

1. INTRODUÇÃO.

Neste capítulo apresentamos os tópicos que estão sendo desenvolvidos atualmente como a nanotecnologia e nanotubos de carbono. Além disso, comenta-se a revisão bibliográfica dos materiais compósitos de cobre com nanotubos de carbono, com ênfase na síntese e algumas propriedades avaliadas.

1.1. Nanotecnologia.

Na era atual, os grandes avanços da indústria em geral requerem materiais com melhores propriedades e desempenho com relação aos já conhecidos. Muitos materiais estão sendo desenvolvidos e manipulados de uma forma diferente já que com o grande impacto da nanotecnologia, como revolução tecnológica, o homem tem voltado seu pensamento para escalas menores, devido aos materiais nesta escala apresentaram diferentes comportamentos do que os materiais em escala micro e macrométrica.

A nanotecnologia aparece referenciada como um novo campo de exploração científico-tecnológica situado na fronteira do conhecimento. Os elementos na escala nanométrica e ainda seu estudo, já existiam antes de ganhar a denominação de “nano” que hoje os caracteriza. Com o desenvolvimento de instrumental apropriado para observar, manipular e caracterizar elementos diminutos teve um forte impulso nos últimos anos, levando ao rápido desenvolvimento desta área tecnológica, ampliando as suas possibilidades de forma tal que ainda não conhecemos os limites no campo de pesquisa e inovação para este tipo de materiais. Como a palavra de moda é Nanotecnologia, muitos pesquisadores têm diferentes apreciações quando falam que estão trabalhando na escala nano. A nanotecnologia pode ser definida como: *“A engenharia de materiais a partir de átomos e moléculas, que possibilita o uso dos resultados da nanociência para a manipulação e reorganização de nano partículas, promovendo outras combinações e, com isso, a elaboração de novos materiais e dispositivos”* (1).

Uma definição de nanotecnologia aceita pela comunidade científica internacional é citada pela revista ciência hoje (2): *“O conhecimento e manipulação de materiais com dimensões entre 1-100 nm, apresentando estas propriedades únicas que permitem o desenvolvimento de aplicações e dispositivos tecnológicos inovadores”*.

De acordo com as definições anteriores, os materiais com estrutura nanométrica podem ser classificados segundo as medidas que apresentem em seus diferentes eixos ou dimensões. Assim, temos materiais nanométricos em uma dimensão (1D), por exemplo nanotubos; em duas dimensões (2D): filmes finos, em três dimensões (3D): nano partículas.

Por que os materiais em escala nanométrica são diferentes? Principalmente por duas razões: Primeiro os nano materiais têm uma grande área superficial comparada com o mesmo material em sua forma maior (micro ou macrométrica). Isso pode fazer materiais quimicamente mais reativos, por exemplo, em alguns casos materiais que eram inertes em sua forma normal são reativos quando são produzidos em escala nano, além de afetar suas propriedades de resistência mecânica e propriedades de condutividade. Segundo, os efeitos quânticos podem começar a dominar o comportamento do material na escala nano afetando o comportamento óptico, elétrico e magnético do material.

1.2. Nanotubos de Carbono.

Começaremos falando de um dos maiores descobrimento das duas últimas décadas: Os nanotubos de carbono. Por muitos anos somente se conheciam duas formas alotrópicas do carbono: O grafite e o diamante. O primeiro tem sido usado como eletrodos, pela sua condutividade elétrica e como lubrificante. O segundo e conhecido por ser o material mais duro na natureza e tem sido usado como abrasivo, identadores e como pedra preciosa. Mas em 1986 com o descobrimento dos fullerenos e em 1991 os nanotubos de carbono por Iijima (3), o mundo passou a conhecer que o carbono tinha outras modificações muito importantes.

Os nanotubos de carbono (CNT Carbon Nanotubes) apresentam algumas características que não tem o grafite nem o diamante, por exemplo, devido a sua estrutura atômica, são muito rígidos na direção do eixo enquanto permanecem

muito flexíveis, apresentam um módulo de Young de 1 TPa e um limite de escoamento entre 30 e 70 GPa (4).

Além disso, os CNT têm propriedades eletrônicas interessantes, eles podem ser condutores ou semicondutores dependendo do tipo de nanotubo, diâmetro e chiralidade. Assim, os nanotubos tipo “armchair” são condutores metálicos enquanto que os tipos “zig zag” e “chiral” podem ser condutores ou semicondutores e, desta maneira, estes podem ser aplicados em dispositivos eletrônicos (5). Na figura 1.1 apresenta-se o esquema de um nanotubo de carbono de parede simples.

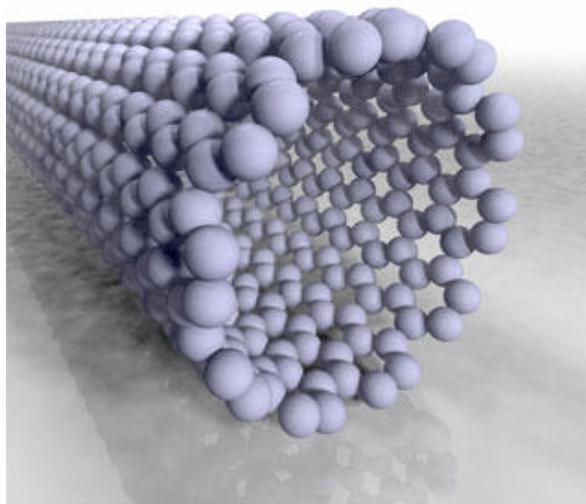


Figura 1.1. Esquema de um nano tubo de carbono de parede simples. (6)

Existem duas formas conhecidas dos nanotubos de carbono: Os nanotubos de parede simples e os nanotubos de parede múltipla.

1.2.1. Nanotubos de Parede Simples.

Os nanotubos de parede simples (SWCNT em inglês Single Wall Carbon Nanotubes) podem ser visualizados como uma folha de grafeno enrolada. Dependendo da orientação da folha do grafeno em relação ao eixo do tubo (chiralidade) os SWCNTs podem ser classificados como: “zig zag”, “armchair” e “chiral” (figura 1.2). Essa chiralidade é de grande importância para as propriedades eletrônicas dos nanotubos.

Os diâmetros dos nanotubos de parede simples estão na ordem de quatro a dez nanômetros, mas já foram reportados nanotubos com 2.5nm de diâmetro (7). O comprimento varia desde os nanômetros até os microns. A princípio, a longitude do tubo deveria ser facilmente controlável pelas variáveis da síntese, mas a realidade parece ser outra.

Devido ao alto peso molecular dos nanotubos de parede simples e sua grande flexibilidade, eles tendem a formar emaranhamento devido às forças de van-der-Waals.

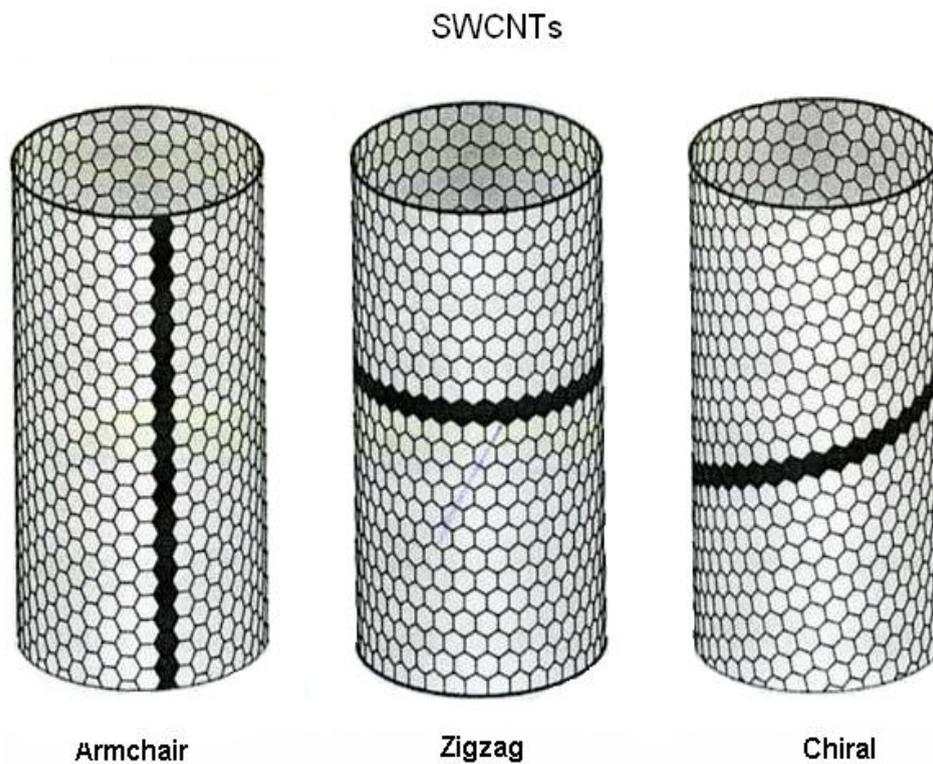


Figura 1.2. Diferentes tipos de nanotubos de carbono (8)

1.2.2. Nanotubos de Parede Múltipla.

Os nanotubos de parede múltipla (MWCNTs Multi Wall Carbon Nanotubes), consistem em muitos nanotubos de parede simples colocados em forma concêntrica. O número de paredes varia de duas a dezenas, e o espaçamento entre cada parede é de 0,334 nm. Os nanotubos de parede múltipla são condutores metálicos, apresentam uma grande faixa de diâmetros na ordem de 10-100 nm. A longitude do nanotubo mais comprido até hoje é de 2,2 mm (9). Nanotubos de

parede múltipla são mais rígidos que os nanotubos de parede simples. Eles podem ser separados por dispersão.

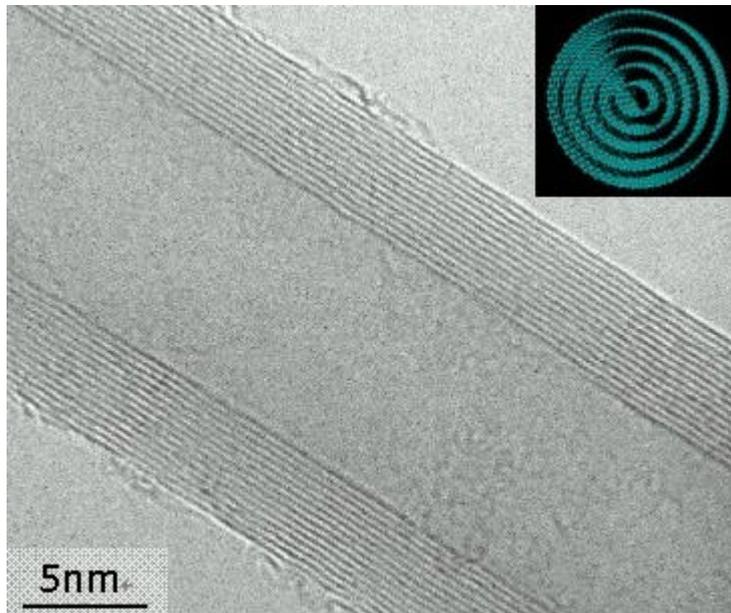


Figura 1.3. Imagem em MET em alta resolução de um nanotubo de parede múltipla, apresentando também o esquema de enrolamento das camadas de grafeno (10).

1.2.3. Métodos de Produção dos Nanotubos.

Os principais métodos de produção dos nanotubos são:

Descarga por arco. Iijima (3) encontrou os primeiros nanotubos de carbono depositados no catodo depois de um experimento de descarga elétrica quando sintetizava fullerenos. Os nanotubos de carbono sintetizados por este método geralmente são resistentes e têm poucos defeitos, mas precisam de purificação já que os nanotubos são misturados com outras formas de carbono.

Deposição química de Vapor (CVD. Chemical Vapor Deposition). Quando hidrocarbonetos como benzeno ou metano, são decompostos dentro de um forno na presença de catalisadores metálicos (ferro, níquel, cobalto), os nanotubos são formados (11). Usualmente o catalisador é depositado no substrato na forma de filme fino ou nanopartículas. Este processo é fácil de programar, os nanotubos resultantes praticamente não requerem purificação, mas as quantidades produzidas são poucas (miligramas/dia).

Pirólise de Spray. É um método útil para fabricação massiva de nanotubos usando Floating catalyts (flutuando na solução e arrastados por um fluxo). Nesta técnica o catalisador é incluído dentro da fonte de carbono na forma de componente metalorgânico (como exemplo ferroceno dissolvido em xileno).

O processo de pirólise envolve a atomização de uma solução inicialmente contida em um recipiente de vidro com ajuda de um fluxo de Ar para dentro de um tubo de quartzo pré-aquecido até temperatura ideal para síntese dos nanotubos (12).

1.2.4. Modelos de crescimento dos Nanotubos de Carbono.

Têm sido propostos dois modelos para o crescimento dos nanotubos de carbono: O primeiro é crescimento de ponta e o segundo crescimento na base (11). No crescimento da ponta, o nanotubo cresce a partir da partícula de catalisador metálico a qual fica aderida ao suporte usado, este modelo é chamado “Modelo de Baker”.

No crescimento na base, o nanotubo cresce entre o suporte e o catalisador, este modelo é chamado de “Oberlin”. Na figura 1.4 é apresentada de forma esquemática os dois modelos de crescimento dos nanotubos de carbono :

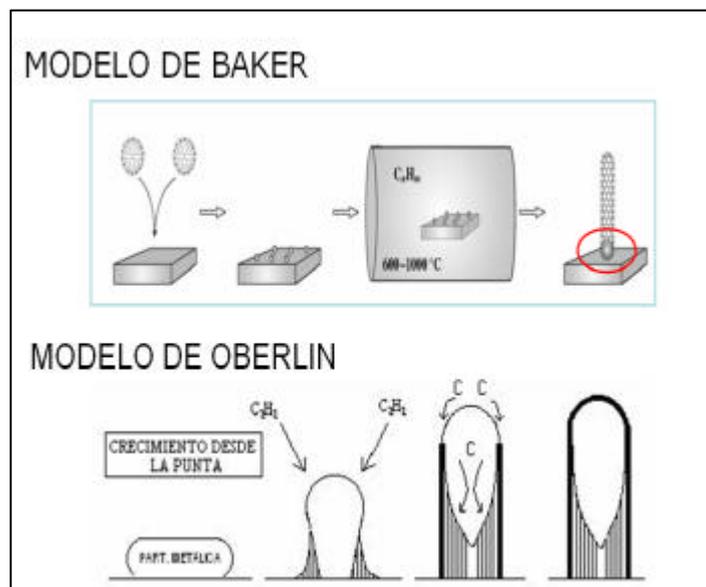


Figura 1.4. Esquema dos modelos de crescimento dos nanotubos de carbono (13). Modelo de crescimento da Ponta (Modelo de Baker) e modelo de crescimento na base (Modelo de Oberlin).

1.2.5. Molhabilidade dos Nanotubos de Carbono.

E. Dujardin et al, (14), foram os primeiros em estudar a molhabilidade dos nanotubos de carbono. Os CNTs podem ser molhados e preenchidos com substâncias que possuem baixa tensão superficial como sulfuros, selênio e césio cuja tensão superficial é inferior a 200 mJ/m^2 .

Isso implica que metais puros não molham a cavidade interna dos nanotubos por capilaridade sem usar água e solventes orgânicos. Cabe ressaltar que o Cobre tem uma tensão superficial de 1430 mJ/m^2 , o que faz com que não molhe os nanotubos de carbono em condições normais.

1.3. Materiais compósitos em geral.

Atualmente a indústria em geral requer um melhor desempenho dos materiais que estão no mercado atual. A maioria desses materiais se caracteriza porque muitas combinações de propriedades não podem ser identificadas individualmente em metais ou ligas metálicas, materiais cerâmicos ou poliméricos. Um compósito é constituído por dois ou mais materiais onde cada um influi significativamente nas características do material final. Os materiais compósitos podem ser classificados segundo o tipo de matriz em: Materiais com matriz cerâmica, metálica ou polimérica e segundo o tipo de reforço em: Materiais com reforço particulados $L/D=1$, materiais reforçados com fibras cortas $L/D>1$ e materiais reforçados com fibras longas $L/D \gg 1$. (L = Longitude da fibra, D = diâmetro da fibra).

1.4. Materiais compósitos reforçados com Nanotubos de carbono ou fibras de carbono.

A pergunta pertinente é: O que aconteceria se existisse um material fornecido industrialmente que aproveitasse os materiais já conhecidos, mas que além disso também aproveitasse as propriedades dos nanotubos de carbono? A resposta são os materiais compósitos. Ainda, mais interessante será se este material compósito é nanométrico tanto na matriz quanto no reforço, já que além

de melhorar as propriedades dos materiais em escala micro vai ser influenciado pelos nanotubos ou fibras de carbono.

Recentes pesquisas na incorporação de CNTs dentro de matrizes cerâmicas e metálicas para formar estruturas compósitas estão sendo revisados com ênfase em métodos de processamento, desempenho mecânico e futuras aplicações.

Quais são os principais motivos para desenvolver materiais compósitos com CNTs? A resposta depende do tipo de matriz usada no compósito.

1.4.1. Materiais reforçados com matriz cerâmica.

A maior desvantagem dos cerâmicos é a fragilidade. Por exemplo, a maioria dos metais tem tenacidade à fratura 40 vezes maior que os cerâmicos convencionais (15). Esta é devido aos fortes enlaces híbridos, iônico-covalente. Estas fortes uniões previnem a deformação como ocorre nos metais dúcteis. Aplicando esforços ou tensões estas tendem a se concentrar em trincas, cavidades ou impurezas químicas e interfaces de grão. O resultado é a fratura frágil.

Devido a isso, para materiais com matrizes cerâmicas, a propriedade de maior importância é a tenacidade ou resistência à propagação de fraturas. Cerâmicas são rígidas e fortes, mas com a adição de CNTs o objetivo é melhorar a tenacidade (15).

Além disso, com a adição de pequenas frações de CNTs pode-se melhorar o choque térmico devido à grande condução térmica dos nanotubos de carbono. As aplicações deste tipo de material estão em etapa de desenvolvimento. Algumas das atuais aplicações são(15):

- Compósitos de cimento com fibras de carbono. Foram feitos no
- Japão. As fibras incrementam o limite de resistência do concreto e modificam o modo de fratura. A fibra não se deteriora em presença de meio alcalino.
- Supercondutores de Nitrito de Nióbio (NbN). Filmes finos de NbN são aplicados sobre fibras de carbono por CVD. Este compósito é aplicado em lasers de alta energia, feixe de partículas e canhões eletromagnéticos.

1.4.2. Materiais reforçados com matriz metálica.

O estudo de materiais compósitos reforçados com nanotubos de carbono começou aproximadamente no ano 2000. Para materiais com matriz metálica, o melhoramento de propriedades como tenacidade, dureza, resistência ao desgaste e resistência à fadiga são desejáveis. Além disso, propriedades elétricas, térmicas magnéticas e vibracionais estão sendo pesquisadas em diferentes trabalhos (16,17,18). As matrizes usadas podem ser Al, Mg, Cu, Ni, ligas de Ag-Cu, Pb.

Materiais compósitos de matriz metálica reforçados com fibras de carbono são de grande importância porque as fibras de carbono ajudam a reduzir o coeficiente de expansão térmica, incrementar a resistência mecânica, o módulo de elasticidade e diminuir a densidade.

Estes compósitos com combinação de baixo coeficiente de expansão térmica e alta condutividade térmica são atrativos para pacotes eletrônicos, sua baixa densidade faz com que sejam atrativos para eletrônica aeroespacial, estruturas espaciais etc.

Algumas propriedades de compósitos de matriz de cobre e alumínio se apresentam na tabela 1.1

Material	Fração Volumétrica (%)	Densidade (g/cm ³)	Condutividade térmica axial (W/mK)	Coeficiente de expansão térmica CTE. (10 ⁻⁶ /°C)
Cobre	-	8,94	391	17,6
Cobre/invar/Cobre	-	8,19	131	5,8
Cu/P-120 Fibras de Carbono	60	6,23	522	-0,07

Tabela 1.1. Comparação de densidade, condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica de vários metais puros e reforçados com fibras de carbono (19).

Comparados com os compósitos de matriz polimérica, os compósitos de matriz metálica apresentam maior resistência a alta temperatura, alta resistência ao fogo, alta condutividade térmica e módulo de elasticidade maior, não tem absorção na umidade, baixa resistividade, ausência de gases. Como desvantagens, os compósitos de matriz metálica tem altos custos de fabricação.

Potenciais aplicações deste tipo de compósitos são aquelas onde é requerida uma alta condutividade térmica e rigidez. Algumas aplicações típicas são:

- Alas radiais de aquecimento em sistemas nucleares espaciais.
- Câmaras de impulso de foguetes em lançamentos espaciais.
- Trocadores de calor para componentes hipersônicos em veículos.
- Sumidores de calor para pacotes eletrônicos de alta densidade.

Compósitos de matriz metálica reforçados com fibras de carbono:

Fibras de carbono com matriz metálica (tipicamente cobre e alumínio) são compósitos proeminentes com vantagens definitivas sobre compósitos de matriz polimérica, como por exemplo, condutividade elétrica, resistência e estabilidade dimensional a alta temperatura. Além disso, seu coeficiente de expansão térmica (CTE) é mais baixo que os que já foram feitos.

Interação fibra Matriz:

A interface fibra-matriz é o fator crítico. Alumínio e outros metais em estado líquido tendem a reagir com as fibras e formar carbetos ou inter-metálicos. Isso pode resultar em difusão de camadas, o que degrada a resistência das fibras e reduz à estabilidade do reforço no compósito.

A interface química pode ser complicada e envolve a formação de limites de grão preferenciais atacados por soluções sólidas, poros, recristalização formação de micro fissuras e outros fenômenos em detrimento das propriedades do material. O par galvânico entre a matriz metálica e a fibra pode causar corrosão galvânica como é o caso da matriz de alumínio. Com o cobre este problema desaparece já que ele tem pouca ou quase nula corrosão galvânica (20).

Os problemas de difusão podem ser parcialmente superados, aplicando um revestimento de titânio, boro, níquel, cobre ou carbetos de nióbio sobre a fibra antes de processar o compósito.

No caso de compósitos de matriz de cobre, estes têm alta condutividade térmica e baixa resistividade elétrica. Devido à alta temperatura de fusão do cobre, as matrizes de cobre não são convenientes para processos de fabricação por infiltração, considerando métodos mais convenientes à eletrodeposição e pressão a quente (20). Alguns resultados usados pelo método de eletrólise usando 35% em vol. de fibras reportaram as seguintes propriedades (20, 21):

- Condutividade térmica = 270 W/m/K
- Coeficiente de expansão térmica = $(200^{\circ}\text{C}) = 6 \times 10^{-6} /\text{K}$
- Módulo de Young = 150-190 GPa.

A condutividade térmica, elétrica e coeficiente de expansão térmica diminuem com o incremento da fração volumétrica das fibras, enquanto que o módulo de Young aumenta. Algumas aplicações deste tipo de compósitos são (21,22):

Elementos para resistência ao desgaste, por exemplo, os requeridos em escovas de motores elétricos, os compósitos de cobre com fibras de carbono apresentam maior resistência ao desgaste que as ligas de cobre. No caso da presença do estanho, diminui a taxa de desgaste e coeficiente de fricção.

O níquel como matriz é desejável por causa da resistência a quente. No entanto, o níquel catalisa a recristalização das fibras de carbono por aquecimento o que resulta em deterioração.

Em matrizes de Sn-5Pb se tem baixa taxa de desgaste e baixo coeficiente de fricção fazendo-se eles atrativos para chumaceiras.

As matrizes de chumbo são usadas como eletrodo positivo em baterias recarregáveis chumbo - ácido.

Materiais aplicados com êxito para dispositivos eletrônicos são: CNT-Sb/Sn em ânodos em baterias de Li^+ , CNT-Ni/P para dispositivos resistentes ao desgaste, recobrimentos de CNT-Co os quais apresentam grande coercitividade magnética .

1.4.3. Materiais reforçados com matriz polimérica.

Compósitos de matriz polimérica fazem com que o material seja mais forte, tenaz e mais resistente a choques térmicos que o grafite convencional.

Com a baixa densidade do carbono, a resistência específica (resistência/densidade), módulo específico (módulo de elasticidade/densidade) e condutividade térmica específica (condutividade/densidade), dos compósitos carbono-carbono, são os maiores entre este tipo de compósitos. Além disso, o coeficiente de expansão térmica é perto de zero (23).

Dependendo da temperatura de carbonização/grafitização, a matriz resultante de carbono pode variar entre amorfa e grafitica. As principais desvantagens são seus custos de fabricação a pobre resistência à corrosão, as pobres propriedades inter lamelares e a dificuldade de juntar materiais deste tipo.

Para materiais compósitos reforçados com nanotubos de carbono foi encontrado que a máxima tensão de cisalhamento na interface de união entre os nanotubos e a matriz aumenta com o incremento dos nanotubos (24).

Entre os campos de aplicação estão elementos de aquecimento de fornos, constituintes de foguetes, trocadores de calor.

1.5.

Materiais compósitos de Cobre- Nanotubos de carbono.

Desafortunadamente, a fabricação de materiais dificulta ou limita o desenvolvimento de materiais reforçados com nanotubos. A chave principal é obter uma dispersão uniforme dos CNTs na matriz. Danos ou destruição apresentados nos CNTs são devidos a altas temperaturas e ambientes reativos associados com matrizes cerâmicas e metálicas (18).

Dentro dos materiais compósitos de matriz metálica, os compósitos Cu-CNT, chamam muito a atenção já que o cobre é um metal de muita aplicação industrial e existem no mundo grandes reservas deste material. Além disso, sabemos que o cobre tem excelentes propriedades de condução térmica e elétrica, e se espera que, com a adição dos nanotubos de carbono, melhore suas propriedades mecânicas e condutoras.

Em continuação será apresentada a revisão dos métodos de fabricação e algumas características dos compósitos de Cu-CNT produzidos até agora.

1.5.1. Métodos de síntese.

Para a fabricação deste tipo de materiais tem-se realizado muitas tentativas por diferentes métodos, os quais estão em contínuo estudo, já que ainda se tem pouca informação da interação entre os nanotubos e a matriz metálica e o controle das variáveis para obter bons nanocompósitos. Os principais métodos de síntese e algumas das características das propriedades são descritos a continuação:

Métodos de processamento de pós têm sido usados para fabricar tanto cerâmicos quanto matrizes metálicas. O problema de se usar pó metálico é o diâmetro pequeno e a grande razão de aspecto dos CNTs. Estes podem dificultar a obtenção de uma boa mistura das fases antes da sinterização à pressão a quente.

Alguns processos empregam técnicas de moagem (atrimento), usando baixos conteúdos em fração volumétrica dos CNTs. S.R.Dong et al, & J.P.Tu et al (25,26), usaram este método com pó de cobre comercial (tamanho 9 microns), misturado com os nanotubos de carbono previamente tratados com ácidos. Uma vez misturados os dois materiais foram submetidos a atrimento por 30min e posteriormente a compactação a 350 MPa por 5 minutos. A sinterização isotérmica foi realizada em vácuo a 850 °C por 2 horas. Eles estudaram o comportamento ao desgaste deste compósito e concluíram que a oxidação é o principal mecanismo de desgaste. A formação de um filme de carbono pode reduzir a fricção e taxa de desgaste. O comportamento na fricção depende da fração volumétrica dos CNTs. Foi observado que compósitos com conteúdos entre 10-12% de fração volumétrica apresentaram a melhor resistência ao desgaste.

Chunnian He, et al.(27), quiseram fazer compósitos sintetizando nanotubos de carbono sobre partículas de Ni, Cu e Al_2O_3 , usando os princípios da deposição química de vapor. O método consistia em usar uma mistura de pó, algum suporte cerâmico e catalisadores de Fé, Ni, o Co, para o crescimento dos CNTs dentro do pó. Eles concluíram que se podia fazer crescer dois e três nanotubos de cada partícula metálica de cobre.

Os CNTs aparentemente facilitam os processos de extrusão à alta temperatura. Usando esta conformação mecânica pode-se processar MMC (metal matrix composites). Este método pode conseguir compósitos onde os nano tubos são altamente alinhados. P. Quang et al (28), fizeram um nano compósito de

Cobre com nanotubos de carbono (1% Vol.), por via ECAP (Equal channel angular Pressing). O método consiste em misturar um pó de cobre comercial (tamanho de grão < 3nm) com os nanotubos de carbono e fazer uma deformação plástica severa, fazendo passar o material várias vezes através de uma matriz. Com isso foram encontrados aglomerados de nanotubos de carbono e porosidade no compósito resultante nas primeiras deformações.

Yan-Hui Li et al, (29), processaram um material compósito por deformação à frio de um sanduíche de filmes de cobre e nanotubos, com posterior tratamento térmico de recozimento a 1050 °C por 10 horas. O compósito apresentou uma boa adesão entre os nanotubos e o cobre. Eles fizeram ensaios mecânicos e os resultados foram: resistência a tensão: 361MPa e módulo de Young: 135 GPa.

Um método para obter compósitos em escala nanométrica de matriz metálica por via química é o descrito por Brocchi et al, (30) onde é sugerido que alguns compostos, entre eles nitrato de Ni e Cu, podem ser facilmente dissociados em partículas com tamanho nanométrico. O método envolve processos de dissociação de nitratos e redução com Hidrogênio. P. Ayala et al (31), aplicaram este método para produzir um nanocompósito de Ni-CNT, decorando os nanotubos de múltipla parede com as partículas de Ni. O interessante deste trabalho é que os nanotubos usados (dopados com nitrogênio) não precisaram funcionalização com algum tipo de ácido e obtiveram uma boa aderência e homogeneidade de partículas metálicas de Ni sobre os nanotubos. Este mesmo processo foi usado por Hua-Qiang et al. (32), para obter nano partículas de Fé e Ni depositadas em nanotubos de carbono

Métodos de pressão a quente e métodos de pressão isostáticos têm sido usados para produzir materiais compósitos, aonde os CNTs inibem o crescimento de grão durante o processamento a alta temperatura. Quando se trabalha com pó, altas temperaturas de sinterização podem criar dificuldades para a identificação dos CNTs, particularmente quando se usam baixas frações volumétricas e pode-se causar deterioração dos nanotubos ou fibras, como foi observado por Cs. Balázs et al (33).

Kyung et al^{a,b} (34,35) usaram o processo nobel de fabricação chamado “processo a nível molecular”. Obtiveram cobre em pó a partir do nitrato de cobre. Posteriormente misturaram o pó de cobre com tamanho entre 200-300 nm com os nanotubos de carbono, fizeram moagem, compactação isostática a 10 MPa e

sinterização. O diferente deste trabalho é o uso do método “spark plasma” para sinterizar o material.

A principal vantagem deste método é o uso de tempos curtos e baixas temperaturas, o que faz com que se possa garantir um melhor controle nas partículas com tamanhos nanométricos. Medições de dureza para compósitos com 5% vol e 10% vol de nanotubos de carbono, por nano indentação a 400nm de profundidade foram de 1,11 GPa e 1,75 GPa respectivamente e o limite de elasticidade o foi de 370 GPa e 589 MPa respectivamente.

Outros métodos incluem fluxo líquido dentro de um arranjo de CNTs. Longshan Xu et al (36), sintetizaram um material compósito de cobre em forma de esferas com nanotubos de carbono. Eles usaram sulfato de cobre, NaOH e glycol na síntese. O mais importante, segundo eles, é a taxa de titulação com NaOH já que ela influencia no tamanho das esferas. A solução foi submetida a calcinação e posterior redução com hidrogênio. Obtiveram tamanhos de partículas de cobre de 200 nm.

Cornelia Otto (18) empregou métodos eletrolíticos, e métodos mecânicos de sanduíche para fazer filmes finos de cobre com nanotubos de carbono. Ela fez um trabalho completo sobre síntese e caracterização dos filmes, usando a técnica de feixe de íons para fazer colunas no filme e avaliar as propriedades mecânicas. Dentro dos resultados do trabalho, ela não detectou nenhuma influência dos nanotubos de carbono nas curvas esforço-deformação, possivelmente pela baixa fração volumétrica dos nanotubos(1% wt), mas encontrou um incremento de 100% na tenacidade do material, comparado com o mesmo material sem nanotubos.

Cailu Xu et al.(37) decoraram nanotubos de carbono com partículas de cobre com tamanho aproximado de 10nm, usando eletrólise a partir do sulfato de cobre. Os autores enfatizam um bom pré-tratamento dos nanotubos de carbono com ácido nítrico e sulfúrico para se obter esses resultados.

Y. L. Yang et al.(38) usaram também o método eletrolítico, só que no momento da deposição aplicaram ultrassom no eletrólito para garantir uma maior uniformidade e dispersão dos nanotubos de carbono. O recobrimento apresentou um tamanho de cristalito de 180nm. Fizeram medições de condutividade elétrica e o compósito apresentou uma resistividade de $1.65 \times 10^{-8} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$. a 298 K.

X.Y.Tao et al.(39) fizeram um trabalho interessante sobre cobre preenchendo nanocônes de carbono. Estes sintetizaram o pó de Cu a partir do

nitrate de cobre, nitrate de potássio, nitrate de magnésio e ácido cítrico $C_6H_8O_7$, até obter cobre metálico por redução com hidrogênio misturado com o magnésio. Seguidamente, fizeram CVD (deposição química de vapor), para encapsular o cobre dentro do carbono. Eles mostraram que a encapsulação do Cu, dentro das células de carbono produz uma barreira efetiva contra a corrosão e, conseqüentemente, assegurará a estabilidade do Cu. Os nanocônes apresentaram tamanhos de 100-200nm.

1.6. Motivação.

Como foi apresentado nos itens anteriores e na revisão da literatura sobre os métodos de síntese empregados até agora, pode-se deduzir facilmente que a área de pesquisas na área dos nanocompósitos está aberta e em contínuo crescimento. Isso é de grande motivação já que os resultados obtidos até agora são poucos e contraditórios, além disso, muitos fenômenos ainda estão no vácuo do inexplicável. Como contribuição científica, este trabalho aporta um método alternativo para sintetizar este tipo de nanocompósitos por via química. A diferença com os demais do mesmo tipo está na adição dos nanotubos no momento da dissociação do nitrate e não depois, como tem sido realizado pelos demais pesquisadores, pensando na produção de maiores quantidades do material, de uma forma rápida, simples e eficaz.

1.7. Objetivo.

Em vista da importância deste tipo de material, o presente trabalho tem como objetivo principal: Obter um material compósito de cobre-nanotubos de carbono por via química, processá-lo e caracterizá-lo. Os objetivos específicos são:

- Sintetizar o compósito Cobre-Nanotubos de Carbono, a partir da dissociação do nitrate, junto com os nanotubos de carbono, a obtenção de óxido e sua posterior redução com Hidrogênio.
- Estudar teoricamente a termodinâmica e cinética das reações envolvidas no processo de síntese.

- Caracterizar por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e de varredura(MEV) o compósito obtido.
- Medir a condutividade elétrica do compósito obtido.
- Avaliar a dureza e módulo de elasticidade do compósito usando nanoindentação.