



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

SIMONE DA SILVA SIMÕES

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CARBONO-CARBONO
BASEADOS EM AEROGEL DE GELATINA E NANOTUBOS DE CARBONO
DOPADOS COM NITROGÊNIO**

Recife

2017

SIMONE DA SILVA SIMÕES

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CARBONO-CARBONO
BASEADOS EM AEROGEL DE GELATINA E NANOTUBOS DE CARBONO
DOPADOS COM NITROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Orientador: Fernando J. Rodríguez-Macías

Co-orientador: Eduardo H. Lago Falcão

Recife

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Leonice Cavalcante CRB4-1714

S593p Simões, Simone da Silva.
Produção e caracterização de compósitos carbono-carbono baseados em aerogel de gelatina e nanotubos de carbono dopados com nitrogênio / Simone da Silva Simões. – 2017.
77 f. : fig.

Orientador : Fernando Jaime Rodríguez-Macías.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2017.
Inclui referências.

1. Compósitos carbono-carbono. 2. Carbono amorfo. 3. Processo sol-gel. I. Rodríguez-Macías, Fernando Jaime. (Orientador). II. Título.

547 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-47

SIMONE DA SILVA SIMÕES

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CARBONO-CARBONO
BASEADOS EM AEROGEL DE GELATINA E NANOTUBOS DE CARBONO
DOPADOS COM NITROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 29/09/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Jaime Rodríguez-Macías (Orientador)
Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey

Prof^a. Dra. Yadira Itzel Vega Cantú (Examinadora Interna)
Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey

Prof^a. Dra. Erika Pinto Marinho (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

*Eu dedico este trabalho àqueles que sempre
estiveram ao meu lado, me apoiando, protegendo
e me dedicando todo o seu amor:
à minha mãe Helena, à Isabel e ao Everton.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, e sempre, eu agradeço a Deus, por me dar a oportunidade de viver esta experiência de aprendizado e de crescimento pessoal e profissional. Por me fortalecer e amparar nos momentos difíceis e me conceder a graça de encerrar mais este ciclo.

Agradeço à minha mãe e à minha irmã, que foram a minha inspiração e o motivo que me deu forças para ir até o fim. Agradeço por toda a paciência durante todo este tempo e por todo o amor que sempre me concederam.

Agradeço aos meus orientadores, Fernando e Eduardo, por aceitarem dividir comigo este desafio, permanecendo ao meu lado até o fim. Agradeço por transmitirem para mim o seu conhecimento, pelas ajudas nas horas de dificuldades, por todo o processo de ensino e aprendizagem, e também pela amizade.

Ao professor André Galembeck, agradeço não só por me aceitar em seu laboratório, mas também por me acolher em seu grupo. Por todo o apoio que concedeu no desenvolvimento da minha pesquisa, pelos momentos de descontração e pela pessoa tão generosa que é. Gratidão eterna.

Ao meu namorado, Everton, por toda a dedicação e esforço empregados para me incentivar, me fortalecer, me fazer seguir em frente. Por todo o seu apoio, companheirismo, amizade e amor, fatores determinantes para que eu conseguisse chegar até aqui. Por ser o meu porto seguro nas horas difíceis e por compartilhar comigo os momentos alegres. Toda a minha gratidão a ti.

Agradeço àquelas que foram essenciais durante todos os momentos do meu mestrado, que desde sempre estiveram comigo, que a cada dia me ensinam o que é uma amizade verdadeira, que me apoiaram e que torceram por mim: Jéssica, Izabel, Kamila e Angela.

Aos companheiros de laboratório, Cristal, Miguel, Sidicléia, Paula, Giovana, Maria Clara, Euzebio, Alami e Yolice, agradeço pela amizade, por todo o auxílio que me deram, pelos ensinamentos, por todas as risadas, cafés e conversas.

Agradeço ao grupo de pesquisa do professor Eduardo, onde fiz novas amizades, tive muitos momentos de aprendizado, momentos de risadas. Em especial, agradeço à Karoline e Maysa, amigas que a vida me deu e que guardarei sempre em meu coração.

Agradeço aos amigos que fiz no DQF, Cícero, Sérgio, Karina, Vanessa, Aluiz, pela amizade, apoio e momentos de descontração.

Agradeço ao DQF e ao DF, lugares onde não só fiz a minha pesquisa, mas também conheci pessoas maravilhosas, entre alunos, técnicos e professores.

Ao Cetene, agradeço pela infraestrutura concedida para a realização da minha pesquisa e pelas caracterizações realizadas.

Ao CNPq, agradeço pelo apoio financeiro, cuja bolsa permitiu que eu pudesse fazer parte deste programa.

RESUMO

Neste trabalho foram preparados compósitos carbono-carbono nanoestruturados, pela pirólise de um aerogel de gelatina contendo nanotubos de carbono dopados com nitrogênio. A pirólise da gelatina, ao mesmo tempo que um processo de deposição química em fase vapor (CVD, “Chemical Vapor Deposition”) usando ferro como catalisador, resulta em um compósito de carbono amorfo reforçado por nanotubos, e contendo também nanotubos e materiais grafíticos que cresceram por CVD. Os compósitos foram produzidos em duas etapas. A primeira consistiu na preparação de aerogéis de gelatina, nanotubos de carbono dopados com nitrogênio e sais de ferro pelo método sol-gel, seguido de liofilização. A segunda etapa consistiu na densificação dos aerogéis secos e deposição de carbono através da técnica de CVD, realizada à 800, 850 e 900 °C. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que a deposição de carbono ocorreu de forma efetiva na presença de ferro, obtendo-se uma melhor densificação conforme o aumento da temperatura. Os espectros Raman mostraram que as bandas D e G características dos nanotubos de carbono apresentaram alargamentos provocados pela presença de carbono amorfo, e que a maior temperatura favoreceu a grafitação do material. Os picos referentes aos óxidos de ferro α -Fe₂O₃ e γ -Fe₂O₃ também foram identificados. A análise termogravimétrica mostrou uma menor estabilidade térmica para o compósito produzido à 900 °C, como consequência da maior deposição de carbono amorfo. As outras amostras não apresentaram grandes diferenças na estabilidade térmica. A curva I-V dos compósitos indicou que todos apresentaram comportamento ôhmico. Os valores de condutividade obtidos, $2,31 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, $2,64 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ e $1,20 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, para 800, 850 e 900 °C respectivamente, mostraram que todos são semicondutores. As propriedades mecânicas foram estudadas colocando pesos progressivamente maiores sobre os aerogéis, mostrando que os materiais suportaram uma massa aplicada que corresponde a 9.500, 13.800 e 14.000 vezes o seu próprio peso. Constatou-se que, com temperaturas maiores, a densificação torna-se mais efetiva e contribui para melhorar a resistência mecânica do material.

Palavras-chave: Compósitos carbono-carbono. Nanotubos de carbono dopados com nitrogênio. Carbono amorfo. Processo sol-gel. Deposição química em fase vapor

ABSTRACT

In this work, we prepared nanostructured carbon-carbon composites by pyrolysis of a gelatin aerogel containing nitrogen doped carbon nanotubes (CNT). The pyrolysis of gelatin was made simultaneously with Chemical Vapor Deposition process (CVD) with iron as catalyst, which resulted in a composite of amorphous carbon reinforced by CNT, which also contains nanotubes and graphitic materials grown by CVD. The composites were produced in two stages, the first one was the preparation of gelatin aerogels with nitrogen doped CNT and iron salts via sol-gel methods, followed by lyophilization. The freeze-dried aerogels were densified and carbon was deposited by CVD, at 800, 850 and 900 °C. Scanning electron micrographs showed effective carbon deposition when iron was present in the aerogel, with densification increasing with the deposition temperature. Raman spectra showed that the characteristic D and G bands of carbon nanotubes broadened due to the presence of amorphous carbon, and that higher temperatures favored graphitization of the deposited carbon material. It also showed the peaks corresponding to iron oxides α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃. Thermogravimetric analysis showed lower thermal stability for the composite produced at 900 °C, probably as a consequence of the deposition of more amorphous carbon. The other samples did not show significant differences in thermal stability. The I-V curve of the composites showed Ohmic behavior for all of them, with conductivity values of $2,31 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, $2,64 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ and $1,20 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, respectively for samples processed at 800, 850 and 900 °C, all of them behaving as semiconductors. The mechanical properties were studied by applying progressively higher weights over the aerogels, showing them to support a mass corresponding to 9 500, 13 800 and 14 000 times their own weight. This confirms that at higher temperatures there is better densification which contributes to a higher mechanical resistance for the materials.

Keywords: Carbon-carbon composites. Nitrogen doped-carbon nanotubes. Amorphous carbon. Sol-gel processing. Chemical vapor deposition

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Arranjos do grafeno para a formação de estruturas com diferentes dimensões, tais como os fulerenos (0D), os nanotubos de carbono (1D) e o grafite (3D) (GEIM e NOVOSELOV, 2007).....	19
Figura 2 - (a) Estrutura de uma folha de grafeno. Representação dos três tipos de quiralidade em um nanotubo de carbono de parede simples: (b) armchair (8,8), (c) zigzag (8,0) e (d) quiral (10, -2) (DAI, 2002).....	20
Figura 3 - (a) Representação de um nanotubo de carbono dopado com nitrogênio exibindo dois tipos de N, tipo piridina e tipo substitucional e (b) Imagem de HRTEM de um MWCNT dopado com nitrogênio, exibindo morfologia tipo bambu (TERRONES, SOUZA-FILHO e RAO, 2008)	24
Figura 4 - Etapas do processamento de compósitos carbono-carbono por diferentes rotas. (Adaptado de FERREIRA et al 2000).....	26
Figura 5 - Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para os sistemas coloidal (a) e polimérico (b) (HIRATSUKA, SANTILLI e PULCINELLI, 1995).....	29
Figura 6 - Imagens dos aerogéis. a) Aerogel de NTC de $7,5 \text{ mg mL}^{-1}$. O aerogel pristine de NTC (esquerdo) é preto, enquanto o aerogel reforçado em um banho de PVA a 1% em peso (direita) é ligeiramente cinza. b) Três pilares de aerogel reforçado com PVA, com massa total de 13 mg, que suportam 100 g, ou quase 8000 vezes o seu próprio peso (BRYNING, <i>et al.</i> 2007).	33
Figura 7 - Aerogéis produzidos contendo 0%, 4%, 20 %, 30% e 55% em peso de SWCNTs (WORSLEY <i>et al.</i> (2009).....	33
Figura 8 - Aerogéis produzidos em vários tamanhos e formas, como cilindros, retângulos, cubos, cilindros truncados e cones truncados (KIM, OH e ISLAM, 2013).	34
Figura 9 - Aerogel de NTC contendo 0,75% em massa de CMC, que suporta 1170 vezes o seu próprio peso (DONG <i>et al.</i> , 2015).	34
Figura 10 - Aparato experimental utilizado para a realização do CVD.....	41
Figura 11 - Etapas do teste mecânico realizado na amostra Fe-C900.	44
Figura 12 - Imagens de MET dos nanotubos de carbono dopados com nitrogênio	45
Figura 13 - (a) dispersão dos CNx em solução aquosa de gelatina, (b) e (c) imagens do aerogel liofilizado.....	46

Figura 14 - Dispersão dos CN _x em SDS (acima) e em SDS em pH ácido (embaixo), nas proporções 1:2, 1:5 e 1:10 (da esquerda para a direita)	47
Figura 15 - Imagens de MEV da morfologia do aerogel liofilizado de gelatina, CN _x e sal de ferro.....	48
Figura 16 - Imagens de MEV do aerogel AG-CN _x -Fe pirolisado.....	49
Figura 17 - Espectro Raman dos CN _x (a) sem purificação, (b) purificados, (c) com adição de FeCl ₃ e do (d) aerogel GA-CN _x -Fe.....	49
Figura 18 - Curvas de TGA dos CN _x , da gelatina pura e do aerogel GA-CN _x -Fe.....	51
Figura 19 - Compósitos pós-CVD (a) Fe-C800, (b) Fe-C850 e (c) Fe-C900.	52
Figura 20 - Micrografias do compósito Fe-C800	53
Figura 21 - Micrografias do compósito Fe-C850	54
Figura 22 - Micrografias do compósito Fe-C900.	55
Figura 23 - Micrografia das regiões analisadas por EDS na amostra Fe-C800. Espectro 1 cor azul, espectro 2 cor laranja e espectro 3 cor amarela.....	55
Figura 24 - Espectros de EDS da amostra Fe-C800. De cima para baixo, espectro da região 1, espectro da região 2 e espectro da região 3.	56
Figura 25 - Micrografias dos compósitos produzidos por CVD dos aerogéis sem ferro à 800 °C (a, b), 850 °C (c, d) e 900 °C (e, f).....	57
Figura 26 - Espectros Raman dos compósitos pós-CVD para amostra (a) CGA-Fe 800°C (b) Fe-C800, (c) Fe-C850 e (d) Fe-C900.....	59
Figura 27 - Deconvolução das bandas das amostras CGA-Fe e dos compósitos Fe-C800, Fe-C850 e Fe-C900	59
Figura 28 - Curvas de TGA/DTG das amostras Fe-C800, Fe-C850 e Fe-C900	61
Figura 29 - Curvas I-V (em preto) e fit linear (em vermelho) dos compósitos à Fe-C800 (a), Fe-C850 (b) e Fe-C900 (c), obtidos com velocidades de varredura de 100 mV s ⁻¹	63
Figura 30 - Carga aplicada sobre os compósitos de a) Fe-C800, b) Fe-C850 e c) Fe-C900... ..	65
Figura 31 - Ruptura do compósito Fe-C800.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Identificação das amostras produzidas	40
Tabela 2 - Parâmetros das amostras utilizadas no teste mecânico.....	43
Tabela 3 - Massa das moedas	44
Tabela 4 - Frequências das bandas dos nanotubos e razão I_D/I_G	50
Tabela 5 - Frequências Raman (cm^{-1}) e os modos vibracionais dos óxidos de ferro contidos nos compósitos (CHENG et al 2015, HANESCH, 2009, DE FARIA, SILVA e OLIVERIA, 1997)	60
Tabela 6 - Deslocamentos Raman para as bandas D, G e G' e razões I_D/I_G e A_D/A_G dos compósitos.....	60
Tabela 7 - Resistividade e condutividade dos compósitos	64
Tabela 8 - Parâmetros utilizados e resultados obtidos no teste mecânico	66

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CN _x	Nanotubos de carbono dopados com nitrogênio
Compósitos C/C	Compósitos carbono-carbono
CVD	Deposição química em fase vapor
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
et al.	e outro
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MWCNT	Multi-walled carbon nanotubes
NTCs	Nanotubos de carbono
SWCNT	Single-walled carbon nanotubes
PTFE	Politetrafluoroetileno
R	Resistência
SDBS	Dodecilbenzeno sulfonato de sódio
SDS	Dodecil sulfato de sódio
TGA	Análise termogravimétrica
T _{onset}	Temperatura inicial de decomposição
T _{endset}	Temperatura final de decomposição

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ	Resistividade elétrica
σ	Condutividade elétrica
Ω	Ohm
σ	Tensão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Materiais de carbono	17
2.1.1	Síntese de nanotubos de carbono	21
2.1.1.1	<i>Descarga por arco elétrico e Ablação a laser</i>	21
2.1.1.2	<i>Deposição química em fase vapor</i>	22
2.1.2	Dopagem de Nanotubos de Carbono	22
2.2	Compósitos carbono-carbono	25
2.3	Aerogéis	29
2.3.1	Aerogéis e o processo sol-gel	29
2.3.2	Aerogéis baseados em nanotubos de carbono	32
2.4	Aerogéis e compósitos com NTCs dopados com nitrogênio	35
3	OBJETIVOS	37
3.1	Objetivo geral	37
3.2	Objetivos específicos	37
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
4.1	Materiais	38
4.2	Purificação dos MWCNTs dopados com nitrogênio	38
4.3	Deposição de Fe sobre os CN_x purificados	39
4.4	Preparação dos aerogéis	39
4.5	Produção do compósito C-C	40
4.6	Técnicas de caracterização	41
4.6.1	Espectroscopia Raman	41
4.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
4.6.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	42
4.6.4	Análises Termogravimétricas	42
4.6.5	Curva I-V	42
4.6.6	Teste mecânico	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Análise morfológica da purificação dos CN_x	45
5.1.1	MET	45
5.2	Produção dos aerogéis	45

5.2.1	MEV do aerogel pós liofilização.....	47
5.2.2	Espectroscopia Raman.....	49
5.2.3	Análise termogravimétrica.....	51
5.3	Produção dos compósitos carbono-carbono	52
5.3.1	Análise morfológica dos compósitos carbono-carbono – MEV	53
5.3.2	Espectroscopia Raman.....	58
5.3.3	Análise termogravimétrica.....	60
5.4	Propriedades elétricas	62
5.5	Propriedades Mecânicas.....	64
6	CONCLUSÕES	67
7	PERSPECTIVAS	68
	REFERÊNCIAS.....	69
	APÊNDICE A - MICROGRAFIAS.....	76
	APÊNDICE B - TESTE MECÂNICO.....	77

1 INTRODUÇÃO

A versatilidade do carbono, aliada a seu baixo custo, disponibilidade e propriedades de grande alcance, faz dele um dos sistemas de materiais mais atraentes e bem estudados pela comunidade científica. As propriedades físico-químicas, ópticas e eletrônicas do carbono, variam de acordo com a sua forma alotrópica e também dependem grandemente da sua estrutura, morfologia e composição da superfície (WOOD, O'HAYRE e PYLYPENKO, 2014)

As descobertas revolucionárias dos carbonos nanoestruturados, como o C_{60} e os nanotubos de carbono (NTCs) criaram um ramo inteiramente novo na química do carbono, uma vez que os materiais em escala nanométrica (1 a 100 nm) apresentam propriedades diferenciadas dos materiais na forma *bulk* (SU, PERATHONER e CENTI, 2013).

Os nanotubos de carbono apresentam uma combinação de excelentes propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas, desta forma, têm sido utilizados na confecção de diversos tipos de materiais multifuncionais (WANG, 2013). Além disto, métodos de modificação superficial, como a dopagem com nitrogênio, auxiliam no processamento dos nanotubos, melhorando a dispersão, ativando a sua reatividade superficial, expondo sítios ativos, que permitem a ancoragem de nanopartículas ou formação de junções, possibilitando uma expansão na área de atuação dos NTCs (AYALA *et al.* 2010).

As macroestruturas baseadas em NTCs tridimensionais, tais como os aerogéis, receberam considerável atenção nos últimos anos. Estes monólitos exibem estruturas hierárquicas que combinam micro, meso e macroporos, elevada área superficial, baixa densidade e resistência mecânica (FRICKE e TILLOTSON, 1997). Combinando-se as propriedades extraordinárias dos NTCs com as dos aerogéis, uma nova classe de materiais torna-se acessível com propriedades únicas de materiais multifuncionais, com potencial para aplicações em eletrodos para supercapacitores e células solares, baterias de íons lítio, catálise de reações de redução de oxigênio, remoção de óleo e outros contaminantes da água, entre outros (WORSLEY, SATCHEL e BAUMANN, 2008).

Quando associados a outros materiais, tais como polímeros ou fibras, os nanotubos de carbono atuam como elementos de reforço, contribuindo com notáveis propriedades mecânicas a estes compósitos. A utilização de nanomateriais como cargas em compósitos tem se tornado uma alternativa para a obtenção de melhor interface entre o reforço e a matriz - uma vez que

possuem elevada área superficial e razão de aspecto -bem como melhorar a resistência mecânica e garantir mais leveza ao material (JIN *et al.* 2013).

Relacionado a isto, os nanotubos de carbono vêm se destacando como cargas em compósitos avançados, tais como os compósitos carbono-carbono. Estes materiais são beneficiados pelo efeito sinérgico obtido pela combinação de reforço e matriz formados por materiais de carbono, resultando em materiais leves, com elevada resistência mecânica e condução elétrica (CALLISTER e RETHWISCH, 2007).

As características dos aerogéis, aliadas à combinação das propriedades dos materiais de carbono, deve proporcionar a formação de materiais com propriedades mecânicas muito boas. Um exemplo seria a obtenção aerogéis de nanotubos de carbono dopados com nitrogênio (CN_x) reforçado também com nanotubos de carbono, através de junções, como foi idealizado inicialmente nesta pesquisa.

Diante das informações expostas, a motivação foi produzir um aerogel aproveitando as propriedades sinérgicas dos materiais de carbono a fim de obter monólitos com propriedades mecânicas melhoradas. Com isto, foram utilizadas as técnicas sol-gel e CVD para produzir um compósito feito de CN_x e carbono amorfo. O compósito foi produzido a partir de um aerogel de gelatina e nanotubos de carbono dopados com nitrogênio, onde utilizou-se sal de ferro como catalisador para deposição de carbono.

Ao longo desta dissertação, será apresentada a abordagem teórica que envolve o material produzido, o procedimento experimental, os resultados obtidos e as conclusões, bem como as perspectivas para dar continuidade a este trabalho inicial.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais de carbono

O carbono é um dos elementos mais versáteis da tabela periódica, é o 6º elemento mais abundante do universo, e base para uma infinidade de compostos orgânicos e inorgânicos. Ele possui a habilidade única de formar ligações covalentes com si mesmo e com vários outros elementos, além de poder hibridizar os seus orbitais em diferentes estados (sp , sp^2 e sp^3), formando diversas estruturas estáveis com configurações poliatômicas diferentes (GEORGAKILAS *et al.* 2015; HIRSCH, 2010).

Os alótropos naturais mais conhecidos do carbono são o diamante e o grafite. O diamante apresenta hibridização sp^3 , no qual os seus átomos encontram-se arranjados formando um tetraedro regular. O grafite exibe hibridização sp^2 e seus átomos estão conectados a outros três átomos de carbono formando uma estrutura planar de hexágonos de carbono. Ambos apresentam estrutura cristalina (TERRONES, 2003).

Os átomos de carbono também se arranjam de forma não cristalina, como é o caso do carbono amorfo. No geral, o carbono amorfo (a-C) contém predominantemente ligações sp^2 em sua estrutura altamente desordenada e apresenta elevada área superficial. Quando ele contém 85% ou mais de ligações sp^3 , passa a ser denominado carbono amorfo tetraédrico (ta-C), ou carbono tipo diamante (DLC, do inglês, *diamond-like carbon*). Em sua estrutura também pode conter a presença de hidrogênio, neste caso, é denominado de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) (ROBERTSON, 2002; FERRARI e ROBERTSON, 2000). Os carbonos não cristalinos geralmente são preparados por pirólise de diferentes precursores (tipicamente polímeros orgânicos ou hidrocarbonetos) em temperaturas inferiores a 1500°C (IRISARRI, PONROUCH e PALACIN, 2015).

Nas últimas décadas, com o avanço da tecnologia e dos métodos de caracterização, novas formas alotrópicas têm sido identificadas, conhecidas como nanocarbonos (ou carbono nanoestruturado), tais como os fulerenos, os nanotubos de carbono e o grafeno. O termo “nanocarbono” é utilizado para designar materiais de carbono que possuem pelo menos uma dimensão em nanoescala e cujas propriedades dependem significativamente das suas características nesta escala (SU, PERATHONER e CENTI, 2013).

O estudo das nanoestruturas de carbono iniciou-se com a descoberta dos fulerenos em 1985, por Kroto *et al*, em seus estudos com a técnica de vaporização a laser no grafite. Fulereo é o nome intitulado para as estruturas relacionadas a grupos de carbono pares, de hibridização sp^2 , cuja estrutura mais estável é o C_{60} . O C_{60} é uma molécula aromática, cujos átomos de carbono estão arranjados nos vértices de um icosaedro truncado, semelhante à uma bola de futebol. Outras formas de fulerenos também são encontradas, como o C_{70} , C_{76} , C_{84} , C_{86} . O nome da molécula, *buckminsterfulereno*, foi escolhido em reminiscência às cúpulas geodésicas de Richard Buckminster Fuller (KROTO *et al*. 1985; CURL e SMALLEY, 1988).

Posteriormente, Iijima (1991) relatou a síntese de uma nova estrutura de carbono que consistia em tubos tipo agulhas, como um fulereo alongado. Essa nova estrutura foi denominada inicialmente de microtúbulos helicoidais de carbono grafítico, tendo sido conhecido também como *buckytube* e, posteriormente, como nanotubos de carbono. Os NTCs possuem a geometria no formato de um cilindro comprido, feito da rede hexagonal grafítica do carbono, denominada grafeno. Os nanotubos de carbono são estruturas unidimensionais, formada por carbonos de hibridização sp^2 , e podem conter, ou não, as suas extremidades fechadas por pedaços de fulerenos (AJAYAN, 1999).

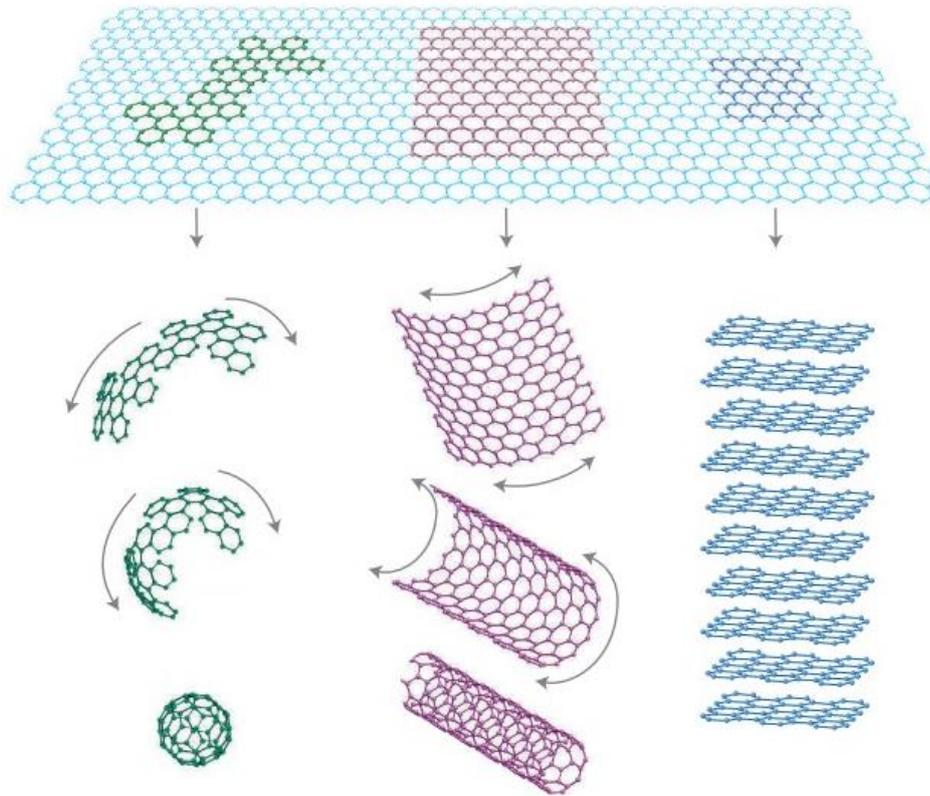
O relato de Oberlin, Endo e Koyama (1976) nos mostra que estruturas de carbono de espessura atômica já haviam sido produzidas previamente, mas foi através da publicação de Iijima - pelo qual recebeu os créditos pela descoberta dos nanotubos de carbono - que se despertou o interesse e a visibilidade para o desenvolvimento de estudos posteriores.

O grafeno, isolado por Geim e Novoselov (2007), consiste em uma folha plana formada por uma rede hexagonal de átomos de carbonos com hibridização sp^2 , e é o bloco de construção da grafite natural, dos fulerenos e dos nanotubos de carbono (**Figura 1**). (GEORGAKILAS *et al*. 2015; DRESSELHAUS e ENDO, 2001).

Existem dois tipos principais de NTCs. Os nanotubos de carbono de paredes simples (ou *single-walled carbon nanotubes*, *SWCNT*), que são constituídos de uma folha de grafeno enrolada como um cilindro; e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (ou *multi-walled carbon nanotubes*, *MWCNT*), constituídos por duas ou mais folhas de grafeno formando cilindros concêntricos. (DAI e MAU, 2001; FALCÃO e WULD, 2007; IJIMA, 2002).

Figura 1. Arranjos do grafeno para a formação de estruturas com diferentes dimensões, tais como os fulerenos (0D), os nanotubos de carbono (1D) e o grafite (3D) (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

Grafeno

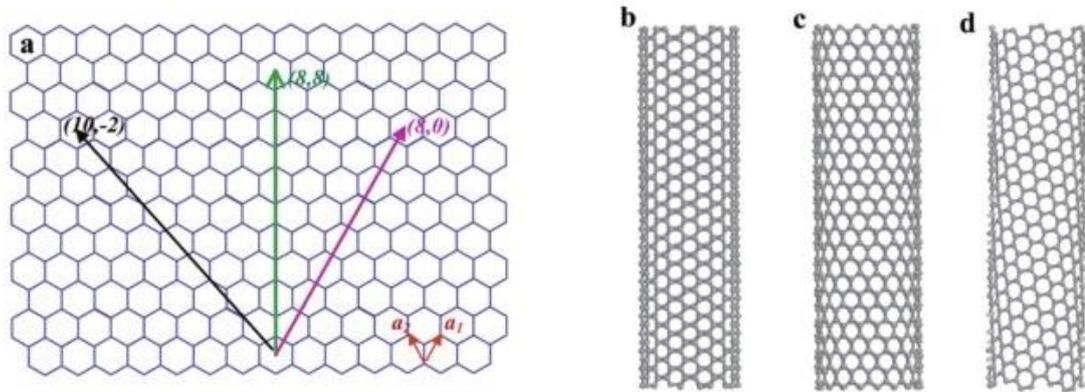


As folhas de grafeno podem enrolar-se de várias formas levando à formação de arranjos quirais e não quirais. A quiralidade dos *SWCNTs*, que está relacionada à forma com que os hexágonos estão dispostos em relação ao eixo do tubo, é definida por um vetor quiral C_n , que é descrito pela seguinte equação:

$$C_n = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$$

em que os números inteiros n e m representam o número de vetores unitários ao longo de duas direções da estrutura do grafeno. Em relação aos pares de índices (m,n) e ao ângulo de inclinação θ , os *SWCNTs* podem apresentar três tipos de quiralidade: para $m=0$ e $\theta=0$, os nanotubos são denominados *zigzag*; se $n=m$ e $\theta = \pm 30^\circ$, os nanotubos são *armchair*, para outras variações de n e m , os nanotubos são denominados *quirais*, como representados na **Figura 2**. (BAUGHMAN, ZAKHIDOV e DE HEER, 2002; NESSIM, 2010; TERRONES, 2003; THOSTENSON, REN e CHOU, 2001).

Figura 2. (a) Estrutura de uma folha de grafeno. Representação dos três tipos de quiralidade em um nanotubo de carbono de parede simples: (b) armchair (8,8), (c) zigzag (8,0) e (d) quiral (10, -2) (DAI, 2002).



As propriedades eletrônicas dos *SWCNTs* estão fortemente relacionadas à sua geometria; dependendo de seu diâmetro e quiralidade podem apresentar caráter metálico ou semicondutor. Em geral, os nanotubos que apresentam os índices quirais onde $(2n + m) / 3$ é um número inteiro, possuem caráter metálico. Os nanotubos que apresentam outras combinações de índices são semicondutores (ODOM *et al.* 2000; TERRONES *et al.* 2004; TERRONES, 2004; BAUGHMAN, ZAKHIDOV e DE HEER, 2002; AVOURIS e CHEN, 2006). Desta forma, todos os nanotubos tipo *armchair* são metálicos, bem como os nanotubos *zigzag* que apresentam valores de $n-m$ múltiplos de 3. As propriedades eletrônicas observadas em *MWCNTs* perfeitos são bastante similares às dos *SWCNTs*, devido ao fraco acoplamento entre os cilindros (SZLEIFER e YERUSHALMI-ROZEN, 2005; BAUGHMAN, ZAKHIDOV e DE HEER, 2002).

Os NTCs possuem propriedades mecânicas únicas, sendo um dos materiais mais rígidos e robustos já sintetizados, uma vez que a ligação C-C tipo sp^2 , observada no grafite, é uma das mais fortes na natureza (TERRONES, 2003). Resultados teóricos e experimentais apontam que os nanotubos possuem um módulo de elasticidade (ou módulo de Young) da ordem de TPa, similar ao diamante (XIE, MAI e ZHOU, 2005; THOSTENSON, REN e CHOU, 2001) e resistência a tração de 50-500 GPa para *SWCNTs* e de 10-60 GPa para *MWCNTs*, maior que a do Kevlar e do aço de alta resistência, com 1/6 de sua densidade. (XIE, MAI e ZHOU, 2005).

Os nanotubos também são condutores térmicos muito bons, atingindo $3500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à temperatura ambiente, enquanto a condutividade térmica da prata é de $400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e do diamante está na faixa de 900 a $2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (POP *et al.* 2006). Também apresentam altos valores de estabilidade térmica, de até $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ no vácuo e $700 \text{ }^\circ\text{C}$ no ar (XIE, MAI e ZHOU, 2005).

2.1.1 Síntese de nanotubos de carbono

Atualmente, a produção de nanotubos de carbono pode ser realizada através de diversas técnicas. As três mais importantes são: descarga por arco elétrico, ablação a laser e deposição química em fase vapor.

2.1.1.1 Descarga por arco elétrico e Ablação a laser

Ambos os métodos de descarga por arco elétrico e ablação a laser envolvem a condensação de átomos de carbono gasosos quentes, gerados a partir da evaporação do carbono sólido, em altas temperaturas. As duas técnicas produzem *MWCNTs* e *SWCNTs*, sendo necessária a presença de metais catalisadores para a formação dos últimos. Os dois métodos produzem nanotubos de alta qualidade e em grandes quantidades.

No método de descarga por arco elétrico, uma diferença de potencial elevada é aplicada entre dois eletrodos de grafite de alta pureza sob atmosfera inerte de gás He ou Ar, dentro de uma câmara de baixa pressão (500 torr). O gás é ionizado formando um plasma que promoverá a vaporização de carbono a partir dos eletrodos. O procedimento ocorre em temperaturas elevadas, na faixa de 3000 a 4000°C. Esta técnica foi utilizada por Iijima em seu relato da obtenção nanotubos de carbono de paredes múltiplas (TERRONES, 2004).

A técnica de ablação a laser consiste na vaporização de carbono sólido através da irradiação de um laser pulsado (Nd, Nd-YAG ou CO₂). O alvo de grafite contido dentro de um tubo de quartzo aquecido a 1200 °C, sob atmosfera inerte (He ou Ar) com pressão por volta de 400-600 torr, tem a sua superfície varrida uniformemente por um laser, causando a sua vaporização. Quando o alvo contém um metal de transição (em quantidades de cerca de 1% atômico) ele atua como catalisador do crescimento dos *SWCNTs*. Na ausência do catalisador, obtém-se *MWCNTs* misturados com outras nanoestruturas de carbono, tais como fulerenos e nanopartículas de carbono poliédricas multicamada. Os materiais de carbono produzidos pela ablação a laser são arrastados pelo fluxo de gás inerte e depositadas num coletor de cobre resfriado, ou depositadas nas paredes do tubo de quartzo frias na saída do forno.

2.1.1.2 Deposição química em fase vapor

O CVD consiste na decomposição térmica de uma mistura de gases precursores de carbono voláteis (tais como os hidrocarbonetos, benzeno, tolueno, acetileno) na presença de metais catalisadores em temperaturas, geralmente, abaixo de 1000 °C. Os nanotubos são depositados em um substrato ou na superfície interna do tubo de quartzo e removidos por raspagem.

O mecanismo geral de crescimento de nanotubos em um processo CVD envolve a dissociação de moléculas de hidrocarbonetos catalisadas pelo metal de transição e a dissolução e saturação de átomos de carbono na nanopartícula metálica. A precipitação de carbono da partícula de metal saturado leva à formação de sólidos de carbono tubulares na estrutura sp^2 (DRESSELHAUS, DRESSELHAUS, AVOURIS, 2001).

O método CVD produz tanto *MWCNTs* como *SWCNTs*, segundo as condições de crescimento. Esta técnica permite um maior controle dos parâmetros de crescimento, como morfologia e estrutura dos nanotubos sintetizados. Os principais parâmetros no crescimento de CVD de nanotubos são os hidrocarbonetos, os catalisadores e a temperatura de crescimento (JORIO, DRESSELHAUS e DRESSELHAUS, 2007).

As nanopartículas de ferro, níquel e cobalto são frequentemente utilizadas como catalisadores para o crescimento dos nanotubos de carbono, em processos com temperaturas na faixa de 500 a 1000 °C. Em altas temperaturas, o carbono tem solubilidade finita nestes metais, o que leva à formação de soluções metal-carbono e, portanto, ao mecanismo de crescimento anteriormente citado (DRESSELHAUS, DRESSELHAUS, AVOURIS, 2001).

2.1.2 Dopagem de Nanotubos de Carbono

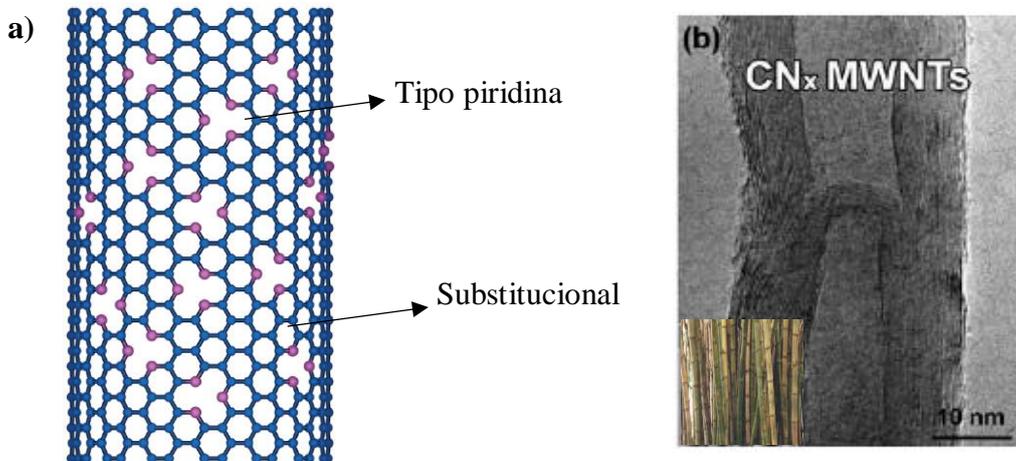
Desde a sua descoberta, os nanotubos de carbono têm atraído grande interesse dos pesquisadores. As suas características estruturais, as propriedades eletrônicas e mecânicas fascinantes, os tornaram candidatos potenciais em diversas aplicações tecnológicas e comerciais. Por outro lado, a inércia química e a baixa energia de sua superfície dificultam o processamento de sua forma não purificada, tornando-os insuficientes para satisfazer diversas exigências específicas para muitas aplicações diferentes (CRUZ-SILVA *et al.* 2009; CHEN, 2012).

Para resolver estas limitações, é necessário promover uma modificação química superficial a fim de controlar as propriedades físico-químicas dos NTCs de forma bem definida. Um dos meios de obter este controle é através da dopagem substitucional, que consiste na inserção de átomos de diferentes naturezas na estrutura do material. Por meio da dopagem é possível promover a ativação química de sua superfície bastante passiva e adiciona estados eletrônicos ao redor do nível de Fermi, com a presença do heteroátomo tão baixa como partes por milhão (CARROLL *et al.* 1998; WANG *et al.* 2002).

O boro e o nitrogênio são os átomos mais utilizados para dopar nanotubos, por serem vizinhos do carbono na tabela periódica. O boro tem um elétron a menos que o carbono, desta forma, a substituição por B introduz “buracos” (regiões com deficiência de elétrons) na estrutura eletrônica, devido ao surgimento de estados localizados abaixo do nível de Fermi. Com isso, o material é considerado um semiconductor tipo p, com maior propensão a reagir com moléculas tipo doadoras de elétrons. O nitrogênio, por sua vez, possui um elétron a mais que o carbono, e quando ocorre a substituição direta de átomos de C por N – chamado nitrogênio grafítico ou quaternário -, são introduzidos estados localizados acima do nível de Fermi, devido aos elétrons adicionais injetados na estrutura. Neste caso, o nanomaterial apresenta condução tipo n, e é mais propenso a reagir fortemente com moléculas aceitadoras de elétrons (TERRONES, SOUZA-FILHO e RAO, 2008). Átomos de outros elementos também têm sido utilizados para dopar NTCs, tais como o B, S, F e P.

Czerw *et al.* (2001) sugeriram um segundo tipo de ligação de N nos NTCs baseada em cálculos teóricos. A ligação, denominada de configuração piridínica, envolve a remoção de um átomo de carbono da estrutura tubular induzindo defeitos estruturais (**Figura 3a**). Nesta configuração, três átomos de N formam um anel em torno de uma vacância de átomo de carbono, podendo gerar um semiconductor tipo n ou tipo p, dependendo da quantidade relativa de dopantes na estrutura do tubo e da posição de cada átomo. Neste trabalho, experimentos com XPS e microscopia de tunelamento também identificaram uma estrutura tipo bambu em *N-MWCNTs* (**Figura 3b**). A estrutura de bambu não é observada em *N-SWNTs*, uma vez que os “gomos de bambu” poderiam interromper o seu crescimento, fechando suas extremidades.

Figura 3. (a) Representação de um nanotubo de carbono dopado com nitrogênio exibindo dois tipos de N, tipo piridina e tipo substitucional e (b) Imagem de HRTEM de um MWCNT dopado com nitrogênio, exibindo morfologia tipo bambu (TERRONES, SOUZA-FILHO e RAO, 2008)



O nitrogênio têm atraído grande atenção como dopante, devido ao seu excelente desempenho eletrocatalítico, baixo custo, excelente estabilidade e benefícios ambientais (CHUN, LEE e LEE, 2009). Além disso, quando o nitrogênio é introduzido no plano grafítico, mais elétrons π podem ser obtidos. Esta característica, juntamente com a diferença significativa na eletronegatividade de N e C (3,04 e 2,55, respectivamente, na escala de Pauling), levam a muitas propriedades únicas para carbonos grafíticos, incluindo aumento da concentração de portadores tipo n, energia de superfície elevada, função trabalho reduzida, bem como polarização ajustável (LEE *et al.* 2014).

As regiões ativadas ao longo da parede dos NTCs podem ser utilizadas para a ancoragem de nanopartículas, para a fusão tubo-tubo e formação de junção. Nanotubos de carbono dopados com nitrogênio podem também ser utilizados como carga em compósitos, uma vez que combina as propriedades mecânicas dos NTCs com as propriedades elétricas melhoradas pela inserção do nitrogênio (LEE *et al.* 2014; AYALA *et al.* 2010). Comumente, os nanotubos dopados com nitrogênio produzidos por CVD contém por volta de 1% atômico de nitrogênio substituindo o carbono. Estes nanotubos são multicamada e são denominados CN_x-MWCNT, ou simplesmente CN_x.

Os nanotubos dopados com nitrogênio mostram propriedades diferentes daqueles não dopados, desde sua resposta física a solventes e superfícies quimicamente ativas até sua resposta de transporte muito diferente dependendo da quiralidade do tubo. O controle preciso destas propriedades através do controle na inserção de impurezas durante a síntese destes materiais

pode abrir portas para sua utilização em diversas áreas (EWELS e GLERUP, 2005). Os NTCs dopados com nitrogênio vêm sendo utilizados em aplicações como: dispositivos de emissão de campo, sensores de gás, baterias de íon de Li^+ e compósitos (TERRONES *et al.* 2004).

2.2 Compósitos carbono-carbono

Os compósitos são formados por dois ou mais materiais distintos, cuja finalidade consiste em atingir uma combinação de propriedades que não é exibida pelos materiais isolados, além de incorporar as melhores características de cada um dos materiais que os compõe. Compósitos são constituídos de uma fase contínua, chamada de matriz, e outra fase dispersa, chamada de carga ou reforço, unidos por uma interface (CALLISTER e RETHWISCH, 2007). O papel da matriz consiste em aderir a carga, protegê-la do ambiente externo e transferir para ela a tensão, enquanto a carga é responsável por propriedades como a rigidez e resistência do material (WANG, ZHENG e ZHENG, 2011).

Os compósitos carbono-carbono (C/C) consistem em fibras de carbono infiltradas em matrizes carbonosas. O desenvolvimento dos compósitos C/C começou em 1958, sustentando no âmbito do programa espacial da Força Aérea dos EUA, Dyna-Soar, e os projetos Apollo da NASA. Entretanto, o seu avanço foi lento, até que nos anos 70 estes compósitos passaram a ter destaque e desenvolvimento extenso no setor militar nos EUA e Europa (BUCKLEY, 1993; DEVI e RAO, 1993).

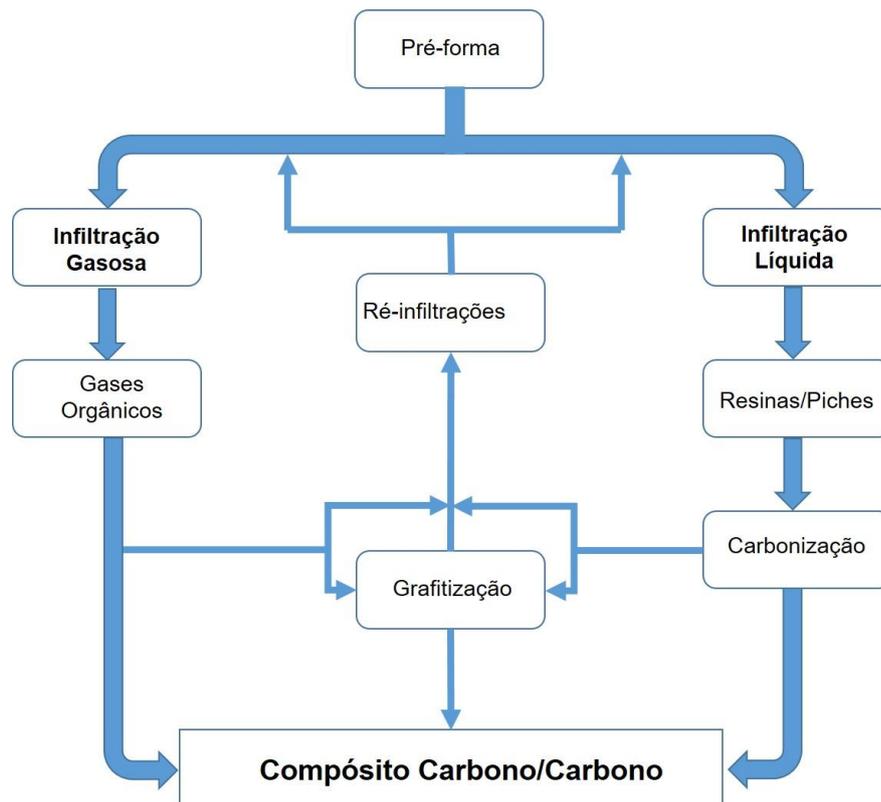
O interesse nestes materiais é devido às suas propriedades únicas, tais como altos módulos e limites de resistência à tração, que são mantidos até temperaturas acima de 2000 °C, resistência à fluência e valores relativamente altos de tenacidade à fratura, apresentam também baixo coeficiente de expansão térmica e condutividades relativamente altas (CALLISTER e RETHWISCH, 2007).

O desenvolvimento dos compósitos de carbono reforçados por fibras é posterior ao dos materiais plásticos reforçados por fibras (MPRF), e seu sucesso é devido às suas propriedades atraentes, combinando a alta resistência específica e rigidez das fibras com as propriedades refratárias da matriz de carbono. Quando as fibras são colocadas em formas quase líquidas com reforços multidirecionais, o resultado é uma estrutura ideal de alta temperatura (DEVI e RAO, 1993).

Existem duas rotas principais para o processamento de compósitos carbono-carbono. O primeiro, infiltração na fase líquida, consiste na carbonização de líquidos orgânicos (polímeros) impregnados no pré-molde da fibra, e o segundo, infiltração (ou deposição) química na fase vapor, que consiste na deposição de carbono a partir de precursores de hidrocarbonetos gasosos (WINDHORST e BLOUNT, 1997). As etapas do processamento são apresentadas na **Figura 4**.

O desempenho destes compósitos depende de alguns fatores, como o tipo de matriz do pirocarbono, estrutura espacial da carga primária e a interface entre os componentes. A adesão interfacial é um dos pontos mais críticos que determinam a natureza e as propriedades dos compósitos, uma vez que ela seja fraca, ocorre um decaimento nas propriedades mecânicas do material, tornando-o quebradiço (ZHANG *et al.* 2013).

Figura 4. Etapas do processamento de compósitos carbono-carbono por diferentes rotas. (Adaptado de FERREIRA *et al.* 2000)



Nos compósitos de carbono reforçado por fibras, a adesão com a matriz é dificultada devido à sua inércia química, como a suavidade excessiva, a lipofobia superficial e baixas características de adsorção. A modificação da superfície das fibras têm sido uma alternativa

para obter uma boa interface fibra/matriz, a fim de atingir uma efetiva transferência de tensões em compósitos. (SONG *et al.* 2012; SHARMA *et al.* 2014; KIM e MAI, 1991).

A formação de compósitos multiescala, através da inserção de nanotubos de carbono como carga secundária em compósitos C-C, tornou-se uma oportunidade de melhorar o estado de ligação da fibra/matriz, modificar a microestrutura do pirocarbono e depois aumentar a continuidade estrutural de compósitos C/C (GONG *et al.* 2005). O grande interesse na utilização de NTCs é devido às suas propriedades intrínsecas surpreendentes, tais como sua alta razão de aspecto, resistência mecânica e alto módulo de Young, baixa densidade, propriedades que os tornam ideais como cargas em compósitos (LI *et al.* 2012).

As propriedades dos compósitos contendo NTC dependem de fatores como: processo de síntese dos nanotubos, processo de purificação (se houver), quantidade e tipo de impurezas nos nanotubos, diâmetro, comprimento, razão de aspecto dos nanotubos no compósito e orientação de nanotubos na matriz (MONIRUZZAMAN e WINEY, 2006).

Para se obter compósitos NTC/C de alta qualidade, é importante obter frações bem dispersas de NTCs, de alto volume de carga, que sejam longos, dispostos linearmente e alinhados no compósito. As últimas duas características são menos importantes quando é desejado um reforço isotrópico, porém as propriedades dos nanotubos são melhor aproveitadas em compósitos alinhados com propriedades anisotrópicas. Cada um dos fatores mencionados implica nas propriedades dos materiais: os nanotubos longos são mais eficazes em transportar cargas; o alinhamento melhora a resistência à tração e a rigidez, além de aumentar as condutividades térmica e elétrica; a dispersão boa e uniforme dos nanotubos os mantém unidos e melhora a adesão interfacial; a carga elevada proporciona melhores propriedades mecânicas e elétricas, e a linearidade é importante pois as ondulações afetam a transferência de forças mecânicas e impede que os nanotubos sejam empacotados densamente (WANG *et al.* 2013).

A dispersão dos NTC pode ainda representar um desafio para a obtenção total de suas propriedades em compósitos, pois, devido à sua elevada razão de aspecto e área superficial, os nanotubos tendem a aglomerar-se, o que dificulta a adesão interfacial com a matriz. A eficiência da transferência de carga depende da ligação interfacial entre o material de reforço e o material da matriz. Uma forte aderência interfacial corresponde a altas propriedades mecânicas dos compósitos através de transferência de tensão melhorada da matriz para o NTC. A modificação química superficial e os processos de funcionalização química e física têm sido alternativas

para melhorar a dispersabilidade dos NTC e a adesão à matriz, porém, processos severos tendem a danificá-los e reduzir as suas propriedades. (MA *et al.* 2010).

O crescimento de NTCs diretamente sobre a superfície das fibras pode acarretar em uma diminuição das propriedades mecânicas destas, devido ao resíduo de catalisadores que pode causar defeitos na estrutura das fibras (SONG *et al.* 2012). Uma alternativa que vêm sendo utilizada é o recobrimento das fibras com carbono pirolítico e, então, promover o crescimento dos nanotubos. Deste modo, além de evitar a redução das propriedades das fibras, ainda melhora a interface fibra/matriz, promovendo uma melhor adesão entre ambas e nas propriedades mecânicas (FENG *et al.* 2017; FENG *et al.* 2017).

Trabalhos mais recentes têm relatado o bom desempenho dos nanotubos de carbono como carga principal em compósitos C/C, resultando em materiais com boas propriedades mecânicas e elétricas (JIN *et al.* 2013; HAN *et al.* 2016)

Jin *et al.* (2013), relataram a produção de um compósito NTC/C baseado em nanotubos de carbono isotrópicos, a partir da técnica de CVD de carbono pirolítico em blocos de MWCNT pré-comprimidos. Verificou-se que o carbono pirolítico melhorou a ligação entre os nanotubos, formando uma rede tridimensional, levando a melhores propriedades mecânicas devido à diminuição da resistência de contato. O material exibiu valores de resistência à fratura e módulo de Young de 148,6 MPa e 1588,6 MPa, respectivamente, contra 26,2 MPa e 30,1 MPa para blocos de MWCNT puros. Um tratamento térmico à 1800°C aumentou a grafitização do material e a condutividade elétrica, que apresentou valor máximo de 204,4 S.cm⁻¹, sendo 14,3 S.cm⁻¹ para blocos de MWCNT puros.

Han *et al.* (2016) também obtiveram um material com boas propriedades mecânicas e elétricas ao produzir um compósito NTC/C alinhado. O compósito foi produzido através de um processo repetido de infiltração líquida de polímeros. Os compósitos carbonizados exibiram elevado valor de resistência à tração, 1,2 GPa, enquanto a condutividade elétrica das amostras grafitizadas estava na escala de 10⁵ S.m⁻¹.

O bom desempenho dos compósitos NCT/C, obtido devido às excelentes propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas dos nanotubos, os tornam candidatos potenciais para a próxima geração de materiais de carga e blocos de construção para compósitos C/C (JIN *et al.* 2013).

2.3 Aerogéis

2.3.1 Aerogéis e o processo sol-gel

O processo sol-gel é um fenômeno de transição, onde uma suspensão coloidal, ou uma solução, transforma-se em um gel através do estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, formando uma rede tridimensional. O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão de 1 a 100 nm) estáveis em um fluido. O termo gel define o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida em seus interstícios (HIRATSUKA, SANTILLI e PULCINELLI, 1995).

Os géis coloidais (**Figura 5a**) resultam da agregação linear de partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos (**Figura 5b**) são, geralmente, preparados a partir de soluções onde promove-se reações de polimerização. Neste caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (HIRATSUKA, SANTILLI e PULCINELLI, 1995).

Figura 5. Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para os sistemas coloidal (a) e polimérico (b) (HIRATSUKA, SANTILLI e PULCINELLI, 1995).



Os géis podem ser submetidos a processos de secagem, em que ocorre a remoção da fase líquida, produzindo um material poroso. O líquido pode ser removido por evaporação, secagem supercrítica ou liofilização:

- **Evaporação:** secagem à temperatura e pressão ambientes, cuja passagem lenta do líquido para a fase vapor origina uma pressão capilar proveniente do menisco decrescente do líquido e provoca o encolhimento da rede de gel. O material resultante é denominado de xerogel (SCHERER, 1988).

- **Secagem supercrítica:** consiste em aquecer o gel em autoclave, de modo que a pressão e a temperatura excedam a temperatura crítica, T_c , e a pressão crítica, P_c , do líquido aprisionado nos poros dentro do gel. Este processo elimina a interface entre o líquido e o vapor, de modo que não há pressão capilar e ocorre relativamente pouco encolhimento. Os materiais resultantes são chamados aerogéis (PIERRE e PAJONK, 2002);
- **Liofilização:** ocorre pelo princípio da pressão não-capilar entre a fase líquida e a fase gasosa. O líquido é congelado e depois sublimado sob vácuo. Solventes de baixo coeficiente de expansão e alta pressão de sublimação são usualmente utilizados. Os materiais liofilizados eram, inicialmente, conhecidos como criogéis, agora também denominados aerogéis (ARNDT *et al.* 2007).

Aerogéis são uma classe especial de sólidos porosos, consistindo em uma rede tênue de partículas agrupadas e compostos por até 99,8% de ar, que apresentam densidade extremamente baixa e elevada área superficial. O termo aerogel não está relacionado a um material específico, mas, sim, à estrutura e geometria únicas formadas por suas partículas (SACHITHANADAM e JOSHI, 2016).

Os aerogéis se enquadram na classe de materiais que apresentam microporos (< 2 nm) ou mesoporos (2 – 50 nm) e possuem uma série de propriedades únicas e impressionantes, tais como: densidades mais baixas de todos os materiais conhecidos (varia de 0,1 a $0,0011 \text{ g.mL}^{-1}$) e as áreas superficiais específicas mais elevadas (na faixa de 250 a $2500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) de todos os materiais monolíticos (não pó). Além do mais, apresentam a velocidade de som mais lenta através de qualquer material e, dependendo da composição do aerogel, condutividades térmicas entre os mais baixos de todos os materiais conhecidos (DU *et al.* 2013).

O primeiro aerogel foi produzido por Kistler (1931). Ele deduziu que seria possível remover a parte líquida do gel sem colapsar a sua rede, produzindo um material sólido poroso (FRICKE e TILLOTSON, 1997), então aplicou uma nova técnica de secagem supercrítica em géis de sílica, segundo a qual o líquido que impregnava os géis foi removido após ser transformado num fluido supercrítico. Diferentemente da evaporação, este procedimento evitou a formação de meniscos líquido-vapor nas saídas dos poros do gel, que poderiam destruir a sua estrutura como efeito das forças causadas pela tensão superficial (PIERRE, 2011).

Por volta dos anos 1970, o pioneirismo de Kistler (1931) levou à produção de novos aerogéis com precursores diferentes e melhorias no método de síntese. Em 1968, o grupo de Teichner trabalhou em uma inovação significativa. Os sistemas de silicato de sódio/água foram substituídos por solventes orgânicos, como o ortosilicato de tetrametila (TMOS), para preparar aerogéis mais rapidamente. Russo e Hunt (1986) encontraram um método para introduzir o solvente menos tóxico ortosilicato de tetraetil (TEOS), o que levou ao desenvolvimento do método de secagem supercrítica por dióxido de carbono (TEWARI, HUNT e LOFFTUS, 1985).

Hoje em dia, os aerogéis podem ser produzidos a partir de vários precursores além da sílica, tais como: óxidos metálicos, calcogênios, polímeros orgânicos, biopolímeros e materiais de carbono, como nanotubos de carbono e grafeno. Além destes, os aerogéis podem ser produzidos pela combinação de precursores, formando materiais compósitos e expandindo, desta forma, seu campo de aplicações, como adsorventes, eletrodos para capacitores, isolantes térmicos e elétricos, funções catalíticas, detector Cherenkov, entre outras (HRUBESH, 1998).

O primeiro aerogel de carbono foi produzido por Pekala (1989), através da pirólise de aerogéis orgânicos baseados em resorcinol e formaldeído. Estes aerogéis apresentaram áreas superficiais acima de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e condutividade elétrica apreciável (até $60 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), exibindo potencial para utilização como eletrodos de superfície elevada.

A ligação sp^2 prevalente em aerogéis à base de carbono proporciona boa condutividade elétrica e propriedades mecânicas (por exemplo, módulo de elasticidade, compressibilidade) superiores às dos aerogéis inorgânicos a densidades equivalentes (WORSLEY e BAUMANN, 2017).

Os métodos de síntese do aerogel à base de carbono aumentaram significativamente desde que os primeiros aerogéis de carbono foram criados. A descoberta de novos alótropos também possibilitou uma grande expansão no desenvolvimento destes aerogéis. A carbonização de aerogéis orgânicos continua sendo uma técnica predominante, no entanto, atualmente muitos métodos passaram a utilizar suspensões de nanomateriais de carbono altamente hibridizados sp^2 (por exemplo, NTCs, grafeno, ou óxido de grafeno) no processo de síntese. Entre estes métodos estão uso de liofilização de suspensões de carbono, a fim de criar aerogéis baseados em carbono ligado principalmente por forças de van der Waals; e o processos sol-gel, a fim de produzir aerogéis covalentemente reticulados (WORSLEY e BAUMANN, 2017; DU *et al.* 2015).

Aerogéis de NTC também têm sido produzidos por meio de deposição química em fase de vapor (GUI *et al.* 2010; ALIEV *et al.* 2009). Baseado nas condições de formação e reação do catalisador, o método CVD pode produzir matrizes de NTC verticalmente alinhadas ou esponjas de NTC isotrópicas, construídas a partir de nanotubos individuais longos e de alta qualidade, importantes para se obter um desempenho elétrico e mecânico excepcional (DU *et al.* 2013; DU *et al.* 2015).

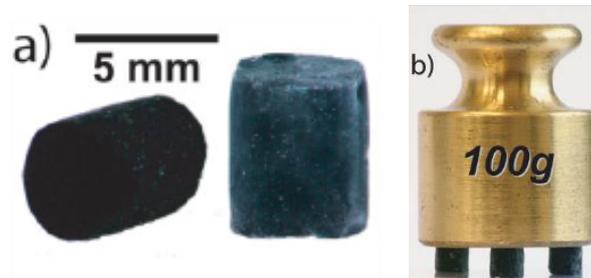
Combinando as características dos aerogéis (poros hierárquicos, baixa densidade, alta área superficial específica e porosidade) e as notáveis resistência mecânica, baixa densidade, elasticidade, boa condutividade elétrica e razão de aspecto extremamente alta dos NTCs e do grafeno, torna-se disponível uma nova classe de aerogéis com propriedades únicas de materiais multifuncionais (KOHLMEYER *et al.* 2011; DU, *et al.* 2015; SUN, XU e GAO, 2013), que podem encontrar aplicações em células de combustível, supercapacitores, baterias de íons de lítio, suportes de catalisadores avançados, materiais de absorção de energia, compósitos multifuncionais, sensores químicos e biológicos, etc.

2.3.2 Aerogéis baseados em nanotubos de carbono

Apesar das excelentes propriedades mecânicas que os nanotubos individuais possuem, as espumas produzidas por estes materiais tendem a ser frágeis mecanicamente, pois dependem da interação de van der Waals (WORSLEY *et al.* 2009). Por este motivo, geralmente são utilizados materiais que melhoram a dispersão e a interação entre os tubos, como os polímeros.

O primeiro aerogel de NTCs relatado foi produzido por Bryning *et al.* (2007), utilizando suspensões de NTCs com dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) com adição de até 1% de álcool polivinílico (PVA). O aerogel produzido era altamente poroso e resistente o suficiente para suportar até 8000 vezes o próprio peso (**Figura 6**), devido ao reforço garantido pelo PVA. O aerogel apresentou condutividade elétrica próxima de 1 S.cm^{-1} , quando não reforçado. Verificou-se que a adição do PVA acarreta em uma redução na condutividade elétrica do aerogel, cujo valor caiu para $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ quando havia 1% do polímero.

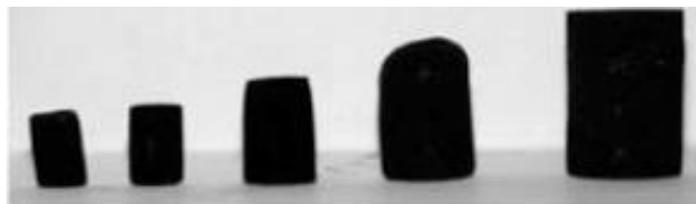
Figura 6. Imagens dos aerogéis. a) Aerogel de NTC de $7,5 \text{ mg mL}^{-1}$. O aerogel pristine de NTC (esquerdo) é preto, enquanto o aerogel reforçado em um banho de PVA a 1% em peso (direita) é ligeiramente cinza. b) Três pilares de aerogel reforçado com PVA, com massa total de 13 mg, que suportam 100 g, ou quase 8000 vezes o seu próprio peso (BRYNING, *et al.* 2007).



A adição de polímeros aos aerogéis de nanotubos de carbono acarreta na diminuição da condutividade elétrica devido à sua natureza isolante, a qual pode ser parcialmente recuperada aplicando-se pulsos de corrente no material (ZOU *et al.* 2010; BRYNING *et al.* 2007).

Utilizando esta metodologia, Worsley *et al.* (2009) produziram aerogéis a partir da policondensação de resorcinol-formaldeído, variando a concentração de *SWCNTs* de 0-55% em peso (**Figura 7**). Os aerogéis contendo *SWCNTs* apresentaram condutividade melhorada em uma ordem de grandeza em relação a aerogéis sem *SWCNTs*. Com o aumento da proporção de CNTs verificou-se uma densificação do material, o que fez com que o encolhimento durante a secagem fosse quase completamente eliminado. Os aerogéis obtidos apresentam boas propriedades de condutividade elétrica e integridade mecânica, além de baixa densidade e grande área superficial. Estas propriedades os tornam apropriados para aplicações como suporte de catalisadores ou *scaffolds* para compósitos altamente condutores.

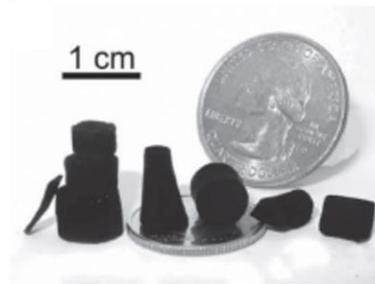
Figura 7. Aerogéis produzidos contendo 0%, 4%, 20 %, 30% e 55% em peso de *SWCNTs* (WORSLEY *et al.* (2009).



Uma vez que os nanotubos são hidrofóbicos e não solubilizam em muitos solventes, agentes tensoativos têm sido utilizados para promover a dispersão dos nanotubos em meio aquoso e também favorecer a formação do gel. Kim, Oh e Islam (2013), dispersaram *SWCNTs*

em solução aquosa contendo 0,1% de SDBS, variando as proporções de CNT:SDBS em 1:5 e 1:10. A remoção do tensoativo ocorreu com a lavagem com ácido nítrico, água deionizada e etanol. Os aerogéis de *SWCNTs* (**Figura 8**) apresentaram elevada porosidade, área superficial ($\sim 1291 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), módulo de Young e baixa densidade ($7,3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$).

Figura 8. Aerogéis produzidos em vários tamanhos e formas, como cilindros, retângulos, cubos, cilindros truncados e cones truncados (KIM, OH e ISLAM, 2013).



A utilização de carboximetilcelulose (CMC) tem sido realizada como ligante orgânico, a fim de garantir a integridade estrutural do aerogel de NTC e por reduzir efetivamente o encolhimento durante o processo de liofilização. No aerogel produzido por Dong *et al.* (2015), uma pasta de nanotubos de carbono foi misturada com uma solução aquosa contendo CMC. A relação em massa da solução de CMC para a pasta de NTC foi de 0, 0,25, 0,375, 0,5, 0,75 e 1. Os aerogéis apresentaram uma dispersão uniforme em estruturas de folha, que consiste na mistura das moléculas de nanotubos e CMC. O resultado foi a obtenção de aerogéis com propriedades elétricas de até $0,162 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, densidades baixas variando de $32,7$ a $77,7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$, alta porosidade e boa resistência mecânica (**Figura 9**).

Figura 9. Aerogel de NTC contendo 0,75% em massa de CMC, que suporta 1170 vezes o seu próprio peso (DONG *et al.*, 2015).



2.4 Aerogéis e compósitos com NTCs dopados com nitrogênio

A inserção de nitrogênio em nanoestruturas de carbono traz muitos benefícios para fins de aplicações destes materiais, promovendo a ampliação de sua área de atuação. A reatividade dos materiais de carbono é melhorada pela exposição de sítios ativos proporcionados pelo N, que possibilitam a ancoragem de nanopartículas, melhoram a condutividade elétrica e a capacidade de armazenamento de carga, favorecendo a sua utilização em materiais compósitos.

Sivakkumar e Pandolfo (2014), produziram um compósito NTC/C formado por nanotubos dopados com nitrogênio e carbono amorfo através da carbonização do compósito NTC/polianilina. O material foi produzido para aplicação como eletrodos negativos de alta potência em capacitores de íons Li^+ . O objetivo da dopagem com N foi aumentar a capacidade de armazenamento de carga do material. Testes eletroquímicos mostraram que o compósito NTC/C teve quase o dobro da capacidade reversível de intercalação de Li^+ (390 vs. 219 mAh g^{-1}) e capacidade irreversível 39% menor (622 vs. 1,015 mAh g^{-1}) do que os NTC prístinos. Apresentou capacidade de desintercalação de 81 mAh g^{-1} para uma alta taxa de carga/descarga de 60 C, contra 53 mAh g^{-1} para os NTC prístinos à mesma taxa.

Du *et al.* 2015, produziram um aerogel de nanotubos de carbono dopado com nitrogênio, através de processo hidrotermal e pirólise, para aplicação em catálise de reação de redução de oxigênio (RRO). Neste caso, o nitrogênio que provém da dopagem favorece a atividade catalítica, visto que são adicionados mais sítios ativos. O aerogel apresentou ótimas propriedades catalíticas para RRO em ambiente alcalino devido à combinação de fatores como: elevada área superficial específica (até 869 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), alta condutividade (até 10.9 S.m^{-1}), alta proporção de espécies ativas de nitrogênio e estrutura com macro e mesoporos abertos.

Compósitos de carbeto de ferro (Fe_3C) e NTCs dopados com nitrogênio foram produzidos por Zhang *et al.* (2017), para fins de aplicação em catálise ambiental. O material foi utilizado como catalisador para a ativação do peroximonosulfato (PMS). Observou-se alta estabilidade, excelente eficiência e reutilização na oxidação catalítica de contaminantes orgânicos. O melhor resultado foi a degradação 100% de 20 ppm de fenol em 20 min. O resultado alcançado foi obtido pela sinergia entre as propriedades das nanopartículas de Fe_3C e os NTCs, além dos sítios ativos expostos pelo N quaternário e pelos vestígios de Fe localizados na superfície.

Outro campo em que nanotubos de carbono dopados com N são utilizados é o de células solares. Shrestha *et al.* (2017) produziram um compósito CN_x/NTC tendo a polidopamina como fonte de nitrogênio. A finalidade foi a utilização como materiais de eletrocatalise para aplicação em células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs). O compósito obtido apresentou alta eficiência, o dispositivo de melhor desempenho exibiu eficiência de conversão de energia de 7,3%, comparável ou ligeiramente superior ao DSSC baseado em eletrodo de Pt (7.1%). O compósito CN_x/NTC mostrou um grande potencial para resolver os problemas associados ao eletrocatalisador de Pt, incluindo o alto custo e a escassez.

Os exemplos acima mostram o amplo campo de ação possível para aerogéis compósitos carbono-carbono como os que foram desenvolvidos neste trabalho.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Desenvolver novos compósitos carbono-carbono, reforçados com nanotubos de carbono de múltiplas paredes dopados com nitrogênio, usando nanopartículas de ferro depositadas sobre um aerogel de nanotubos como catalisadoras para o crescimento de carbono nanoestruturado sobre os nanotubos.

3.2 Objetivos específicos

- Estudar as melhores condições para obter um aerogel de NTCs dopados com nitrogênio;
- Procurar as condições para depositar sais de ferro sobre o aerogel dos NTCs dopados com nitrogênio;
- Estudar as condições experimentais para a deposição de carbono sobre o aerogel dos NTCs dopados com nitrogênio;
- Otimizar as condições de obtenção do aerogel e as condições de CVD para obter compósitos carbono-carbono com boas propriedades mecânicas.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Os CN_x utilizados foram produzidos no Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología (IPICYT), localizado em San Luis Potosí, México. Foram produzidos via deposição química em fase de vapor assistida por aerossol (ELIAS *et al.* 2009; KAMALAKARAN *et al.* 2000; BOTELLO-MÉNDEZ *et al.* 2008). Possuem diâmetros na faixa de 10-80 nm, com diâmetro médio de 30 nm, e comprimentos de 20-100 µm, com comprimento médio de 50 µm (MUNGUÍA-LOPEZ *et al.* 2015). Os CN_x foram purificados utilizando ácido clorídrico (37%, Sigma Aldrich) e membranas de nylon e PTFE (Millipore). Para a deposição de ferro sobre os CN_x foram utilizados dimetilformamida (99,8%, Sigma Aldrich), cloreto de ferro III (Dinâmica) e ácido acético (Dinâmica). Para a produção do aerogel foi utilizada gelatina comercial sem sabor. Durante o CVD foi utilizado benzeno (CRQ), acetona (Química Moderna) e gás argônio.

4.2 Purificação dos MWCNTs dopados com nitrogênio

A purificação dos nanotubos de carbono é uma etapa essencial para a utilização destes materiais. Ela visa a remoção do carbono amorfo produzido na síntese e a remoção dos resíduos do metal catalisador, que podem interferir negativamente nas propriedades dos nanotubos. Além do mais, a purificação é necessária para promover uma melhor dispersão. A remoção de grande parte do carbono amorfo foi realizada na primeira etapa da purificação, quando os CN_x foram dispersos pela energia fornecida pela ponta ultrassônica. Como os CN_x possuem nitrogênio, eles têm polaridade suficiente para dispersarem-se em água. O carbono amorfo fica como partículas de maior hidrofobicidade, as quais ficam como sobrenadante. A etapa do refluxo ácido foi realizada para remover o metal catalisador e pode auxiliar na remoção do carbono amorfo remanescente.

A purificação procedeu da seguinte forma:

500 mg de CN_x foram colocados em um béquer com capacidade de 1L, contendo 900 mL de água destilada e foram dispersos com auxílio de uma ponta ultrassônica (Sonics Série Vibra Cell, Modelo VCX 130 Watt, frequência 20 kHz) por 12h, com intervalos de pulsação

on/off de 0,9/0,5s e 20% de amplitude. O ultrassom quebra o filme de carbono amorfo que une as pontas dos nanotubos e ajuda remover carbono amorfo das paredes.

Ao término, foi retirada a camada de carbono amorfo da superfície da suspensão com auxílio de uma espátula. A suspensão de nanotubos foi filtrada à vácuo com membrana de Nylon e os CN_x foram secos em estufa à 100 °C durante 24h.

Os CN_x foram colocados em refluxo ácido utilizando uma solução de 1L de HCl 6 M à 100 °C durante 6h, para dissolver resíduos de catalisador metálico. A solução foi filtrada à vácuo com membrana de PTFE e os CN_x foram lavados com água destilada até atingir pH neutro. Os CN_x foram secos em estufa à 100 °C por 24h.

4.3 Deposição de Fe sobre os CN_x purificados

O procedimento de deposição de Fe foi realizado a partir do relato de Lepró *et al.* 2007. Os CN_x foram dispersos em DMF na concentração de 1 mg/mL em banho de ultrassom durante 1h. Em seguida, uma solução aquosa de FeCl₃ 10,3 mM, com pH ajustado para 3 com CH₃COOH, foi adicionada gota a gota à dispersão. A proporção em massa de C:Fe foi de 4,5:1. A mistura de CN_x com sal de ferro foi deixada secar sob agitação magnética a 80 °C, depois os CN_x foram lavados uma vez com água destilada e centrifugados. Em seguida, foram colocados para secar na estufa à 80 °C por 24h.

4.4 Preparação dos aerogéis

5 mg de CN_x-Fe foram dispersos em 5 mL de água deionizada durante 1h. Em seguida, 3 mL de uma solução aquosa contendo 30 mg de gelatina comercial foram adicionados à dispersão, sendo 1 mL a cada 0,5h. A solução de CN_x-Fe-gelatina permaneceu dispersando por mais 1h e depois foi deixada em repouso por 12h. Em seguida, foi retirado o sobrenadante e transferido para um molde cilíndrico. A amostra foi congelada à -20 °C durante 12h, depois foi seca por liofilização durante 24h. As amostras foram designadas como AG-CN_x-Fe.

Para a formação dos aerogéis sem Fe, foram pesados 5 mg de CN_x purificados e seguiu-se com o procedimento descrito acima. Estas amostras foram designadas como AG-CN_x.

Também foi preparada uma amostra sem CN_x , contendo apenas gelatina e sal de ferro. Esta amostra foi designada de AG-Fe. Na **Tabela 1** encontram-se as identificações das amostras.

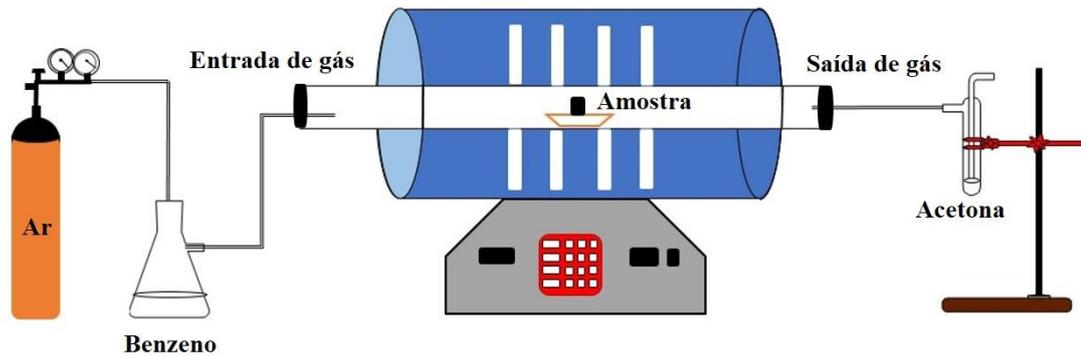
Tabela 1. Identificação das amostras produzidas

Código da amostra	Descrição
AG- CN_x -Fe	Aerogel de gelatina, CN_x e sal de ferro liofilizado
AG- CN_x	Aerogel de gelatina e CN_x liofilizado
AG-Fe	Aerogel de gelatina e sal de ferro liofilizado
Fe-C800	Amostra AG- CN_x -Fe pós CVD à 800 °C
Fe-C850	Amostra AG- CN_x -Fe pós CVD à 850 °C
Fe-C900	Amostra AG- CN_x -Fe pós CVD à 900 °C
C800	Amostra AG- CN_x pós CVD à 800 °C
C850	Amostra AG- CN_x pós CVD à 800 °C
C900	Amostra AG- CN_x pós CVD à 800 °C
CAG-Fe	Amostra AG-Fe pós CVD à 800 °C

4.5 Produção do compósito C-C

A produção dos compósitos foi realizada pelo processo CVD à 800, 850 e 900 °C. As amostras contendo ferro foram designadas como Fe-C800, Fe-C850 e Fe-C900, e as amostras sem ferro foram designadas como C800, C850 e C900. Conforme ilustrado na **Figura 10**, o aparato experimental utilizado na produção dos compósitos consistiu de um forno tubular horizontal EDG de uma zona de aquecimento de 30 cm (12 polegadas), contendo em seu interior um tubo de quartzo de 45mm de diâmetro e 91 cm de comprimento. Na extremidade de entrada, o tubo foi conectado a um kitassato contendo benzeno, vinculado à linha de gás e, na extremidade de saída, foi conectado a um recipiente contendo acetona, que serviu como filtro antes da liberação dos gases para o exaustor.

Figura 10. Aparato experimental utilizado para a realização do CVD



Fonte: Autora, 2017.

A purga foi realizada injetando-se um fluxo de gás argônio no frasco contendo benzeno, arrastando o mesmo para o interior do tubo de quartzo por dez minutos a fim de remover todo o oxigênio. Depois, a barquinha com a amostra foi inserida no interior do tubo com o auxílio de uma haste metálica, e posicionado na zona central de aquecimento do forno. O fluxo da mistura de gás argônio e benzeno foi novamente injetado dentro do tubo. Foi realizado um controle visual do fluxo de gás a partir das bolhas formadas na acetona. O forno foi aquecido até 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹. Faltando 50 °C para atingir o patamar, o fluxo de gás foi aumentado, de forma que as bolhas se formaram de forma vigorosa, e assim permaneceu até o fim da reação, que durou 30 minutos.

O mesmo procedimento foi realizado para a formação dos compósitos à 850 e 900 °C com e sem sal de ferro.

4.6 Técnicas de caracterização

4.6.1 Espectroscopia Raman

O ensaio foi realizado em um Microscópio Raman Confocal Witec, modelo Alpha 300, utilizando para a excitação um laser de argônio de 63 mW de potência, no comprimento de onda de 532 nm. Os espectros foram obtidos na faixa de 0 a 4000 cm⁻¹. Para cada amostra foram realizadas três acumulações, com tempo de aquisição de 10s cada uma. O programa Origin 9.0 foi utilizado para a realização da deconvolução das bandas dos espectros, a partir do *fitting multi-peaks* usando a função de Lorentz.

4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas no CETENE, utilizando um Microscópio Quanta 200 FEG, com tensão de aceleração de 20 kV e detector de elétrons secundários. As amostras foram cortadas em lâminas e fixadas na fita de carbono previamente aderida no porta amostra. Não houve necessidade de metalizar as amostras. A espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS, do inglês *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) foi realizada em um microscópio MEV-FEG, modelo MIRA3 LM da marca TESCAN, com tensão de aceleração de 10 kV.

4.6.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise de MET dos nanotubos de carbono foi realizada no CETENE, utilizando um Microscópio Tecnai G2 da marca FEI, com tensão de aceleração de 200 kv. As imagens foram obtidas em campo claro. Para a realização do ensaio, os nanotubos foram dispersos em álcool isopropílico e, com auxílio de uma micropipeta, foram goteados diretamente sobre a grade de cobre revestida com carbono. A amostra foi seca à temperatura ambiente.

4.6.4 Análises Termogravimétricas

Os termogramas foram obtidos no equipamento STA 449 F3 da marca Netzsch e TGA-50H da marca Shimadzu, na faixa de temperatura de 25 a 900 °C, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As amostras foram colocadas em cadinho de platina.

4.6.5 Curva I-V

As medidas elétricas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato da marca Autolab, acoplado a um computador com o software NOVA 2.0. As curvas I-V foram obtidas à temperatura ambiente, aplicando-se um potencial variando de -2 a 2 V, com velocidade de varredura de 0,1 V s⁻¹. A amostra foi colocada entre dois eletrodos de alumínio e então foi aplicado o potencial, fazendo a varredura durante 5 ciclos.

4.6.6 Teste mecânico

Este ensaio consistiu em estimar a resistência à compressão de cada um dos compósitos, aplicando-se uma força externa uniaxial sobre os materiais, que foi aumentando gradativamente, até um máximo de 0,704 N (igual a 71,803 g). A tensão de compressão aplicada em cada material pode ser obtida a partir da equação 1:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{Eq.1})$$

em que σ é a tensão de compressão (em MPa), F é a carga aplicada em uma direção perpendicular à seção transversal do corpo de provas (em N) e A é a área de seção transversal original antes da aplicação de qualquer carga (em m^2). Os parâmetros das amostras utilizadas no ensaio são apresentados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Parâmetros das amostras utilizadas no teste mecânico

Amostra	Fe-C800	Fe-C850	Fe-C900
Diâmetro_(compósito) (mm)	5,070	5,640	5,170
Área_(compósito) (mm²)	20,189	24,983	20,993
Massa_(compósito) (mg)	4,800	5,200	5,100
Carga adicionada (g)	45,602	71,803	71,803
Peso aplicado (N)	0,447	0,704	0,704

O teste mecânico foi realizado adicionando-se peso progressivamente sobre os materiais. Cada peso era uma moeda e foram utilizadas um total de 12 moedas, previamente pesadas (**Tabela 3**). As moedas foram adicionadas sempre na mesma sequência, do maior para o menor diâmetro, a fim de manter o equilíbrio. A primeira moeda foi adicionada, então foram esperados 2 minutos, depois ela foi removida e o encolhimento foi medido com o auxílio de um paquímetro. Depois duas moedas foram adicionadas e o mesmo procedimento foi realizado, seguindo-se o procedimento até a adição da última moeda ou até o material quebrar. Quando todas as moedas haviam sido adicionadas, esperou-se um tempo de 10 minutos e mediu-se o encolhimento do material. Na **Figura 11** são mostradas as etapas do teste para a amostra Fe-C900, as imagens do teste com as amostras Fe-C800 e Fe-C850 constam nos anexos.

Figura 11. Etapas do teste mecânico realizado na amostra Fe-C900.

Fonte: Autora, 2017

Tabela 3. Massa das moedas

Moeda	Massa (g)
1	6,9136
2	7,8623
3	7,8488
4	7,6971
5	7,6221
6	7,6579
7	4,8446
8	4,8780
9	4,8478
10	3,6182
11	3,9984
12	4,0142

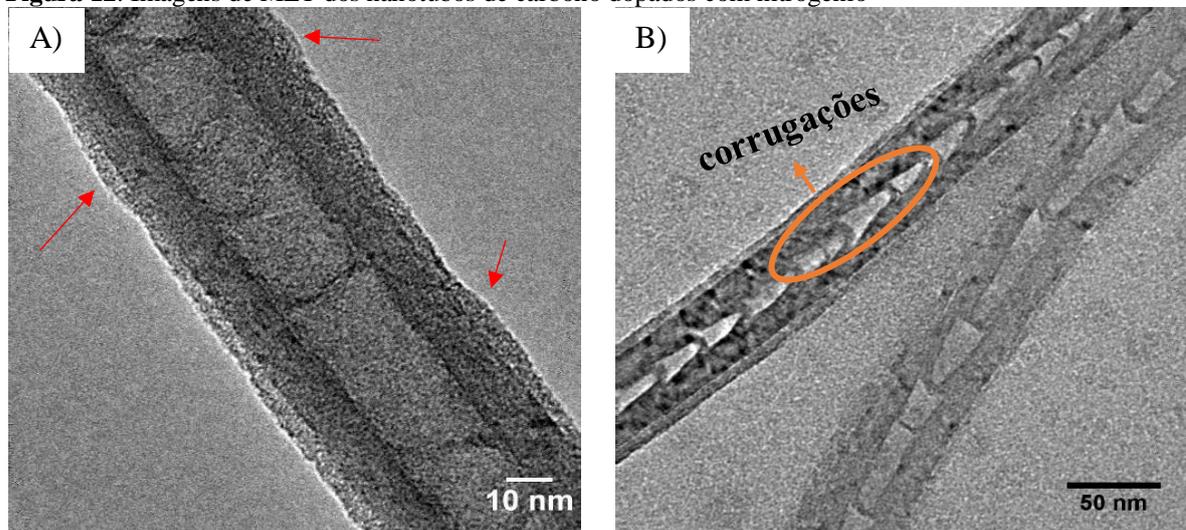
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise morfológica da purificação dos CN_x

5.1.1 - MET

A análise dos nanotubos de carbono dopados com nitrogênio purificados foi realizada através de microscopia eletrônica de transmissão. A **Figura 12** apresenta a estrutura interna dos nanotubos e podemos observar a presença de corrugações, exibindo a morfologia tipo bambu, como relatado por Czerw *et al.* 2001. O diâmetro dos nanotubos observados encontram-se entre 40 e 60 nm. Observa-se que após a purificação ainda restou resíduos de carbono amorfo, indicados pelas setas vermelhas, identificado como irregularidades na superfície dos nanotubos. Os pontos negros correspondem a diferenças de contraste. Na produção destes nanotubos por CVD, às vezes algumas nanopartículas de catalisador de ferro ficam encapsuladas dentro dos compartimentos tipo bambu, portanto, inacessíveis para o tratamento ácido.

Figura 12. Imagens de MET dos nanotubos de carbono dopados com nitrogênio

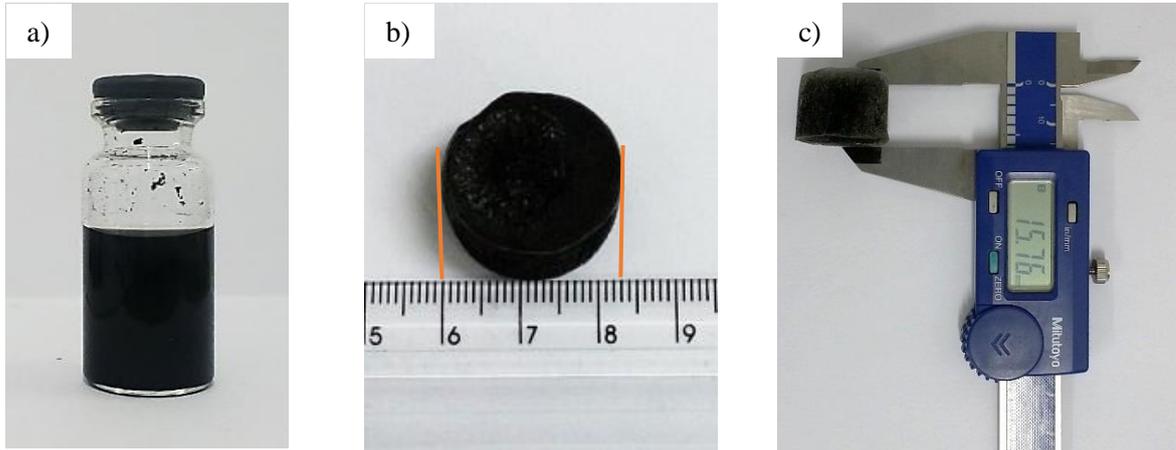


5.2 Produção dos aerogéis

A **Figura 13a** nos mostra a dispersão dos nanotubos realizada em solução aquosa de gelatina. Devido a hidrofobicidade dos nanotubos, torna-se difícil dispersá-los em água. A vantagem de utilizar a gelatina é que ela envolve os nanotubos através de suas paredes laterais, atuando como um surfactante e promovendo uma boa dispersão. Além do mais, a gelatina forma géis mesmo em baixas concentrações. Podemos observar que a dispersão é homogênea e

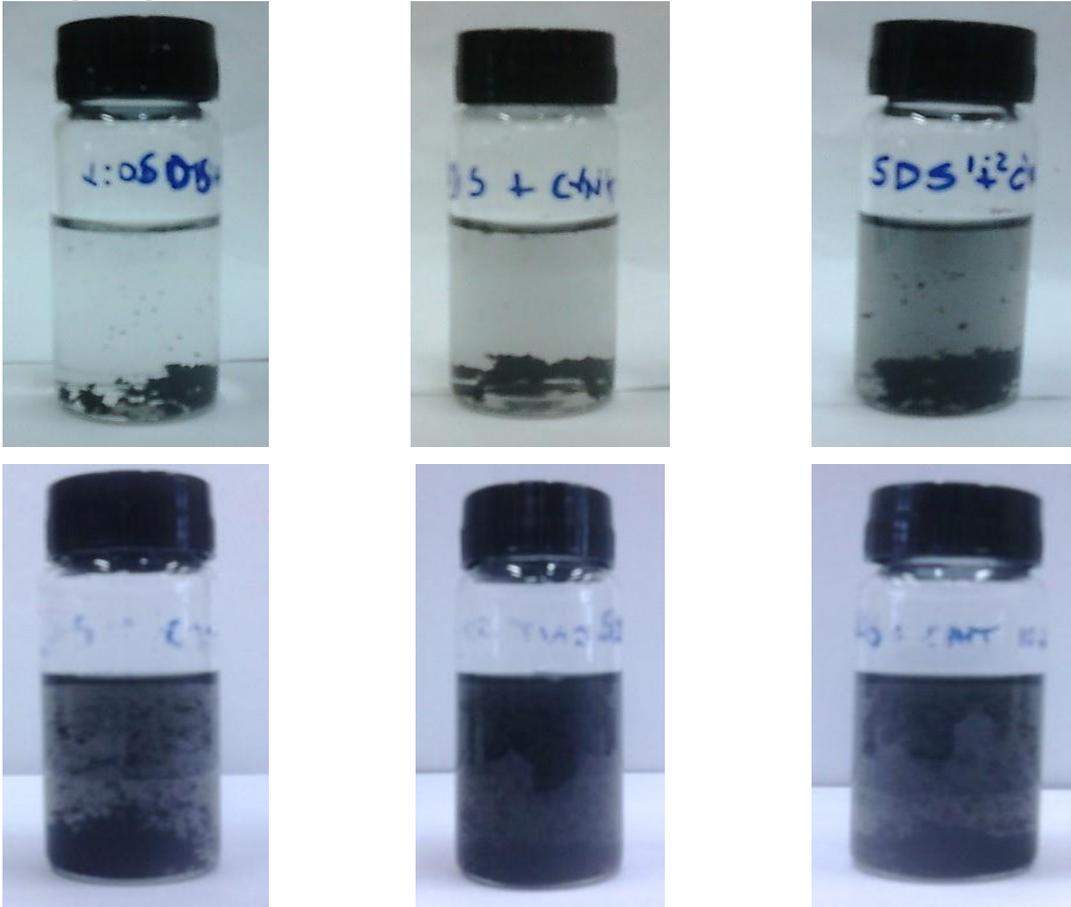
verificamos que é estável por semanas. As **Figuras 13b e c** apresentam o aerogel produzido após a liofilização, com 23 mm de diâmetro e 15,76 mm de altura. As massas dos aerogéis variaram entre 31,6 e 34,7 mg.

Figura 13. (a) dispersão dos CN_x em solução aquosa de gelatina, (b) e (c) imagens do aerogel liofilizado



Previamente à utilização da gelatina, tentaram-se outras rotas para formação do aerogel dos nanotubos. Na primeira tentativa de obter o aerogel, os CN_x foram dispersos em água para formar o gel por si mesmos, mas a dispersão não era estável e, ao congelar para a liofilização, resultava em precipitação e formação de um filme contendo a maioria dos nanotubos no fundo. A utilização de surfactantes, como o dodecil sulfato de sódio (SDS) nas proporções de SDS:CN_x, de 1:2, 1:5 e 1:10 melhorou um pouco a formação do gel, porém ainda observaram-se muitos aglomerados de nanotubos no fundo, e não houve a formação de uma estrutura firme, o aerogel se desmanchava facilmente. A utilização de SDS com pH ácido, ajudou a melhorar a dispersão, no entanto, o liofilizador disponível não tinha câmara específica para remoção de solventes orgânicos. As imagens das dispersões de CN_x com SDS e SDS em meio ácido são mostradas na **Figura 14**.

Figura 14. Dispersão dos CN_x em SDS (acima) e em SDS em pH ácido (embaixo), nas proporções 1:2, 1:5 e 1:10 (da esquerda para a direita)



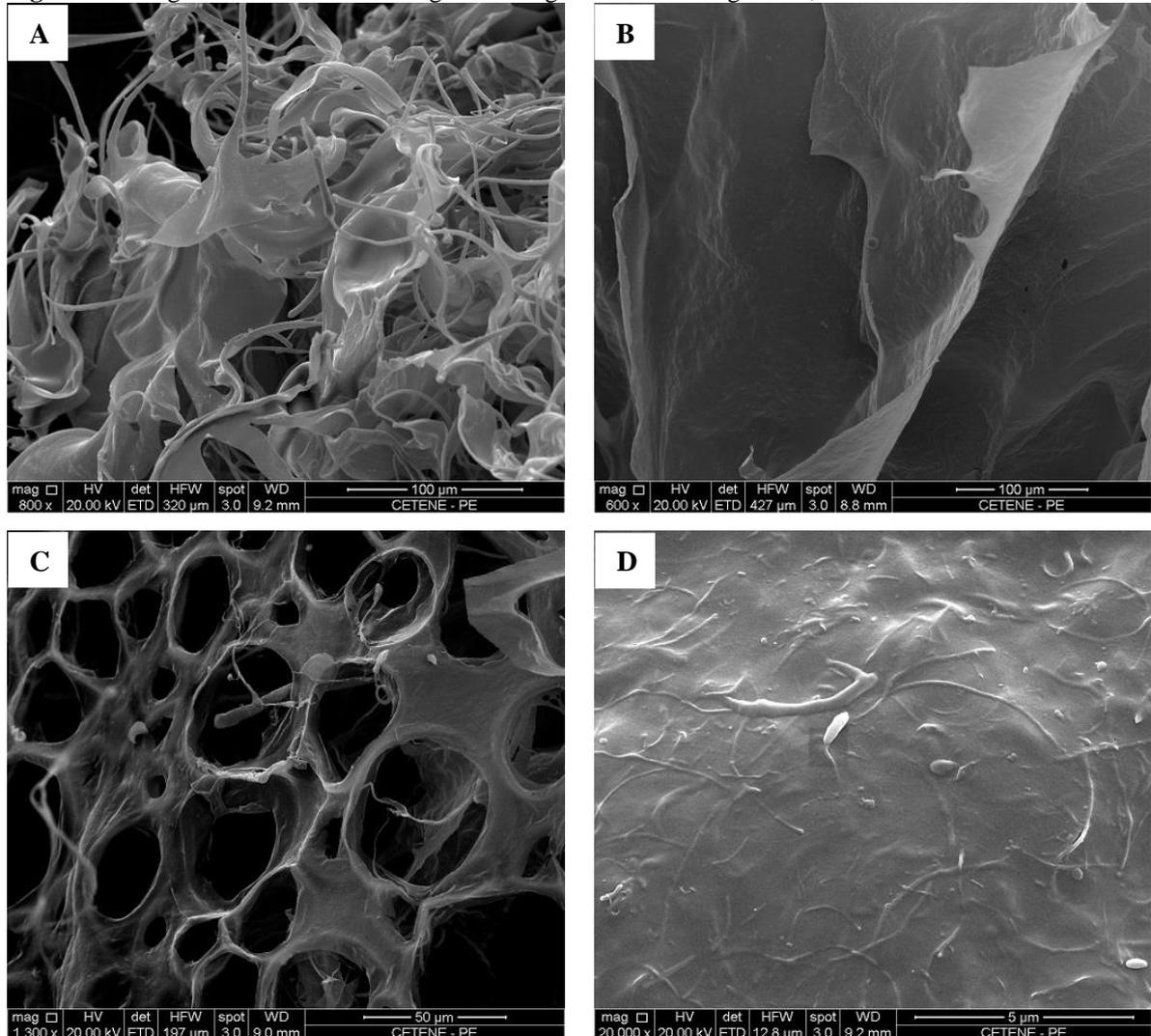
Muitas concentrações de SDS foram testadas, chegando à 1:80, e também testamos a utilização de Triton-X100, no entanto, não havia formação de uma estrutura tridimensional após a liofilização. O uso da gelatina foi muito melhor sucedido, pois permitiu dispersar os nanotubos e imobilizá-los no gel, evitando a sua precipitação durante o congelamento. Além disto, a gelatina apresenta as vantagens de ser um produto de baixo custo e bastante acessível, bem como uma menor toxicidade.

5.2.1 MEV do aerogel pós liofilização

O aerogel produzido foi analisado por microscopia eletrônica de varredura e as imagens são apresentadas na **Figura 15**. Pode-se observar que o aerogel de gelatina e CN_x (AG-CN_x-Fe) se organiza na forma de folhas e fios (**Figura a**), com estrutura porosa (**Figura c**). As **Figuras 15b** e **d** nos mostram que as folhas possuem rugosidade, devido à presença dos nanotubos, que não estão visíveis, pois encontram-se completamente infiltrados nas folhas.

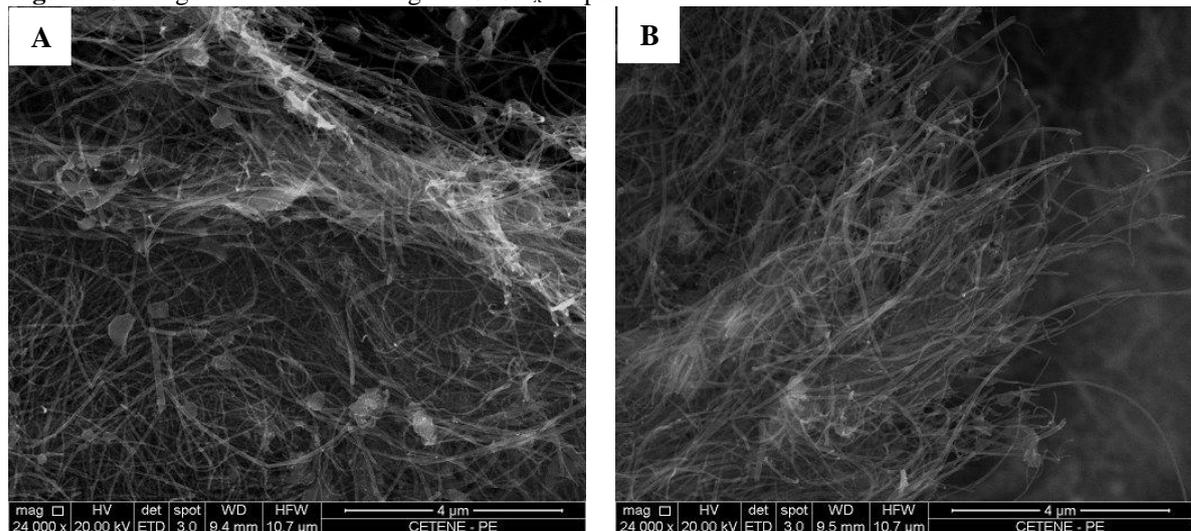
Uma observação similar foi relatada por Nabeta e Sano (2005). Isto indica a boa interação gelatina/CNx.

Figura 15. Imagens de MEV da morfologia do aerogel liofilizado de gelatina, CN_x e sal de ferro.



Através da pirólise simples do aerogel, em que ocorre a carbonização da gelatina, os nanotubos tornam-se aparentes, e então podemos notar como estão organizados na estrutura do aerogel pirolisado. Observa-se que os nanotubos encontram-se emaranhados formando uma rede e distribuídos em todo o material (**Figura 16**). Observa-se também que a rede formada pelos nanotubos mantém a organização do aerogel mesmo após o tratamento térmico, mostrando que, com o uso da gelatina para formar o aerogel, atingiu-se o objetivo desejado: obter um “esqueleto” de nanotubos para crescer carbono acima dele.

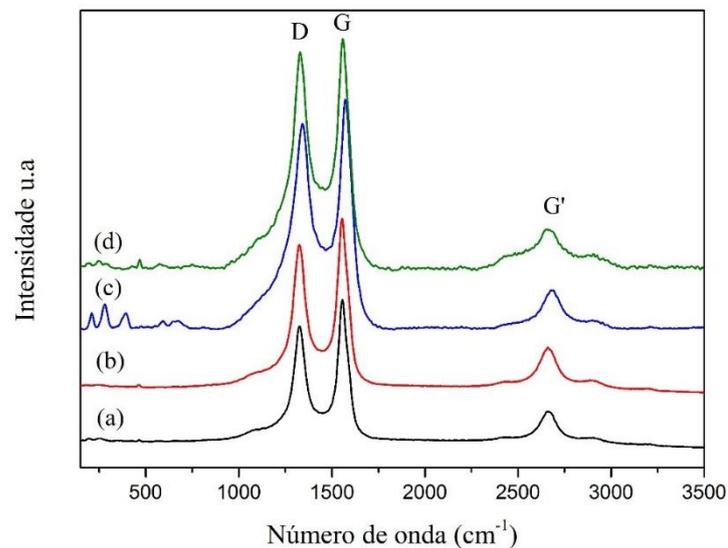
Figura 16. Imagens de MEV do aerogel AG-CN_x-Fe pirolisado.



5.2.2 Espectroscopia Raman

Na **Figura 17**, são mostrados os espectros dos CN_x sem purificação, purificados, com adição de Fe e do aerogel AG-CN_xFe, todos normalizados pela banda G.

Figura 17. Espectro Raman dos CN_x (a) sem purificação, (b) purificados, (c) com adição de FeCl₃ e do (d) aerogel GA-CN_x-Fe.



O espectro dos CN_x (**Figura 17a**) apresenta três bandas características. A primeira, localizada em 1328 cm^{-1} , é denominada banda D, e está relacionada à desordem na estrutura cristalina, causada por defeito ou distorção na rede. A segunda, situada em 1556 cm^{-1} , é denominada banda G, e corresponde às vibrações tangenciais da ligação C-C no plano. Ela

também reflete a integridade estrutural das ligações sp^2 dos átomos de carbono dos nanotubos. A terceira, banda G' (também chamada "2D"), localizada em 2662 cm^{-1} , é um sobretom da banda D, ela está relacionada à cristalinidade da parede (DRESSELHAUS *et al* 2005). Além destes, aparecem também, muito discretos, os picos em 194 cm^{-1} , 247 cm^{-1} e 465 cm^{-1} , referentes às vibrações do óxido de ferro, metal catalisador (CHOURPA *et al* 2005).

No espectro dos CN_x com sal de ferro (**Figura 17c**) observa-se um deslocamento das bandas D, G e G' no sentido de maiores comprimentos de onda. Observam-se também os picos situados em 220 cm^{-1} , 291 cm^{-1} , 403 cm^{-1} e 600 cm^{-1} que indicam a presença de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na amostra e o pico em 685 cm^{-1} que indica a presença de $\alpha\text{-FeOOH}$. (DE FARIA, SILVA e OLIVEIRA, 1997). Estas espécies se formam durante o tratamento hidrotérmico, na evaporação do ácido acético e outros solventes feita sob atmosfera de ar.

A relação entre as intensidades das bandas D e G, dada por I_D/I_G , foram utilizadas para avaliar o grau de cristalinidade dos nanotubos. Os dados são apresentados na **Tabela 4**. Podemos observar um aumento crescente da relação das intensidades após os CN_x sem purificação. O maior valor de I_D/I_G é para o aerogel GA- CN_x -Fe, o que demonstra que os nanotubos estão bem envolvidos com o polímero circuncidante. O aumento da relação indica que, durante os processos a que os nanotubos foram submetidos - como sonicação, tratamento ácido, aquecimento, agitação - o material foi ficando menos cristalino ou também foi ocorrendo maior grau de funcionalização por reações no meio, aumentando o número de carbonos sp^3 . Nos espectros da **Figura 17** observa-se que, embora os tratamentos tenham causado um aumento na desordem, a integridade da maioria das ligações sp^2 foi mantida, uma vez que em todos eles a banda G permaneceu maior que a banda D.

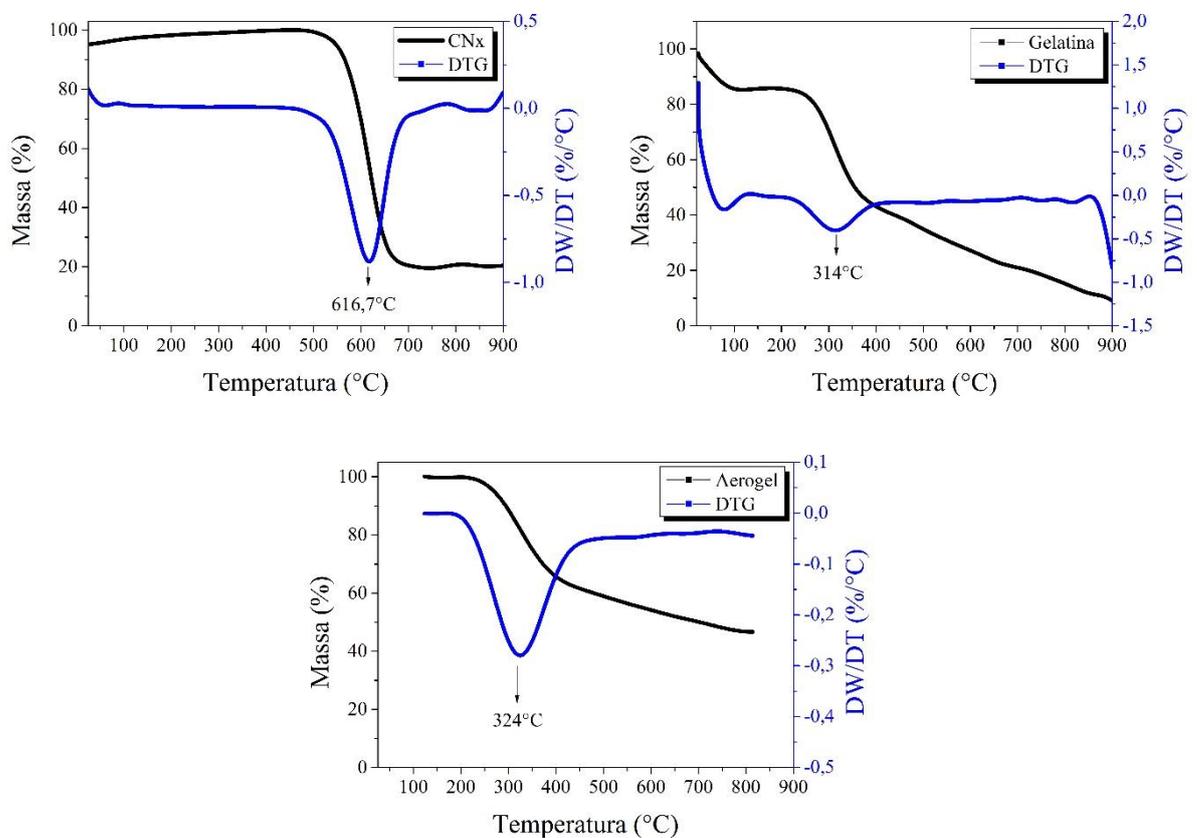
Tabela 4. Frequências das bandas dos nanotubos e razão I_D/I_G

Tipo de CN_x	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	Banda G' (cm^{-1})	Razão I_D/I_G
Sem purificação	1327,79	1556,82	2662,13	0,81
Purificado	1325,61	1555,50	2659,96	0,84
Com FeCl3	1342,28	1573,49	2684,60	0,89
Aerogel GA-CN_x-Fe	1329,96	1559,00	2667,93	0,93

5.2.3 Análise termogravimétrica

A fim de conhecermos o comportamento do aerogel durante o processo de decomposição para formação dos compósitos, foi realizada a análise termogravimétrica dos CN_x, da gelatina e do aerogel seco Ga-CN_x-Fe. A análise foi realizada em atmosfera de N₂, com fluxo de 50 mL.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 25 a 900 °C. Na **Figura 18** são apresentados os termogramas obtidos e as respectivas curvas derivadas.

Figura 18. Curvas de TGA dos CN_x, da gelatina pura e do aerogel GA-CN_x-Fe.



A curva de TGA dos nanotubos de carbono dopados com nitrogênio apresenta uma perda de 5,1% de massa até 60 °C, que pode ser devido à umidade adsorvida no material. A degradação térmica dos CN_x ocorre em um evento endotérmico, iniciando em 520,3 °C (T_{onset}) e vai até 655 °C (T_{endset}). A perda de massa total foi de 82%. O resíduo pode ser referente ao metal catalisador remanescente.

O termograma da gelatina apresenta uma perda de 15% de massa até 107 °C, que é atribuída a perda de água retida pela gelatina. Em 256 °C inicia a degradação da gelatina até a

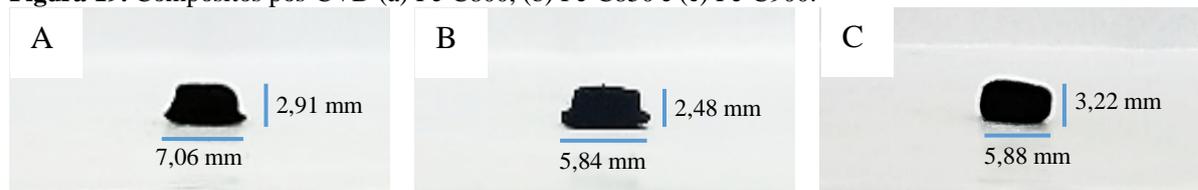
temperatura de 393 °C, onde ocorre perda de massa de 42%. A partir deste ponto, a degradação torna-se mais lenta, sendo atribuída a degradação da proteína pirolisada, com perda de 35% da massa. A perda de massa total foi de 91%.

O termograma do aerogel AG-CN_x-Fe possui um perfil semelhante ao da gelatina. Observa-se uma perda rápida de massa de 38%, entre 250 e 450 °C, atribuída à pirólise da gelatina, seguida de uma etapa mais lenta, finalizando a degradação em 815 °C. A perda de massa total foi de 54%. Desta forma, a fração remanescente nos indica que sobram 46% em massa que podem corresponder ao carbono que restou da gelatina, aos CN_x não degradados e ao óxido de ferro contido no material.

5.3 Produção dos compósitos carbono-carbono

Os compósitos carbono-carbono foram formados após os aerogéis liofilizados serem submetidos ao processo de CVD pelo fluxo do vapor de benzeno, às temperaturas de 800, 850 e 900 °C, e denominados Fe-C800, Fe-C850 e Fe-C900 contendo ferro e C800, C850 e C900 sem ferro. Este procedimento possibilitou a densificação do material e a deposição do carbono em uma etapa. Na **Figura 19** são mostradas as imagens dos compósitos. Os materiais mantiveram a forma após o tratamento térmico, porém o volume dos compósitos foi reduzido em relação ao aerogel de partida, devido à carbonização e densificação do material.

Figura 19. Compósitos pós-CVD (a) Fe-C800, (b) Fe-C850 e (c) Fe-C900.



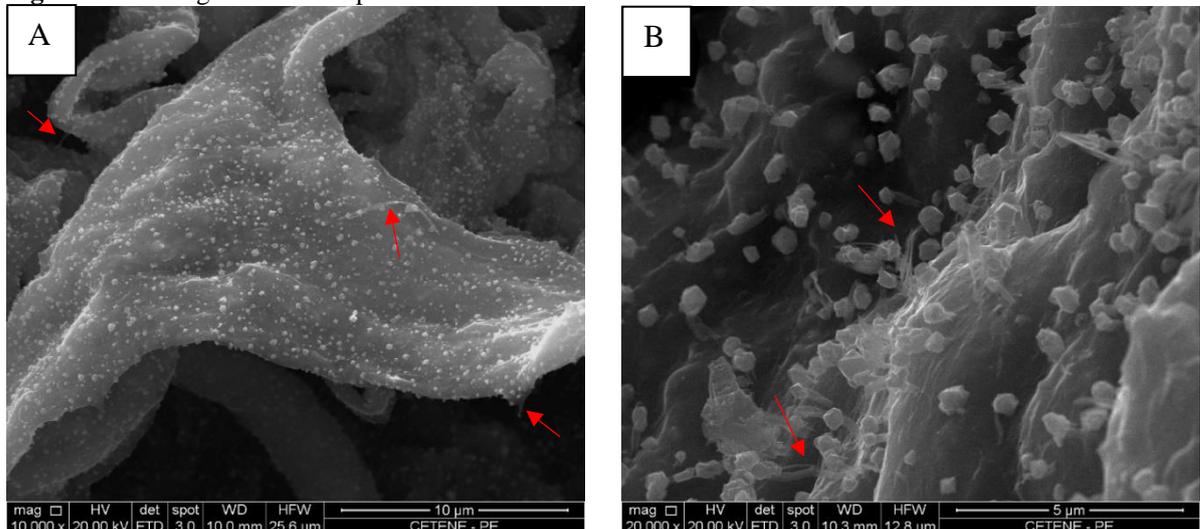
A massa dos compósitos produzidos variou entre 7 e 11,2 mg. Os compósitos Fe-C800, Fe-C850 e Fe-C900 apresentaram encolhimento no diâmetro de 44,79%, 25,39% e 25,56% respectivamente, e no comprimento de 12,65%, 15,73% e 20,46% respectivamente. O encolhimento do material é um fator que depende de como ocorre a degradação da gelatina, não sendo possível obtermos o bom controle pelo método de produção utilizado, no entanto, os aerogéis sempre encolheram por volta das proporções mencionadas.

5.3.1 Análise morfológica dos compósitos carbono-carbono – MEV

A análise morfológica dos compósitos foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura. Foram analisados compósitos com e sem Fe para verificar a sua influência na preparação dos materiais. Primeiro são apresentadas as imagens dos compósitos com Fe e depois sem Fe.

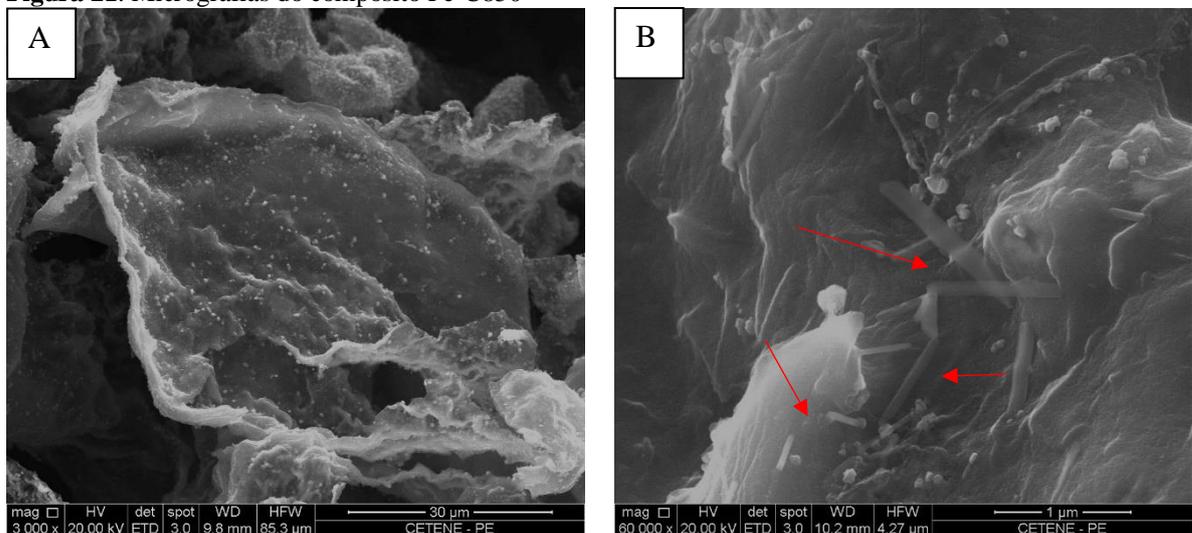
Nas **Figuras 20a e b** são mostradas as imagens de MEV do compósito C800. Podemos notar que a morfologia de folhas observada no aerogel liofilizado foi mantida, indicando que a organização dos nanotubos permaneceu a mesma durante o tratamento térmico. A decomposição da gelatina remove grande parte do recobrimento que envolve os nanotubos, como mostrado anteriormente na **Figura 16**. No entanto, uma camada de carbono foi depositada cobrindo todo o material. Podemos notar que alguns nanotubos só estão parcialmente recobertos pela matriz carbonácea (indicados por setas vermelhas), mas a maioria deles fica no meio de uma matriz contínua de carbono. Observam-se partículas na superfície do material, que devem ser formadas pela cristalização dos sais de ferro. A morfologia de algumas dessas partículas é prismática e parece consistente com a morfologia de cristais octaédricos do óxido de ferro, porém a morfologia no MEV não basta para concluir qual é a composição e deve levar-se em conta que nas condições do tratamento térmico do CVD é provável que sejam partículas de ferro (ou óxidos de ferro) recobertos de carbono amorfo. A distância entre as folhas observada na **Figura 20a** confere alguns vazios ao material, o que pode gerar efeitos negativos nas propriedades mecânicas do compósito.

Figura 20. Micrografias do compósito Fe-C800



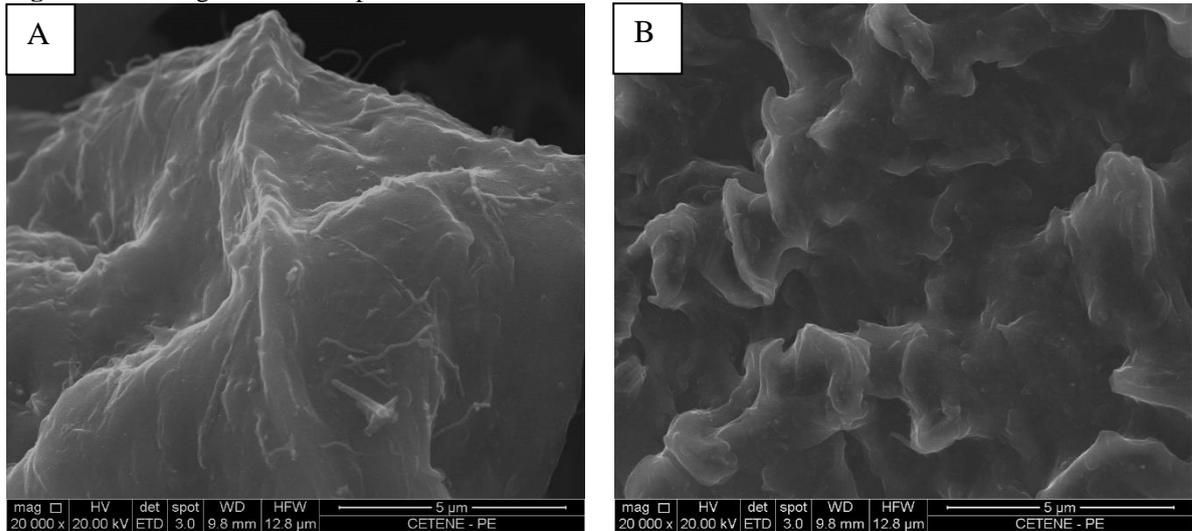
Na **Figura 21** são mostradas as imagens de MEV do compósito Fe-C850. Nota-se que a amostra apresenta muita semelhança com o compósito Fe-C800, mantendo a morfologia do aerogel liofilizado. Contudo, através da imagem da **Figura 21a**, pode-se observar uma aproximação maior entre as folhas. Isto pode ser devido à densificação ainda estar ocorrendo, e também pela maior deposição da camada de carbono, evidenciada pela menor quantidade de partículas expostas. Na **Figura 21b** são mostrados que alguns nanotubos ainda permanecem só parcialmente não recobertos.

Figura 21. Micrografias do compósito Fe-C850



As imagens de MEV do compósito Fe-C900 são apresentadas na **Figura 22**. Diferentemente dos compósitos Fe-C800 e Fe-C850, a morfologia não apresenta mais folhas bem definidas. Observa-se que a camada de carbono depositada está cobrindo os espaços entre as folhas e também as partículas, que já não são mais observadas. Observa-se ainda alguns nanotubos fora da matriz. O tratamento à 900 °C proporciona uma melhor densificação no material, o que se espera que seja favorável para as propriedades mecânicas.

Figura 22. Micrografias do compósito Fe-C900.



Na **Figura 23** é mostrada a micrografia da amostra Fe-C800 com as regiões selecionadas para análise de EDS, sendo feitos EDS colocando o feixe fixo em dois pontos: acima de uma partícula e em um ponto sem partículas, e foi feito também um espectro varrendo o feixe na área no quadro amarelo, para obter a composição média do aerogel. Os espectros de EDS são apresentados na **Figura 24**.

Figura 23. Micrografia das regiões analisadas por EDS na amostra Fe-C800. Espectro 1 cor azul, espectro 2 cor laranja e espectro 3 cor amarela.

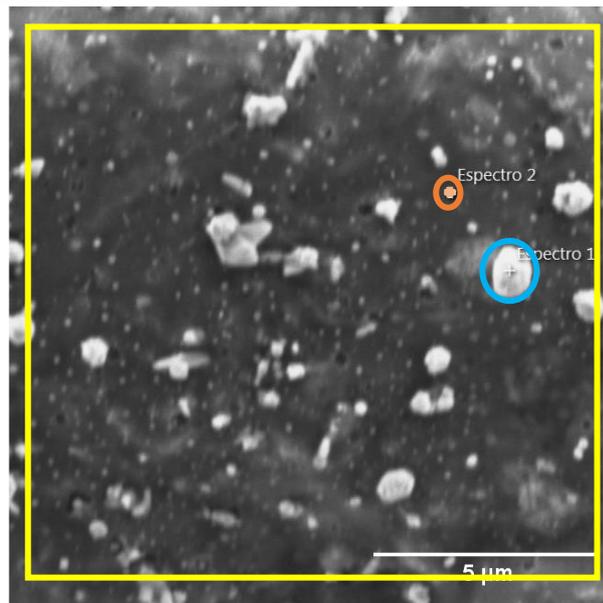
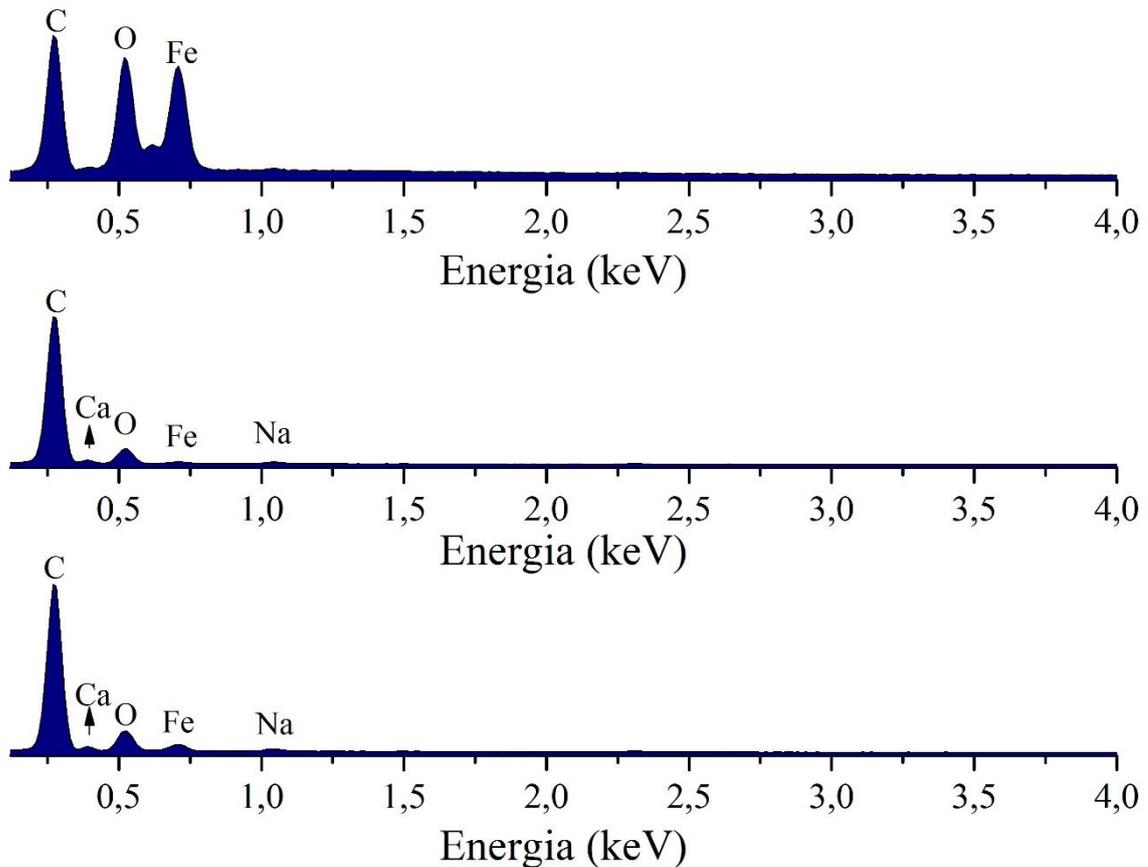


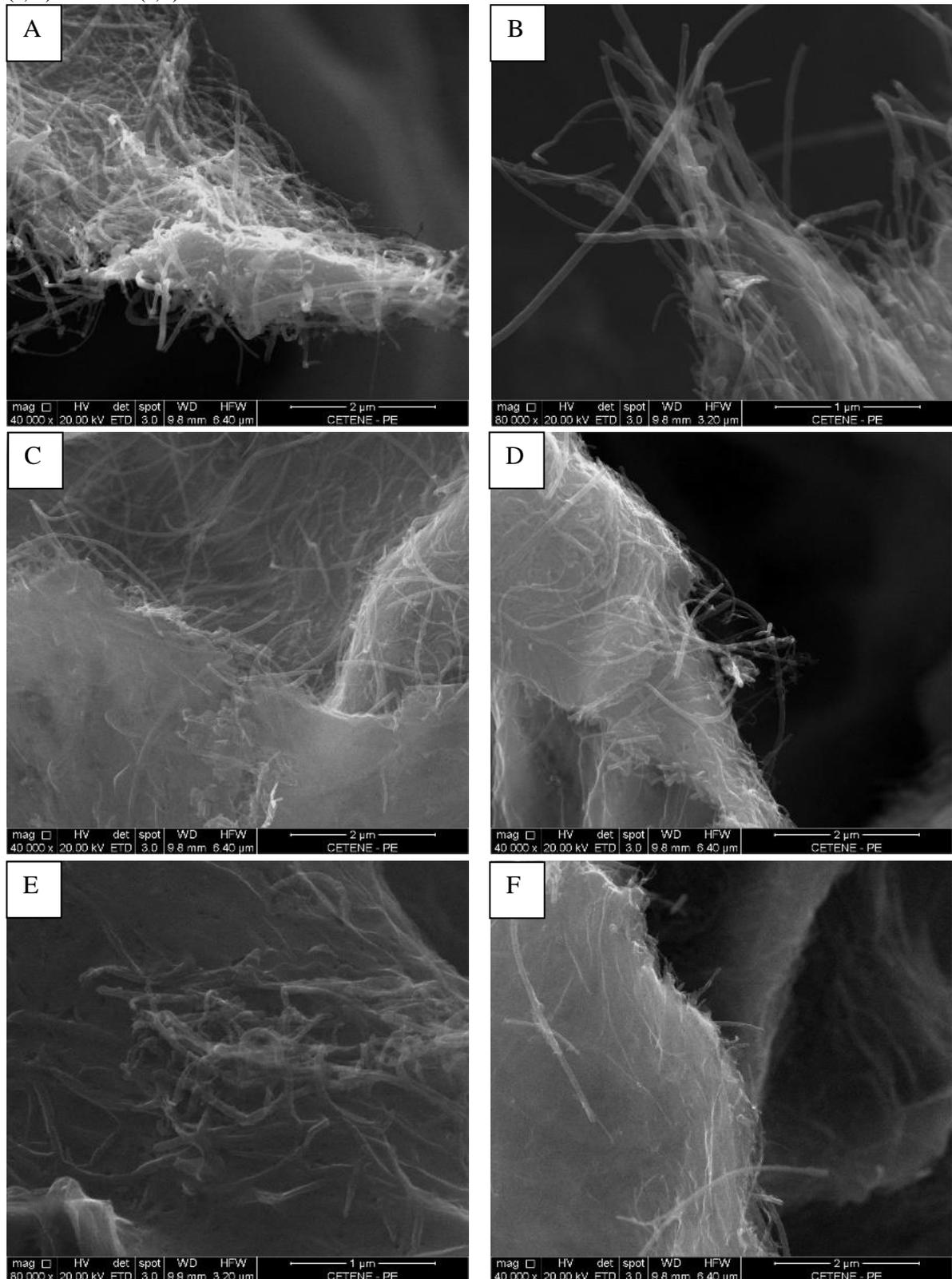
Figura 24. Espectros de EDS da amostra Fe-C800. De cima para baixo, espectro da região 1, espectro da região 2 e espectro da região 3.



Podemos observar no espectro 1, referente à região da partícula, a presença de oxigênio e ferro, indicando que as partículas são efetivamente óxido de ferro. Observa-se também a presença do carbono, o qual provavelmente ocorre pois o feixe de elétrons penetra poucos micrômetros abaixo da superfície, e os raios X do EDS sempre são gerados por um volume de alguns micrômetros cúbicos. No espectro 2, tentou-se analisar uma região aparentemente livre de partículas. Nesta região, também observa-se a presença de oxigênio e ferro, porém em menor quantidade, possivelmente como produto do espalhamento do feixe de elétrons na amostra atingido partículas de ferro vistas na vizinhança do ponto 2, ou também poderia ser partículas abaixo da superfície. No espectro 3, foi analisada toda a região da **Figura 23**. O espectro 2 e 3 não apresentam diferenças de composição. Em ambos identifica-se também a presença de Ca e Na, que podem constituir impurezas na amostra, possivelmente vindo da gelatina comercial utilizada.

A seguir, na **Figura 25 a-f** são apresentadas as imagens dos compósitos produzidos pela pirólise do aerogel com nanotubos sem adicionar sais de ferro (GA-CN_x).

Figura 25. Micrografias dos compósitos produzidos por CVD dos aerogéis sem ferro à 800 °C (a, b), 850 °C (c, d) e 900 °C (e, f).



Em todas as imagens nós observamos que não houve recobrimento de forma efetiva. Nota-se que os nanotubos das **Figuras 25 a e b** estão apenas com alguns flocos de carbono em

sua superfície. O recobrimento aumenta conforme o aumento na temperatura. Nas imagens **c** e **f**, observamos uma maior deposição de carbono, no entanto, ainda há muitos nanotubos soltos e sem recobrimento.

Verificou-se que, na ausência de ferro, a deposição de carbono não é suficiente para cobrir todo o material no intervalo de tempo utilizado no procedimento, desta forma, tornaria-se necessário um tempo maior de reação. A deposição de carbono nos compósitos Fe-C800, Fe-C850 e Fe-C900 foi favorecida pois o ferro é um catalisador muito bom, como já foi relatado na literatura. A adição de ferro possibilitou que um curto tempo de tratamento térmico fosse necessário para conseguirmos produzir um material bem recoberto. Isto traz benefícios na produção de compósitos carbono-carbono, uma vez que o processo ocorre mais rapidamente, diminuindo o gasto energético associado.

Visto que os compósitos sem ferro não foram formados da forma esperada, as demais caracterizações seguirão somente sobre os compósitos contendo ferro.

5.3.2 Espectroscopia Raman

A **Figura 26** nos mostra os espectros Raman das amostras de aerogéis pós-CVD, Fe-C800, Fe-C850 e Fe-C900 e da amostra CGA-Fe (aerogel pirolisado à 800°C de gelatina + Fe). Podemos observar pelo espectro (a) que o processo de carbonização e deposição de carbono leva à formação de carbono amorfo, caracterizado pela elevada desordem estrutural indicada pela banda D, cuja intensidade é muito maior que a da banda G. Nos espectros dos compósitos contendo nanotubos, observa-se o crescimento da intensidade da banda D e o alargamento dos picos característicos dos CN_x , efeitos causados devido à deposição de carbono amorfo, que aumenta o grau de desordem estrutural e adiciona ligações sp^3 .

Os espectros (b), (c) e (d), na região entre 200 e 1000 cm^{-1} , apresentam os modos vibracionais atribuídos às fases do óxido de ferro $\alpha-Fe_2O_3$ e $\gamma-Fe_2O_3$. As posições de cada modo vibracional é apresentada na **Tabela 5**. Os picos em 517 cm^{-1} , 656 cm^{-1} , 672 cm^{-1} e 709 cm^{-1} são referentes à fase $\gamma-Fe_2O_3$, todos os demais picos se referem à hematita, $\alpha-Fe_2O_3$ e são consistentes com os apresentados por Cheng *et al* 2015. A deconvolução das bandas dos nanotubos de carbono nos compósitos é apresentada na **Figura 27**.

Figura 26. Espectros Raman dos compósitos pós-CVD para amostra (a) CGA-Fe 800°C (b) Fe-C800, (c) Fe-C850 e (d) Fe-C900.

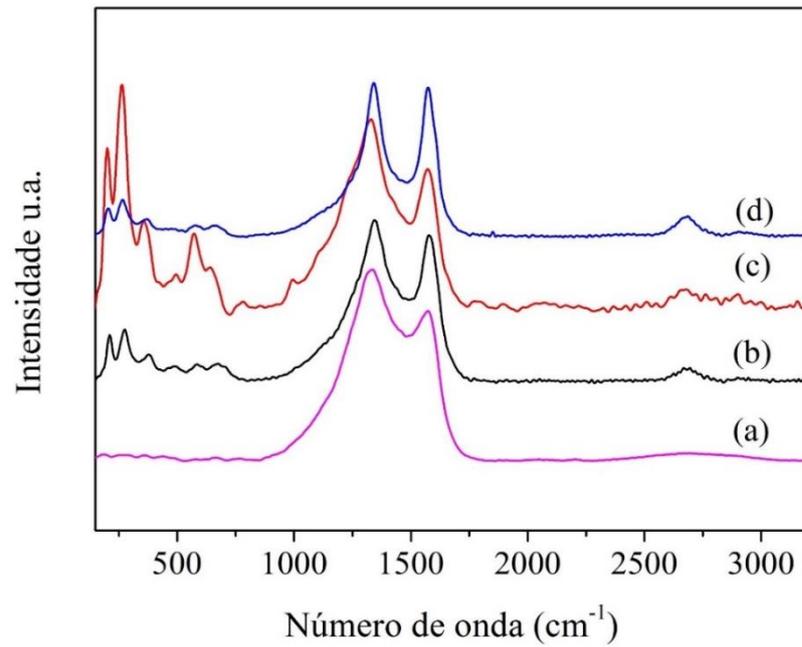


Figura 27. Deconvolução das bandas das amostras CGA-Fe e dos compósitos Fe-C800, Fe-C850 e Fe-C900

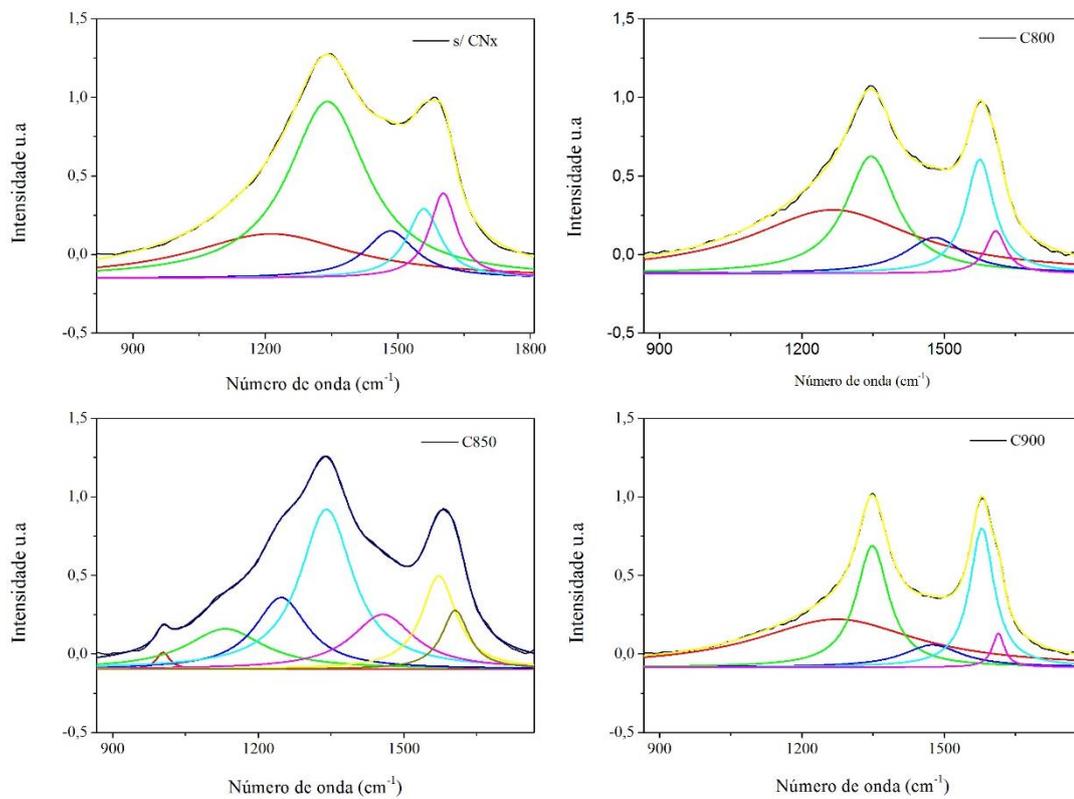


Tabela 5. Frequências Raman (cm^{-1}) e os modos vibracionais dos óxidos de ferro contidos nos compósitos (CHENG *et al* 2015, HANESCH, 2009, DE FARIA, SILVA e OLIVERIA, 1997)

Fe-C800	210 (A_{1g}), 274 (E_{1g}), 379 (E_{1g}), 488 (E_{1g}), 582 (A_{1g}), 672 (A_{1g}), 709 (A_{1g})
Fe-C850	210 (A_{1g}), 272 (E_{1g}), 379 (E_{1g}), 497 (E_{1g}), 517 (E_{1g}), 582 (A_{1g}), 656 (A_{1g}), 791, 1003
Fe-C900	210 (A_{1g}), 271 (E_{1g}), 377 (E_{1g}), 493 (E_{1g}), 582 (A_{1g}), 667 ($LO E_u$)

A relação I_D/I_G , bem como a relação A_D/A_G , foram apresentadas na **Tabela 6**. Em ambas, nota-se um acréscimo nos valores do compósito Fe-C800 para o Fe-C850, como efeito da adição de mais carbono amorfo depositado no material, o que eleva o grau de carbonos sp^3 . Observa-se também que as relações são menores para o compósito Fe-C900, que indica que a maior temperatura empregada favorece a grafitação do material depositado por CVD. Pode-se observar no espectro que a amostra (d) apresenta estrutura mais ordenada, com picos mais estreitos, indicando maior grau de grafitação.

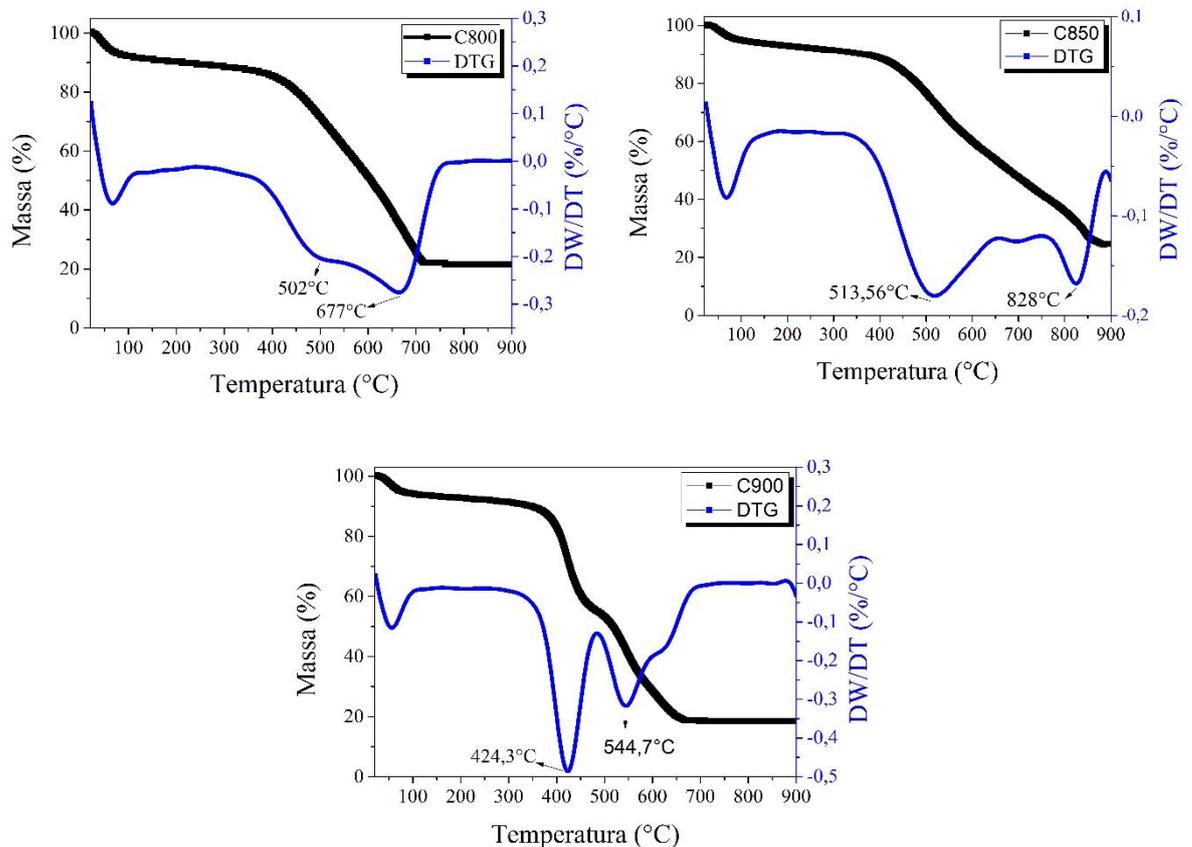
Tabela 6. Deslocamentos Raman para as bandas D, G e G' e razões I_D/I_G e A_D/A_G dos compósitos

Amostra	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	Banda G' (cm^{-1})	Razão I_D/I_G	Razão A_D/A_G
Sem CNx	1344,48	1581,30		1,28	6,00
800 °C	1344,48	1577,28	2683,30	1,10	1,83
850 °C	1340,33	1581,30	2672,09	1,36	2,60
900 °C	1348,62	1581,30	2683,30	1,03	1,16

5.3.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada a fim de analisar a estabilidade térmica dos compósitos Fe-C800, Fe-C850 e Fe-C900, no intervalo entre 25 e 900 °C sob atmosfera de nitrogênio. Na **Figura 28** são mostrados os termogramas obtidos pela degradação dos compósitos.

Figura 28. Curvas de TGA/DTG das amostras Fe-C800, Fe-C850 e Fe-C900



A curva de TGA do compósito Fe-C800 mostra uma perda de massa de 18% no intervalo de temperatura de 25 a 90 °C, referente às substâncias voláteis adsorvidas no material. O processo de degradação ocorre em dois eventos endotérmicos. O primeiro inicia em 370 °C e vai até 552 °C, com perda de 36% de massa neste processo. Esta etapa envolve a degradação do carbono amorfo. O segundo evento ocorre entre 552 e 748 °C e corresponde à degradação do carbono grafítico e dos nanotubos de carbono. A perda de massa neste processo foi de 30%. A perda de massa total para esta amostra foi de 79% e o pico de degradação máxima foi em 677 °C.

Na curva de TGA do compósito Fe-C850, observa-se uma perda de massa de 7% entre 25 e 90 °C, referente às substâncias voláteis adsorvidas. A degradação deste material também ocorre em dois eventos. O primeiro tem perda de massa de 35% entre 377 e 637 °C, atribuída à degradação do carbono amorfo que segue com a degradação do carbono grafítico e dos CN_x até 878 °C, onde ocorre perda de 15% de massa. A perda de massa total foi de 77%.

O compósito Fe-C900 teve uma perda de massa de 7% no intervalo de 25 a 900 °C, também relacionada às substâncias voláteis adsorvidas no material. A degradação inicia numa temperatura ligeiramente menor, em 360 °C e segue até 474 °C, onde ocorre a perda de 35% de massa. A degradação continua até 650 °C, com perda de 39% de massa, que é correspondente à degradação dos nanotubos. A perda de massa total foi de 83%.

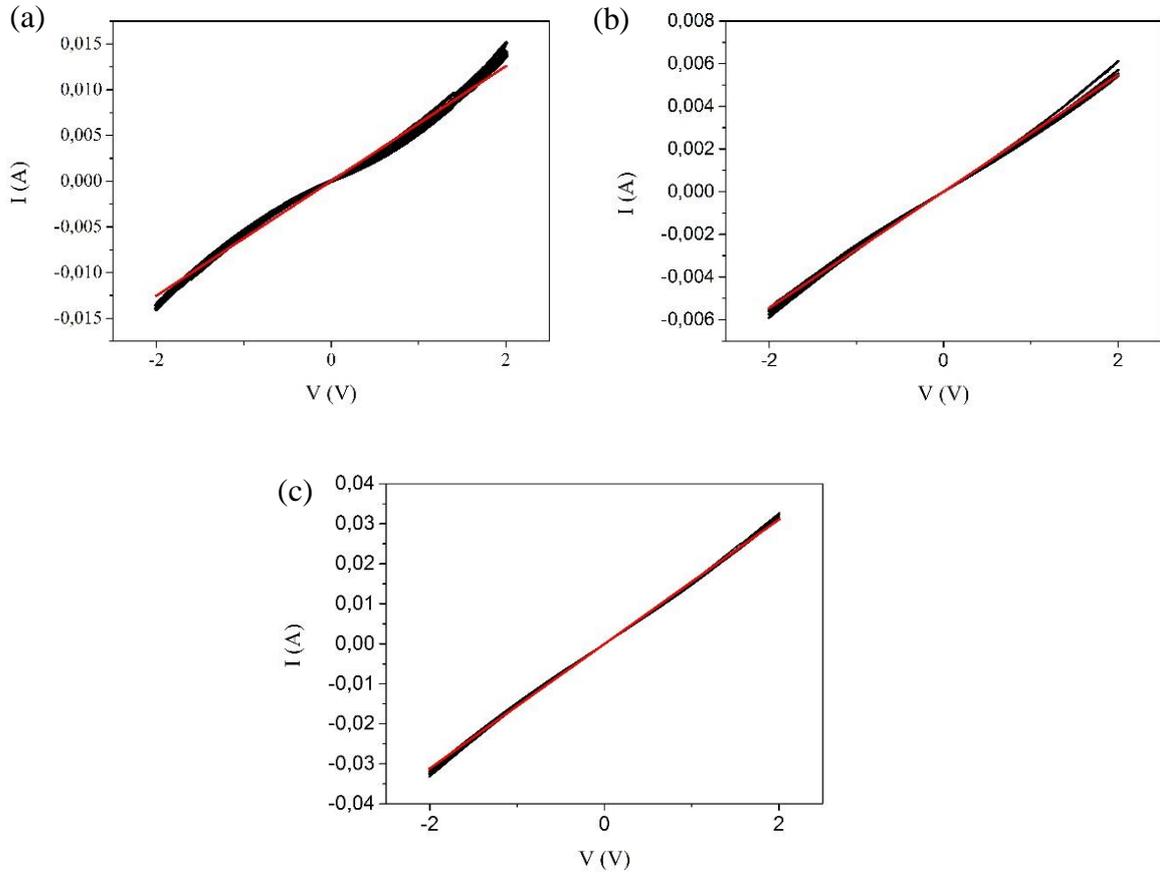
Uma observação importante do compósito Fe-C900 é que o termograma mostra claramente dois processos de degradação, um com taxa máxima de degradação em 424 °C e o outro em 545 °C. O primeiro seria só carbono amorfo com natureza majoritariamente de carbono sp^3 , já o material que só começa a degradar acima de 500 °C seria carbono majoritariamente grafítico, com caráter sp^2 .

5.4 Propriedades elétricas

As propriedades elétricas dos compósitos Fe-C800, Fe-C850 e Fe-C900 foram investigadas através de curva I-V. Os ensaios foram realizados no intervalo de potencial de -2 a +2 V com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. As curvas obtidas estão dispostas na **Figura 29**.

Através das curvas apresentadas, observa-se uma variação na densidade de corrente, que atingiu valores de 15, 6 e 33 mA para os compósitos de Fe-C800, Fe-C850 e Fe-C900, respectivamente. Observa-se também que a varredura permaneceu constante ao longo dos cinco ciclos, demonstrando a estabilidade dos materiais no intervalo de potencial investigado.

Figura 29. Curvas I-V (em preto) e fit linear (em vermelho) dos compósitos à Fe-C800 (a), Fe-C850 (b) e Fe-C900 (c), obtidos com velocidades de varredura de 100 mV s⁻¹.



As três amostras apresentaram comportamento maioritariamente ôhmico. Só as amostras obtidas à 800 °C apresentam um caráter levemente semiconductor, evidenciado pela forma sigmóide da curva. A forma da curva é mais reta para o material Fe-C850, e quase completamente para o Fe-C900. A partir do fit linear, foi possível encontrarmos a resistência de cada material, a partir da equação 2 a seguir:

$$R = \frac{1}{\text{declividade}} \quad (\text{Eq.2})$$

Com isto, foi possível calcular a condutividade de cada compósito utilizando a equação 3 a seguir:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} \quad (\text{Eq.3})$$

em que σ é a condutividade do material (em $S.cm^{-1}$), l é o comprimento (medido em mm), R é a resistência do material (em Ω) e A é a área da seção transversal (em mm^2). Os valores de resistividade e condutividade encontrados são apresentados na **Tabela 7**.

Tabela 7. Resistividade e condutividade dos compósitos

Amostra	l (mm)	D (mm)	A (mm^2)	R (Ω)	σ ($S.cm^{-1}$)	ρ ($\Omega.cm$)
Fe-C800	2,7	3,06	7,354154243	159,23	$2,31.10^{-2}$	$4,34.10^1$
Fe-C850	1,94	5,055	20,0692989	366,3	$2,64.10^{-3}$	$3,79.10^2$
Fe-C900	2,33	6,19	30,09339457	64,28	$1,20.10^{-2}$	$8,30.10^1$

Observa-se que, quando a temperatura do CVD aumenta de 800 para 850 °C, a condutividade do material diminui. Isso ocorre devido a maior deposição de carbono amorfo, cuja resistividade é elevada e dificulta a passagem de corrente. Porém, quando a temperatura aumenta para 900 °C, observa-se uma recuperação da condutividade, caracterizada pelo aumento da passagem de corrente. Este resultado pode estar relacionado a uma maior grafitação do material produzido a 900 °C, como apresentado anteriormente pela espectroscopia Raman. Além disso, os valores de condutividade atribuídos aos materiais os caracterizam como semicondutores. Com isso, a fim de atingir maiores valores de condutividade, a utilização de maiores temperaturas seria necessária para promover melhor a grafitação do material ou a adição de um maior volume de carga na produção do material.

5.5 Propriedades Mecânicas

O ensaio foi realizado adicionando-se moedas sobre o compósito. Após a adição de cada nova moeda, foi avaliado se houve, ou não, encolhimento ou ruptura.

É importante ressaltar que, devido às pequenas dimensões do material, não foi possível realizar o teste em equipamentos profissionais. O ensaio baseou-se na simples observação da deformação visual do compósito quando submetido à força aplicada pelo peso das moedas, a fim de obtermos uma estimativa da sua resistência à compressão. Vale ressaltar também que não foi viável acrescentar mais que 12 moedas sobre o material, devido à dificuldade em equilibrá-las, podendo causar danos que não fizessem parte do ensaio.

Na **Figura 30** são mostradas as imagens dos compósitos durante a etapa final do ensaio. A amostra Fe-C800 suportou uma tensão máxima de compressão no valor de $2,2 \cdot 10^{-2}$ MPa, quando ocorreu a ruptura do material. As amostras produzidas à 850 e 900 °C não romperam, tendo suportado tensões de compressão de $2,8 \cdot 10^{-2}$ e $3,3 \cdot 10^{-2}$ MPa, respectivamente.

Figura 30. Carga aplicada sobre os compósitos de a) Fe-C800, b) Fe-C850 e c) Fe-C900.



A ruptura ocorre devido ao fenômeno da fluência, que consiste na deformação permanente do material quando este é sujeito a cargas e a tensões constantes. A existência de falhas e defeitos internos no material, como poros, vazios ou pequenas trincas, geram efeitos negativos nas propriedades mecânicas, uma vez que atuam como concentradores de tensão. Quanto maior a presença destas falhas - devido a um processo de densificação incompleta, por exemplo - menor será a resistência mecânica. O compósito Fe-C800 pode não ter sido densificado o suficiente, desta forma, a tensão concentrada em regiões dos vazios, observados na imagem de MEV, pode ter promovido a formação e propagação de trincas, levando à ruptura do compósito. A **Figura 31** mostra o material fraturado.

Figura 31. Ruptura do compósito Fe-C800.



Conforme a temperatura do tratamento térmico aumentou, mais carbono amorfo foi depositado no material, promovendo um maior grau de densificação, conferindo maior resistência aos compósitos Fe-C850 e Fe-C900. O compósito Fe-C900 apresentou melhor resistência, tendo sofrido o menor encolhimento, 17,2%, o que também pode estar relacionado ao maior grau de grafitação deste material, como verificado anteriormente. Os dados obtidos no ensaio são apresentados na **Tabela 8**.

Tabela 8. Parâmetros utilizados e resultados obtidos no teste mecânico

Amostra	Fe-C800	Fe-C850	Fe-C900
Massa_(compósito) (mg)	4,800	5,200	5,100
Peso aplicado (N)	0,447	0,704	0,704
Tensão de compressão (σ) (MPa)	0,022140	0,028179	0,033554
Encolhimento do compósito (%)	6,779	19,403	17,197
Carga adicionada/$M_{\text{compósito}}$	9500	13808	14079

Após a adição de todas as moedas nos compósitos Fe-C850 e Fe-C900, manteve-se a tensão aplicada durante 10 minutos e não foi observado encolhimento em nenhum dos materiais, o que indica que o material sofre encolhimento apenas quando a carga sobre ele é aumentada.

Todos os materiais sofreram deformação plástica durante todo o ensaio, contudo, para a tensão de compressão aplicada, os três materiais – Fe-C800, Fe-C850 e Fe-C900 - apresentaram impressionantes resistência à compressão, no qual suportaram 9.500, 13.808 e 14.079 vezes o seu próprio peso, respectivamente Estes resultados refletem a excelente capacidade dos aerogéis de carbono de resistir às tensões de compressão.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram produzidos nanocompósitos CN_x-carbono amorfo a partir da pirólise via CVD de um aerogel de gelatina e nanotubos de carbono dopados com nitrogênio.

A utilização da gelatina possibilitou a obtenção de nanotubos de carbono bem dispersos em toda a matriz polimérica, e também a sua conexão através da rede tridimensional, que é necessária para que haja percolação elétrica. Além de ser um produto de fácil aquisição e baixo custo.

A adição de Fe favoreceu a formação de compósitos bem revestidos em um curto espaço de tempo, tornando-se fundamental para obtenção de materiais de forma mais rápida e eficaz.

Foram produzidos compósitos à 800, 850 e 900 °C, e observou-se que a deposição de carbono aumenta conforme o aumento da temperatura, como já era esperado. Além do mais, a temperatura de 900 °C contribuiu também para a grafitação do material, conforme observado pelo espectro Raman.

A menor estabilidade térmica foi do compósito Fe-C900, os compósitos Fe-C800 e Fe-C850 apresentaram estabilidades térmicas bastante semelhantes.

Os três compósitos produzidos apresentaram caráter semicondutor. Observou-se que a condutividade diminuiu para o compósito de 850 °C, refletindo o aumento da desordem causada pela adição de carbono amorfo. No entanto, a condutividade foi parcialmente recuperada em 900 °C, possivelmente devido à maior grafitação do material, como consequência da maior temperatura.

Os materiais apresentaram propriedades mecânicas notáveis para a dimensão de seu tamanho. Os compósitos Fe-C800, Fe-C850 e Fe-C900 suportaram 9.500, 13.808 e 14.000 vezes o seu próprio peso, respectivamente. Isto demonstra a excelente resistência mecânica dos nanotubos de carbono dopados com nitrogênio e também o efeito positivo da sinergia obtida a partir de dois materiais carbonáceos.

Por fim, podemos concluir que a rota inédita proposta se mostrou eficiente para a obtenção dos compósitos C/C baseados em CN_x, porém, ainda são necessárias caracterizações adicionais, a fim de investigarmos as propriedades dos materiais produzidos e então podermos testá-los em algumas aplicações.

6 PERSPECTIVAS

Visando a continuação deste trabalho e a necessidade de melhor compreendermos as propriedades do material, para prosseguirmos com a sua aplicação, algumas propostas são sugeridas:

- Quantificar o ferro presente no material por ICP;
- Investigar se a presença de ferro contribui de forma significativa para conferir propriedades magnéticas ao compósito;
- Dar continuidade às caracterizações dos materiais que não contém ferro;
- Realizar testes de carga e descarga;
- Reduzir o tamanho das partículas de óxido de ferro a fim de tentar promover o crescimento de nanotubos de carbono através da pirólise simples do aerogel liofilizado.

REFERÊNCIAS

- AJAYAN, P. M. Nanotubes from Carbon. **Chemical reviews**, v. 99, n. 7, p. 1787-1800, 1999.
- ALIEV, A. E. et al. Giant-Stroke, Superelastic Carbon Nanotube Aerogel Muscles. **Science**, v. 323, n.5921, p. 1575-1578, 2009.
- ARNDT, E. M.; GAWRYLA, M. D.; SCHIRALDI, D. A. Elastic, low density epoxy/clay aerogel composites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 33, p. 3525-3529, 2007.
- AVOURIS, P.; CHEN, J. Nanotube electronics and optoelectronics. **Materials today**, v. 9, n. 10, p. 46-54, 2006
- AYALA, P. et al. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. **Carbon**, v. 48, n. 3, p. 575-586, 2010.
- BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A. Carbon Nanotubes - The Route Toward Applications. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 787-792, 2002.
- BOTELLO-MÉNDEZ, A. et al. Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations. **Chemical Physics Letters**, v.453, n.1, p.55-61, 2008.
- BRYNING, M. B. et al. Carbon nanotube aerogels. **Advanced Materials**, v. 19, n. 5, p. 661-664, 2007.
- BUCKLEY, J.D. Carbon-Carbon Overview. In: **Carbon-carbon materials and composites**. William Andrew, 1993, p. 1-17.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**, NY: John Wiley & Sons, 2007.
- CARROLL, D. L. et al. Effects of Nanodomain Formation on the Electronic Structure of Doped Carbon Nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 81, n. 11, p. 2332-2335, 1998.
- CHEN, J. et al. Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Science**, v. 282, n. 5386, p. 95-98, 2012.
- CHENG, X. et al. Three-dimensional α -Fe₂O₃/carbon nanotubes sponges as flexible supercapacitor electrodes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 42, p. 20927-20934, 2015.
- CHOURPA, I. et al. Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal Raman microspectroscopy. **Analyst**, v. 130, n. 10, p. 1395-1403, 2005.
- CHUN, K.-Y.; LEE, H. S.; LEE, Cheol J. Nitrogen doping effects on the structure behavior and the field emission performance of double-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 47, n. 1,

p. 169-177, 2009.

CRUZ-SILVA, E. et al. Electronic Transport and Mechanical Properties of Phosphorus- and Phosphorus - Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes. **ACS Nano**, v. 3, n. 7, p. 1913-1921, 2009.

CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. Probing C-60. **Science**, v. 242, n. 4881, p. 1017-1022, 1988.

CZERW, R. et al. Identification of Electron Donor States in N- Doped Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v. 1, n. 9, p. 457-460, 2001.

DAI, L.; MAU, A. W. H. Controlled synthesis and modification of carbon nanotubes and C60 : carbon nanostructures for advanced polymeric composite materials. **Advanced materials**, v. 13, n. 12-13, p. 899-913, 2001.

DAI, H. Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1035-1044, 2002.

DE FARIA, D. L. A.; SILVA, S. V.; DE OLIVEIRA, M.T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman spectroscopy**, v. 28, n. 11, p. 873-878, 1997.

DEVI, G. R.; RAO, K. R. Carbon-Carbon Composites: An Overview. **Defence Science Journal**, v. 43, n. 4, p. 369-383, 1993.

DONG, L. et al. Facile preparation of carbon nanotube aerogels with controlled hierarchical microstructures and versatile performance. **Carbon**, v. 90, p. 164-171, 2015.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics reports**, v. 409, n. 2, p. 47-99, 2005

DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. Nanotube growth and characterization. In: **Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications**, Springer Berlin Heidelberg New York, 2001, p. 32-33.

DRESSELHAUS, M. S.; ENDO, M. Relation of carbon nanotubes to other carbon materials. In: **Carbon nanotubes**, Springer Berlin Heidelberg New York, 2001, p. 11-28.

DU, A. et al. A special material or a new state of matter: a review and reconsideration of the aerogel. **Materials**, v. 6, n. 3, p. 941-968, 2013.

DU, R. et al. Macroscopic Carbon Nanotube-based 3D Monoliths. **Small**, v. 11, n. 27, p. 3263-3289, 2015.

_____ Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Aerogels for High-Performance ORR Catalysts. **Small**, v. 11, n. 32, p. 3903-3908, 2015.

ELIAS, A. L. et al. Longitudinal cutting of pure and doped carbon nanotubes to form graphitic nanoribbons using metal clusters as nanoscalpels. **Nano letters**, v.10, n.2, p.366-372, 2009.

- EWELS, C. P.; GLERUP, M. Nitrogen doping in carbon nanotubes. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 5, n. 9, p. 1345-1363, 2005.
- FALCÃO, E. H. L.; WULD, F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 82, n. 6, p. 524-531, 2007.
- FENG, L. et al. Joining carbon/carbon composites with radially-aligned carbon nanotube-reinforced pyrocarbon bonding interlayer. **Materials Letters**, v. 187, p. 158-161, 2017.
- _____ Optimizing matrix and fiber/matrix interface to achieve combination of strength, ductility and toughness in carbon nanotube-reinforced carbon/carbon composites. **Materials and Design**, v. 113, p. 9-16, 2017.
- FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. F. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical review B**, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, 2000.
- FERREIRA, J. R.; MARTINS, F. R.; COPPINI, N. L. Parâmetros de usinabilidade de compósito carbono-carbono. **Revista Máquinas e Metais**, n. 411, 2000.
- FRICKE, J.; TILLOTSON, T. Aerogels: production, characterization, and applications. **Thin solid films**, v. 297, n. 1, p. 212-223, 1997.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, v. 6, n. 3, p. 183-91, 2007.
- GEORGAKILAS, V. et al. Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 11, p. 4744-4822, 2015.
- GONG, Q.-m. et al. The effect of carbon nanotubes on the microstructure and morphology of pyrolytic carbon matrices of C-C composites obtained by CVI. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 7-8, p. 1112-1119, 2005.
- GUI, X. et al. Carbon nanotube sponges. **Advanced Materials**, v. 22, n. 5, p. 617-621, 2010.
- HAN, Y. et al. Multi-scale alignment construction for strong and conductive carbon nanotube/carbon composites. **Materials Today Communications**, v. 6, p. 56-68, 2016.
- HANESCH, M. Raman spectroscopy of iron oxides and oxy (hydroxides) at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. **Geophysical Journal International**, v. 177, n. 3, p. 941-948, 2009.
- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química nova**, p. 171-180, 1995.
- HIRSCH, A. The era of carbon allotropes. **Nature materials**, vol. 9, n. 11, p. 868, 2010.
- HRUBESH, L. W. Aerogel applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 225, p. 335-342, 1998.

IJIMA, S. Carbon nanotubes: past, present, and future. **Physica B: Condensed Matter**, vol. 323, n. 1, p. 1-5, 2002.

_____ Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

IRISARRI, E.; PONROUCH, A.; PALACIN, M. R. Hard Carbon Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 14, p. A2476-A2482, 2015.

JIN, Y. et al. Multi-walled carbon nanotube-based carbon/carbon composites with three-dimensional network structures. **Nanoscale**, v. 5, n. 13, p. 6181-6186, 2013.

JORIO, A., DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S. Carbon nanotubes synthesis and organization. In: **Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications**, Springer Berlin Heidelberg New York, 2007, p. 103-104

KAMALAKARAN, R. et al. Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis. **Applied Physics Letters**. v.77, n.21, p.3385-3387, 2000.

KIM, J.-K.; MAI, Y.-w. High strength, high fracture toughness fibre composites with interface control - a review. **Composite Science and Technology**, v. 41, n. 4, p. 333-378, 1991.

KIM, K. H.; OH, Y.; ISLAM, M. F. Mechanical and thermal management characteristics of ultrahigh surface area single-walled carbon nanotube aerogels. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 3, p. 377-383, 2013.

KISTLER, S.S. Coherent expanded-aerogels. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 52-64, 1932.

KOHLMEYER, R. R. et al. Preparation of stable carbon nanotube aerogels with high electrical conductivity and porosity. **Carbon**, v. 49, n. 7, p. 2352-2361, 2011.

KROTO, H. W. et al. C 60: buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985.

LEE, W. J. et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene composite structures for energy and catalytic applications. **Chemical Communications**, v. 50, n. 52, p. 6818-6830, 2014.

LEPRÓ, X. et al. Production and characterization of coaxial nanotube junctions and networks of CN_x/CNT. **Nano Letters**, v.7, n. 8, p. 2220-2226, 2007.

LI, Y-L. et al. A Study on Mechanical Properties of CNT-Reinforced Carbon/Carbon Composites. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 11, 2012.

LI, Y. et al. Preparation of carbon nanotubes/epoxy composites using novel aerogel substrates. **Materials Letters**, v. 160, p. 432-435, 2015.

MA, P.-C. et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41,

n. 10, p. 1345-1367, 2010.

MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. **Macromolecules**, v. 39, n. 16, p. 5194-5205, 2006.

MUNGUÍA-LOPEZ, J. G. et al. Effects of nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes on murine fibroblasts. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 7, 2015.

NABETA, M.; SANO, M. Nanotube foam prepared by gelatin gel as a template. **Langmuir**, v. 21, n. 5, p. 1706-1708, 2005.

NESSIM, G. D. Properties, synthesis, and growth mechanisms of carbon nanotubes with special focus on thermal chemical vapor deposition. **Nanoscale**, v. 2 n. 8, p. 1306-1323, 2010.

OBERLIN, A.; ENDO, M.; KOYAMA, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. **Journal of crystal growth**, v. 32, n. 3, p. 335-349, 1976.

ODOM, T. W. et al. Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, vol. 104, n. 13, p. 2794-2809, 2000.

PIERRE, A.C. History of aerogels. In: **Aerogels handbook**. Springer New York, 2011, p. 3-18.

PIERRE, A. C.; PAJONK, G. M. Chemistry of Aerogels and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 11, p. 4243-4266, 2002.

POP, E. et al. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. **Nano Letters**, v. 6, n. 1, p. 96-100, 2006.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 37, n. 4, p. 129-281, 2002.

RUSSO, R. E.; HUNT, A. J. Comparison of ethyl versus methyl sol-gels for silica aerogels using polar nephelometry. **Journal of non-crystalline solids**, v. 86, n. 1-2, p. 219-230, 1986.

SACHITHANADAM, M.; JOSHI, S. C. **Silica Aerogel Composites: Novel Fabrication Methods**. Springer, 2016.

SCHERER, G. W. Aging and drying of gels. **Journal of non-crystalline solids**, v. 100, n. 1-3, p. 77-92, 1988.

SHARMA, M. et al. Carbon fiber surfaces and composite interphases. **Composites Science and Technology**, v. 102, p. 35-50, 2014.

SHRESTHA, A. et al. Nitrogen-doped CN_x/CNTs heteroelectrocatalysts for highly efficient dye-sensitized solar cells. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 8, 2017

SIVAKKUMAR, S. R.; PANDOLFO, A. G. Carbon nanotubes/amorphous carbon composites as high-power negative electrodes in lithium ion capacitors. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, n. 1, p. 105-113, 2014.

SONG, Q. et al. Grafting straight carbon nanotubes radially onto carbon fibers and their effect on the mechanical properties of carbon/carbon composites. **Carbon**, v. 50, n. 10, p. 3949-3952, 2012.

SU, D. S.; PERATHONER, S.; CENTI, G. Nanocarbons for the development of advanced catalysts. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 8, p. 5782-5816, 2013.

SUN, H.; XU, Z.; GAO, C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels. **Advanced Materials**, v. 25, n. 18, p. 2554-2560, 2013.

SZLEIFER, I.; YERUSHALMI-ROZEN, R. Polymers and carbon nanotubes - Dimensionality, interactions and nanotechnology. **Polymer**, v. 46, n. 19, p. 7803-7818, 2005.

TERRONES, M. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. **International Materials Reviews**, v. 49, n. 6, p. 325-377, 2004.

TERRONES, M. et al. New direction in nanotube science. **Materials Today**, v.7, n. 10, p. 30-45, 2004.

TERRONES, M. Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 419-501, 2003.

TERRONES, M.; SOUZA FILHO, A. G.; RAO, A.M. Doped carbon nanotubes: synthesis, characterization and applications. In: **Carbon nanotubes**. Springer Berlin Heidelberg 2008, p 531-566.

TEWARI, P. H.; HUNT, A. J.; LOFFTUS, K. D. Ambient-temperature supercritical drying of transparent silica aerogels. **Materials Letters**, v. 3, n. 9-10, p. 363-367, 1985.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61. n. 13, p. 1899-1912, 2001.

WANG, R. M.; ZHENG, S. R.; ZHENG, Y. G. **Polymer matrix composites and technology**. Elsevier, 2011.

WANG, X. et al. Controllable growth, structure, and low field emission of well-aligned CN_x nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 9, p.2186-2190, 2002.

WANG, X. et al. Ultrastrong, stiff and multifunctional carbon nanotube composites. **Materials Research Letters**, v. 1, n. 1, p. 19-25, 2013.

WINDHORST, T.; BLOUNT, G. Carbon-carbon composites: a summary of recent developments and applications. **Materials & Design**, v. 18, n. 1, p. 11-15, 1997.

WOOD, K. N.; O'HAYRE, R.; PYLYPENKO, S. Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 4, p. 1212-1249, 2014.

WORSLEY, M. A. et al. **Mechanically stiff, electrically conductive composites of polymers and carbon nanotubes**. U.S. Patent Application, n. 12/761, 157.

_____ Properties of single-walled carbon nanotube-based aerogels as a function of nanotube loading. **Acta Materialia**, v. 57, n.17, p. 5131-5136, 2009.

WORSLEY, M.A. & BAUMANN, T.F. Carbon aerogels. In: **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**, Springer, 2017, p. 1-36

WORSLEY, M. A. SATCHER JR, J. H., BAUMANN, T. F. Synthesis and characterization of monolithic carbon aerogel nanocomposites containing double-walled carbon nanotubes. **Langmuir**, v. 24, n. 17, p. 9763-9766, 2008.

XIE, X. L.; MAI, Y. W.; ZHOU, X. P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 49, n. 4, p. 89-112, 2005.

ZHANG, H. et al. Microstructure and flexural properties of carbon/carbon composite with in-situ grown carbon nanotube as secondary reinforcement. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23, n. 2, p. 157-163, 2013.

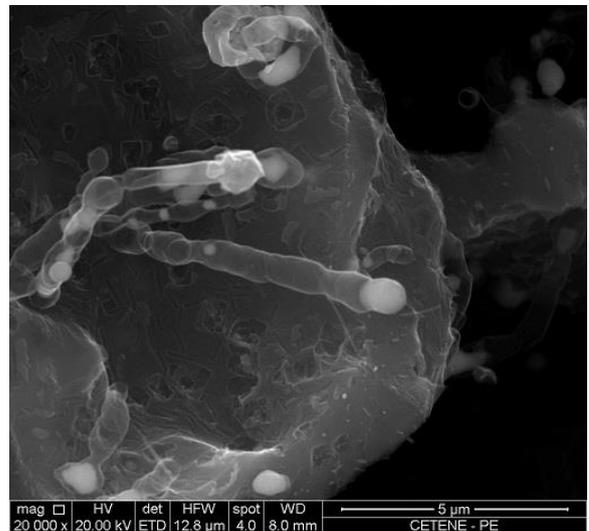
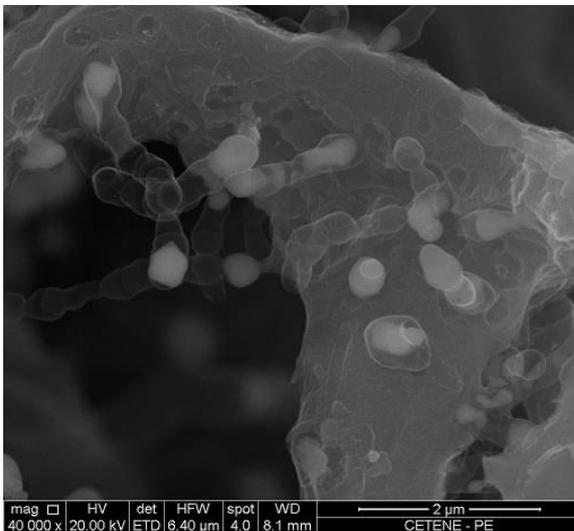
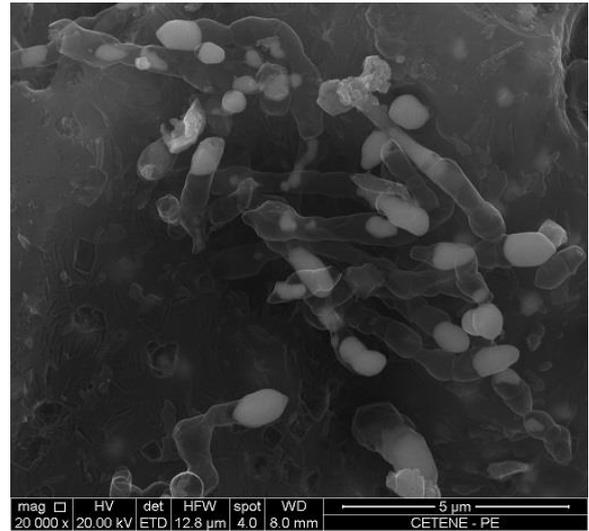
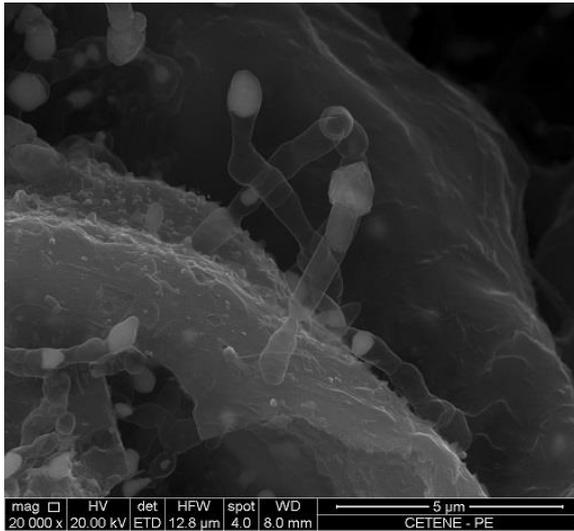
ZHANG, L. et al. Three-dimensional hybrid aerogels built from graphene and polypyrrole-derived nitrogen-doped carbon nanotubes as a high-efficiency Pt-based catalyst support. **Carbon**, 2017.

ZHONG, B. et al. High performance of nitrogen-modified carbon nanotubes for selective oxidation of allyl alcohol. **Catalysis Science & Technology**, v. 7, n. 6, p. 1279-1283, 2017.

ZOU, J. et al. Ultralight multiwalled carbon nanotube aerogel. **ACS Nano**, v. 4, n. 12, p. 7293-7302, 2010.

APÊNDICE A - MICROGRAFIAS

Micrografias do aerogel liofilizado após pirólise simples à temperatura de 900 °C, indicando a formação de estruturas irregulares, tendo a gelatina como fonte de carbono e sal de ferro como catalisador.



APÊNDICE B – TESTE MECÂNICO

Etapas do teste mecânico para as amostras Fe-C800 e Fe-C850



Teste realizado com a amostra produzida à 800 °C



Teste realizado com a amostra produzida à 850 °C