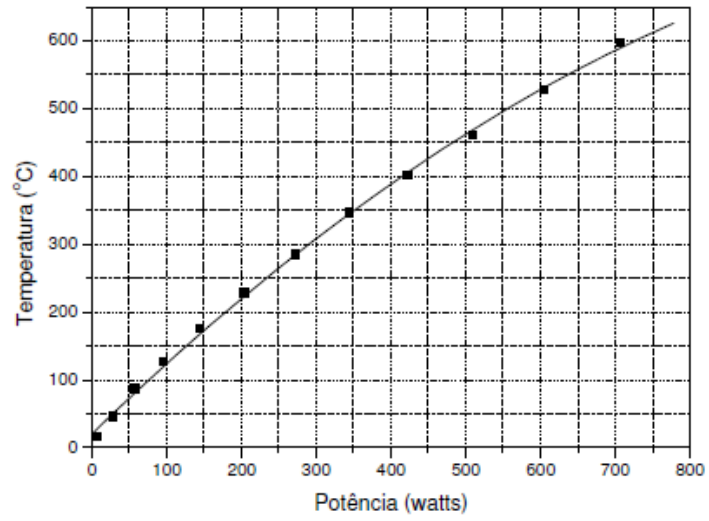


Figura 2.14: Curva de calibração de temperatura.

3 TÉCNICAS DE ANÁLISE APLICADAS A NANOTUBOS DE CARBONO

3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Esta técnica é geralmente utilizada para caracterizar a microestrutura de materiais com alta resolução espacial. A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET (*Transmission Electron Microscopy – TEM*) é comumente utilizada para visualização da morfologia dos NTC e tem a capacidade de fornecer informações da imagem e difração de elétrons de uma amostra^[81].

Uma aplicação muito frequente da MET é a observação e análise de precipitados muito finos, de dimensões nanométricas, dispersos em uma matriz de outra fase^[82]. Já para nanomateriais de carbono, esta é a única ferramenta que é capaz de identificar a morfologia dos NTCPM como também o diâmetro dos tubos, tanto internos como externos, além de ser possível a identificação do grau de cristalinidade da amostra. Pode-se também utilizar esta técnica para a determinação do arranjo da sua estrutura tubular^[83]. Este método de caracterização permite ainda a observação morfológica de detalhes dos NTC como número de paredes, o espaçamento entre as camadas, o preenchimento entre as cavidades do tubo, defeitos nas paredes e também os diversos tipos de NTC (*zigzag, armchair e quiral*)^[84]. De fato, a primeira vez em que NTC foram visualizados por Iijima (1991) esta era a técnica que estava sendo utilizada. Através da associação de outras técnicas, como Difração de Raios X, também é possível a determinação da quiralidade de NTCPM. Esta técnica permite a análise de defeitos como, defeitos de empilhamento, discordâncias e pequenas partículas no material.

3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Espectroscopia Raman é uma técnica que permite identificação de parâmetros estruturais, como os índices (n, m), diâmetro e quiralidade que pode ser utilizada tanto para NTC em feixe ou isolados^[52], isto é, irá analisar as propriedades vibracionais de uma molécula ou sólido, sendo assim uma das mais poderosas ferramentas para caracterização de NTC^[85]. É um método de análise que não necessita preparação da amostra e não causa danos, por ser não invasivo e não destrutivo, dependendo da potência utilizada. Experimentalmente, é uma técnica bastante poderosa para determinar grau de ordenamento estrutural e/ou presença de contaminantes^[86, 87].

Esta técnica permite distinguir as diversas formas alotrópicas do carbono^[88], como fulerenos, NTC, carbono amorfo, carbono policristalino, entre outros, porém, a posição, largura e intensidade relativa das bandas são modificadas de acordo com a forma desta estrutura^[89]. A utilização desta técnica permite ainda a observação dos grupos funcionais ligados às paredes dos NTC quando estes sofrem algum tipo de funcionalização^[90].

O modo de respiração radial – MRR (do inglês, *Radial Breathing Mode – RBM*) é uma das propriedades vibracionais importantes dos NTC, e está relacionada à vibração atômica dos átomos de C na direção radial, como se o tubo “respirasse”. Devemos levar em consideração que a maioria dos estudos de NTC aliados a esta técnica, existentes na literatura, são para NTCPS e na maioria das vezes, isolados e, os exemplos citados neste trabalho, relacionados a esta técnica, são para NTCPS. A Figura 3.1 representa a vibração do MRR e suas frequências são observadas geralmente a 120 e 400 cm^{-1} :

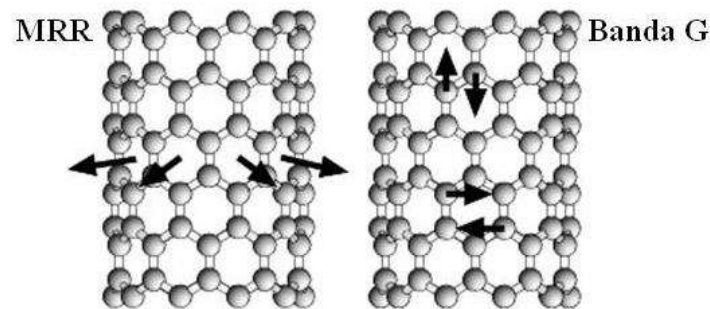


Figura 3.1: Ilustração das vibrações atômicas para MRR e banda G (Adaptado de^[91]).

Utilizando um laser com excitação em 514.5 nm em materiais gráfiticos, os espectros Raman de primeira ordem, geralmente apresentam um pico mais intenso em 1580 cm^{-1} , denominada banda G, banda esta que se origina da vibração C-C dos materiais gráfiticos, e uma banda adicional por volta de 1350 cm^{-1} , denominada banda D, geralmente relacionada aos defeitos deste material. Há também a ocorrência de uma banda fraca em torno de 1620 cm^{-1} , denominada banda G', a qual é um sobretom da banda G^[85, 92, 93]. O surgimento de bandas do tipo D é são atribuídos a defeitos estruturais induzidas no material.

A Figura 3.2 ilustra algumas das características mais marcantes quando se trata desta técnica para NTC. Podem ser observados picos de baixa frequência ($< 200 \text{ cm}^{-1}$), os quais são característicos para NTCPS, cuja frequência depende essencialmente do diâmetro do tubo, ou seja, do MRR; banda D, largura da estrutura atribuída a resíduos de grafite mal organizados (1340 cm^{-1}); banda G, um grupo de alta frequência, entre 1500 e 1600 cm^{-1} . Este grupo pode ser sobreposto com a banda G de grafite residual; observação de um processo de segunda

ordem entre 2450 e 2650 cm^{-1} atribuído ao primeiro sobretom do modo D e geralmente chamado de modo G^[85].

A frequência MRR não está relacionada ao ângulo quiral dos NTC e é diretamente dependente do diâmetro do NTC através da relação:

$$\omega_{MRR} = \frac{A}{d} + B \quad (4)$$

onde A e B são parâmetros determinados experimentalmente^[91].

Em NTCPM, não somente a interação tubo/tubo deve ser levada em consideração, mas também a interação entre as folhas de grafeno contribuem para a modificação do MRR^[94]. Além disso, para NTCPM esta técnica é importante, pois é capaz de fornecer o número de camadas, defeitos, tamanho de cristalito, mudança de hibridização $sp^2 - sp^3$, introdução de impurezas químicas, entre outras. Nestes NTC, os picos MRR não são comuns, pois a intensidade Raman referente aos tubos de diâmetros maiores seja fraca para ser observável e o conjunto de diâmetros interno alargue as bandas MRR^[95].

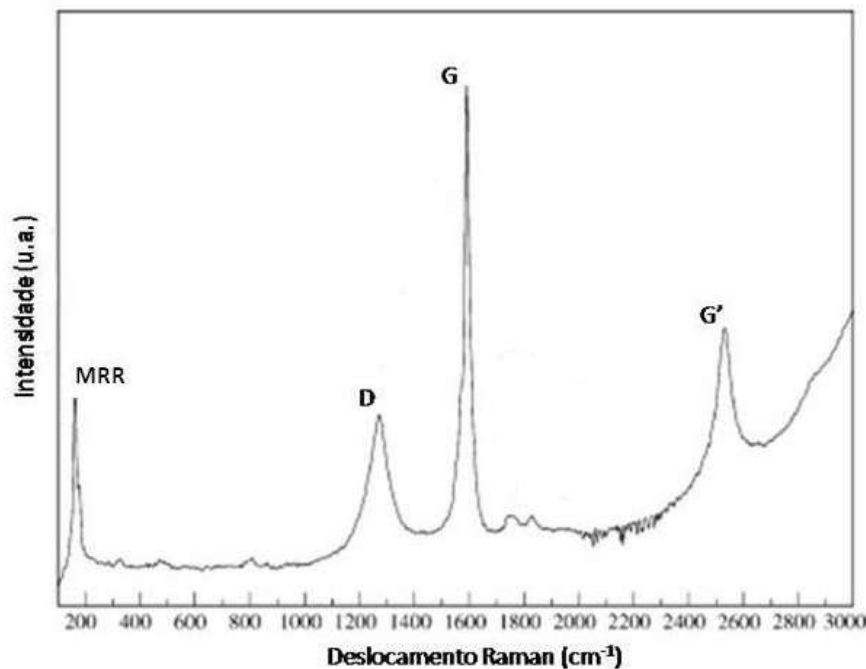


Figura 3.2: Exemplo de espectro Raman mostrando algumas características de NTCPS: MRR, banda D, banda G e banda G' (Adaptado de^[85]).

A banda G é não dispersiva e sua frequência não é sensível ao comprimento de onda de excitação^[96]. Em tubos quirais, esta banda é composta por 6 modos^[97]. Entretanto para

tubo *armchair* e *zigzag*, a banda G consiste somente de 3 modos^[98]. Em materiais grafíticos ou NTC, a desordem na banda G' e na banda D mostra uma forte dispersão em função da energia de excitação do laser^[96, 99]. Entretanto, as várias formas de carbono podem ser distinguidas pela posição e pela largura da linha da banda D^[88]. Para os NTCPM, a banda D é semelhante à forma cristalina do grafite, com uma posição entre 1305 e 1330 cm⁻¹ e largura entre 30 e 60 cm⁻¹^[100, 101].

Também podem ser obtidas informações sobre a natureza eletrônica dos NTC, como caráter metálico ou semicondutor, devido ao acoplamento entre elétrons e fônons em condições de ressonância. O estudo desta técnica em NTC isolados somente tornou-se possível devido ao efeito do aumento da intensidade, que ocorre quando a energia dos fótons incidentes ou espalhados é ressoante com uma transição eletrônica interbanda de um estado de banda de valência para um estado da banda de condução^[52]. Já a forma das linhas Raman é diferente para NTC metálicos e semicondutores, permitindo assim a distinção entre eles^[85].

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de Difração de Raios X - DRX (*X-Ray Diffraction* – XRD) é muito importante para o entendimento das propriedades físicas dos metais, materiais poliméricos e outros sólidos. Este método fornece um meio conveniente e prático de identificação qualitativa para a verificação da cristalinidade e estrutura do material^[102]. É uma valiosa técnica para explorar informações estruturais sobre a morfologia dos NTC através do significado do espalhamento de raios X^[103].

Para o caso de NTCPS isolados, devido ao fato de possuir apenas uma camada, não haverá a difração de raios X, pois a condição para que haja difração é a existência de mais de um plano repetido periodicamente no espaço real. Já para um NTCPM isolado, o qual possui muitas camadas grafíticas, o padrão de difração é cumprido e, portanto, este padrão característico é válido^[103]. O padrão para os NTCPM será muito parecido com o padrão do material grafite e terá sempre presente o pico (002). Alguns estudos exploram esta técnica na aplicação em NTC para o estudo de grau de alinhamento quanto espaçamento entre as camadas^[104-106] e também a avaliação de transformações estruturais sofridas pelos NTC quando estes são submetidos a altas pressões (entre 10 GPa e 52GPa) como em estudo conduzido por Yusa e colaboradores^[106] onde foi verificada a durabilidade sob compressão com reversibilidade após a descompressão dos NTC.

3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis* – TGA) é uma técnica em que a massa de um material é monitorada quando o mesmo é submetido a um aquecimento atmosfera inerte ou oxidante, ambos com temperatura controlada. Esta análise é relativamente simples além de apresentar boa precisão analítica a qual permite a obtenção de resultados em um curto espaço de tempo com relativa precisão no que diz respeito á estabilidade térmica do material e a volatilidade de seus componentes. A alta sensibilidade desta análise permite a determinação da possível perda de massa do material analisado a uma determinada taxa de aquecimento e os resultados obtidos serão únicos para cada tipo de estrutura analisada, especialmente NTC, pois os resultados irão depender, por exemplo, do método de síntese da amostra que está sendo analisada^[107]. A temperatura de oxidação é frequentemente definida como a estabilidade térmica do material e a massa residual é a massa restante após o aquecimento^[83]. Além disso, a estabilidade térmica está diretamente relacionada à ligação aromática na estrutura dos nanotubos de carbono, mas pode ser influenciada pelo número de paredes, pela presença e composição do catalisador, pelos defeitos no interior dos tubos e pela presença de outros materiais dentro da amostra^[83]. A massa residual de nanotubos de carbono é geralmente atribuída ao catalisador utilizado para fabricar nanotubos, bem como os produtos de oxidação do catalisador presente. No caso particular de nanotubos de carbono, a alteração de peso em uma atmosfera oxidante, é tipicamente uma sobreposição da perda de peso devido à oxidação do carbono para dióxido de carbono gasoso e o aumento de peso é devido à oxidação do catalisador de metal residual em óxidos sólidos.

3.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

A Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS) é uma importante técnica para a análise da superfície de amostras, pois é extremamente sensível sendo capaz de fornecer dados relativos às energias de ligação de átomos presentes na estrutura da superfície estudada. Sendo assim, esta sensibilidade superficial combinada com a capacidade de análise química, qualitativa e quantitativa, fez desta técnica a mais amplamente aplicada para a análise superficial de materiais^[108]. É uma técnica capaz de detectar inúmeros elementos da tabela periódica presentes no material a ser analisado e possui aplicabilidade em materiais biológicos, orgânicos e poliméricos além de metais, cerâmicas, e semicondutores. Esta técnica baseia-se na ionização de um átomo,

produzindo um elétron livre, o qual é ejetado a partir da incidência de um fóton de comprimento de onda suficientemente curto, ou seja, de alta energia e , a energia cinética deste elétron (fotoelétron) irá depender da energia do fóton incidente e do desvio de energia devido às ligações químicas. Além disso, é uma importante técnica para a análise do grau de oxidação do material analisado, como no caso do estudo da funcionalização de NTC, pois, a funcionalização irá gerar oxidação no material^[102].

3.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A área superficial específica de amostras macroscópicas ou porosas é comumente determinada por medidas de adsorção de gás (geralmente nitrogênio (N_2)) e aplicando cálculos utilizando o método de isotermas de BET^[109], em homenagem a Brunauer, Emmett e Teller (1938)^[110]. Esta é uma técnica de obtenção do volume de gás adsorvido em uma monocamada, a partir da sua isoterma de adsorção física. A isoterma é obtida à temperatura de ebulição do gás e relaciona a quantidade de gás adsorvido em equilíbrio com sua pressão de vapor ou concentração na fase gasosa. Este método tem sua explicação a partir da teoria de multicamadas, no qual o equilíbrio estabelecido entre a fase gasosa e a fase adsorvida conduz a uma distribuição de porções da superfície cobertas por um determinado número de moléculas, podendo variar de zero a infinito, sendo tal distribuição uma função da pressão de equilíbrio. Na determinação da área, a formação das multicamadas é considerada equivalente à condensação de adsorvato líquido na superfície^[110]. Vários são os gases utilizados para esta determinação, como Ar e He, porém o mais utilizado é o N_2 ^[83]. Define-se uma pressão relativa como a razão entre a pressão de equilíbrio medida e a pressão de vapor do adsorvato líquido na temperatura de ebulição do mesmo. Nanotubos de carbono são estruturas com características desejáveis para muitas aplicações devido à sua elevada área superficial devido ao seu tamanho nanométrico. Por exemplo, NTCPS podem apresentar área superficial de até $710 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[111], enquanto que para NTCPM a área varia entre 10 e $500 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[83]. Trabalhos teóricos demonstram que a área superficial externa dos NTC tem relação com o número de camadas e diâmetro do material e podem variar entre 50 e $1315 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[109]. Uma importante observação é de que a funcionalização dos NTC pode alterar fortemente a sua área superficial^[83]. A área superficial específica é um parâmetro macroscópico, relativamente fácil de ser medido e fornece uma boa representação dos NTC, isolados ou em feixes (*bundles*) além de fornecer informações de características microscópicas deste material^[109]. No presente trabalho, as medidas das áreas superficiais dos pós e dos materiais compactados foram

determinadas pelo método de multipontos BET^[110] desenvolvido em 1938, cuja teoria está baseada em locais de adsorção homogênea em toda a superfície do material. Porém, para NTCPM a adsorção nestes locais não é idêntica devido ao seu emaranhamento e agregação e também aos defeitos presentes no material. Apesar desta divergência, este é o método adotado para determinação de área superficial de NTCPM^[83]. Já para a curva de distribuição de tamanho de poros será utilizado o método BJH. De acordo com a IUPAC, os poros são classificados como microporos (poros com tamanho < 2 nm), mesoporos (poros entre 2 e 50 nm) e macroporos (poros com tamanho > 50 nm).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Doze tipos de amostras contendo NTCPM foram processadas em alta pressão e alta pressão/temperatura. Os NTCPM cedidos pela Bayer®, os chamados Baytubes, foram os NTCPM base para o desenvolvimento deste trabalho. Eles são obtidos pelo método CVD utilizando o catalisador de Cobalto, possuem uma pureza maior do que 95%, entre 3 e 15 camadas, diâmetro externo entre 13 e 16 nm, diâmetro interno de aproximadamente 4 nm e comprimento entre $1 > 10 \mu\text{m}$.

As amostras utilizadas foram definidas da seguinte forma:

- (1) NTCPM Baytubes puras*;
- (2) NTCPM Baytubes, funcionalizados com ácido nítrico*;
- (3) NTCPM Baytubes, funcionalizados com ácido nítrico + ácido sulfúrico*;
- (4) NTCPM-N₂, amostras de NTC dopados com nitrogênio, os quais foram cedidos por H. Terrones da Penn State University/EUA*;

(5) NTCPM/ZrO₂, amostras de NTCPM puros incorporados em ZrO₂**, em concentração igual ou maior que 30% produzidos através da técnica adaptada daquela apresentada por Almeida^[14]. Estas amostras foram divididas em:

- (5.1) não calcinada;
- (5.2) calcinadas a 300 °C;
- (5.3) calcinadas a 500 °C.

(6) f – NTCPM/ZrO₂, amostras de NTCPM funcionalizados com ácido nítrico e ácido sulfúrico incorporados em ZrO₂**, em concentração igual ou maior que 30% produzidos através da técnica adaptada daquela apresentada por Almeida^[14]. Estas amostras foram divididas em:

- (6.1) não calcinada;
- (6.2) calcinadas a 300 °C;
- (6.3) calcinadas a 500 °C.

* Estas amostras, são as consideradas constituídas somente por NTC.

** Estas amostras, são as que deverão conter em uma composição mais de 30% de NTC.

Como o principal objetivo deste trabalho é obter uma amostra compacta constituída somente por NTC ou que em sua formação contenha pelo menos 30% de NTC, dentre as amostras processadas acima, foram caracterizadas mais especificamente as que apresentaram melhor resultado na amostra macroscópica, relacionado à compactação após processamento em alta pressão e/ou alta pressão/temperatura.

4.1 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Os NTCPM Baytubes foram funcionalizados de duas maneiras: uma menos agressiva, somente com ácido nítrico (HNO₃) e outra mais agressiva, com ácido sulfúrico (H₂SO₄) juntamente com HNO₃. A funcionalização se deu da seguinte forma:

- HNO₃: em um béquer foram misturados 30 ml de H₂O deionizada, 70 ml de HNO₃ e 1 g de NTC. Esta solução foi colocada em ultrassom por duas horas e deixada em repouso por cerca de 12 horas. Foi realizado então, refluxo em balão de uma boca por 6 horas a 80°C com agitação magnética. Após o refluxo a amostra foi lavada com H₂O deionizada, filtrada em um funil de filtração e colocada para secagem, por 12 horas, em estufa por 110°C.

- HNO₃ + H₂SO₄: foi utilizada uma proporção de 3:1 em um béquer, onde foram colocados 30 ml de H₂O deionizada, 52,5 ml de H₂SO₄, 17,5 ml de HNO₃ e 1 g de NTC. Esta solução foi colocada em ultrassom por duas horas, refluxo por 6 horas e então foi deixada em repouso por cerca de 12 horas. Os NTC precipitados foram novamente dispersos utilizando a agitação magnética. A amostra foi então neutralizada com hidróxido de amônio e lavada com água deionizada até alcançar um pH de 5,0. Após a amostra foi filtrada em um filtro de cerâmica e seca em estufa por 12 horas em temperatura de 110°C.

4.2 DISPERSÃO DE NTCPM EM ZIRCÔNIA

Para a estimativa da quantidade de NTC que deveriam ser incorporados em zircônia, para resultar em um teor entre 30% e 40%, realizou-se um cálculo a partir da massa molecular de tetrapropóxido de zircônio (IV) obtido da empresa Sigma-Aldrich Chemistry, o qual foi o material base para a obtenção da zircônia no compósito NTC/ZrO₂. De posse das massas dos elementos químicos que compõem o tetrapropóxido de zircônio (IV), descrito na Figura 4.1, foi calculada a massa molar como sendo 327,22 g/mol. Quando 1 mol de tetrapropóxido de zircônio (IV) sofre hidrólise, através da quebra pela molécula de água formam-se hidróxido de zircônio e propanol. Na policondensação do hidróxido de zircônio ocorre a formação da zircônia, conforme as equações 5 e 6, formando 1 mol de ZrO₂ cuja massa corresponde a 123,22 g/mol.



A partir deste valor, foi estimada a quantidade de NTC que deveria ser utilizado juntamente com o tetrapropóxido de zircônio, para que a quantidade final de NTC estivesse entre 30% e 40%.

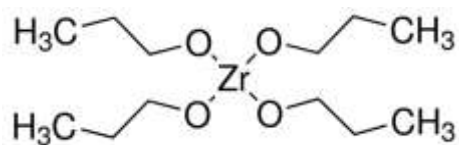


Figura 4.1: Estrutura química do tetrapropóxido de zircônio (IV).

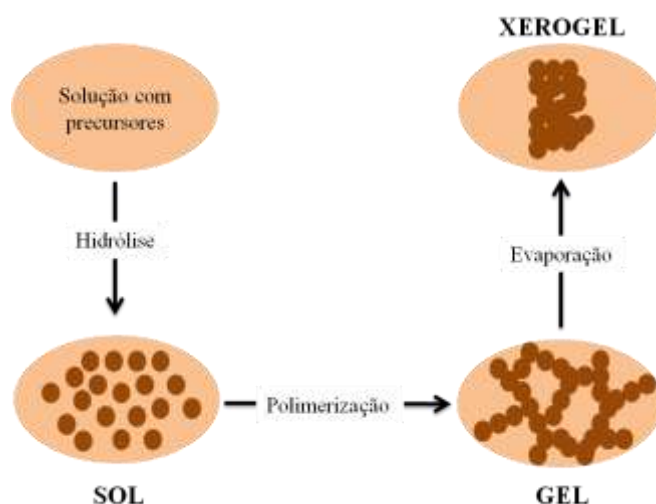


Figura 4.2: Esquema da rota sol-gel.

As amostras de NTCPM/ ZrO_2 foram sintetizadas através do método sol-gel para a produção dos compósitos de forma que a matriz fosse composta por um alto teor de NTCPM. Um esquema rápido do método é mostrado na Figura 4.2. Com o intuito de obter amostras homogêneas, inicialmente foi realizada a dispersão dos NTCPM em água deionizada com a utilização de um surfactante como agente dispersante. Para tanto, foi realizada a dissolução de 1,000 g de estearato de amônio em 100 mL de água deionizada (1 g/100 mL), em agitação magnética a 50° C por 3 horas. Com a solução estearato + água pronta, foi colocado 0,900 g de NTCPM em 10 mL da solução supracitada, pois o planejamento para a quantidade final de NTC presentes no compósito deveria ser entre 30% e 40%. Todo o sistema é colocado então no ultrassom por, aproximadamente, 20 horas, em temperatura ambiente, com o béquer novamente bem fechado para não haver redução da água. Depois de decorridas 20 horas, tem-se então a dispersão dos NTCPM em água pronta para ser utilizada na síntese sol-gel. A síntese da amostra pelo método sol-gel consistiu na mistura de 5,0 mL de propóxido de zircônio, 1 mL de acetilcetona e 10 mL de água deionizada contendo o estearato e os NTCPM

dispersos anteriormente. Depois que todos os reagentes são misturados (isso é feito em agitação magnética) em temperatura ambiente, acontece a formação do gel, que, em geral, ocorre em 30 minutos. O gel formado é mantido em repouso e em temperatura ambiente para secagem, que ocorre em torno de uma semana. Após esse período, o resultado é um xerogel que consiste em uma mistura contendo NTCPM/ ZrO_2 mais os resíduos orgânicos da síntese, que são eliminados com os tratamentos térmicos, após a moagem do xerogel. As quantidades de 0,900 g de NTC e 5 mL de tetrapróxido de zircônio (IV) proporcionariam ao pó final obtido, uma quantidade entre 30% e 40% de NTC. Os pós obtidos foram tratados em 300° C e 500° C por 2 horas em ar antes de sofrerem o processamento em alta pressão e caracterizados através da técnica de DRX.

4.3 PROCESSAMENTO EM ALTA PRESSÃO

Para o processamento em alta pressão, utilizou-se uma prensa hidráulica de 1000 tonf (Figura 4.3), onde foi acoplada uma câmara de alta pressão do tipo toroidal (Figura 4.5). O sistema toroidal utilizado neste trabalho, bem como outros sistemas de processamento de amostras, necessita de uma gaxeta com um perfil adequado a qual irá servir como sustentação lateral dos pistões de metal duro e para a formação de um selo mecânico, atuando também como meio transmissor de pressão, isolante térmico ajudando na proteção dos perfis das câmaras e também na melhor distribuição das tensões.

As gaxetas utilizadas foram fabricadas através de uma mistura de Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$) com 20% de uma solução aquosa de Acetato de Polivinila (PVA) 10% e seguido de adição de Óxido de Alumínio (Al_2O_3). Após sua completa homogeneização, foi feita uma secagem desta mistura em forno, com temperatura de até 60°C até a evaporação quase que completa da água, de modo que se mantenha certa plasticidade do material. Após a parcial secagem desta mistura, as gaxetas foram então moldadas por compressão, de aproximadamente 0,4 GPa, e então sofreram tratamento térmico de 100°C por uma hora a pressão ambiente.

Na câmara toroidal, a gaxeta é então posicionada na parte central, entre as duas metades das câmaras (Figura 4.5), e sofre deformação e quebra devido à ação da força uniaxial aplicada pelas prensas hidráulicas (Figura 4.6).

Para o processamento das amostras em alta pressão, em um primeiro momento, é necessária a obtenção das curvas de calibração, como explicado anteriormente (seção 2.6.1). Estas curvas foram obtidas utilizando-se grafite como meio transmissor de pressão para a

amostra. A pressão utilizada no trabalho foi de 4 GPa e a relação entre força e pressão aplicada na amostra foram obtidas previamente através da curva de calibração, como mostrada na Figura 2.13, na seção 2.6.1. Para garantir que este sistema seja reprodutível, o processo para a calibração de pressão é realizado utilizando-se a configuração que será empregada ao longo do trabalho. Na Figura 4.4 é mostrada a configuração utilizada que é constituída de um contêiner de grafite como meio transmissor de pressão, o qual possui em seu interior um cilindro de nitreto de boro hexagonal (hBN) com 4 mm de altura e de diâmetro, onde é confinada a amostra e fechada com tampas de hBN, de pirofilite, e por último de grafite. É importante ressaltar que as peças de grafite, pirofilite e hBN, são usinadas em torno mecânico e ajustadas umas nas outras de modo a ficarem firmes depois de montadas, minimizando os espaços vazios. O hBN garante um ambiente hidrostático por ser considerado um sólido macio, mesmo a pressões de até 10 GPa. Já a pirofilite, após sofrer um processo de queima, tem sua dureza elevada proporcionando melhores condições de isolamento térmico do sistema e diminuição da deformação total do sistema devido à alta pressão. O contêiner de grafite fechado é então colocado dentro da gaxeta e esta é posicionada na câmara do tipo toroidal (Figura 4.5). A duração do processamento na pressão desejada é de 10 minutos. Na Figura 4.6 é mostrada como fica a configuração após a finalização do processamento, ao ser retirada a pressão.



Figura 4.3: Prensa hidráulica de 1000 tonf LAPMA/UFRGS.

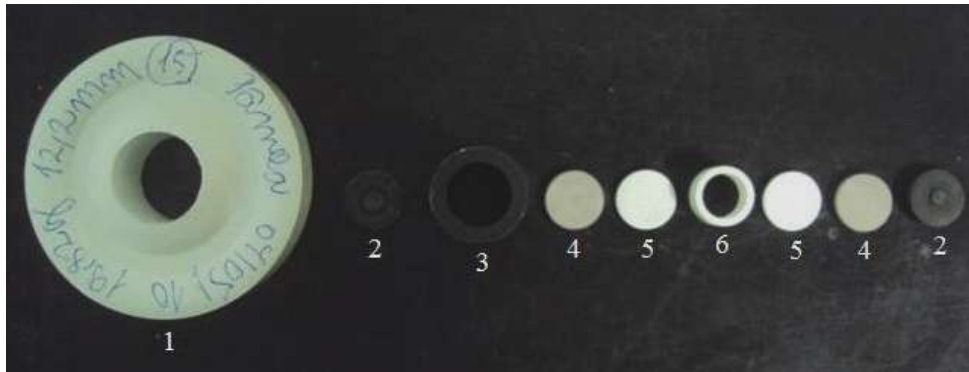


Figura 4.4: Preparação de amostras em uma configuração com grafite: 1) Gaxeta; 2) Tampas (superior e inferior) do contêiner de grafite; 3) Contêiner de grafite; 4) Tampas de pirofilite; 5) Tampas (superior e inferior) do contêiner de hBN; 6) Contêiner de hBN.

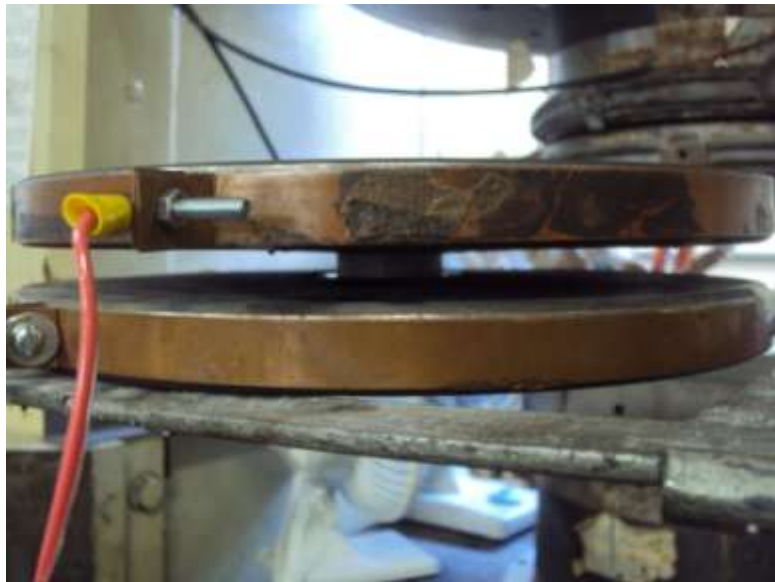


Figura 4.5: Posicionamento da gaxeta na câmara do tipo toroidal.



Figura 4.6: Deformação e quebra da gaxeta após a aplicação de alta pressão.

Neste trabalho são apresentados os resultados das amostras que, além de serem

submetidas à pressão de 4 GPa, também foram submetidas à temperatura, neste caso, 400° C e apresentaram um melhor resultado quanto à compactação nestas condições. A pressão foi definida de acordo com trabalhos prévios já realizados por Santos e colaboradores^[111, 112]. Já a temperatura foi definida a partir de resultados da análise termogravimétrica dos NTCPM de partida utilizados neste trabalho, os Baytubes. Através desta análise, observou-se que os NTCPM começavam a se decompor (perder massa) a uma temperatura por volta de 500 °C.

As amostras utilizadas neste trabalho foram divididas nos seguintes grupos:

- Grupo A: grupo controle, chamado pristine;
- Grupo B: amostras processadas somente com P = 4 GPa;
- Grupo C: amostras processadas com P = 4 GPa e T = 400 °C.

Os 30 tipos de amostras preparadas neste trabalho, as quais foram divididas nos Grupos citados acima, encontram-se descritas e nomeadas na Tabela 1. As amostras foram processadas nas condições citadas anteriormente para realizar a calibração de pressão, e após foram repetidas levando-se em consideração que este sistema utilizado é reproduzível.

Tabela 1: Nomenclatura adotada para as amostras.

AMOSTRA	GRUPO A <i>Pristine</i>	GRUPO B <i>Processada com P</i>	GRUPO C <i>Processada com P e T</i>
(1) Baytubes	B	Bp	Bpt
(2) Baytubes funcionalizado com HNO ₃	BfN	BfNp	BfNpt
(3) Baytubes funcionalizado com HNO ₃ e H ₂ SO ₄	BfNS	BfNSp	BfNSpt
(4) NTCPM dopado com nitrogênio	CdN	CdNp	CdNpt
(5) NTCPM incorporados em ZrO ₂	NTC/ZrO ₂ 0 NTC/ZrO ₂ 3 NTC/ZrO ₂ 5	NTC/ZrO ₂ 0p NTC/ZrO ₂ 3p NTC/ZrO ₂ 5p	NTC/ZrO ₂ 0pt NTC/ZrO ₂ 3pt NTC/ZrO ₂ 5pt
(6) f - NTCPM incorporados em ZrO ₂	f-NTC/ZrO ₂ 0 f-NTC/ZrO ₂ 3 f-NTC/ZrO ₂ 5	f-NTC/ZrO ₂ 0p f-NTC/ZrO ₂ 3p f-NTC/ZrO ₂ 5p	f-NTC/ZrO ₂ 0pt f-NTC/ZrO ₂ 3pt f-NTC/ZrO ₂ 5pt

A nomenclatura das amostras foi definida de acordo com o processamento a que foram submetidas: “P” significa pressão, a qual foi de 4 GPa, “T” significa temperatura, a qual foi de 400° C, “f” significa funcionalizado e “d” dopado. Já as amostras de NTCPM puros e funcionalizados incorporados em ZrO₂ possuem os números 0, 3 e 5, os quais significam

amostra não calcinada, amostra calcinada a 300° C e amostra calcinada a 500° C, respectivamente.

4.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO

Para a realização da análise de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizado o equipamento MET JEOL - JEM 1200ExII, o qual está disponível no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CME/UFRGS), opera a uma tensão de 120 kV e foi utilizado em observações de alta resolução. Um pedaço de amostra foi diluída em álcool isopropílico e mantida sob agitação em banho de ultrassom para uma melhor homogeneidade do sistema. Então apenas algumas gotas da amostra eram utilizadas em uma malha de apoio de amostras, denominada grid a qual era então inserida no suporte, denominado porta amostras, para então ser inserido em uma câmara pressurizada. Esta técnica permitiu a análise morfológica dos NTC e uma análise comparativa entre as amostras compactadas e não compactadas.

As análises de XPS foram realizadas nas amostras funcionalizadas para a verificação do grau de oxidação das mesmas. O equipamento utilizado foi uma estação de Omicron-SPHERA com Al radiação $K\alpha$ (1486,6 eV), disponível no Instituto de Química da UFRGS em colaboração com o Prof. Dr. Cláudio Radtke. O ânodo foi operado a 225 W (15 kV, 15 mA). Os espectros *survey* foram registrados para os f-NTCPM com uma passagem de energia de 50 eV. As regiões C_{1s} e O_{1s} foram registradas com uma maior resolução (passagem de energia de 5 eV). O ângulo de detecção dos fotoelétrons (θ) em relação à superfície da amostra (ângulo de descolagem) foi fixada em 53° para todas as medições. O sinal de C_{1s} de carbono em 285 eV foi usado como uma energia interna de referência.

As curvas termogravimétricas foram obtidas através da utilização do equipamento TGA-50 da Shimadzu presente no LAPMA/UFRGS. Este equipamento faz uma análise da perda percentual de massa do material, através de seu aquecimento até uma máxima temperatura definida, neste caso 850 °C, a uma taxa de 20 °C/min. Foi utilizado o gás Argônio para proporcionar uma atmosfera inerte para a realização desta análise.

Já os espectros Raman dos NTCPM puros compactados e não compactados foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. Humberto Terrones da Penn State University/USA. A fonte de excitação dos elétrons foi a linha de comprimento de onda de 514.5 nm do laser de Argônio. Em amostras com escala nanométrica, como é o caso dos NTC, foi utilizada uma potência de valor baixo, em torno de 0,17 mW para evitar a queima da

amostra e o superaquecimento do equipamento. Todas as medidas foram realizadas sob as mesmas condições. Em cada medida foram feitas 10 acumulações com um tempo de integração de 30 segundos. Para a obtenção da posição e da largura de linha das bandas Raman dos NTC compactados e não compactados, foi utilizado o software Origin (OriginLab Corporation) para a análise dos dados obtidos. Já a análise Raman dos NTCPM incorporados em zircônia, foi realizada no LAPMA com o auxílio da Prof^a Dr^a Naira Maria Balzaretto, através da utilização de um espectrômetro Horiba Jobin-Yvon iH30 com laser de Hélio-Neônio (He-Ne) de comprimento de onda 632 nm e uma potência nominal de 10 mW usando com a CCD refrigerada por nitrogênio líquido.

Para a obtenção dos difratogramas de raios X utilizamos um difratômetro da Siemens D500, operado com tubos com alvo de cobre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$) usando a geometria $\theta/2\theta$ com 2θ variando entre 10° e 90° . Este equipamento está disponível no Instituto de Física da UFRGS.

A obtenção das isotermas de adsorção e dessorção das amostras se deram através do ponto de ebulição do nitrogênio líquido, utilizando o equipamento Tristar Krypton 3020 Micromeritics. As amostras foram previamente degaseificadas, a 140°C sob vácuo, durante 4 horas. As áreas superficiais específicas foram determinadas pela técnica multipontos BET^[110] e a distribuição do tamanho do poro foi obtido usando o método BJH^[113]. Tais isotermas foram obtidas no Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS) do Instituto de Química da UFRGS, em colaboração com o Prof. Dr. Edilson Benvenuti.

Para análise elementar (CHN), para a detecção de carbono, foi utilizado o equipamento da marca Perkin Elmer M CHNS/O, modelo 2400. A massa da amostra utilizada para cada análise foi em torno de 2 mg.

Para a análise das propriedades mecânicas das amostras de NTC incorporados em zircônia, utilizou-se um método simples para a avaliação, através da colocação de cargas (massas) em cima das amostras. Foi utilizada uma carga (500 g) que servia como suporte para a colocação das outras cargas (100 g). As cargas foram colocadas em cima das amostras até que as mesmas começassem a se desintegrar ou até esgotar o espaço para a colocação das cargas de 100 g.

Para a análise de condutividade elétrica das amostras analisadas, utilizou-se um multímetro digital da marca Minipa para a leitura da resistência de cada uma das amostras. A leitura foi feita segurando-se a amostra e medindo com as ponteiros do multímetro. A partir do valor de resistência, calculou-se a resistividade e posteriormente se obteve o valor para a condutividade elétrica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados de processamento em alta pressão e e alta pressão/temperatura dos 12 diferentes tipos de amostras de NTC utilizados neste trabalho divididos nos três grupos citados anteriormente.

5.1 COMPACTAÇÃO DAS AMOSTRAS EM ALTA PRESSÃO

Em um primeiro momento, as amostras, em 4 GPa por um tempo de compactação de 10 minutos. Em um segundo momento, os mesmos tipos de amostra foram compactados em pressão de 4 GPa e também, submetidos à temperatura de 400° C, tendo um tempo de compactação e aplicação de temperatura igualmente de 10 minutos. As amostras B, BfN, BfNS e CdN, que foram processadas somente em pressão (Grupo B), são mostradas na Figura 5.1. Observa-se que as amostras que apresentaram o melhor resultado relacionado à compactação foram aquelas funcionalizadas mais severamente (BfNSp). Na Figura 5.2 estão as amostras processadas em alta pressão/temperatura e a que apresentou melhor resultado foi a amostra funcionalizada mais severamente (BfNSpt). As duas amostras macroscópicas que aqui apresentaram melhor resultado quanto à compactação se mostraram mais resistentes ao manuseio do que as outras amostras processadas nas mesmas condições. De acordo com Cha e colaboradores os grupos funcionais adsorvidos nas paredes dos NTC tem a capacidade de se interconectar, fazendo com que os NTC se vinculem^[16].

Entre as amostras obtidas do compósito contendo NTCPM e zircônia, a que apresentou melhor resultado foi a amostra calcinada a 300° C e processada somente em alta pressão (NTC/ZrO₂3pt) apresentando macroscopicamente elevada rigidez e facilidade no manuseio (Figura 5.3). Já dentre as amostras obtidas a partir de f-NTC/ZrO₂, aquelas que apresentaram o melhor resultado foram as amostras calcinadas a 300 °C tanto em alta pressão, quanto em alta pressão/temperatura, f-NTC/ZrO₂3p e f-NTC/ZrO₂3pt, respectivamente (Figura 5.5 e Figura 5.6). No geral, obteve-se para este último grupo de amostras, um melhor resultado quanto à compactação, do ponto de vista macroscópico e de manuseio, visto que foram utilizados NTC funcionalizados para a dispersão em ZrO₂ sendo que, os mesmos apresentaram anteriormente bom resultado quanto à compactação quando não foi utilizado nenhum tipo de matriz. A funcionalização dos NTC, portanto facilitou a incorporação e dispersão dos NTC em ZrO₂ devido à presença de grupos funcionais, introduzidos na superfície dos NTC, que se sobressaem quando a intenção é melhorar a reatividade deste

material. Com a metodologia utilizada neste trabalho de alta pressão ou alta pressão/temperatura ao qual os NTCPM puros ou incorporados em ZrO_2 foram submetidos, não se deseja a sinterização dos mesmos, apenas que ocorra entre eles uma inter-conexão ou até mesmo um maior emaranhamento, através de algum tipo de ajuntamento mecânico, proporcionado pela alta pressão, que seja capaz de produzir amostras macroscópicas autossuportadas produzindo pastilhas de NTCPM.

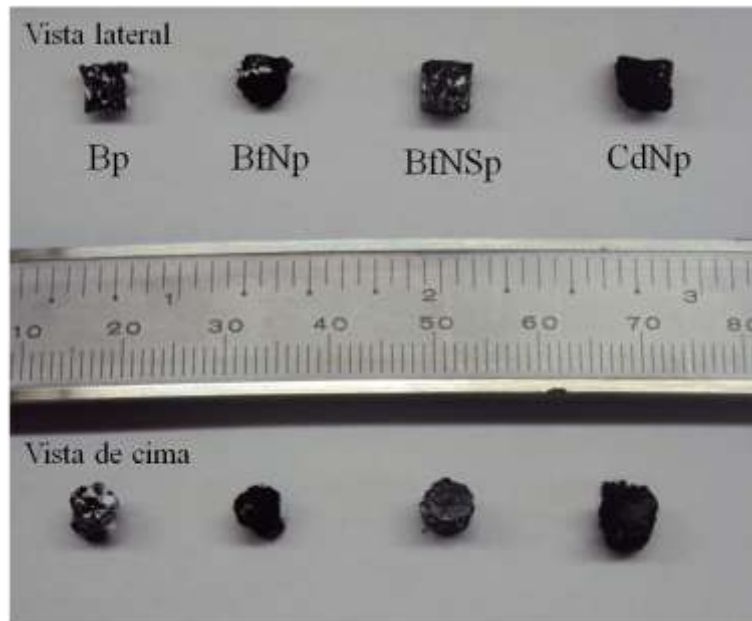


Figura 5.1: Amostras de NTCPM após processamento somente em alta pressão.



Figura 5.2: Amostras de NTCPM após processamento em alta pressão/temperatura.



Figura 5.3: Amostras de NTC/ZrO₂ após processamento em alta pressão.



Figura 5.4: Amostras NTC/ZrO₂ após processamento em alta pressão/temperatura.

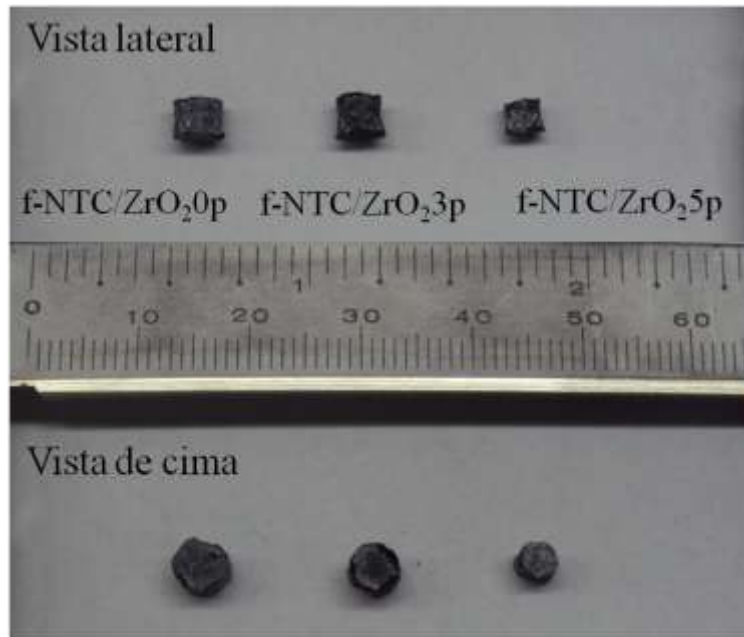


Figura 5.5: Amostras f-NTC/ZrO₂ após processamento em alta pressão.

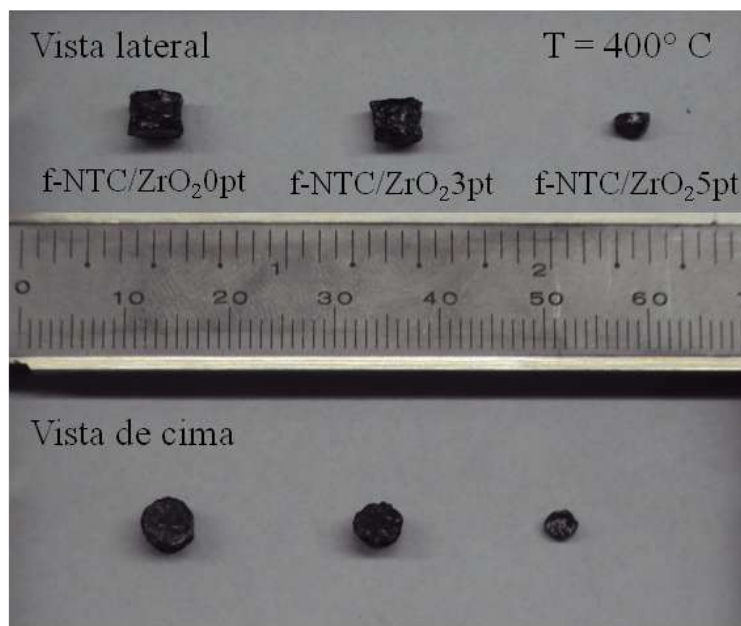


Figura 5.6: Amostras f-NTC/ZrO₂ após processamento em alta pressão/temperatura.

Visto que algumas amostras sofreram calcinação e também foram processadas em alta pressão/temperatura, para fins de comparação e confirmação da presença de material carbonáceo, isto é, nanotubos de carbono, os pós (5) e (6) dos Grupo A e C foram analisados quanto à quantidade de carbono (C) presente na amostra, através da técnica denominada análise elementar CHN e os resultados estão na Tabela 2. Podemos observar que as amostras

dos Grupos A e C quando comparadas, não apresentaram significativas diferenças nas porcentagens de C. Esta observação é muito importante e expressiva, pois mesmo as amostras calcinadas a 300°C e processadas a 400 °C ainda mantém seu teor de C, pertinente aos NTCPM.

Tabela 2: Análise do percentual de C nas amostras de NTCPM dispersas em zircônia.

<i>AMOSTRA</i>	<i>C (%)</i>	
	<i>GRUPO A</i>	<i>GRUPO C</i>
NTC/ZrO₂0	37%	41%
NTC/ZrO₂3	34%	34%
NTC/ZrO₂5	1%	-
f-NTC/ZrO₂0	43%	42%
f-NTC/ZrO₂3	32%	34%
f-NTC/ZrO₂5	0,6%	-

As amostras contendo NTCPM dispersas em zircônia e calcinadas a 500 °C, por 2 horas (tempo suficiente para a queima do C), apresentaram muito baixo teor de C e, este resultado, está em acordo com o fato de que se encontrou grande dificuldade na obtenção de imagens através de MET para confirmar a presença dos NTCPM. Portanto, os resultados de caracterização pertinente a estas amostras serão apresentadas apenas em algumas ocasiões, pois não fazem parte do objetivo deste trabalho. Os nanotubos de carbono somente foram visualizados por MET nas amostras NTC/ZrO₂5, NTC/ZrO₂5p e NTC/ZrO₂5pt. Nas amostras f-NTC/ZrO₂5, f-NTC/ZrO₂5p e f-NTC/ZrO₂5pt não foi possível visualizá-los.

Para todas as outras amostras que apresentaram teores de C maiores do que 30 % dispersas em zircônia foram observadas por MET as estruturas dos NTC presentes tanto nos pós de partida quando nas amostras macroscópicas obtidas somente com alta pressão ou pressão/temperatura. A presença dos NTC nessas outras amostras também pôde ser confirmada através da técnica de Espectroscopia Raman, onde é possível observar a presença dos picos característicos dos NTC.

5.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

A Figura 5.7 mostra o espectro XPS obtido para as amostras 1, 2 e 3 contidas no Grupo A da Tabela 1. Estes espectros fornecem informação sobre a funcionalização das

amostras utilizadas através da observação da intensidade dos picos C_{1s} e O_{1s} . O pico C_{1s} apresenta uma predominância em torno de 290 eV, estando de acordo com valores encontrados na literatura^[114] e é atribuído aos átomos de carbono sp^2 das camadas gráficas. Já o pico O_{1s} apresenta-se em torno de 530 eV, o qual está de acordo com a literatura^[114] e é atribuído a grupos funcionais contendo oxigênio. Observou-se que a intensidade relativa de oxigênio para amostras obtidas a partir NTCPM funcionalizados com H_2SO_4 / HNO_3 (BfNS) é de 7%, sugerindo um aumento na oxidação desta amostra, quando comparado com a amostra sem funcionalização (B - 2% de oxigênio), indicando que pode ter ocorrido uma funcionalização eficaz. Para a amostra BfN a porcentagem de oxigênio foi de 5%. Esta oxidação, mais precisamente da amostra BfNS, dá indícios de ter auxiliado na obtenção da melhor amostra macroscópica de NTCPM autossuportados e este resultado está de acordo com pesquisa realizada por Cha e colaboradores^[16], pois, de acordo com este estudo, a funcionalização facilita a conexão dos NTCPM através dos grupos funcionais criados em suas paredes mais externas.

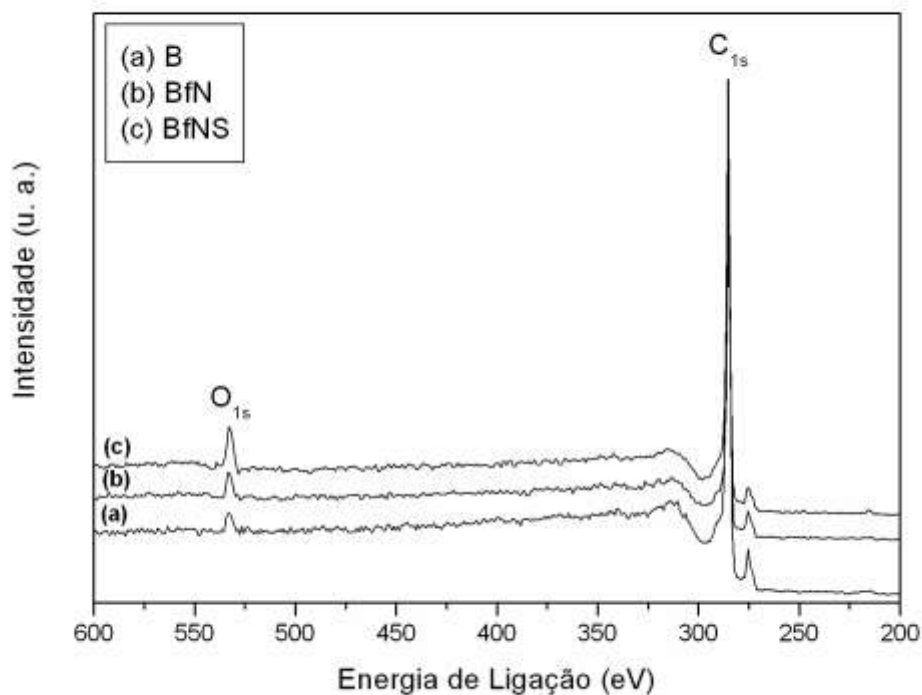


Figura 5.7: Espectro XPS das amostras (1), (2) e (3) do grupo A.

5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Através da análise termogravimétrica, foi possível obter as curvas de perda de massa dos materiais, principalmente dos NTCPM incorporados em zircônia, pois para estas amostras é importante que se saiba esta informação devido ao fato de as mesmas sofrerem processo de calcinação, ou seja, a queima em temperaturas de 300 °C e 500 °C. A Figura 5.8 traz as curvas de perda de massa percentual em função da temperatura para a amostra de NTC pristine e as amostras de NTC incorporadas em zircônia. É possível observar que os NTCPM puros da Bayer® (Baytubes), começam a sua perda de massa em uma temperatura aproximada a 500 °C, e a partir de então há uma maior perda de massa mostrando que estes NTCPM começam a se decompor a partir de 500 °C. Já as amostras NTC/ZrO₂ e f-NTC/ZrO₂, as quais não sofreram processo de queima, possuem perdas de massa bem acentuadas ao longo de todo processo de queima. Neste caso, tem-se toda parte orgânica da fase sol-gel que ainda está presente no compósito e que em temperaturas entre 150 e 600 °C passa a se decompor. Ainda, de acordo com o CHN, estas amostras são as que apresentam maior teor de NTCPM. Essas amostras sofrem também perdas de massa a partir de 400 °C que são devidas à desidroxilação do hidróxido de zircônio que é formado pelo processo sol-gel, para a formação do óxido, essa perda é maior para as amostras não calcinadas. Para as amostras NTC/ZrO₂3 e f-NTC/ZrO₂3, calcinadas a 300 °C, os resíduos orgânicos presentes do processo de sol-gel, foram eliminados em sua maioria durante o processo de queima, grande parte da desidroxilação também já ocorreu e, portanto, as curvas termogravimétricas para estas duas amostras não apresentam perdas acentuadas de massa. Estas amostras apresentam valores consideráveis de NTCPM, de acordo com a técnica CHN. Por fim, para as amostras NTC/ZrO₂5 e f-NTC/ZrO₂5, calcinadas a 500 °C, temperatura em que os NTCPM começam a se decompor, e já não há mais a presença de resíduos orgânicos do processo de sol-gel, apresentam curvas termogravimétricas com praticamente nenhuma perda de massa, e também pouca perda devido a processo de desidroxilação. Também como foi observado anteriormente através da análise de CHN, há baixíssimo teor de NTCPM presentes nessa amostra. Para auxiliar no entendimento das curvas termogravimétricas, a Tabela 3 apresenta os valores de perda percentual de massa, em determinadas faixas de temperaturas para as amostras analisadas através desta técnica.

Tabela 3: Perda percentual de massa das amostras de NTCPM dispersas em zircônia.

AMOSTRA	PERCENTUAL DE PERDA DE MASSA			Resíduo
	25 °C – 150 °C	150 °C – 600 °C	600 °C – 800 °C	
Baytubes	0,5%	3,1%	5,1%	91,3%
NTC/ZrO ₂ 0	11,5%	15,8%	3,1%	69,6%
NTC/ZrO ₂ 3	4,2%	5,0%	2,5%	88,3%
NTC/ZrO ₂ 5	0,3%	1,1%	0,2%	98,4%
f-NTC/ZrO ₂ 0	12,1%	17,8%	4,4%	65,7%
f-NTC/ZrO ₂ 3	5,6%	5,8%	3,8%	84,8%
f-NTC/ZrO ₂ 5	0,7%	2,2%	0,3%	96,8%

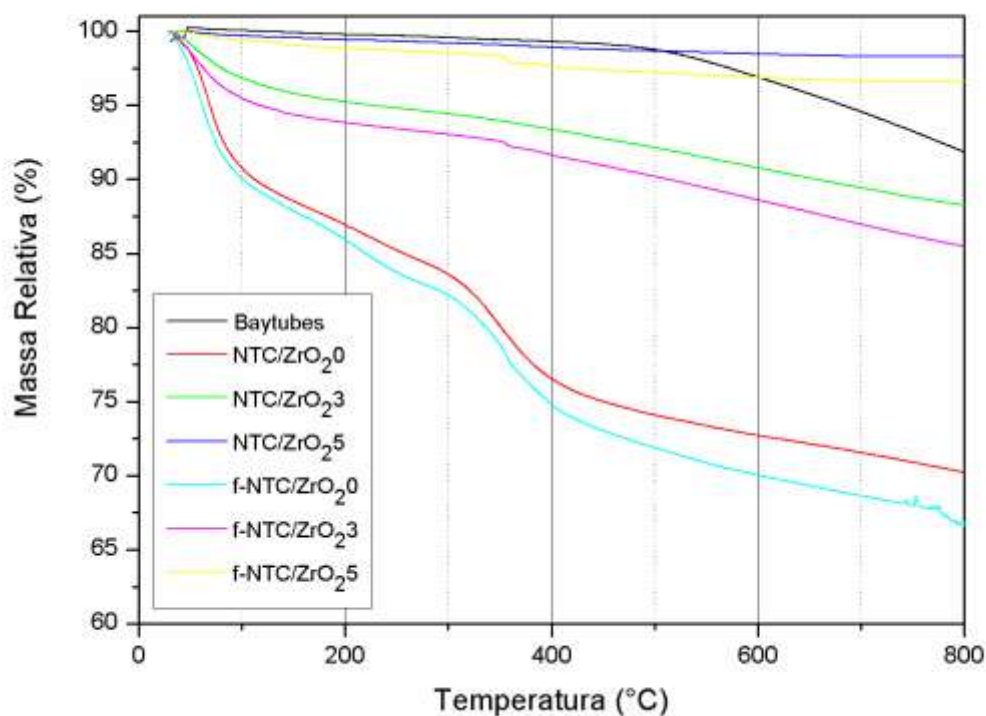


Figura 5.8: Curvas termogravimétricas das amostras de NTCPM e de NTCPM dispersas em zircônia.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Esta técnica de caracterização permitiu que as amostras não compactadas e as amostras compactadas, somente em alta pressão e alta pressão/temperatura, fossem

comparadas, pois fornece imagens com maior riqueza de detalhes para visualização, quanto à morfologia dos nanotubos de carbono. As Figuras 5.9, 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13 mostram a comparação das amostras para os Grupos A, B e C descritos anteriormente.

Na Figura 5.9 é possível comparar as amostras B e Bp. Nas imagens não é possível verificar maiores diferenças entre as amostras, a não ser o fato da presença de alguns NTC dobrados na amostra Bp, efeito este que pode ter sido causado pela alta pressão. Já na Figura 5.10, é possível verificar certa diferença entre as imagens. Na amostra BfN os NTC parecem estar mais dispersos, ou menos emaranhados enquanto que na amostra BfNp eles parecem mais aglomerados, efeito este que pode ter sido causado pelo processo em alta pressão, visto que estes são NTC que sofreram funcionalização de uma maneira mais branda, mas que possuem grupos funcionais em suas paredes, os quais podem ter auxiliado na aglomeração da amostra. Também são NTC com extremidades abertas. A Figura 5.11 mostra imagens das amostras que apresentaram o melhor resultado quanto à compactação: BfNSp. Nestas duas imagens é possível perceber grandes aglomerados de NTC, os quais devem ter sido causados pelo processo de funcionalização mais severa, pois de acordo com Cha e colaboradores os grupos funcionais adsorvidos nas paredes dos NTC fazem com que eles se conectem mais facilmente quando submetidos a algum processo de sinterização^[16]. Na Figura 5.12, são apresentados os NTC dopados com N. Nas imagens é possível verificar que os NTC antes de serem processados parecem estar mais dispersos, e após o processamento mais aglomerados, apresentando inclusive NTC quebrados, efeito este que deve ter sido causado pela alta pressão. Pode se observar que estes NTC apresentam ainda suas extremidades fechadas. Entre as amostras 1 e 4 do Grupo C, a que obteve melhor resposta quando a sua estruturação macroscópica foi a amostra 3 (BFNSpt), mostrada nas imagens da Figura 5.13 onde os NTC foram funcionalizados mais severamente e processados em alta pressão/temperatura. Na imagem não são observadas alterações significativas na estrutura e morfologia dos NTC, o que é um bom resultado, mostrando que mesmo após sofrerem um processo de funcionalização e serem submetidos à alta pressão/temperatura, os NTC continuam mantendo suas características iniciais preservadas, podendo ser utilizados em aplicações futuras sem resultar em implicações inesperadas.

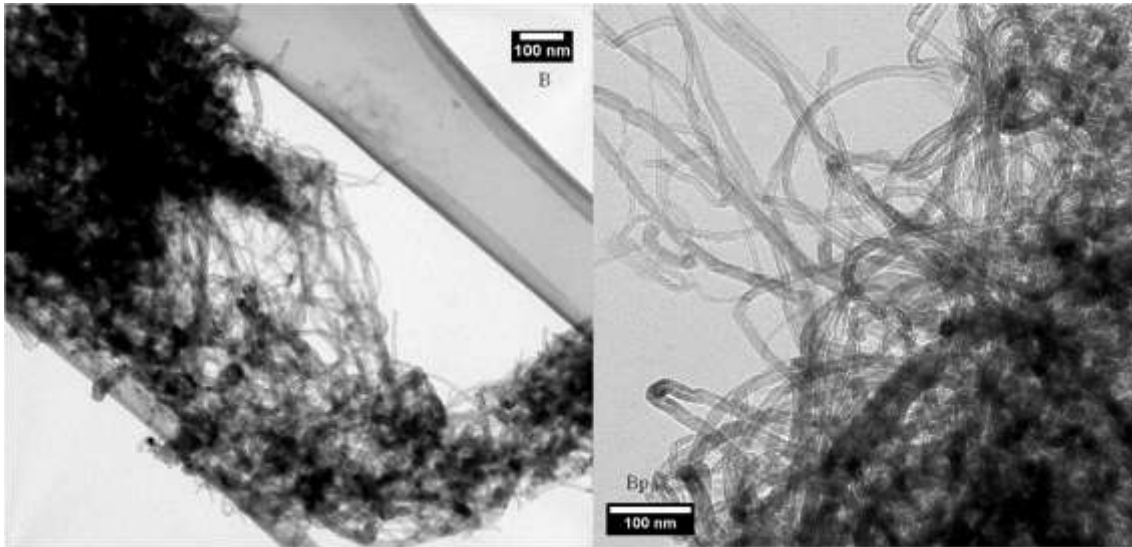


Figura 5.9: Imagens de MET das amostras Baytubes pristine (B) x Baytubes processados a 4 GPa (Bp).

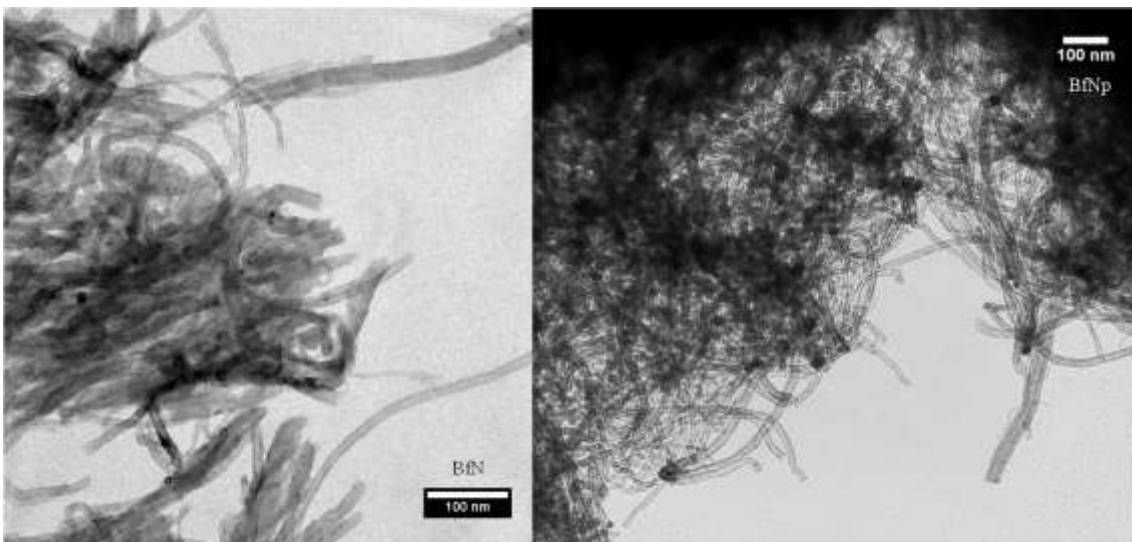


Figura 5.10: Imagens de MET das amostras Baytubes funcionalizados com HNO_3 (BfN) x Baytubes funcionalizados com HNO_3 processados a 4 GPa (BfNp).

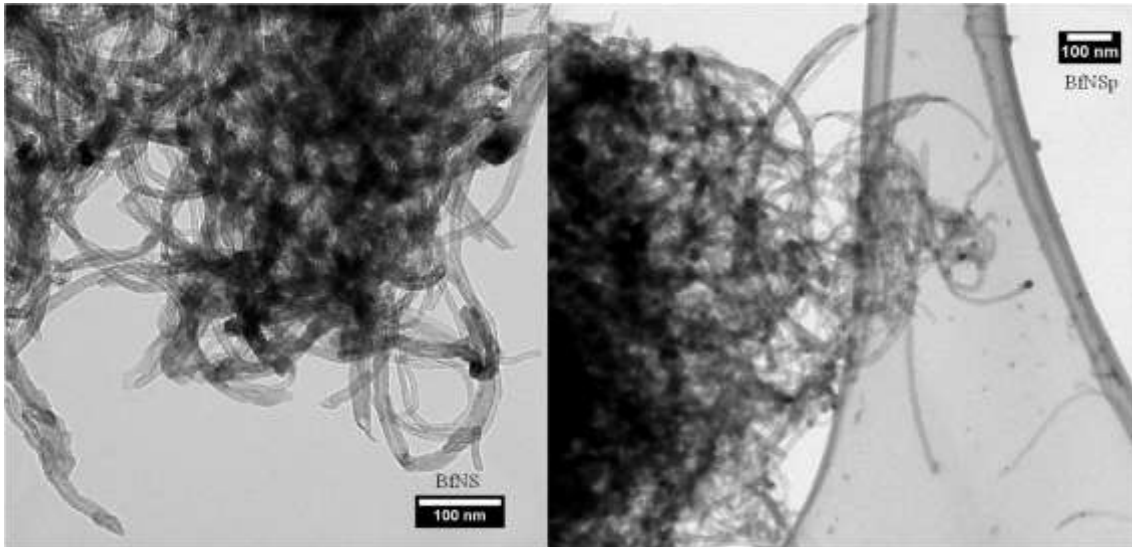


Figura 5.11: Imagens de MET das amostras Baytubes funcionalizados com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (BfNS) *x* Baytubes funcionalizados com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ processados a 4 GPa (BfNSp).

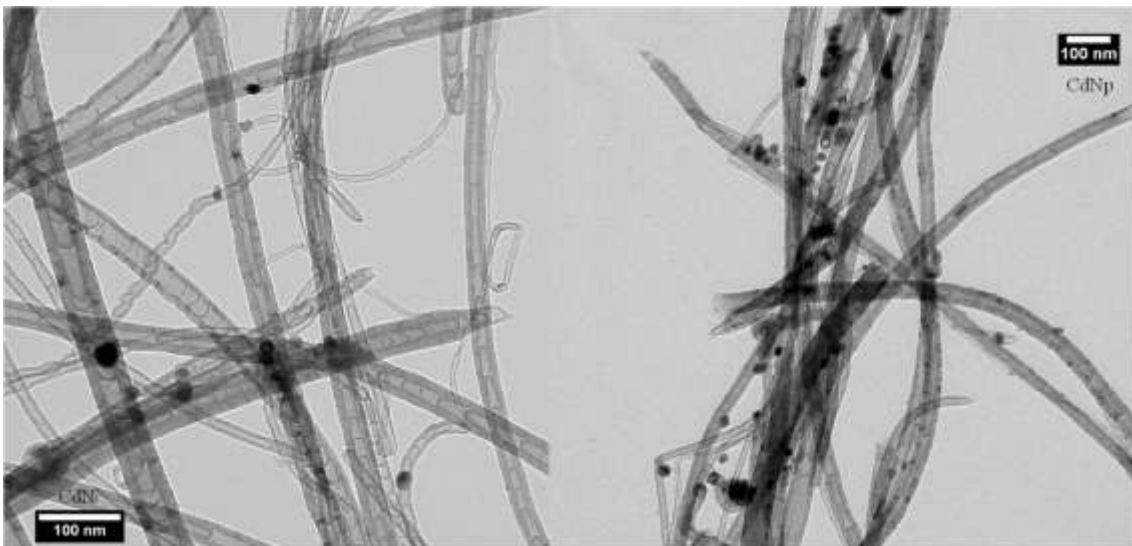


Figura 5.12: Imagens de MET das amostras de NTC dopados com N (CdN) *x* NTC dopados com N processados a 4 GPa (CdNp).

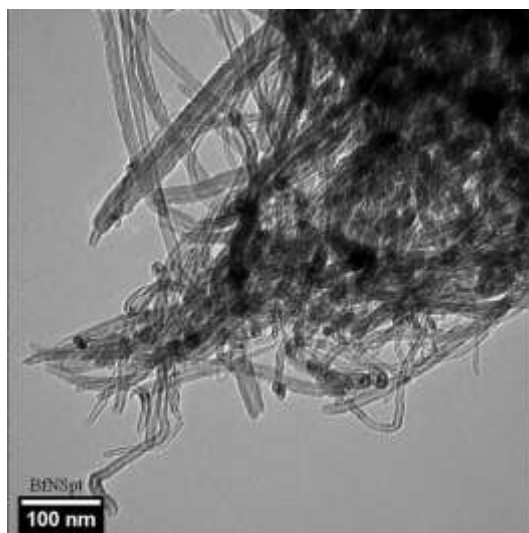


Figura 5.13: Imagens de MET das amostras Baytubes funcionalizados com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ processados a 4 GPa/400° C (BfNSpt).

Para as amostras de NTCPM incorporados em zircônia, as Figuras 5.14, 5.15, 5.16, 5.17, 5.18 e 5.19 apresentam a comparação entre as amostras dos Grupos A (pristine) e B (processados somente em alta pressão). De uma maneira geral, pode-se observar que os NTC não são tão rígidos pelo fato de se mostrarem mais curvados, isto é, maleáveis, e, também mais emaranhados. Aparentemente a incorporação em zircônia parece ter tornado os NTC menos inertes o que pode ter facilitado a obtenção das amostras macroscópicas mais compactadas. Para as amostras, nas quais os NTC não foram funcionalizados para sua posterior incorporação em zircônia, apresentadas nas Figuras 5.14, 5.15 e 5.16, observamos que as estruturas dos NTC parecem manter a sua integridade além de se mostrarem interagentes com a zircônia. Comparando estas amostras antes (Grupo A) e depois do processamento somente em alta pressão (Grupo B), não foram observadas significativas modificações, o que é muito importante do ponto de vista de possíveis aplicações destes materiais visto a manutenção da integridade física dos NTC, mesmo incorporados em zircônia. Com muita dificuldade foi possível observar a presença de NTC nas amostras NTC/ ZrO_2 5 e NTC/ ZrO_2 5p, as quais apresentaram, segundo a análise elementar, baixo teor de carbono.

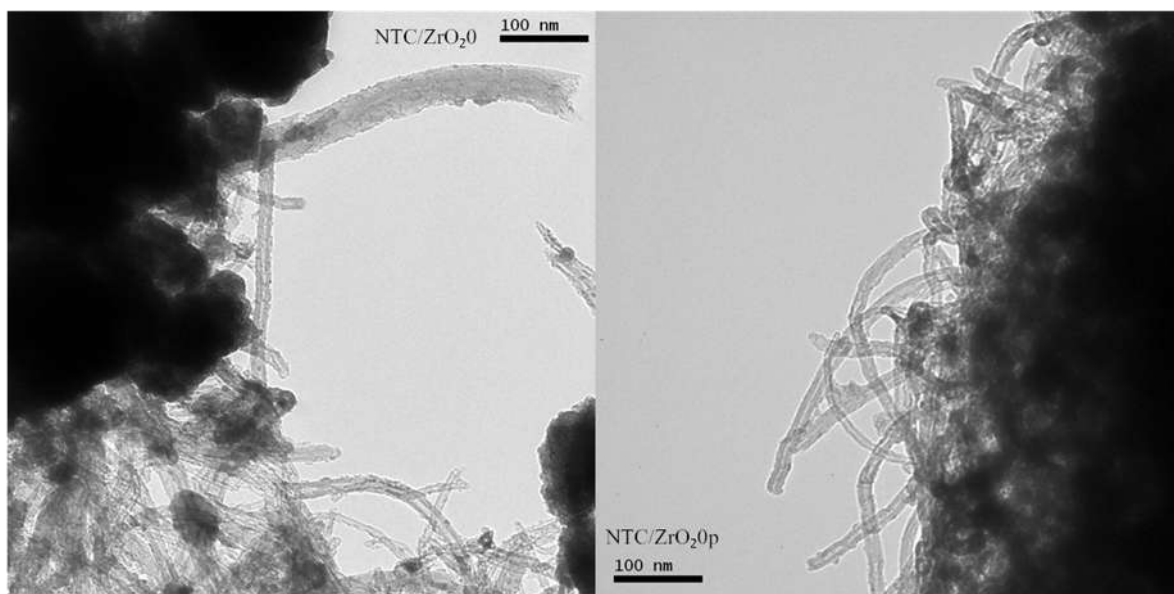


Figura 5.14: Imagens de MET das amostras com Baytubes incorporados em zircônia não calcinadas (NTC/ZrO₂0) x Baytubes incorporados em zircônia não calcinadas e processados em 4 GPa (NTC/ZrO₂0p).

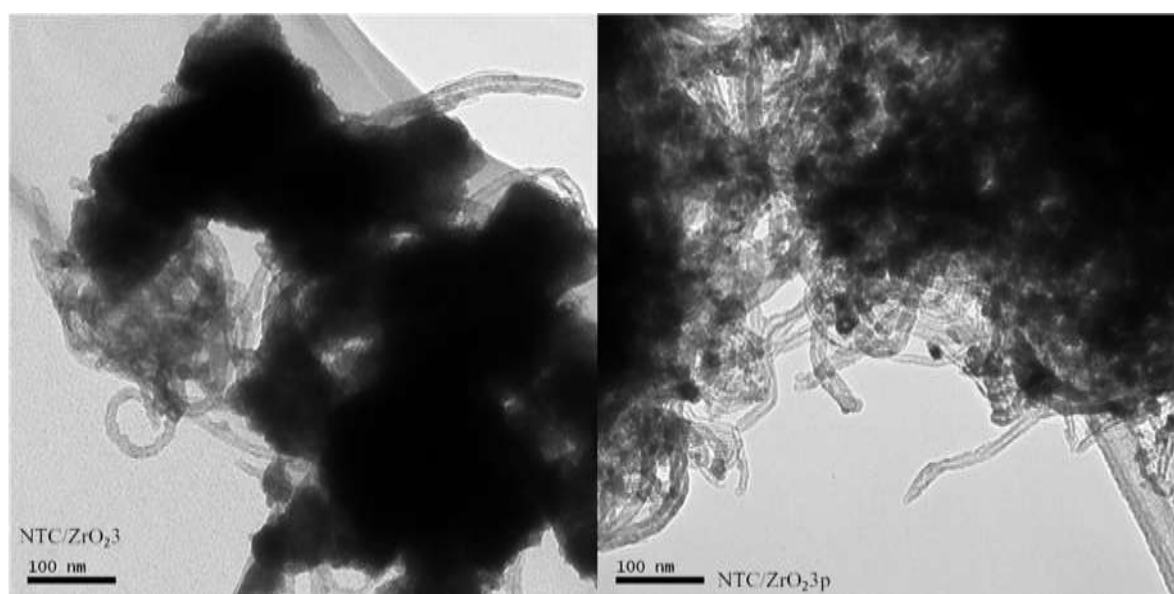


Figura 5.15: Imagens de MET das amostras com Baytubes incorporados em zircônia calcinados a 300 °C (NTC/ZrO₂3) x Baytubes incorporados em zircônia calcinados em 300 °C e processados em 4 GPa (NTC/ZrO₂3p).

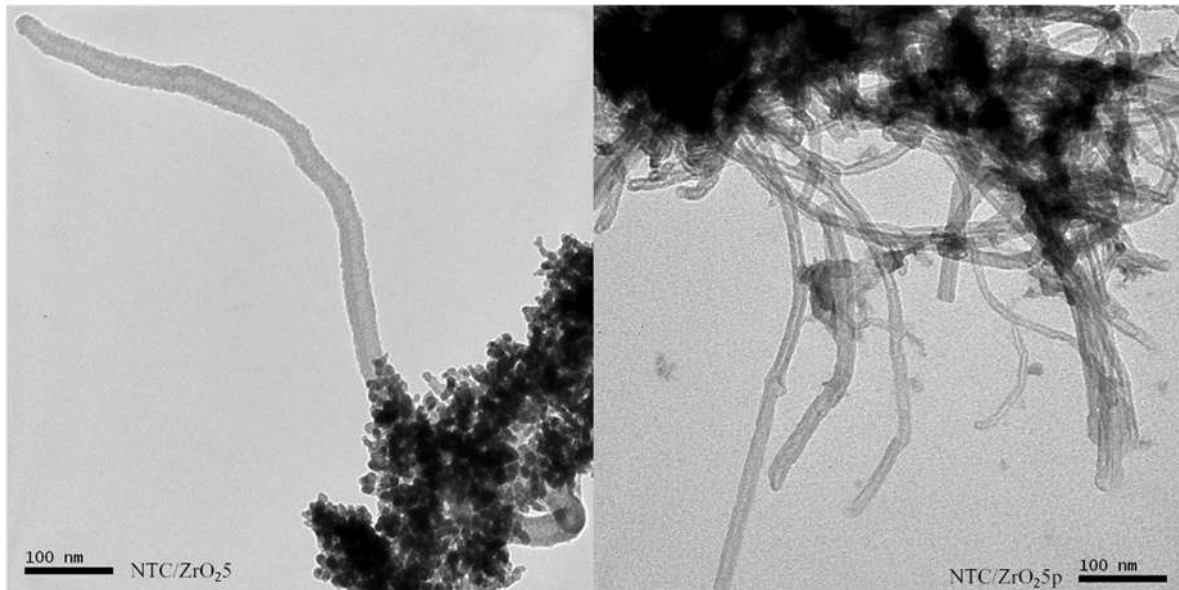


Figura 5.16: Imagens de MET das amostras com Baytubes incorporados em zircônia calcinadas a 500 °C (NTC/ZrO₂5) x Baytubes incorporados em zircônia calcinadas a 500 °C e processados a 4 GPa (NTC/ZrO₂5p).

Deste grupo de amostras de NTCPM incorporados em zircônia, a que apresentou melhor resultado quanto à sua compactação em alta pressão/temperatura, foi a amostra NTC/ZrO₂3pt, e a análise morfológica dos NTC presentes nesta amostra encontra-se na Figura 5.17. Nesta amostra é possível observar perfeitamente a presença dos NTC, mesmo após ser calcinada a 300 °C e processada a 400 °C. A sua interação com a zircônia também é evidente bem como a aparente manutenção da integridade física e morfológica dos NTCPM.

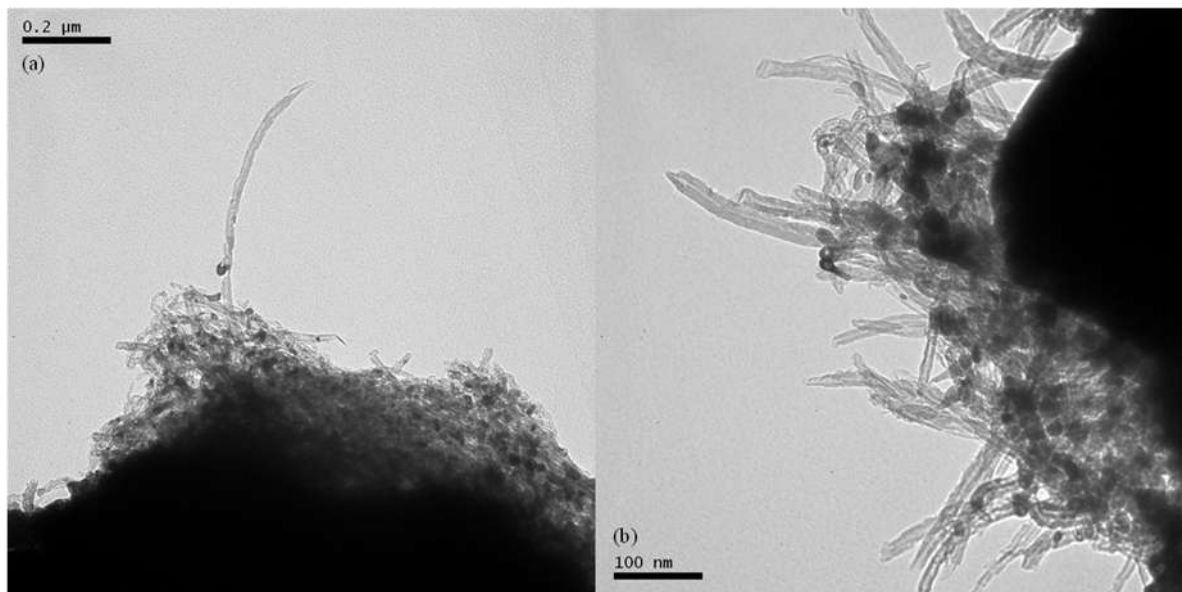


Figura 5.17: As imagens (a) e (b) apresentam as MET da amostra NTC/ZrO₂3pt em diferentes magnificações.

As Figuras 5.18, 5.19 e 5.20, apresentam as imagens de NTCPM funcionalizados mais severamente, com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ e incorporados em zircônia, comparadas antes (Grupo A) e após o processamento em 4 GPa (Grupo B). Nestas amostras, importantes observações foram realizadas quanto à obtenção das amostras macroscópicas, pois estas amostras foram as que apresentaram melhor resultado em relação ao manuseio e resistência após processamento em alta pressão. Além disso, os NTC mesmo funcionalizados, incorporados em zircônia e processados em alta pressão, mantém sua integridade física e estrutural, como se pode observar no comparativo entre os Grupos A e B. Na Figura 5.18 vemos as comparações das amostras f-NTC/ ZrO_2 0 e f-NTC/ ZrO_2 0p. Analisando as imagens, não é possível observar maiores diferenças entre as estruturas dos NTC antes e após o processamento em 4 GPa. Da mesma maneira, não se pôde observar diferenças significativas quanto à estrutura no comparativo dos NTC presentes na amostras f-NTC/ ZrO_2 3 e f-NTC/ ZrO_2 3p (Figura 5.19). Para a análise das amostras f-NTC/ ZrO_2 5 e f-NTC/ ZrO_2 5p encontrou-se maior dificuldade na visualização das estruturas visto que as mesmas foram calcinadas a 500 °C e que, de acordo com a análise de CHN, pouco teor de material carbonáceo está presente nestas amostras.

De um modo geral, observou-se nas imagens de MET das amostras que os NTCPM apresentam a morfologia muito similar após o processamento em alta pressão indicando que certamente as propriedades físico-químicas foram mantidas e que a técnica de alta pressão não foi destrutiva para os NTCPM sendo viável para preparar amostras macroscópicas com potencial para aplicações.

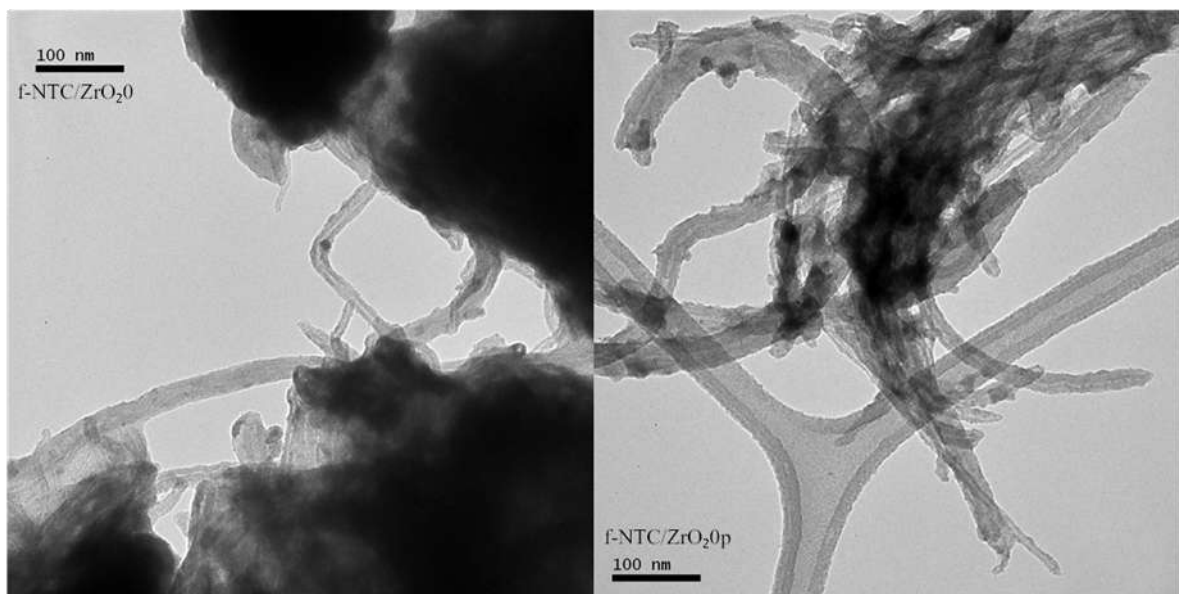


Figura 5.18: Imagens de MET das amostras Baytubes funcionalizados com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ incorporados em zircônia (f-NTC/ ZrO_2 0) x Baytubes funcionalizados com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ incorporados em zircônia processados a 4 GPa (f-NTC/ ZrO_2 0p).

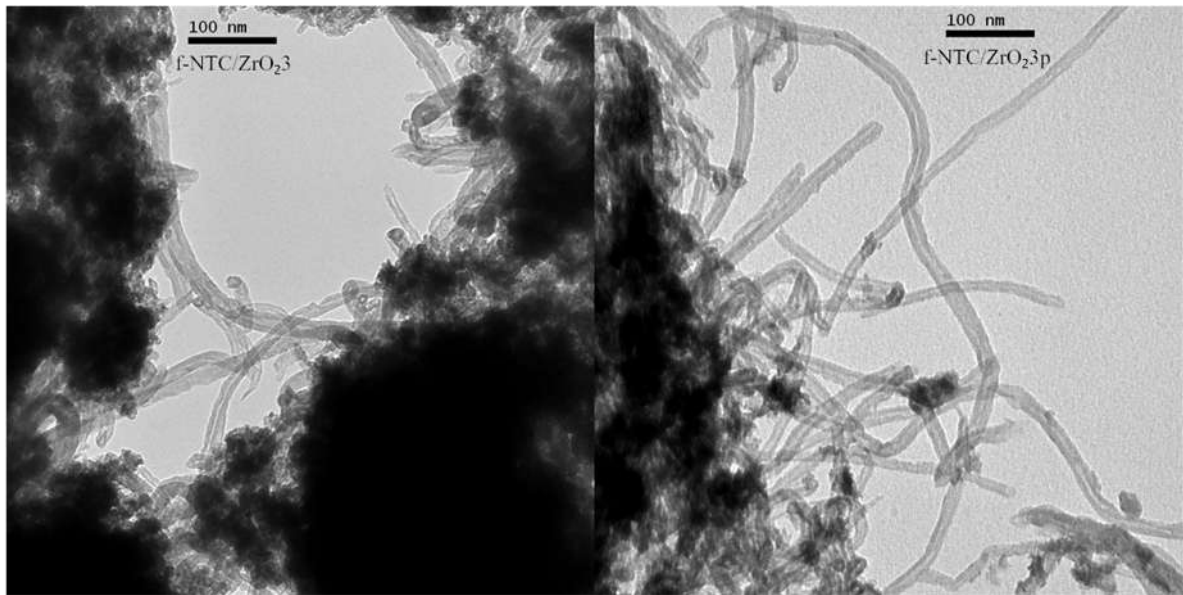


Figura 5.19: Imagens de MET das amostras Baytubes funcionalizados com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ incorporados em zircônia e calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ (f-NTC/ ZrO_23) x Baytubes funcionalizados com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ incorporados em zircônia calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ e processados a 4 GPa (f-NTC/ ZrO_23p).

Da mesma maneira, para este grupo de amostras, as que apresentaram melhor resultado quanto à sua aparência física e resistência ao manuseio, foram as amostras calcinadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ e processadas somente em alta pressão e em alta pressão/temperatura, apresentadas, presentes nas imagens das Figuras 5.20 e 5.21. É possível notar claramente a presença de grande quantidade de f-NTCPM interagindo com a zircônia. Ainda é possível observar que aparentemente os NTC mantêm as suas integridades físicas e morfológicas, sendo uma importante observação do ponto de vista de obtenção destas amostras macroscópicas para futuras aplicações.

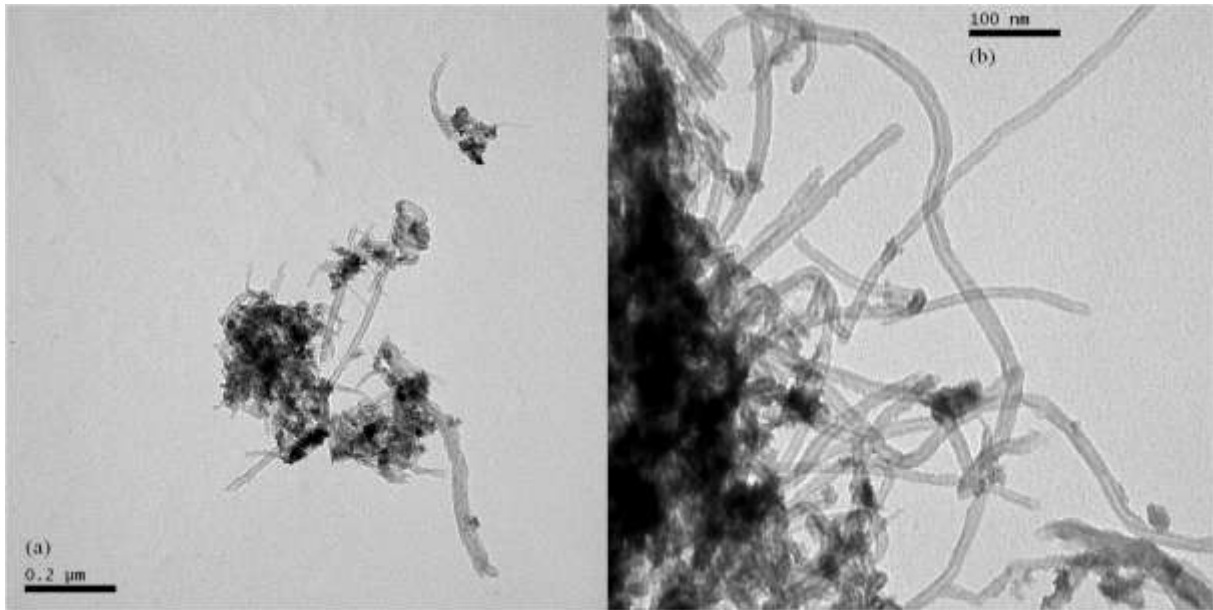


Figura 5.20: As imagens (a) e (b) apresentam a MET da amostra f-NTC/ZrO₂3p em diferentes magnificações.

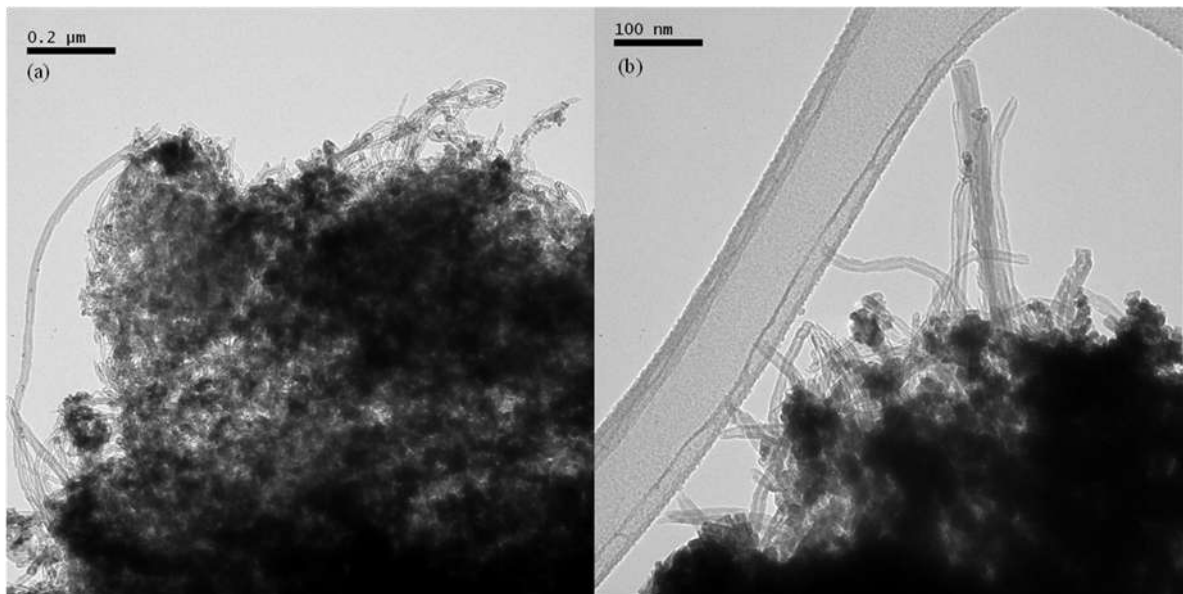


Figura 5.21: As imagens (a) e (b) apresentam a MET da amostra f-NTC/ZrO₂3pt em diferentes magnificações.

Como se pode observar em todas as imagens de MET, os NTCPM, em todos os grupos, encontram-se bem emaranhados e aparentemente interconectados, sendo este um possível mecanismo que pode ter colaborado para que o processo mecânico utilizado neste trabalho para a obtenção das amostras compactas, isto é, a alta pressão e alta pressão/temperatura pudessem resultar em amostras macroscópicas, de maneira que a

integridade morfológica dos NTCPM fosse mantida e não ocorressem mecanismos de sinterização.

5.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica de Espectroscopia Raman foi muito valiosa no intuito de caracterizar e obter informações a respeito dos NTCPM antes e após o processamento em alta pressão e pressão/temperatura principalmente no que diz respeito à tração e compressão dos NTC. Todos os grupos de amostras presentes neste trabalho foram avaliados através desta técnica e algumas modificações nos espectros podem ser visualizadas. A banda G é a banda relacionada às ligações C-C de materiais carbonáceos de hibridização $sp^{2[95]}$. A análise da banda G' nos dá informações sobre a influencia da tração e compressão nos NTCPM submetidos a alta pressão, o que desloca esta banda para maiores (compressão) ou menores (tração) números de onda^[115, 116]. Nas Figuras 5.22 e 5.23 podemos observar os espectros Raman para as amostras B, BfN, BfNS e CdN utilizadas neste trabalho: foram realizadas comparações entre os três grupos de amostras utilizados e também, entre as amostras dentro de cada grupo (A, B e C). Nestas amostras, em todos os grupos, observou-se claramente o posicionamento dos picos característicos dos NTCPM em $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ para a banda D, que está associada com defeitos presentes nos NTC; em $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ para a banda G, relacionada à vibração dos átomos C-C hibridizados sp^2 na rede hexagonal e em $\sim 2680\text{ cm}^{-1}$ banda G'. De acordo com Kawasaki e colaboradores^[70] em estudos conduzidos com NTC de paredes duplas, quase não há o deslocamento das bandas características do tubo, muito provavelmente porque o tubo mais interno está protegido de pressões externas pelo efeito de blindagem mecânica do tubo mais externo. Seguindo esta ideia, vemos que as bandas dos NTCPM também não sofrem deslocamentos significativos, pois apresentariam um efeito de blindagem mecânica muito maior que os NTC de paredes duplas, visto que são compostos por muitos tubos concêntricos. Foi realizado um comparativo entre as razões das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), a qual fornece o grau de defeito das amostras, e os resultados encontram-se na Tabela A1 do Anexo. Não foi observado nenhum comportamento sistemático nesta relação. As amostras B, BfN e BfNS apresentam razões parecidas e as amostras CdN apresentaram uma menor razão.

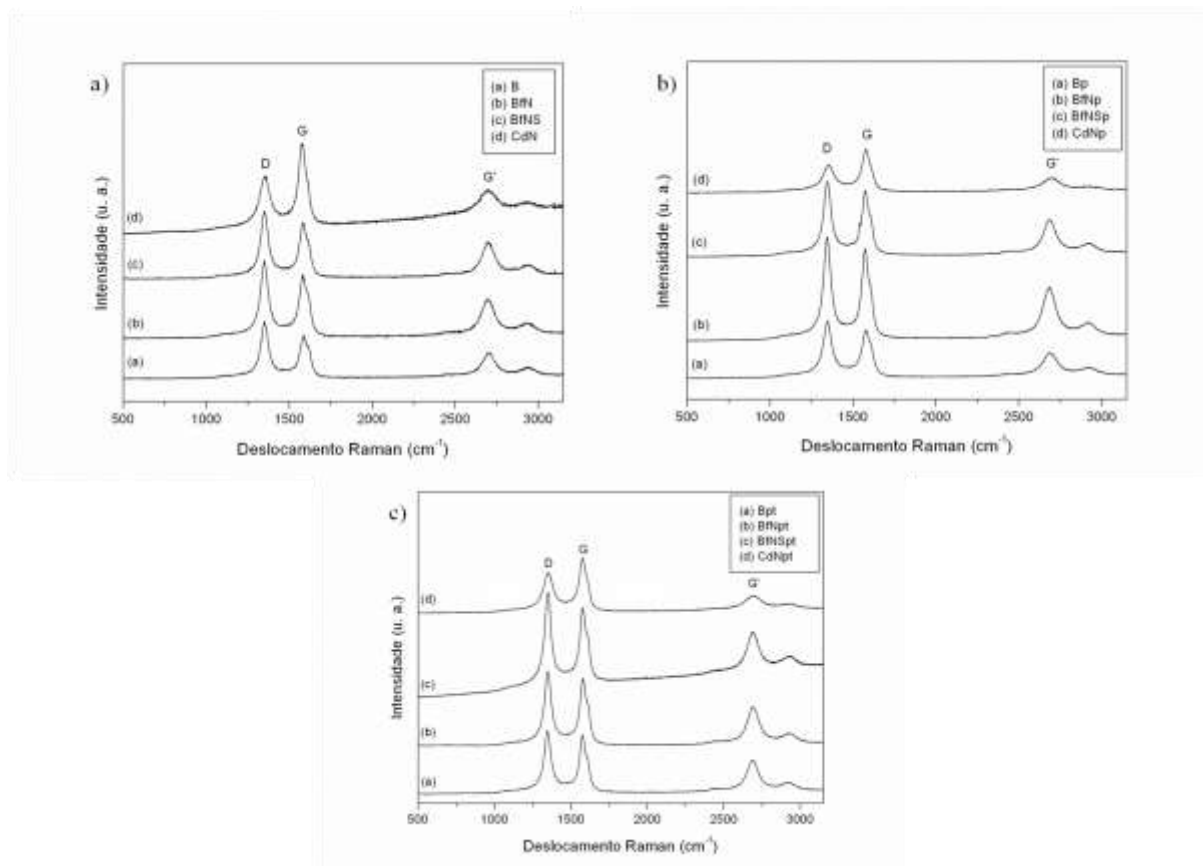


Figura 5.22: Comparação dos espectros Raman das amostras B, BfN, BfNS e CdN entre os três grupos de amostras: a) pristine, b) alta pressão e c) alta pressão/temperatura.

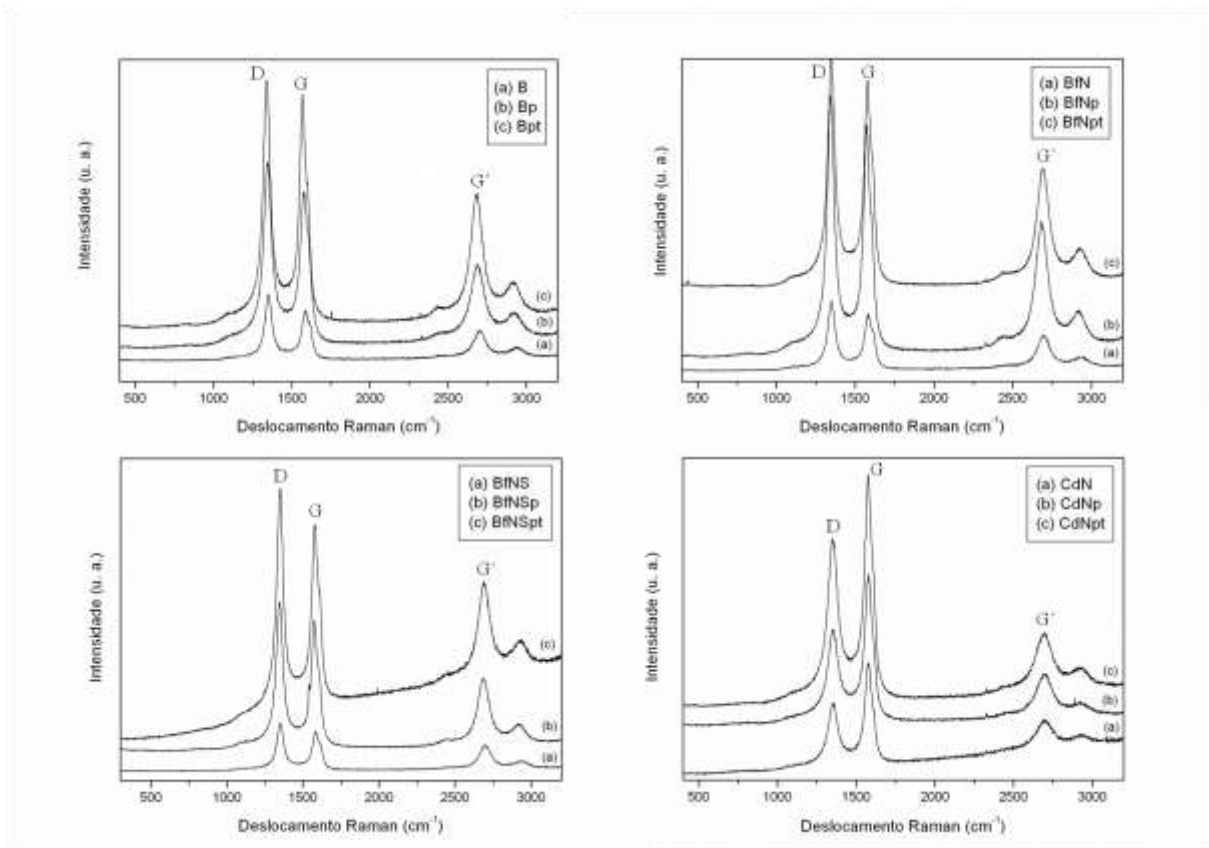


Figura 5.23: Comparação entre os espectros Raman das amostras B, BfN, BfNS e CdN.

Nos gráficos não é possível visualizar muito claramente se houve deslocamento da banda G' para cada uma das amostras, porém, a Tabela 4 e a Figura 5.24 auxiliam nestas informações. A análise da banda G' para cada uma das amostras, após o processamento somente em alta pressão e alta pressão/alta temperatura se comparada com a pristine, mostrou que ocorre um deslocamento nesta banda para menores números de onda, mostrando que estes NTC sofrem tração^[115, 116] se comparados com a amostra que não foi processada (pristine). Efeitos similares foram observados em nosso trabalho anterior, onde NTCPM apresentaram sensibilidade à pressão aplicada e também ao meio transmissor de pressão^[67] neste caso o grafite, o qual é conhecido por apresentar tensão de cisalhamento de em alta pressão^[77].

Tabela 4: Valores da banda G' para as amostras B, BfN, BfNS e CdN.

<i>AMOSTRA</i>	<i>BANDA G' (cm⁻¹)</i>
B	2701
Bp	2688
Bpt	2688
BfN	2696
BfNp	2684
BfNpt	2692
BfNS	2699
BfNSp	2686
BfNSpt	2690
CdN	2698
CdNp	2698
CdNpt	2695

Se compararmos separadamente cada uma das amostras verificamos que para a amostra não funcionalizada Baytubes foi observado um efeito de deslocamento para menores números de onda que indica um efeito de tração sofrido pela amostra. Para as amostras funcionalizadas, BfN e BfNS, processadas em 4 GPa, ocorre primeiramente um deslocamento para menores números de onda, que indica um efeito de tração sofrido pela amostra com a aplicação da pressão. Com o processamento em pressão/temperatura ocorre aumento no número de onda se comparada com a amostra que foi processada somente a 4 GPa. Isso mostra que a temperatura pode ter causado um efeito de relaxação nos NTC. Esses resultados estão de acordo com os resultados de compactação que mostraram amostras mais íntegras após a compactação com temperatura do que apenas com pressão. Na amostra CdN quando processada somente com pressão não houve variação da posição da banda e o processamento em temperatura pode ter causado um leve efeito de tracionamento nos NTC. De um modo geral, não se observaram alterações significativas na estrutura e morfologia do NTCPM para todas as amostras ao nível estudado.

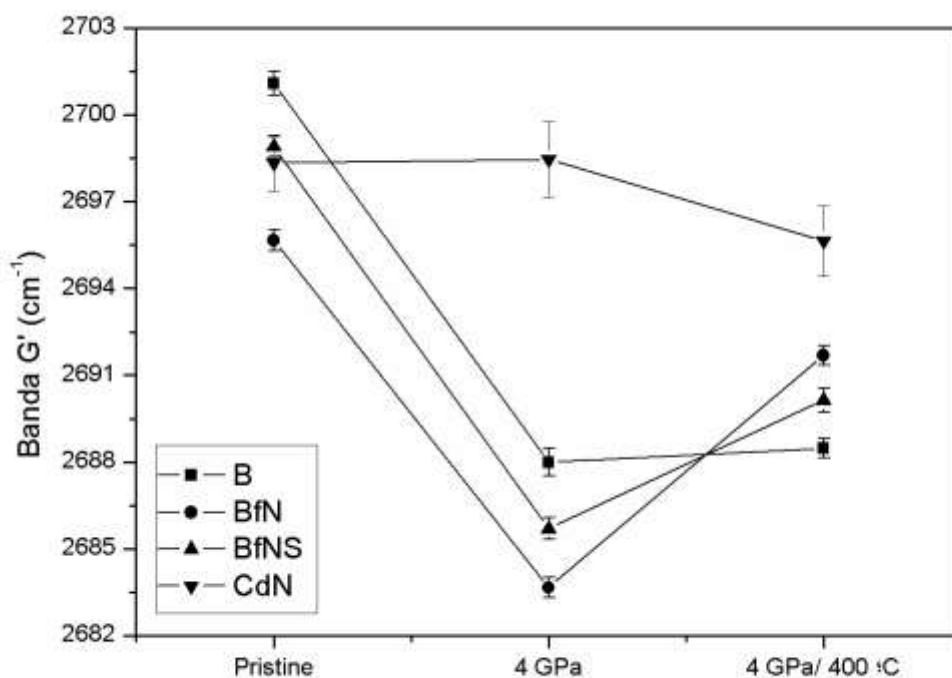


Figura 5.24: Comparação da posição da banda G' para as amostras B, BfN, BfNS e CdN antes e após processamento, com e sem temperatura.

A Figura 5.25 apresenta os espectros Raman para as amostras NTC/ZrO₂ e f-NTC/ZrO₂ presentes nos Grupos A (pristine) e B (processadas somente em alta pressão), exceto para as amostras calcinadas em 500 °C, para as quais todos os espectros Raman se encontram no Anexo, na Figura A1. Nos espectros da Figura 5.25 é possível observar que todas as amostras apresentam evidentes os picos característicos para os NTCPM, mesmo após processamento em alta pressão, indicando a presença de NTC, a qual também pôde ser confirmada através das imagens de MET. Ainda, é possível observar que a amostra NTC/ZrO₂3 apresenta luminescência destacada se comparada com todas as outras amostras provavelmente devido ao fato de que a matriz de zircônia interfere na obtenção do espectro. A Figura 5.26 apresenta as mesmas amostras presentes na Figura 5.25, porém comparadas entre si, antes e após os processamentos em alta pressão para uma melhor comparação do comportamento das bandas características dos NTCPM. É possível observar que as amostras NTC/ZrO₂3 e a f-NTC/ZrO₂0pt apresentam destacada luminescência causada pela presença da zircônia.

Para as amostras NTC/ZrO₂ e f-NTC/ZrO₂ do Grupo C (processada em alta

pressão/temperatura), são apresentados e analisados somente os espectros das amostras f-NTC/ ZrO_2 e f-NTC/ ZrO_3 (Figura 5.27), pois todas as amostras NTC/ ZrO_2 pertencentes à este grupo, apresentaram elevada luminescência e, mesmo nas amostras não calcinadas e nas calcinadas somente a 300 °C não foi possível observar os picos característicos dos NTCPM (Anexo - Figura A2). Em todos os espectros Raman para as amostras NTC/ ZrO_2 e f-NTC/ ZrO_2 das Figuras 5.25, 5.26 e 5.27 é possível observar os picos característicos de NTCPM em $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ para a banda D, que está associada com defeitos presentes nos NTC; em $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ para a banda G, relacionada à vibração dos átomos C-C hibridizados sp^2 na rede hexagonal e em $\sim 2680\text{ cm}^{-1}$ para a banda G'. A presença dos picos característicos mesmo após os processamentos em alta pressão ou alta pressão/temperatura para estas amostras é um bom indício de que as principais características dos NTC foram mantidas sendo possível ainda a sua identificação através deste tipo de análise.

Para as amostras NTC/ ZrO_2 e f-NTC/ ZrO_2 de todos os grupos, não foi possível observar qualquer relação do comportamento dos NTCPM quanto à tração e a compressão através da análise das bandas G' pois, como os NTCPM estão incorporados na matriz de zircônia, a mesma pode causar interferência nesta análise, sendo esta válida somente quando se tem apenas NTC presentes na amostra.

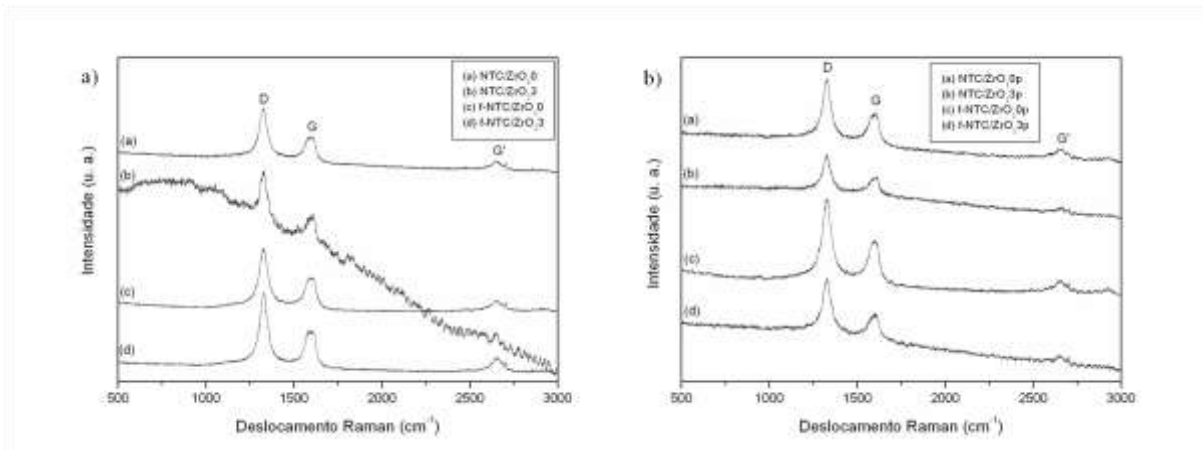


Figura 5.25: Comparação dos espectros Raman das amostras NTC/ ZrO_2 e f-NTC/ ZrO_2 (a) pristine (Grupo A) e (b) processados em 4 GPa (Grupo B).

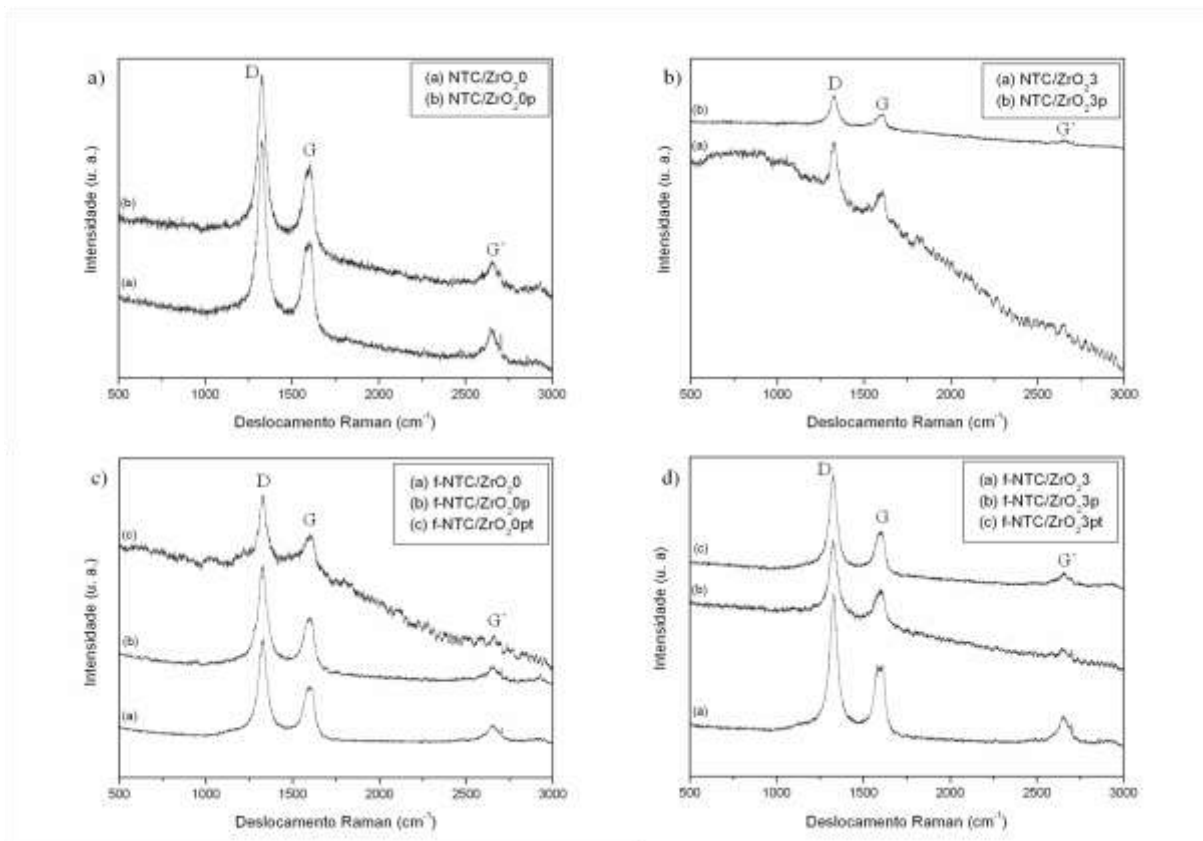


Figura 5.26: Comparação entre os espectros Raman das amostras NTC/ZrO₂ e f-NTC/ZrO₂ nos Grupos A, B e C.

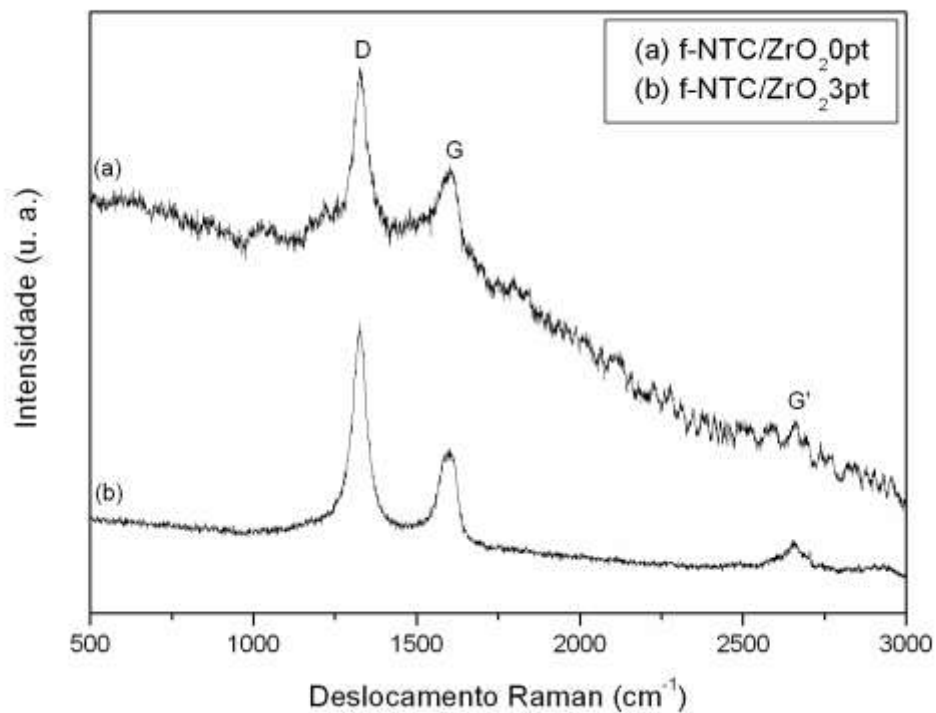


Figura 5.27: Espectro Raman da amostra f-NTC/ZrO₂ pertencente ao Grupo C.

5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Nesta técnica foram avaliadas as amostras presentes nos Grupos A (pristine), B (processadas em 4 GPa) e C (processadas em 4 GPa e 400° C). Para as amostras B, BfN, BfNS e CdN destes grupos, as quais apresentam somente NTCPM em sua composição, os resultados encontrados sugerem que os NTCPM quando submetidos à alta pressão, não sofrem deslocamento significativo nos picos característicos de difração, os quais se encontram em $2\theta = 26^\circ$ (referente ao plano 002) e $2\theta = 42^\circ$, como mostra a Figura 5.28. Foi encontrado apenas, nestas amostras do Grupo B, um pico que é característico do contêiner de nitreto de boro (hBN), o qual vai inserido no contêiner de grafite, em $2\theta = 27^\circ$ (Figura 5.29). No anexo encontram-se nas Figuras A3 e A4, os difratogramas de cada uma das amostras dos Grupos A e B, respectivamente. Para estes 4 tipos de amostras presentes no Grupo C, aquela que apresentou melhor resistência ao manuseio, sendo mais resistente ao manuseio e mais difícil de ser quebrada foi a amostra funcionalizada mais severamente (BfNS), a Figura 5.29 apresenta os difratogramas desta amostra comparadas entre os três grupos. Pode-se concluir que a princípio o processamento em alta pressão e alta pressão/temperatura não altera a estrutura dos NTCPM, pois não há significativa mudança no posicionamento dos picos característicos. Há um aumento na intensidade do pico em $2\theta = 26^\circ$, sugerindo que uma maior compactação foi alcançada para esta amostra, o que aumenta as estatísticas da análise de DRX. O aumento das intensidades dos picos característicos da NTC pode indicar maior compactação da amostra (BfNSpt).

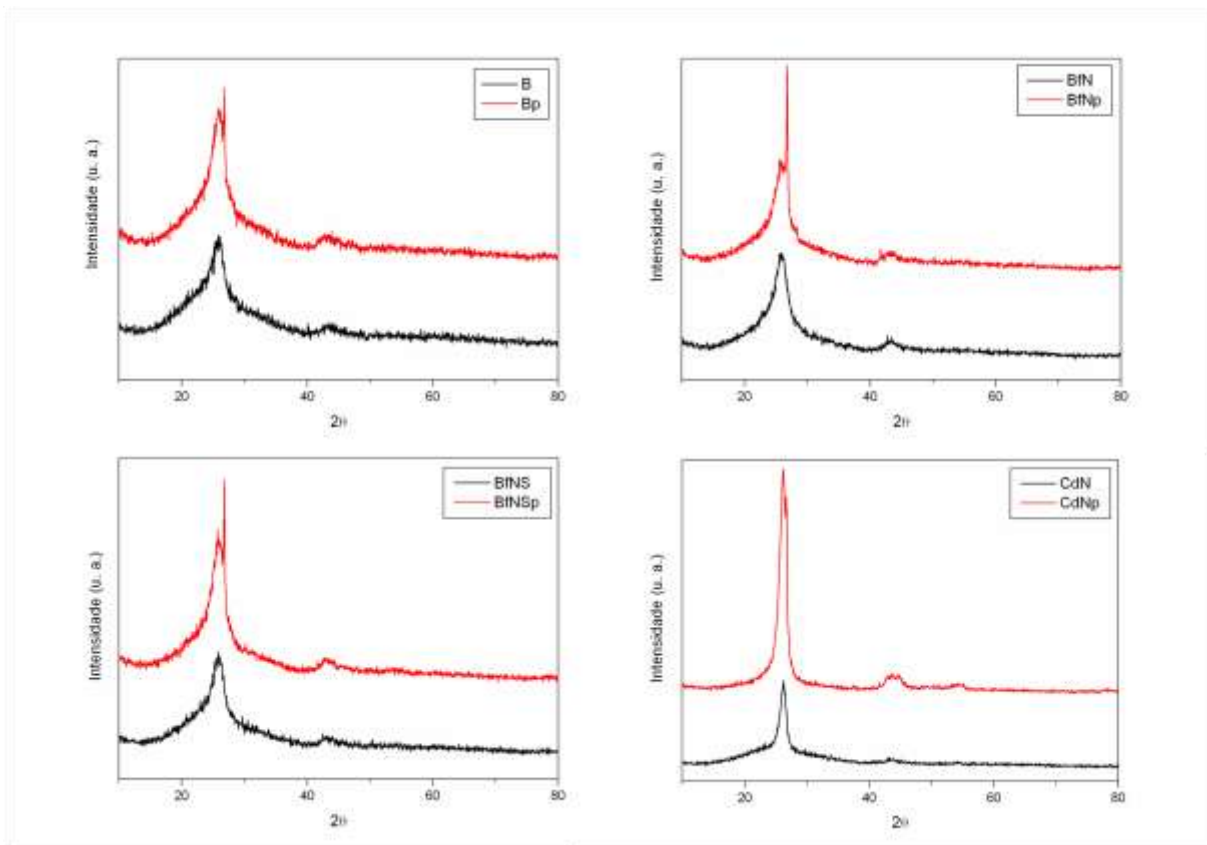


Figura 5.28: Difratogramas para comparação entre as amostras B, BfN, BfNS e CdN dos Grupos A e B.

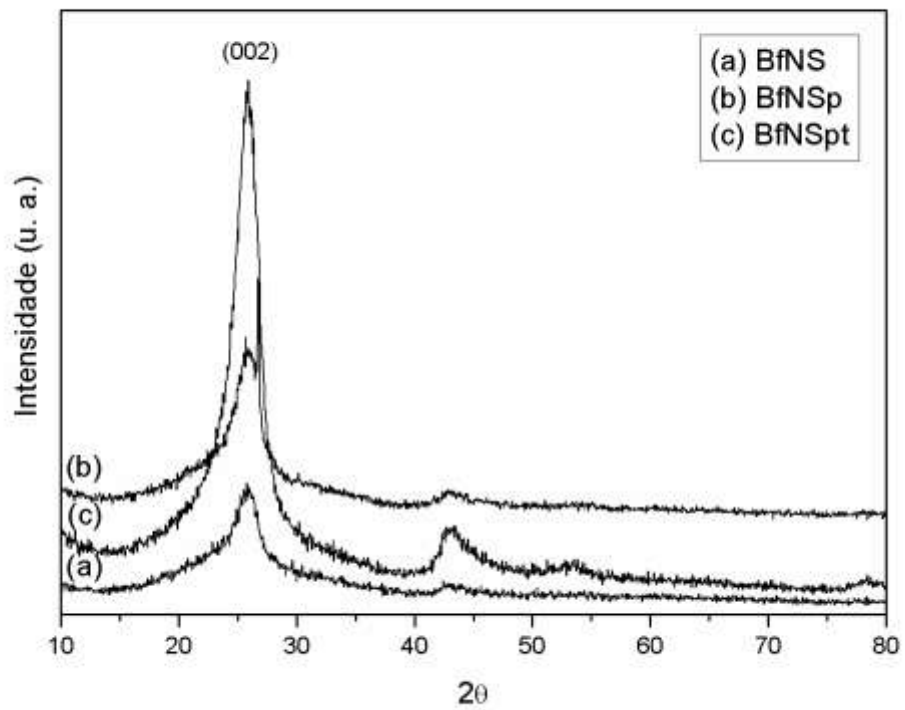


Figura 5.29: Difratogramas da amostra BfNSpt nos Grupos A, B e C.

A técnica de DRX foi de grande valor na análise das amostras de NTCPM incorporadas em zircônia (NTC/ZrO₂ e f-NTC/ZrO₂) pois permitiu a identificação das fases formadas pela zircônia nas amostras tratadas em diferentes temperaturas. Na Figura 5.30 é possível observar os padrões difratométricos para os pós NTC/ZrO₂ e f-NTC/ZrO₂ presentes no Grupo A (pristine). Nas amostras NTC/ZrO_{2,0} e f-NTC/ZrO_{2,0} (não calcinadas) observa-se claramente o principal pico característico dos NTCPM em $2\theta = 26^\circ$. Não foram visualizados outros picos a não ser o halo da zircônia amorfa presente. Porém, a cristalização da zircônia passa a ocorrer quando estas amostras são submetidas a tratamento térmico de 500°C. A zircônia presente nas amostras NTC/ZrO_{2,5} e f-NTC/ZrO_{2,5} (calcinadas em 500 °C presentes e no Grupo A), sofrem transformação de fase, formando a fase tetragonal na amostra NTC/ZrO_{2,5} (JPCDS 010-88-1007) e monoclinica e tetragonal na amostra f-NTC/ZrO_{2,5} (JPCDS 010-88-2390; JPCDS 010-88-1007). Os picos referentes aos NTC não são mais visíveis nestas amostras.

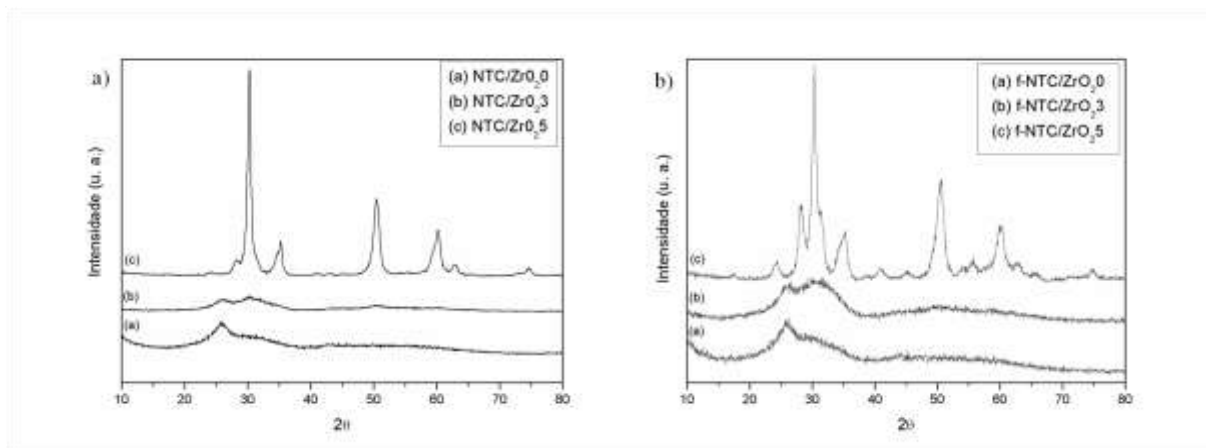


Figura 5.30: Difratoogramas de raios X das amostras (a) NTC/ZrO₂ e (b) f-NTC/ZrO₂ presentes no Grupo A em diferentes de tratamentos térmicos.

A Figura 5.31 (a) mostra os difratogramas para a amostra NTC/ZrO_{2,0} presente nos Grupos A (pristine), B (processados em 4 GPa) e C (processados em 4 GPa/400° C). Nesta amostra, como o pó de partida não foi calcinado, observa-se que quando foi processado com alta pressão/temperatura (curva c) ocorre a mudança de fase da zircônia, apresentando a fase ortorrômbica (JCPDS 010-716426) (picos assinalados com “O”). Este resultado é diferente do obtido por Almeida^[14] onde foram encontradas as fases monoclinica e tetragonal, a partir da compactação em alta pressão e/ou alta pressão/temperatura de pós calcinados, onde as fases monoclinica e tetragonal já haviam sido formadas. A formação da fase ortorrômbica pode ser devida à compactação em alta pressão/temperatura de pós que não sofreram o processo de

calcinação^[117]. Para o pó de partida (curva a) e para as amostras processadas somente em alta pressão (curva b), não há a transformação de fase da zircônia e o comportamento observado do difratograma é característico para os NTCPM (picos assinalados com “*” em $2\theta = 26^\circ$). O mesmo ocorre para as amostras f-NTC/ZrO₂0 presente nos Grupos A, B e C (Figura 5.31 (b)).

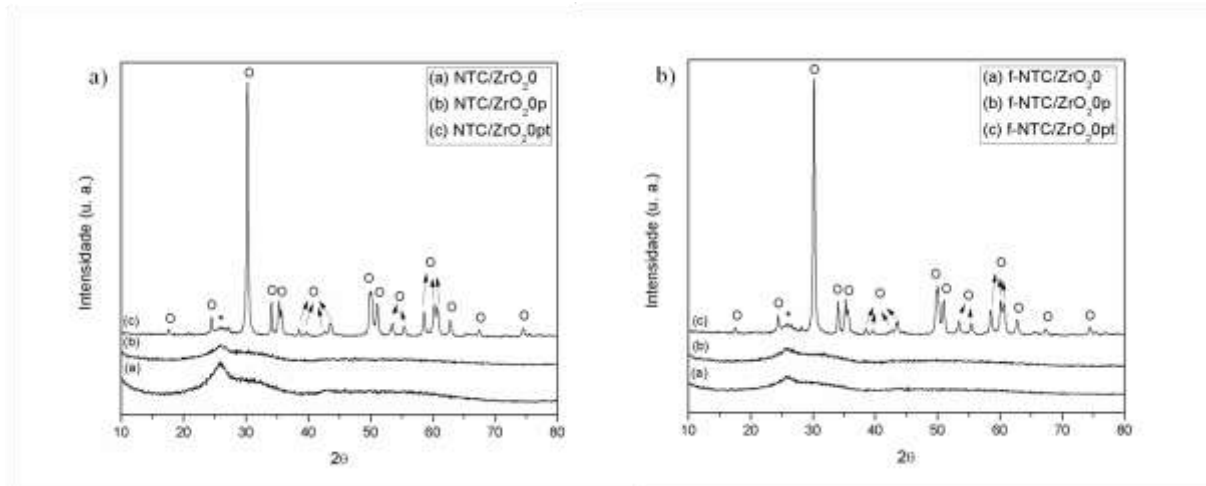


Figura 5.31: Difratogramas de raios X das amostras (a) NTC/ZrO₂0 e (b) f-NTC/ZrO₂0 presentes nos Grupos A, B e C.

Comportamento diferenciado é observado para as amostras calcinadas a 300 °C NTC/ZrO₂3 e f-NTC/ZrO₂3 (Figura 5.32 (a) e Figura 5.32 (b), respectivamente), onde após sofrerem calcinação e processamento em alta pressão/temperatura (curva c), a zircônia passa a apresentar a combinação das fases monoclinica e tetragonal (JCPDS 010-88-2390; JCPDS 010-70-1771) (picos assinalados com “M” e “T”). A combinação das fases monoclinica e tetragonal parece ter contribuído para a obtenção das melhores amostras, como observado no resultado de compactação das mesmas anteriormente. Para os pós de partida (curva a) e amostras processadas somente com alta pressão (curva b), não há a transformação de fase da zircônia e o comportamento observado do difratograma é característico para os NTCPM (picos assinalados com “*” em $2\theta = 26^\circ$).

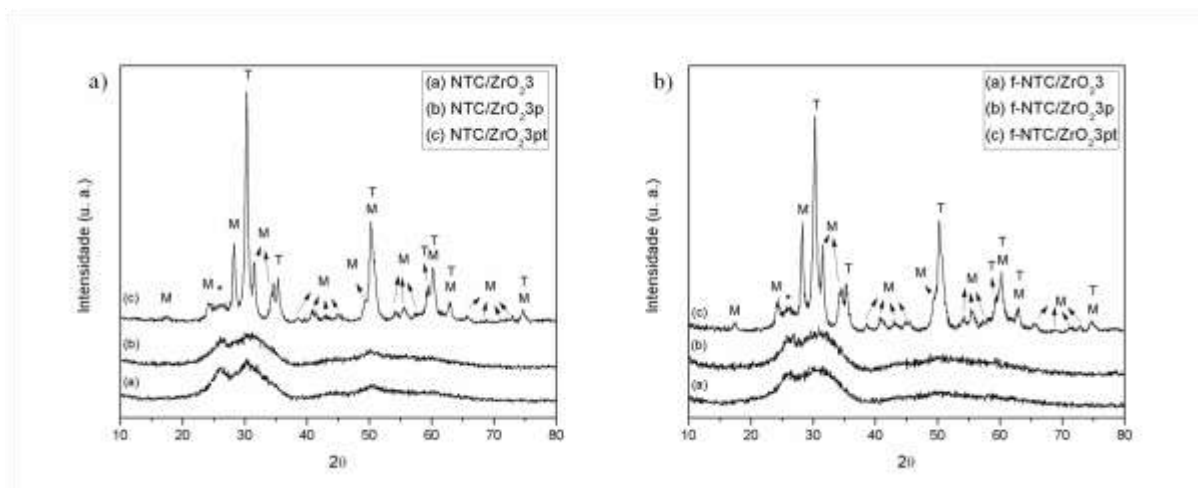


Figura 5.32: Difratoogramas de raios X das amostras (a) NTC/ZrO_{2,3} e (b) f-NTC/ZrO_{2,3} presentes nos Grupos A, B e C.

De um modo geral, para todas as amostras, contendo NTCPM e zircônia, caracterizadas através da técnica de DRX (Figuras 5.31 e 5.32), os picos característicos de NTCPM encontram-se presentes, sendo um bom indicativo de que, mesmo as amostras calcinadas a 300 °C e processadas em alta pressão/temperatura, conseguem manter a principal característica estrutural dos NTCPM que é o pico em $2\theta = 26^\circ$ o qual está relacionado com a banda gráfica 002.

5.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N₂

A Figura 5.35 (a) mostra as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para as quatro primeiras amostras do Grupo A (pristine). Podemos observar que as amostras B, BfN e BfNS possuem uma curva de adsorção/dessorção muito semelhantes. Enquanto que a amostra CdN possui uma curva mais peculiar, ou seja, o volume adsorvido é menor. Essas isotermas apresentam os maiores valores de adsorção em pressões P/P_0 acima de 0,8 sugerindo a existência de mesoporos de diâmetro maior. A Figura 5.35 (b) mostra as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para as amostras do Grupo B (processadas em 4 GPa). Podemos notar que as amostras Bp, BfNp e BfNSp possuem uma curva de adsorção/dessorção muito semelhantes entre si e também com as suas respectivas do Grupo A. Já a amostra CdNp continua com sua curva mais característica, com uma menor adsorção, compatível com seu baixo valor de área superficial.

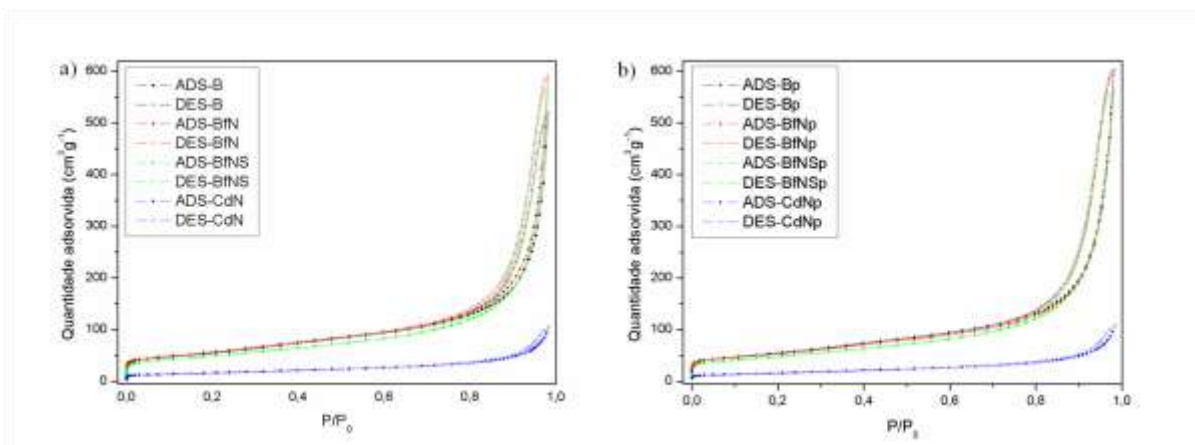


Figura 5.35: Isotermas de adsorção (ADS) e dessorção (DES) de N₂ para as amostras B, BfN, BfNS e CdN do (a) Grupo A e (b) Grupo B.

Os valores de área superficial específica e do volume de poros de todas as amostras dos Grupos A (pristine), B (processadas em 4 GPa) e C (processadas em 4 GPa e 400° C) são apresentados na Tabela 5.

De um modo geral todas as três primeiras amostras do Grupo A apresentam valores de área específica típicos de NTCPM encontrados na literatura^[83]. Observa-se que as amostras B e BfN, quando comparadas no Grupo A, não apresentam significativas alterações nos valores de área superficial, considerando o desvio. Há uma diminuição da área superficial da amostra BfNS se comparada com as amostras B e BfN. A funcionalização com HNO₃/H₂SO₄ da amostra causou uma pequena diminuição da área superficial devido à aglomeração da amostra logo após o processo de funcionalização, que inclusive foi observado visualmente. A amostra CdN, deste mesmo Grupo, tem uma área superficial muito pequena, pois de um modo geral apresenta suas extremidades fechadas como se pôde verificar através das imagens de MET. Comparando as quatro primeiras amostras do Grupo A e do Grupo B podemos observar que o processamento em alta pressão não causou variações significativas nos valores de área superficial, apenas a amostra BfN sofreu uma pequena redução de área, se comparada nos Grupos A e B. Pode-se explicar que no processamento em alta pressão que realizamos, 4.0 GPa, estamos ainda na região elástica dos NTC não ocorrendo então processos de deformação plástica, que seria um dos mecanismos de compactação de sistemas nanoestruturados. Para o Grupo C foi analisada aquela amostra que apresentou melhor resultado quanto à obtenção do compacto, a amostra BfNSpt. Esta amostra, de acordo com a Tabela 5, apresentou um aumento em sua área superficial, quando comparada à mesma amostra nos Grupos A e B. Este fato deve-se provavelmente ao fato de a temperatura aplicada neste processamento ter

causado um efeito de relaxação nos NTCPM, o que foi observado por resultados de Raman, ou ainda a quebra ou a parcial decomposição dos mesmos, fazendo com que aumentasse a área de adsorção de N_2 . A temperatura ter causado reações químicas entre os grupos orgânicos adicionados por funcionalização o que pode ter desfeito o emaranhamento e, conseqüentemente, formado espaços abertos.

As amostras NTC/ ZrO_2 e f-NTC/ ZrO_2 , tanto para o grupo A quanto para o Grupo B apresentam área superficial mais baixa do que as amostras B, BfN e BfNS do grupo A e esse fato pode ser explicado pela presença do hidróxido de zircônio formado pelo processo sol-gel e que estaria envolvendo os NTC. Essas amostras não apresentaram significativas diferenças nas suas áreas superficiais quando sofreram compactação em alta pressão, exceto quando analisadas no Grupo C, onde se verificou uma diminuição significativa em sua área superficial, pois como há a atuação de temperatura no processamento em alta pressão ocorre então a desidroxilação da amostra e eliminação de matéria orgânica, gerando espaços vazios que acabam sendo eliminados pela alta pressão. Nessa amostra os NTCPM se mantêm, como verificamos pela análise de CHN, porém há a mudança de fase da zircônia, onde ela se torna cristalina, formando a fase ortorrômbica, diminuindo os também espaçamentos para a adsorção de N_2 . Para as amostras NTC/ ZrO_2 e f-NTC/ ZrO_2 na comparação entre os Grupos A, B e C não há significativas mudanças nos valores de área, pois as amostras já haviam sido calcinadas, eliminando os orgânicos e parte dos grupos hidroxila e já indicando a formação da fase tetragonal da zircônia. Para as amostras NTC/ ZrO_2 e f-NTC/ ZrO_2 , como estas amostras sofreram processo de queima em $500\text{ }^\circ\text{C}$ exibiram baixa área superficial pelo fato de os NTCPM apresentarem decomposição a partir desta temperatura e também porque a zircônia apresenta uma transformação de fase, tornando-se cristalina e assim contribuindo na diminuição da área superficial, tanto para estas amostras do Grupo A quanto do Grupo B. Estas amostras não foram analisadas para o Grupo C, por apresentarem baixo teor de NTCPM, confirmado por CHN, e se tornarão então fora do objetivo deste trabalho.

Tabela 5: Área superficial (m^2/g) das amostras dos Grupos A, B e C.

<i>Amostra</i>	<i>Área superficial (m^2/g)</i>			<i>Volume de poros (cm^3/g)</i>		
	<i>Grupo A</i>	<i>Grupo B</i>	<i>Grupo C</i>	<i>Grupo A</i>	<i>Grupo B</i>	<i>Grupo C</i>
B	196 ± 5	197 ± 6	-	0,81	0,93	-
BfN	203 ± 5	189 ± 6	-	0,92	0,94	-
BfNS	175 ± 4	170 ± 4	204 ± 0,4	0,88	0,87	0,82
CdN	58 ± 1	58 ± 1	-	0,16	0,16	-
NTC/ZrO₂0	149 ± 4	106 ± 2	43 ± 0,4	0,31	0,16	0,22
NTC/ZrO₂3	132 ± 2	130 ± 1	110 ± 0,8	0,37	0,22	0,12
NTC/ZrO₂5	28 ± 0,2	24 ± 0,2	-	0,13	0,03	-
f-NTC/ZrO₂0	133 ± 4	109 ± 3	40 ± 0,4	0,19	0,08	0,20
f-NTC/ZrO₂3	162 ± 3	138 ± 4	116 ± 0,6	0,31	0,22	0,17
f-NTC/ZrO₂5	50 ± 0,3	43 ± 0,4	-	0,22	0,04	-

Na análise de diâmetro de poros do Grupo A e B (Figura 5.36), para as amostras contendo somente NTCPM, obtidos através da técnica de BJH, podemos observar que todas as amostras, exceto a amostra CdN, apresentam uma distribuição bimodal, ou seja, uma região de microporos formada pela região entre os tubos concêntricos e outra de mesoporos formada pelo emaranhamento dos NTCPM^[118], representadas na Figura A5 do Anexo. Para o Grupo A, uma das regiões é de mesoporos com diâmetro abaixo de 5 nm e microporos presente em todas as amostras e a outra é a região mesoporosa entre 20 e 30 nm, como podemos observar na Figura 5.36 (a). A área abaixo de cada curva fornece valores a cerca do volume de poros para cada uma das amostras. Para estas amostras do Grupo A, temos valores de volume de poro que variam entre 0,81 e 0,94 cm^3/g (Tabela 5), ou seja, os volumes de poro são compatíveis com as áreas de cada uma das curvas. Já a amostra CdN possui baixo valor de volume de poros, 0,16 cm^3/g , o que justifica a sua pequena área abaixo de sua curva. Para as amostras do Grupo B todas apresentam uma das regiões abaixo de 5 nm, a qual é uma região de mesoporos menores e início de região de microporos e, outra entre 20 e 30 nm, conhecidas como regiões de mesoporos. A amostra CdNp não possui uma distribuição de poros na região de mesoporos. Os valores obtidos para o Grupo B são muito parecidos com os valores encontrados para as amostras do Grupo A. Para as amostras deste grupo temos valores de volumes de poro que variam entre 0,87 e 0,94 cm^3/g , sendo volumes de poro compatíveis com as áreas de cada uma das curvas. Já a amostra CdNp continua com baixo valor de volume de poros, 0,16 cm^3/g , justificando a sua pequena área abaixo de sua curva. Ainda de acordo com a Tabela 5, para as amostras contendo NTCPM e zircônia há uma diminuição expressiva

do volume de poros se compararmos com as amostras contendo somente NTCPM, porém compatíveis com suas curvas de distribuição de volume de poros (Figuras 5.41 e 5.42). Isto mostra que o hidróxido de zircônio recobriu os NTCPM, fechando porosidades entre eles e que, o processamento em alta pressão causou uma diminuição do espaçamento entre os NTCPM (região de mesoporos), e ainda, com o processamento em alta pressão/temperatura, ocorre uma nova diminuição no volume de poros devido à cristalização da zircônia.

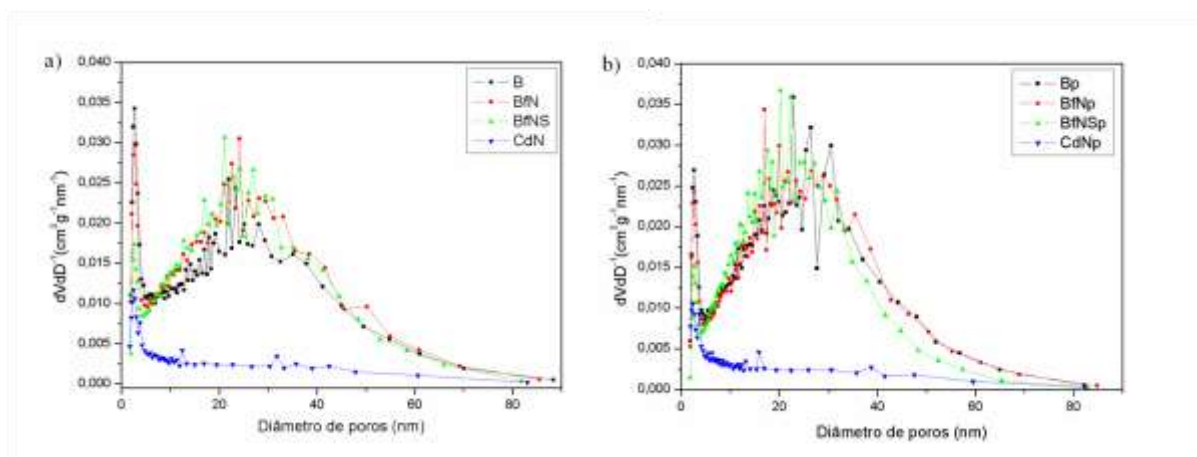


Figura 5.36: Distribuição de diâmetro de poro para as amostras B, BfN, BfNS e CdN do (a) Grupo A e (b) Grupo B.

Como para as amostras contendo somente NTCPM, a que apresentou melhor resultado macroscópico quanto ao manuseio e menor fragilidade, foi a amostra BfNSpt e os resultados para comparação da análise de área superficial e distribuição de poros encontram-se nas Figuras 5.37 e 5.38 respectivamente e na Tabela 5. Esta amostra apresenta isotermas semelhantes para os 3 grupos, apresentando altos valores de adsorção em pressão elevada. A distribuição de diâmetro de poros continua apresentando a configuração bimodal característica para os NTCPM.

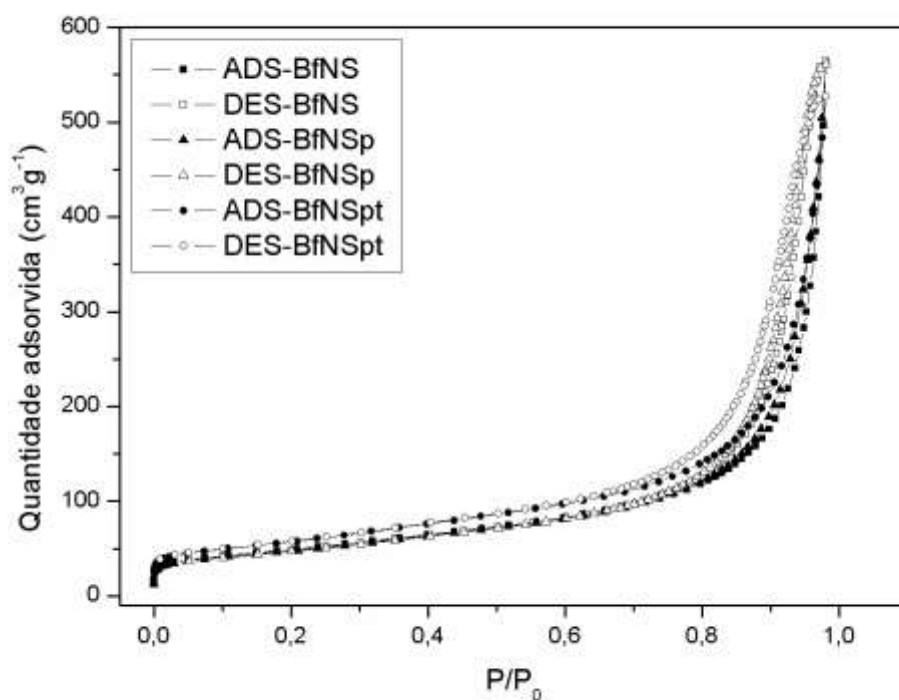


Figura 5.37: Isotermas de adsorção (ADS) e dessorção (DES) da amostra BfNS presente nos Grupos A, B e C.

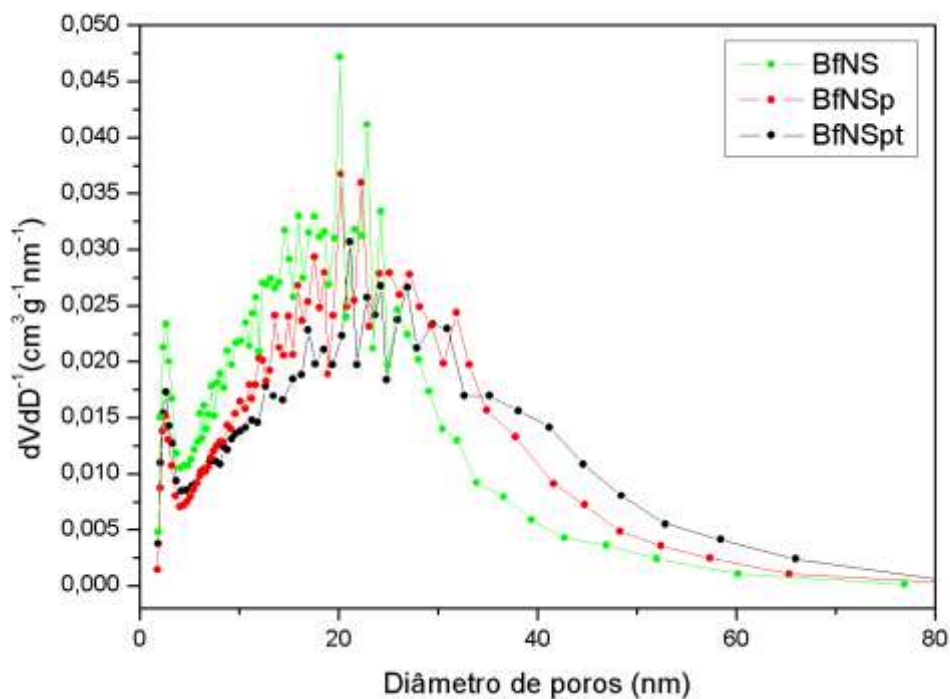


Figura 5.38: Distribuição de diâmetro de poros da amostra BfNS presente nos Grupos A, B e C.

A Figura 5.39 apresenta as isotermas de adsorção de N_2 para as amostras de NTC/CPM incorporados em zircônia presentes no Grupo A. É possível observar que as amostras não calcinadas e calcinadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ apresentam isotermas muito semelhantes e compatíveis com os valores de área superficial. Um detalhe importante a ser observado é que as isotermas das amostras calcinadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ apresentam uma área de adsorção ligeiramente maior que as amostras não calcinadas, pois estas amostras ao sofrerem o processo de queima, liberam os orgânicos presentes na formação do xerogel e também ocorre a desidroxilação do hidróxido de zircônio para a formação da zircônia, liberando espaços para a adsorção de N_2 . Para as amostras calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, quando comparadas com as amostras não calcinadas e calcinadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$, apresentam valores menores de N_2 adsorvido, também de acordo com os seus valores de área superficial, pois como a zircônia cristaliza e os espaçamentos para adsorção de N_2 apresentaram-se diminuídos. Estas amostras do Grupo A, quando comparadas com as suas respectivas, processadas somente em pressão, presentes no Grupo B (Figura 5.40), as isotermas apresentam menores valores de adsorção N_2 , o que também é observado na Tabela 5 (área superficial).

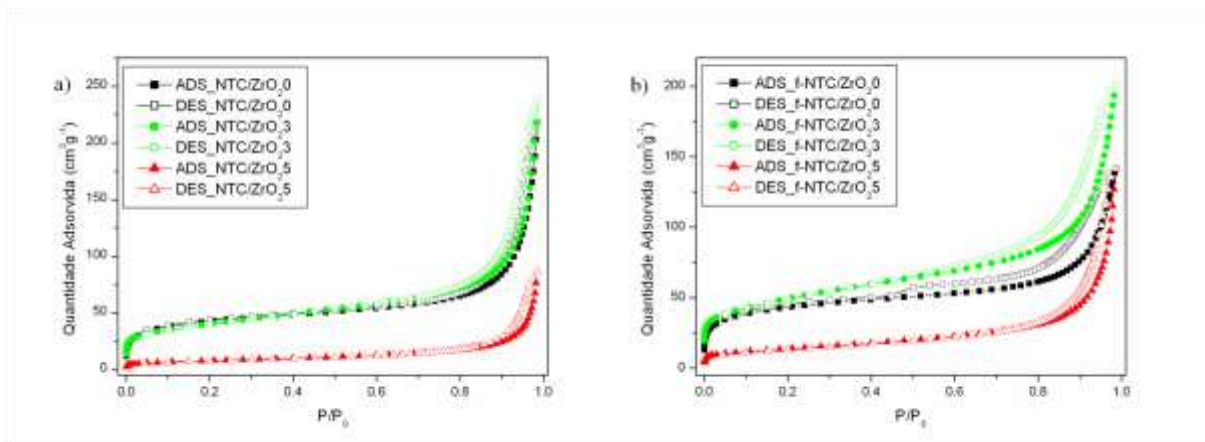


Figura 5.39: Isotermas de adsorção (ADS) e dessorção (DES) para as amostras NTC/ ZrO_2 e f-NTC/ ZrO_2 do Grupo A.

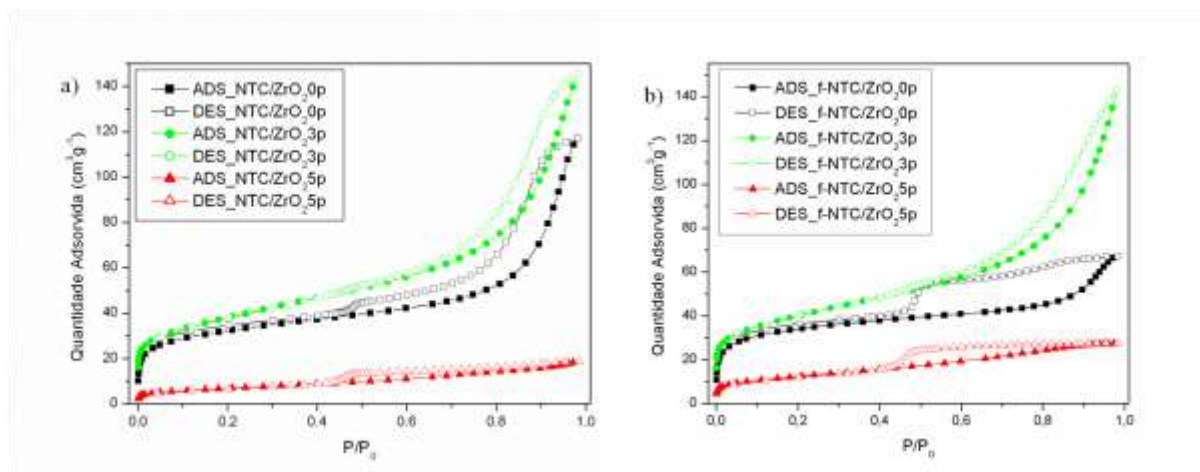


Figura 5.40: Isotermas de adsorção (ADS) e dessorção (DES) para as amostras NTC/ZrO₂ e f-NTC/ZrO₂ do Grupo B.

A Figura 5.41 mostra a análise de distribuição de poros das amostras de NTCPM incorporados em zircônia pertencentes aos Grupos A e B. É possível observar na Figura 5.41 (a) que em todas as amostras presentes no Grupo A, existe uma distribuição bimodal^[118] típica dos NTCPM, porém se observa que para as amostras calcinadas a 500 °C essa distribuição na região de mesoporos começa a ser afetada pelo baixo teor de NTCPM e pela interferência da fase cristalina da zircônia. Quando estas amostras são processadas somente em pressão (Figura 5.41 (b)) para quase todas as amostras se observa que a região de mesoporos começa a perder amplitude, pois a pressão pode ter causado interações entre a zircônia e os NTCPM sendo diminuída a adsorção de N₂ nesta região. Na Figura 5.42 é possível observar claramente que não há a ocorrência da distribuição bimodal dos poros para as amostras não calcinadas e calcinadas a 300 °C processadas em alta pressão/temperatura. Nas amostras NTC/ZrO₂0pt e f-NTC/ZrO₂0pt a região em destaque é mesoporosa, mesmo com a formação da fase ortorrômbica da zircônia e a região de microporos aparece diminuída, por estar com seu espaçamento preenchido. Já nas amostras NTC/ZrO₂3pt e f-NTC/ZrO₂3pt a região microporosa está mais evidente, mostrando que o espaçamento entre os tubos pode não ter sido afetado, porém na região mesoporosa tem uma diminuição do espaçamento gerado pelo emaranhamento dos NTCPM devido à formação das fases monoclinica e tetragonal da zircônia, podendo ter contribuído para a obtenção destas que foram as melhores amostras obtidas macroscopicamente.

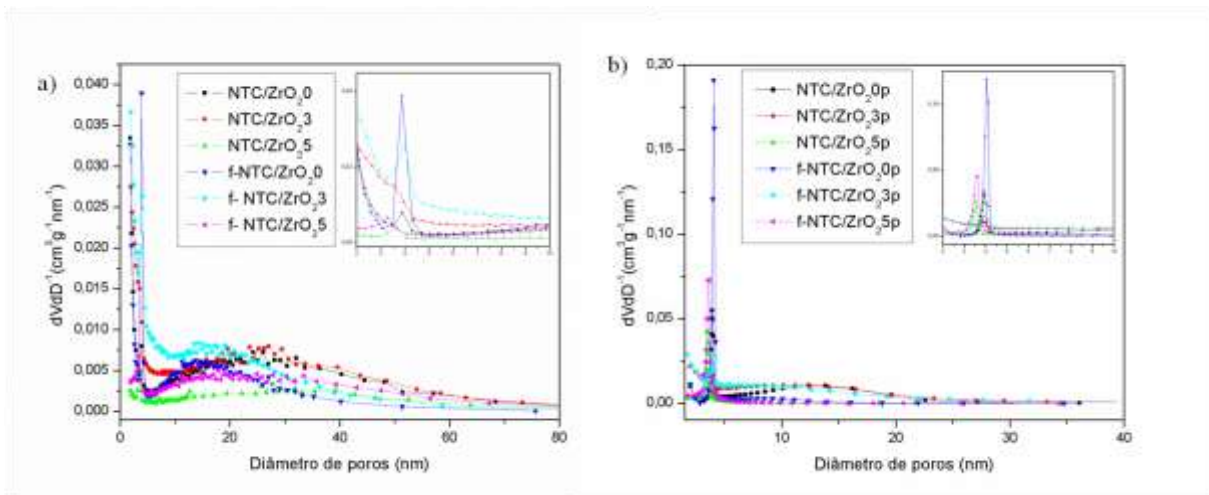


Figura 5.41: Distribuição de diâmetro de poros das amostras NTC/ZrO₂ e f-NTC/ZrO₂ presente nos Grupos (a) A e (b) B.

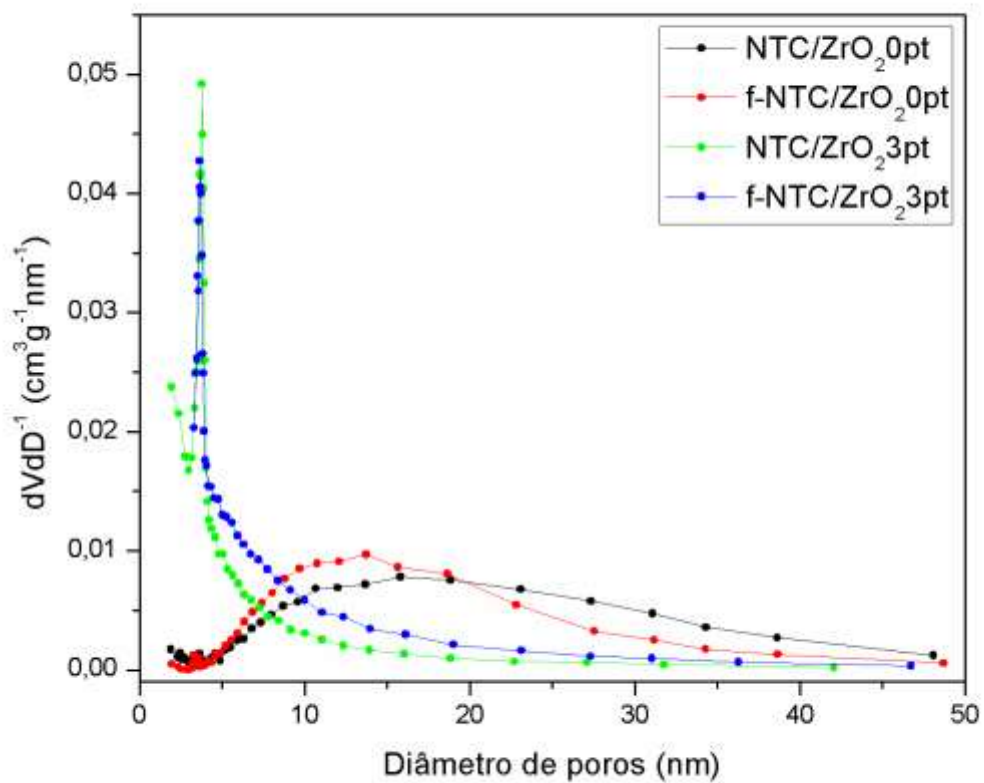


Figura 5.42: Distribuição de diâmetro de poros da amostra de NTCPM incorporados em zircônia presente nos Grupos C.

Constam na Tabela 6 os valores de micro e mesoporos para as todas as amostras estudadas. Estes valores foram obtidos pelo método t-plot a qual é fornecida pelo software do equipamento utilizado para esta análise. Pode-se comparar estes valores com as Figuras 5.36, 5.38, 5.41 e 5.42.

Tabela 6: Valores de áreas para microporos (m^2/g) e mesoporos (m^2/g).

<i>Amostra</i>	<i>Grupo A</i>		<i>Grupo B</i>		<i>Grupo C</i>	
	<i>Microporo</i>	<i>Mesoporo</i>	<i>Microporo</i>	<i>Mesoporo</i>	<i>Microporo</i>	<i>Mesoporo</i>
B	11,5	185	8,5	188	-	-
BfN	9,5	193	8,3	181	-	-
BfNS	11	163	7	163	11	193
CdN	1	57	*	58	-	-
NTC/ZrO₂0	55	94	35	71	*	51
NTC/ZrO₂3	18	115	21	110	5	105
NTC/ZrO₂5	0,9	27	*	27	-	-
f-NTC/ZrO₂0	44	90	47	63	*	48
f-NTC/ZrO₂3	26	137	32	107	3	113
f-NTC/ZrO₂5	3	46	4	40	-	-

Para as amostras contendo somente NTCPM, na região de microporos dos Grupos A e B é possível notar que há uma pequena diminuição nos valores de área de microporos com a aplicação da alta pressão e a região de mesoporos permanece praticamente inalterada. Estas informações também podem ser visualizadas através das Figuras 5.36. Já para a amostra BfNSpt, presente no Grupo C, praticamente também não houveram alterações significativas em suas regiões de micro e mesoporos se comparadas com a mesma amostra nos Grupos A e B. Para as amostras NTC/ZrO₂0 e f-NTC/ZrO₂0 nos Grupos A e B ocorre uma diminuição na distribuição de poros quando comparadas entre si e entre os Grupos. Esta diminuição ocorre provavelmente devido à obstrução dos poros dos nanotubos e entre eles causada pela compactação do hidróxido e da fração orgânica existente nessas amostras não calcinadas. Porém, no Grupo C a região de microporos não é notada para nenhuma destas amostras, pois neste caso, a zircônia apresenta a fase ortorrômbica e pode ter obstruído a região de microporos. Esta observação pode ser realizada também na Figura 5.42. Quando as amostras calcinadas a 300 °C são comparadas com as amostras não calcinadas, observa-se uma diminuição na região de micro e mesoporos, pois a zircônia já passa a apresentar indícios de

transformação de fase, obstruindo a adsorção de N_2 . Para as amostras NTC/ ZrO_2 3 quando comparada nos Grupos A e B, não se observam significativas alterações e no Grupo C há uma diminuição na região de microporos, ou seja, obstrução dos NTCPM, mostrando que a atuação de alta pressão/temperatura. Já para a amostra f-NTC/ ZrO_2 3 há um aumento na região de microporos e diminuição na região de mesoporos quando comparada entre os Grupos A e B e, analisando esta amostra para o Grupo C, se percebe uma significativa diminuição da região de microporos. Estas observações também podem ser realizadas na Figura 5.32. Para as amostras de NTCPM dispersas em zircônia e calcinadas a 500 °C, a região de microporos aparece bastante diminuída nos Grupos A e B devido ao baixo teor de NTCPM e também a transformação de fase da zircônia, tornando-se cristalina e diminuindo a adsorção de N_2 . Para o Grupo C as amostras calcinadas a 500 °C não foram analisadas.

De um modo geral, observa-se que os NTCPM contidos nas amostras onde só se tem este material, mantém a sua estrutura, pois a observação bimodal da distribuição de poros e as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 mantém o mesmo comportamento. Fato importante para a utilização destes materiais como sensores de gás catalisadores ou outras aplicações que exigem alta área superficial. Porém, estas não são as melhores amostras do ponto de vista macroscópico, pois apresentam fragilidade no manuseio. Já as amostras de NTCPM incorporados em zircônia, são mais resistentes ao manuseio e aquela que apresentou comportamento parecido com as amostras contendo somente NTCPM, foram as amostras NTC/ ZrO_2 3 e f-NTC/ ZrO_2 3, tanto com relação à área superficial como em relação a distribuição de micro e mesoporos podendo estas se tornar amostras promissoras para aplicações futuras.

6 ANÁLISE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELÉTRICAS DAS AMOSTRAS OBTIDAS NESTE TRABALHO

Para avaliar a resistência à carga das amostras obtidas, foram realizados testes onde, o grupo de amostras que aparentou maior resistência ao manuseio, foi submetido à ação de cargas que, após testes preliminares, decidiu-se partir de 500 g. Todas as amostras (5) e (6) do Grupo C, foram submetidas a estes testes, exceto as calcinadas à 500 °C, pois as mesmas apresentaram-se quebradiças ao manuseio. As amostras NTC/ZrO₂0pt, NTC/ZrO₂3pt, f-NTC/ZrO₂0pt e f-NTC/ZrO₂3pt foram pesadas e avaliadas quanto à sua capacidade de suportar tais cargas. Na figura abaixo se encontram fotos com o máximo que foi possível medir do suporte de carga para cada uma das amostras e na tabela a seguir, apresenta-se um comparativo do suporte de carga com relação à massa de cada uma das amostras. Para estes testes, utilizou-se um peso suporte com valor de 500 g e outros pesos com valores de 100 g.



Figura 6.1: Imagens dos testes de suporte de carga.

Tabela 7: Valores de resistência à carga.

<i>AMOSTRA</i>	<i>MASSA (g)</i>	<i>CARGA (g)</i>	<i>CARGA / MASSA</i>
NTC/ZrO₂0pt	0,0612	500	8169
NTC/ZrO₂3pt	0,0647	900	13910
f-NTC/ZrO₂0pt	0,1072	900	8395
f-NTC/ZrO₂3pt	0,1127	900	7985

A Tabela 7 apresenta os valores aproximados de resistência à carga das amostras testadas anteriormente, isto é, quanto de carga cada uma das amostras foi capaz de suportar (coluna carga/massa). É possível notar que todas as amostras apresentaram resistência à carga aproximadamente igual ou superior a 8000 vezes o seu próprio peso. É importante salientar aqui que, apesar de terem suportado tal peso, as amostras NTC/ZrO₂3pt, f-NTC/ZrO₂0pt e f-NTC/ZrO₂3pt não quebraram e aparentemente suportariam até valores maiores de carga. Apenas a amostra NTC/ZrO₂0pt ao ser submetida ao peso inicial de 500 g, acabou cedendo porém teve comportamento semelhante ao das outras amostras. Esta análise serviu para que pudéssemos ter a percepção de resistência mecânica destas amostras macroscopicamente. Para uma breve comparação, em estudos de suporte de carga realizados com aerogéis de nanotubos de carbono^[119, 120], as amostras apresentadas foram capazes de suportar milhares de vezes o seu próprio peso, assim como as amostras analisadas neste trabalho.

Ainda sobre as amostras compactas produzidas, foi realizado um teste de condutividade elétrica σ em três tipos deles: com 100% de NTCPM, com mais de 30% de NTCPM e com menos de 1% de NTCPM. O teste de condutividade se deu a partir da leitura da resistência R das amostras através de um multímetro digital, valor este que é capaz de fornecer a resistividade juntamente com a área A e a altura l de cada uma das amostras específicas, de acordo com a equação 7:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (7)$$

Através desta equação, foi possível realizar um comparativo da condutividade elétrica de cada um dos tipos de amostra selecionados, o qual se encontra na tabela a seguir:

Tabela 8: Valores de condutividade de amostras com diferentes porcentagens de NTCPM.

<i>AMOSTRA (% DE NTCPM)</i>	$\sigma (\Omega.m)^{-1}$
100%	9×10^1
> 30%	3×10^1
< 1%	5×10^{-5}

De acordo com a Tabela 8 é possível observar que a amostra com menos de 1% de NTCPM apresentou condutividade elétrica comparável com a sílica^[121], resultando então esta amostra como um material com característica isolante, acontecimento esperado devido ao fato de nesta amostra se ter a predominância de zircônia, a qual é um material cerâmico de elevada resistividade elétrica. Já na amostra com mais de 30% de NTCPM incorporados em zircônia, observa-se então que esta apresentou condutividade elétrica comparável à amostra contendo somente NTCPM, mostrando que, os NTCPM quando incorporados em zircônia, podem induzir a amostra a se tornar condutora. Nessas amostras as fases cristalinas em que se encontrava a zircônia são fases não condutoras (ortorrômbica, tetragonal e monoclinica) obtidas em temperaturas não elevadas e, apenas analisou-se então, a influência das quantidades de NTCPM em cada uma delas.

7 CONCLUSÕES

A técnica de alta pressão (4 GPa) foi aplicada em nanotubos de carbono puros, funcionalizados, dopados com N e incorporados em uma matriz de zircônia (ZrO_2), gerando um compósito contendo entre 30% e 40% em massa de nanotubos de carbono. Foram obtidas amostras macroscópicas, autossuportadas, formadas apenas por NTCPM ou em um compósito de NTC/ ZrO_2 . Os materiais foram divididos em três grupos: (A) pristine; (B) processados somente com pressão de 4 GPa e (C) processados com pressão de 4 GPa e temperatura de 400°C. Analisando as amostras de NTC puros, funcionalizados e dopados com N verificou-se que as amostras que apresentaram melhores resultados quanto à compactação foram aquelas funcionalizadas mais severamente (HNO_3/H_2SO_4), e processadas em pressão (BfNSp) e em pressão/temperatura (BfNSpt). Este resultado se deve, provavelmente, ao aumento das interações dos grupos funcionais introduzidos nas paredes dos NTCPM. Considerando os compósitos, as amostras compactas que apresentaram melhor resultado foram as amostras calcinada a 300 °C processada em alta pressão e alta pressão/temperatura. Neste caso a zircônia atuou como matriz, de modo a garantir o melhor resultado quando à compactação e manuseio desta amostra, pois perdeu resíduos orgânicos do sol-gel pelo tratamento térmico, porém ainda contendo significativo teor de NTCPM, como o esperado.

Através de análises de MET foi possível verificar que os nanotubos de carbono, de um modo geral, não apresentam notáveis diferenças nas suas propriedades morfológicas após o processamento em alta pressão e/ou alta pressão/temperatura. Análises de Espectroscopia Raman mostraram que os nanotubos de carbono continuam mostrando suas bandas características, indicando que sua estrutura está preservada. Também foi observado que as amostras compactas contendo somente NTCPM (puros e funcionalizados com ácidos) sofrem deslocamento na banda G' após os processamentos. Verificou-se que a banda G' sofre deslocamento para menores números de onda, para as amostras tratadas somente com pressão, o que caracteriza um efeito de tração sobre os nanotubos de carbono, e quando tratadas com alta pressão/temperatura o deslocamento desta banda é para maiores números de onda se comparados com a amostra processada somente com pressão, caracterizando um alívio desta tensão pela aplicação de temperatura ao sistema. Dessa forma pode-se dizer que a amostra sofre tração através do meio transmissor, grafite no caso, e após o aquecimento essa tração é aliviada por acomodação ou por algum processo de sinterização. Por outro lado, as amostras CdNp e CdNpt apresentaram comportamento diferenciado, onde notou-se que a pressão causou um efeito de compressão e quando aplicada pressão/temperatura, os NTC sofreram

tração. Para as amostras de NTC/ZrO₂ este tipo de análise não pôde ser aplicada pela interferência causada pela zircônia no comportamento da banda G'. Em alguns espectros Raman das amostras NTC/ZrO₂ há a contribuição da luminescência da zircônia, em amostras que foram calcinadas.

A análise de DRX para as amostras macroscópicas contendo somente nanotubos de carbono mostra os picos característicos do nanotubos de carbono e também que os mesmos não sofrem deslocamento quando são submetidos à alta pressão, mantendo suas características, mesmo após o processamento em alta temperatura.

Para as amostras NTC/ZrO_{2,0} e f-NTC/ZrO_{2,0} processadas em alta pressão/temperatura, há a formação da fase ortorrômbica da zircônia, fase esta obtida a pressões acima de 3.5 GPa para a zircônia pura. Neste trabalho, esta fase ocorre devido à compactação em alta pressão/temperatura dos pós amorfos que não sofreram o processo de calcinação. Para estas mesmas amostras, processadas somente com alta pressão, não ocorre a mudança de fase da zircônia, indicando que a temperatura auxiliou neste processo. Porém ainda é possível observar o pico característico dos nanotubos de carbono.

Para as amostras NTC/ZrO_{2,3} e f-NTC/ZrO_{2,3}, calcinadas a 300 °C e após processadas em alta pressão/temperatura, há a formação das fases monoclinica e tetragonal, fases diferentes das obtidas com os pós não calcinados pois, estas amostras sofreram calcinação já mostrando o início de transformação de fase da zircônia.

Análises de área superficial mostram que os nanotubos de carbono puros apresentam área superficial de acordo com resultados encontrados na literatura e que também, os nanotubos de carbono dopados com N possuem uma menor área superficial, pois apresentam em sua maioria, as extremidades fechadas, como se pode observar nas imagens de MET. Deve-se levar em conta que os nanotubos de carbono estão emaranhados e distribuídos em direções completamente aleatórias, e que a pequena diminuição de sua área superficial garante que mesmo após o processamento em alta pressão, estas amostras mantêm suas propriedades inalteradas. Nas curvas de distribuição de poros das amostras contendo somente nanotubos de carbono e processadas somente em alta pressão, se observa claramente a distribuição bimodal, característica dos nanotubos de carbono e, para a melhor amostra macroscópica contendo somente nanotubos de carbono, processada em alta pressão/temperatura, a distribuição bimodal dos nanotubos de carbono não é afetada, mantendo ainda esta característica. Nas amostras contendo nanotubos de carbono e zircônia ainda há uma grande contribuição dos nanotubos de carbono nos valores de área superficial nas amostras não calcinadas e calcinadas a 300 °C. Para todas as amostras calcinadas a 500 °C esta contribuição diminui pelo fato da

decomposição dos nanotubos de carbono e de a zircônia tornar-se cristalina, tomando os espaços gerados pelo emaranhamento dos nanotubos de carbono. Já na distribuição bimodal, a região de mesoporos começa a ser afetada quando estas amostras são processadas em alta pressão, indicando que o espaçamento entre os nanotubos de carbono diminui, dificultando a adsorção de N_2 , muito provavelmente devido à interação dos nanotubos de carbono e da zircônia. Para as melhores amostras obtidas aqui, NTC/ ZrO_2 3pt e f-NTC/ ZrO_2 3pt a região de mesoporos praticamente não aparece, indicando uma diminuição do espaçamento nas amostras macroscópicas.

A partir destes resultados promissores na obtenção de amostras macroscópicas autossuportadas contendo somente nanotubos de carbono ou elevado teor de nanotubos de carbono, foram realizados testes de resistência à carga e condutividade. Estas análises foram aplicadas somente nas amostras contendo nanotubos de carbono e zircônia e apresentaram bons resultados mostrando que estes materiais obtidos podem se tornar promissores em futuras aplicações quando se deseja materiais cerâmicos com elevada resistência e condutividade elétrica. É importante notar que nestas condições os nanotubos de carbono agem como reforço quando utilizados juntamente com ZrO_2 fornecendo uma grande melhoria nas propriedades mecânicas e elétricas deste material. Além disso, após todas as caracterizações realizadas, observou-se que os nanotubos de carbono, no geral, mantêm a sua integridade física e morfológica, gerando ainda mais interesse na sua utilização em aplicações futuras.

8 TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, dando continuidade a este trabalho, cabe a realização dos seguintes tópicos:

- 1) Funcionalização das amostras CdN para a verificação deste tipo de amostra na sua capacidade de sofrer compactação em pressão/temperatura e avaliação dos NTC através das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho;
- 2) Verificação da possibilidade de empregar as amostras obtidas na área de nanotecnologia, como sensores e detectores de gás, por exemplo.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Herbst, M.H., Macêdo, M.I.F., Rocco, A.M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova*. 2004, 27, 986-92.
- [2] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991, 354, 56-8.
- [3] Narita, N., Kobayashi, Y., Nakamura, H., Maeda, K., Ishihara, A., Mizoguchi, T., et al. Multiwalled Carbon Nanotubes Specifically Inhibit Osteoclast Differentiation and Function. *Nano Letters*. 2009, 9, 1406-13.
- [4] Popov, A.M., Lozovik, Y.E., Fiorito, S., Yahia, L. Biocompatibility and applications of carbon nanotubes in medical nanorobots. *International Journal of Nanomedicine*. 2007, 2, 361-72.
- [5] Zanello, L.P., Zhao, B., Hu, H., Haddon, R.C. Bone Cell Proliferation on Carbon Nanotubes. *Nano Letters*. 2006, 6, 562-7.
- [6] Hu, Y., Shenderova, O.A., Hu, Z., Padgett, C.W., Brenner, D.W. Carbon nanostructures for advanced composites. *Reports on Progress in Physics*. 2006, 69, 1847-95.
- [7] Wei, D., Liu, Y. The Intramolecular Junctions of Carbon Nanotubes. *Advanced Materials*. 2008, 20, 2815-41.
- [8] Bokobza, L. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review. *Polymer*. 2007, 48, 4907-20.
- [9] Cho, J., Boccaccini, A., Shaffer, M.P. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes. *J Mater Sci*. 2009, 44, 1934-51.
- [10] Coleman, J.N., Khan, U., Gun'ko, Y.K. Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes. *Advanced Materials*. 2006, 18, 689-706.
- [11] de Andrade, M.J., Lima, M.D., Bergmann, C.P., Ramminger, G.d.O., Balzaretto, N.M., Costa, T.M.H., et al. Carbon nanotube/silica composites obtained by sol-gel and high-pressure techniques. *Nanotechnology*. 2008, 19.
- [12] Zhang, Q., Zhao, M., Liu, Y., Cao, A., Qian, W., Lu, Y., et al. Energy-Absorbing Hybrid Composites Based on Alternate Carbon-Nanotube and Inorganic Layers. *Advanced Materials*. 2009, 21, 2876-+.
- [13] Almeida, V.O., Balzaretto, N.M., Costa, T.M.H., Machado, G.B., Gallas, M.R. Surfactants for CNTs dispersion in zirconia-based ceramic matrix by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2013, 65, 143-9.
- [14] Almeida, V.O. Estudo sobre a incorporação de nanotubos de carbono em matrizes de ZrO₂ utilizando o método sol-gel e a técnica de alta pressão/alta temperatura. Porto Alegre, UFRGS; 2013.
- [15] Silva, P.R., Almeida, V.O., Machado, G.B., Benvenuti, E.V., Costa, T.M.H., Gallas, M.R. Surfactant-Based Dispersant for Multiwall Carbon Nanotubes to Prepare Ceramic Composites by a Sol-Gel Method. *Langmuir*. 2011, 28, 1447-52.
- [16] Cha, S.I., Kim, K.T., Lee, K.H., Mo, C.B., Jeong, Y.J., Hong, S.H. Mechanical and electrical properties of cross-linked carbon nanotubes. *Carbon*. 2008, 46, 482-8.
- [17] Cao, A., Dickrell, P.L., Sawyer, W.G., Ghasemi-Nejhad, M.N., Ajayan, P.M. Super-Compressible Foamlike Carbon Nanotube Films. *Science*. 2005, 310, 1307-10.
- [18] Cao, C., Reiner, A., Chung, C., Chang, S.-H., Kao, I., Kukta, R.V., et al. Buckling initiation and displacement dependence in compression of vertically aligned carbon nanotube arrays. *Carbon*. 2011, 49, 3190-9.
- [19] Li, J.L., Wang, L.J., He, T., Jiang, W. Surface graphitization and mechanical properties of hot-pressed bulk carbon nanotubes compacted by spark plasma sintering. *Carbon*. 2007, 45, 2636-42.
- [20] Liu, Y., Gao, X., Qian, W., Wang, Y., Wei, F. Architectural and mechanical performances of carbon nanotube agglomerates characterized by compaction response.

Powder Technology. 2011, 211, 226-31.

[21] Liu, Y., Qian, W., Zhang, Q., Cao, A., Li, Z., Zhou, W., et al. Hierarchical agglomerates of carbon nanotubes as high-pressure cushions. *Nano Letters*. 2008, 8, 1323-7.

[22] Xie, H.Q., Pikhitsa, P.V., Kim, Y.J., Youn, W., Altman, I.S., Nam, J.G., et al. Entropically driven self-assembling of softened multi-walled carbon nanotubes into a reversibly water dispersible coherent solid. *Journal of Applied Physics*. 2006, 99.

[23] Xie, H.Q., Choi, M. Self-organized and reversibly dispersible pellets of multi-walled carbon nanotubes. *New Carbon Materials*. 2008, 23, 1-6.

[24] Xu, Y., Li, Z., Saini, V., Kunets, V.P., Dervishi, E., Salamo, G.J., et al. One Step Synthesis of Ceramic Carbon Nanotube Composites with Nanojunctions. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2009, 1, 107-10.

[25] Merlen, A., Toulemonde, P., Bendiab, N., Aouizerat, A., Sauvajol, J.L., Montagnac, G., et al. Raman spectroscopy of open-ended Single Wall Carbon Nanotubes under pressure: effect of the pressure transmitting medium. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*. 2006, 243, 690-9.

[26] Arvanitidis, J., Christofilos, D., Papagelis, K., Takenobu, T., Iwasa, Y., Kataura, H., et al. Double-wall carbon nanotubes under pressure: Probing the response of individual tubes and their intratube correlation. *Physical Review B*. 2005, 72, 193411.

[27] Kumar, R.S., Pravica, M.G., Cornelius, A.L., Nicol, M.F., Hu, M.Y., Chow, P.C. X-ray Raman scattering studies on C60 fullerenes and multi-walled carbon nanotubes under pressure. *Diamond and Related Materials*. 2007, 16, 1250-3.

[28] Blank, V.D., Denisov, V.N., Kirichenko, A.N., Lvova, N.A., Martyushov, S.Y., Mavrin, B.N., et al. Nanostructured superhard carbon phase obtained under high pressure with shear deformation from single-wall nanotubes HiPco. *Physica B-Condensed Matter*. 2006, 382, 58-64.

[29] Kawasaki, S., Matsuoka, Y., Yokomae, T., Nojima, Y., Okino, F., Touhara, H., et al. XRD and TEM study of high pressure treated single-walled carbon nanotubes and C-60-peapods. *Carbon*. 2005, 43, 37-45.

[30] Popov, M., Kyotani, M., Nemanich, R.J., Koga, Y. Superhard phase composed of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*. 2002, 65.

[31] Hoffmann, H.S., Stefani, V., Benvenuti, E.V., Costa, T.M.H., Gallas, M.R. Fluorescent silica hybrid materials containing benzimidazole dyes obtained by sol-gel method and high pressure processing. *Materials Chemistry and Physics*. 2011, 126, 97-101.

[32] Laranjo, M.T., Kist, T.B.L., Benvenuti, E.V., Gallas, M.R., Costa, T.M.H. Gold nanoparticles enclosed in silica xerogels by high-pressure processing. *Journal of Nanoparticle Research*. 2011, 13, 4987-95.

[33] Maus, V., Gallas, M.R., Costa, T.M.H., Costa, L.L., Lima, E.C.D. UV transmitters of aluminum polyphosphates prepared by high pressure technique at room temperature. *J Mater Sci*. 2004, 39, 1085-6.

[34] Mesquita, A., Bernardi, M.I.S.B., Mastelaro, V.R., Lente, M.H., Eiras, J.A., Gallas, M.R., et al. Nanograined Ferroelectric Ceramics Prepared by High-Pressure Densification Technique. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009, 92, 1679-83.

[35] Omata, T., Goto, Y., Otsuka-Yao-Matsuo, S. Nanocrystals of zirconia- and ceria-based solid electrolytes: Syntheses and properties. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2007, 8, 524-30.

[36] Vollath, D., Fischer, F.D., Hagelstein, M., Szabó, D.V. Phases and phase transformations in nanocrystalline ZrO₂. *Journal of Nanoparticle Research*. 2006, 8, 1003-16.

[37] Duran, N., Morais, P.C.d., Mattoso, L.H.C. Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo, Artliber, 2006.

[38] Wang, Z.L. Nanomaterials for Nanoscience and Nanotechnology. In: Characterization of

- Nanophase Materials, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001, pp. 1-12.
- [39] O'Connell, M.J. The element carbon. In: Carbon nanotubes: properties and applications., Taylor&Francis Group, Flórida, 2006, pp. 1-18.
- [40] Shriver, D.F., Atkins, P.W. Química inorgânica. Porto Alegre, Bookman, 2008.
- [41] Atkins, P.W. Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre, Bookman, 2001.
- [42] Antunes, E.F. Estudo de nanotubos de carbono como fonte de elétrons na geração de plasmas. São Paulo, INPE; 2007.
- [43] Geim, A.K., Novoselov, K.S. The rise of graphene. *Nat Mater.* 2007, 6, 183-91.
- [44] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature.* 1985, 318, 162-3.
- [45] Menezes, V.M. Nanotubos de carbono interagindo com vitaminas B3 e C: um estudo de primeiros princípios. Rio Grande do Sul, UFSM; 2007.
- [46] Meyyappan, A. Carbon nanotubes: science and applications. Flórida, CRC Press LLC, 2005.
- [47] Treacy, M.M.J., Ebbesen, T.W., Gibson, J.M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature.* 1996, 381, 678-80.
- [48] Falvo, M.R., Clary, G.J., Taylor, R.M., Chi, V., Brooks, F.P., Washburn, S., et al. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. *Nature.* 1997, 389, 582-4.
- [49] Bethune, D.S., Kiang, C.H., Devries, M.S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., et al. Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls. *Nature.* 1993, 363, 605-7.
- [50] Iijima, S., Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature.* 1993, 363, 603-5.
- [51] Terrones, M. Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties and applications of carbon nanotubes. *Annual Review of Materials Research.* 2003, 33, 419-501.
- [52] Ferreira, O. Nanotubos de carbono: preparação e caracterização. São Paulo, Universidade de Campinas; 2003.
- [53] Endo, M., Takeuchi, K., Igarashi, S., Kobori, K., Shiraishi, M., Kroto, H.W. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTS). *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 1993, 54, 1841-8.
- [54] Karthikeyan, S., Mahalingam, P., Karthik, M. Large Scale Synthesis of Carbon Nanotubes. *E-Journal of Chemistry.* 2009, 6, 1-12.
- [55] Ando, Y., Zhao, X., Sugai, T., Kumar, M. Growing carbon nanotubes. *Materials Today.* 2004, 7, 22-9.
- [56] Saleh, T.A. The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄. *Applied Surface Science.* 2011, 257, 7746-51.
- [57] Osorio, A.G., Silveira, I.C.L., Bueno, V.L., Bergmann, C.P. H₂SO₄/HNO₃/HCl—Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. *Applied Surface Science.* 2008, 255, 2485-9.
- [58] Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenios, J., Tasis, D., Siokou, A., et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon.* 2008, 46, 833-40.
- [59] Kang, Z., Gu, L. Sol-Gel Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced Alumina-Silica Fibers. *Journal of Macromolecular Science, Part B.* 2011, 50, 1402-12.
- [60] Gavalas, V.G., Andrews, R., Bhattacharyya, D., Bachas, L.G. Carbon Nanotube Sol-Gel Composite Materials. *Nano Letters.* 2001, 1, 719-21.
- [61] Kelly, J.R., Denry, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dental Materials.* 2008, 24, 289-98.
- [62] Manicone, P.F., Rossi Iommetti, P., Raffaelli, L. An overview of zirconia ceramics:

- Basic properties and clinical applications. *Journal of Dentistry*. 2007, 35, 819-26.
- [63] Subbarao, E.C. Zirconia: an overview. In: *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia*, American Ceramic Society, 1980, Vol. 1, pp. 1-24.
- [64] Sakka, S. Applications of Sol-Gel Technology. In: *Handbook of Sol-Gel processing and technology*, Sakka, S. Ed., Springer, 2005.
- [65] Livage, J. Sol-gel processes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1997, 2, 132-8.
- [66] Ko, E.I. Sol-Gel Process. In: *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, pp. 85-98.
- [67] dos Santos, P.A.M., Zanella, I., Haas Costa, T.M., da Silva, P.R., Gallas, M.R. Preparation of carbon nanotube monoliths by high-pressure compaction. *New Carbon Materials*. 2014, 29, 193-202.
- [68] Whitby, R.L.D., Fukuda, T., Maekawa, T., James, S.L., Mikhalovsky, S.V. Geometric control and tuneable pore size distribution of buckypaper and buckydiscs. *Carbon*. 2008, 46, 949-56.
- [69] Whitby, R.L.D., Mikhalovsky, S.V., Gun'ko, V.M. Mechanical performance of highly compressible multi-walled carbon nanotube columns with hyperboloid geometries. *Carbon*. 2010, 48, 145-52.
- [70] Kawasaki, S., Hara, T., Iwai, Y., Kanamori, Y., Iwata, A. Structural Analyses of High-Pressure and High-Temperature Treated Double-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2010, 10, 3994-7.
- [71] Kawasaki, S., Kanamori, Y., Iwai, Y., Okino, F., Touhara, H., Muramatsu, H., et al. Structural properties of pristine and fluorinated double-walled carbon nanotubes under high pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008, 69, 1203-5.
- [72] Peters, M.J., McNeil, L.E., Lu, J.P., Kahn, D. Structural phase transition in carbon nanotube bundles under pressure. *Physical Review B*. 2000, 61, 5939-44.
- [73] Sandler, J., Shaffer, M.S.P., Windle, A.H., Halsall, M.P., Montes-Morán, M.A., Cooper, C.A., et al. Variations in the Raman peak shift as a function of hydrostatic pressure for various carbon nanostructures: A simple geometric effect. *Physical Review B*. 2003, 67, 035417.
- [74] Bridgman, P.W. Recent Work in the Field of High Pressures. *Reviews of Modern Physics*. 1946, 18, 1-93.
- [75] Jayaraman, A. Ultrahigh pressures. *Review of Scientific Instruments*. 1986, 57, 1013-31.
- [76] Costa, T.M.H. Estudo de pós nanométricos e alumina gama em alta pressão: compactação e mecanismos envolvidos. Porto Alegre/Brasil, UFRGS; 1997.
- [77] Sherman, W.F., Stadtmuller, A.A. *Experimental Techniques in High Pressure Research*. New York, Wiley, 1988.
- [78] Kunrath Neto, A.O. Estudo de sinterização de cerâmicas em altas pressões. Porto Alegre/Brasil, UFRGS; 1990.
- [79] Bundy, F.P. Ultra-high pressure apparatus. *Physics Reports*. 1988, 167, 133-76.
- [80] Eremets, M.I. *High Pressure Experimental Methods USA*, Oxford University Press, 1996.
- [81] Sickafus, K.E. *Transmission Electron Microscopy In: Encyclopedia of materials characterization: surface, interface and thin films*, Brundle, C.R., Evans, C.A., Wilson, S. Eds., Manning Publications Co., USA, 1992.
- [82] Reimer, L., Kohl, H. *Transmission Electron Microscopy*. USA, Springer Science, 2008.
- [83] Lehman, J.H., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K.E., Meunier, V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*. 2011, 49, 2581-602.
- [84] Somani, P.R., Umeno, R. Importance of Transmission Electron Microscopy for Carbon Nanomaterials Research. In: *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*,

- Méndez-Vilas, A., Díaz, J. Eds., Formatex, Spain, 2007.
- [85] Belin, T., Epron, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering: B*. 2005, 119, 105-18.
- [86] Huang, W., Wang, Y., Luo, G., Wei, F. 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing. *Carbon*. 2003, 41, 2585-90.
- [87] Park, Y.S., Choi, Y.C., Kim, K.S., Chung, D.-C., Bae, D.J., An, K.H., et al. High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing. *Carbon*. 2001, 39, 655-61.
- [88] Arepalli, S., Nikolaev, P., Gorelik, O., Hadjiev, V.G., Holmes, W., Files, B., et al. Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. *Carbon*. 2004, 42, 1783-91.
- [89] Ferrari, A.C., Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*. 2000, 61, 14095-107.
- [90] Hussain, S., Shah, K., Islam, S.S. Investigation of effects produced by chemical functionalization in single-walled and multi-walled carbon nanotubes using Raman spectroscopy. *Mater Sci-Pol*. 2013, 31, 276-80.
- [91] Jorio, A., Pimenta, M.A., Souza, A.G., Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics*. 2003, 5.
- [92] Nemanich, R.J., Solin, S.A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. *Physical Review B*. 1979, 20, 392-401.
- [93] Wang, Z., Huang, X., Xue, R., Chen, L. Dispersion effects of Raman lines in carbons. *Journal of Applied Physics*. 1998, 84, 227-31.
- [94] Bandow, S., Chen, G., Sumanasekera, G.U., Gupta, R., Yudasaka, M., Iijima, S., et al. Diameter-selective resonant Raman scattering in double-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*. 2002, 66, 075416.
- [95] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R., Jorio, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*. 2005, 409, 47-99.
- [96] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Jorio, A., Souza Filho, A.G., Saito, R. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon*. 2002, 40, 2043-61.
- [97] Jorio, A., Souza Filho, A.G., Brar, V.W., Swan, A.K., Ünlü, M.S., Goldberg, B.B., et al. Polarized resonant Raman study of isolated single-wall carbon nanotubes: Symmetry selection rules, dipolar and multipolar antenna effects. *Physical Review B*. 2002, 65, 121402.
- [98] Maultzsch, J., Reich, S., Thomsen, C., Dobardžić, E., Milošević, I., Damnjanović, M. Phonon dispersion of carbon nanotubes. *Solid State Communications*. 2002, 121, 471-4.
- [99] Vidano, R.P., Fischbach, D.B., Willis, L.J., Loehr, T.M. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Solid State Communications*. 1981, 39, 341-4.
- [100] Brown, S.D.M., Jorio, A., Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. Observations of the D-band feature in the Raman spectra of carbon nanotubes. *Physical Review B*. 2001, 64, 073403.
- [101] Wang, Y., Alsmeyer, D.C., McCreery, R.L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chemistry of Materials*. 1990, 2, 557-63.
- [102] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. Principles of instrumental analysis. Spain, Saunders College Publishing, 2002.
- [103] Ezquerra Sanz, T.A., García-Gutiérrez, M.C., Hernández, J.J., Nogales Ruiz, A., Rueda, D.R. X-ray scattering applied to the analysis of carbon nanotubes, polymers and nanocomposites. *Dispersión de rayos X aplicado al análisis de nanotubos de carbono, polímeros y nanocompuestos*. 2007.
- [104] Cao, A., Xu, C., Liang, J., Wu, D., Wei, B. X-ray diffraction characterization on the

- alignment degree of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 2001, 344, 13-7.
- [105] Chen, L.-C., Wang, L.-J., Tang, D.-S., Xie, S.-S., Jin, C.-Q. X-Ray Diffraction Study of Carbon Nanotubes Under High Pressure. *Chinese Physics Letters*. 2001, 18, 577.
- [106] Yusa, H., Watanuki, T. X-ray diffraction of multiwalled carbon nanotube under high pressure: Structural durability on static compression. *Carbon*. 2005, 43, 519-23.
- [107] McKee, G.S.B., Vecchio, K.S. Thermogravimetric Analysis of Synthesis Variation Effects on CVD Generated Multiwalled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005, 110, 1179-86.
- [108] Brundle, C.R. X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In: *Encyclopedia of materials characterization: surface, interface and thin films*, Brundle, C.R., Evans Jr., Charles A., Wilson, Shaun Ed., Manning Publications Co., USA, 1992.
- [109] Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsa, R.R., Rousset, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*. 2001, 39, 507-14.
- [110] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. 1938, 60, 309-19.
- [111] Santos, P.A.M. Avaliação de nanotubos de carbono submetidos à alta pressão. Brasil, Centro Universitário Franciscano; 2011.
- [112] Santos, P.A.M., Zanella, I., Costa, T.M.H., Silva, P.R., Gallas, M.R. The use of high-pressure to prepare bulk carbon nanotube samples. *New Carbon Materials*. 2014.
- [113] Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*. 1951, 73, 373-80.
- [114] Xia, W., Wang, Y., Bergsträßer, R., Kundu, S., Muhler, M. Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption. *Applied Surface Science*. 2007, 254, 247-50.
- [115] Cooper, C.A., Young, R.J., Halsall, M. Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of Raman spectroscopy. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2001, 32, 401-11.
- [116] Zhao, Q., Wagner, H.D. Raman spectroscopy of carbon-nanotube-based composites. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*. 2004, 362, 2407-24.
- [117] Leffler, M., Helble, J. *Development of Nanoscale Ceramics for Advanced Power Applications*. 1999, p. Medium: ED.
- [118] Tessonnier, J.-P., Rosenthal, D., Hansen, T.W., Hess, C., Schuster, M.E., Blume, R., et al. Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures. *Carbon*. 2009, 47, 1779-98.
- [119] Bryning, M.B., Milkie, D.E., Islam, M.F., Hough, L.A., Kikkawa, J.M., Yodh, A.G. Carbon Nanotube Aerogels. *Advanced Materials*. 2007, 19, 661-4.
- [120] Liu, Y., Ba, H., Nguyen, D.-L., Ersen, O., Romero, T., Zafeiratos, S., et al. Synthesis of porous carbon nanotubes foam composites with a high accessible surface area and tunable porosity. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013, 1, 9508-16.
- [121] Callister, W.D. *Propriedades Elétricas*. In: *Ciência e Engenharia de Materiais*, LTC, Salt Lake City, 1999.

ANEXO

Tabela A1: Razão das intensidades das bandas D e G para as amostras contendo NTC puros e funcionalizados.

<i>AMOSTRA/GRUPO</i>	<i>RAZÃO I_D/I_G</i>
B	
Grupo A	1.274
Grupo B	1.196
Grupo C	1.080
BfN	
Grupo A	1.227
Grupo B	1.116
Grupo C	1.102
BfNS	
Grupo A	1.195
Grupo B	1,131
Grupo C	1.151
CdN	
Grupo A	0.671
Grupo B	0.660
Grupo C	0.740

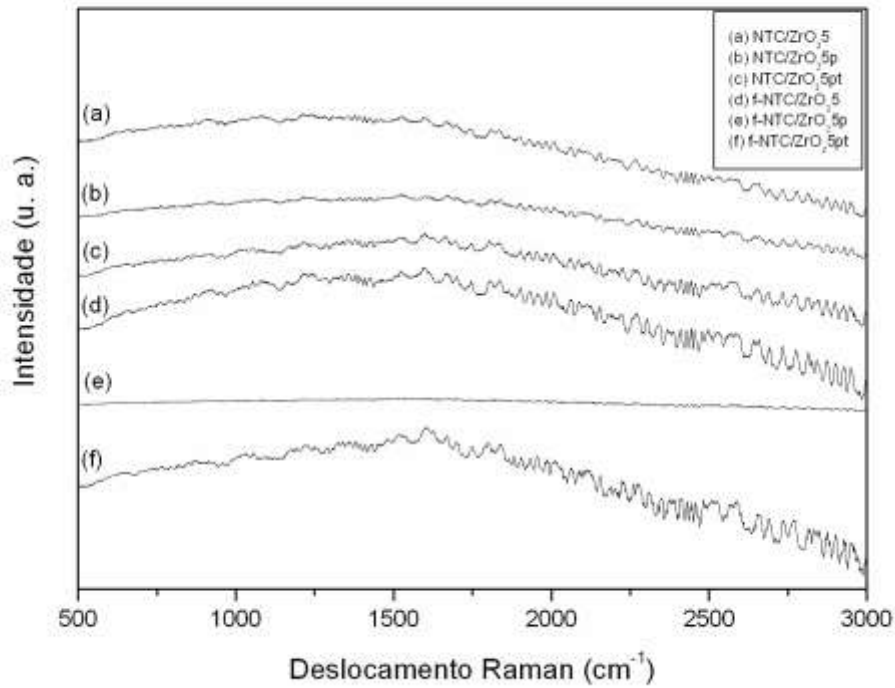


Figura A1: Espectros Raman das amostras NTC/ZrO₂ e f-NTC/ZrO₂ calcinadas a 500 °C presentes nos Grupos A, B e C.

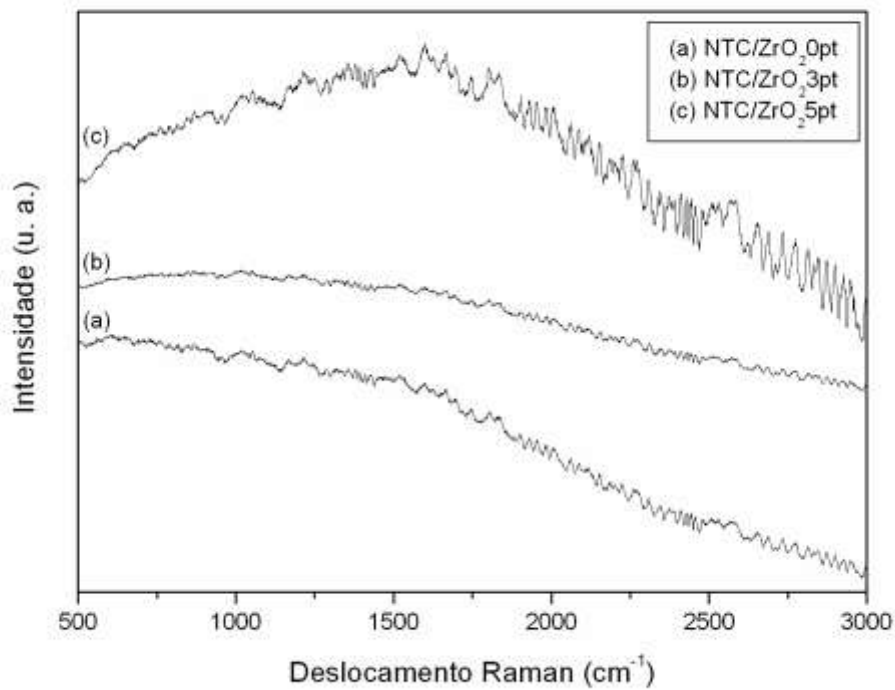


Figura A2: Espectros Raman da amostra NTC/ZrO₂, NTC/ZrO₂3 e NTC/ZrO₂5 presentes no Grupo C.

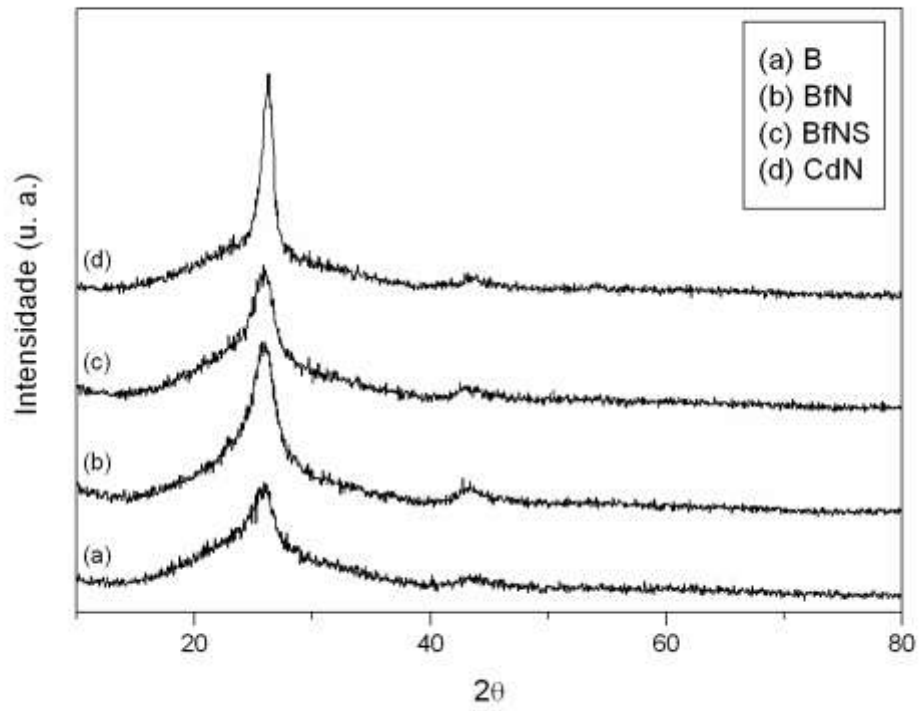


Figura A3: Difratomogramas das amostras do Grupo A.

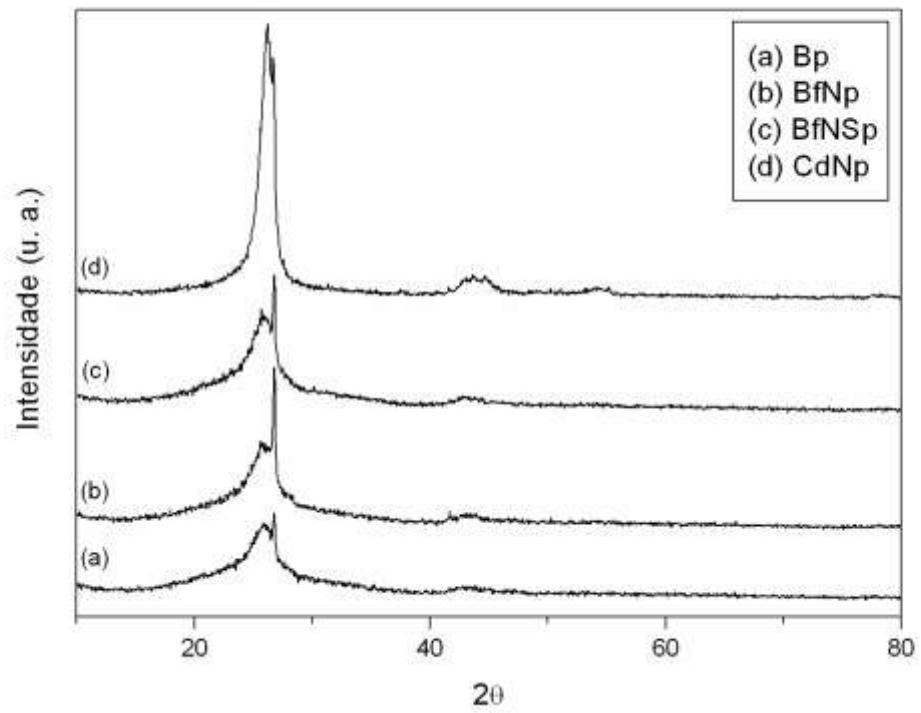


Figura A4: Difratomogramas das amostras do Grupo B.

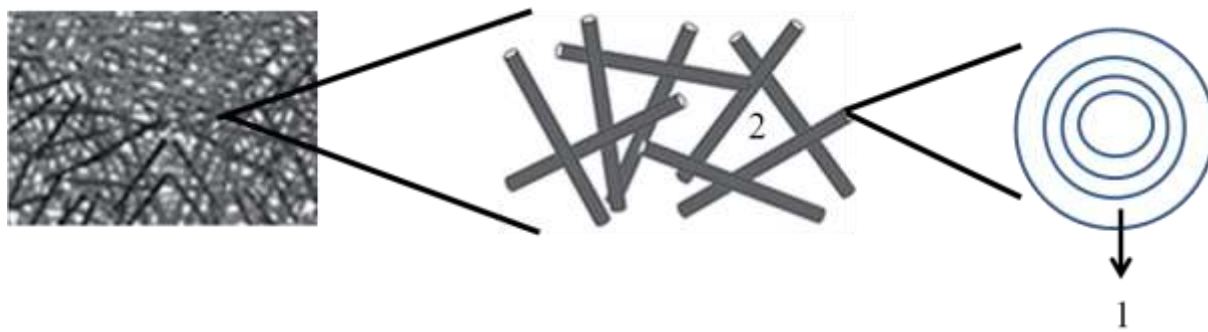


Figura A5: Regiões dos nanotubos de carbono: (1) região de poros formada pelos tubos concêntricos, (2) região de poros formados pelo emaranhamento.