

W.R.Fagundes<sup>1</sup> (IC), P.R.Silva<sup>1</sup> (PG), T.M.H.Costa<sup>2</sup> (PQ), G.B.Machado<sup>2</sup>, M.R. Gallas<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>LAPMA, Instituto de Física - UFRGS, <sup>2</sup>LSS, Instituto de Química- UFRGS

## Introdução:

Nanotubos de carbono (NTC) tem sido usados como reforço em compósitos atuando como agente inibidor na propagação de trincas, aumentando a tenacidade a fratura e dureza destes materiais. No entanto, uma boa dispersão dos NTC na matriz é essencial para que isso ocorra. Compósitos de sílica com NTC já foram estudados, porém a dispersão dos NTC na matriz foi feita através de funcionalização, uma técnica que danifica a estrutura carbônica devido ao ataque ácido na sua superfície. Com isto os NTC apresentam uma superfície com muitos defeitos, o que permite ligações covalentes entre as cadeias de sílica da matriz e os NTC. A idéia deste trabalho é promover a dispersão dos NTC na matriz através da utilização de um surfactante, e não danificando a superfície dos NTC, fazendo com que a reação de polimerização-policondensação do sol-gel ocorra em uma emulsão, contendo os precursores silicatos e os nanotubos. O primeiro surfactante testado foi o Estearato de Sódio (ENa).

## Procedimento experimental:

### •Preparação solução aquosa de estearato de sódio

Uma solução aquosa de estearato de sódio foi preparada por aquecimento e agitação. A essa solução foram então adicionadas três diferentes quantidades de NTC de paredes múltiplas (Bayer), perfazendo assim, três soluções com diferentes concentrações: Sb, Sc e Sd. Utilizando ultrassom, obtivemos uma excelente dispersão dos nanotubos na água, através do efeito de emulsão. Em concentrações maiores observou-se formação de corpo de chão. Na Figura 1 podemos observar a dispersão dos NTC em água e em solução com surfactante.

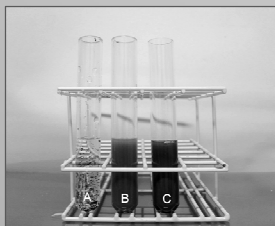
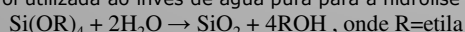


Figura 1: Tubo A: água com NTC; Tubo B com solução Sb e tubo C com solução Sc.

### • Reação sol-gel

A reação sol-gel de polimerização para a formação da matriz de sílica é conduzida através da hidrólise e policondensação dos grupos silicatos contidos no tetraetilortosilicato (TEOS). A solução aquosa ENa/NTC foi utilizada ao invés de água pura para a hidrólise:



Após a gelificação, grãos de  $\text{SiO}_2$  amorfa são formados e o álcool produzido pela reação é evaporado. Esse processo é lento por ser controlado pela difusão do solvente na matriz, haja visto que acontece em condições ambientes. A reação com boa conversão dura aproximadamente 20 dias e forma um monolito. Na Tabela 1 estão as amostras preparadas com as respectivas concentrações.

### • Preparação dos pós

No Esquema 1 mostramos as diversas etapas para a preparação das amostras.

### •Processamento em alta pressão

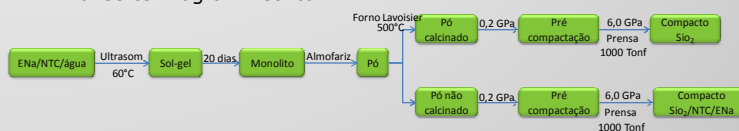
Após a preparação dos pós, o processamento em alta pressão foi realizado utilizando-se uma câmara de alta pressão do tipo toroidal, colocada numa prensa hidráulica de 1000 Tonf do LAPMA. As amostras foram compactadas em pressões de cerca de 6,0 GPa em contêineres de chumbo, um meio transmissor de pressão quase-hidroestático. Este contêiner é acomodado dentro de uma peça cerâmica de geometria toroidal, chamada de gaxeta, que além de confinar a amostra, também assegura uma transmissão de pressão para a amostra o mais hidrostática possível. Um pequeno sensor constituído de itérbio, bismuto e contatos de cobre é montado junto ao conjunto amostra-gaxeta, para identificar a pressão conferida à esse sistema em específico.

Solução	Sb	Sc	Sd
[NTC] ( $10^{-5}$ g.mL <sup>-1</sup> )	4,15	6,13	8,13
Monolito	Mb	Mc	Md
Compactos não Calcinado	Cb	Cc	Cd
Compacto Calcinado	CCb	CCc	CCd
% [NTC] em massa de $\text{SiO}_2$	0,0047	0,0069	0,287

Tabela 1: Concentrações de NTC em solução aquosa de estearato de sódio e concentração percentual em massa de NTC em sílica para os compactos

### •Caracterização

- Difração de raio-x
- Medidas de densidade dos compactos por picnometria.
- Medidas de dureza Vickers utilizando um microdurômetro.
- Análise termogravimétrica.



Esquema 1: Representação esquemática das diferentes etapas para obtenção do nanocompósito  $\text{SiO}_2/\text{NTC}/\text{ENa}$ .

## Resultados e discussão:

O estearato de sódio funciona como um bom agente de dispersão dos NTC em água, solvente da reação sol-gel, como pode ser observado na figura 1. Isso é devido a formação de micelas, diminuindo as interações do tipo van der Waals entre os NTC. O monolito formado é transparente e não apresenta formação de regiões de aglomerados. Porém, a interação entre a sílica e os nanotubos não é suficientemente alta para mantê-los bem aprisionados na matriz. Por difração de raios X, determinamos que a matriz de sílica permanece amorfa.

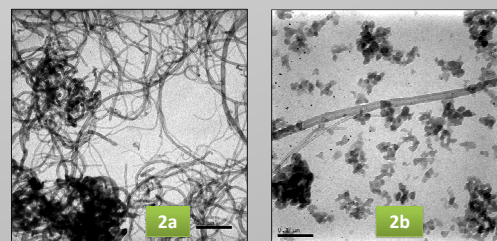


Figura 2: (a) NTC puros (barra=200 nm), (b) NTC em matriz de sílica (amostra Cd, barra= 100nm).

Na figura 2(a) pode-se observar a organização do tipo *random coil*, onde os nanotubos ficam próximos e entrelaçados, por ser a forma mais estável termodinamicamente. Na figura 2(b), um NTC isolado na matriz, com as paredes isentas de incrustações de sílica, sendo esse um forte indicativo de que os nanotubos não ficaram suficientemente ligados à matriz. Por esse motivo, as amostras que foram calcinadas tiveram seus nanotubos degradados, mesmo com a temperatura de calcinação sendo inferior a de degradação do nanotubo puro, que é em torno de 600 °C, como foi observado em análises termogravimétricas.

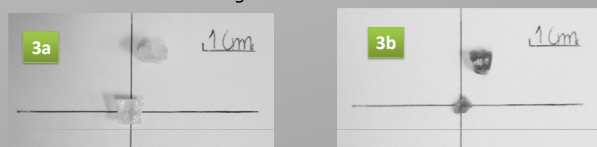


Figura 3: (a) Amostra CCb, (b) Amostra Cb

Na figura 3 são mostrados os compactos obtidos em alta pressão. Ambos originados do mesmo monolito, porém o pó da figura 3a foi calcinado por 3 horas a 500°C.

Amostra	Cb	CCb	Cc	CCc	Cd	CCd
Densidade [g/ml]	2,08±0,02	2,10±0,03	1,78±0,05	1,83±0,03	1,70±0,01	1,81±0,01
Dureza [Vickers]	-	526±17	344 ±6	381±4	-	437±4

Tabela 2: Valores de densidade e dureza Vickers para as diferentes amostras.

## Conclusões:

- o método de dispersão de NTC em solvente polar através de um surfactante mostrou-se eficiente
- as interações dos NTC com a matriz de sílica são fracas, deve-se utilizar um surfactante com maior afinidade com sílica
- na amostra CCb obtivemos um valor de 80% da densidade teórica da sílica e um acréscimo de 12% na dureza Vickers

## Referências Bibliográficas:

- M J Andrade, M D Lima, C P Bergmann, G O Ramminger, N M Balzaretti, T M H Costa e M R Gallas. Nanotechnology 19, 265607 (2008)
- F.W. Billmer, Textbook of Polymer Science, Third Edition