

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.**

Neste capítulo, se discutirá os resultados gerados na obtenção do compósito Cu-2%CNT segundo a metodologia experimental explicada no capítulo 3. Os resultados são apresentados em forma consecutiva, começando pelas etapas de dissociação, redução com hidrogênio, compactação e sinterização. No seguinte capítulo, se apresentará a caracterização por MET. As medições de condutividade e nanoindentação serão apresentadas no final do capítulo.

### **4.1. Etapa de dissociação.**

Inicialmente, trabalha-se somente com o nitrato de cobre para analisar os aspectos termodinâmicos e cinéticos da dissociação dele, devido ao cobre estar em maior quantidade percentual no compósito. Posteriormente, as condições escolhidas (temperatura, tempo) foram aplicadas numa seguinte etapa adicionando os nanotubos de carbono. Devido à estabilidade dos nanotubos, é tomado como princípio que, ao adicionar uma proporção pequena 2%, eles não afetarão a síntese química nesta etapa do processo.

A dissociação foi realizada em diferentes condições de temperaturas e tempos; a porcentagem de dissociação foi confirmada através de medições de perda de massa, comparando o valor teórico estequiométrico da reação química e o dado experimental que é obtido ao final do processo. Para esta etapa cabe destacar que este é um processo não isotérmico que ocorre em atmosfera aberta. Na figura 4.1 apresenta-se um esquema simplificado do aquecimento e resfriamento na etapa de dissociação.

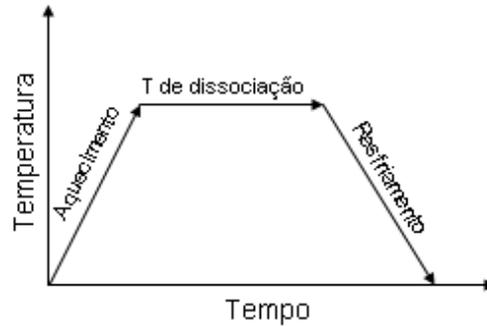


Figura 4.1 Esquema simplificado do aquecimento e resfriamento na etapa de dissociação.

O processo de dissociação teve uma taxa de aquecimento e resfriamento. Nas figuras 4.2 e 4.3 são apresentadas as respectivas curvas de aquecimento e esfriamento da manta aquecedora contendo o Becker com uma solução de nitrato de cobre:

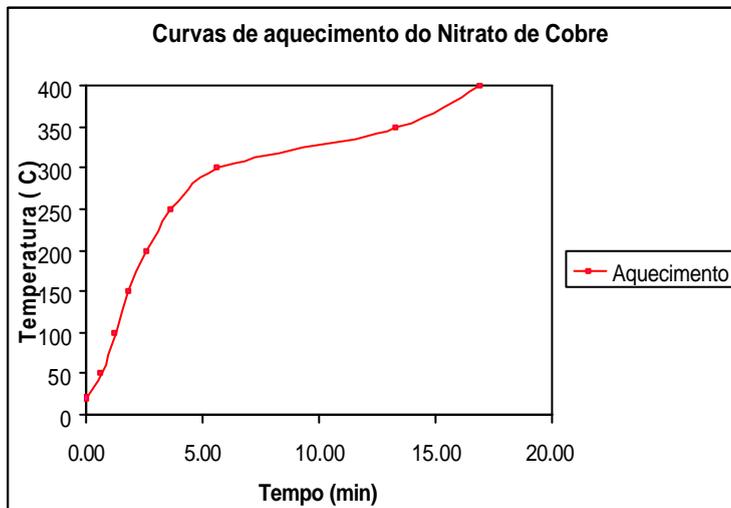


Figura 4.2 Curva de aquecimento na dissociação do nitrato de cobre. Na faixa de 300°C a 350 °C, a taxa de aquecimento diminui, já que se apresenta despreendimento de NO<sub>2</sub>.

Na figura 4.3 se apresenta a curva do resfriamento, da manta aquecedora contendo o Becker e o nitrato já dissociado completamente.

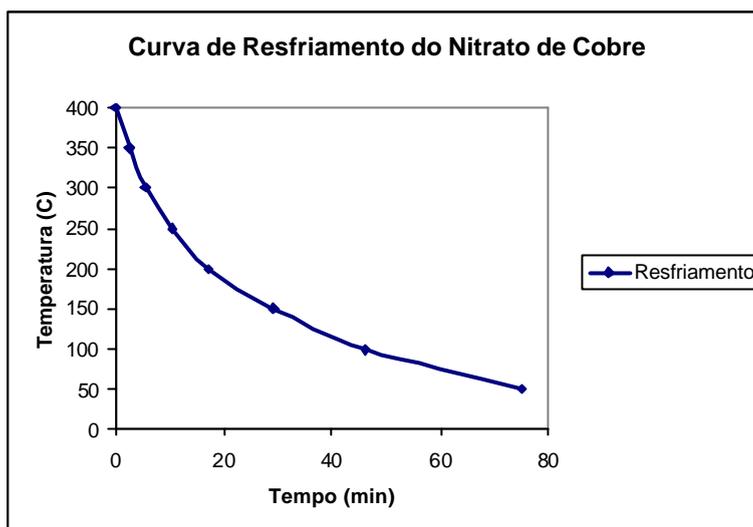


Figura 4.3 Curva do resfriamento na etapa de dissociação.

A curva de aquecimento, a dissociação do nitrato, começa com uma relação linear entre temperatura e tempo, apresentando uma taxa de aquecimento de 65 °C/min. Quando é atingida uma faixa de temperatura entre 310 e 330°C, começa o desprendimento de vapor cor marrom característico do NO<sub>2</sub>, como pode-se ver na figura 4.4. Ali a curva apresenta uma troca de inclinação e a taxa de aquecimento vira mais lenta, 7 °C/min. Passada a temperatura de 350°C, sofre novamente uma troca de pente onde o aquecimento vira maior com uma taxa de 11°C/min. Já o resfriamento apresenta um comportamento exponencial com uma taxa de 6°C/min, aproximadamente.



Figura 4.4 Desprendimento de vapor cor marrom característico do NO<sub>2</sub>.

A dissociação vai ocorrendo por etapas. Primeiro, evaporação de água (vapor incolor), depois o desprendimento de nitrogênio (vapor incolor); na faixa de 310°C-330°C ocorre desprendimento de NO<sub>2</sub> (vapor cor marrom), e, finalmente, começa uma calcinação do pó já formado com desprendimento de

vapor incolor. Nas seguintes figuras(4.5, 4.6, 4.7 e 4.8) são apresentadas uma seqüência completa de imagens da dissociação do nitrato de cobre a 250°C em diferentes tempos. As imagens tomadas são por microscopia óptica:

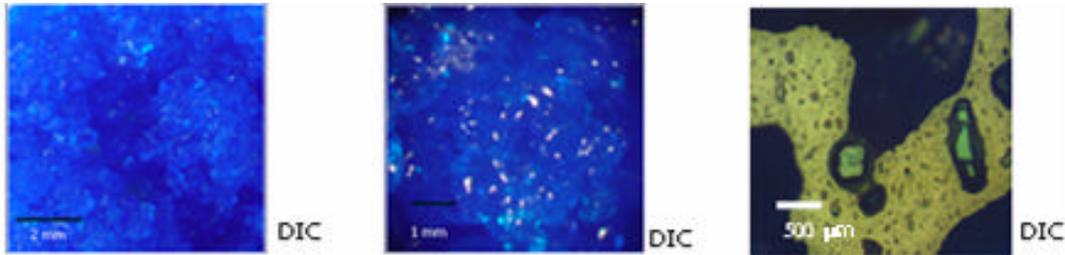


Figura 4.5 Nitrato de Cobre em estado como recebido.

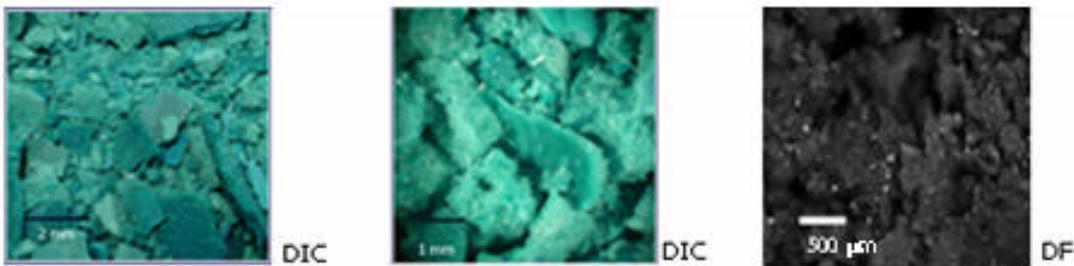


Figura 4.6 Nitrato dissociado a 250°C por 15 min

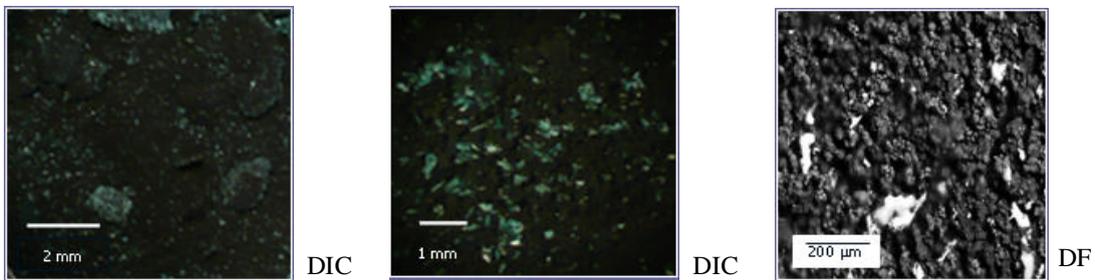


Figura 4.7 Dissociação do nitrato de cobre a 250°C por 1 hora.

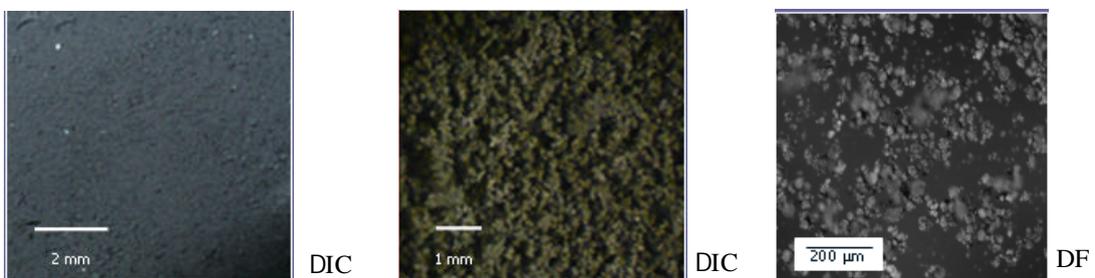


Figura 4.8 Dissociação do nitrato de cobre a 250°C por 2 horas.

Pode-se ver que, a uma temperatura fixa de 250°C, à medida que o tempo passa o material vai trocando de cor. Inicialmente, o nitrato era de cor azul como se observa em modo DIC (contraste diferencial de fase). Quando a água evapora, o nitrato vira cor verde e começa a formação dos cristais de óxido de cobre, como é apreciado na imagem em DF (campo escuro). Posteriormente, o pó que se forma fica da cor preta, característica do óxido de cobre. Pode-se dizer que ocorreu uma dissociação total do nitrato para óxido.

A formação do óxido de cobre vai ocorrer em certas condições que vão depender da temperatura e do tempo de dissociação. Para o estudo desta etapa foram usadas 4 temperaturas (250, 300, 350 e 400°C) e diferentes tempos, até obter uma formação completa de óxido. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.9 e na tabela 4.1. Nota-se que, para temperaturas acima de 300°C, a dissociação do nitrato para óxido ocorre em tempos menores do que 15 min. Ainda a 400°C e 5 min já se têm uma porcentagem de dissociação relativamente alta de 97%.

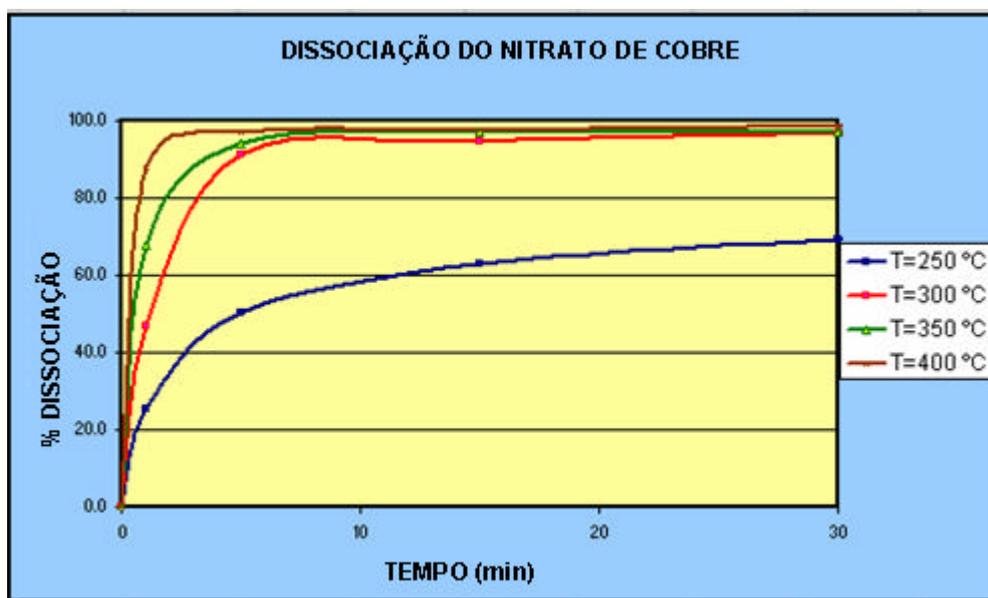


Figura 4.9 % Dissociação vs tempo para o nitrato de cobre a 250, 300, 350,400°C.

| TEMPO (min) | % Dissociação |          |          |          |
|-------------|---------------|----------|----------|----------|
|             | T=250 °C      | T=300 °C | T=350 °C | T=400 °C |
| 0           | 0.0           | 0.0      | 0.0      | 0.0      |
| 1           | 25.5          | 46.9     | 68.0     | 87.7     |
| 5           | 50.1          | 91.1     | 94.3     | 97.2     |
| 15          | 62.7          | 94.7     | 97.1     | 97.4     |
| 30          | 69.1          | 96.7     | 97.3     | 98.7     |
| 60          | 79.7          | 97.5     | 97.7     | 100.0    |
| 120         | 97.2          | 99.3     | 99.8     | 100.0    |
| 180         | 98.2          | 100.0    | 100.0    | -        |
| 240         | 98.5          | -        | -        | -        |
| 300         | 98.5          | -        | -        | -        |

Tabela 4.1 % Dissociação a 250,300,350 e 400°C e diferentes tempos.

Para se conhecer o tipo de óxido que se formou, algumas amostras dissociadas foram analisadas por difração de raios X, como é apresentado nas figuras 4.10, 4.11 e 4.12. Conforme o esperado e com base nos dados termodinâmicos a espécie obtida foi a de CuO (tenorita) com estrutura monoclinica, com parâmetros de rede  $a = 4.684\text{Å}$ ,  $b = 3.425\text{Å}$   $c = 5.129\text{Å}$  e ângulo  $\beta = 99.47^\circ$ .

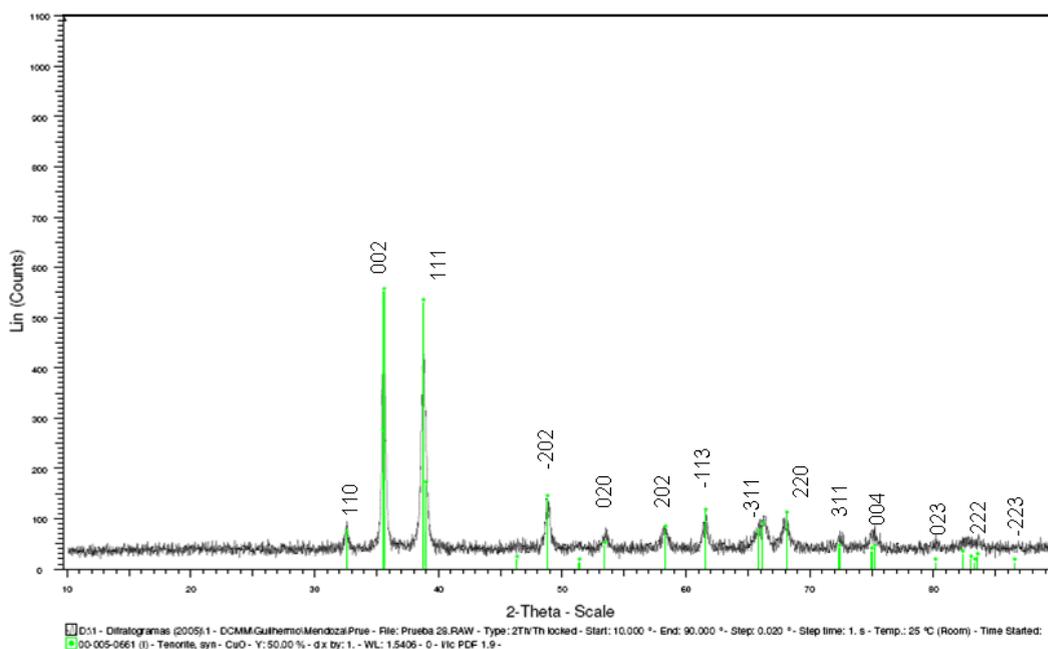


Figura 4.10 Espectro por difração de raios X, correspondente ao CuO, obtido a partir da dissociação do nitrato de cobre a 250°C por 2 horas. Ajustado com o software Topas 3.

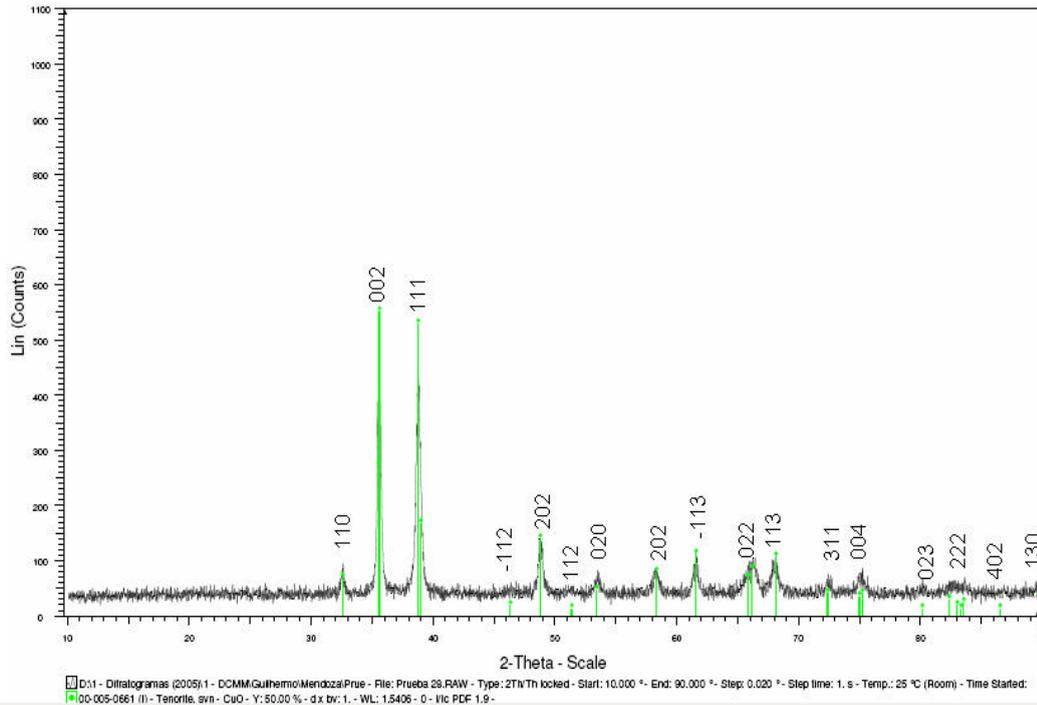


Figura 4.11 Espectro por difração de raios X, correspondente ao CuO, obtido a partir da dissociação do nitrato de cobre a 350°C por 2 horas. Ajustado com o software Topas 3.

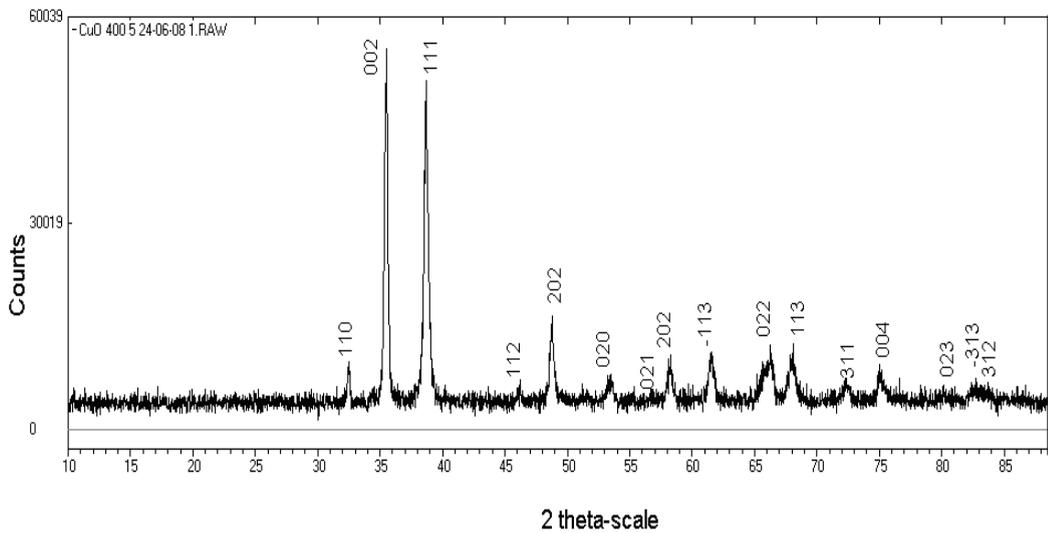


Figura 4.12 Espectro por difração de raios X, correspondente ao CuO, obtido a partir da dissociação do nitrato de cobre a 400°C por 5 min. Ajustado com o software Topas 3.

Nas diferentes condições de dissociação realizadas, o óxido que se gerou foi o CuO. Analisando os espectros de raios x e fazendo o ajuste usando o método de Rietveld através do software topas 3 determinou-se o tamanho de cristalito. À

medida que a temperatura de dissociação aumenta, o tamanho do cristalito também aumenta como pode ser apreciado na tabela 4.2:

| Condição de dissociação;       | Tamanho de cristalito em nm |
|--------------------------------|-----------------------------|
| Dissociação a 250° por 2 horas | 33                          |
| Dissociação a 300° por 2 horas | 36                          |
| Dissociação a 350° por 2 horas | 41                          |
| Dissociação a 400° por 5 min   | 47                          |

Tabela 4.2. Tamanho de cristalito do CuO formado em diferentes condições.

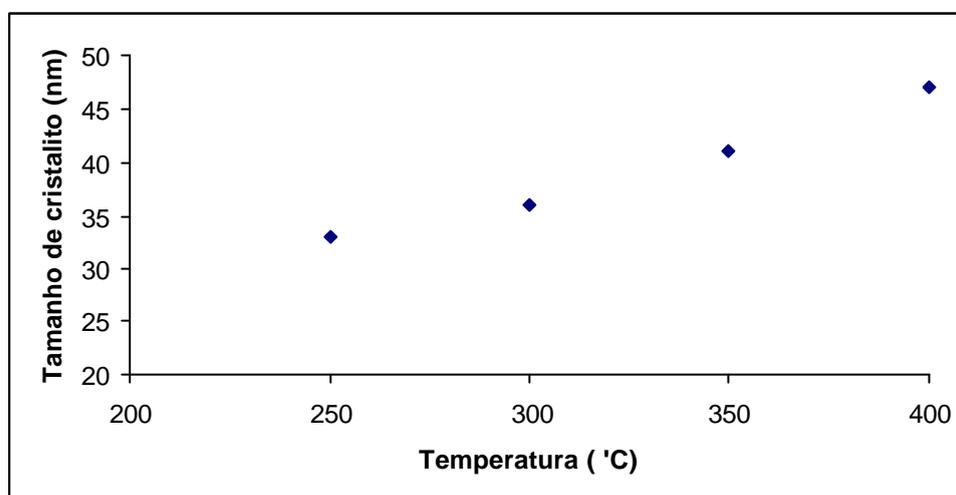


Figura 4.13 Tamanho de cristalito vs T do CuO formado em diferentes condições.

O crescimento do cristalito apresenta uma tendência linear na faixa de temperatura usada. Considerando a variação de 100°C, o cristalito somente cresce 16nm, para as mesmas condições de tempo (2 horas). Essa variação de tamanho de cristal no momento da dissociação do nitrato de cobre é bem menor, contrário ao que acontece, por exemplo, com o nitrato de Níquel (55,56) onde os tamanhos de cristalito apresentam altas variações em condições próximas de temperatura e tempo de dissociação. Já na temperatura de 400°C, em 5 min, o tamanho do cristalito é maior, o que indica que com tempos longos acrescentará o valor. Além disso, foi confirmado que no processo de dissociação vão obter-se partículas de tamanhos nanométricos na ordem de 30-50 nm. A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão do CuO formado é apresentado no capítulo 5.

Uma vez analisada a etapa de dissociação com o nitrato puro, se adicionou os nanotubos de carbono, junto com o nitrato e água deionizada até formar uma solução aquosa homogênea. Devido aos nanotubos possuírem caráter hidrofóbico e sua molhabilidade por metais, cujas soluções tenham uma tensão superficial maior a 200 mN/m (31), é quase impossível, é necessário a aplicação de algum elemento que consiga uma modificação da tensão superficial dos nanotubos para eles ficarem em suspensão homogênea. Além disso, os nanotubos de carbono tendem a emaranhar-se e, portanto, é necessário aplicar agitação para desemaranhar os nanotubos.

Alguns pesquisadores atualmente estão tentando resolver esse problema. Uns estão usando elementos orgânicos como dimethyl formamide, coprocophyrina e dodecibenzeno sulfonato de sódio (15,21,22) enquanto outros trabalharam na funcionalização das paredes dos nanotubos com ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido palmítico (32,38), já que além de purificar os nanotubos no momento da síntese, criam defeitos nas paredes gerando grupos funcionais, e assim, permitem que outros elementos como metais possam se aderir nestes sítios preferenciais. P. Ayala (57) funcionalizou os nanotubos induzindo defeitos por dopagem com nitrogênio e conseguiu uma boa aderência entre partículas de Níquel e nanotubos de carbono.

Neste trabalho foi usado um tensoativo aniônico dodecil benzeno sulfonato de sódio o qual foi adicionado em poucas quantidades (3 gotas em 100ml de solução de nitrato) no momento da dissolução, visualizando evitar uma possível contaminação com este composto. Posteriormente, foi feita agitação para desemaranhar os nanotubos com ultra-som a 45 Watts durante uma hora. A solução homogênea foi submetida a aquecimento, segundo o procedimento explicado no capítulo 3.1 As condições de dissociação para o precursor do composto foram 250°C por 2 horas, até obter a mistura de CuO com nanotubos de carbono.

Ao adicionar na solução o tensoativo, que é um agente emulsificante, os nanotubos ficaram dispersos imersos, outros decantaram no fundo do Becker. É considerado que a superfície dos nanotubos de carbono tem afinidade por surfactantes, e dessa forma, eles são molhados pela solução de cobre. Ào adicionar o tensoativo, o que estamos fazendo, é adicionando cadeias orgânicas



Uma vez feita à dissociação do compósito, foi realizado uma análise por raios X do material obtido CuO-CNT. Inicialmente, foi realizado uma análise por difração de raios X dos nanotubos de carbono (figura 4.16). O espectro do precursor CuO-CNT apresenta um pico a 26° o qual foi atribuído aos nanotubos de carbono por coincidência com o espectro individual deles, já que nas bases de dados ainda falta informação clara sobre este tipo de material. Os correspondentes espectros para os nanotubos de carbono de parede simples (Figura 4.16) e precursor CuO-CNT (figura 4.17), são:

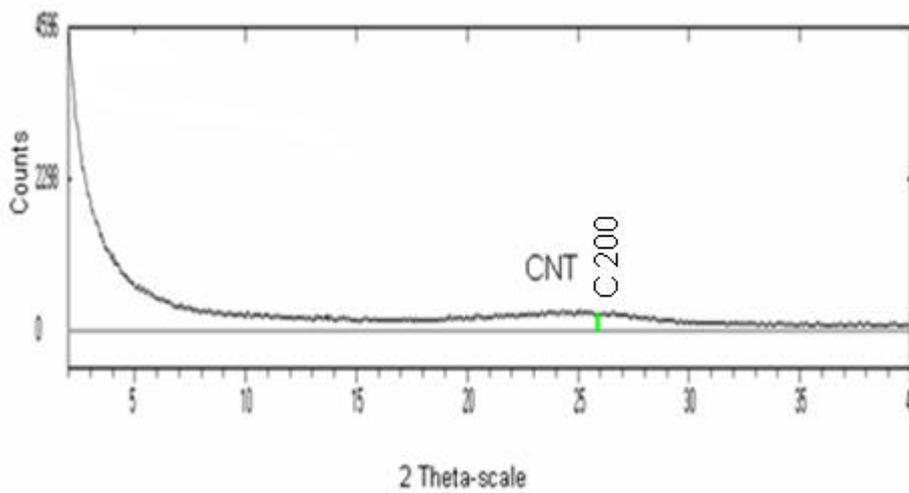


Figura 4.16 Espectro por difração de raios X dos nanotubos de parede simples. Aplicando o software Topas.

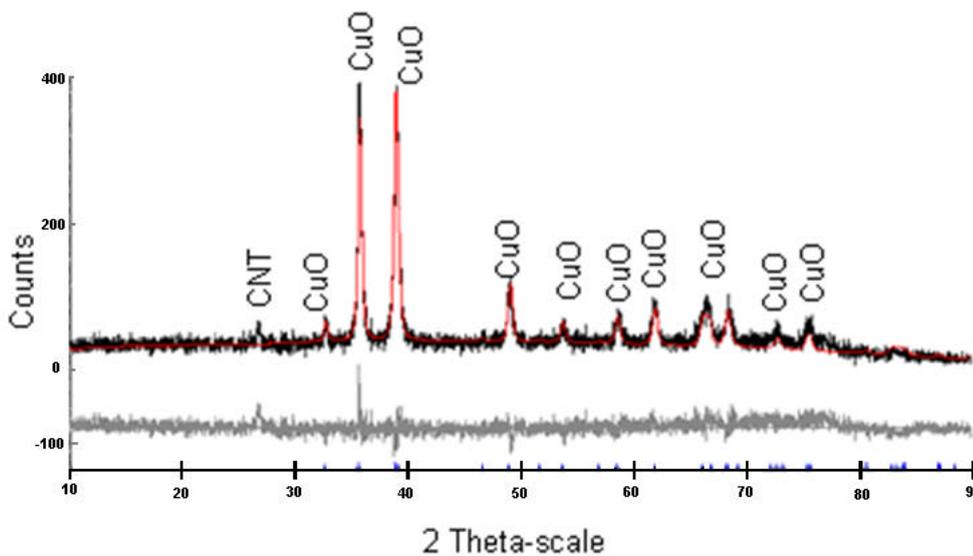


Figura 4.17 Espectro por difração de raios X do precursor CuO-CNT ao final da dissociação. Aplicando o software Topas.

Na figura 4.16 corresponde ao espectro por difração de raios X, dos nanotubos de carbono. Pode-se observar um comportamento característico de materiais amorfos. Pela análise de difração de elétrons, o que será apresentada no capítulo 5, é comprovado que o material é completamente cristalino, sugerindo que a forma do espectro corresponde a um material com tamanho de cristalito de poucos nanômetros (1-3nm), o qual é difícil de detectar convencionalmente por uma análise corrente de raios X. As condições de varredura do difratômetro foram diferentes para esta análise.

Para o espectro dos nanotubos, o tempo de varredura foi maior (3horas) e o ângulo (2 $\theta$ ) foi menor, 2-40°, com uma varredura de 0.05° a cada 10 seg, comparado com os demais espectros aonde o tempo da análise foi de 2 horas e o ângulo (2 $\theta$ ) foi de 10 a 90° com uma varredura de 0.02° a cada 1 seg. O espectro foi ajustado com o software Topas 3, usando como padrão de comparação o grafite com estrutura hexagonal 2H cujo valor do parâmetro  $c = 7.1195$ .

No espectro da figura 4.17, o tamanho de cristalito calculado pelo Topas foi de 42nm, o que sugere que o precursor CuO-CNT apresenta estrutura nanométrica.

## **4.2. Etapa de Redução com Hidrogênio.**

Como foi mencionada no capítulo 2.2 e 3.1.2, a reação de redução do óxido de cobre pelo hidrogênio gasoso tem sido estudado por diversos autores (40, 41, 42,43,54), os quais apresentam diferentes resultados e modelos para este tipo de reação, o que tem a ver diretamente com o sistema reacional e as características físicas da amostra.

A redução do óxido de cobre foi realizada a partir do pó de CuO obtido na etapa de dissociação segundo a metodologia experimental descrita no capítulo 3.1.2. Inicialmente, foi desenhada a curva de aquecimento e resfriamento do forno de redução como, pode-se ver na figura 4.18:

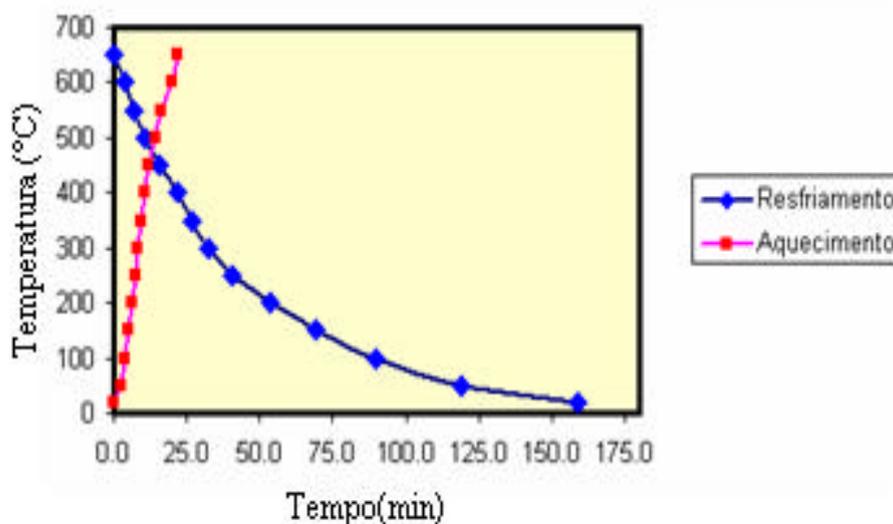


Figura 4.18 Curvas de aquecimento e resfriamento do forno de redução

As provas feitas na etapa de redução ocorrem a uma temperatura isotérmica, às barquetas que contêm o material a reduzir são introduzidas dentro do forno quando este atinge a temperatura de redução. Depois de realizada a redução, foi feito o resfriamento em atmosfera inerte (Ar), até aproximadamente 150°C, para se poder retirar a barqueta e fazer a pesagem respectiva, já que se a barqueta fosse retirada a uma temperatura acima de 180°C as amostras oxidavam rapidamente.

Antes de começar com as provas de redução, foi feita uma prova de arraste de material, onde foi determinado o fluxo máximo de gás permitido pelo sistema de redução sem que existisse perda de massa nas barquetas. Esta prova consiste em pesar a amostra antes de entrar no forno e, introduzi-la no forno e fazer passar o gás a um determinado fluxo. Finalmente, a amostra é pesada novamente calculando a diferença de peso. A prova foi realizada a temperatura ambiente em atmosfera inerte. Os resultados são apresentados na tabela 4.3:

| Fluxo sccm<br>(ml/min) | Peso inicial<br>(amostra + barqueta) | Peso inicial<br>(amostra + barqueta) | Diferença % |
|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------|
| 300                    | 14,063                               | 14,047                               | 0,113       |
| 250                    | 14,047                               | 14,042                               | 0,035       |
| 200                    | 14,046                               | 14,046                               | 0           |

Tabela 4.3. Prova de arraste do material no forno de redução.

Assim, o fluxo com que se realizaram as provas de redução foi de 200 sccm (200 ml/min). Nessas condições, não foi detectada perda de massa por arraste do gás usado.

Igual à etapa de dissociação descrita anteriormente, foram realizados experimentos de redução somente com o óxido de cobre, a fim de determinar as condições de redução deste e aplicá-las posteriormente para o precursor CuO-CNT na formação do compósito metálico. As provas foram realizadas a 200, 250, 300, 350 °C.

Estudos de reações de redução do CuO-Cu e outros óxidos pelo hidrogênio (42,43,54), sugerem que as reações ocorrem através de um processo químico na interface óxido-metal (modelo topoquímico). Neste modelo, a reação ocorre inicialmente na camada mais externa da partícula de óxido, formando um produto metálico. Com o tempo, a interface reacional vai avançando ao centro da partícula até reduzir completamente o óxido.

Os resultados obtidos na etapa experimental desta etapa são apresentados na figura 4.19 e na tabela 4.4. Nota-se que para 200°C a taxa de conversão de CuO é reduzida, ou seja, tem pouca formação de cobre metálico em tempos pequenos (<15min).

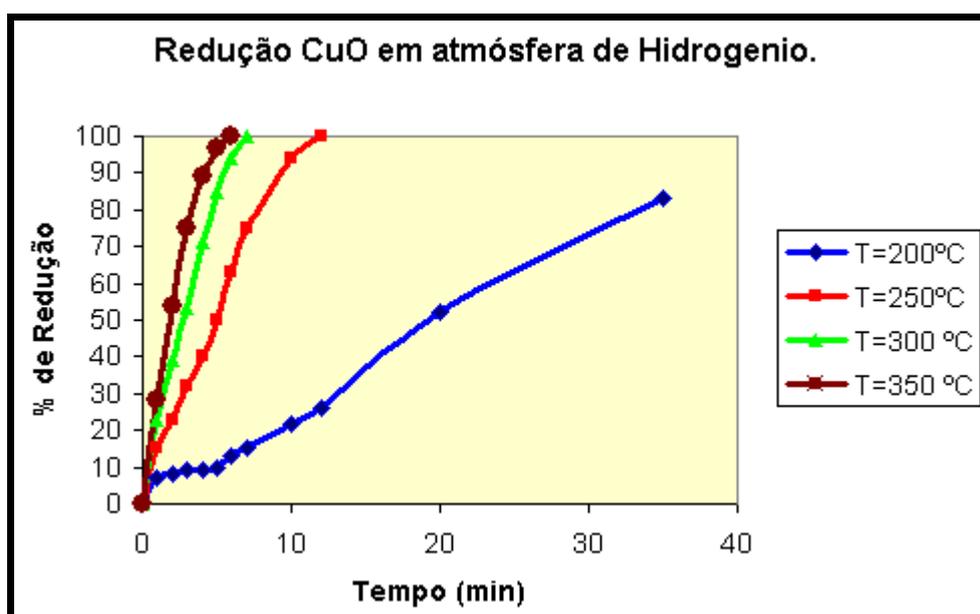
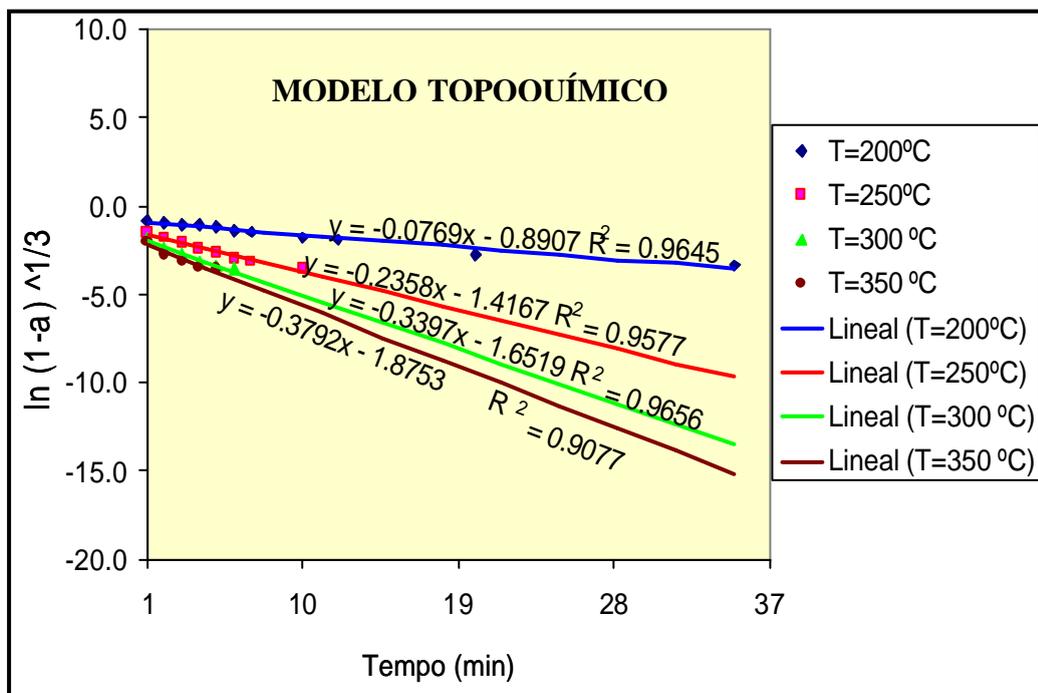


Figura 4.19 % de Redução vs Tempo para o CuO a 200, 250, 300 e 350°C

| Tempo (min) | % de Redução |         |          |          |
|-------------|--------------|---------|----------|----------|
|             | T=200°C      | T=250°C | T=300 °C | T=350 °C |
| 0           | 0            | 0       | 0        | 0        |
| 1           | 7            | 15      | 23       | 28       |
| 2           | 8            | 23      | 39       | 54       |
| 3           | 9            | 32      | 53       | 75       |
| 4           | 9            | 40      | 71       | 89       |
| 5           | 10           | 50      | 85       | 97       |
| 6           | 13           | 63      | 94       | 100      |
| 7           | 15           | 75      | 100      |          |
| 10          | 22           | 94      |          |          |
| 12          | 26           | 100     |          |          |
| 20          | 52           |         |          |          |
| 35          | 83           |         |          |          |

Tabela 4.4 Resultados da % de Redução vs Tempo para o CuO a 200, 250, 300 e 350°C.

A linearização dos dados apresentados na tabela 4.4 foi realizada de acordo com o modelo topoquímico e depois com o modelo autocatalítico. No modelo topoquímico os valores de CCL são inferiores a 0.97. No segundo, os dados apresentaram um melhor ajuste através do cálculo do coeficiente de correlação lineal (CCL), com valores acima de 0,99. Portanto, este modelo foi o escolhido para se calcular a energia de ativação. Os resultados da linearização são apresentados na figura 4.20.



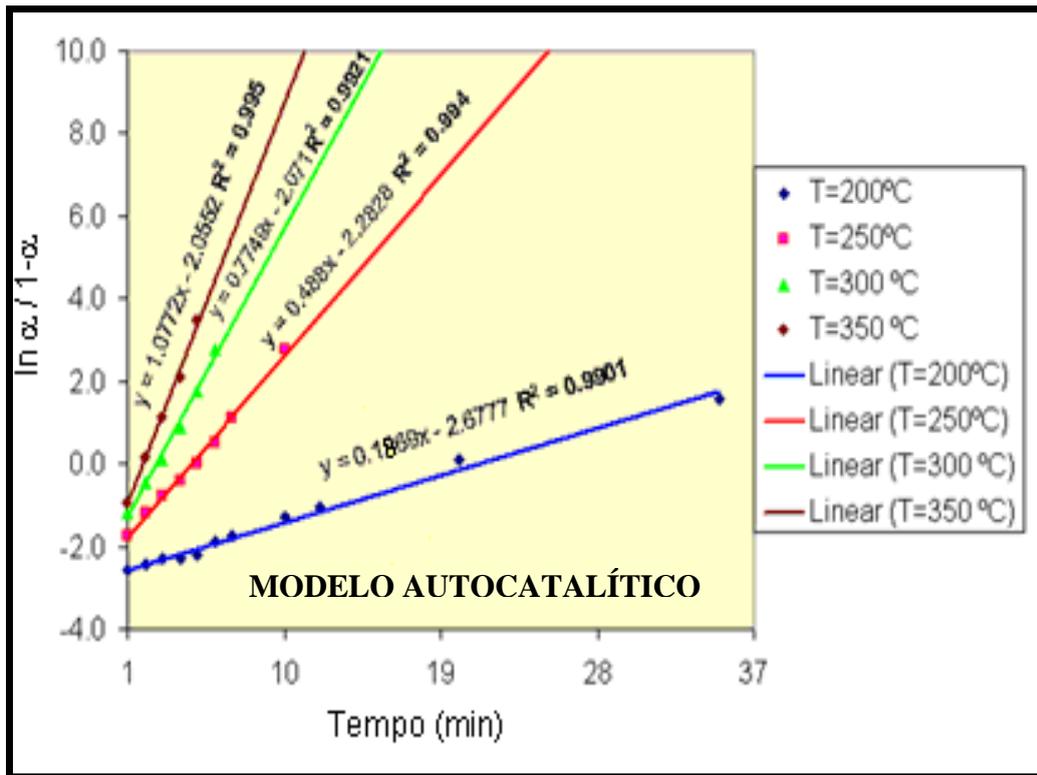


Figura 4.20 Linearização do efeito da temperatura sobre a conversão vs tempo, segundo o modelo Topoquímico (acima) e segundo o modelo autocatalítico (embaixo) para redução do CuO pelo H<sub>2</sub>.

A partir dos coeficientes angulares das retas do modelo autocatalítico, foram obtidas as velocidades de reação para cada temperatura. Posteriormente, os valores são plotados num gráfico ln K vs (1/T) para calcular a energia de ativação através da equação de Arrhenius:

$$K = K_0 e^{-E/RT} \tag{Eq. (16)}$$

Onde “K” é a constante de velocidade da reação. “T” é a temperatura em graus Kelvin e “K<sub>0</sub>” é um fator de frequência considerado independente da temperatura. O resultado é apresentado na figura 4.21

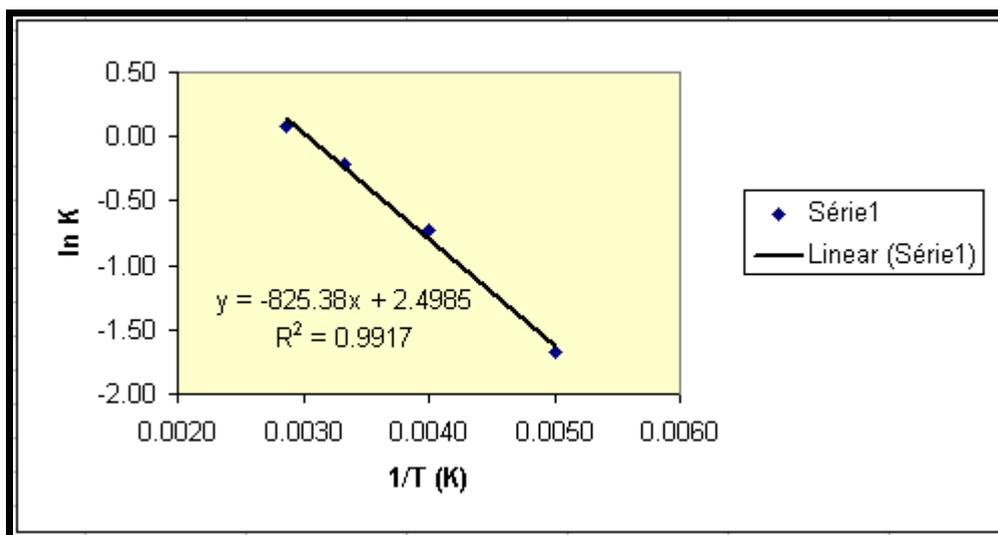


Figura 4.21 Determinação da energia de ativação através da curva de velocidade inicial em função da temperatura para redução de CuO pelo H<sub>2</sub> (modelo autocatalítico)

A energia de ativação encontrada para a redução do óxido de cobre CuO na faixa de 200 °C a 350°C, com fluxo de hidrogênio de 200sccm foi de 6,9 KJ/mol. Este valor de energia pode ser considerado pequeno, dando a entender que o sistema apresenta controle difusional. O valor calculado foi inferior ao reportado por Motta et al (54), 21.3 KJ/mol a 0.1 atm de pressão, devido precisamente ao fluxo de gás usado.

As condições de redução do precursor CuO-CNT foram 350°C por 30 min, com fluxo de hidrogênio de 200sccm e pressão de 1 atmosfera. Para a redução do cobre puro, segundo o estudo cinético, é possível reduzi-lo a temperaturas relativamente baixas (250°C) e tempos curtos (12 min). Ao aplicar estas mesmas condições na redução do precursor do compósito somente era atingida uma redução do 67% de cobre, é dizer a adição dos nanotubos de carbono estava afetando de alguma forma a redução do cobre. Isto pode ser devido a duas causas: os nanotubos teoricamente estavam em estado purificado, mas no momento de caracterizá-los por MET, observou-se que eles continham muitas partículas de ferro, que seriam as responsáveis pelo retardar do processo de redução.

Outro fator é que a adição do tensoativo, ainda em poucas quantidades, esta afetando o processo de redução, devido a dissociação ter sido realizada a 250°C. Os componentes do tensoativo irão volatilizar a temperaturas maiores a 300°C. Além disso, o tensoativo pode fazer com que os nanotubos armazenem oxigênio e afetem a redução.

A temperaturas maiores de 400°C, a redução total ocorre rapidamente (5min), mas o material apresenta grande aglomeração. A temperaturas baixas de 200°C, o material tem a tendência a se aglomerar, o que sugere estar acontecendo uma sinterização à baixa escala no momento da redução. Observações deste tipo também foram apresentadas por Sung Tag et al(61).

O material obtido na etapa da redução foi caracterizado por difração de raios Xna qual se confirma a redução total do óxido de cobre para cobre metálico e a presença dos nanotubos de carbono, como se observa na figura 4.22

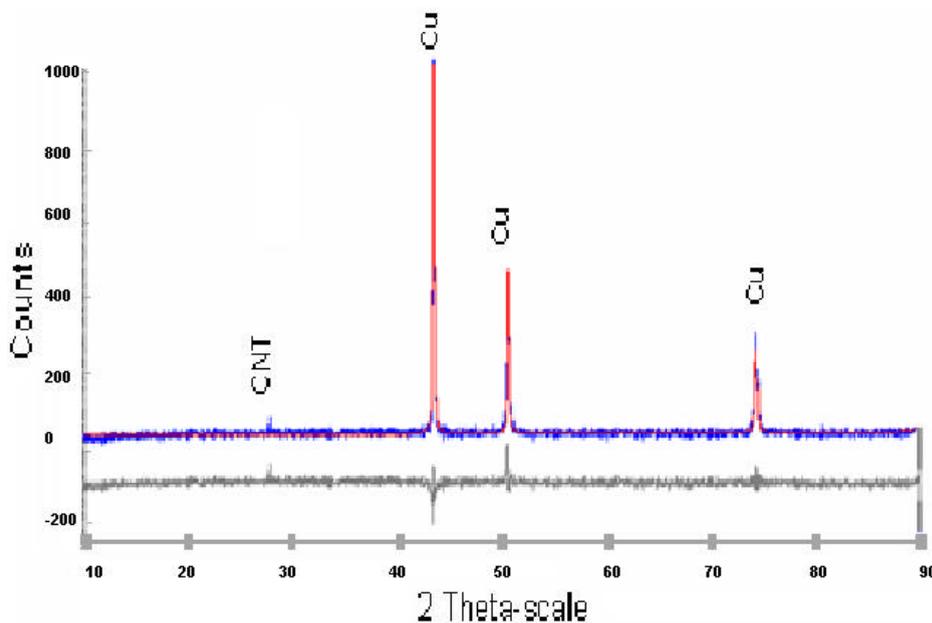


Figura 4.22 Espectro por difração de raios X do material Cu - CNT, ao final da redução com Hidrogênio. Ajustado pelo software Topas 3.

Ajustando o espectro usando o método do Rietvelt com o software Topas, foi calculado o tamanho de cristalito com 100nm, confirmando crescimento de cristal na etapa de redução, aonde pode estar ocorrendo um processo competitivo de coalescimento e sinterização, como foi mencionado anteriormente. Uma vez deito o ajuste o espectro, encontrou-se que o pico correspondente aos nanotubos de carbono tinha sofrido um deslocamento para a direita a um ângulo 2 theta de 28°, sugerindo que os nanotubos tiveram algum tipo de modificação para grafite hexagonal. No entanto, como poderão ser observados no capítulo 5 na caracterização por microscopia eletrônica de transmissão, os nanotubos continham inicialmente muita fibra de carbono. Por análise semiquantitativa com base na altura dos picos, foi estimado pelo software uma relação de fases de 98% para Cu

e 2% para CNT, o que confirma os cálculos de peso com que foi realizada a dissociação.

O material uma vez reduzido deve ser armazenado em condições de pouca umidade, já que pela grande área superficial que ele tem, por ter partículas nanométricas, vai oxidar rapidamente. Um aspecto a ressaltar é: Uma vez reduzido o CuO a Cu metálico, e este último voltando a oxidar, o óxido não volta para CuO diretamente, passa primeiro por Cu<sub>2</sub>O. Resultados reportados por Jae Yet et al (62) confirmam essa troca de fase.

Para calcular a densidade do compósito foi usada a técnica de picnometria com Hélio na qual uma amostra em pó com peso conhecido é submetida ao passo de gás Hélio com certa pressão. O cálculo da densidade é determinado a partir da equação 17:

$$V_p = V_C - V_R ((P_1/P_2)-1) \tag{Eq. (17)}$$

Os resultados são apresentados a continuação

|                  |        |                                         |                        |
|------------------|--------|-----------------------------------------|------------------------|
| Peso total:      | 2,701g | Volume de referencia (V <sub>R</sub> ): | 5.570 cm <sup>3</sup>  |
| Tara:            | 1,570g | Volume da célula:                       | 11.221 cm <sup>3</sup> |
| Peso da amostra: | 1,131g |                                         |                        |

Onde, V<sub>p</sub> é o volume do pó em cm<sup>3</sup>; V<sub>C</sub> é o volume da célula em cm<sup>3</sup>; V<sub>R</sub> é o volume de referência em cm<sup>3</sup>, P<sub>1</sub> é a pressão de leitura após colocar pressão no volume de referência e P<sub>2</sub> é a pressão de leitura após inserir V<sub>C</sub>. Os dados e o cálculo da densidade são apresentados na tabela 4.5

|                | Prova 1 | Prova 2 | Prova 3 |
|----------------|---------|---------|---------|
| P <sub>1</sub> | 17,108  | 17,116  | 17,112  |
| P <sub>2</sub> | 5,764   | 5,725   | 5,724   |
| V <sub>p</sub> | 0,258   | 0,138   | 0,152   |
| Densidade      | 8,03    | 8,17    | 8,11    |

Tabela 4.5 Cálculo da densidade, por picnometria de Hélio do nanocompósito Cu-2% CNT

A densidade do material compósito é 8,1 gr/cm<sup>3</sup>, dado que concorda com os apresentados por Kyung Tae et al (34,35) de 8.08 e 8,13gr/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão será apresentada no capítulo 5, para esta etapa do processo. Outra técnica de caracterização usada para determinar o tamanho e distribuição de partícula foi por via difração por laser num equipamento marca Malvern. O êxito das medições está em conseguir uma boa dispersão do pó a ser avaliado, dentro de uma solução com características conhecidas.

O material de cobre uma vez reduzido, foi colocado em soluções de álcool isopropílico e submetido a ultra-som por 1 hora, para dispersar o material. Posteriormente, duas gotas da solução previamente agitada foram colocadas na porta amostras do equipamento o qual contém previamente água de cromatografia ultra pura (milliq). Devido à sensibilidade do equipamento, umas amostras foram colocadas sem agitação ou diluídas para testar os resultados. Os dados obtidos são apresentados nas figuras (4.23, 4.24 e 4.25):

**Results**

|                | Diam. (nm) | % Intensity | Width (nm) |
|----------------|------------|-------------|------------|
| <b>Peak 1:</b> | 505.0      | 93.2        | 97.27      |
| <b>Peak 2:</b> | 101.7      | 6.8         | 13.14      |
| <b>Peak 3:</b> | 0.000      | 0.0         | 0.000      |

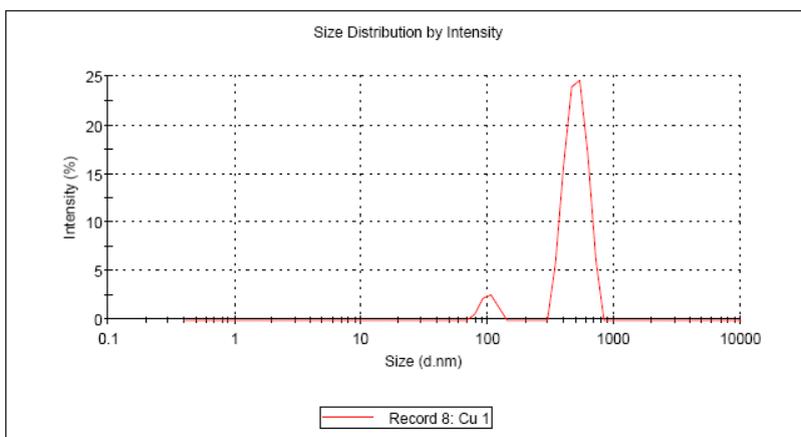


Figura 4.23 Distribuição de tamanho de partícula de cobre depois da redução, usando difração por laser. Foram colocadas 2 gotas da solução previamente agitada por ultra-som, na porta amostras do equipamento.

**Results**

|                | Diam. (nm) | % Intensity | Width (nm) |
|----------------|------------|-------------|------------|
| <b>Peak 1:</b> | 118.1      | 100.0       | 7.337      |
| <b>Peak 2:</b> | 0.000      | 0.0         | 0.000      |
| <b>Peak 3:</b> | 0.000      | 0.0         | 0.000      |

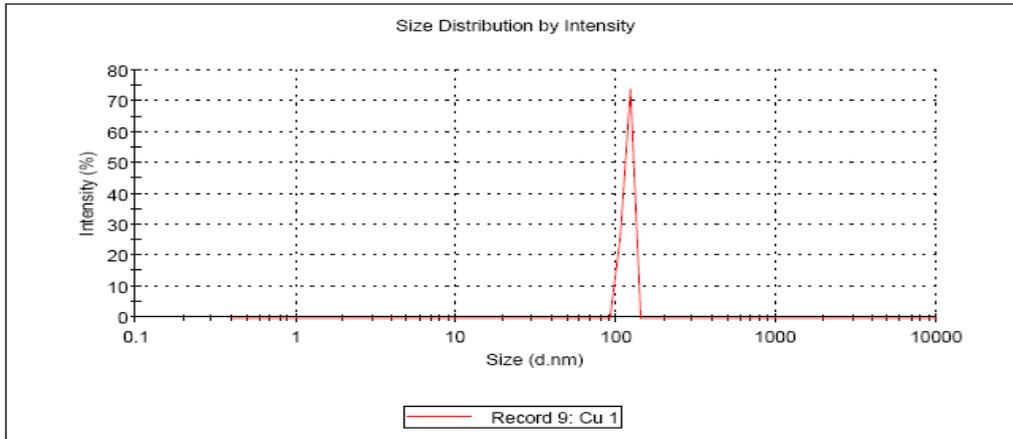


Figura 4.24 Distribuição de tamanho de partícula de cobre depois da redução, usando difração por laser. Foi colocada 1 gota da solução previamente agitada por ultra-som, no porta amostras do equipamento.

**Results**

|                | Diam. (nm) | % Intensity | Width (nm) |
|----------------|------------|-------------|------------|
| <b>Peak 1:</b> | 72.97      | 100.0       | 5.359      |
| <b>Peak 2:</b> | 0.000      | 0.0         | 0.000      |
| <b>Peak 3:</b> | 0.000      | 0.0         | 0.000      |

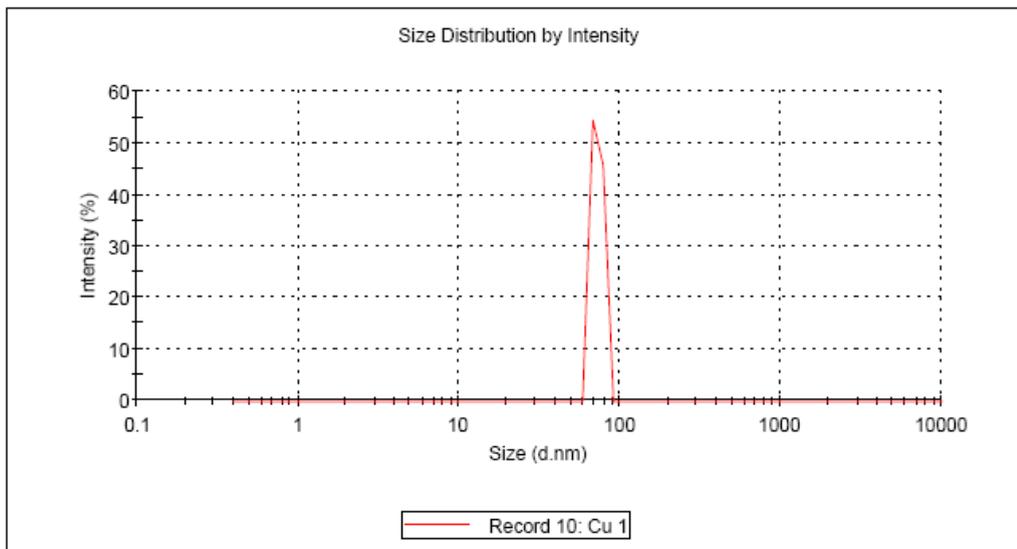


Figura 4.25. Distribuição de tamanho de partícula de cobre depois da redução, usando difração por laser. Foi colocada 1 gota da solução previamente agitada por ultra-som, e diluída a um 50%, na porta amostras do equipamento.

Na figura 4.23, o equipamento detectou dois picos um de 505nm(93% das partículas) e outro de 101.7nm (7% das partículas), o qual sugere que para esta prova o material avaliado tem grande quantidade de aglomerados possivelmente já sinterizadas, que não foram dispersos pelo ultra-som. Nas figuras 4.24 e 4.25 os espectros apresentam somente um pico com tamanho de partícula de 118 e 73nm, respectivamente. Os dados concordam com os de difração de raios X onde o tamanho do cristalito foi calculado em 101nm.

### 4.3. Compactação e sinterização.

Para a compactação, foi feita uma prova com o pó de cobre sem nanotubos, aplicando pressão uniaxial de 2,2MPa e 17,7MPa. Às densidades geométricas, de corpo verde (massa/volumen) para estas condições, são apresentadas na tabela 4.6:

| Peso da amostra 2,1722gr, Pressão de 2,2 MPa |                | Peso da amostra 2,0970gr, Pressão de 17,7 MPa |                |
|----------------------------------------------|----------------|-----------------------------------------------|----------------|
| Diâmetro (mm)                                | Espessura (mm) | Diâmetro (mm)                                 | Espessura (mm) |
| 15,16                                        | 3,13           | 15,15                                         | 2,24           |
| 15,14                                        | 3,12           | 15,15                                         | 2,25           |
| 15,16                                        | 3,14           | 15,15                                         | 2,28           |
| 15,15                                        | 3,13           | 15,15                                         | 2,26           |
| 15,15                                        | 3,13           | 15,15                                         | 2,26           |
| Média                                        | Média          | Média                                         | Média          |
| 15,15                                        | 3,13           | 15,15                                         | 2,26           |
| Densidade                                    |                | Densidade                                     |                |
| 3,8498 gr/cm <sup>3</sup>                    | 43% da teórica | 5,5473 gr/cm <sup>3</sup>                     | 62% da teórica |

Tabela 4.6 Densidade de corpo verde para amostras de cobre compactadas uniaxialmente a 2,2 MPa e 17,7MPa.

Para ter uma boa densificação do material na etapa de sinterização, a amostra requer que sua densidade do corpo verde este com densidade entre 50 e

60% da densidade teórica do material (45). De acordo com os resultados na tabela 4.6, foi necessária uma segunda etapa de compactação usando prensagem isostática. Foram aplicadas pressões de 50, 100 e 150 MPa. Os resultados obtidos com essas últimas condições são apresentados na tabela 4.7:

| Peso da amostra 0,981gr,<br>Pressão de 150 MPa |                                 | Peso da amostra 1,024gr,<br>Pressão de 100 MPa |                                 | Peso da amostra 0,988gr,<br>Pressão de 50 MPa |                                 |
|------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------|
| Diâmetro<br>(mm)                               | Espessura<br>(mm)               | Diâmetro<br>(mm)                               | Espessura<br>(mm)               | Diâmetro<br>(mm)                              | Espessura<br>(mm)               |
| 14,90                                          | 0,857                           | 15,05                                          | 0,923                           | 15,1                                          | 0,954                           |
| 14,95                                          | 0,842                           | 15,05                                          | 0,895                           | 15,1                                          | 0,928                           |
| 14,90                                          | 0,821                           | 15,05                                          | 0,878                           | 15,1                                          | 0,834                           |
| 14,85                                          | 0,875                           | 15,05                                          | 0,887                           | 15,1                                          | 0,866                           |
| 14,90                                          | 0,861                           | 15,05                                          | 0,906                           | 15,1                                          | 0,915                           |
| Média                                          | Média                           | Média                                          | Média                           | Média                                         | Média                           |
| 14,90                                          | 0,851                           | 15,05                                          | 0,898                           | 15,1                                          | 0,899                           |
| Densidade                                      |                                 | Densidade                                      |                                 | Densidade                                     |                                 |
| 7,32 gr/cm <sup>3</sup>                        | 82% da<br>densidade<br>teórica. | 6,91 gr/cm <sup>3</sup>                        | 77% da<br>densidade<br>teórica. | 6,14 gr/cm <sup>3</sup>                       | 69% da<br>densidade<br>teórica. |

Tabela 4.7 Densidade de corpo verde para amostras de cobre compactadas uniaxialmente a 17,7MPa e isostaticamente a 50,100,150MPa.

Assim, as condições escolhidas para compactar o material compósito foram pressão uniaxial de 17.7MPa e pressão isostática de 150MPa. Esse último dado tem sido reportado por Kyung Tae et al. (34,35), ainda que outros autores como Dong et al (25) e J.P. Tu et al. (26), tenham reportado pressões de compactação de 350MPa e 600MPa, respectivamente.

Uma vez compactado o material, foi feita à sinterização. As provas iniciais de sinterização foram realizadas a diferentes condições de temperatura e tempo para o cobre puro usando o equipamento onde foi realizado o processo de redução. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por microscopia óptica da superfície do material. Os resultados são observados nas figuras 4.26 , 4.27, 4.28.

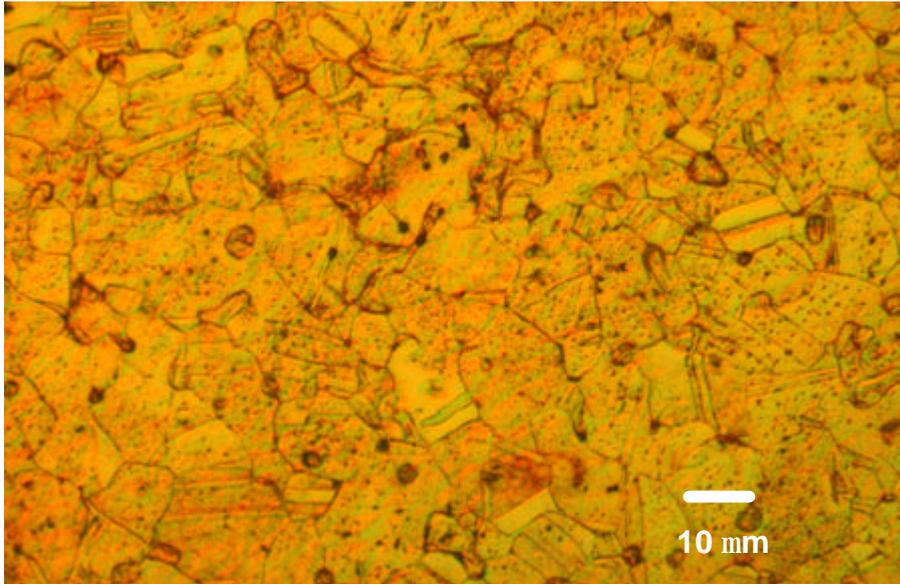


Figura 4,26 Imagem em DIC de uma amostra de cobre compactada a 150MPa e sinterizada a 950°C por 15 min.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0710719/CA

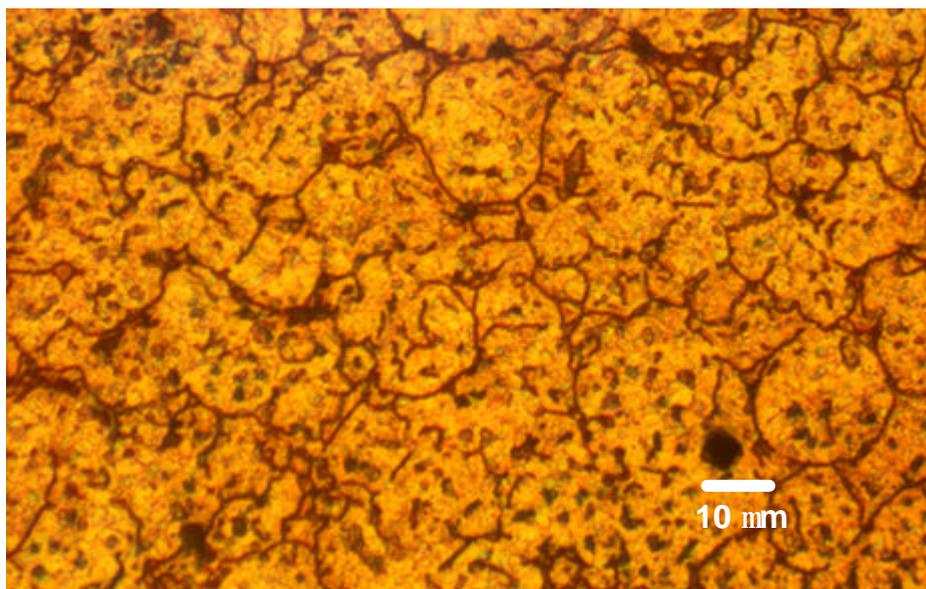


Figura 4,27 Imagem em DIC de uma amostra de cobre compactada a 150MPa e sinterizada a 650°C por 15 min.

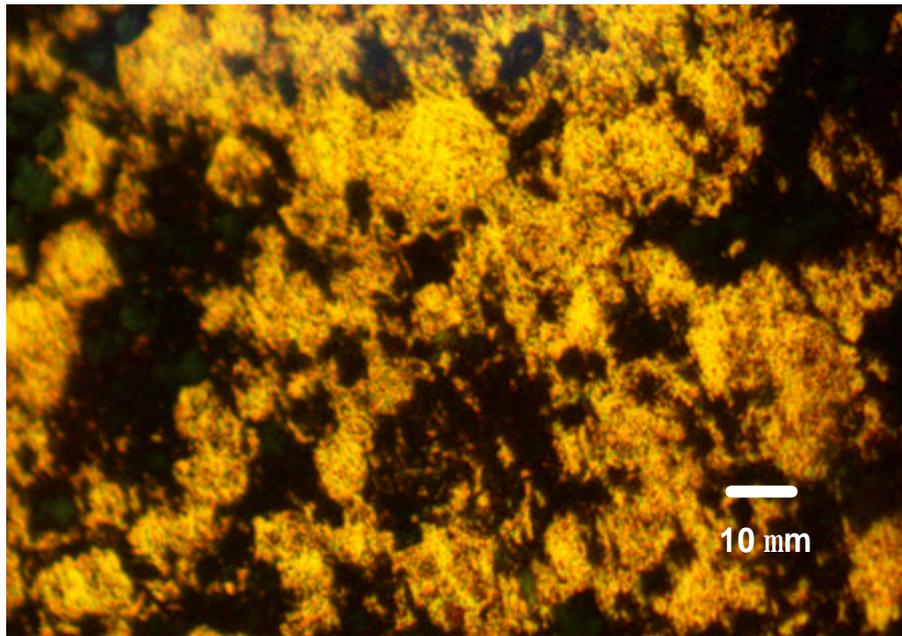


Figura 4,28 Imagem em DIC de uma amostra de cobre compactada a 150MPa e sinterizada a 450°C por 300 min.

As imagens 4.26, 4.27 e 4.28 foram processadas mediante análise digital de imagens usando o software KS 400 versão 3.0, com a finalidade de estimar a porosidade de cada amostra através da medição da área percentual dos poros em cada imagem. Na amostra sinterizada a 900°C, a área porosa corresponde a 4% da área total da imagem. Na amostra sinterizada a 600°C, a área porosa corresponde ao 13% da área total da imagem, e na amostra sinterizada a 450°C a área porosa corresponde ao 41% da área total da imagem. Este último valor pode ser devido a arrancamento de grãos no momento do lixamento da amostra, já que não é possível ter uma porosidade do 41% quando foi atingido na compactação uma densidade superior ao 70% da teórica. O nível de confiança para as medições pela análise de imagens correspondeu a 95%.

Pode-se concluir das imagens anteriores que a uma alta temperatura, 900°C, a porosidade diminui, mas o tamanho de grão do material aumentou (10-20 $\mu$ m), já que o material possui o tempo suficiente para que exista crescimento do grão durante o resfriamento e deve lembrar-se que é procurado um tamanho de grão pequeno uma vez sinterizada a pastilha.

Na amostra sinterizada a 900°C, pode-se observar maclas de recozido características do cobre. O lado oposto, a baixa temperatura (450°C), a quantidade

de poros na amostra é maior (41%) já que o sistema não possui a suficiente energia para fazer que os poros fecharam, conseguindo um material densificado.

Segundo os dados anteriores procurou-se uma condição intermediária de temperatura e tempo, e baseados também nos dados de Kyung Tae et al. (34,35) para se ter uma referência de comparação, as condições de sinterização aplicadas para a pastilha de Cu-CNT foram: Temperatura de 650°C por 15 min, a taxa de aquecimento do forno de sinterização de 26°C/min e de resfriamento de 4°C/min.

A densidade da pastilha sinterizada foi calculada usando o princípio de “Arquimedes”: A amostra foi pesada a seco, e depois foi submersa a uma solução de 450 ml de H<sub>2</sub>O destilada, à temperatura de ebulição por 1 hora. Posteriormente, se registra o peso da amostra imersa em água. Por diferença de peso é calculado o volume do material e diretamente sua densidade, dividindo o peso a seco entre o volume calculado. Os resultados são apresentados na tabela 4,8. A densidade da pastilha do compósito Cu-CNT, nas condições anteriores, foi de 7,44 gr/cm<sup>3</sup>, o que equivale a 92% da densidade teórica do material calculado por pignometria.

| Peso seco (gr) | Peso imerso (gr) | Densidade (gr/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|------------------|---------------------------------|
| 2,1114         | 1,8249           | 7,37                            |
| 2,1731         | 1,8844           | 7,52                            |
| 2,078          | 1,797            | 7,40                            |
| 2,1027         | 1,8204           | 7,44                            |
| 2,1852         | 1,8925           | 7,46                            |
| Média          |                  | <b>7,44</b>                     |

Tabela 4,8. Cálculo da densidade pelo princípio de Arquimedes da pastilha sinterizada de Cu-2%CNT.

No capítulo 5 serão apresentados os resultados de caracterização por microscopia eletrônica de transmissão e varredura. O material já sinterizado apresenta um crescimento de grão heterogêneo, encontrando-se grãos na faixa de 100nm até 4µm. Este é um grande problema, já que ao final é procurada uma estrutura homogênea com tamanho de grão pequeno, na ordem de 100nm ou menor. Como foi visto anteriormente, pelas experiências realizadas, por métodos convencionais de prensagem a frio e sinterização convencional, é difícil controlar o tamanho do grão do cobre, já que sempre deve-se procurar obter um material

com uma densidade alta, implicando em altas temperaturas e tempos longos de sinterização, o que vai trazer como consequência o crescimento de grão.

Como foi apresentado no capítulo 2, a força motriz para a sinterização é a redução da energia superficial das partículas. Devido às partículas resultantes da redução apresentarem um tamanho pequeno, o processo de sinterização convencional vai precisar de pouca energia de ativação. Isso vai gerar como consequência, uma competição entre sinterização e coalescimento onde vários grãos pequenos estão se unindo para formar grãos maiores e assim diminuir a energia superficial que o sistema tem de excesso.

Visualizando o método de compactação e sinterização tradicional, por mais que exista uma condição ótima, sempre vai existir uma grande heterogeneidade na distribuição do tamanho de grão do compósito, o qual é afetado no momento da compactação do pó, já que a deformação plástica que está sendo incorporada ao conformar a pastilha não é homogênea.

A distribuição da densidade de discordâncias (devido à deformação em frio) se concentra mais em alguns lugares que em outros. Isso faz com que a energia interna dentro da pastilha seja heterogênea e existam partículas ou grãos com força motriz diferente, o que resulta em cinéticas distintas de crescimento dos grãos. Resultados similares foram encontrados nas experiências de C. Edtmaier (63).

#### **4.4. Medições de resistividade elétrica.**

Os resultados da prova de resistividade elétrica podem ser visualizados na figura 4.29:

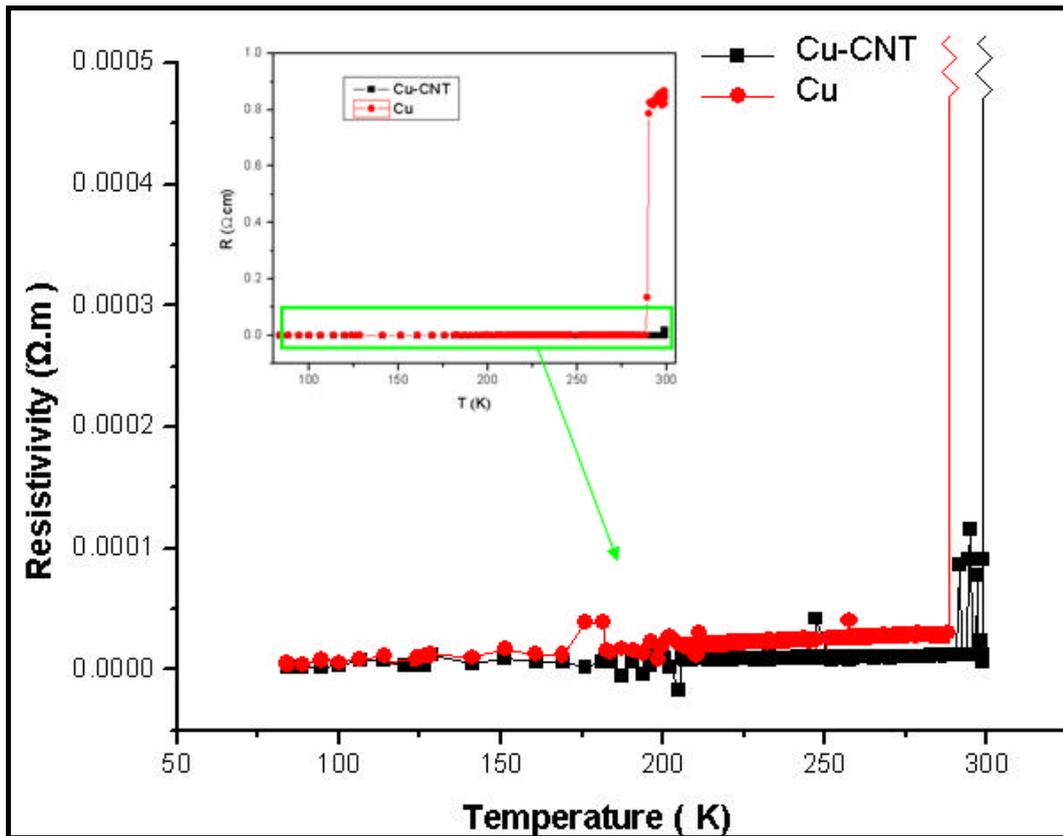


Figura 4.29 Resistividade elétrica medida a temperaturas entre 80 K e 300 K, para o compósito Cu-CNT e Cu.

No gráfico anterior, pode-se ver uma transição a alta temperatura para o cobre sem nanotubos, enquanto que para o compósito Cu-CNT dita transição não ocorre. Essa zona de transição pode ser comparada com os chamados supercondutores “não ideais” ou “duros”(64), onde o cobre estaria passando de um estado de menor condutividade a um estado de maior condutividade a alta temperatura. Nas diferentes faixas de temperatura, os valores de resistividade do compósito estão por baixo dos valores do cobre. Esta resistividade apresenta uma maior diferença a baixa temperatura (83 K), aonde o compósito tem menor resistividade  $2 \times 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , comparada com o cobre cuja resistividade é  $5.9 \times 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , nas condições avaliadas.

Vários fatores devem ser considerados para esta diferença: Primeiro a condutividade elétrica dos SWCNTs é de  $1 \times 10^9 \text{ S/m}$ (37), maior que do cobre puro  $1.7 \times 10^8 \text{ S/m}$  (37). Segundo, os nanotubos distribuídos estariam formando uma rede, subministrando uma inter-conexão elétrica para a redução da resistividade. Outro fator a se levar em conta é a porosidade da pastilha, o que cria uma descontinuidade física na condução de elétrons. Valores reportados por Y.L. Lang

et al.(38), sobre a resistividade de um filme de Cu-CNT, foram que, a 80 K, a resistividade é de  $0,3 \times 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , Esse valor é uma ordem de grandeza menor que o obtido para o compósito compactado e sinterizado. Os dados apresentados por Y. L. Lang são para um filme fino sintetizado por via eletrolítica. Como ponto de comparação pode-se considerar como bons os resultados atingidos pelo compósito sinterizado.

#### **4.5. Medições por Nanoindentação.**

Antes de apresentar os resultados correspondentes das nanoindentações, são apresentados os resultados obtidos por microdureza Vickers das pastilhas Cu e Cu-CNT . Para este ensaio foi usado um microdurómetro da marca Shimadzu HMV-2000 com uma carga de 100 gr-f. Para a pastilha de cobre, se realizaram 5 medições. Os resultados foram: 28.5, 27.8, 35, 30.3, 39.3 HV. A média é 32 HV (Hardness Vickers).

Iguais condições foram usadas para a pastilha de Cu-CNT. Os resultados das medições foram: 68.9, 72.7, 71.5, 68.7, 69.3 HV. A média é 70 HV. Esses valores indicam que os nanotubos cumprem com a função de endurecer a matriz de cobre. Cabe ressaltar a uniformidade das medições, o que indica antecipadamente uma boa dispersão dos nanotubos dentro da matriz.

Como foi mencionado no capítulo 3.7, a função de área do equipamento de nanoindentação foi inicialmente calibrada com um padrão de quartzo. Antes de colocar as amostras no respectivo suporte, foi realizada uma limpeza das mesmas, com álcool isopropílico e secagem com nitrogênio líquido.

Foram avaliadas duas amostras, uma de cobre e outra do material nanocompósito Cu-2% CNT, ambas sintetizadas nas mesmas condições. Para cada amostra foram realizadas duas provas. Para o material nanocompósito foram realizadas 9 medições de indentação numa área (matriz 3x3), e 4 medições numa área diferente (matriz 2 x2). Para a pastilha de cobre sem nanotubos foram tomadas 6 medições numa área e 4, medições em outra área diferente (matriz de 3x2 e 2x2 ,respectivamente). Os resultados obtidos, tanto para o cobre quanto para o material nanocompósito Cu-2% CNT, foram desenhados num gráfico de carga vs

profundidade de penetração. Também foi registrada uma imagem das respectivas indentações, como é apresentado na figura 4.30:

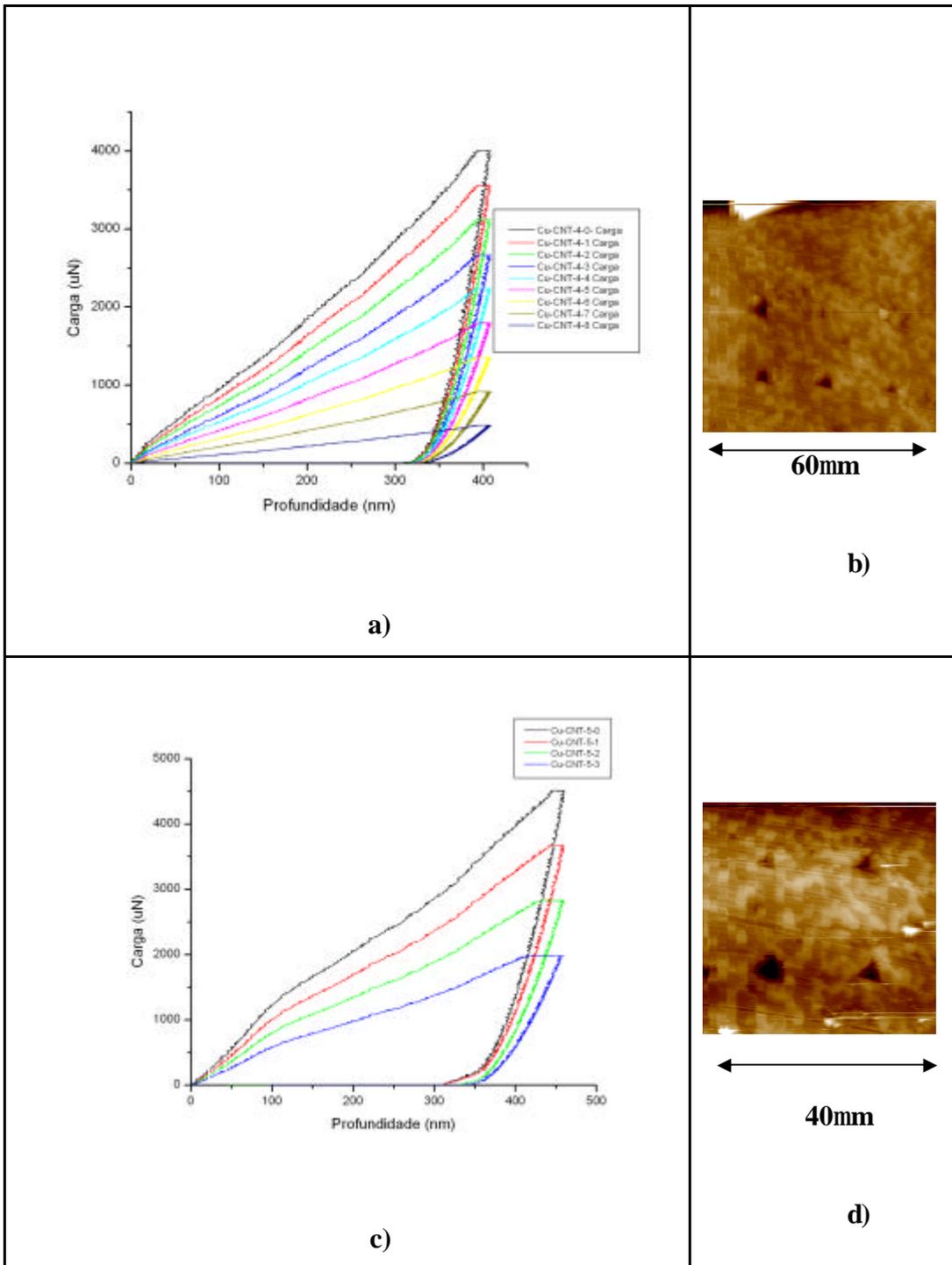


Figura 4.30. Figuras **a)** e **c)** apresentando os gráficos da carga aplicada ( $\mu\text{N}$ ) vs profundidade de penetração (nm) para o nano composto de Cu-CNT, com suas respectivas imagens de indentação **b)** e **d)** (Figura **a)** matriz 3x3, figura **c)** matriz 2x2).

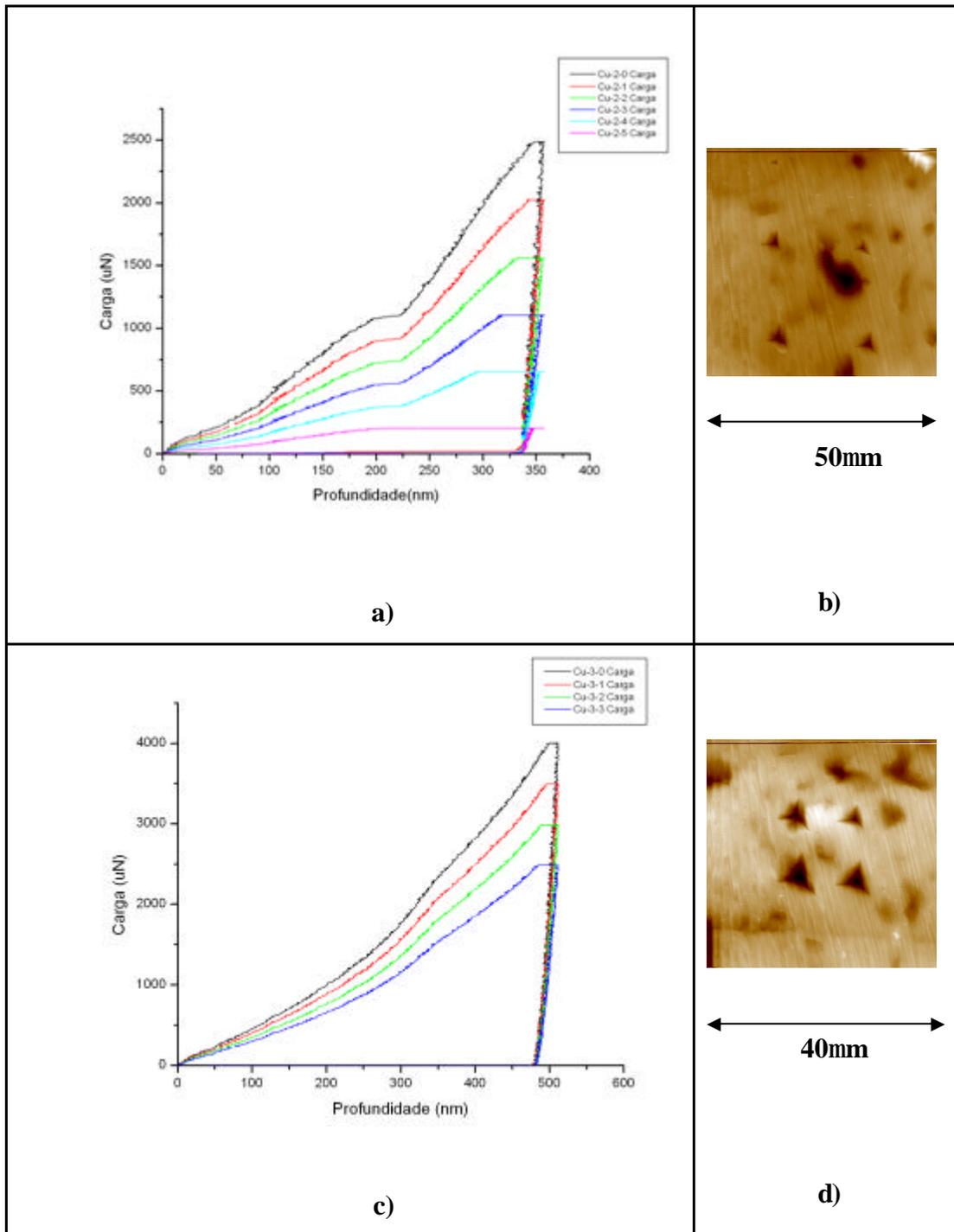


Figura 4.31. Figuras **a)** e **c)** apresentando os gráficos da carga aplicada ( $\mu\text{N}$ ) x profundidade de penetração (nm) para a pastilha somente de cobre, com suas respectivas imagens de indentação **b)** e **d)** (Figura **a)** matriz 3x2, figura **c)**, matriz 2x2).

As curvas anteriores, (figuras 4.30 **(a)** e **(c)** e 4.31 **(a)** e **(c)**) apresentam um comportamento típico das curvas geradas num processo de nano indentação. À medida que a carga vai aumentando, a profundidade da impressão vai

aumentando, mantendo uma relação proporcional. A figura 4.30(a), correspondente a primeira prova de carga da amostra de cobre, apresenta um comportamento diferente das anteriores. Começa com uma relação proporcional entre o incremento da carga e profundidade de indentação. Em certo momento, é atingido um patamar onde, a uma carga quase constante a profundidade de penetração aumenta significativamente. Posteriormente, a relação volta a ser proporcional.

Este efeito é conhecido como “pop-in”, na literatura. Fundamentalmente, pode ser devido a que, a uma mesma carga, o material apresente uma mudança de fase, o qual não seria o caso neste material. Observando as imagens ao lado das indentações, existem muitos poros, o que estaria afetando os resultados, já que alguns planos do material estariam apresentando escorregamento. De fato o cobre apresenta maclas que são sítios preferenciais para deslizamento.

Para cada curva de carga vs profundidade, vão se determinar uma carga máxima, uma profundidade máxima, uma profundidade de contato e uma rigidez, dados que são usados pelo software no cálculo da dureza e módulo de elasticidade segundo o método de Oliver-Phair. Posteriormente, é desenhado um gráfico de dureza do material e módulo de elasticidade versus profundidade de contato ( $h_c$ ), como é apresentado na figura 4,32.

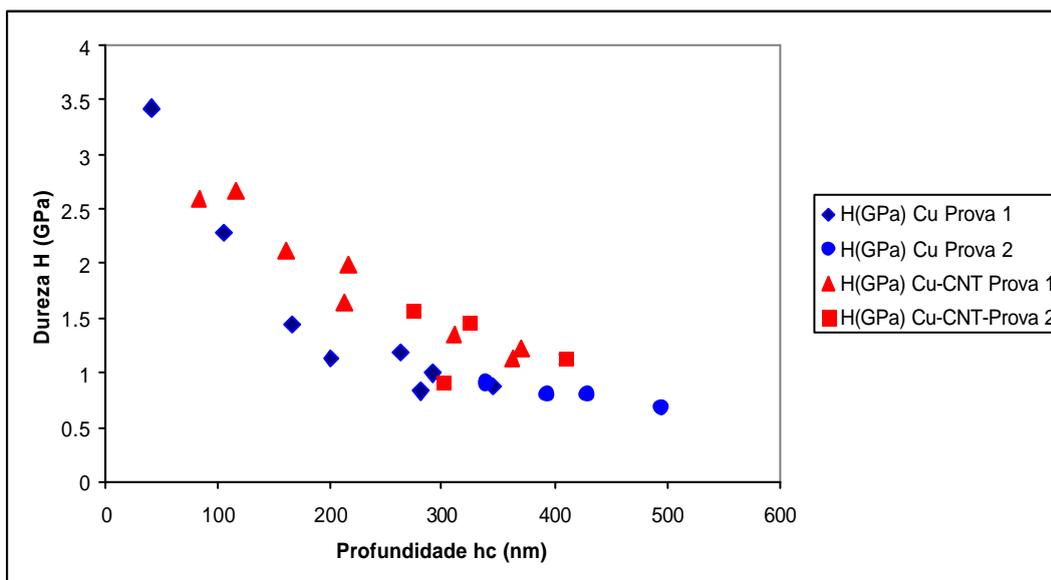


Figura 4.32. Dureza vs Profundidade de contato para o cobre e Cu-2%CNT.

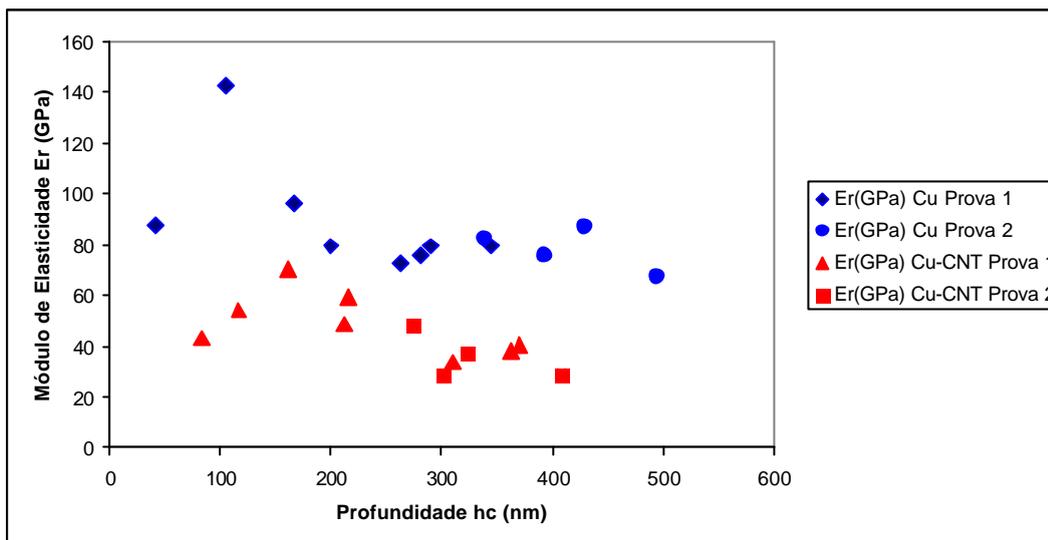


Figura 4.33. Módulo de Elasticidade vs Profundidade de contato para o cobre e Cu-2%CNT.

Na primeira curva, observamos que na parte esquerda tem um comportamento decrescente até atingir uma profundidade de, aproximadamente, 200nm, aonde ela estabiliza. Este decréscimo é conhecido como ISE (Indentation Size Effect) o qual é inerente ao equipamento usado e a prova como tal. Essa parte do gráfico não se levará em conta para os resultados. A partir da profundidade de 200nm pode-se ver que a dureza do compósito é maior com um valor médio de 1,7 GPa, comparado com o do cobre que foi de 1,1 GPa. Este último dado se encontra de acordo com os resultados obtidos por X.H. Liu, et al (51), em provas de nano indentação de cristais de cobre nanométricos (50nm).

No gráfico de Módulo de elasticidade x profundidade, é detectado que o módulo para o compósito (70GPa) é menor que o módulo da amostra de cobre (90GPa). É um resultado contraditório, já que o material compósito apresentou maior dureza, portanto deveria ter maior resistência mecânica e maior módulo de elasticidade, o que indica que os resultados puderam ainda ter interferência do equipamento, sendo mais sensível quanto mais rígido o material. Também podem ser sugeridos possíveis danos nos nanotubos de carbono durante o processamento do compósito, já que como foram apresentados no difratograma de difração por raios X do nanocompósito, os nanotubos poderiam ter se transformado em outro tipo de grafite. Com esses resultados pode-se concluir que o material compósito apresentaria uma maior deformação elástica, já que os esforços da deformação podem estar sendo transferidos para o material de reforço. Este resultado estaria em concordância com Cornelia Otto(18).