



## **INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM SUPERFÍCIE DE LIGAS DE ALUMÍNIO A6101 TREFILADO**

**Fabício Augusto dos Santos Rodrigues**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – Mestrado Profissional, PPGEP/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos.

Orientador: Marcos Allan Leite dos Reis

Belém

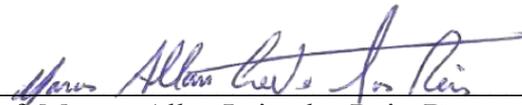
Dezembro de 2015

**INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM SUPERFÍCIE DE  
LIGAS DE ALUMÍNIO A6101 TREFILADO**

Fabício Augusto dos Santos Rodrigues

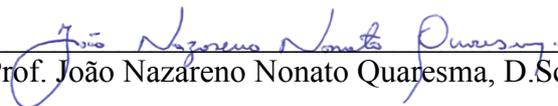
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA PROCESSOS – MESTRADO PROFISSIONAL (PPGEP/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

Examinada por:



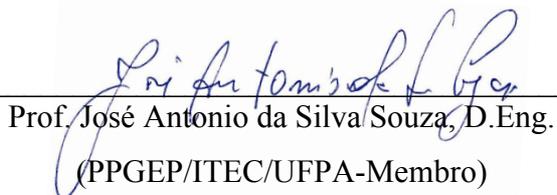
Prof. Marcos Allan Leite dos Reis, Dr.

(PPGEP/ITEC/UFPA-Orientador)



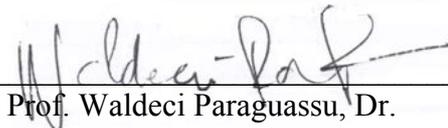
Prof. João Nazareno Nonato Quaresma, D.Sc.

(PPGEP/ITEC/UFPA-Membro)



Prof. José Antonio da Silva Souza, D.Eng.

(PPGEP/ITEC/UFPA-Membro)



Prof. Waldeci Paraguassu, Dr.

(PPGF/UFPA-Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

DEZEMBRO DE 2015

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**Sistema de Bibliotecas da UFPA**

---

Rodrigues, Fabrício Augusto dos Santos -1982.

Incorporação de nanotubos de carbono em superfície de ligas de alumínio A6101 trefilado/Fabrício Augusto dos Santos Rodrigues.- 2015.

Orientador: Marcos Allan Leite dos Reis

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, 2015.

1. Nanotubos de carbono 2. Ligas de Alumínio 3. Reforço em matriz metálica I. Título

CDD 22. ed. 650.28

---

*Dedico este trabalho à minha família,  
sobretudo aos meus pais pela paciência e  
pelo apoio de sempre.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me concedido tantas bênçãos, por me acompanhar nessa longa jornada, me protegendo e fortalecendo.

Aos meus pais, que sempre se esforçaram para me educar e me incentivaram durante todo esse tempo, e que, com certeza, hoje estão muito orgulhosos dessa conquista.

À minha filha, a sua existência me encoraja a prosseguir.

Ao meu orientador, Marcos Allan Leite dos Reis, que sempre acreditou em meu potencial, apoiou, incentivou e proporcionou grandes oportunidades.

À UFMG que cedeu os nanotubos de carbono.

Ao Prof. Dr. Rene F. B. Gonçalves responsável pelo do grupo EBMA (energia, biomassa e meio ambiente) da UFPA.

Ao Prof. Dr. Marcelo de O. e Silva, coordenador do Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Ao Prof. Dr. Eduardo de Magalhães Braga, pelo apoio no Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos (LCAM / UFPA).

Ao Prof. Dr. Waldeci Paraguassu e à técnica em Laboratório, Graziela Telles, pelo apoio no laboratório de Nanomanipulação (PPGF/UFPA).

Ao Campus de Abaetetuba/UFPA pelo apoio no laboratório de química.

Ao apoio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da UFPA.

Resumo da Dissertação apresentada ao PPGE/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos (M.Eng.)

## **INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM SUPERFÍCIE DE LIGAS DE ALUMÍNIO A6101 TREFILADO**

**Fabício Augusto dos Santos Rodrigues**

Dezembro/2015

Orientador: Marcos Allan Leite dos Reis

Área de Concentração: Engenharia de Processos

Este trabalho apresenta uma nova proposta de melhorias das propriedades mecânicas e elétricas de fios condutores da liga 6101 com a incorporação de nanotubos de carbono (NTCs), através de ataque químico em ácido e processo de tratamento térmico de solubilização seguido de têmpera e envelhecimento artificial. Os nanotubos de carbono utilizados foram caracterizados por espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (ATG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A liga metálica incorporada com (NTCs) foi caracterizada por ensaio de tração e resistividade elétrica, além de espectroscopia Raman e MEV, e obtivemos modificações significativas nas propriedades mecânicas e elétricas dos fios metálicos, apresentando resistência à tração 34% maior que nos fio que foram somente tratados termicamente (TT) e 30,80% maior em relação aos fios TT com pó de grafite. A resistividade das amostras incorporadas diminuiu cerca de 13,7 % em relação aos fios sem NTCs. Este processo produziu um fio reforçado e de baixa resistividade que poderá ser utilizado em vários setores, principalmente em redes de transmissão e distribuição elétrica.

Abstract of Dissertation presented to PPGE/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Process Engineering (M.Eng.)

**CARBON NANOTUBE MERGER IN A6101 ALUMINUM ALLOYS SURFACE  
DRAWN**

Fabício Augusto dos Santos Rodrigues

December/2015

Advisor: Marcos Allan Leite dos Reis

Research Area: Process Engineering

This work presents a new proposal for improvements in the mechanical and electrical properties of wires alloy 6101 with the incorporation of carbon nanotubes (CNTs) by chemical attack by acid and heat treatment process solubilization followed by quenching and artificial aging. The carbon nanotubes used were characterized by Raman spectroscopy, thermal gravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The alloy incorporated with (CNTs) was characterized by tension and electrical resistivity test, as well as Raman and SEM spectroscopy, and obtained significant changes in the mechanical and electrical properties of the wires, with tensile strength 34% higher than in wire that were only heat treated (TT) and 30.80% higher compared to the TT wire with graphite powder. The resistivity of the merged samples decreased by 13.7% compared to wireless CNTs. This process produced a reinforced wire and low resistivity, which can be used in various sectors, especially in networks of electric transmission and distribution.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 – MOTIVAÇÃO .....	1
1.2 – OBJETIVOS GERAIS.....	2
1.2.1– OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
1.3 – ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	2
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE</b> .....	3
2.1 – NANOTUBOS DE CARBONO.....	3
2.1.1 – Sínteses de Nanotubos de Carbono.....	5
2.1.1.1 – Descarga a Arco Elétrico.....	5
2.1.1.2 – Deposição Química de Vapor.....	6
2.1.1.3 – Descarga a Arco Voltaico Assistido em Pirólise de Propanona .....	7
2.1.2 – Propriedades e Aplicações dos Nanotubos de Carbono.....	8
2.1.3 – Nanotubos de Carbono em Matriz Metálica.....	11
2.1.4 – Nanotubos de Carbono em Matriz Metálica de Alumínio.....	11
2.1.4.1 – Propriedades Elétricas e Mecânicas de NTCs em Matriz Metálica de Al.....	12
2.1.4.1.1 – Combinação de Extrusão a Quente e Faísca Sinterização para a Produção de Nanotubos de Carbono Reforçada de Alumínio.....	12
2.1.4.1.2 – Nanocompósitos de matriz reforçados por aglomerado de nanotubos de carbono NTC/Al.....	13
2.1.4.1.3 - Fabricação de compósitos de NTC- Al e suas propriedades elétricas.	14
2.1.4.1.4 – Nanocompósito com base em NTC / alumínio e seus efeitos de reforço em matriz metálica.....	15
2.1.4.1.5 – Resistência à tração de Nanocompósitos à Base de Alumínio.....	16
2.2 – ALUMÍNIO E SUAS LIGAS.....	16
2.2.1 – Ligas da série 6XXX.....	18
2.2.1.1 – Processamento e Aplicações das Ligas da Série 6xxx .....	18
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	20
3.1 – METODOLOGIA E CARACTERIZAÇÕES.....	20
3.1.1 – TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO.....	20
3.1.1.1 – Tratamento Térmico das Amostras.....	21
3.1.2 – CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA.....	23
3.1.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	23
3.1.2.1.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura das Amostras.....	24
3.1.2.2 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	24
3.1.2.2.1 – Composição Química Via EDS.....	25
3.1.2.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	25
3.1.3 – CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA.....	26

3.1.3.1 – Análise Termogravimétrica das amostras de NTC e dos Fios Incorporados.....	27
3.1.4 – CARACTERIZAÇÃO RAMAN.....	27
3.1.4.1 – Espectroscopia Raman do NTC e do Fio Incorporado.....	29
3.1.5 – CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	30
3.1.5.1 – Ensaio de Tração.....	30
3.1.6 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	30
3.1.6.1 – Ensaio de Resistividade Elétrica.....	31
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>32</b>
4.1 – ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE ALUMÍNIO.....	32
4.2 – PERCENTUAL DE NANOTUBOS DE CARBONO INCORPORADOS.....	33
4.3 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS NTCs.....	33
4.4 – ESPECTROSCOPIAS RAMAN DAS AMOSTRAS.....	34
4.5 – CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA DOS NTCs DE CARBONO....	36
4.5.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
4.5.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	36
4.5.3 – Histograma das amostras de NTCs das Imagens TEM .....	38
4.6 – CARACTERIZAÇÃO DOS FIOS INCORPORADOS DA AMOSTRAGEM 1.....	38
4.6.1 – Microscopia dos Fios Incorporados Amostragem 1.....	38
4.6.2 – Ensaio de Tração dos Fios da Amostragem 1.....	41
4.6.3 – Ensaio de Resistividade dos Fios da Amostragem 1.....	42
4.7 – CARACTERIZAÇÃO DOS FIOS INCORPORADOS DA AMOSTRAGEM 2.....	42
4.7.1 – Microscopia dos Fios Incorporados Amostragem 2.....	42
4.7.2 – Ensaio de Tração dos Fios da Amostragem 2.....	45
4.7.3 – Ensaio de Resistividade dos Fios da Amostragem 2.....	46
4.8 – COMPARAÇÃO DE RESULTADOS AMOSTRAGEM 1 e 2.....	46
4.8.1 – Ensaio de Tração dos Fios Incorporados das Amostragens 1 e 2.....	46
4.8.2 – Ensaio de Condutividade dos Fios Incorporados das Amostragens 1 e 2.....	47
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>48</b>
5.1 – CONCLUSÕES.....	48
5.2 – SUGESTÕES.....	49
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>50</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	Representação de Nanotubos de parede simples e de paredes múltiplas. Fonte: TJONG (2009).....	3
<b>Figura 2.2</b>	NTC a) Armchair, b) Zigzag, c) quirál. Fonte: CAO (2004).....	4
<b>Figura 2.3</b>	Diagrama esquemático mostrando uma folha de grafeno e as formas com que a folha pode ser enrolada através dos diferentes pontos no retículo, resultando em NTCs com diferentes quiralidades. Fonte: GOGOTSI (2006).....	5
<b>Figura 2.4</b>	Diagrama esquemático de um sistema de descarga a arco elétrico.....	6
<b>Figura 2.5</b>	Câmara utilizada para a síntese de nanocompósitos Al / NTC. Fonte: REIS et al. (2012a).....	8
<b>Figura 2.6</b>	O sensor de papel de tinta com base em nanocompósito. Fonte: REIS et al. (2012a).....	10
<b>Figura 2.7</b>	Processo de fabricação de compósito NTC/AL. Fonte: HANSANG et al. (2008).....	12
<b>Figura 2.8</b>	Diagrama tensão deformação das amostras de alumínio. Fonte: HANSANG et al. (2008).....	13
<b>Figura 2.9</b>	Ilustração esquemática do processo de dispersão/mistura de: (1) adição de pó de Al e NTCPMs a isopropanol, (2) dispersão e mistura por ultrassom do pó de Al e do NTCPM, (3) filtração e (4) secagem da mistura. Fonte: REIS et al. (2012b).....	13
<b>Figura 2.10</b>	Dependência da resistividade elétrica em materiais compósitos de nanotubos de carbono-Al com a temperatura. Fonte: XU et al. (1998).....	14
<b>Figura 2.11</b>	Evolução da microdureza das amostras de matriz metálica e nanocompósitos. Fonte: REIS et al. (2015).....	15
<b>Figura 3.1</b>	Diagrama pseudo-binário Al-Mg <sub>2</sub> S. Fonte: OZAWA (1970).....	21
<b>Figura 3.2</b>	Fluxograma geral experimental das amostras.....	21
<b>Figura 3.3</b>	Fio solubilizado a) em NTCs b) em pó de grafite c) sem adição.....	22
<b>Figura 3.4</b>	Micrografia indica a distribuição de partículas metálicas e NTCs. Fonte: REIS et al. (2012b).....	24

<b>Figura 3.5</b>	EDS de NTCs produzidos por arco voltaico em pirólise de propanona. Fonte: REIS et al. (2012b).....	25
<b>Figura 3.6</b>	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de um NTC de parede múltipla com diâmetro de aproximadamente 65 nm. Fonte: BELIN (2005).....	26
<b>Figura 3.7</b>	Perfil do espectro Raman dos nanotubos de carbono. Fonte: ALVES et al. (2009).....	28
<b>Figura 3.8</b>	Bandas para grafite e NTCs de parede múltipla e NTCs parede simples (semicondutor e nanotubos metálicos). Fonte: FREIMAN et al. (2008).....	29
<b>Figura 4.1</b>	Espectro obtido por EDS da amostra de alumínio.....	32
<b>Figura 4.2</b>	Curvas TG e DTG das amostras de nanotubos de carbono.....	34
<b>Figura 4.3</b>	Resultados da análise Raman das amostras de NTC puro e dos fios incorporados em regiões distintas.....	35
<b>Figura 4.4</b>	Imagem MEV de feixes e aglomerados de nanotubos de paredes múltiplas. Ampliação 8.700x.....	36
<b>Figura 4.5</b>	Imagem 1 TEM dos nanotubos de carbono puros.....	37
<b>Figura 4.6</b>	Imagem 2 TEM dos nanotubos de carbono NTCs puros.....	37
<b>Figura 4.7</b>	Histograma das imagens TEM das Figuras 4.6 e 4.7.....	38
<b>Figura 4.8</b>	Imagem da amostra de alumínio incorporada com NTC (Amostragem 1). Ampliação de 15.800x.....	39
<b>Figura 4.9</b>	Imagem MEV da superfície de fio de alumínio solubilizado com adição de nanotubos de carbono amostragem 1. Ampliação 19.370x .....	39
<b>Figura 4.10</b>	Fluxograma da metodologia empregada para fabricação do agregado.....	40
<b>Figura 4.11</b>	Imagem da fratura da amostra de alumínio incorporada com NTC (Amostragem 1). Ampliação de 17.930X.....	40
<b>Figura 4.12</b>	Gráfico tensão versus deformação das amostras solubilizadas a 480 °C.....	41
<b>Figura 4.13</b>	Resistividade dos fios (Amostragem 1).....	42
<b>Figura 4.14</b>	Imagem da amostra de alumínio incorporada com NTC (amostragem 2). Ampliação 20.370X.....	43

<b>Figura 4.15</b>	Imagem MEV da superfície de fio de alumínio solubilizado com adição de NTCs (amostragem 2). Ampliação de 11.130X.....	43
<b>Figura 4.16</b>	Representa a imagem MEV da fratura do fio metálico (amostragem 2). Ampliação de 9.920X.....	44
<b>Figura 4.17</b>	Representa a imagem MEV da fratura do fio metálico (amostragem 2). Ampliação de 13.250X.....	44
<b>Figura 4.18</b>	Gráfico tensão versus deformação das amostras solubilizadas a 550 °C.....	45
<b>Figura 4.19</b>	Resistividade dos fios. (Amostragem 2).....	46
<b>Figura 4.20</b>	Gráfico tensão versus deformação dos fios incorporados com NTC.....	47
<b>Figura 4.21</b>	Ensaio de resistividade das amostragens 1 e 2.....	47

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b>	Comparação dos dados de tração teórica e experimental para AL/MWNT e Al nanocompósito. Fonte: TJONG (2009).....	16
<b>Tabela 4.1</b>	Composição química de ligas Al-Mg-Si. Fonte: ASM SPECIALITY HANDBOOK (1998).....	33
<b>Tabela 4.2</b>	Composição da amostra de alumínio.....	33
<b>Tabela 4.3</b>	Percentual de NTCs incorporado a matriz metálica.....	33
<b>Tabela 4.4</b>	Propriedades de resistência à tração e alongamento das amostras solubilizadas a 480°C.....	42
<b>Tabela 4.5</b>	Propriedades de resistência à tração e alongamento das amostras solubilizadas a 550°C.....	45

## NOMENCLATURA

ABNT	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS
ATG	ANÁLISE TÉRMICA GRAVIMÉTRICA
CVD	DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR
EDS	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA
MET	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO
MEV	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
NTCPM	NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE MÚLTIPLA
NTC	NANOTUBOS DE CARBONO
NTC-CVD	NANOTUBO PRODUZIDO POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR
RBM	RADIAL BREATHING MODE (MODO DE RESPIRAÇÃO RADIAL)
NTCPS	NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE SIMPLES
CMM	COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 – MOTIVAÇÃO

Os nanotubos de carbono (NTCs) são caracterizados por apresentarem elevada resistência e rigidez na direção axial e extraordinária flexibilidade na direção transversal. O módulo de elasticidade nos NTCs de melhor qualidade atinge valores na ordem de 1 TPa que é cerca de 5 vezes superior ao do aço (KONSTA-GDOUTOS et al., 2010). Segundo BELYTSCHKO (2002), os nanotubos de carbono de parede simples (NTCPSs) podem apresentar resistências à tração de 20 a 100 GPa, enquanto os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) cerca de 10 a 60 GPa de resistência.

Segundo DRESSELHAUS et al., (2001), um NTC metálico pode ser considerado um material altamente condutor, sua quiralidade determina a condutividade de interconexões. A condutividade elétrica de NTCM é bastante complexa quanto suas interações inter-parede não uniformemente que distribui a corrente ao longo dos tubos.

O número de estudos relacionadas com matrizes metálicas reforçadas com NTCs aumentou, em anos recentes, a partir de 40 em 2003 para 324 em 2013. Isto é principalmente devido não só ao atrativo das propriedades destes nanocompósitos, mas também para o potencial reforço fornecido pelo NTC (REIS et al., 2012a). Geralmente os nanotubos de carbono tem baixa compatibilidade com materiais metálicos. Tratamentos especiais de superfície para os nanotubos de carbono e/ou modificações de técnicas de processamento convencionais são adotadas por alguns pesquisadores para conseguir ligação interfacial mais forte entre nanotubos de carbono e metais (TJONG, 2009).

Formação de alumínio e suas ligas foram selecionadas como materiais de matriz metálica adequada, devido ao seu baixo ponto de fusão, baixa densidade, a condutividade térmica adequada, capacidade de tratamento térmico, processamento, versatilidade e baixo custo (TJONG, 2009).

## **1.2 – OBJETIVOS GERAIS**

O objetivo deste trabalho foi incorporar nanotubos de carbono na superfície da matriz metálica do fio da liga Al6101, usados em cabos de alimentação elétrica, para melhorar suas propriedades mecânicas e elétricas.

### **1.2.1 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Utilizar processo de solubilização e ataque químico para incorporar NTCs na superfície da matriz do fio de alumínio, variando parâmetros de temperatura e tempo de solubilização, e tempo de ataque químico em ácido. Observar o comportamento mecânico e elétrico do fio incorporado com NTCs.

## **1.3 – ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO**

Este trabalho foi dividido em Capítulos para melhor compreensão dos assuntos que serão abordados.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura e estado da arte acerca dos nanotubos de carbono, características, sínteses e aplicações. Alguns trabalhos na área de nanocompósitos em matriz metálica serão abordados.

O Capítulo 3 trata dos materiais e métodos experimentais utilizados para a produção de fios a partir da incorporação de nanotubos e carbono na superfície da matriz metálica de alumínio.

As análises dos resultados e suas discussões são apresentadas no Capítulo 4, onde serão analisados os pontos mais relevantes referentes ao trabalho desenvolvido.

No Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões e sugestões para a continuação em trabalhos futuros.

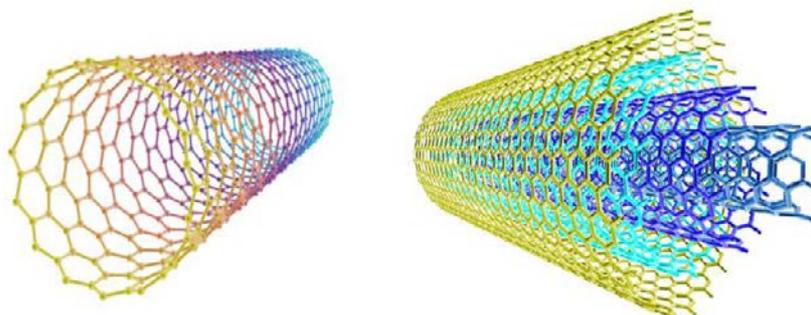
## CAPÍTULO 2

### REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE

#### 2.1 – NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono (NTCs) foram descobertos por Iijima (IJIMA, 1991) e podem ser representados como folhas de grafeno enrolado, isto é, camadas únicas de grafite. Os nanotubos de carbono, são geralmente classificados em nanotubos de carbono paredes múltiplas (NTCPM) e nanotubos de carbono de parede simples (NTCSPs), como mostrado na Figura 2.1 (GODDARIII et al., 2007).

Os nanotubos de carbono são descritos usando três morfologias: poltrona, zig zag, e quirais, como mostrado nas Figuras 2.2 e 2.3. A embalagem dos hexágonos de carbono nas folhas de grafite define um vetor quiral e seu ângulo e índices determinam a morfologia dos nanotubos. As variações na morfologia de nanotubos pode levar a alterações nas suas propriedades, por exemplo, um nanotubo poltrona apresenta característica metálica; no entanto, os nanotubos zig zag e quirais são semicondutores. O comportamento é determinado com base num modelo matemático desenvolvido usando os índices do vetor quiral (GODDARIII et al., 2007).

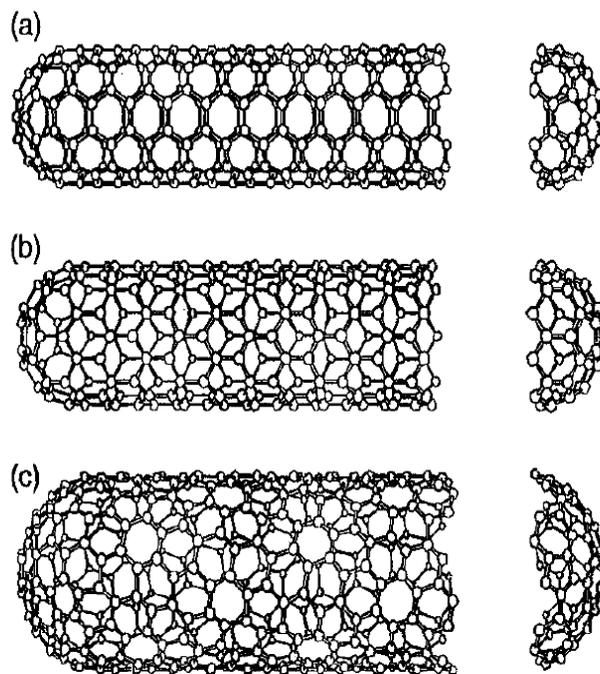


**Figura 2.1** – Representação de Nanotubos de parede simples e de paredes múltiplas.

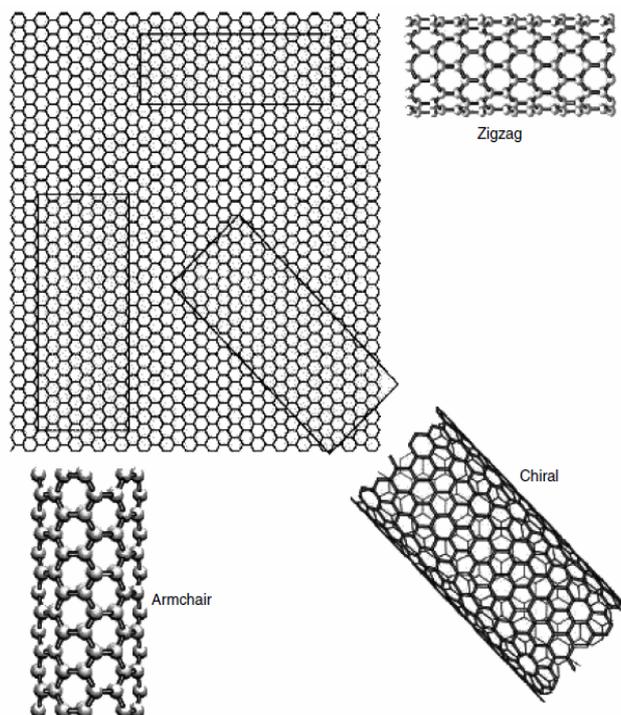
Fonte: TJONG (2009).

Algumas considerações gerais foram clarificados nos últimos 13 anos de pesquisa relacionadas com estas estruturas. NTCPMs são mais homogêneas em suas propriedades físicas como um grande número de tubos coaxiais com propriedades individuais. Isso os torna candidatos adequados para aplicações onde seu tamanho

manométrico e as propriedades podem ser exploradas. Em contraste, NTCPSs são produzidos como um conjunto de tubos que interagem fracamente com diferentes diâmetros. As propriedades físicas dos NTCs, podem mudar drasticamente, pois a estrutura eletrônica é muito sensível a direção de enrolamento, o chamado vetor quiral. Dependendo do vetor quiral, NTCPS pode ser metálico ou semicondutor. Isto proporciona uma rica gama de fenômenos físicos, porém até à data, nem o crescimento dirigido e nem a seleção controlada de NTCPSs com um vetor quiral bem definido foi realizada com sucesso. Correspondentemente, a pesquisa atual está focada na separação pós-síntese de NTCPSs com uma estreita faixa de quiralidades ou sobre os métodos de produzir informações que são específicas para NTCPSs com diferentes quiralidades (ROTKIN e SUBRAMONEY, 2005).



**Figura 2.2** – NTC a) Armchair, b) Zigzag, c) quiral. Fonte: CAO (2004).

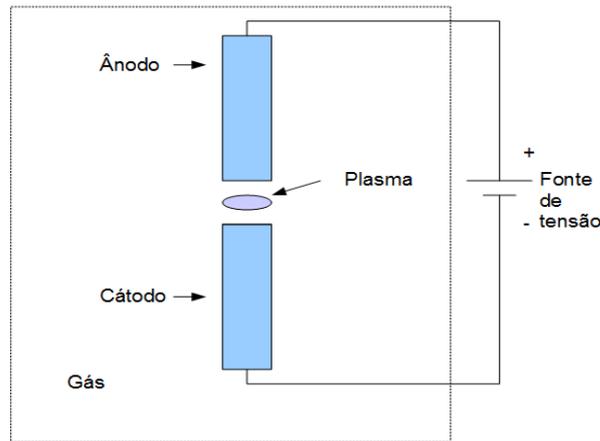


**Figura 2.3** – Diagrama esquemático mostrando uma folha de grafeno e as formas com que a folha pode ser enrolada através dos diferentes pontos no retículo, resultando em NTCs com diferentes quiralidades. Fonte: GOGOTSI (2006).

## 2.1.1 – SÍNTESES DE NANOTUBOS DE CARBONO

### 2.1.1.1 – Descarga a Arco Elétrico

O método de descarga de arco é um processo de alta temperatura que pode ser utilizado para a produção de nanotubos de carbono, bem como fulerenos. Este método é provavelmente um dos mais simples métodos para a síntese de nanotubos em grande escala. No entanto, a administração simultânea produz uma fuligem que exige vários passos de purificação. No método a arco elétrico de carbono, um arco é inflamado entre dois elétrodos de grafite em um fundo gasoso, geralmente argônio/hidrogênio conforme Figura 2.4 (BYSTRZEJEWSKI et al., 2008; HUCZKO et al., 2006; IIJIMA, 1991; SUN et al., 2007).



**Figura 2.4** - Diagrama esquemático de um sistema de descarga a arco elétrico.

O arco sublima o carbono e, entretanto, ele se resfria e condensa nas formas de produto como carbono filamentosos sobre o cátodo exposto, este produto filamentosos é formado por nanotubos de carbono multicamadas. A otimização dos metais a serem incluídos no ânodo leva ao crescimento de NTCPSs. Este, por sua vez, pode ser estimulado, através de catalisadores, para produção de NTC de parede única e de parede múltipla (JOURNET et al., 1977).

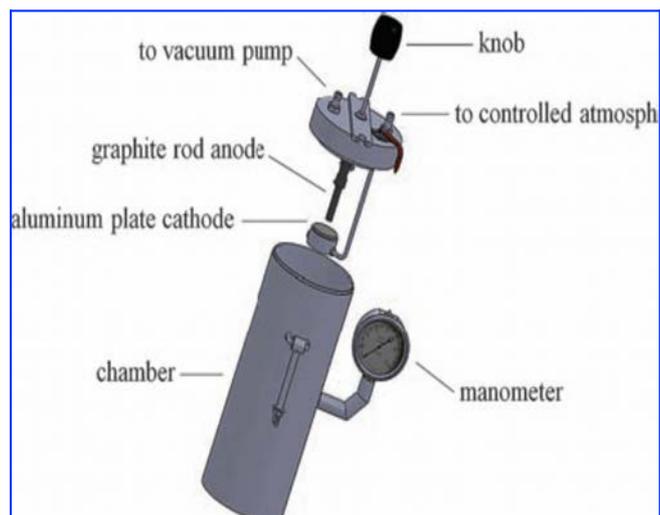
### 2.1.1.2 – Deposição Química de Vapor

A síntese dos NTCs via CVD inicia a partir da decomposição térmica dos gases de hidrocarbonetos (metano, acetileno, etc.) a altas temperaturas. Nessa etapa, um catalisador metálico (ferro, níquel, e outros metais) é depositado sobre uma lâmina que forma um filme fino. Durante o processo, devido a temperaturas que chegam a 1200 °C, o metal do catalisador forma nanopartículas que acabam aderindo no topo ou na base dos NTCs, que também pode aderir átomos de carbono. O diâmetro da partícula aderida define o tamanho do tubo formado. Em comparação com o método de arco de descarga, CVD é uma técnica simples e econômica para a síntese de nanotubos de carbono a baixa temperatura (600-1200 °C) e à pressão ambiente. É versátil e pode utilizar uma variedade de fontes de carbono em qualquer estado (sólido, líquido ou gás), permite o uso de vários substratos, e permite o crescimento do NTC em uma variedade de formas, tais como pó e filmes (DRESSELHAUS et al., 2001).

Os primeiros nanotubos de carbono produzidos pelo método de CVD foram os de paredes múltiplas em pirólise de benzeno a 1100 °C. NTCPSs foram produzidos a partir de CO a 1200 °C, catalisada por partículas do catalisador Mo. Mais tarde NTCPSs também foram cultivadas a partir de diferentes fontes de carbono, tais como o acetileno, metano, etc, usando vários catalisadores. Observação geral é que baixa temperatura (600-900 °C) produz NTCPMs, enquanto que uma temperatura mais elevada (900 a 1200 °C) é necessária para o crescimento NTCPSs. Portanto, NTCPMs são, em geral, também mais fáceis de crescer a partir da maioria dos hidrocarbonetos em comparação com NTCPSs, que só pode ser produzido a partir de hidrocarbonetos selecionados estável a uma gama de temperatura elevada (por exemplo, CO, CH<sub>4</sub>) (SAIO e ZETTL, 2008).

### **2.1.1.3 – Descarga a Arco Voltaico Assistido em Pirólise de Propanona**

Aglomerados de nanotubos de carbono-alumínio (NTC-Al) sintetizados pelo método de descarga a arco voltaico DC sob atmosfera mista de argônio / propanoma. A síntese é realizada por arco plasma em alta corrente entre um bastão de grafite puro, preenchido por pó de alumínio como ânodo e como cátodo uma placa de alumínio dentro de câmara (Figura 2.5). Sob condições de descarga de 85 A e 20 V em uma gama de pressão de 0,5 a 1 MPa. Este novo método permite a obtenção de NTCs aglomerados com alumínio. Compósitos com matriz metálica foram produzidos com estes aglomerados dispersos numa matriz de alumínio. O ânodo é perfurado em Ø2.0 mm e preenchido com pó de Al-Si (99,94% em peso de alumínio puro) para aumentar a reação do plasma entre as partículas de carbono e de metais. Depois disso, o ânodo é deslocado para o cátodo, onde é mantido constante o plasma para sintetizar NTC diretamente a partir da matriz de metal (REIS et al., 2012a).



**Figura 2.5** - Câmara utilizada para a síntese de Nanocompósitos Al/NTC. Fonte: REIS et al. (2012a).

### 2.1.2 – Propriedades e Aplicações dos Nanotubos de Carbono

Dependendo de suas propriedades estruturais, eletrônicas, físicas e químicas, os NTCs podem ser sensíveis ao ambiente em que eles se encontram, havendo um grande interesse na sua funcionalização (inserção de radicais na estrutura dos nanotubos por ligações covalentes ou não covalentes, ou ainda interações tipo Van der Waals), aumentando as características de solubilidade. Os nanotubos são fortes, resistentes a uma temperatura relativamente elevada, são estáveis termicamente, e apresentam cerca de 1 nm de largura. Estas são todas as características positivas para aplicações eletrônicas em escala molecular (SAIO e ZETTL, 2008). As propriedades eletrônicas e térmicas exclusivas de nanotubos sugerem muitas aplicações e tecnologias, que vão desde elevadores espaciais até filtros de água e circuitos eletrônicos de alta densidade. Alguns dispositivos baseado nos nanotubos já entraram no mercado (SAIO e ZETTL, 2008). As características marcantes do NTC não se limitam as propriedades elétricas, mas estender-se às propriedades mecânicas. Tem sido relatado que o módulo de Young de um NTC é extremamente alto e é da ordem de 1 TPa. Além disso, os nanotubos de carbono não são frágeis e podem ser dobrados plasticamente (MAI, 2006).

As propriedades de adsorção dos nanotubos de carbono são também de grande interesse devido à influência que gases adsorvidos causam sobre as outras propriedades

dos nanotubos, além da possibilidade de usá-los para o armazenamento de gás. Alguns estudos de adsorção de nitrogênio em NTC de parede única e múltipla demonstraram que os NTCPS possuem uma natureza microporosa, enquanto que os NTCMPs possuem uma natureza mesoporosa. Valores experimentos mostram também que a área específica dos NTCPSs é geralmente maior que a dos NTCMPs (ESWARAMOORTHY et al., 1999; YANG et al., 2001).

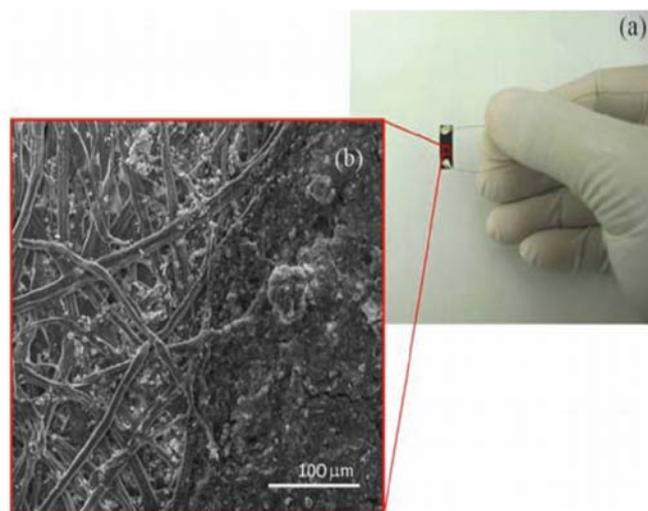
O diagnóstico precoce do câncer é vital para aumentar as chances de sucesso do tratamento da doença. Isto requer métodos extremamente sensíveis para detectar os biomarcadores de cancro, tais como sequências genômicas mutantes, presente em níveis ultra-baixos durante estágios iniciais da doença. Em particular a medição clínica de biomarcadores de câncer mostra uma grande promessa para as previsões altamente confiáveis para a detecção precoce do câncer. A triagem de DNA para detecção precoce do câncer exigirá metodologia de baixo custo para a detecção rápida de sequências genômica mutada com alta seletividade e sensibilidade, mantendo quantidade mínima da amostra e simplicidade operacional. Com base em processos de reconhecimento de ácido nucléico, atualmente são desenvolvidos com o objetivo de teste rápido, simples e barato de genética e doenças infecciosas (ARBEN, 2006).

As questões ambientais são importantes e pesar de pressões comerciais impulsionarem o desenvolvimento de biossensores na medicina e setores farmacêuticos, a preocupação pública com o meio ambiente também tem estimulada aplicação de biossensores para medir os poluentes e outros perigos ambientais. Nanotubos de carbono são usados para melhorar a característica operacional dos biossensores, por eles proporcionarem uma área de superfície maior e oferecem uma boa atividade catalítica. Inseticidas organofosforados constituem uma classe muito grande de pesticidas químicos, e toxicidade, está principalmente associada com a capacidade do produto químico para inibir a atividade da enzima acetilcolinesterase no interior do tecido do nervo. Recentemente, uma base de enzima-biossensor usando nanotubos de carbono, que é sensível a vários pesticidas organofosforados foi desenvolvido. Este biossensor com base em enzima mede o peróxido de hidrogênio produzido durante a catálise da acetilcolina por acetylcholinesterase-colina oxidase enzimas para detectar compostos organofosforados e com alta sensibilidade. Essas características são atribuídas ao comportamento catalítico de nanotubos de carbono para promover a reação redox (MAI, 2006).

Os nanotubos têm propriedades mecânicas e eletrônicas que os tornam candidatos desejáveis para uma série de aplicações. A mais simples delas se basear no uso do nanotubo como um interruptor eletromecânico. Por exemplo, dois nanotubos

tocando um ao outro pode servir para fechar um circuito elétrico. O contato mecânico pode ser facilitado pela aplicação de força 'interna' ou 'externa'. O processo de comutação tem sido demonstrada no laboratório e as tentativas para comercializar estão em curso (SAIO e ZETTL, 2008).

Um sensor feito de película de nanocompósito com 50 mm<sup>2</sup> de área de superfície é ligada a um fio de cobre usando tinta prata (Figura 2.6). Este dispositivo de papel e tinta, não precisa de um circuito amplificador de outro circuito eletrônico auxiliar porque sua área ativa é grande. isto é, um papel comercial foi usado como substrato, porque as suas estruturas porosas de fibras adsorve fortemente as moléculas. O produto final da técnica de descarga de arco plasma sob uma atmosfera de argônio/acetona é dispersa em ultra-sons com água destilada para formar uma tinta que será espalhada no papel comercial para produzir uma película condutora. O comportamento elétrico do sensor é mudado quando o nanocompósito é sujeito a variações de tensões ou temperatura, isto é, a resistência elétrica muda em torno da temperatura ambiente ou a pressão da superfície. Além disso, uma etapa de síntese de nanocompósito e sua fabricação simplificada apresenta grande vantagem quando comparado com os outros sensores à base de carbono (REIS et al., 2012a).



**Figura 2.6** - O sensor de papel de tinta com base em nanocompósito. Fonte: REIS et al. (2012a).

### **2.1.3 – Nanotubos de Carbono em Matriz Metálica**

Recentemente, compósitos de matriz metálica (CMMs) tornaram-se cada vez mais utilizados para aplicações nas indústrias automotiva e aeroespacial, devido ao seu elevado módulo específico, força e estabilidade térmica. A adição de nanotubos de carbono para metais aumenta a resistência e rigidez de nanocompósitos. Incorporação de NTC não parece prejudicar a tenacidade à fratura de metais. Em certos casos, uma melhoria na ductilidade à tração em nanocompósitos reforçados com NTC tem sido relatada. Recentemente, a escalada dos preços dos combustíveis fósseis e a necessidade de minimizar emissão dióxido de carbono têm impulsionado a procura de materiais estruturais leves em indústrias aeroespacial e automotiva para a redução do consumo de combustível (TJONG, 2009).

Pesquisas foram realizadas na preparação estrutural, física e nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de NTC-metal. A falta de técnicas adequadas de processamento e a dificuldade de compreensão da questão interfacial entre os nanotubos de carbono e metais, dificulta a dispersar os nanotubos de carbono em matrizes metálica. Atualmente, nanocompósitos NTC-metal podem ser processados por meio de energia térmica pulverizar, processamento de metal líquido, metalurgia do pó, deformação plástica severa, processamento por fricção, deposição eletroquímica e mistura técnicas de nível molecular. Os efeitos benéficos e inconvenientes dessas técnicas na formação CMMs (TJONG, 2009).

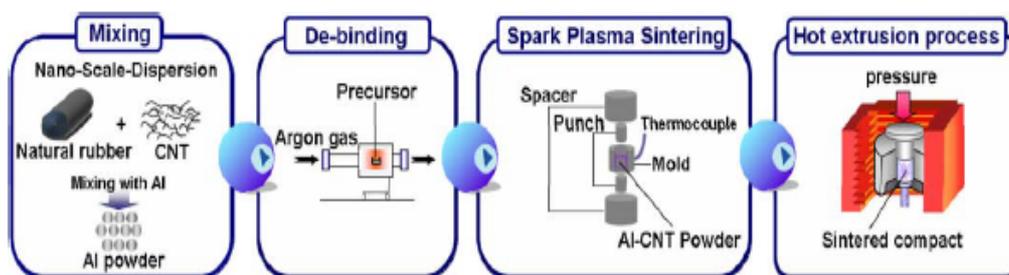
### **2.1.4 – Nanotubos de Carbono em Matriz Metálica de Alumínio**

Uma interface controlada com fortes interações NTC-matriz geralmente promove efeito eficaz de transferência de carga. Tratamentos especiais de superfície para os nanotubos de carbono e/ou modificação de técnicas de processamento convencionais são adotadas por alguns pesquisadores para conseguir forte ligação interfacial entre Nanotubos de carbono e metais. Outro fator importante a ser considerado no fabrico de nanocompósitos NTC-metálicos é a seleção correta do tipo de NTC. Em geral, a utilização de nanotubos de carbono como reforços é preferido e benéfico para as propriedades mecânicas devido a maior resistência mecânica das ligações  $sp^2$  carbono-carbono. A utilização de reforços como NTCPM intrínsecas para materiais compósitos podem não permitir que a força máxima a ser alcançado devido à não uniforme deformação axial no interior dos tubos (TJONG, 2009).

## 2.1.4.1 – Propriedades Elétricas e Mecânicas de NTCs em Matriz Metálica de Al

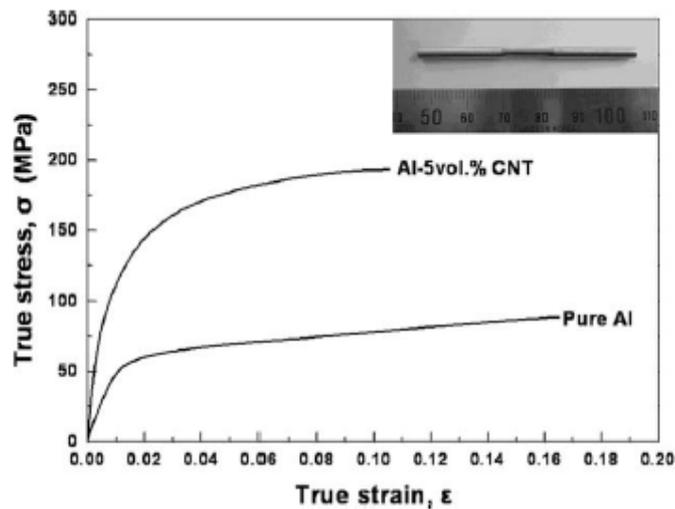
### 2.1.4.1.1 – Combinação de Extrusão a Quente e Faísca Sinterização para a Produção de Nanotubos de Carbono Reforçada de Alumínio

Segundo HANSANG et al. (2008), foi utilizado o método de dispersão nanoescalar (NSD) para fabricar compósitos Al-NTC como mostrado na Figura 2.7. O método NSD tem o objetivo de dispersar o nanotubos de carbono no pó de alumínio por meio de borracha natural. O precursor consistiu de gás comercial, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) com pureza 99,5%, e borracha natural (NR). O precursor foi tratado termicamente a 500 °C durante 2 h em atmosfera de argônio para evaporar o NR. A mistura de pó de Al-NTC obtido foi sinterizado num molde de carbono a 600 °C, com patamar de 20 min, velocidade de aquecimento de 40 °C / min, e pressão de 50 MPa, usando um dispositivo de sinterização plasma faísca. O compacto foi sinterizado e passou por extrusão com uma pressão de 500 kN.



**Figura 2.7** - Processo de fabricação de compósito NTC/AL. Fonte: HANSANG et al. (2008).

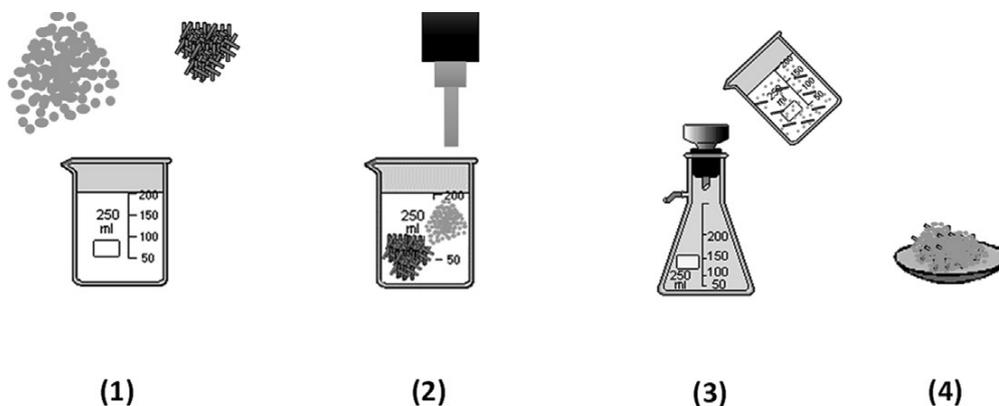
Após ensaio de tração da amostra foi observado que a adição de nanotubos de carbono promoveu um aumento significativo em relação a amostra pura de Al, em cerca de três vezes (Figura 2.8). O aumento nas propriedades mecânicas foi atribuído a determinados fortalecimento do NTC, que foi fortemente ligado com a matriz através das fases de carboneto de alumínio gerado (HANSANG et al., 2008).



**Figura 2.8** - Diagrama tensão deformação das amostras de alumínio. Fonte: HANSANG et al. (2008).

#### 2.1.4.1.2 – Nanocompósitos de Matriz Reforçados por Aglomerado de Nanotubos de Carbono NTC /Al.

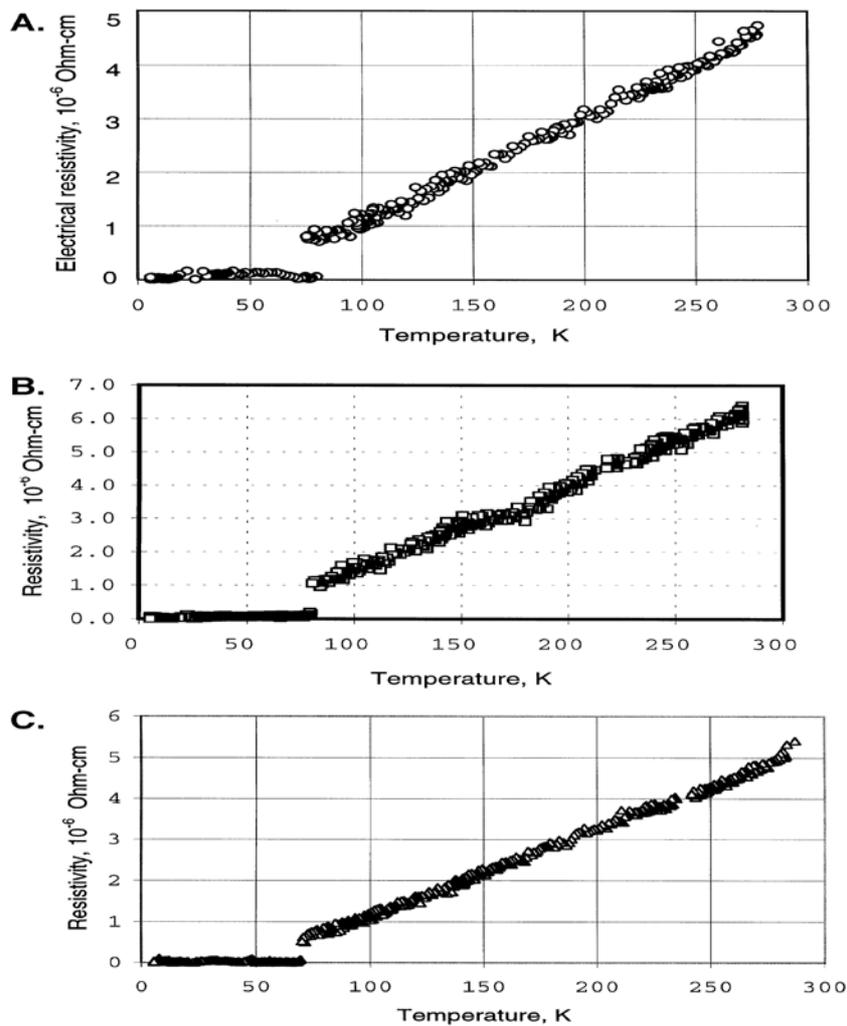
REIS et al. (2012), nanocompositos produzidos por NTCPMs disperso e misturados em pó de Al por ultra som conforme Figura 2.9. Foram prensados uniaxialmente com 300 MPa e sinterizados a 640 °C durante 90 minutos, apresentando um aumento de 50% na dureza e 200% na força de tração quando comparado com o alumínio puro produzido sob as mesmas condições de processamento.



**Figura 2.9** - Ilustração esquemática do processo de dispersão / mistura de: (1) adição de pó de Al e NTCPMs a isopropanol, (2) dispersão e mistura por ultrassom do pó de Al e do NTCPM, (3) filtração, (4) secagem da mistura. Fonte: REIS et al. (2012b).

### 2.1.4.1.3 –Fabricação de compósitos de NTC- Al e suas propriedades elétricas

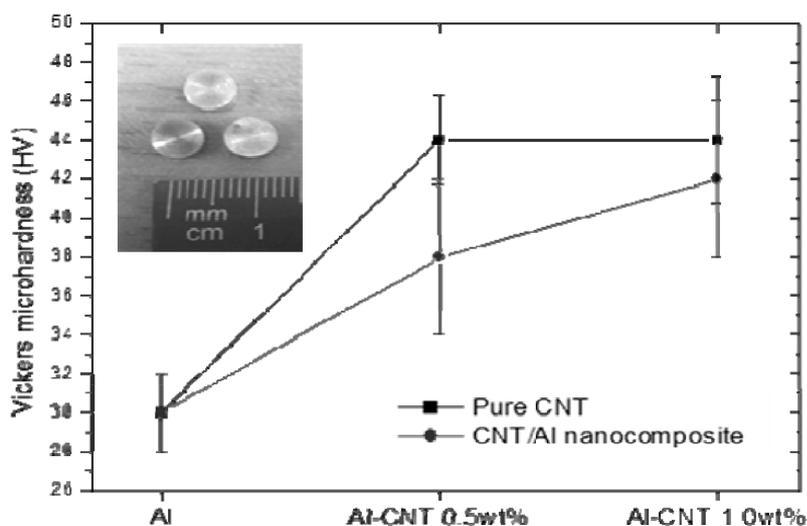
Compósitos de nanotubos de carbono-alumínio foram fabricados por prensagem a quente. Foram investigadas as características e a distribuição de nanotubos de carbono na matriz de alumínio. A resistividade elétrica dos compósitos foi medida desde a temperatura ambiente até 300 K. A Figura 2.10, mostra que a resistividade elétrica aumenta ligeiramente com o aumento da fração em volume dos nanotubos de carbono no alumínio a temperatura alta. Por volta da temperatura de 80 K todos os compósitos apresentam a diminuição metálica típico da resistividade elétrica sobre a redução temperatura. A cerca de 80 K suas resistividades cair abruptamente por mais do que 90%; a temperaturas mais baixas, a resistividade não mostrar qualquer flutuação (XU et al., 1998).



**Figura 2.10** - Dependência da resistividade elétrica em materiais compósitos de nanotubos de carbono-Al com a temperatura. Fonte: XU et al. (1998).

#### 2.1.4.1.4 – Nanocompósito com base em NTC/alumínio e seus efeitos de reforço em matriz metálica.

REIS et al. (2015), O nanocompósito com base em carbono nanotubos de carbono/alumínio (NTC/Al) foram produzidos pelo método de descarga a Arco Voltaico Assistido em Pirólise de Propanona. O produto final desta síntese foi um aglomerado de NTC/Al que foi misturado em uma Túbula durante 1h e em seguida, pressionado uniaxial com 100 MPa. Os compactos foram produzidos a 0,5 e 1 wt.%, e sinterizadas a 625 °C durante 1 h sob vácuo. As amostras de nanocompósito foram avaliadas por meio de testes de microdureza e de tração. A dureza foi avaliada por microdureza Vickers usando uma carga de 98 mN e os ensaios de tração foram realizados a uma velocidade de 0,2 mm/s. O efeito de reforço do nanocompósito foi avaliada por microdureza Vickers; Assim, o NTC / Al com 1wt%, mostrou um aumento de 40% na dureza, sem uma tendência de saturação e de 33% em resistência à tração ( Figura 2.11).



**Figura 2.11** - Evolução da microdureza das amostras de matriz metálica e nanocompósitos. Fonte: REIS et al. (2015).

#### 2.1.4.1.5 – Resistência à tração de Nanocompósitos à Base de Alumínio

Nanocompósitos preparado com Al / NTCPM e Al / NTCPS por mistura em moagem, seguido por sinterização a 580 °C e a extrusão a quente 560 °C. O alumínio puro também foi fabricado sob as mesmas condições de processamento. Todas estas amostras foram então sujeitas a testes de tração. A amostra de Al puros exibe força de rendimento de 80 MPa e módulo de 70 GPa. Aparentemente, o módulo de elasticidade

de Al aumenta 12 e 23% por adição de 0,5 e 2% em volume NTCPM, respectivamente, conforme Tabela 2.1. Do mesmo modo, as adições NTCPS também aumentaram a rigidez e resistência do alumínio como esperado (TJONG, 2009).

**Tabela 2.1** - Comparação dos dados de tração teórica e experimental para Al / NTCPM e Al NTCPS. Fonte: TJONG (2009).

<b>Material</b>	<b>Módulo de Young (GPa)</b>	<b>Módulo de Young Experimental (GPa)</b>	<b>Resistência à Tração (MPa)</b>	<b>Resistência à Tração Experimental (MPa)</b>
Al/0.5vol% NTCPM	74.31	78.1	86	134
Al/2vol% NTCPM	87.38	85.85	99	138
Al/1vol% NTCPS	79.17	70	79.8	141
Al/2vol% NTCPS	88.36	79.3	90.8	134

## 2.2 – ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

O alumínio e suas ligas são caracterizados por uma densidade relativamente baixa ( $2,7 \text{ g/cm}^3$ , em comparação com uma densidade de  $7,9 \text{ g/cm}^3$  para o aço), condutividades elétricas e térmicas elevadas, e uma resistência à corrosão em alguns ambientes comuns, incluindo a atmosfera ambiente (CALLISTER, 2002).

As ligas de alumínio são conformadas com facilidade em virtude das suas elevadas ductilidades; isso fica evidente através das finas folhas de papel-alumínio nas quais o material relativamente puro pode ser laminado. Uma vez que o alumínio possui uma estrutura cristalina CFC, a sua ductilidade é mantida até mesmo em temperaturas reduzidas. A principal limitação do alumínio está na sua baixa temperatura de fusão [ $660 \text{ °C}$  ( $1220 \text{ °F}$ )], o que restringe a temperatura máxima em que o alumínio pode ser utilizado. A resistência mecânica do alumínio pode ser aumentada através de deformação plástica a frio e mediante a formação de ligas; entretanto, ambos os processos tendem a diminuir a resistência à corrosão (CALLISTER, 2002).

Os principais elementos de liga incluem o cobre, o magnésio, o silício, o manganês e o zinco. As ligas que não são tratáveis termicamente consistem em uma única fase, para as quais um aumento na resistência é obtido através do endurecimento por solução sólida. Outras ligas são tornadas termicamente tratáveis (capazes de serem submetidas a tratamento de endurecimento por precipitação) como resultado do processo de formação da liga. Em várias dessas ligas, o endurecimento por precipitação

é devido à precipitação de dois elementos que não o alumínio para formar um composto intermetálico, tal como o  $MgZn_2$  (CALLISTER, 2002).

Em geral, as ligas de alumínio são classificadas ou como fundidas ou como forjadas. As composições para ambos os tipos são designadas por um número com quatro dígitos, o qual indica quais as principais impurezas presentes e, em alguns casos, o nível de pureza. Para as ligas forjadas, existe uma vírgula, decimal localizada entre os dois últimos dígitos. Após esses dígitos, existe um hífen e a designação de revenimento básico - uma letra e, possivelmente, um número de um a três dígitos, que indica o tratamento mecânico e/ou térmico ao qual a liga foi submetida. Por exemplo, F, H e O representam, respectivamente, os estados “como fabricado”, “encruado” e “recozido”; T3 significa que a liga foi tratada termicamente por solubilização, submetida a deformação plástica a frio, e então envelhecida naturalmente (endurecida por envelhecimento). Um tratamento térmico por solubilização seguido por um envelhecimento artificial é indicado por T6 (CALLISTER, 2002).

Algumas das aplicações mais comuns das ligas de alumínio incluem as peças estruturais de aeronaves, latas de bebidas, carcaças de ônibus e peças automotivas (blocos do motor, pistões e tubos de distribuição). Recentemente, têm sido dadas atenções às ligas de alumínio e outros metais de baixa densidade (por exemplo, Mg e Ti) como materiais de aplicação em engenharia na área de transporte, com o objetivo de efetuar reduções no consumo de combustíveis. Uma característica importante desses materiais é a resistência específica, que é quantificada através da razão entre o limite de resistência à tração e a gravidade específica. Embora uma liga de um desses materiais possa ter um limite de resistência à tração inferior ao de um material mais denso (como o aço), com base no peso ele será capaz de suportar uma carga maior. Uma geração de novas ligas alumínio-lítio foi recentemente desenvolvida para uso pelas indústrias aeronáutica e aeroespacial. Esses materiais possuem densidades relativamente pequenas (entre aproximadamente 2,5 e 2,6  $g/cm^3$ ), módulos específicos elevados (razões módulo de elasticidade-gravidade específica), e excelentes propriedades de fadiga e tenacidade a baixas temperaturas. Além disso, alguns deles podem ser endurecidos por precipitação. Entretanto, esses materiais são de fabricação mais cara do que as ligas de alumínio convencionais, pois são exigidas técnicas de processamento especiais como resultado da reatividade química do lítio (CALLISTER, 2002).

### **2.2.1 – Ligas da série 6XXX**

Nas ligas da série 6XXX o magnésio e o silício combinam-se para formar o composto intermetálico  $Mg_2Si$ , que antes de atingir o equilíbrio no superenvelhecimento, é o responsável pelo endurecimento dessas ligas. A solubilidade da fase  $Mg_2Si$  (beta) na matriz rica em alumínio (alfa) aumenta com a elevação da temperatura. O tratamento de solubilização e envelhecimento artificial controlado permite a precipitação da segunda fase (beta) a partir de uma solução sólida supersaturada. Isso favorece a formação de precipitados finos e uniformemente distribuídos, que acarretam um substancial aumento na dureza do material (HATCH, 1990).

Os aumentos da dureza com o tempo e a temperatura de envelhecimento estão relacionados com o crescimento das partículas de segunda fase, desde dimensões características de zonas de Guinier-Preston até partículas com menor grau de coerência. A queda de dureza, que ocorre para tratamentos térmicos em altas temperaturas e/ou longos tempos de envelhecimento, está relacionada com o crescimento excessivo dos precipitados, favorecendo o movimento das discordâncias quando de uma sollicitação mecânica, o que possibilita o amolecimento da liga, e que caracteriza o superenvelhecimento (CORDIER, 1965).

Em temperaturas de envelhecimento da ordem de 200 °C, a precipitação nestas ligas tem uma cinética relativamente rápida. O processo inicia-se através da formação de aglomerados (clusters) de átomos de silício, uma vez que a solubilidade do silício no alumínio é menor do que a do magnésio. Esses aglomerados estão distribuídos homogeneamente através da matriz. As lacunas retidas com o resfriamento rápido favorecem o aumento da difusividade dos átomos de silício, acelerando o processo (OZAWA, 1970).

#### **2.2.1.1 – Processamento e Aplicações das Ligas da Série 6xxx**

As ligas da série 6xxx apresentam duas características que justificam o seu uso mais freqüente quando comparadas às demais ligas de alumínio: a capacidade de endurecimento por precipitação (são termicamente tratáveis) aliada à facilidade de serem extrudadas. Estas ligas apresentam elevada ductilidade, que permite o seu uso em operações que acarretam elevados graus de deformação, como a extrusão. Por esse

motivo, as ligas Al-Mg-Si representam a maior parte do volume de ligas de alumínio extrudadas. Além da maior facilidade de serem trabalhadas, quando comparadas com as demais ligas termicamente tratáveis (Al-Zn-Mg e Al-Cu), as ligas Al-Mg-Si apresentam maior soldabilidade e maior resistência à corrosão do que as demais ligas termicamente tratáveis (Al-Zn-Mg e Al-Cu). Assim, as ligas da série 6xxx são as mais utilizadas comercialmente (RACK, 1977).

As ligas de alumínio da série 6xxx são utilizadas em uma ampla variedade de aplicações, desde o uso em perfis de arquitetura, como é o caso das ligas mais diluídas e conseqüentemente de menor resistência mecânica, como a 6063 e a 6060, até as chamadas ligas de aplicação estrutural com maiores teores de elementos de liga e maior dureza, como a 6061 e a 6351, com grande potencial de aplicação na indústria automobilística. Para aplicações na indústria aeronáutica normalmente utilizam-se as ligas das séries 2xxx e 7xxx. As novas ligas Al-Mg-Si-Cu podem não só substituir as tradicionais ligas Al-Mg-Si de aplicação estrutural (como a 6061) como também podem ser usadas em várias aplicações na indústria aeronáutica (RACK, 1977).

A Liga 6101 é a mais adequada para aplicações envolvendo moderada resistência e máxima condutividade elétrica. A Liga 6101 é similar a liga 6063, mas com pequenas alterações na composição química, que aumentam a condutividade elétrica. Embora ligeiramente menos condutora que a liga 1350, a liga 6101 oferece maior resistência. A Liga 6101 pode ser produzida em vergalhões, barras, perfis estruturais, tubos estruturais e tubos sem costuras. Embora essa liga seja primariamente usada como barra condutora elétrica, ela também é uma excelente escolha para outros projetos elétricos. Essa liga está disponível em várias condições de têmperas, e os clientes não precisam se preocupar com tratamentos térmicos adicionais. A Liga 6101 é facilmente extrudada e possui melhor usinabilidade que as ligas da série 1XXX. A liga 6101 oferece boa soldabilidade, resistência à corrosão, flexibilidade e conformabilidade quando requisitada (LIGAS, 2015).

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

Os materiais utilizados para a elaboração deste trabalho foram alguns fios de alumínio da classe 6000(Al/Mg/Si) comercializados para utilização em redes de energia elétrica e nanotubos de carbono produzidos por deposição química de vapor (CVD), do tipo NTCPM cedido pela UFMG e caracterizados na UFPA pelo Grupo de pesquisa em "materiais nano e microestruturados". O pó de grafite utilizado foi fornecido pela empresa Nacional do Grafite, com partículas de dimensões menores do que 150  $\mu\text{m}$ .

#### **3.1 – METODOLOGIA E CARACTERIZAÇÕES**

##### **3.1.1 – TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO**

A solubilização consiste em aquecer o material a uma temperatura bem elevada, em geral relativamente próxima do ponto de fusão, de tal modo que nesta temperatura, com os coeficientes de difusão dos elementos de liga no alumínio já suficientemente aumentados, seja possível a migração desses átomos, proporcionando a dissolução, completa depois de certo tempo de permanência nesta temperatura, das fases secundárias inicialmente presentes na liga. Na Figura 3.1, vemos o diagrama de equilíbrio pseudo-binário das ligas Al-Mg-Si que mostra o campo monofásico alfa, evidenciando que acima da linha solvus, determinada por uma combinação de temperatura e de teor de  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , o magnésio e o silício encontram-se dissolvidos na matriz de alumínio (OZAWA, 1970). A temperatura de solubilização da liga Al-Mg-Si pode ser realizada a partir de 500 °C a 585 °C (SHIVKUMAR et al., 1990).

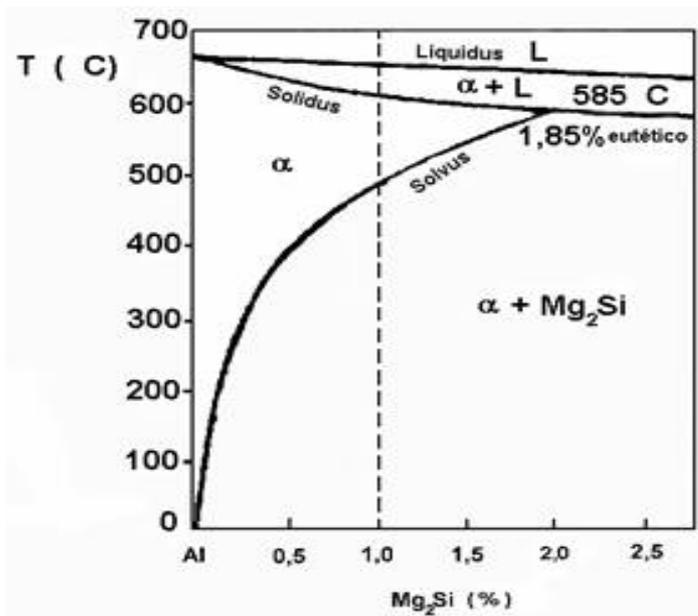


Figura 3.1 - Diagrama pseudo-binário Al-Mg<sub>2</sub>Si. Fonte: OZAWA (1970).

### 3.1.1.1 – Tratamento Térmico das Amostras

As 30 amostras obtidas de fios de alumínio com diâmetro de 3,45 mm e comprimento de 300 mm foram pesadas e divididas em duas amostragens de 15 fios. A primeira amostragem foi mergulhada em reagente keller por 60 s. A segunda amostragem foi solubilizada a 580 °C por duas horas antes do ataque em reagente keller por 120 s (Figura 3.2).

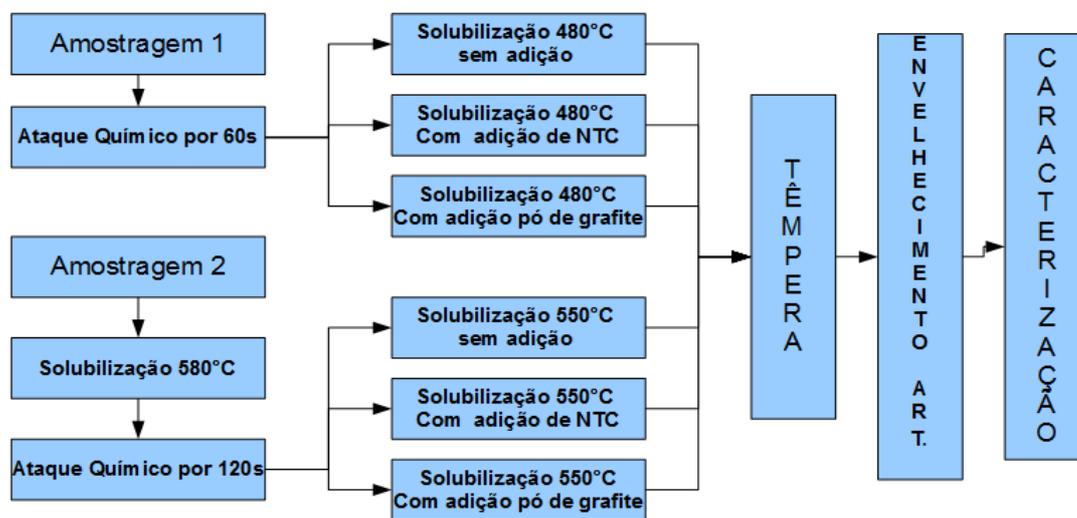
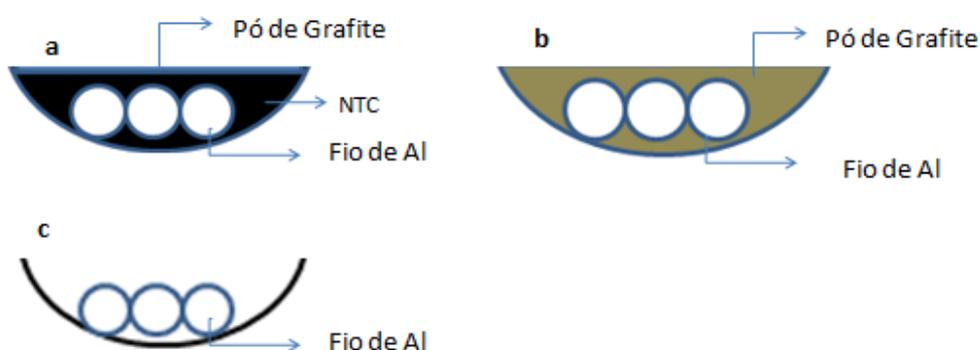


Figura 3.2 - Fluxograma geral experimental das amostras.

Os fios foram divididos em 6 barcas de aço. A amostragem 1 foi dividida nas barcas 1, 3 e 6. A amostragem 2 foi dividida nas barcas 2, 4 e 6. As barcas 1 e 2 foram preenchidas com pó de grafite (Figura 3.3b). As barcas 2 e 3, foram preparadas com nanotubos de carbono (NTC) e uma camada de pó de grafite na superfície, mantendo as amostras em contato com os NTCs (Figura 3.3a). Na quinta e sexta barca não houve adição de NTC ou pó de grafite, apenas amostras de alumínio (Figura 3.3c). As 6 barcas foram levadas ao forno para serem submetidas ao tratamento térmico T6 (solubilização, têmpera e envelhecimento artificial) num forno elétrico do tipo MUFLA MICROPROCESSADO, localizado no Laboratório de Química (UFPA / Campus – Abaetetuba).



**Figura 3.3** - Fio solubilizado a) em NTCs b) em pó de grafite c) sem adição.

O tratamento térmico (TT) de solubilização da amostragem 1 foi realizado a 480 °C durante 120 minutos para todas as amostras, seguida de têmpera a 23 °C e envelhecimento a 170 °C por 120 min.

Após a análise termogravimétrica foi determinada a temperatura de oxidação máxima do NTC a 580 °C, possibilitando o uso de uma temperatura maior de solubilização das amostras. Os fios da amostragem 2 foram solubilizados a 550 °C, durante 180 minutos para todas as amostras, seguida de têmpera a 23 °C e envelhecimento a 180 °C por 180 min. As amostras incorporadas com NTCs das duas amostragens foram pesadas antes e depois do tratamento térmico T6 através da balança analítica com precisão de 0,0001 g.

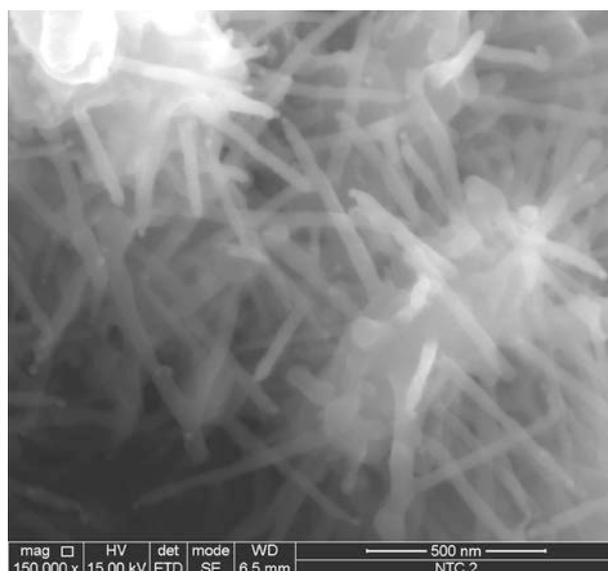
### **3.1.2 – CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA**

#### **3.1.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (NAGATANI et al., 1987).

Os elétrons secundários no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia (<50 eV), e formarão imagens com alta resolução (3-5 nm). Na configuração física dos MEV comerciais, somente os elétrons secundários produzidos próximos à superfície podem ser detectados. O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV. Os elétrons secundários, elétrons de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo estes, são muito vulneráveis à absorção pela topografia da superfície (DEDAVID et al., 2007).

Os elétrons retroespalhados, por definição, possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico, e são estes que formam a maior parte do sinal (DEDAVID et al., 2007). A Figura 3.4, é um exemplo de uma imagem de NTCs produzidos por descarga a arco voltaico assistido em pirólise de propanona.



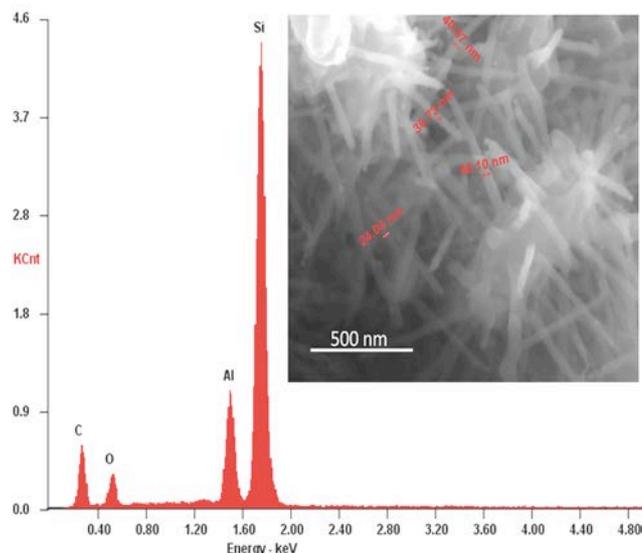
**Figura 3.4** - Micrografia indica a distribuição de partículas metálicas e NTCs. FONTE: REIS et al. (2012b).

#### **3.1.2.1.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura das Amostras**

Os nanotubos de carbono (NTCs) na forma de pó e a liga incorporada com NTC foram depositados sobre fita adesiva de carbono de dupla face afixada nos “stubs” e levados ao porta-amostra do equipamento. As análises foram realizadas através do equipamento de microscopia eletrônica de varredura da TESCAN modelo VEGA SB, com tensão máxima de operação de 30 kV em alto vácuo. As imagens foram adquiridas utilizando o detector elétrons secundários com ampliações que variaram de 500x a 20.000x. Este equipamento encontra-se disponível no Laboratório de Nanomanipulação (PPGF/UFPA).

#### **3.1.2.2 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)**

A análise por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) é uma ferramenta muito importante do MEV para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, pois permite identificar a composição de sua amostra. A Figura 3.5, é um exemplo de EDS de NTCs produzidos por arco voltaico em pirólise de propanona.



**Figura 3.5** - EDS de NTCs produzidos por arco voltaico em pirólise de propanona  
 Fonte: REIS et al. (2012b).

### 3.1.2.2.1 – Composição Química Via EDS

A composição química da liga de alumínio em estudo foi determinada por EDS que a designou como liga 6101. Esta amostra é uma liga tratada termicamente do sistema Al-Mg-Si e aprovadas para serem usadas como condutores elétricos (PRECKEL, 2010). Também são condutores que apresentam maior resistência mecânica por peso; possibilidade do uso de estruturas mais leves; Menor resistência elétrica e melhor taxa de corrente; Maior dureza superficial, e conseqüentemente, menor probabilidade de danos superficiais durante o manuseio; Melhor desempenho de resistência a corrosão e alta resistência à fluência (DAVIES, 1988).

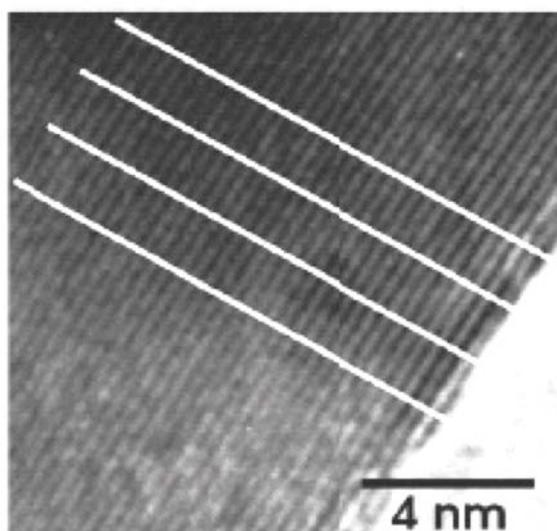
O EDS foi realizado através do Microscópio Eletrônico de Varredura, da HITACHI TM3000, cuja tensão utilizada foi de 20 kV, nos aumentos de 100 e 30.000 x. O equipamento encontra-se no prédio do programa de Pós-Graduação PRODERNA/UFPA.

### 3.1.2.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta fundamental para caracterização de materiais já que permite não só visualizar morfologia como também

permite identificar defeitos, estrutura cristalina, relações de orientação entre fases, entre outros (LIMA et al., 2007).

Os feixes resultantes da interação com a amostra, combinados através da lente objetiva vão trazer informação interna do material analisado como morfologia, estrutura cristalina, defeitos etc. Além disto, usando detectores especiais, os sinais gerados pela interação do feixe com a amostra podem ser coletados, por exemplo, para se obter informação composicional. O instrumento usa como fonte de iluminação elétrons devido a seu pequeno comprimento de onda que é inversamente proporcional a energia do feixe incidente na amostra, por exemplo, 0,0025 nm a 200 kV e 0,0017 nm a 300 kV, permitindo observar estruturas com resolução inclusive na escala atômica. A imagem TEM, além de possibilitar a identificação da forma filamentar de carbono presente na amostra, possibilita a obtenção de medidas do diâmetro interno e externo de nanotubos de carbono de múltiplas camadas, número de paredes e espaçamento intercamadas (BELIN, 2005), como mostra a Figura 3.6.



**Figura 3.6** - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de um NTC de parede múltipla com diâmetro de aproximadamente 65 nm. BELIN (2015).

### 3.1.3 – CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A técnica de análise termogravimétrica (ATG) permite medir a quantidade de carbono presente na amostra, pela perda de massa com o aumento da temperatura. Isto torna a técnica adequada para identificar indiretamente as concentrações de catalisador

restante na amostra (resíduo que não queima). Cada estrutura de carbono queima em temperaturas ligeiramente diferentes. A temperatura pode ser afetada pela densidade, pela área superficial do material, pela presença de metais e pela taxa de aquecimento (LIMA et al., 2007).

### **3.1.3.1 – Análise Termogravimétrica das amostras de NTC e dos Fios Incorporados.**

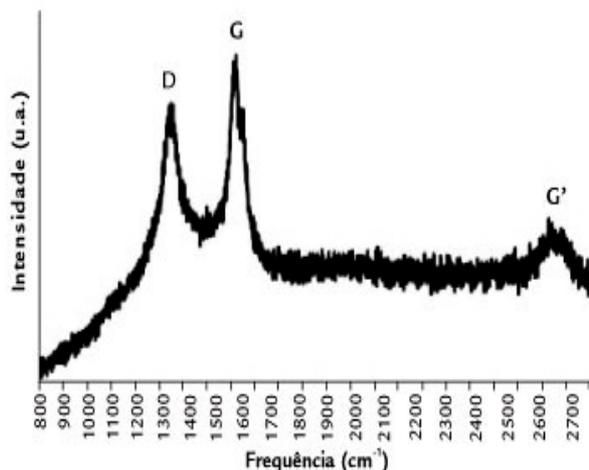
As análises térmicas foram realizadas em uma balança termogravimétrica Netzsch modelo 209 F1 Libra. Foi adicionado ao cadinho 12 mg de nanotubos de carbono que ficaram na estufa por uma hora, antes de serem levados para análise. As curvas DTG e TG foram plotadas utilizando taxa de aquecimento de 5 °C /min e intervalo de temperatura de 25 °C a 900 °C, sob atmosfera de oxigênio com fluxo de 40 ml /min. O equipamento utilizado encontra-se no LacBio (laboratório de caracterização de biomassas) sob a responsabilidade do grupo EBMA (energia, biomassa e meio ambiente) da UFPA.

### **3.1.4 – CARACTERIZAÇÃO RAMAN**

A espectroscopia Raman é uma técnica importante empregada na caracterização de nanotubos de carbono. Todas as formas alotrópicas de carbono, como fulereno, carbono amorfo, nanotubos de carbono e diamante, são ativas na espectroscopia Raman, sendo a posição, largura e a intensidade relativa das bandas modificadas de acordo com a forma de carbono (LOBO et al., 2005). O grande interesse da comunidade de pesquisa em nanotubos de carbono vem da capacidade desta técnica em caracterizar amostras de NTCs com relação ao diâmetro e distribuição de quiralidade, de população específica (n, m) espécies numa amostra, a pureza da amostra, doping, funcionalização, bem como o efeito da temperatura e pressão (SAIO e ZETTL, 2008).

Existem duas assinaturas Raman dominantes que diferencia um NTCPS de outras formas de carbono. O primeiro refere-se a baixa frequência característica, geralmente na gama de 100-300  $\text{cm}^{-1}$ , provenientes de espalhamento por modos de respiração radial (RBM) (SAIO e ZETTL, 2008), são muito úteis na determinação do diâmetro de NTCPSs através da relação  $\omega_{\text{RBM}} = (A / d) + B$ , onde  $\omega_{\text{RBM}}$  é a frequência RBM em número de onda, d é o diâmetro dos nanotubos e A e B são parâmetros

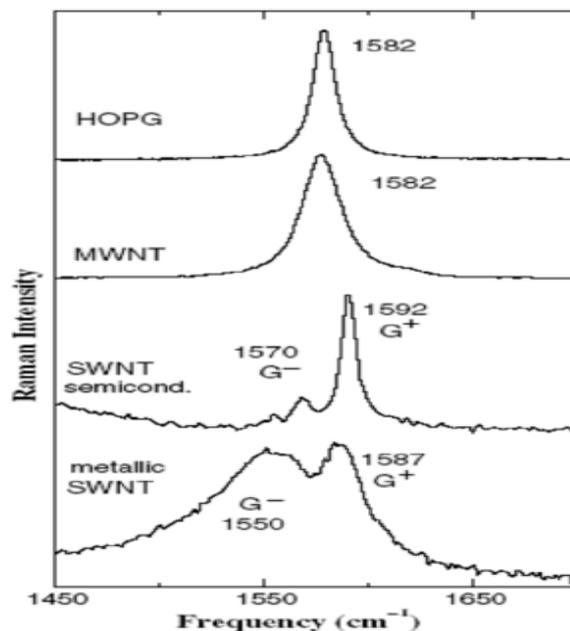
determinados experimentalmente (JORIO et al., 2003). A banda G em  $1600\text{ cm}^{-1}$  está associada com os modos vibracionais tangenciais (SAIO e ZETTL, 2008). O pico em aproximadamente  $1334\text{ cm}^{-1}$  é uma banda chamada D nos diz sobre a desordem no sistema, tais bandas são mostradas na Figura 3.7.



**Figura 3.7** - Perfil do espectro Raman dos nanotubos de carbono. Fonte: ALVES et al. (2009).

A largura da banda D no espectro Raman pode ser utilizada para distinguir as diferentes formas alotrópicas de carbono: carbono amorfo apresenta uma linha larga ( $> 100\text{ cm}^{-1}$ ), NTCPS apresentam a banda D com a largura da linha entre  $10$  e  $30\text{ cm}^{-1}$ ; formas de grafite cristalinas apresentam larguras entre  $30$  e  $60\text{ cm}^{-1}$  e NTCPM, apresenta perfil similar ao espectro do grafite cristalino (JORIO et al., 2003). A forma da linha da banda G pode ser utilizada para caracterizar NTCPSs quanto à sua natureza metálica ou semicondutora.

A Figura 3.8, mostra que a forma da linha da banda G é composta de seis picos, mas somente os dois picos mais intensos são úteis para análise (JORIO et al., 2003). O pico RBM e a banda-G não são observadas em qualquer outro material de carbono  $sp^2$  ligados, o que mostra uma característica única da banda-G com pico a aproximadamente  $1.582\text{ cm}^{-1}$ . Estes dois de primeira ordem Raman (o RBM e banda-G) são, portanto, as assinaturas espectrais de NTCs e têm sido utilizados para caracterizar amostras de nanotubos e identificar suas fases (SAIO e ZETTL, 2008).



**Figura 3.8** - Bandas para grafite e NTCs de parede múltipla e NTCs parede simples (semicondutor e nanotubos metálicos). FREIMAN et al. (2008).

### 3.1.4.1 – Espectroscopia Raman do NTC e do Fio Incorporado

Os nanotubos secos (NTC) e a liga incorporada foram depositados nas lâminas, com espátulas de aço inoxidável e foram levadas para análise no Espectrômetro Micro Raman Jobin Ivon, modelo T64000 acoplado a um microscópio óptico. A ampliação de 50x foi utilizada por apresentar análise mais adequada, devido ao sinal de melhor qualidade. O laser utilizado de argônio tem comprimento de onda de 514,5 nm, na região do verde do espectro de luz visível. Foram obtidos os espectros de 3 regiões diferentes para cada amostra com varredura do espectro compreendendo entre as frequências de  $100\text{ cm}^{-1}$  a  $2850\text{ cm}^{-1}$ , todos à temperatura ambiente de  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  e 12 minutos por amostra. Este equipamento está instalado no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões da UFPA (PPGF/UFPA).

### **3.1.5 – CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA**

O ensaio de tração pode ser usado para avaliar diversas propriedades mecânicas dos materiais que são importantes em projetos. Uma amostra é deformada, geralmente até a sua fratura, mediante uma carga de tração gradativamente crescente que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido de um corpo de prova. A máquina de ensaios de tração é projetada para alongar o corpo de prova a uma taxa constante, além de medir contínua e simultaneamente a carga instantânea aplicada (com uma célula de carga) e os alongamentos resultantes. Tipicamente, um ensaio de tensão-deformação leva vários minutos para ser executado e é destrutivo, isto é, a amostra testada é deformada de maneira permanente, sendo geralmente fraturada. O resultado de um ensaio de tração deste tipo é registrado em um registrador gráfico (ou por um computador), na forma de carga ou força em função do alongamento (CALLISTER, 2002).

#### **3.1.5.1 – Ensaio de Tração**

Os fios de alumínio da liga 6101 de comprimento de 300 mm e diâmetro 3,45 mm que foram tratados termicamente com e sem adição de NTCs ou pó de grafite, foram submetidas ao ensaio de tração. As amostras de alumínio foram presas em suas extremidades por garras de fixação do dispositivo de ensaio, mantendo área útil de 250 mm conforme a norma ABNT NBR 6810, e uma carga foi aplicada uniaxialmente ao longo do eixo, com crescimento gradativo e sem golpes mantendo velocidade constante de 2,2 mm/s. Os ensaios de todas as amostras foram até a ruptura e esses dados foram enviados a um computador que gerou a curva tensão versus deformação do material. O ensaio foi realizado através da máquina de ensaio de tração SHIMADZU SERVOPULSER-MULTIPURPOSE TEST localizada no Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos (LCAM / UFPA).

### **3.1.6 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA**

Observações experimentais definiram que a resistividade total de um metal é a soma das contribuições das vibrações térmicas, das impurezas e da deformação plástica; isto é, os mecanismos do espalhamento atuam independentemente uns dos outros. Isso pode ser representado matematicamente (CALLISTER, 2002).

### **3.1.6.1 – Ensaio de Resistividade Elétrica**

Os fios das amostragens 1 e 2 foram submetidos ao ensaio de resistividade com variação de temperatura entre 22 e 25 °C respectivamente. Utilizando ponte de kelvin modelo MPH 2000e micro-ohmmeter foi realizada a medição da resistência em um determinado comprimento  $L$  e foi corrigida para um comprimento de resistência  $L_0$  através da norma NBR 6814. A resistência elétrica dos fios foi medida a uma temperatura entre 10 e 30 °C, e corrigida para a temperatura de 20 °C com a utilização das normas NBR 5118 e NBR 6814. As resistividades foram calculadas através dos resultados da resistência elétrica, seguindo a norma NBR 6815. O equipamento utilizado neste ensaio está localizado no Laboratório de ensaios mecânicos (UFPA).

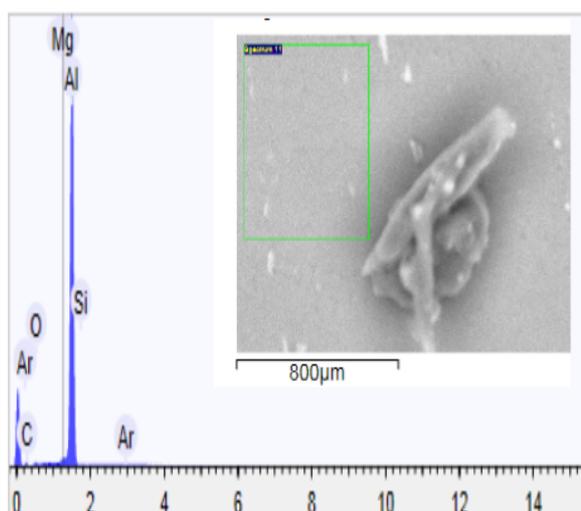
## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios mecânicos e elétricos em cabos de alumínio à qual foi incorporado nanotubos de carbono na superfície de sua matriz metálica. Serão abordados os resultados que caracterizaram as amostras padrões e os fios incorporados através de técnicas confiáveis. Por último será estabelecido comparações entre os resultados relevantes das amostras padrões e as incorporadas por NTCs.

#### 4.1 – ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE ALUMÍNIO

No espectro obtido por EDS presente na Figura 4.1, observa-se um pico pertencente ao Mg/Si/Al. Os teores da composição encontrados na microanálise das amostras são expostos na Tabela 4.2. Além do Mg, Si e Al, outros elementos foram encontrados nesta análise química, Fe, C, O, porém com baixa intensidade. Ao analisarmos os teores dos elementos da composição química via EDS das partículas dispersas na amostra e comparando com a Tabela 4.1, é possível afirmar que o material em estudo é uma liga ternária da série 6000 conhecida como liga 6101, pois seus teores correspondem aos intervalos que a determinam.



**Figura 4.1** - Espectro obtido por EDS da amostra de alumínio.

**Tabela 4.1** - Composição química de ligas Al-Mg-Si. Fonte: ASM SPECIALITY HANDBOOK (1998).

ELEMENTO	Si	Fe	Cu	Mg	B	AL
LIGA 6101	0,3 a 0,70	Até 0,50	Até 0,10	0,35 a 0,80	Até 0,06	99,00

**Tabela 4.2** - Composição da amostra de alumínio.

Elemento	Si	Fe	Cu	Mg	B	Al
Amostra	0,335	0,05	0,02	0,50	0,01	99,00

#### 4.2 – PERCENTUAL DE NANOTUBOS DE CARBONO INCORPORADOS

A Tabela 4.3, apresenta os valores percentuais de massa de NTCs adicionada ao fio de alumínio. Observamos que o processo de solubilização que utilizou maior temperatura e tempo, aliado ao maior tempo de ataque químico em ácido proporcionou maior percentual de NTC incorporado.

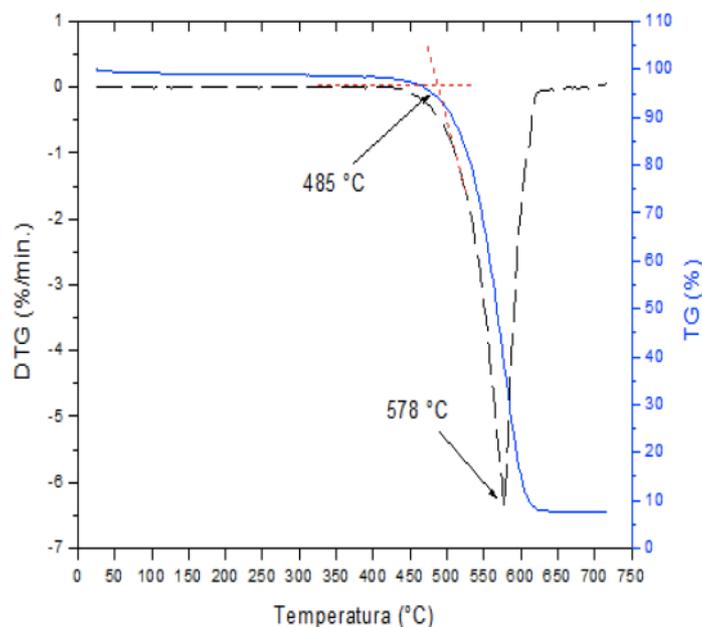
**Tabela 4.3** - Percentual de NTCs incorporado a matriz metálica.

Amostra	Massa (g)	Percentual de NTC
Fio NTC1 Amostragem 1	6,5633	0,49 %
Fio NTC2 Amostragem 2	6,6356	1,60 %
Padrão	6,5309	-

#### 4.3 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Na Figura 4.2, estão apresentadas as curvas de temperatura, TG e DTG para as amostras puras de NTC produzidos por (CVD). Através das curvas foi possível determinar a forma alotrópica, o tipo de NTC e a temperatura de oxidação dos nanotubos de carbono. Esta temperatura de oxidação foi determinada pelo ponto máximo de perda de massa mostrada na derivada da curva TG. Cada pico de perda de massa corresponde a um tipo de sublimação de cada material presente na amostra, então podemos confirmar a existência de apenas uma estrutura que corresponde aos NTCs do tipo parede múltiplas e que a amostra é pura, pois não apresentou carbono amorfo e outras impurezas.

Observou-se que a curva DTG apresentou uma leve inclinação inicial atribuído à perda de água. A perda de massa correspondente a amostra de NTC iniciou-se a temperatura de aproximadamente 485 °C com oxidação máxima a 578 °C. Esta análise foi importante para definir a temperatura adequada para o tratamento térmico dos fios.



**Figura 4.2** - Curvas TG e DTG das amostras de nanotubos de carbono.

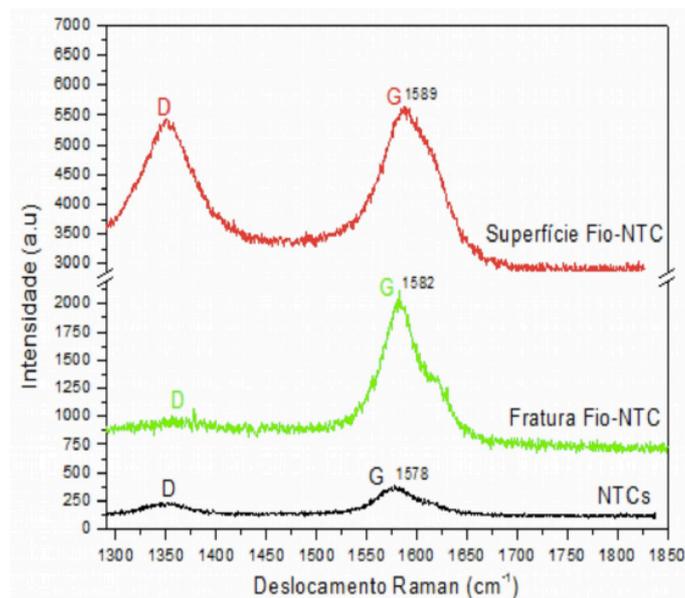
#### 4.4 – ESPECTROSCOPIAS RAMAN DAS AMOSTRAS

A Figura 4.3, apresenta os resultados de espectroscopia Raman de 3 amostras. Tem-se uma amostra pura de NTC, produzida por deposição química de vapor e outras duas amostras do fio de alumínio incorporado com NTCs em duas regiões distintas (superfície e fratura). Observa-se nos espectros a presença de uma banda D em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$  e outra G próxima a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , e a ausência do modo respiratório radial (RBM) para as três amostras.

O pico D não é intenso em amostras de NTC bem grafitizadas e cresce à medida que a desordem cristalina aumenta. A intensidade do pico D para carbono amorfo é em geral, muito mais amplo do que o dos NTCs. Assim, o nível de pureza de nanotubos de carbono pode ser simplesmente obtido por análise da razão de intensidades  $I_D/I_G$ . A intensidade do pico G e D podem ser utilizados como um indicador para os níveis de pureza dos nanotubos. A banda G é caracterizada por ser a banda correspondente as vibrações tangenciais que podem ser associadas à ordem estrutural dos NTCs e a banda D está relacionada ao grau de desordem dos nanotubos de carbono.

Através da relação  $I_D/I_G$ , onde  $I_D$  é a intensidade do pico D e  $I_G$  intensidade do pico G, verificamos que o fator de qualidade decresce a medida que a razão aumenta entre as amostras, isto é, as relações  $I_d/I_g = 0,5$  referentes aos NTCs apresentaram melhor qualidade em relação as outras amostras,  $I_D/I_G = 0,55$  correspondente a fratura do fio e  $I_D/I_G = 0,93$  a superfície do fio.

O tratamento térmico o qual o fio de alumínio incorporado com NTCs foi submetido provocou a degradação dos NTCs, promovendo o aumento de defeitos em sua estrutura. Este efeito era esperado porque o NTCPM iniciou a sua decomposição a aproximadamente  $485^\circ\text{C}$  como mostrado na derivada TG. Isto é provado pelo alto grau de desordem indicado pelo aumento da banda D na amostra da superfície do fio. Além disso, a posição da banda G foi deslocada de  $1578$  a  $1589\text{ cm}^{-1}$  porque o estresse em NTC pode reduzir a distância entre átomos de carbono, ou seja, a mudança da posição da banda G é atribuída aos aumentos de alongamento. A intensidade do sinal Raman aumenta mais de 10 vezes, evidenciando uma forte interação entre os fótons e uma densidade de elétrons com NTCs, o que resulta na ressonância de plasmon (LANGHAMMER et al., 2008).

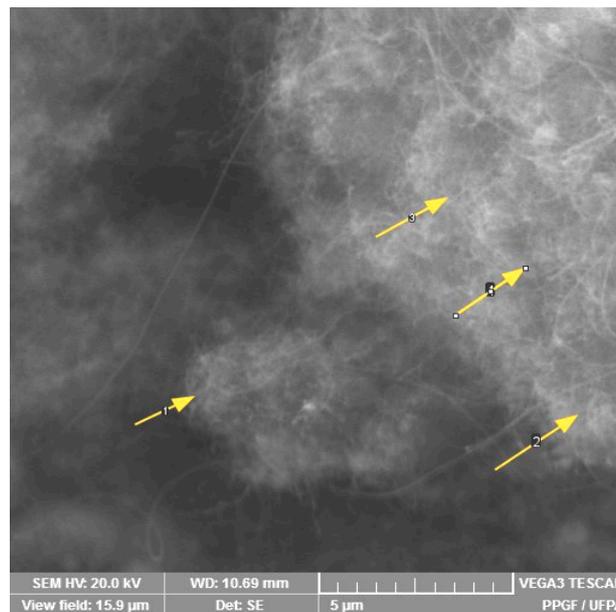


**Figura 4.3** - Resultados da análise Raman das amostras de NTC puro e dos fios incorporados em regiões distintas.

## 4.5 – CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA DOS NTCs DE CARBONO

### 4.5.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

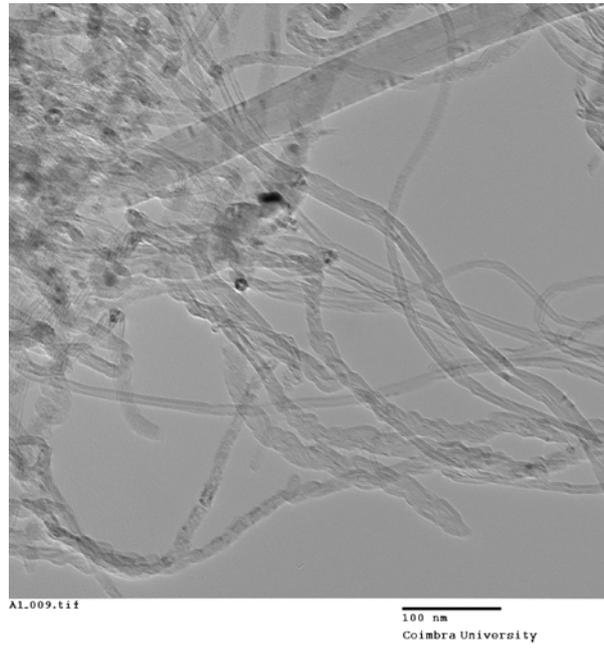
A micrografia representada na Figura 4.4, revela a presença de nanotubos de carbono emaranhados com comprimentos micrométricos. Estes filamentos aglomerados indicados pelas setas amarelas são característicos da produção de NTCs via deposição química de vapor. São nanotubos de paredes múltiplas.



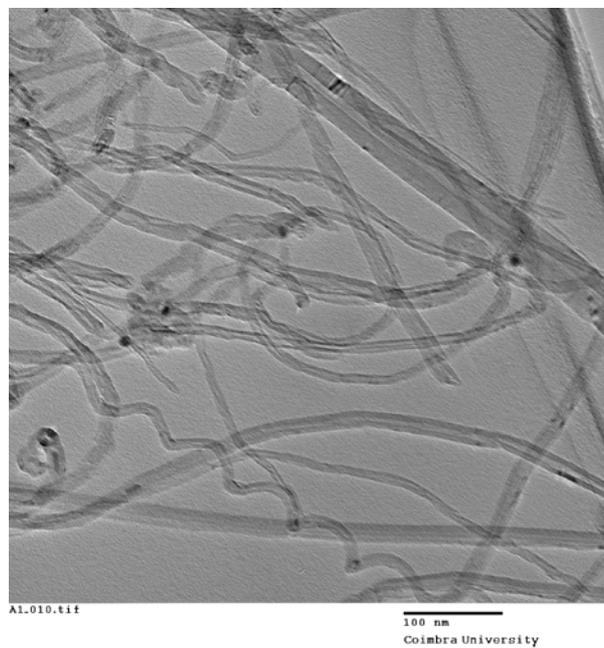
**Figura 4.4** - Imagem MEV de feixes e aglomerados de nanotubos de paredes múltiplas. Ampliação 8.700x.

### 4.5.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens das Figuras 4.5 e 4.6, referem-se a amostra de NTCs puros produzidos por CVD, onde é possível perceber que é constituída de muitos NTCPMs de diferentes diâmetros e comprimentos. Verificamos a presença de regiões mais escuras, que indica espécies metálicas localizadas entre as folhas concêntricas de grafeno (RODRIGUEZ, 2007). A presença de espécies metálicas (Fe, óxidos de Fe) na superfície dos NTCs podem atuar como sítios reacionais, determinando ou influenciando na formação de nanocompósitos (NOSSOL e ZARBIN, 2009; STEJSKA et al., 1995).



**Figura 4.5** - Imagem 1 TEM dos nanotubos de carbono puros.



**Figura 4.6** - Imagem 2 TEM dos nanotubos de carbono NTCs puros.

### 4.5.3 – Histograma das amostras de NTCs das Imagens TEM

A Figura 4.7, mostra o histograma da distribuição de NTCs puros das Figuras 4.5 e 4.6, indicando que a maioria dos NTCs apresentam 12 nm de diâmetro externo com desvio padrão de 2 nm e o NTC de maior diâmetro externo corresponde a 54 nm.

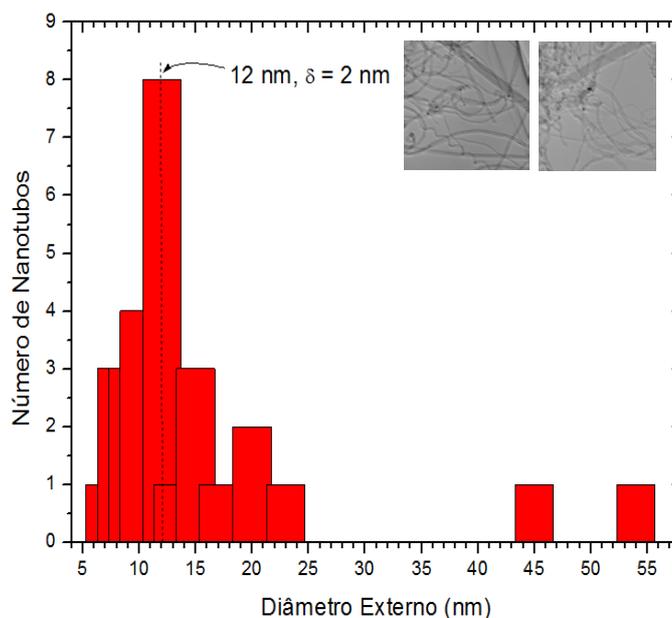
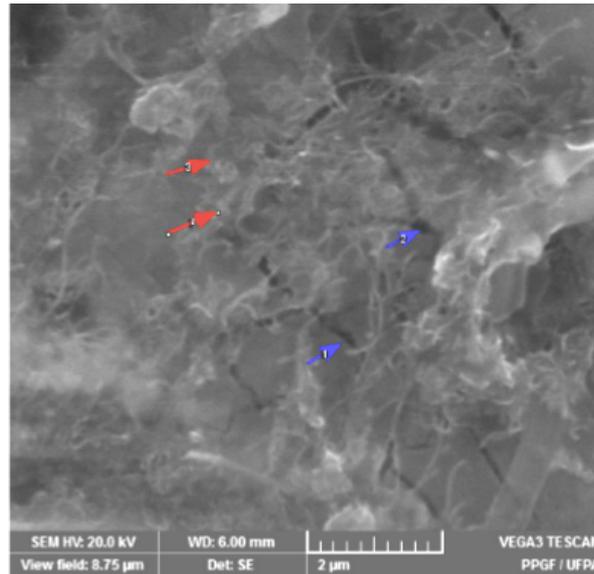


Figura 4.7 - Histograma das imagens TEM das Figuras 4.6 e 4.7.

## 4.6 - CARACTERIZAÇÃO DOS FIOS INCORPORADOS DA AMOSTRAGEM 1

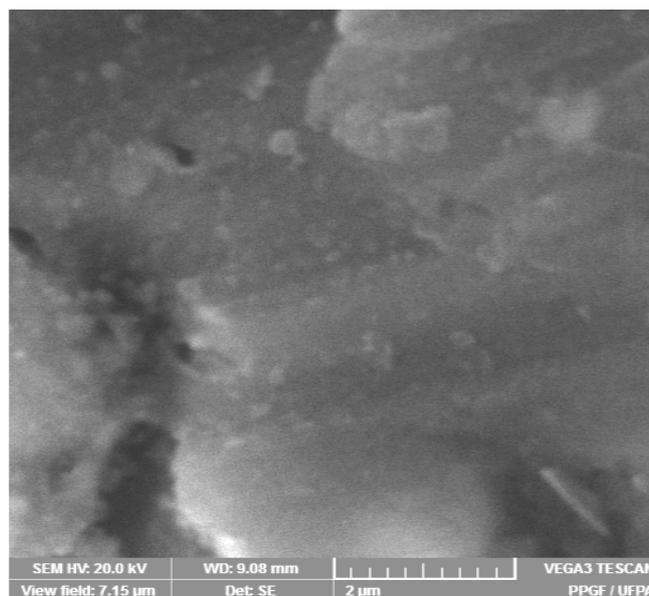
### 4.6.1 - Microscopia dos Fios Incorporados Amostragem 1

A imagem da Figura 4.8, representa a micrografia da amostra de alumínio incorporado por nanotubos de carbono das amostragens 1. Percebe-se um aglomerado disperso na matriz metálica (setas vermelhas) indicando que não houve incorporação homogênea de NTCs por toda superfície do fio e algumas fraturas (setas azuis). Observamos a presença de uma fita de grafeno na superfície da matriz.

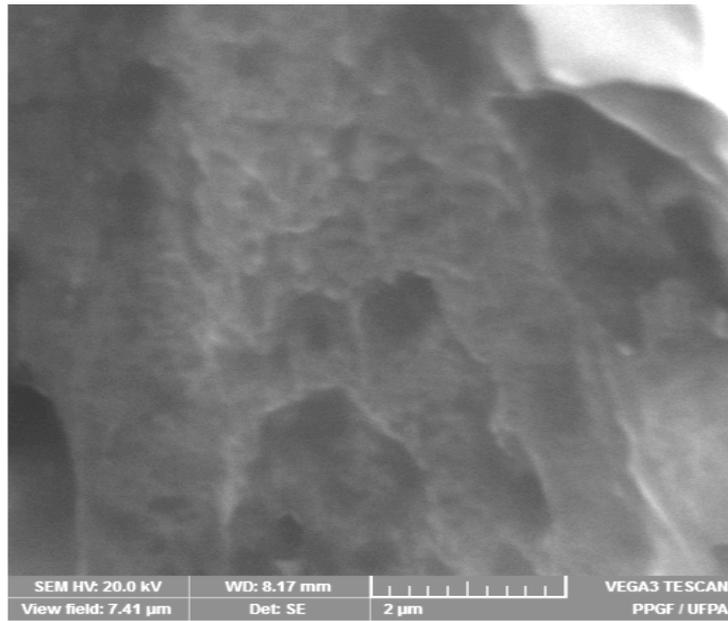


**Figura 4.8** - Imagem da amostra de alumínio incorporada com NTC (Amostragem 1). Ampliação de 15.800x.

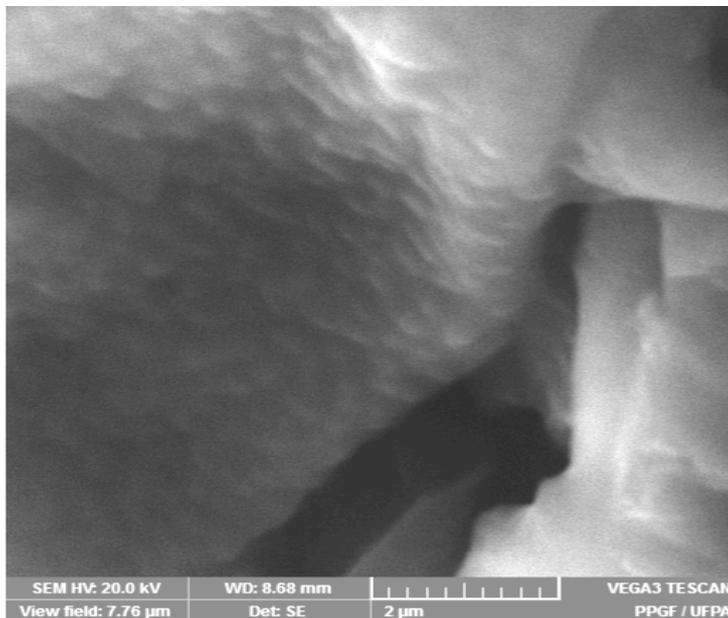
A Figura 4.9, mostra que há regiões na superfície do fio sem a incorporação de NTCs, outro indício da falta de homogeneidade. As imagens das Figuras 4.10 e 4.11 representam a micrografia da fratura do fio após ensaio de tração, onde houve dificuldades para observar os NTCs nesta amostra devido ao seu baixo teor na região de análise.



**Figura 4.9** - Imagem MEV da superfície de fio de alumínio solubilizado com adição de nanotubos de carbono (amostragem 1). Ampliação 19.370x.



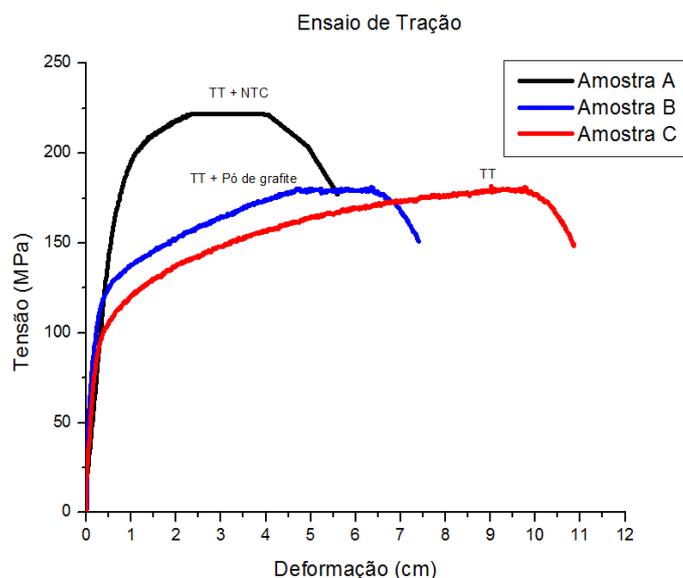
**Figura 4.10** - Imagem da fratura da amostra de alumínio incorporada com NTC (Amostragem 1). Ampliação de 15.910x.



**Figura 4.11** - Imagem da fratura da amostra de alumínio incorporada com NTC (Amostragem 1). Ampliação de 17.930x.

#### 4.6.2 – Ensaio de Tração dos Fios da Amostragem 1

A Figura 4.12, apresenta as curvas “tensão versus deformação” gerada a partir do ensaio de tração dos fios de alumínio da amostragem 1. As amostras foram solubilizadas, temperadas e envelhecidas artificialmente. No processo de solubilização das amostras A e C, foi adicionado nanotubos de carbono e pó de grafite respectivamente.



**Figura 4.12** - Gráfico tensão versus deformação das amostras solubilizadas a 480 °C.

Percebe-se que a curva da amostra C tratada termicamente sem adição (TT), apresentou resistência à tração muito próxima quando comparada a amostra B (TT com adição de pó de grafite), mas apresentou uma maior deformação, indicando que o carbono grafite não influenciou na resistência à tração da liga, mas proporcionou maior rigidez à liga metálica.

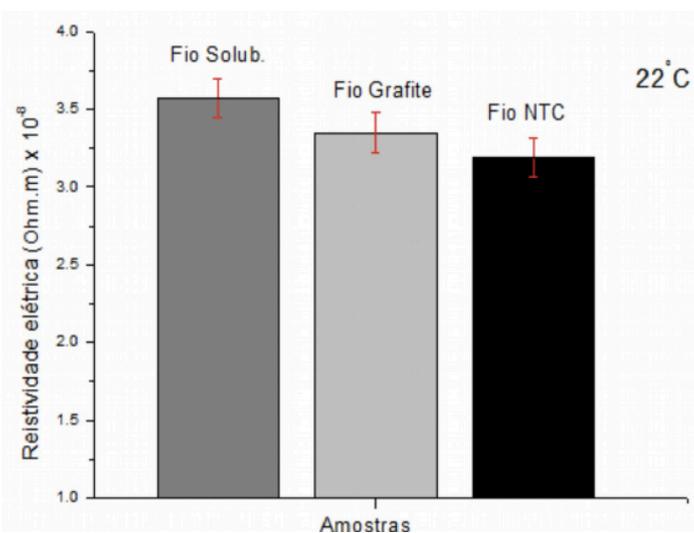
A amostra A, Tratada termicamente com adição de NTCs (TT- NTC), apresentou resistência à tração de aproximadamente 221 MPa, 22,77% maior em relação às amostras B e C conforme Tabela 4.4. Observamos que a adição de NTCs influenciou no aumento da resistência, ou seja, houve incorporação do NTCs na matriz metálica e sua menor deformação indicou a influência do NTC na rigidez do fio.

**Tabela 4.4** - Propriedades de resistência à tração e alongamento das amostras solubilizadas a 480°C.

Amostras	Resistência à tração	Alongamento
Amostra A (TT +NTC)	221 MPa	60 mm
Amostra B (TT)	181 MPa	110 mm
Amostra C (TT + Pó de Grafite)	179 MPa	75 mm

#### 4.6.3 – Ensaio de Resistividade dos Fios da Amostragem 1

A Figura 4.13, apresenta o gráfico das resistividades de 3 amostras distintas. Os resultados mostram que o fio incorporado com NTC sofreu redução de 12,07% e 4,98% na sua resistividade, em relação aos fios apenas solubilizados e a amostra tratada com grafite respectivamente, provando que sua incorporação na matriz influencia positivamente nas propriedades elétricas do fio.



**Figura 4.13** - Resistividade dos fios (Amostragem 1).

## 4.7 - CARACTERIZAÇÃO DOS FIOS INCORPORADOS DA AMOSTRAGEM 2

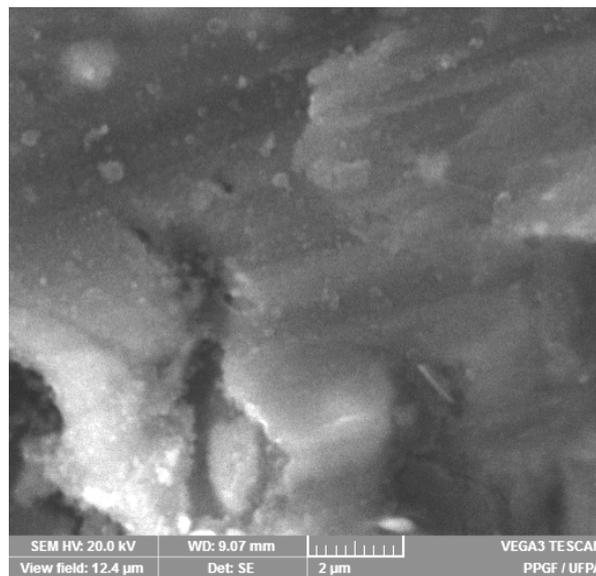
### 4.7.1 – Microscopia dos Fios Incorporados Amostragem 2

A imagem da Figura 4.14, representa a micrografia das amostras de alumínio incorporado por nanotubos de carbono das amostragens 2. Percebe-se um aglomerado disperso na matriz metálica (setas vermelhas) indicando que houve incorporação de NTCs na superfície do fio. Observamos a presença de uma fita de grafeno na superfície da matriz e algumas ranhuras (setas azuis).

A Figura 4.15, mostra a imagem MEV na região da superfície da matriz metálica. Nesta região não há evidências de incorporação superficial de NTC

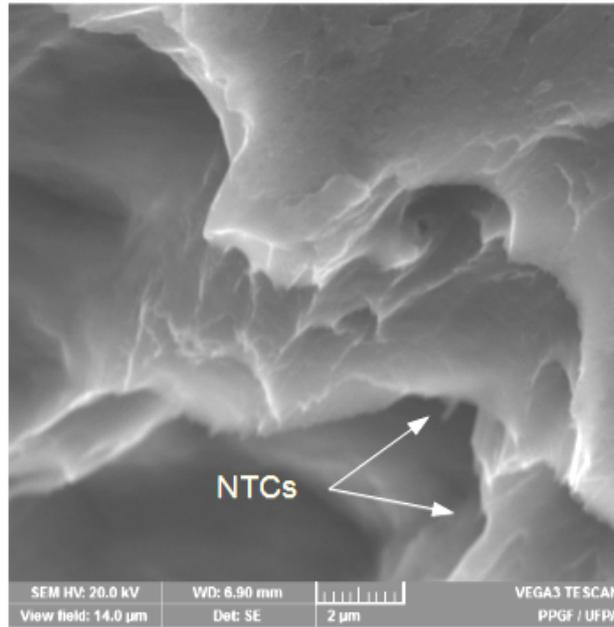


**Figura 4.14** - Imagem da amostra de alumínio incorporada com NTC (amostragem 2). Ampliação 20370x.



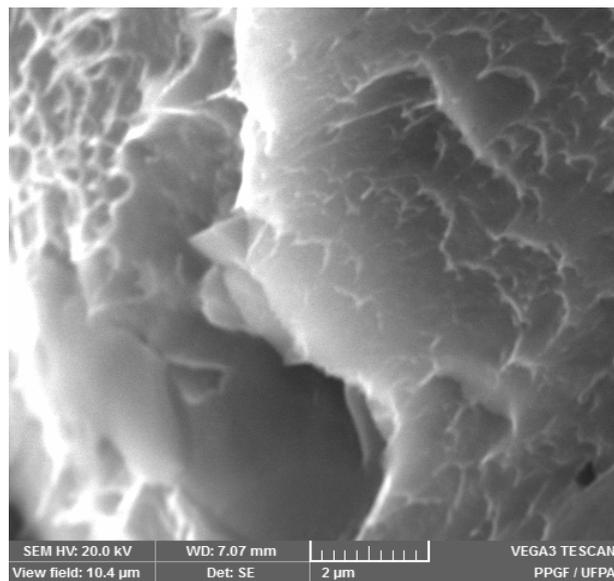
**Figura 4.15** - Imagem MEV da superfície de fio de alumínio solubilizado com adição de NTCs (amostragem 2). Ampliação de 11.130x.

A Figura 4.16, representa a imagem da fratura do fio solubilizado com adição de NTCs, comprovando a existência de nanotubos de carbono no seu interior em concordância com as análises de espectroscopia vibracional. Isto sugere que a temperatura utilizada no processo de solubilização foi suficiente para adicionar os NTCs na matriz metálica.



**Figura 4.16** - Representa a imagem MEV da fratura do fio metálico (amostragem 2).  
Ampliação de 9.920x

A Figura 4.17, representa a imagem da fratura do fio solubilizado com adição de NTCs. Neste ponto houve pouca incorporação de NTCs dificultando a observação das nanopartículas na matriz.

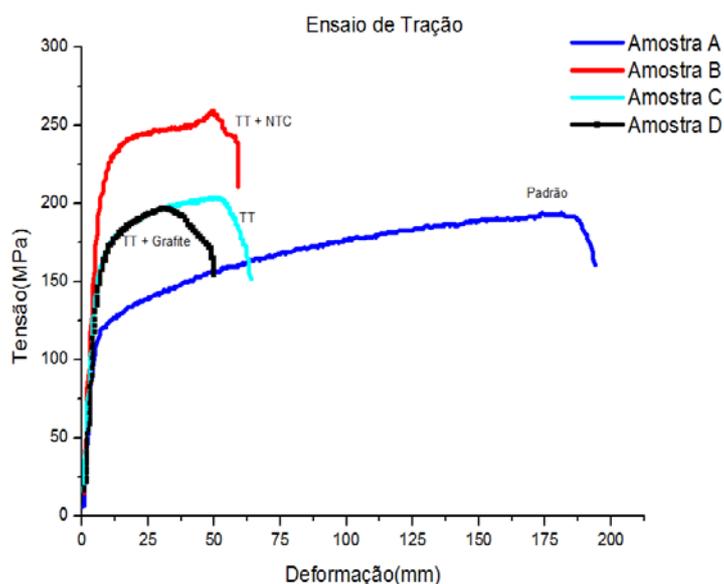


**Figura 4.17** - Representa a imagem MEV da fratura do fio metálico (amostragem 2).  
Ampliação de 13.250x.

#### 4.7.2 – Ensaio de Tração dos Fios da Amostragem 2

A Figura 4.18, apresenta as curvas “tensão versus deformação” gerada a partir do ensaio de tração da amostragem 2. A curva da amostra B (TT- NTC) é referente ao ensaio de tração do fio de alumínio com incorporação de nanotubos de carbono, que apresentou deformação muito próxima as curvas das amostras TT, e resistência à tração de 259 MPa, 34,19% maior que a amostra padrão e de aproximadamente 30% superior quando comparada com as amostras somente tratada (TT) e a tratada com pó de grafite (TT- Grafite) conforme Tabela 4.5.

Estes resultados provam que hibridização  $sp^2$  do nanotubos de carbono é responsável pelo efeito de reforço dos fios incorporados e tratados nas mesmas condições de temperatura das outras amostras.



**Figura 4.18** - Gráfico tensão versus deformação das amostras solubilizadas a 550 °C.

**Tabela 4.5** - Propriedades de resistência à tração e alongamento das amostras solubilizadas a 550°C

<b>Amostras</b>	<b>Resistência à tração</b>	<b>Alongamento</b>
<b>Amostra B (TT +NTC)</b>	259 MPa	55 mm
<b>Amostra C (TT)</b>	204 MPa	60 mm
<b>Amostra D (Pó de Grafite)</b>	198 MPa	50 mm
<b>Amostra A (Padrão)</b>	193 MPa	195 mm

### 4.7.3 – Ensaio de Resistividade dos Fios da Amostragem 2

A Figura 4.19 apresenta o gráfico das resistividades das amostras. Os resultados apresentam resistividade para o fio incorporado com NTC 13,7% e 6,9% menor em relação aos fios apenas solubilizados (padrão) e a amostra tratada com grafite respectivamente, provando que sua incorporação na matriz metálica influencia positivamente nas propriedades elétricas do fio.

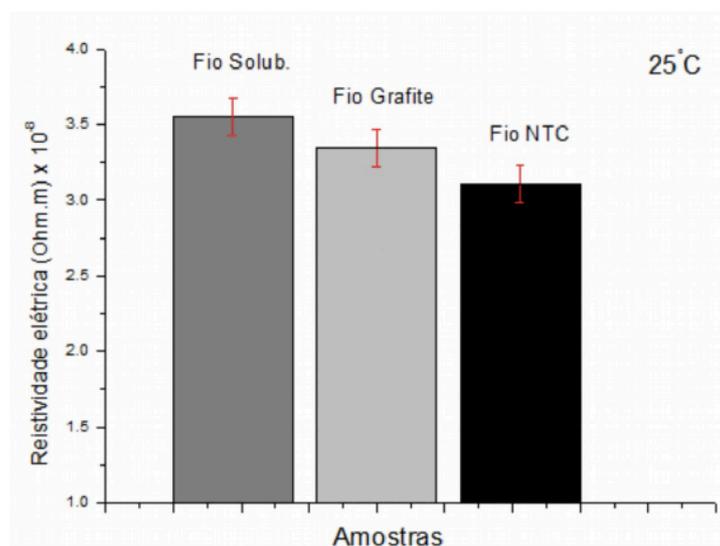
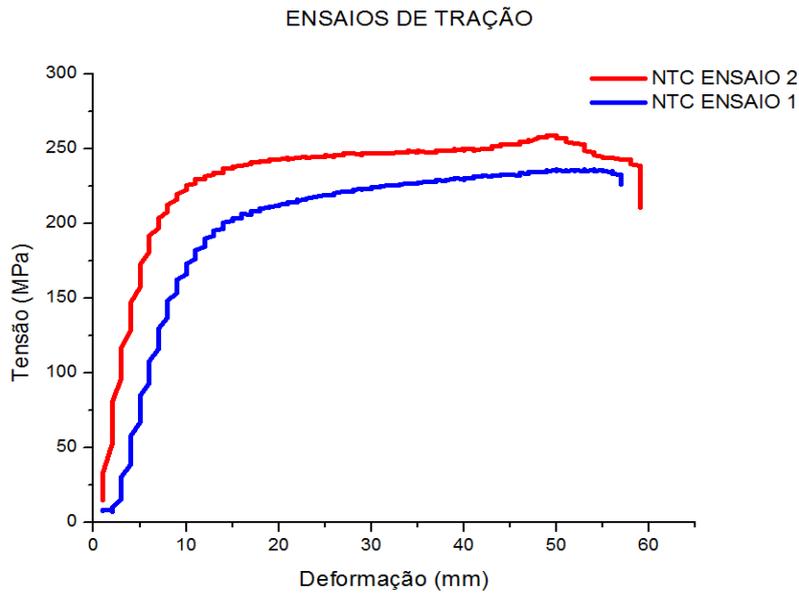


Figura 4.19 - Resistividade dos fios (Amostragem 2).

## 4.8 – COMPARAÇÃO DE RESULTADOS AMOSTRAGEM 1 e 2

### 4.8.1 – Ensaio de Tração dos Fios Incorporados das Amostragens 1 e 2

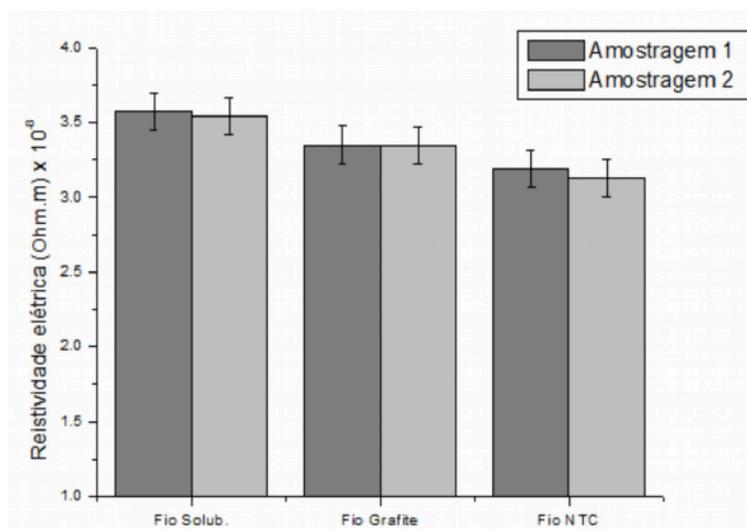
A Figura 4.20, mostra a curva do ensaio de tração dos fios incorporados com NTCs da amostragem 1 e 2. Percebemos que o ensaio 2, que foi submetido a um maior tempo da ataque químico e maior tempo/temperatura de solubilização, apresentou resistência à tração 17,19% maior que os fios incorporados da amostragem 1.



**Figura 4.20** - Gráfico tensão versus deformação dos fios incorporados com NTC.

#### 4.8.2 – Ensaio de Condutividade dos Fios Incorporados das Amostragens 1 e 2

A Figura 4.21 apresenta as resistividades das amostragens 1 e 2. Os resultados da amostragem 2 mostraram que as resistividades dos fios são inferiores aos da amostragem 1. A diminuição da resistividade corresponde a 0,56%, entre os fios solubilizados, 0,09% entre os fios grafite e 2,57% para os fios com NTC.



**Figura 4.21** - Ensaio de resistividade das amostragens 1 e 2.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 5.1 – CONCLUSÕES

O trabalho comprovou, através das análises por espectroscopia RAMAN e imagens MEV, que houve a incorporação de NTCs com forte interação entre os nanotubos de carbono e matriz metálica, através do processo de solubilização e ataque químico, na superfície da matriz metálica da liga de alumínio.

As curvas do ensaio de tração do fio de alumínio incorporado com NTCs e os resultados dos ensaios da resistividade das duas amostragens apresentaram melhores propriedades em relação aos fios tratados sem adição de NTC, comprovando a influência do NTCs no desempenho mecânico e elétrico da liga metálica.

O aumento da resistência à tração e de menor resistividade dos fios incorporados com NTCs da amostragem 2 em relação a amostragem 1 ocorreu devido ao maior tempo e temperatura de solubilização, que contribuiu para um maior percentual em peso de NTCs na superfície da matriz, 1,60 e 0,49 % respectivamente, e apesar da dispersão heterogênea na superfície do fio, houve um ganho considerável na resistência à tração e a diminuição da resistividade. Outra variável importante que devemos considerar para o melhor desempenho mecânico e elétrico dos fios incorporados é o maior tempo de ataque químico, que proporcionou o aumento da área superficial do fio facilitando a adsorção das nanopartículas na superfície de sua matriz metálica.

As amostras incorporadas com NTCs da amostragem 1 apresentaram resistência à tração de 221 MPa e o da amostragem 2, 259MPa, correspondendo um aumento percentual de 22,77% e 26,96% respectivamente, em relação aos fios que foram somente tratados termicamente sem adição de nanopartícula durante a solubilização. A resistividade elétrica dos fios incorporados com NTCs das amostragens 1 e 2 apresentaram diminuição de 12,07% e 13,7% respectivamente, em relação aos fios convencionais. As propriedades únicas dos NTCs aliadas à ótima condutividade, resistência à corrosão, flexibilidade e conformidade da liga 6101, produziram um fio reforçado e de baixa resistividade que poderá ser utilizado em vários setores, principalmente em redes de transmissão e distribuição elétricas.

## **5.2 – SUGESTÕES**

Utilizar outros processos de solubilização em fase sólida e variação de seus parâmetros para a produção de fios trefilados de alumínio incorporados por NTC. As nanopartículas para este novo trabalho serão produzidas por descarga a arco voltaico assistido em pirólise de propanona e CVD.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2012, “NBR 6810: Fios e cabos elétricos – Tração à ruptura em componentes metálicos”, Rio de Janeiro.

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2006, “ NBR 5118: Fios de alumínio 1350 nus, de seção circular, para fins elétricos”, Rio de Janeiro.

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1985, “NBR 5285: Fios de alumínio-liga, nus, de seção circular, para fins elétricos”, Rio de Janeiro.

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1981, “ NBR 6815: Fios e cabos elétricos -Ensaio de determinação da resistividade em componentes metálicos”,Rio de Janeiro.

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1986, “NBR 6814: Fios e cabos elétricos -Ensaio de resistência elétrica”, Rio de Janeiro.

ASM, ALUMINUM AND ALUMINUM ALLOYS; ASM SPECIALTY HANDBOOK, the materials information society, pp. 706 – 730, 1998.

ARBEN, M., 2006, "biosensing using nanomaterials: willey series in nanoscience and nanotechnology”, Hoboken: Wiley, v 6, pp.38-40.

ALVES, J. O.; ZHUO, C.; LEVENDIS Y. A.; TENÓRIO, J. A. S., 2009, "Metalurgia e materiais metallurgy and materials: Synthesis of carbon nanotubes from sugarcane bagasse" pp.8,10.

BELIN, T., EPRN, F., 2005, “Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review, Materials Science and Engineering B”, v. 119, pp.105-118.

BELYTSCHKO, T., 2002, "Applied Mechanics Award", pp. 95-98.

BYSTRZEJEWSKI, M., R€UMMELI, M.H., LANGE, H., HUCZKO, A., BARANOWSKI, P., GEMMING, T., AND PICHLER, T., 2008, "Single-walled carbon nanotubes synthesis: a direct comparison of laser ablation and carbon arc routes. J. Nanosci. Nanotechnol", pp.8, 1.

CALLISTER, W. D., 2002, "Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução." 5 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 258, pp.78.

Cao G., 2004, "Nanostructures & nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications", pp.33.

DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., AVOURIS, P., 2001, "Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications, Topics in applied physics", Berlin: Springer-Verlag, pp. 447.

DAVIES, G., 1988, "Aluminium Alloy (6201, 6101A) conductors, International Conference on Overhead Line Design and Construction: Theory and Practice", pp. 93-97.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G., 2007, "Microscopia eletrônica de varredura - aplicações e preparação de amostras - materiais poliméricos, metálicos e semicondutores", Porto Alegre: EDIPUCRS, pp.11-13.

ESWARAMOORTHY, M.; SEN, R.; RAO, C.N.R.; 1999, "A study of micropores in single-walled carbon nanotubes by the adsorption of gases and vapors", Chemical Physics Letters, v. 304, pp. 207-210.

FREIMAN, S., HOOKER, S., MIGLER, K., AREPALLI, S., 2008, "Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes", pp.41-42.

GODDARD III, W. A.; BRENNER, D. W.; LYSHEVSKI, S. E.; LAFRATE, G. J., 2007, "Handbook of nanoscience, Engineering, and Technology", second edition, CRC Press. London: New York, pp.21- 49.

GOGOTSI, Y., 2006, "Carbon nanomaterials", pp.22.

HANSANG, K.; MEHD, I. E.; KENTA, T.; TAKAMICHI, M.; AKIRA, K., 2008, "Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites", pp.2.

HUCZKO, A.; LANGE, H.; BYSTRZEJEWSKI, M.; BARANOWSKI, P.; ANDO, Y.; ZHAO, X.; AND INOUE, S., 2006, "Formation of SWCNTs in arc plasma: effect of graphitization on Fedoped anode and optical emission studies. J. Nanosci. Nanotechnol", pp.6, 1.

IJIMA, S., 1991, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, pp. 354, 56.

Hatch, J.E., 1990, "Aluminum: Properties and Physical Metallurgy" Disponível em: <<http://www.infomet.com.br/site/metais-e-ligas>> Acesso em: 05 Maio de 2015).

CORDIER, H.; GRUHL, W.; 1965, "Beitrag zur Frage der Entmischung bei Al-Mg-Si Legierungen aufgrund Elektronmikroskopischer Beobachtungen", Zeitschrift für Metallkunde, v.56, p.669-674. Disponível em: <<http://www.infomet.com.br/site/metais-e-ligas>> Acesso em: 05 Maio de 2015).

OZAWA, E.; KIMURA, H., 1970, "Excess Vacancies and the Nucleation of Precipitates in Aluminum-Silicon", *Acta Metallurgica*, v.18, September, pp.995-1004. Disponível em: <<http://www.infomet.com.br/site/metais-e-ligas>> Acesso em: 05 Maio de 2015).

RACK, H.J., 1977, "The Influence of Prior Strain upon Precipitation in a High Purity 6061 Aluminum", *Materials Science and Engineering*, v.29, pp.179-188. Disponível em: <<http://www.infomet.com.br/site/metais-e-ligas>> Acesso em: 05 Maio de 2015).

JORIO, A.; PIMENTA, M. A.; SOUZA F. A. G.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; 2003, "Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics* 5", pp.139.

JOURNET, C.; MASER, W.K.; BERNIER, P.; LAMY C. M.; LOISEAU, A.; LEFRANT, S.; DENIARD, P.; LEE, R.; FISCHER, J.E., 1977, "Large-scale production of singlewalled carbon nanotubes by the electricarc technique. *Nature*", pp.388, 756.

LIMA, M. D.; ANDRADE, M. J.; SKÁKALOVÁ, V.; BERGMANN, C. P.; ROTH, S., 2007, "Dynamic percolation of carbon nanotubes in liquid medium. *J. Mater. Chem.*", V. 17, pp.4846-4853.

LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J., 2005, "Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman", *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, pp.98-103.

Ligas<[https://www.alcoa.com/brasil/pt/resources/pdf/industria/catalogo\\_ligas\\_temperas\\_2010.pdf](https://www.alcoa.com/brasil/pt/resources/pdf/industria/catalogo_ligas_temperas_2010.pdf)>Acesso em 28 junho 2015.

KONSTA-GDOUTOS, M. S.; ZOI S, M.; SURENDRA, P. S., 2010, " Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. *Cement and Concrete Research*, v. 40, n. 7", pp.1052-1059.

MAI.Y. Z., 2006, "Yu Polymer Nanocomposites", pp.359-362.

NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M., 1987, " Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in lens system. Scanning Microscopy." v.11, pp. 901-909.

NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., 2009, "A Simple and Innovative Route to Prepare a Novel Carbon Nanotube/Prussian Blue Electrode and its Utilization as a Highly Sensitive H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Amperometric Sensor. Advanced Functional Materials", v. 19, pp. 3980-3986.

PRECKEL, A.; VARAYUD, M.; CANULLO, M.V., 2010, " Production of 6.000 series aluminium alloy, IV Congresso Internacional do Alumínio, São Paulo", pp. 939-952.

REIS, M. A. L.; AUGUSTO F. S.; MANUEL F. G. V.; AND JORDAN DEL N., 2012a "Study of Ink Paper Sensor Based on Aluminum/Carbon Nanotubes Agglomerated Nanocomposites", pp. 2-3.

REIS, M. A. L.; S. SIMÕES<sup>2</sup>, J. DEL NERO.; F. VIANA, M. F. V., 2012b "CNT-aluminum metal matrix nanocomposites" Venice, Italy, pp.24-28.

REIS, M. A. L.; ELIZABETH M. S.; RODRIGUES, J. DEL NERO.; SÔNIA S., FILOMENA V.; MANUEL, 2015, One-Step Synthesis and Characterization of a Nanocomposite Based on Carbon Nanotubes/Aluminum and Its Reinforcement Effect on the Metal Matrix, pp.317.

RODRIGUEZ-MANZO, J. A., TERRONES, M., TERRONES, H., KROTO, H. W., SUN, L., BANHART, F., 2007 " In situ nucleation of carbon nanotubes by the injection of carbon atoms into metal particles. Nature Nanotechnology", v. 2, pp.307-311.

ROTKIN, S.V., SUBRAMONEY S., 2005, "Applied Physics of Carbon Nanotubes, Fundamentals of theory, Optics and Transport Devices, Spring", pp.151-155.

SAIO.S., ZETTL. A., 2008,"Carbon Nanotubes, Quantum Cylinders of Graphene, Elsevier", pp. 16-17.

SUN, X., BAO,W., LV,Y., DENG, J., ANDWANG, X., 2007, "Synthesis of high quality singlewalled carbon nanotubes by arc discharge method in large scale". Mater. Lett., pp. 61, 3956.

STEJSKAL, J., KRATOCHVIL, P., SPÍRKOVÁ, M., 1995, " Accelerating effect of some cation radicals on the polymerization of aniline. Polymer", v. 36, pp. 4135-4140.

SHIVKUMAR, S., RICCI,S., KELLER , C., E APELIAN, D., 1990, "Treat J. Heat". pp. 8, 63.

TJONG. S. C., 2009, "Carbon Nanotube Reinforced Composites. Metal and Ceramic Matrices.Wiley-VCH, Spieszdesign, Neu-Ulm", Germany, 2-3 p.

YANG, Q.H., HOU, P.X., BAI, S., WANG, M.Z., CHENG, H.M., 2001, "Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters*, v. 345, pp.18-24.

XU, C.L., Wei, B.Q., Ma, R.Z., J. Liang, X.K. Ma, D.H. Wu, 1998, "Fabrication of aluminum–carbon nanotube composites and their electrical properties", pp. 857.