

FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Renart Trevisan Borba¹; Guilherme Wolf Lebrão²

¹ Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *O objetivo final deste trabalho é formar um compósito de nanotubos de carbono com epóxi, visando passar as excelentes características mecânicas e térmicas dos nanotubos para uma nova resina, visto que o epóxi não possui uma alta resistência mecânica, sendo normalmente responsável pelo início das principais falhas dos materiais ligados por ele. Entretanto para que haja melhor transferência das características dos nanotubos para o compósito, é preciso que exista forte interação entre os nanotubos e a resina. Porém, os nanotubos são bastante estáveis e dificilmente interagem com outros materiais, por isso é necessário um tratamento nos nanotubos que possibilite essa união. A funcionalização é um desses tratamentos, pois ela agrega, às paredes dos nanotubos de carbono, grupos funcionais, que por sua vez ligam-se a outros elementos. Primeiramente os nanotubos são oxidados, abrindo suas ligações entre carbonos, e depois ligado ao organossilano 3-aminopropil-tri-etoxissilano. Este permite a interação de materiais inorgânicos (nanotubos), com orgânicos (epóxi), através de ligações covalentes. Assim será possível a forte interação dos nanotubos com o epóxi, dificultando a propagação de microtrincas, que se formam devido a esforços no material. No epóxi, os nanotubos acabam barrando ou desviando o trajeto dessas microtrincas diminuindo sua energia, melhorando a resistência do compósito.*

Introdução

Desde o começo do século XX pesquisas foram realizadas com o intuito de obter uma resina melhor, mais resistente, mais prática e mais interessante comercialmente. Nos últimos anos o epóxi vem sendo cada vez mais usado por ser um adesivo mais limpo, barato e ser uma excelente alternativa a outros processos (solda e rebites, por exemplo) para ligar materiais. Ele vem sendo usado em áreas que requerem maior resistência do epóxi, construção civil, manutenção naval e industrial, automotiva e até na aeronáutica. É usado também para revestimentos, confecção de materiais esportivos, na elétrica e eletrônica e até nas embalagens de alimentos.

O epóxi possui ótima resistência térmica e química, uma alta resistência mecânica e é fácil de processar. Infelizmente a resina não é forte suficiente para grandes esforços, sendo responsável pelo início das principais falhas dos materiais colados. Por esse motivo ainda existe uma busca por uma resina com maior resistência para garantir maior durabilidade a equipamentos ligados por ela e podendo ser usada para ligar materiais expostos a maiores esforços mecânicos.

Com o intuito de aumentar a resistência do epóxi, é adicionado a ele um material que possua boas propriedades mecânicas, formando um compósito, ou seja, um novo material com uma mistura de propriedades dos dois materiais. Ou seja, teríamos então uma resina com melhores propriedades mecânicas. O material escolhido a ser adicionado ao epóxi foi o nanotubo de carbono por apresentar baixa densidade, excelente resistência mecânica, magnéticas, ópticas, condutibilidade elétrica, térmica e ótima resistência à corrosão.

Visando o melhor aproveitamento das propriedades dos nanotubos, é conveniente haver forte interação entre eles e o epóxi. Para isso é preciso que se estabeleçam entre eles fortes ligações (covalentes).

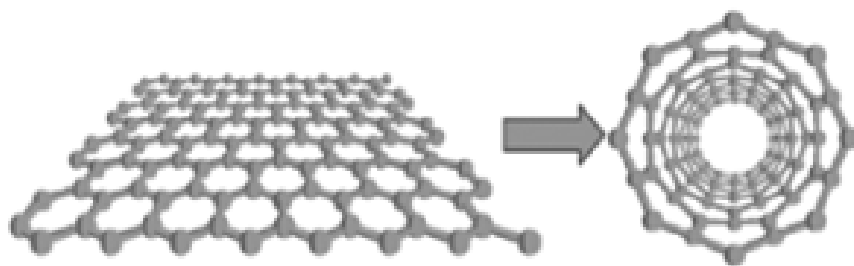


Figura 1 - Formação de nanotubo de carbono a partir de uma folha de grafeno.

Conceitualmente um nanotubo de carbono é constituído de uma folha de grafeno enrolada em forma de cilindro, como representado na Figura 1. Eles possuem ligações covalentes saturadas entre seus carbonos muito estável, dificultando a interação com outros materiais. Por isso é necessário realizar alguns tratamentos que alterem a superfície dos nanotubos possibilitando sua interação com outros compostos.

Primeiramente o nanotubo é oxidado por meio de ácidos afim de quebrar algumas de suas ligações entre carbonos possibilitando criar novas ligações. A oxidação, ou preparação da superfície dos nanotubos, é realizada com ácido nítrico e sulfúrico, para que possa haver grupos funcionais ativos na superfície dos nanotubos. Esse processo é auxiliado pelo uso de microondas que otimizam consideravelmente o processo como demonstrado por Bonalume, B. C. F. (2011). Porém, mesmo oxidados, os nanotubos ainda não são capazes de se ligar com as moléculas do epóxi e precisamos da interação mais forte possível entre o epóxi e os nanotubos para garantir boa resistência ao compósito.

Estando os nanotubos oxidados, precisamos de um elemento que ligue os nanotubos com o epóxi através de ligações fortes, covalentes. Um dos métodos usados para permitir a adesão e dispersão dos nanotubos pela matriz, garantindo melhor interação entre eles, é a funcionalização química, ou seja, a silanização. A silanização consiste da inserção, na superfície do nanotubo, de um organossilano que possui um grupo funcional que reage com materiais orgânicos e outro que reage com materiais inorgânicos. A parte inorgânica, que se junta as hidroxilas presentes na região das ligações abertas (pela oxidação) dos nanotubos, e outra parte orgânica, que se une ao epóxi. Em outras palavras o organossilano possibilita a interação entre o nanotubo de carbono e a resina. Nesse caso foi escolhido o organossilano 3-aminopropil-tri-etoxissilano (Figura 2), uma vez que essa molécula promove fortes ligações entre compostos orgânicos e inorgânicos, sendo o mais indicado para o epóxi nessas condições.

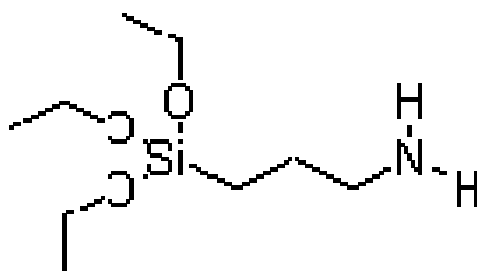


Figura 2 – Representação do 3-aminopropil-tri-etoxissilano.

Dessa forma o nanotubo pode ser disperso na resina epóxi. Após a dispersão foram criados corpos de prova do nanocompósito, para analisá-los em ensaios mecânicos de tração e de impacto, e verificar as diferentes propriedades em relação a resina sem modificação.

Materiais e Métodos

Nanotubo

Os nanotubos de carbono de multicamadas usados neste experimento foram obtidos do Instituto de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Foram produzidos via deposição química de vapor, têm diâmetro entre 10 a 30 nm, comprimento de 200 nm e pureza acima 95%.

De acordo com Fernandes, F. M. (2008) esse método de deposição química a vapor (CVD) vem sendo amplamente utilizado no crescimento de NTCs pois permite melhor controle dos nanotubos a temperaturas menores comparativamente a outros processos, permite o melhor controle dos parâmetros e assim o maior grau de pureza, dispensando a etapa de purificação do material obtido. Em geral a síntese dos nanotubos de carbono ocorre na presença de um metal de transição catalítico (Fe, Co e Ni) que permite o crescimento da estrutura dos nanotubos. Esse metal utilizado está relacionado com o diâmetro do nanotubo, que por sua vez determina as propriedades do nanotubo.

Esses nanotubos podem crescer formando um tubo de camada simples, ou formando tubos de multiplas camadas, dependendo do processo empregado e de seus parâmetros. Para este experimento foi escolhido o de multiplas camadas uma vez que a oxidação acaba por danificar a superfície do nanotubo. Como ele possui multiplas camadas, mesmo com a oxidação as paredes mais internas dos nanotubos se conservam, mantendo as características originais dos nanotubos. A Figura 3 representa um nanotubo de camada simples e um de múltiplas camadas.

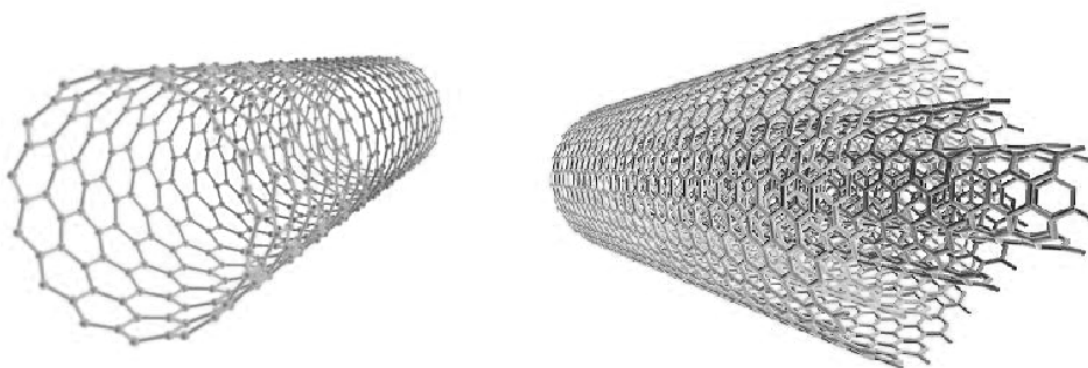


Figura 3 - Nanotubo de parede simples (à esquerda) e de multiplas camadas (à direita).

Organossilano

A funcionalização foi feita com um composto organossilano 3-aminopropil-trietoxissilano ((C₂H₅O)₃SiC₃H₆NH₂) produzido pela Aldrich. O silano pode ser dividido em duas partes, a esquerda do Si e outra a sua direita. A parte a esquerda, o trietoxi (OC₂H₅)₃, liga com os nanotubos durante a silanização, pois reage com os grupos hidroxila e carboxila presentes na superfície do nanotubo oxidado, produzindo o trissilanol. Já a amina, parte a direita do silano, liga-se com o epóxi. Na Figura 4 há uma representação esquemática da reações do organossilano com o nanotubo. Ao interagir com a superfície oxidada do nanotubo há hidrólise e posterior desidratação e condensação do silano.

A acetona e o etanol foram usados sem nenhuma purificação adicional.

O epóxi utilizado foi o Araldite LY5052 junto com o catalizador Aradur 5052.

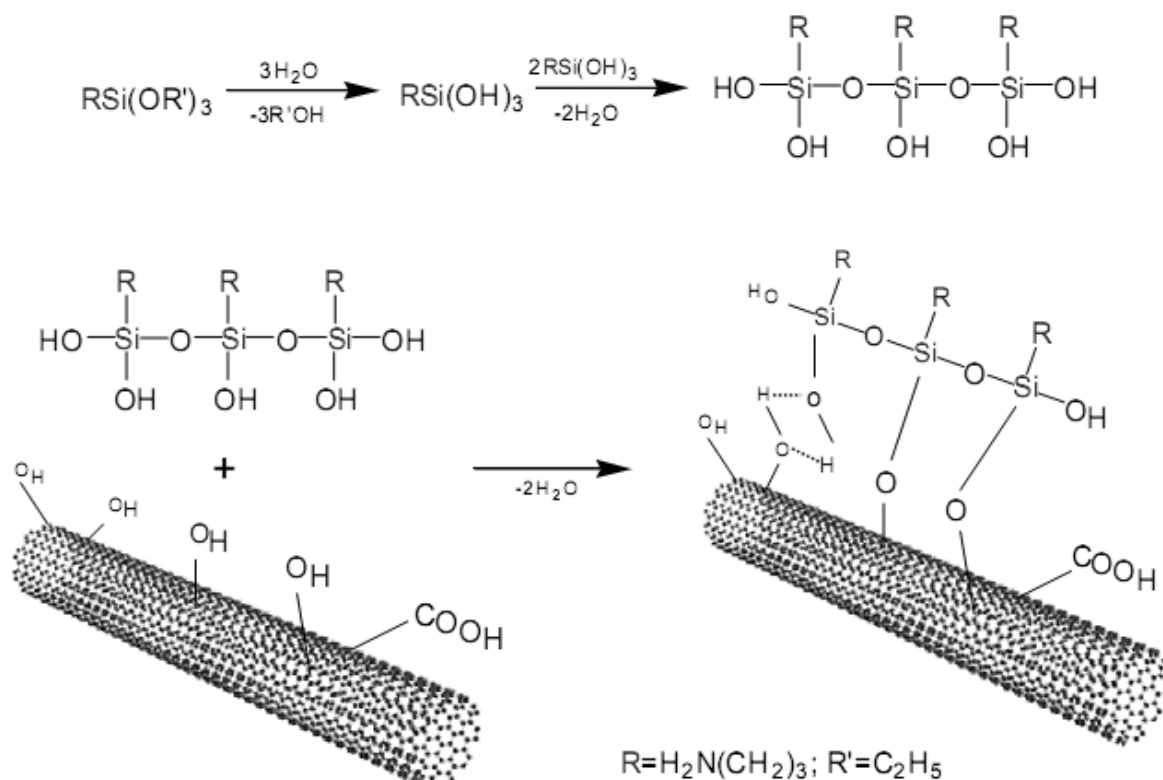


Figura 4 – Representação esquemática do processo de silanização dos nanotubos de carbono usando o 3-aminopropil-tri-etoxisilano.

Oxidação

Por meio de ácidos é feita a oxidação dos nanotubos abrindo algumas de suas ligações entre carbonos e instalando ali hidroxilas e carboxilas, que poderão se ligarem a outros materiais. Dessa forma a oxidação é um processo de ataque a superfície do nanotubo com ácidos nítrico e sulfúrico na presença de microondas para otimizar o processo.

Funcionalização

A seguir é realizada a funcionalização dos nanotubos, para isso: 0,50g de nanotubo oxidado é disperso em 125 ml de etanol via ultrassonificação por 30 minutos. O ultrassom ajuda na dissolução do nanotubo em etanol, que serve como meio de reação. A mistura é aquecida e mantida entre 65 - 70 °C, para então adicionar o 3-aminopropil-tri-etoxisilano a solução e manter em agitação por 4 horas nesse intervalo de temperatura. A quantidade de organossilano adicionada corresponde a metade da massa dos nanotubo, ou seja, 0,25g.

Passadas as 4h, o silano já aderiu ao nanotubo, agora basta separar os nanotubos e secá-los para enfim dispersá-los no epóxi. Esta parte de separação do nanotubo da solução era realizada (Bonalume, B. C. F., 2011) pela filtração a vácuo, após lavagem dos nanotubos para eliminar resíduos de silano. Ela foi substituída por um outro método. Passadas as 4h de reação, a solução é colocada em tubos e encaminhada para a máquina centrífuga com 4000rpm, para separar o líquido dos nanotubos, durante 5 minutos. Com isso os nanotubos precipitam e aderem ao fundo do tubo, a solução é descartada e o tubo é preenchido com água para retirar o excesso de silano. Agita-se o tubo para dispersar os nanotubos na água e os tubos são levados a centrífuga novamente. Esse processo é repetido quatro vezes, sendo que na última ao invés de água o solvente usado é a acetona. Após isso os nanotubos são secos no forno por 20h a 80 °C.

Aplicação

Após isso o nanotubo é disperso, com auxílio de ultrassom, na resina do epóxi, para então misturar com o catalizador, formar os corpos de prova que serão posteriormente analisados em ensaios mecânicos.

Resultados e Discussão

A seguir são exibidos dois espectros, de nanotubos, de análise por infravermelho em pastilhas de KBr com 1% em massa de amostra, obtidos pela máquina de infravermelho Spectrum One – PerkinElmer. O primeiro espectro corresponde a uma amostra oxidada, ainda não silanizada, enquanto que a segunda é de uma amostra de nanotubo oxidado e silanizado.

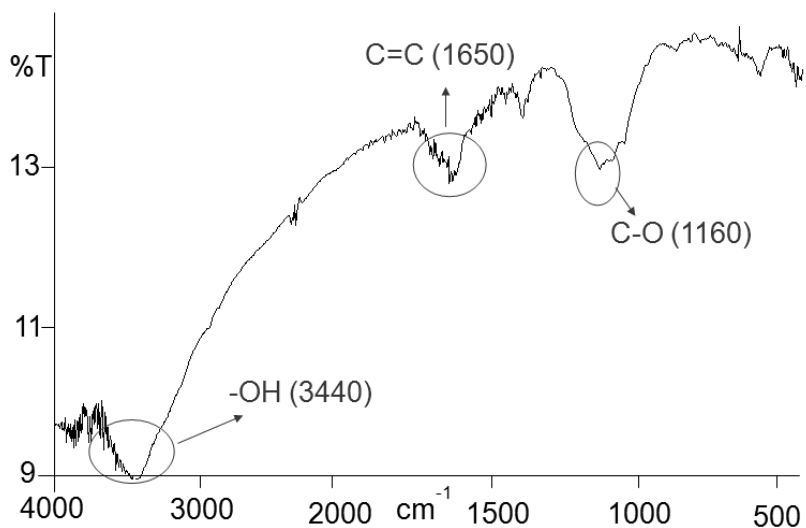


Figura 5 – Espectro de amostra de nanotubos oxidados, não silanizados.

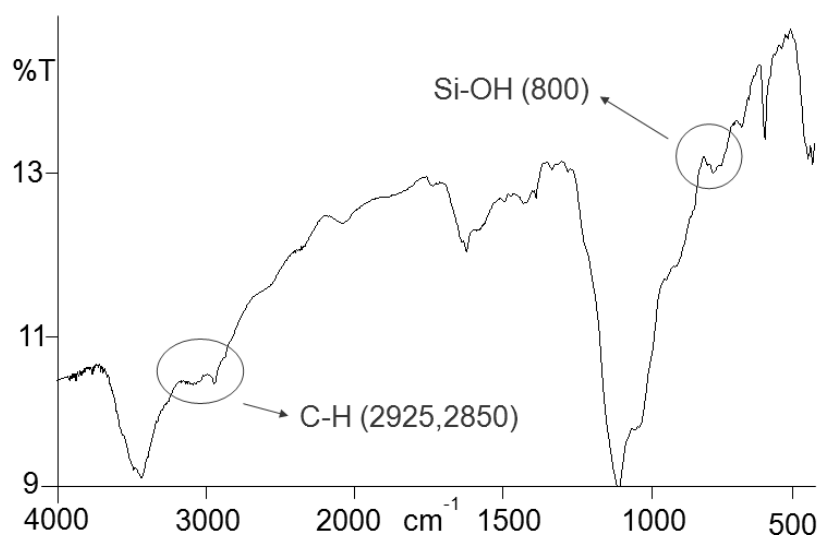


Figura 6 – Espectro de amostra de nanotubos oxidados e silanizados.

Como pode ser observado na Figura 6, há presença de banda correspondente ao silano, comprovando a presença do organossilano ligado ao nanotubo, pois ondas da frequência correspondente a ligação com o silano foi absorvido pela amostra, confirmando a silanização.

Os picos dos gráficos indicam ondas absorvidas, cada pico corresponde a onda de uma certa frequência. Como cada elemento absorve onda de uma determinado frequência, é possível saber quais os elementos que compõe a amostra de acordo com a frequência das ondas absorvidas. Os picos destacados do primeiro espectro (Figura 5) são característicos do

nanotubos oxidado, pois correspondem as ligações do nanotubo com OH (3440), O (1160) e dupla entre carbonos (1650).

Ao funcionalizar os nanotubos é esperado que apareçam novas ligações. Podemos observar no espectro do nanotubo silanizado (Figura 6) a presença dessas ligações: entre carbono e hidrogênio (C-H 2925 e 2850) e ligações com o silano (Si-OH 800), confirmando a silanização.

Infelizmente não é possível determinar a quantidade de silano presente nos nanotubos por essa análise do espectro, apenas se há silano na amostra. Dessa forma não é possível saber a eficiência do processo e se há silano suficiente para garantir boa interação com a resina.

Reforços nanométricos têm interações a nível molecular, aumentando os efeitos sinérgicos entre matriz e nanoestruturas, assim, apenas pequenas quantidades de nanotubos de carbono pode aumentar drasticamente as propriedades mecânicas dos nanocompósitos quando os contatos interfaciais, através de ligações covalentes, e uma boa dispersão são alcançados.

Os nanotubos já dispersos no epóxi atuam como nano elementos de carga que ajuda a evitar a propagação das microtrincas formadas quando o epóxi é submetido a algum esforço. O nanotubo possui altíssima resistência e acaba prendendo essas microtrincas, que por sua vez não possuem energia suficiente para romper os nanotubos e continuar a se propagar. Ao segurar as microtrincas, os nanotubos evitam que elas se propaguem e rompam o material. Os nanotubos são também responsáveis de desviar o trajeto das microtrincas fazendo com que elas percam energia e demorem mais para romper o material. Tudo isso acaba deixando o epóxi mais resistente a esforços e impactos.

Como os nanotubos se dispersam aleatoriamente na matriz do epóxi eles apresentam um comportamento diferente das fibras usadas em compósitos, que aumentam consideravelmente a resistência a esforços unidirecionais.

Conclusões

Por meio desse procedimento foi possível silanizar os nanotubos usando o 3-aminopropil-tri-etoxisilano e agregá-los ao epóxi.

Referências Bibliográficas

- Dean, D.; Abdalla, M.; Robinson, P.; Nyairo, E. (2008) *Cure behavior of epoxy/MWCNT nanocomposites: The effect of nanotube surface modification*.
- Kathi, J.; Rhee, K. Y.; Lee, J. H. (2009) *Effect of Chemical Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with 3-Aminopropyltriethoxysilane on Mechanical and Morphological Properties of Epoxy Nanocomposites*. Composites: Part A **40**, 800-809.
- Ji, H.L.; Kyong, Y.R.; Joong, H.L. (2010) *Effects of moisture absorption and surface modification using 3-aminopropyltriethoxysilane on the tensile and fracture characteristics of MWCNT/epoxy nanocomposites*.
- Liu, J.; Zubiri, M.R.; Vigolo, B.; Dossot, M.; Fort, Y.; Ehrhardt, J.J.; McRae, E. (2007) *Efficient Microwave-Assisted Radical Functionalization of Single-wall Carbon Nanotubes*. Carbon, **45**, 885-891.
- Bonalume, B.C.F. (2011) *Funcionalização de nanotubos de carbono*.
- Souza A.G.; Fagan S.B. (2007) *Funcionalização de Nanotubos de Carbono*. Química Nova, **30**.
- Peng, C.M.; Jang-Kyo, K.; Ben, Z.T. (2006) *Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent*.
- Fernandes, F.M. (2008) *Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontas de AFM*.
- Hiraki, A; Hirak, H. (2008) *Unique Carbon-Nano-Structure for High Quality Electron-Emitter to Be Employed in a Variety of Applications*. Revista Mexicana, **54**.