



Renato Barbosa de Oliveira

**Incorporação de nitrogênio em nanotubos de carbono
sintetizados por spray-pirólise**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Física da PUC-Rio
como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física

Orientador : Fernando Lázaro Freire Júnior

Rio de Janeiro, fevereiro de 2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Renato Barbosa de Oliveira

**Incorporação de nitrogênio em nanotubos de carbono
sintetizados por spray-pirólise**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Fernando Lázaro Freire Júnior

Orientador
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Stanislav Moshkalev

UNICAMP

Prof. Andre Santarosa Ferlauto

UFMG

Prof. Aldo Jose Gorgatti Zarbin

UFPR

Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 25 de fevereiro de 2010.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Renato Barbosa de Oliveira

Recebeu o título de Mestre em Física na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2005.

Ficha Catalográfica

Oliveira, Renato Barbosa de

Incorporação de nitrogênio em nanotubos de carbono sintetizados por spray-pirólise / Renato Barbosa de Oliveira ; orientador: Fernando Lázaro Freire Júnior. – 2010.

111 f. : il. (color.) ; 30 cm

Tese (Doutorado em Física)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Nanotubos de carbono. 3. Nitrogênio. 4. Sensores de gás. I. Freire Júnior, Fernando Lázaro. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

À Maria Teresa Figueira de Mello Nevares.

Agradecimentos

Ao Professor Fernando Lázaro Freire Júnior pelo profissionalismo e inestimável orientação científica.

À minha amiga Dra. Paola Ayala pela amizade e superlativa motivação pela ciência. De vez em quando encontramos pessoas que valem ouro.

Ao Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa por valiosa colaboração.

Às amigas Nélia, Giza, Márcia e Majô.

Aos amigos Edson, Carlos Augusto, Nilton e Sérgio, por participarem mais que ativamente da construção desse trabalho.

Ao amigo Lucas Sigaud pela amizade e saudável dialética; científica, contemporânea e filosófica.

Aos amigos, Douglas, Omar, Cardosinho, Bernardo, Eugênio, Nelson, Iury, Thiago e Viviane, Júnior, Luciana Campos e Luciana Faletti, Cyro, Iury, Leandro, Cleomar, Bruno Mello, Bruno Messer, Anderson, Daniel, Adriana, Simone, André e Luciana, Karla e Dilza Szwarcman. Em nenhuma ordem específica. Fica pra vocês o trabalho!!! Muito Obrigado.

À equipe do laboratório de microscopia eletrônica do LNLS.

À CAPES e ao CNPq pelo justo financiamento do trabalho.

e por último,

...mas nem por isso menos importante

à família Figueira de Mello Nevares.

Resumo

Oliveira, Renato Barbosa de ; Freire, Fernando Lázaro. **Incorporação de nitrogênio em nanotubos de carbono sintetizados por spray-pirólise**. Rio de Janeiro, 2010. 111p. Tese de Doutorado -- Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Apresenta-se neste trabalho dados relativos à incorporação de nitrogênio em nanotubos de carbono de múltiplas paredes. As amostras foram produzidas exclusivamente pelo processo de spray-pirólise usando ferroceno como catalisador. Como fonte de carbono foi usado tolueno juntamente com duas fontes de nitrogênio : acetonitrila e propionitrila. O parâmetro principal investigado é a fração proporcional dos precursores mas o papel da temperatura também é investigado. A caracterização das amostras inclui espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, e análise XPS para avaliar a proporção e concentração química nos produtos. Como complemento alguns testes preliminares foram realizados usando nanotubos de carbono como sensores de gás. Análise para vapores de gasolina e etanol são mostrados. Gases como por exemplo amônia foram também testados sob condições de pressão reduzida.

Palavras-Chave

Física; nanotubos de carbono; nitrogênio; sensores de gás.

Abstract

Oliveira, Renato Barbosa de ; Freire, Fernando Lázaro (Advisor). **Nitrogen incorporation in multi-walled carbon nanotubes synthesized by spray-pyrolysis**. Rio de Janeiro, 2010. 111p. Doctor's Thesis – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work we report results concerning the nitrogen incorporation into multiwalled carbon nanotubes. Samples were grown by spray-pyrolysis and use ferrocene as catalyst. As carbon source, toluene is used along two nitrogen precursors : acetonitrile and propionitrile. The main parameter investigated was the proportional fraction of precursors but the temperature role was also investigated. Characterization of the samples includes Raman spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy and for evaluate proportional atomic and chemical concentrations in the tubes: XPS analysis. Few preliminary tests were performed using carbon nanotubes as gas sensors. Vapour of gasoline and ethanol data are sampled. Gases were tested also under reduced pressure conditions.

Keywords

Physics; carbon nanotubes; nitrogen; gas sensors.

Sumário

1. Das Fibras de Carbono aos Nanotubos	1
2. Nanotubos de Carbono	4
2.1 A Geometria	4
2.2 Estrutura Eletrônica	10
2.3 Nanotubos de Carbono-Nitrogênio	17
3. Sintetizando Nanotubos	20
3.1 Visão Geral	20
3.1.1 Métodos de Produção	22
3.2 Spray-Pirólise	23
3.2.1 Os Materiais Precursores	32
3.2.2 A Sistemática de Deposição	32
4. Caracterizando Nanotubos	36
4.1 As Técnicas de Análise	37
4.2 Incorporação de Nitrogênio em Nanotubos De Carbono Sintetizados por Spray-Pirólise	56
4.2.1 Os Setores do Tubo	56
4.2.2 O Material Precursor	60
5. Testando NC : Sensores	69
5.1 Montagem	71
5.2 Testes	
5.2.1 Sensores de Vapor (T^{amb} , P_{atm})	74
5.2.2 Sensores de Gases(T^{amb} , $P_{reduzida}$)	77

6. Conclusões	82
7. Apêndices	84
7.1 Tabelas e Dados p/ NTC	84

Lista de Figuras

2.1	Estrutura cristalina do grafite, os vetores cristalinos são mostrados e os parâmetros de rede são : $a = b = 2,456 \text{ \AA}$; $c = 6,708 \text{ \AA}$;	4
2.2	{ref.[10]}Projeção ao longo da direção [001] do grafite, que resulta na folha de grafeno. Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os geradores da rede. A área destacada em cinza corresponde à célula unitária do nanotubo (n,m).	5
2.3	{ref.[11]}As projeções de \vec{R} nos vetores ortogonais \vec{T} e $\vec{C}h$. . .	7
2.4	Acima as linhas azul e vermelha indicam respectivamente os tubos armchair e zig-zag. À direita uma representação ilustrativa {ref.[4]}.	10
2.5	{ref.[13]} Na figura (a) as bandas de valência e condução para uma folha de grafeno na primeira zona de Brillouin, obtido pelo método tight-binding para primeiros vizinhos e para os elétrons π . Em (b) a estrutura de bandas resultante para o nanotubo (4,2) com a banda π na parte inferior e a banda π^* acima do gap que se localiza no nível de Fermi. Em (c) a densidade de estados para o diagrama de bandas ao centro. . .	11
2.6	{ref.[12]}Ilustração da formação de nanotubos SW a partir do enrolamento de folhas de grafeno.	12

2.7	{ref.[4]}Densidade de estados para nanotubos armchair e zigzag. Pode-se observar o comportamento metálico dos tubos armchair e semicondutor dos tubos zigzag.	13
2.8	Relações de dispersão unidimensional para nanotubos (a)armchair (5,5), (b)zigzag(9,0) e (c)zigzag(10,0). Os pontos X na primeira zona de Brillouin correspondem aos valores $k = \pm\pi/A$ e $\pm\pi/\sqrt{3}a$ para os tubos armchair e zigzag respectivamente. . .	15
2.9	À esquerda a representação para a célula unitária e zona de Brillouin estendida, acima (a) para nanotubos armchair e abaixo (b) para nanotubos zigzag[11]. (c) A estrutura de bandas para o nanotubo (12,0) à esquerda e (d) para o nanotubo (13,0) à direita[16].	16
2.10	A dependência da largura do gap em função do diâmetro do tubo[21].	16
3.1	À esquerda um exemplo típico de material produzido, veja ref. [27], ao centro outra amostra característica ref[28]; e à direita uma imagem de amostra produzida em nossos laboratórios(#7_A).	21
3.2	[Ref.[27]] Representação esquemática do mecanismo de crescimento para nanotubos de carbono produzidos por pirólise de hidrocarbonetos. Nela o material é craqueado na superfície da partícula metálica, podendo juntar-se à terminação de um tubo em formação dando continuidade ao crescimento.	25

3.3	Imagem de microscopia de transmissão apresentando partículas metálicas no interior de nanotubos de carbono, indicando ser possível o processo de crescimento sugerido na ref.[27]. Essa é a amostra #06 setor C produzida com 100% de acetonitrila e temperatura 900°C.	25
3.4	O Balão injetor. Essa é uma peça chave. Para uma deposição adequada o preciso ajuste dos diâmetros interno e externo do capilar interno e do bico de saída são responsáveis por permitir que a admissão do material se dê de forma adequada na região de deposição. Em baixo um detalhe do bico injetor.	27
3.5	Detalhe esquemático do bico injetor onde se mostra as dimensões relevantes para seu desenho. Veja também a parte inferior da figura 3.4	28
3.6	O aparato experimental. Um balão de vidro é responsável pela pulverização das partículas que são injetadas nos centros de reação dentro do forno. A temperatura estável nas regiões de síntese, juntamente com o fluxo contínuo de material faz com que funcione pretensamente como um reator não cíclico. Assinalados em vermelho estão as regiões do tubo e suas posições relativas dentro do forno.	29
3.7	O tubo de quartzo e seus setores. A linha vermelha mais a esquerda indica o ponto onde o tubo entra no forno. Veja a figura 3.6.	34
3.8	Exemplos de armazenamento do material recolhido por setores. Em determinadas deposições pode ocorrer de material não se formar em algum setor particular do tubo como pode ser visto para a amostra #56_E.	35

4.1	Espectros Raman típicos. Acima os espectros Raman para o setor A do tubo e para as amostras número #36(100% tolueno) acima, e abaixo a amostra #39 produzida com 100% de acetonitrila.	38
4.2	{ref.[35]}Com o intuito de se caracterizar nanotubos de carbono, mostram-se quatro espectros importantes. Ao alto a informação para o pico G de grafite HOPG. Em seguida o espectro para MWCNT, observe que isoladamente não se pode concluir sobre a existência de grafite ou nanotubos MW somente com essa informação [35]. Os dois espectros inferiores mostram o desdobramento da banda G (oculta em MWCNT) para os tubos de paredes simples, semicondutores e metálicos. A banda D se encontra fora dos limites da figura.	40
4.3	Descrição esquemática mostrando as vibrações atômicas da rede (a) o modo RBM (b) Os modos para a banda G.	41
4.4	Amostra #36 (100% tolueno - 850°C) : Acima a curva após o ajuste com os dados significantes no quadro e abaixo as razões I_D/I_G para os setores ao longo do tubo.	43
4.5	Amostra #39 (100% acetonitrila - 850°C) : Acima a curva após o ajuste com os dados significantes no quadro e abaixo as razões I_D/I_G para os setores ao longo do tubo.	44
4.6	Acima os espectros Raman em função da temperatura de deposição para as amostras da tabela 4.1. Em baixo a razão I_D/I_G . Os erros típicos da razão são também mostrados na figura.	45

4.7	Acima a imagem para o setor C da amostra #07 (acetonitrila 100% - 950°C) em forma de paisagem e abaixo um detalhe da mesma imagem em maior magnitude de ampliação.	47
4.8	Na figura imagens TEM para as amostras #05 (acima) e #06 (abaixo), ambas produzidas a partir de acetonitrila 100% em 900°C no setor C do tubo.(cortesia Dra. P. Ayala)	48
4.9	Espectro amplo de varredura (survey) para a amostra #11 (100% acetonitrila - 950°C) produzida com inclinação positiva. À direita da imagem dois exemplos da variação de intensidade do pico 1s para o nitrogênio em função da presença no material precursor. São as amostras #29 e #39 (obtidas por deposição à 850°C) acima e embaixo respectivamente. Observe que para a amostra #29 o pico do nitrogênio é quase imperceptível. . .	52
4.10	Deconvolução do pico 1s do carbono. Corresponde à amostra #11_A produzida com acetonitrila 100% e temperatura 950°C.	54
4.11	Deconvolução do pico 1s do nitrogênio. Corresponde à amostra #11_A produzida com 100% acetonitrila e temperatura 950°C.	55

4.12	A figura acima mostra como varia a característica do material depositado ao longo do eixo do tubo para a amostra #7. Observa-se que o comprimento médio tende a diminuir assim como o material se apresenta mais fragmentado. Esse efeito pode ser devido tanto ao consumo do catalisador como ao fato de que nos setores mais afastados é maior a probabilidade de o tamanho da gota precursora ter tamanho médio menor devido ao aumento da temperatura durante o vôo. Os setores estão indicados no alto ao lado do número da amostra: A[00-05] B[05-10] C[10-15] D[15-20] E[20-25]	57
4.13	As razões I_D/I_G para cada setor do tubo para a amostra #07.	58
4.14	A porcentagem de nitrogênio incorporado para a amostra #07 em cada setor do tubo	58
4.15	Acima a incorporação de nitrogênio em função da proporção de acetonitrila como fonte precursora. O gráfico na parte inferior mostra as razões I_D/I_G para as mesmas proporções. Dados para a temperatura de 850°C.	63
4.16	Acima a incorporação de nitrogênio em função da proporção de acetonitrila como fonte precursora. O gráfico na parte inferior mostra as razões I_D/I_G para as mesmas proporções. Dados para a temperatura de 900°C.	64
4.17	Acima a incorporação de nitrogênio em função da proporção de propionitrila como fonte precursora. O gráfico na parte inferior mostra as razões I_D/I_G para as mesmas proporções. Dados para a temperatura de 850°C.	66

4.18	Acima a incorporação de nitrogênio em função da proporção de propionitrila como fonte precursora. O gráfico na parte inferior mostra as razões I_D/I_G para as mesmas proporções. Dados para a temperatura de 900°C.	67
5.1	(a){ref.[14]}Essa figura ilustra a expulsão dos lobos π para o exterior do nanotubo devido a curvatura da folha de grafeno. (b){ref.[4]}Ilustração da modificação da estrutura cristalina pela incorporação de átomos de nitrogênio na forma piridínica e altamente coordenada (esferas vazadas). Esse modelo leva em conta as energias de ligação encontradas experimentalmente por análise XPS e EELS (Electron Energy Loss Spectrometry).	70
5.2	A figura mostra o espectro Raman para a amostra A1 (propionitrila / 900°C).	72
5.3	A figura mostra o espectro Raman para a amostra A3 (benzilamina / 900°C).	72
5.4	À esquerda, imagem de microscopia de varredura para nanotubos de carbono da amostra A6 sobre as grades de ouro dos sensores tipo 2. À direita imagem MEV para os nanotubos formados por acetonitrila da amostra A5.	73
5.5	À esquerda o dispositivo tipo 1. Ao centro dispositivo tipo 2 e à direita uma ilustração das características de suas malhas .	74
5.6	Aqui as figuras à esquerda e ao centro mostram as respostas dos sensores tipo 1 para a amostra A1 tanto para o álcool combustível como para a gasolina. À direita a resposta do sensor tipo 1 para a amostra A3 e gasolina.	76

5.7	A figura acima mostra o comportamento de saturação para os sensores do tipo 1.	77
5.8	A amostra A1 no sensor tipo 1 antes e depois de sonicada em acetona e expostas ao vapor de etanol.	78
5.9	A resposta para a acetona nos sensores tipo 1 e amostra A5. A redução no valor da resistência quando ocorre a exposição pode ser explicada com a transferência de um elétron para o tubo aumentando desse modo sua condutividade.	79
5.10	Aqui os dados obtidos para a exposição do sensor à amonia em três faixas de pressão distintas: 10^1 acima, 10^0 ao centro e 10^{-1}	80

Lista de Tabelas

2.1	[PARTE 1/2] - Parâmetros para nanotubos de carbono. Nessa tabela n, m, t_1, t_2, p, q são inteiros e d, d_R, N, M são funções inteiras desses inteiros. E mdc indica o maior divisor comum entre os inteiros n e m . (Fonte : ref [12].)	8
2.2	[PARTE 2/2] - Parâmetros para nanotubos de carbono. Nessa tabela n, m, t_1, t_2, p, q são inteiros e d, d_R, N, M são funções inteiras desses inteiros. E mdc indica o maior divisor comum entre os inteiros n e m . (Fonte : ref [12].)	9
2.3	Dados para nanotubos de carbono.	10
3.1	Os elementos precursores e suas propriedades físico-químicas de interesse.	33
4.1	A relação das temperaturas de deposição para amostras produzidas com 100% de acetonitrila e coletadas no setor C do tubo. Veja figura 4.6.	42
4.2	Energia do nível 1s para o nitrogênio em compostos aromáticos contendo carbono em configuração sp^3	53

4.3	Energia do nível 1s para o nitrogênio em compostos aromáticos contendo carbono em configurações sp^3 e sp^2	53
4.4	Tabela com os dados das amostras para análise de incorporação de nitrogênio. Na coluna à esquerda #N identifica o número da amostra [veja a tabela de deposições no apêndice 7]. O número entre parênteses indica a proporção de acetonitrila ou propionitrila no material precursor. Na amostra #29 temos 10% de acetonitrila em tolueno enquanto na amostra #47, por exemplo, o material precursor é 100% acetonitrila. Em ambos os casos o catalisador é o ferroceno.	60
4.5	As razões I_D/I_G para as amostras produzidas com acetonitrila. A porcentagem de acetonitrila em cada amostra está indicada entre parênteses.	61
4.6	As razões I_D/I_G para as amostras produzidas com propionitrila. A porcentagem de propionitrila em cada amostra está indicada entre parênteses. Os campos indicados por ND representam dados não disponíveis.	61
5.1	As amostras	71
5.2	Amostra A5 - À esquerda as respostas dos sensores#5 para o álcool (tipo 1 acima e tipo 2 abaixo) e a direita para a gasolina. Chama a atenção o forte efeito de memória observado para o dispositivo tipo 2.	75
7.1	Valores para parâmetros de caracterização de tubos selecionados pelo vetor quiral $C_h = (n, m)$.(Fonte : ref [11])	84
7.2	Tabela de deposições - Parte1/2	85
7.3	Tabela de deposições - Parte2/2	86

1

Introdução : Das Fibras de Carbono aos Nanotubos

As fibras de carbono são formadas pelo crescimento filamentar de ligações sp^2 típicas do grafite ao longo de um eixo paralelo ao plano basal formando estruturas com alta razão comprimento-diâmetro[1]. Muitas dessas formas de carbono que foram estudadas na escala micrométrica possuem análogos em escala nanométrica. Embora nanotubos de carbono possam ser crescidos em uma gama de maneiras, uma em especial, o método de spray-pirólise, é bastante semelhante à usada para o crescimento de fibras de carbono : a deposição química na fase de vapor (CVD)[2]. Fibras de carbono crescidas por este método alcançam diâmetros que vão de 100nm até algumas centenas de micrômetros.

Desde o início do século XIX o homem procura por materiais novos com propriedades especiais; e mais recentemente após a 2ª Guerra Mundial, impulsionado por exemplo, pela demanda das indústrias aeronáutica e aeroespacial. Devido ao fato de que as ligações carbono-carbono observadas no grafite são as ligações químicas mais rígidas na natureza, conseqüência de

sua reduzida distância internuclear e do caráter covalente, os nanotubos de carbono são excelentes candidatos para se enquadrar no quesito dos mais resistentes materiais já produzidos.

A primeira fibra de carbono foi produzida por Thomas A. Edison em busca de um filamento para as primeiras lâmpadas elétricas. Seguindo esse trabalho pioneiro de Edison[3] a pesquisa em filamentos de carbono procedeu de modo mais lento com sua substituição pelos mais resistentes filamentos de tungstênio. O segundo impulso veio na década de 50 quando a indústria buscou estruturas sofisticadas, mais resistentes e mais leves no intuito de construir materiais com propriedades mecânicas superiores. Este foi um período de intensa atividade na busca de materiais filamentosos mais perfeitos, reduzindo os defeitos de fabricação de modo a evitar o aparecimento e propagação de rupturas. O desejo de se sintetizar filamentos mais cristalinos em condições melhores controladas, fez com que a síntese por CVD evoluísse, lançando uma base científica, quanto ao mecanismo e termodinâmica para o crescimento em fase de vapor. Em paralelo a esses estudos outros pesquisadores trabalharam no processo de síntese de fibras de carbono crescidas por vapor conduzindo ao uso comercial corrente ainda na década de 1990 para várias aplicações. Atualmente as pesquisas continuam no sentido de se obter materiais com melhor qualidade e no desejo de se diminuir os custos de produção.

Provavelmente a primeira série de imagens de alta resolução em microscopia de transmissão (HRTEM) de nanotubos de carbono foram obtidas por M.Endo na década de setenta [4, 5]. Endo procurava analisar a estrutura interna de fibras de carbono produzidas a partir da pirólise de benzeno e ferroceno para elucidar o mecanismo de crescimento de modo a controlar a produção em massa de fibras. A necessidade de amostras finas para análise

HRTEM fez com que ele variasse os parâmetros de produção para alcançar fibras finas, menores que 100nm, acabando por encontrar formas de grafite tubular da ordem de nanômetros. Infelizmente esse trabalho causou pouco impacto devido ao fato de que naquele momento os cientistas estavam mais interessados em fibras de carbono com diâmetros da ordem de vários micra. À medida que a pesquisa em escala micrométrica prosseguia, conseguiam-se diâmetros cada vez menores ($< 10nm$), existem trabalhos[6, 7] ainda na década de 70 que mostram nanotubos com diâmetro menor que 10 nm. Nesta altura uma pergunta precisava ser respondida. Qual seria o tamanho mínimo para o diâmetro desses filamentos?

O estímulo para se estudar filamentos de carbono com pequenos diâmetros veio com a descoberta dos fulerenos em 1985 [8]. Em dezembro de 1990 em um encontro sobre compostos de carbono, foram mostrados trabalhos contendo uma nova rota de síntese para fulerenos, e veiculou-se uma proposta no sentido de existirem nanotubos em dimensões comparáveis ao C_{60} . Em 1991 na Filadélfia foi exposto um trabalho sobre a simetria de nanotubos fechados por meias-cascas de fulerenos. Mas foi o importante trabalho de Iijima que suprimiu a lacuna entre modelo teórico e a observação experimental[9].

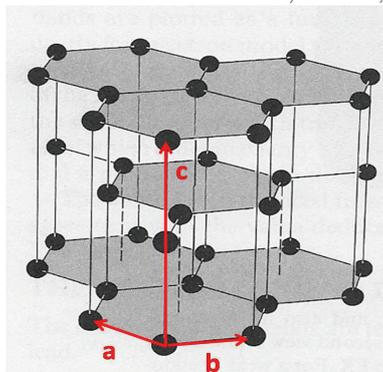
2

Nanotubos de Carbono

2.1 A Geometria

A mais estável forma alotrópica do carbono é o grafite. Pode ser descrita como o empilhamento de folhas de grafeno em uma estrutura cristalina hexagonal simples, com quatro átomos de carbono na base. Os planos cristalinos basais possuem um arranjo hexagonal, onde átomos de carbono se encontram separados por uma distância $a_{c-c}=1,42\text{\AA}$, e a distância interplanar é aproximadamente $3,347\text{\AA}$, como mostrado na figura 2.1.

Figura 2.1: Estrutura cristalina do grafite, os vetores cristalinos são mostrados e os parâmetros de rede são : $a = b = 2,456 \text{\AA}$; $c = 6,708 \text{\AA}$;



A constante de rede no plano é $2,456\text{\AA}$. Ao longo da direção perpendicular ao eixo de crescimento \vec{c} as hibridizações atômicas são do tipo sp^2 , enquanto as forças de ligação interplanares são do tipo van Der Waals, que permitem sem muito esforço os deslocamentos entre planos adjacentes.

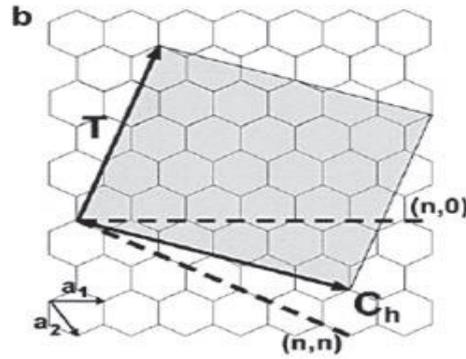


Figura 2.2: {ref.[10]} Projeção ao longo da direção $[001]$ do grafite, que resulta na folha de grafeno. Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os geradores da rede. A área destacada em cinza corresponde à célula unitária do nanotubo (n,m) .

Um nanotubo de carbono é uma estrutura cilíndrica resultante do enrolamento de uma única folha de grafeno e pode assumir inúmeros arranjos geométricos em função de seu vetor quiral. A figura 2.2 ilustra uma folha de grafeno e as quantidades relevantes a respeito da estrutura de um nanotubo¹. O vetor quiral \vec{C}_h é o comprimento circunferencial do tubo, e faz um ângulo θ com a direção $(n,0)$ (zig-zag)². Cada tubo é unicamente identificado pelo par (n, m) .

O vetor quiral \vec{C}_h é construído usando-se os vetores de base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e o par (m,n) como mostrado a seguir :

¹Neste capítulo os dados são apresentações da referência [11]

²veja figura2.4

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (n, m \text{ inteiros e } : 0 \leq |m| \leq n) \quad (2.1)$$

Uma vez definido o vetor chiral \vec{C}_h , uma quantidade importante é o diâmetro do tubo d_t .

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} \quad (2.2)$$

O vetor \vec{T} é definido como vetor de translação cujo módulo corresponde ao comprimento da célula unitária. É paralelo ao eixo do tubo e perpendicular ao vetor quiral. A partir da origem, o vetor \vec{T} se estende até o primeiro ponto da rede do grafeno. Por essa razão as quantidades t_1 e t_2 não possuem divisor comum à exceção da unidade (veja tabela 2.2). A quantidade d é o maior divisor comum (mdc) entre n e m , e não deve ser confundido com o diâmetro do tubo d_t .

O vetor \vec{T} é matematicamente definido por :

$$\mathbf{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (\text{onde } t_1, t_2 \text{ são inteiros}) \quad (2.3)$$

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R} \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R} \quad (2.4)$$

$$d_r = \begin{cases} d & \text{se } (n-m) \text{ não é múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{se } (n-m) \text{ é múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (2.5)$$

Uma outra quantidade importante é o vetor de simetria \vec{R} que é usado para gerar as coordenadas atômicas para uma célula unitária. Fisicamente o vetor \vec{R} consiste em uma rotação ψ em torno do eixo do tubo, seguido por uma translação τ na direção do eixo³.

³Em analogia com a geometria de parafusos de rosca a quantidade τ seria o “passo” do nanotubo

$$\vec{R} = p\vec{a}_1 + p\vec{a}_2 \equiv (p, q), \quad (\text{onde } p, q \text{ são inteiros}) \quad (2.6)$$

$$\tau = \frac{|\mathbf{R} \times \vec{C}_h|}{L} = \frac{(mp - nq)T}{N} \quad (2.7)$$

$$\psi = \frac{|\mathbf{T} \times \mathbf{R}|}{T} \frac{2\pi}{L} = \frac{2\pi}{N} \quad (2.8)$$

Os inteiros p e q devem ainda satisfazer uma condição adicional, veja as tabelas 2.1 e 2.2. A quantidade N é o número de hexágonos na célula unitária e é mostrado na mesma tabela. Na figura 2.3 mostra-se o vetor \mathbf{R} em termos de suas projeções nos vetores ortogonais \vec{C}_h e \mathbf{T} .

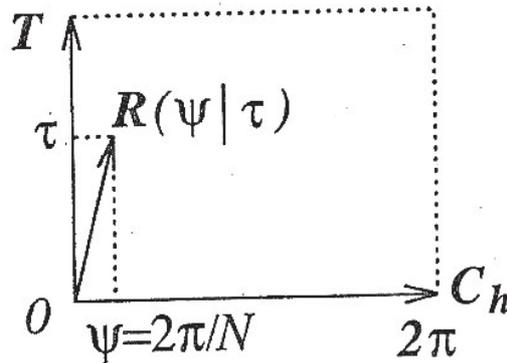


Figura 2.3: {ref.[11]}As projeções de \vec{R} nos vetores ortogonais \vec{T} e \vec{C}_h

Dentre a miríade de arranjos possíveis, duas se destacam por suas características eletrônicas. São os tubos conhecidos por armchair e zig-zag⁴ conforme mostrado na figura 2.4.

A tabela abaixo mostra algumas das quantidades importantes para nanotubos de carbono. Para uma referência mais completa a respeito dos parâmetros estruturais e dados para diversos nanotubos veja o apêndice 7.1.

⁴Os nomes sugestivos se referem à um formato hipotético das bordas do tubo

Tabela 2.1: [PARTE 1/2] - Parâmetros para nanotubos de carbono.

Nessa tabela n, m, t_1, t_2, p, q são inteiros e d, d_R, N, M são funções inteiras desses inteiros. E mdc indica o maior divisor comum entre os inteiros n e m .

(Fonte : ref [12].)

símbolo	nome	fórmula	valor
a	comprimento do vetor unitário	$a = \sqrt{3} a_{C-C} = 2.49\text{Å}$	$a_{C-C} = 1.44\text{Å}$
\vec{a}_1, \vec{a}_2	vetores unitários	$(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2})a, (\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2})a$	coordenadas (x,y)
\vec{b}_1, \vec{b}_2	vetores unitários da rede recíproca	$(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1)\frac{2\pi}{a}, (\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2})\frac{2\pi}{a}$	coordenadas (x,y)
\vec{C}_h	vetor quiral	$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m)$	$(0 \leq m \leq n)$
L	comprimento de \vec{C}_h	$L = \vec{C}_h = a \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	
d_t	diâmetro	$d_t = L/\pi$	
θ	ângulo chiral	$\sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}$ $\cos \theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}$	$0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{6}$
d	$\text{mdc}(n, m)$	$d_R = d$ se $(n-m)$ é múltiplo de 3d	
d_R	$\text{mdc}(2n+m, 2m+n)$	$d_R = 3d$ se $(n-m)$ não é múltiplo de 3d	

Tabela 2.2: [PARTE 2/2] - Parâmetros para nanotubos de carbono.

Nessa tabela n, m, t_1, t_2, p, q são inteiros e d, d_R, N, M são funções inteiras desses inteiros. E mdc indica o maior divisor comum entre os inteiros n e m .

(Fonte : ref [12].)

símbolo	nome	fórmula	valor
\mathbf{T}	Vetor de Translação	$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2)$	$\text{mdc}(t_1, t_2)=1$
T	comprimento de \mathbf{T}	$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}$ $T = \mathbf{T} = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}$	
N	número de hexagonos na célula unitária	$N = \frac{2(n^2+m^2+nm)}{d_R}$	
\mathbf{R}	vetor de simetria	$\mathbf{R} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 \equiv (p, q)$	$\text{mdc}(p, q)=1$
τ	passo de \mathbf{R}	$t_1 q - t_2 p = 1, (0 \leq mp - nq \leq N)$ $\tau = \frac{(mp-nq)T}{N} = \frac{MT}{N}$	
ψ	ângulo de rotação de \mathbf{R}	$\psi = \frac{2\pi}{N}$ radianos	
M	número de \mathbf{T} em \mathbf{NR}	$\mathbf{NR} = C_h + M\mathbf{T}$	

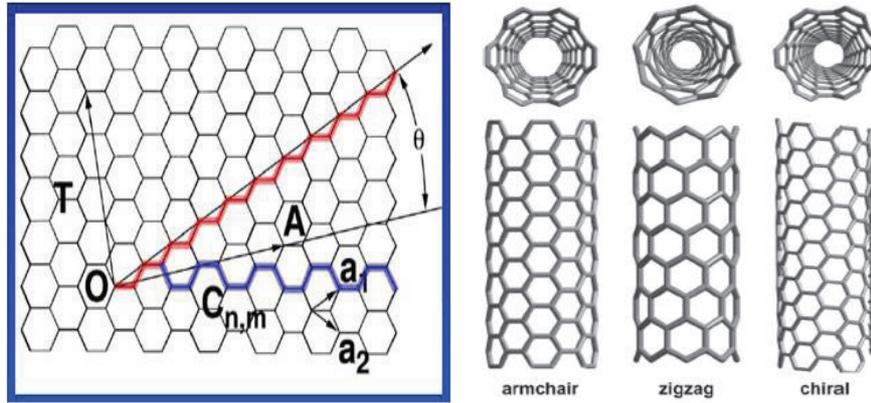


Figura 2.4: Acima as linhas azul e vermelha indicam respectivamente os tubos armchair e zigzag. À direita uma representação ilustrativa {ref.[4]}.

Tabela 2.3: Dados para nanotubos de carbono.

(\vec{C}_h)	vetor de translação (\vec{T})	diâmetro (Å)	vetor de simetria (\vec{R})
(10,10)	(1,-1)	13,56	(1,0)
(10,0)	(1,-2)	7,83	(1,-1)
(8,3)	(14,-19)	7,72	(3,-4)

2.2 Estrutura Eletrônica

Nanotubos de carbono de paredes simples ⁵, como mencionado, são construídos a partir do enrolamento de folhas de grafeno. Desse modo pode-se procurar compreender sua estrutura eletrônica a partir das mesmas propriedades para folhas de grafeno que são mostradas na figura 2.5. As folhas de grafeno são semicondutores de gap zero cuja estrutura eletrônica perto do nível de Fermi é formada por uma banda π (ligante) ocupada e uma banda π^* (antiligante) vazia [veja ref. [12] pág. 115].

Apesar de o grafeno ser um semicondutor com gap zero, a teoria prediz

⁵SWCNT - Single Walled Carbon Nanotubes

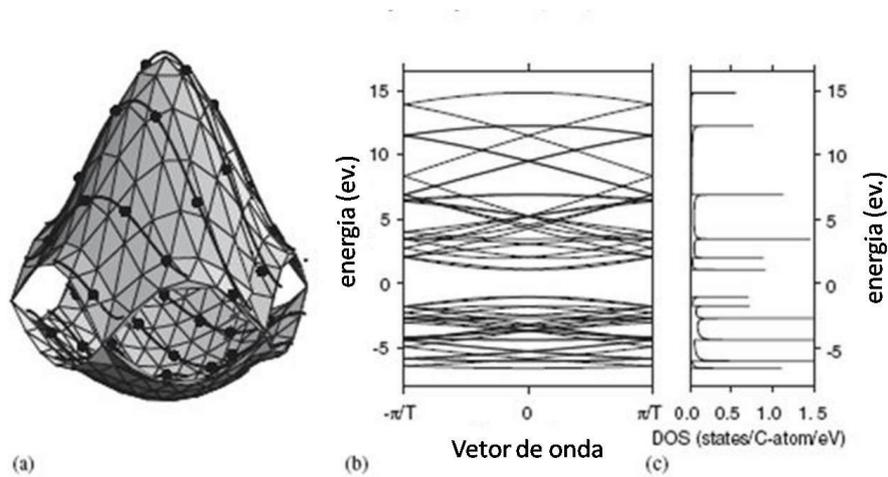


Figura 2.5: {ref.[13]} Na figura (a) as bandas de valência e condução para uma folha de grafeno na primeira zona de Brillouin, obtido pelo método tight-binding para primeiros vizinhos e para os elétrons π . Em (b) a estrutura de bandas resultante para o nanotubo (4,2) com a banda π na parte inferior e a banda π^* acima do gap que se localiza no nível de Fermi. Em (c) a densidade de estados para o diagrama de bandas ao centro.

que nanotubos de carbono podem ser metais ou semicondutores com diferentes larguras de gap. Como mostrado na figura 2.6, quando um tubo se forma, as condições de contorno periódicas impostas ao longo da circunferência (vetor quiral \vec{C}_h) impõe que somente um conjunto de vetores (estados) k do grafeno são permitidos. Esse conjunto depende da helicidade do tubo, e portanto fica completamente especificado por um par de inteiros (n,m) definidos pela equação 2.1.

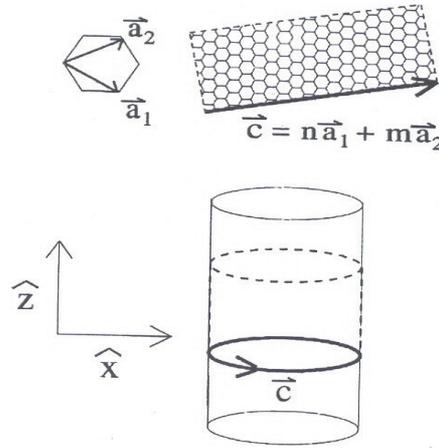


Figura 2.6: {ref.[12]} Ilustração da formação de nanotubos SW a partir do enrolamento de folhas de grafeno.

O confinamento ao longo da circunferência é responsável pelo aparecimento de picos no espectro Raman que não existem para o grafite. Um segundo tipo de confinamento surge porque os elétrons devem se propagar ao longo do eixo do tubo em uma estrutura tipicamente periódica definida pelo vetor de translação \vec{T} . Essa restrição é responsável pelo aparecimento de singularidades no gráfico da densidade de estados, chamadas singularidades de Van Hove (SVH) como mostrado na figura 2.7 [14]. Assim, na direção do eixo do tubo um conjunto discreto de valores ($\delta k = 2\pi/T$) é esperado uma

vez que os tubos não são idealmente infinitos mas possuem comprimento finito da ordem de μm . Medidas experimentais da estrutura eletrônica feitos por STM confirmam a existência das singularidades de Van Hove (SVH)[15].

O caráter unidimensional para a estrutura eletrônica de nanotubos de carbono revela uma propriedade única em materiais. Os nanotubos de carbono podem ser metálicos ou semicondutores dependendo exclusivamente de sua estrutura geométrica. É único no sentido de que essa característica não exige qualquer dopagem ou substituição para ter sua estrutura eletrônica alterada.

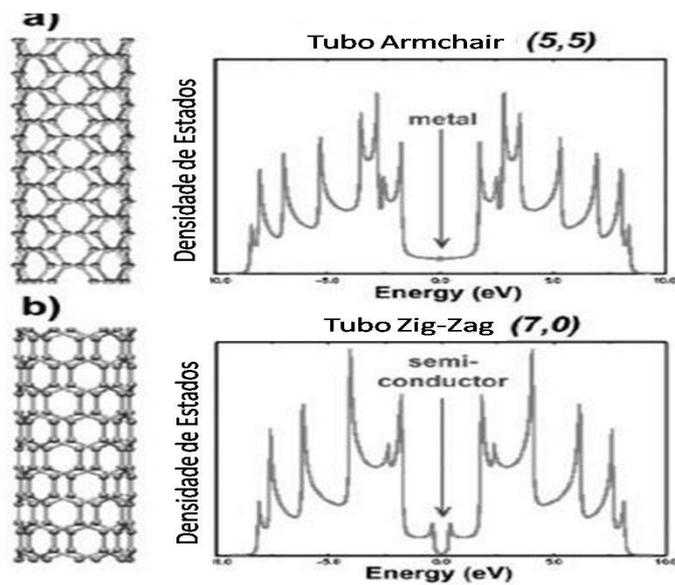


Figura 2.7: {ref.[4]} Densidade de estados para nanotubos armchair e zigzag. Pode-se observar o comportamento metálico dos tubos armchair e semicondutor dos tubos zigzag.

Como regra geral para a metalicidade de nanotubos de carbono de paredes simples pode-se considerar : todos os tubos armchair (n,n) são metálicos. Os tubos (n,m) com $n - m = 3j$ onde j é um inteiro diferente de zero são semicondutores de gap estreito proporcional à $1/R^2$ e os remanescentes são também semicondutores mas com gap largo proporcional à $1/R$. Observa-se

ainda que para a maioria dos nanotubos de gap estreito, que tem origem nos efeitos de curvatura, este é tão pequeno que para propósitos práticos podem ser considerados metálicos à temperatura ambiente [ref.[12] pág.116].

A estrutura de bandas para nanotubos de carbono foi primeiramente verificada por cálculos tight-binding [16, 17, 18], e vale para tubos com grande diâmetro.

Em tubos com pequeno raio ⁶, devido à sua curvatura, ocorre forte rehibridização entre os estados σ e π que modificam a estrutura eletrônica. Cálculos *ab initio* usando o método do funcional da densidade (DFT) e a aproximação da densidade local (LDA) [20] mostram que nanotubos de carbono são estáveis até diâmetros bastante reduzidos onde ocorre de fato um forte efeito de rehibridização e bandas de condução baixas são introduzidas na região do gap devido à hibridização das bandas σ^* e π^* . Como resultado, o gap de tubos semicondutores de pequeno raio são reduzidos por mais de 50% e por exemplo o tubo (6,0) que é predito semicondutor apresenta comportamento metálico[ref.[12] pág.117].

Na figura 2.8(a) pode-se observar a estrutura de bandas para o nanotubo armchair (5,5), a intersecção das bandas de valência e condução à uma distância igual a dois terços da distância $k=0$ até a fronteira da zona de Brillouin no nível de Fermi causa uma degenerescência entre essas bandas e dizemos que o nanotubo (5,5) é um semicondutor de gap zero que irá exibir comportamento metálico em temperaturas finitas porque pequena energia é necessária para excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução. O nanotubo (9,0) é metálico por exibir nenhum gap em $k=0$ e finalmente o nanotubo (10,0) apresenta um gap estreito e é portanto um nanotubo semicondutor.

⁶O menor nanotubo conhecido possui 3Å de diâmetro [19].

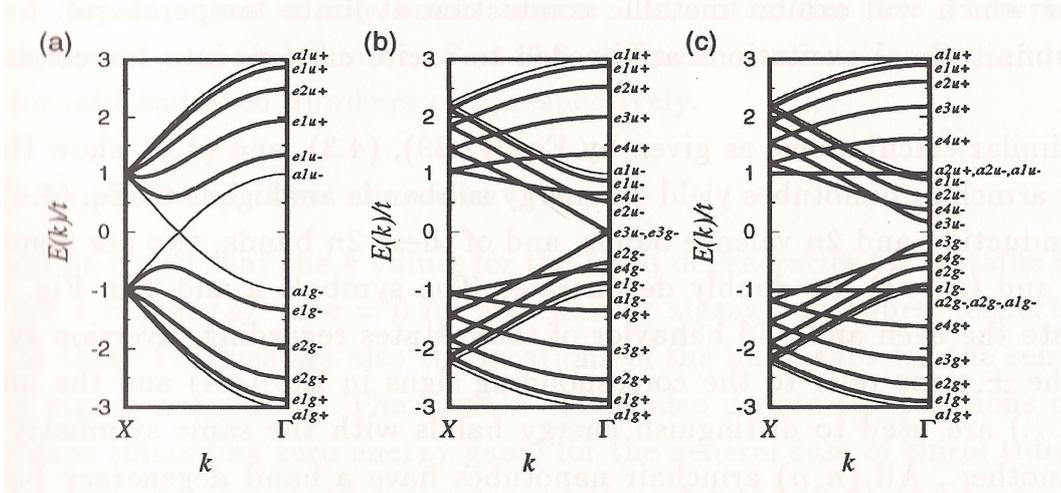


Figura 2.8: Relações de dispersão unidimensional para nanotubos (a)armchair (5,5), (b)zigzag(9,0) e (c)zigzag(10,0). Os pontos X na primeira zona de Brillouin correspondem aos valores $k = \pm\pi/A$ e $\pm\pi/\sqrt{3}a$ para os tubos armchair e zigzag respectivamente.

Na figura 2.9 mostra-se à esquerda a representação para a célula unitária e a zona de Brillouin estendida para nanotubos de carbono armchair e zigzag. Essa construção é importante porque os cálculos feitos para estrutura eletrônica considera direções na rede recíproca que estão diretamente associadas aos vetores de onda eletrônicos \vec{k} permitidos[11]. Na mesma figura à direita os resultados da referência [16] onde pode-se observar novamente o comportamento metálico para o tubo (12,0) e semiconductor para o tubo (13,0).

Faz-se por último três observações importantes.

- Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT - Multi Walled Carbon Nanotubes) são um arranjo concêntrico de nanotubos de paredes simples (SWCNT), em que a distância entre as superfícies de tubos adjacentes varia em função da direção radial. A maioria das medições

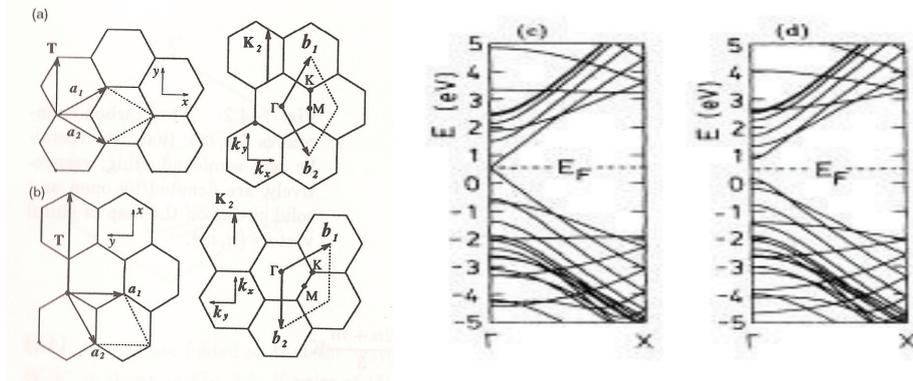


Figura 2.9: À esquerda a representação para a célula unitária e zona de Brillouin estendida, acima (a) para nanotubos armchair e abaixo (b) para nanotubos zigzag[11]. (c) A estrutura de bandas para o nanotubo (12,0) à esquerda e (d) para o nanotubo (13,0) à direita[16].

experimentais e cálculos teóricos apontam uma distância média entre os tubos de $3,4\text{\AA}$ [14].

- Todos esses cálculos são realizados para estruturas regulares de nanotubos de carbono de paredes simples. Quando consideramos nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT) existem correlações entre tubos adjacentes e mesmo o tubo mais externo apresenta variações em sua estrutura

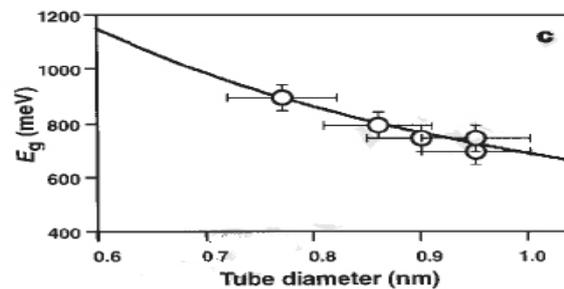


Figura 2.10: A dependência da largura do gap em função do diâmetro do tubo[21].

eletrônica (devido à interações com os tubos internos), em relação à sua relação de dispersão isolada. Uma vez que o gap é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo (veja figura 2.10 e a referência [21]) pode-se inferir que MWCNT apresentam comportamento metálico.

- Todas as considerações anteriores a respeito da estrutura eletrônica de nanotubos de carbono têm validade no regime de dopagem em que são consideradas substituições na rede cristalina da ordem de partes por milhão (ppm). A justificativa se encontra no fato que os resultados obtidos anteriormente consideram o modelo de bandas rígidas onde um deslocamento do nível de Fermi é considerado devido à uma variação do número de doadores e/ou receptores. Quando a substituição alcança fração razoável do material (por exemplo : N_xC_y nanotubos) então modificações na estrutura de bandas não podem ser desprezadas e o modelo de bandas rígidas não pode mais ser aplicado quando se deseja determinar propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono com nitrogênio[22].

2.3 Nanotubos de Carbono-Nitrogênio

Atualmente o estudo de nanotubos de carbono compreende uma vasta área de pesquisa e busca de aplicações para essas novas estruturas, tanto na forma de SWCNT como MWCNT. Assim como na indústria de semicondutores, o termo dopagem é usado para frações em parte por milhão (ppm) podemos considerar que não foram formadas ligas ou compostos. Para nanotubos dopados é fundamental um controle preciso no mecanismo de síntese, onde, no produto final além da forma substitucional, podem ocorrer a forma piridínica com uma ligação insatisfeita e conseqüente ruptura na rede cristalina (veja

figura 5.1(b)), e no caso de MWCNT outros tipos de incorporação devem ser considerados, como por exemplo posicionamento entre as paredes de tubos adjacentes.

Sabe-se que a dopagem na forma substitucional para SWCNT com nitrogênio conduz à um material tipo n[23], mas considera-se que a substituição na forma piridínica possa assumir comportamento n ou p (em analogia com semicondutores) de acordo com as posições dos sítios substitucionais[24].

É nesse quadro que se mostra mais importante o desenvolvimento de técnicas com bom controle dos parâmetros para o crescimento de nanotubos de carbono dopados por nitrogênio. Deve-se ter em mente que até o momento os esforços nesse sentido tiveram como objetivo principal obter taxas maiores de incorporação. A síntese de MWCNT dopados com nitrogênio produzidos por CVD exige controle dos parâmetros termodinâmicos envolvidos uma vez que a maior reatividade do nitrogênio em relação ao carbono facilita sua incorporação, que pode levar à geração de defeitos nos tubos. Por outro lado, a avaliação da incorporação de nitrogênio com o uso de TEM-EELS em amostras dopadas, inferiores a 0.1%, é uma tarefa bastante complexa e algumas melhorias têm sido realizadas com avanços na resolução em energia (na ordem de 0.5ev.) em conjunto com a resolução espacial (abaixo de um nanômetro)[25, 26].

Se queremos então que nanotubos de carbono dopados sejam usados como blocos construtores de dispositivos, como por exemplo sensores de gás e/ou dispositivos emissores de campo com alta densidade de corrente, é imprescindível ajustar suas propriedades físicas, tais como : propriedades mecânicas, reatividade nas paredes, e comportamento eletrônico através do controle da quantidade e posicionamento dos átomos substitutivos na rede. Esse ensejo virá com o desenvolvimento conjunto de métodos de crescimento

finamente controlados e desenvolvimento de técnicas de análise mais sensíveis e precisas[22].

3

Sintetizando Nanotubos

3.1 Visão Geral

A síntese de nanotubos de carbono pode ter mesmo sido iniciada muito antes de a espécie humana alcançar a civilização. Quando material rico em carbono é queimado, como por exemplo em fogueiras de acampamento, é possível que parte do material produzido seja composto de nanotubos de carbono.

A partir de 1991 quando Iijima identificou a existência de nanotubos de carbono em amostras produzidas por descarga de arco[9], várias técnicas foram desenvolvidas no sentido de otimizar sua composição em relação ao produto final. Podemos ter nanotubos produzidos por ablação a laser e/ou nanotubos produzidos usando-se a energia solar entre as mais diversas e curiosas formas propostas.

Mas de todas as concepções, uma se destaca por sua importância histórica: a deposição química na fase de vapor (CVD)⁷. Esse processo já há muito era usado na produção de fibras de carbono, e têm sua termodinâmica bem estabelecida. Fibras de carbono comerciais são feixes com diâmetros na ordem

⁷Do original em inglês - Chemical Vapour Deposition

de $10\mu\text{m}$ e comprimento muito longo, o que suscitou o questionamento pelos cientistas a respeito do diâmetro mínimo em que essas estruturas poderiam existir. A pesquisa que levou aos nanotubos procurava estruturas de fibras de carbono mais resistentes a rupturas e à subsequente propagação destas no material(veja a referência [1] - CAP.2).

Na figura 3.1 é mostrado o aspecto típico do material produzido por spray-pirólise. À esquerda imagem da referência [27], e ao centro ref.[28]. Mais à direita uma amostra típica produzida em nossos laboratórios. Nos três materiais distintos pode-se observar uma característica comum que é o perfeito alinhamento dos tubos. As superfícies planas existem devido ao fato de que os nanotubos de carbono crescem perpendiculares à superfície do tubo de quartzo.

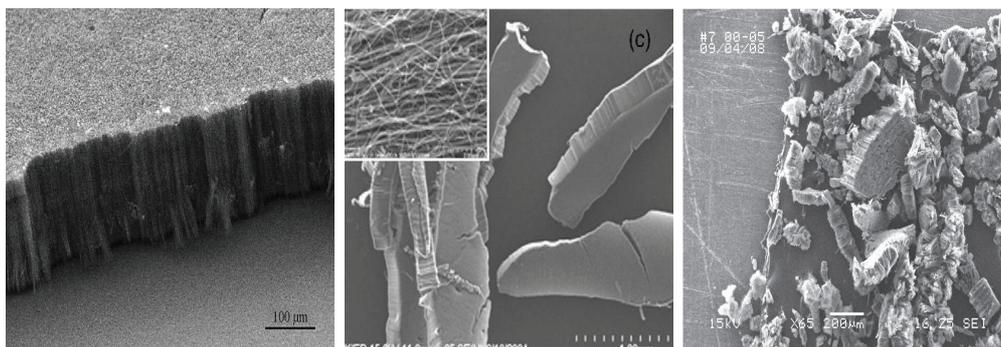


Figura 3.1: À esquerda um exemplo típico de material produzido, veja ref. [27], ao centro outra amostra característica ref[28]; e à direita uma imagem de amostra produzida em nossos laboratórios(#7_A).

O método de deposição química em fase de vapor pode apresentar duas formas básicas. Na primeira o catalisador é colocado dentro do forno e uma mistura de gases que são a fonte de carbono é injetada dando origem ao crescimento de nanotubos em um substrato, podendo ser auxiliada por exemplo por um plasma em um método conhecido por Plasma Enhanced CVD. Uma

segunda abordagem é conhecida como método de spray-pirólise e se mostrou muito útil para a síntese de MWCNT alinhados[29].

Nesse processo uma mistura precursora contendo tanto a fonte de carbono como o catalisador em proporções adequadas é atomizada no interior de um tubo de quartzo, em atmosfera inerte de argônio. No setor do tubo que se encontra dentro de um forno de temperatura controlada, essa mistura se deposita nas paredes em formas alotrópicas de carbono e se as condições de contorno são ajustadas de forma favorável, observa-se preferencialmente a formação de nanotubos de carbono. O ambiente definido pelo gás carreador é importante e existem trabalhos que estudam o efeito da atmosfera nas propriedades do material produzido[30, 31].

Nanotubos de carbono podem ser produzidos por uma enorme quantidade de maneiras. Em verdade a produção destes compostos sempre permeou a história da ciência e Thomas Alvin Edison morreu sem saber que havia produzido a primeira fibra de carbono, nem muito menos que em suas amostras poderiam haver quantidades apreciáveis de nanotubos de carbono.

3.1.1 Métodos de Produção

Atualmente existem diversos arranjos experimentais para a produção de nanotubos de carbono. Cada um desses métodos possui suas qualidades e limitações.

- Descarga de Arco

Esse método consiste na passagem de corrente contínua (ou pulsos de corrente) entre dois eletrodos de grafite de alta pureza em uma atmosfera inerte. Observa-se a formação de depósito no catodo enquanto o anodo é consumido. A primeira demonstração da produção de SWCNT

por descarga de arco usando um metal como catalisador foi feita por Iijima e Ichihashi [4, 32] Uma condição ideal para a formação de nanotubos é mostrada na ref. [33].

- Vaporização à LASER.

Esse método consiste na incidência de um laser de alta potência, Nd-YaG ou CO₂, em um alvo de grafite puro colocado em um forno. Os tubos são coletados em uma armadilha resfriada. A condição ideal para a formação de SWCNT é dada na ref. [34] e envolve atmosferas de Ar ou N₂.

- Eletrólise

Processo de custo reduzido mas incapaz de produzir SWCNT. Envolve a formação de nanotubos de carbono em fase líquida.

- PECVD

Existe um outro processo de crescimento também por deposição química na fase de vapor onde o catalisador se encontra à principio separado da fonte de carbono. Nesse processo, um filme fino do material catalisador é aquecido em vácuo até que o filme, em fase líquida, coalesça na forma de gotas na superfície de um material (óxido de silício, por exemplo) quando é então exposto à fonte de carbono, que por se apresentar em forma de plasma renomeia a técnica para PECVD (Plasma Enhanced CVD).

3.2 Spray-Pirólise

O método de spray-pirólise é uma técnica de deposição química em fase de vapor (CVD) cuja principal característica é que uma mistura líquida contendo

o catalisador e a fonte de carbono é pulverizada no interior de um tubo de quartzo.

O processo de formação de nanotubos de carbono na superfície e nas imediações da parede do tubo ainda não é muito bem conhecido mas sabe-se que ocorre uma nucleação das partículas catalisadoras a partir da decomposição da molécula que contém o átomo metálico, e o crescimento do tubo se dá em primeira etapa quando a partícula alcança a superfície do tubo de quartzo, podendo porém, se os parâmetros forem favoráveis apresentar crescimento contínuo quando nova quantidade de material precursor (contendo nova partícula catalisadora!) se junta à terminação de um nanotubo em crescimento [27] dando continuidade ao processo conforme esquematizado na figura 3.2. Esse arranjo é capaz de explicar a presença de partículas metálicas ao longo do eixo do nanotubo (veja a figura 3.3), em vez de se observar a presença de uma única partícula metálica na ponta de crescimento ou na base do nanotubo junto à parede de quartzo como é comum no crescimento por PECVD[4].

Na figura 3.2 mostra-se um provável mecanismo de crescimento de nanotubos de carbono produzidos por spray-pirólise. Após a formação de uma partícula catalítica metálica a fonte de carbono passa a sofrer craqueamento e se difundir pela superfície do metal⁸ e então se recombina no outro lado oposto (mais frio) em forma de domínios tipo sp^2 do grafite. O processo continua até que a atividade catalítica da partícula seja desativada e/ou a fonte de carbono seja interrompida. Se o sistema encontra-se em situação ideal, pode haver continuação do crescimento quando nova porção de material alcança a terminação de um tubo já formado como sugerem as figuras 3.2 e

⁸Alguns autores consideram a hipótese de o carbono se difundir pelo interior da partícula metálica.

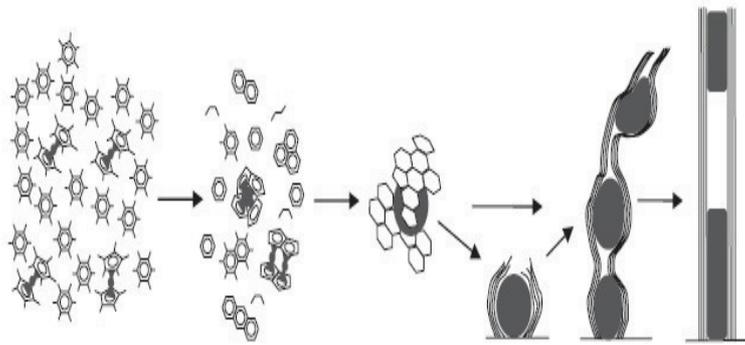


Figura 3.2: [Ref.[27]] Representação esquemática do mecanismo de crescimento para nanotubos de carbono produzidos por pirólise de hidrocarbonetos. Nela o material é craqueado na superfície da partícula metálica, podendo juntar-se à terminação de um tubo em formação dando continuidade ao crescimento.

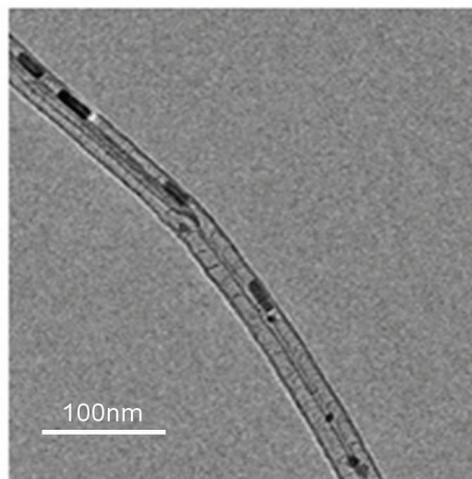


Figura 3.3: Imagem de microscopia de transmissão apresentando partículas metálicas no interior de nanotubos de carbono, indicando ser possível o processo de crescimento sugerido na ref.[27]. Essa é a amostra #06 setor C produzida com 100% de acetonitrila e temperatura 900°C.

3.3, apontando a possibilidade de se produzirem nanotubos de comprimentos muito longos.

A peça fundamental da montagem consiste em um bico injetor do tipo para cromatografia mostrada na figura 3.4, cujos detalhes importantes são : o diâmetro do tubo de saída do líquido, o fluxo de gás no balão e o registro, responsável pela admissão do líquido, assim como o fluxo do gás responsável por carrear a mistura. O preciso ajuste desses parâmetros é responsável por permitir a admissão da mistura em condições ideais.

O aparato experimental consiste de um forno tubular INTI FT-1200-GAS com alcance máximo de temperatura de 1050⁰C. Em seu interior um tubo de quartzo com diâmetro de 254 mm (veja figura 3.6). O balão de cromatografia é responsável por injetar o material precursor na forma apropriada. Essa peça é crítica para a formação adequada do material precursor e deposição de nanotubos de boa qualidade, e por isso será descrita com mais detalhes a seguir.

O capilar interno, responsável por conduzir o material precursor deve ser o mais fino possível de modo a não produzir gotas de tamanho excessivo que não possam ser apropriadamente atomizadas ao serem introduzidas na região de síntese. É constatação empírica do autor que quanto menor forem as partículas atomizadas melhor a qualidade dos tubos produzidos. Em seguida deve existir um delicado balanço entre o diâmetro externo do capilar d_E , a distância para a saída do balão l e o importante diâmetro interno da saída do gás carreador D , esses elementos são mostrados esquematicamente na figura 3.5. O fluxo e a velocidade de ejeção do material precursor é criticamente sensível a esses parâmetros.

Para uma dada configuração dos parâmetros d_E , l , e D , o fluxo do gás carreador fica limitado à uma faixa de valores máximo e mínimo de modo a

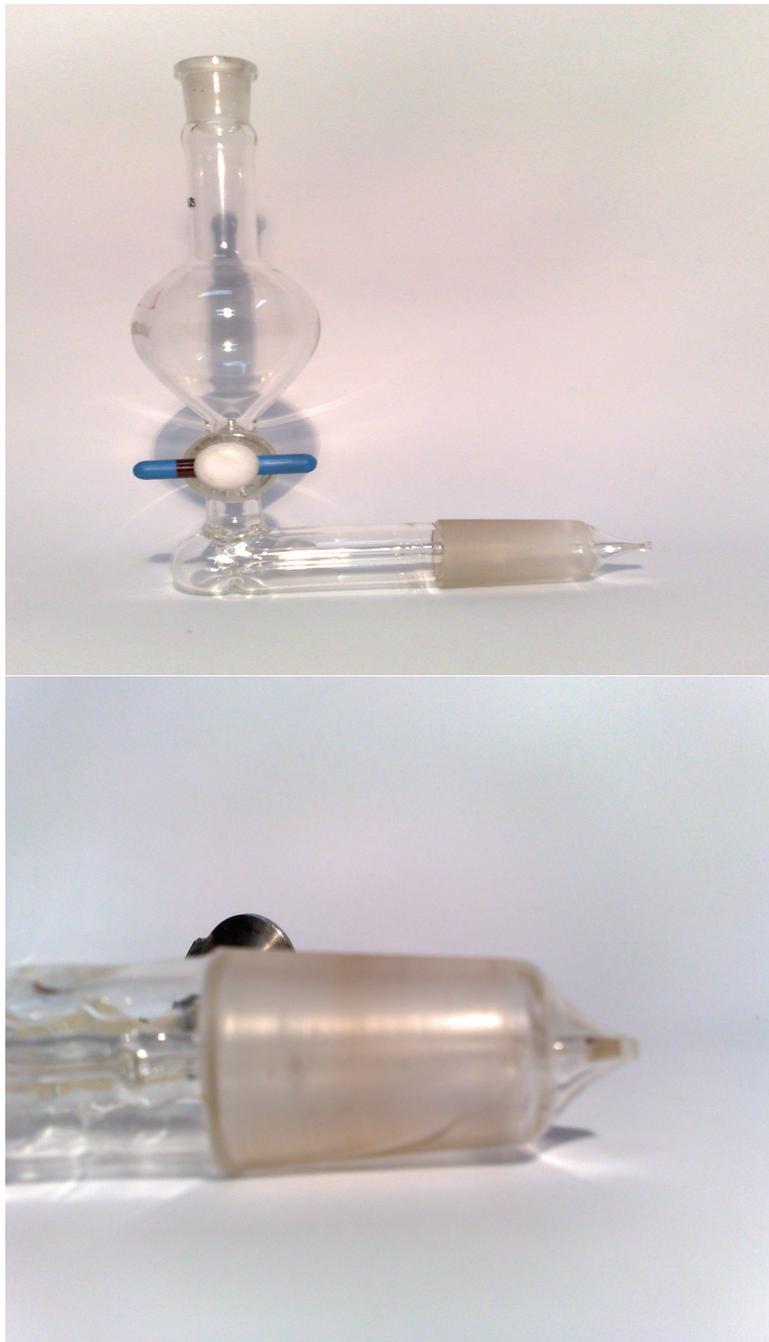


Figura 3.4: O Balão injetor. Essa é uma peça chave. Para uma deposição adequada o preciso ajuste dos diâmetros interno e externo do capilar interno e do bico de saída são responsáveis por permitir que a admissão do material se dê de forma adequada na região de deposição. Em baixo um detalhe do bico injetor.

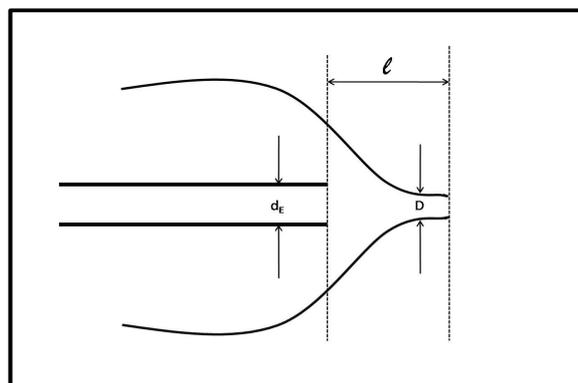


Figura 3.5: Detalhe esquemático do bico injetor onde se mostra as dimensões relevantes para seu desenho. Veja também a parte inferior da figura 3.4

produzir material com características apropriadas. Essa faixa de utilização é determinante no escoamento e deposição do material. Mais à frente ao considerarmos o posicionamento do aparato reator será feita uma descrição da influência dessas considerações na formação de material na parede do tubo. Ainda em relação ao balão injetor, sua construção será responsável pela faixa útil de funcionamento. Ao longo do período de síntese das amostras, ficou claro que eles apresentavam variações de funcionamento em relação ao número de deposições em que foi utilizado. O frágil bico injetor apresentava desgastes e em não raras situações seu funcionamento ficou comprometido a ponto de ter que ser substituído. Considerando-se que essa é uma peça manufaturada artesanalmente, mesmo o mais habilidoso vidreiro teria dificuldades em construir dois balões que possuíssem características idênticas. Muitas dificuldades emergem dessa limitação e pode-se dizer que dos 3 balões construídos, dois possuíam características favoráveis, um já se encontra inativado, um está em uso, e um em reserva. Balões industriais foram testados sem sucesso devido a problemas de conexão com o tubo de quartzo. A consequência disso é que eventualmente as condições de deposição tiveram que

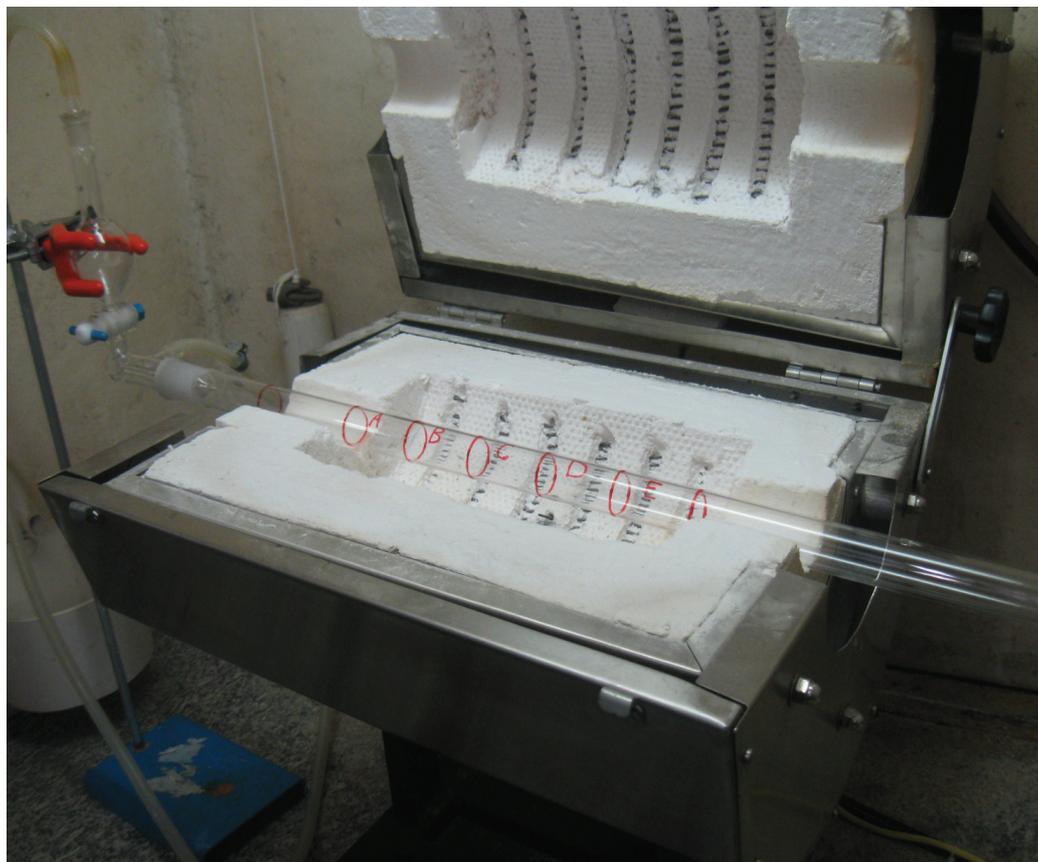


Figura 3.6: O aparato experimental. Um balão de vidro é responsável pela pulverização das partículas que são injetadas nos centros de reação dentro do forno. A temperatura estável nas regiões de síntese, juntamente com o fluxo contínuo de material faz com que funcione pretensamente como um reator não cíclico. Assinalados em vermelho estão as regiões do tubo e suas posições relativas dentro do forno.

ser alteradas em função das propriedades dos balões e alguns conjuntos de amostras tiveram que ser refeitos devido à falhas nesse dispositivo, que ao ser substituído conduz à um regime de deposição distinto, conseqüentemente tornando não comparáveis as amostras produzidas com o anterior. Por outro lado essa deficiência levou à descoberta que o tamanho e qualidade das amostras eram muito dependentes da qualidade do material fornecido pelo bico injetor assim como do regime de deposição.

No outro extremo do tubo os gases resultantes são filtrados em um menisco preenchido com acetona que possui duas utilidades : filtrar da melhor maneira possível os gases tóxicos oriundos da queima do material precursor, e formar uma interface ar líquido que impede o retorno de ar atmosférico durante o processo de resfriamento, o que poderia causar contaminação e até destruição do material depositado. Como a síntese envolve o uso de líquidos com algum grau de toxicidade e também a formação de gases tóxicos durante a queima, todo o aparato é protegido dentro de uma capela com exaustor apropriado.

Quanto ao posicionamento do forno e do tubo reator uma consideração adicional importante. O reator pode apresentar três posições distintas : todo o aparato na horizontal, uma inclinação negativa em que o balão injetor se encontra em posição elevada em relação à exaustão e uma inclinação positiva em que o balão injetor se encontra abaixo da linha de exaustão.

Os primeiros testes foram feitos com inclinação negativa com o intuito de evitar que o material que se condensasse após a saída do forno retornasse e contaminasse a amostra. São exemplos dessa configuração as amostras #1,#2 e #3⁹. Na verdade muitas amostras haviam sido produzidas anteriormente com o intuito de se determinar a quantidade ótima de material

⁹Veja todos os parâmetros das deposições no apêndice 7 tabelas 7.2 e 7.3

precursor. Se for muito pouca a quantidade do material precursor no balão, nenhum material é formado nas paredes e se, ao contrário, se encontra em excesso a consequência é a acumulação de sujeira por cima da monocamada ideal que deveria se formar. Não é demais ressaltar que a quantidade do material precursor no balão depende da inclinação do reator, da temperatura de deposição, e do balão no sentido que esse delimita o fluxo ideal do gás carreador. Em inclinação negativa é preciso que o balão opere na faixa de 1500-2000 sccm, enquanto para a inclinação positiva um fluxo menor é exigido uma vez que o escoamento do ar quente favorece o deslocamento do material precursor no sentido da exaustão. Entra aqui a idéia de que TODOS esse parâmetros estão correlacionados porque, por exemplo, o balão para uso em inclinação positiva deve operar em fluxo da ordem de 750 sccm e a consequência da redução do fluxo do gás carreador, responsável pela atomização do material, é a formação de material pulverizado não próprio para deposição. Via de regra, um balão sem capacidade de ajuste dos parâmetros d_E , l , e D mostrados na figura 3.5 não pode operar em ambos os regimes.

Foi a idéia de se obter um fluxo o mais laminar possível dentro do reator que motivou as deposições em inclinação positiva. O inconveniente é que o balão número 1, que favorecia o uso da inclinação positiva apresentou defeitos irre recuperáveis no bico injetor antes de se conseguir um set completo de amostras para análise, e apesar da ótima qualidade do material produzido, por exemplo com NT de comprimento superior a 200 μm , ele serviu apenas para mostrar, como se verá adiante, que essa configuração é de fato mais favorável que a negativa. Três novos balões foram construídos, entretanto todos se mostraram eficazes apenas para inclinação negativa. Desse modo nesse trabalho serão consideradas amostras produzidas apenas em configuração de inclinação negativa, e quando possível análises das amostras na outra confi-

guração serão mostradas quando houver interesse de comparação.

3.2.1 Os Materiais Precursores

Uma das idéias centrais desse trabalho é determinar a taxa de incorporação de nitrogênio em função da composição do material precursor. O primeiro passo é a escolha do catalisador, e o ferroceno foi escolhido por haver suficiente dados na literatura comprovando a eficácia de seu uso. Alternativas seriam o cobaltoceno ou o niqueloceno, que na verdade estão reservados para experimentos futuros. Com o intuito de se testar o índice de dopagem um líquido precursor que não deve possuir nitrogênio será denominado simplesmente como a fonte de carbono, e dois candidatos são o tolueno e o benzeno. Escolhemos o tolueno em detrimento ao benzeno mas isso sem alguma razão específica. A exemplo do material contendo o catalisador, em experimentos futuros o benzeno poderá fornecer importantes dados de comparação.

Para os testes de dopagem foram usados dois compostos orgânicos que possuem um único átomo de nitrogênio em suas moléculas : acetonitrila e propionitrila.

Na tabela 3.1 os dados relevantes sobre os precursores:

3.2.2 A Sistemática de Deposição

O material precursor, seja a fonte de carbono pura ou uma mistura com a fonte de nitrogênio é sonicado (5-10 min) juntamente com o catalisador, presente na proporção aproximada de 1% em massa. Testes com porcentagens de ferroceno de 0.5%, 1%, 2% e 4% foram feitos e a análise Raman mostrou que para todos esses valores o espectro é satisfatório mostrando a presença de nanotubos de carbono de boa qualidade. Para evitar um grande número de

Tabela 3.1: Os elementos precursores e suas propriedades físico-químicas de interesse.

Elemento	Estrutura	Densidade (<i>g/ml</i>)	Ponto de Fusão °C	Ponto de Ebulição °C
Ferroceno		2.69	174	249
Tolueno		0.8669	-93	110
Acetonitrila		0.786	-45	82
Propionitrila		0.7918	-91.8	97.2

parâmetros variáveis a proporção de 1% foi escolhida. Os fluxos de argônio para admissão (f_{baixo}) da amostra e para o carreamento (f_{alto}) são ajustados.

Com os parâmetros ajustados é iniciada a deposição e o tempo medido é mostrado nas tabelas 7.2 e 7.3 do apêndice . Em experiências preliminares após o esgotamento do material o forno permanecia ligado ainda por cinco minutos em fluxo de argônio com o intuito de eliminar material não desejado na amostra. Esse processo foi descartado uma vez que ficou evidente que o melhor seria desligar o aquecimento imediatamente após o fim da deposição.

O resfriamento se dá de forma natural (isto é não induzida) em atmosfera inerte de argônio e leva aproximadamente 4 horas para alcançar a temperatura ambiente quando, por exemplo a temperatura inicial é de $900^{\circ}C$.

O material é em seguida recolhido por setores do tubo e armazenado conforme é mostrado a seguir.



Figura 3.7: O tubo de quartzo e seus setores. A linha vermelha mais a esquerda indica o ponto onde o tubo entra no forno. Veja a figura 3.6.

Já nas primeiras deposições ficou evidente que as condições termodinâmicas não eram homogêneas ao longo do tubo. Era possível identificar diferenças formológicas a olho nú. Por isso, apesar de conduzir à um número grande de amostras, decidiu-se dividir o tubo de quartzo em setores. Cada deposição correspondia então a um conjunto de cinco amostras nomeadas de A até E. Dado que o comprimento útil do tubo era de 25 cm foram feitas divisões da seguinte maneira : setor A [0-5]cm, setor B [5-10]cm, setor C [10-15]cm, setor D[15-20]cm e setor E[20-25]cm na parte final do tubo, como mostrado na figura 3.7

As amostras são coletadas e armazenadas como mostra a figura 3.8 na página seguinte. Observe que a quantidade de material depositado por setor é muito dependente dos parâmetros de deposição podendo até não haver formação de depósito em determinado setor do tubo, como por exemplo, para a amostra #56_E.



Figura 3.8: Exemplos de armazenamento do material recolhido por setores. Em determinadas deposições pode ocorrer de material não se formar em algum setor particular do tubo como pode ser visto para a amostra #56_E.

4

Caracterizando Nanotubos

A caracterização de estruturas nanoscópicas envolve o uso simultâneo de uma família de técnicas. De um modo geral uma única técnica não é capaz de fornecer informação que seja suficientemente conclusiva. Nesse trabalho o principal parâmetro investigado é a incorporação de nitrogênio, em forma substitucional ou piridínica nas paredes de nanotubos de carbono de múltiplas camadas. Para a análise da composição química de estruturas pode-se citar duas técnicas convenientes.

- Electron Energy Loss Spectrometry (EELS) - Espectroscopia de perda de energia dos elétrons.
- X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) - Espectroscopia de Foto-elétrons induzidos por raios-x.

A primeira delas tem a vantagem de além de fornecer informações sobre a estrutura química do material pode também apresentar imagens do material analisado. Por outro lado é preciso um microscópio eletrônico de transmissão de alta-resolução, um equipamento sofisticado e de alto custo de aquisição, instalação e manutenção.

A técnica de XPS, que também é capaz de fornecer informações sobre a estrutura química, foi extensamente explorada neste trabalho uma vez que em nossos laboratórios existe um equipamento comercial.

Na primeira parte desse capítulo uma breve descrição das características principais das técnicas utilizadas e em seguida a análise completa do material selecionado.

4.1 As Técnicas de Análise

- **Espectroscopia Raman**

De acordo com extensa literatura [11, 14, 35, 36] em torno da caracterização de nanotubos de carbono com uso de espalhamento Raman existem quatro principais características que devem ser investigadas.

- RBM - Modo de Respiro radial (Radial Breathing Mode), na região de baixas frequências $\sim 200cm^{-1}$
- A banda D $\sim 1348cm^{-1}$
- A banda G $\sim 1580cm^{-1}$
- O espectro de segunda ordem para a banda G $\sim 2698cm^{-1}$

Os nanotubos de carbono sintetizados nesse trabalho são essencialmente de múltiplas paredes (MWCNT) e os modos RBM não serão discutidos por serem inerentes para identificação de SWCNT. De fato, o espalhamento Raman ressonante é uma técnica, que pode através da escolha da frequência da luz incidente, selecionar o diâmetro dos tubos de modo a intensificar seletivamente o sinal de resposta [14, 37]. Em conjuntos de MWCNT o que se vê nessa região é um sinal em forma de

ruído representando os diversos diâmetros presentes enquanto o sinal de nanotubos com diâmetros muito grandes é em geral muito fraco para ser detectado [35]. As características Raman para os tubos internos podem ser observadas somente quando uma boa condição de ressonância pode ser estabelecida [35, 38].

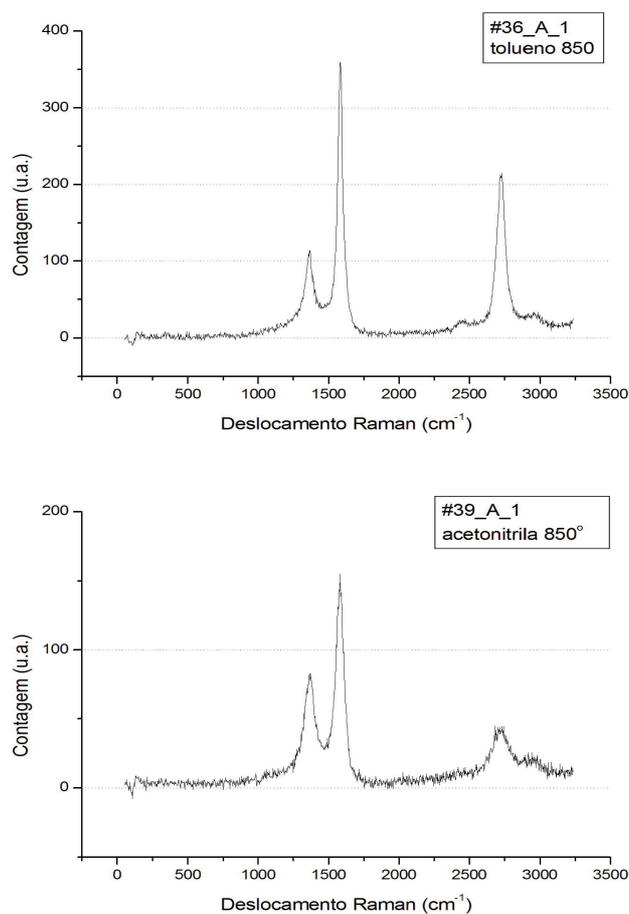


Figura 4.1: Espectros Raman típicos. Acima os espectros Raman para o setor A do tubo e para as amostras número #36(100% tolueno) acima, e abaixo a amostra #39 produzida com 100% de acetonitrila.

As análises Raman foram feitas com um espectrômetro NT-MDT Nte-

gra modelo MS5004i usando-se um laser de estado sólido com comprimento de onda de $473nm$.

Na figura 4.1 são mostrados dois espectros típicos obtidos das amostras. Acima o espectro Raman para a amostra #36_A que não contém nitrogênio no material precursor. Abaixo o espectro da amostra #39_A que foi sintetizada com acetonitrila pura e portanto máxima quantidade de nitrogênio na mistura precursora. Duas características devem ser ressaltadas. A redução relativa do pico de segunda ordem para a banda G em $2698cm^{-1}$ e o aumento proporcional da razão I_D/I_G entre as áreas dos picos G em $1580cm^{-1}$ e D em $1350cm^{-1}$. Ambas essas características estão diretamente relacionadas com a diminuição da qualidade da amostra, e serão discutidas mais detalhadamente adiante. Como a incorporação de nitrogênio tende a adicionar defeitos na rede cristalina, essa característica é auspiciosa e pode indicar que efetivamente encontraremos nitrogênio incorporado na rede em nossas amostras.

A primeira evidência observada é um pico intenso na região $1500-1600 cm^{-1}$ correspondendo aos modos normais de vibração, no plano, de um monocristal de grafite; a banda G. Quando consideramos nanotubos observa-se uma natural quebra da simetria para o modo G em duas componentes distintas G+ e G- como pode ser observado nas figuras 4.2 e esquematicamente na fig. 4.3 . A banda G+ que corresponde à vibrações na direção axial do tubo e a banda G- para as vibrações tangenciais. A extensão do pico G em torno de $1618cm^{-1}$ [fig.4.2 segundo gráfico de cima para baixo] é indicativo de defeitos em redes cristalinas de carbono sp^2 e é sempre menor quando amostras apresentam qualidade superior[35].

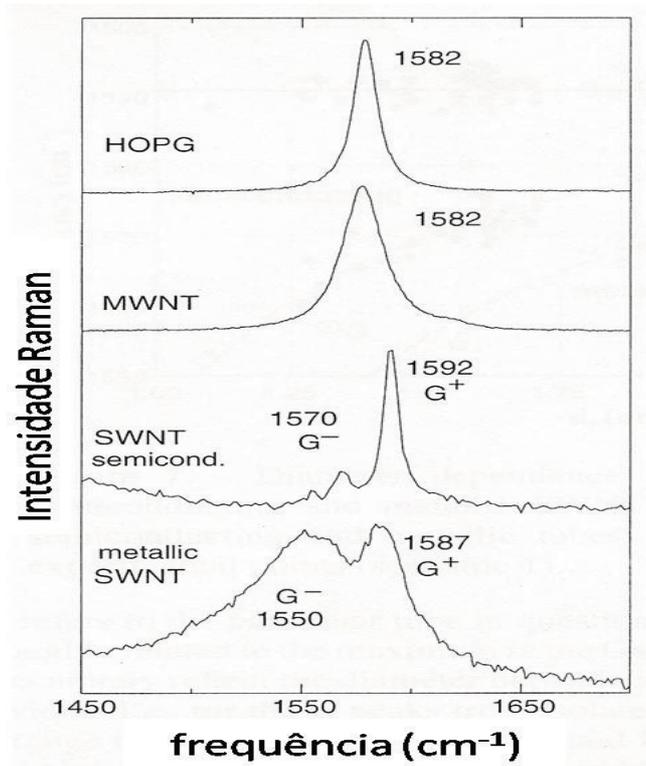


Figura 4.2: {ref.[35]} Com o intuito de se caracterizar nanotubos de carbono, mostram-se quatro espectros importantes. Ao alto a informação para o pico G de grafite HOPG. Em seguida o espectro para MWCNT, observe que isoladamente não se pode concluir sobre a existência de grafite ou nanotubos MW somente com essa informação [35]. Os dois espectros inferiores mostram o desdobramento da banda G (oculta em MWCNT) para os tubos de paredes simples, semicondutores e metálicos. A banda D se encontra fora dos limites da figura.

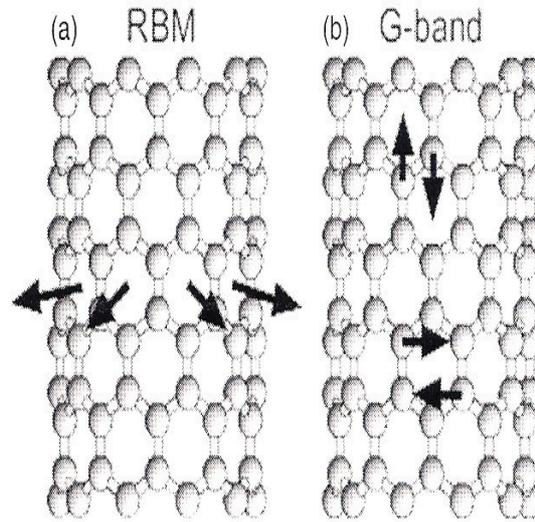


Figura 4.3: Descrição esquemática mostrando as vibrações atômicas da rede (a) o modo RBM (b) Os modos para a banda G.

Ainda com relação às características das amostras Raman e conforme mencionado, uma quantidade que avalia a qualidade de amostras é a razão entre as áreas dos picos D e G, nominalmente a razão I_D/I_G . Mostra-se a seguir o procedimento para o cálculo dessas razões.

O método usado é o ajuste dos picos I_D e I_G com o uso de Lorentzianas após a devida subtração dos fundos [veja referência [1] pág. 76]. As figuras 4.4 e 4.5 mostram na parte de cima os dados para o ajuste da amostra e abaixo as razões I_D/I_G para as amostras #36 e #39 nos cinco setores do tubo. A razão I_D/I_G passa por valores máximos nos setores B e C (parte central do tubo) indicando perda da qualidade provavelmente devido à maior temperatura nesses setores. Observa-se um comportamento sistemático onde as melhores amostras se encontram nos setores D e E, sendo que para a amostra sem nitrogênio (#36) no setor E foi

identificado a razão $I_D/I_G = 0,375$ para nanotubos não dopados. Para a amostra #39 com razão máxima de nitrogênio no material precursor a melhor razão $I_D/I_G = 0,799$ no setor D é consideravelmente superior em relação ao material não dopado, principalmente porque é sabido que a incorporação de nitrogênio nas paredes dos nanotubos tende a destruir a regularidade da rede

Uma vez que para o grafite HOPG a banda D é desprezível, admite-se como critério de melhor a menor razão para amostras de carbono, entre elas MWCNT[39].

Mostra-se em seguida na tabela 4.1 os dados para amostras produzidas com 100% de acetonitrila no material precursor onde a qualidade do material em função da temperatura é investigada. As análises da razão I_D/I_G são feitas para a parte central do tubo (setor C). Os dados indicam que a temperatura de 950°C é mais indicada por apresentar menor razão I_D/I_G . Na figura 4.6 pode-se ver acima os espectros Raman para as amostras da tabela 4.1 e em baixo as razões I_D/I_G para cada setor do tubo.

Tabela 4.1: A relação das temperaturas de deposição para amostras produzidas com 100% de acetonitrila e coletadas no setor C do tubo. Veja figura 4.6.

amostra #	temperatura
#8	800°
#5	900°
#9	950°
#7	1000°

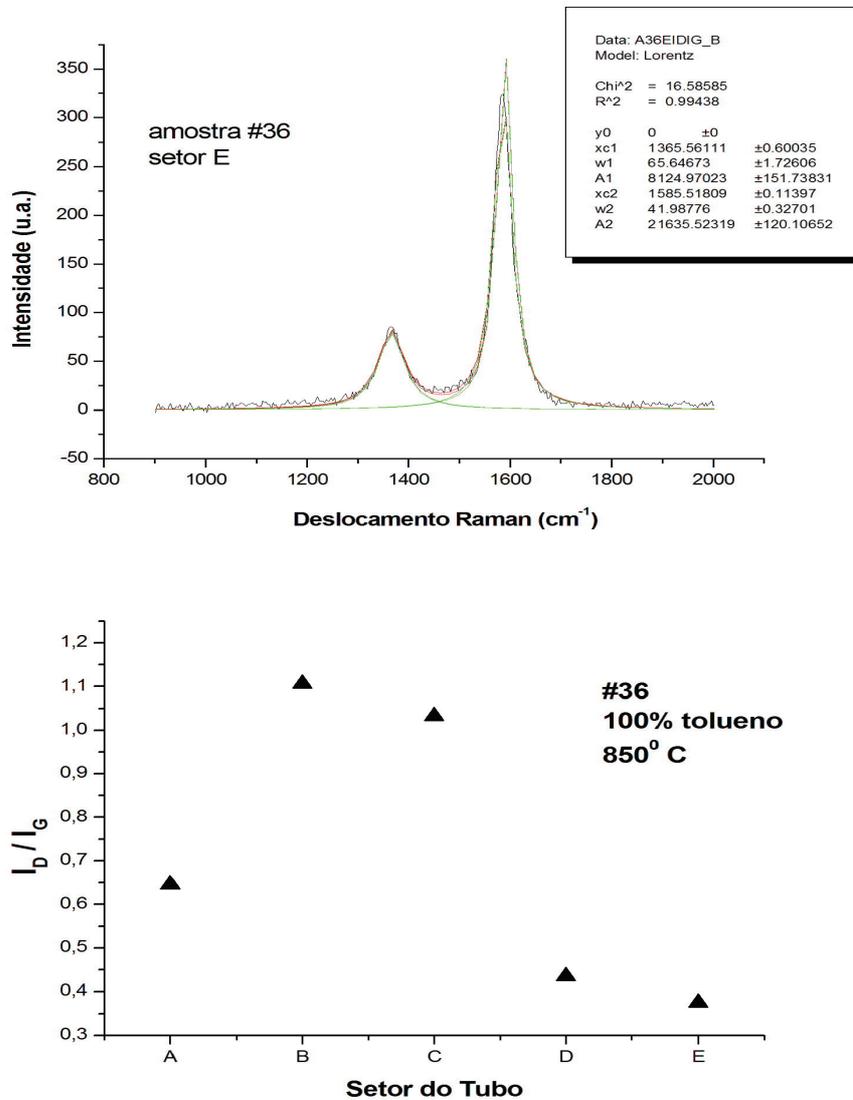


Figura 4.4: Amostra #36 (100% tolueno - 850°C) : Acima a curva após o ajuste com os dados significantes no quadro e abaixo as razões I_D/I_G para os setores ao longo do tubo.

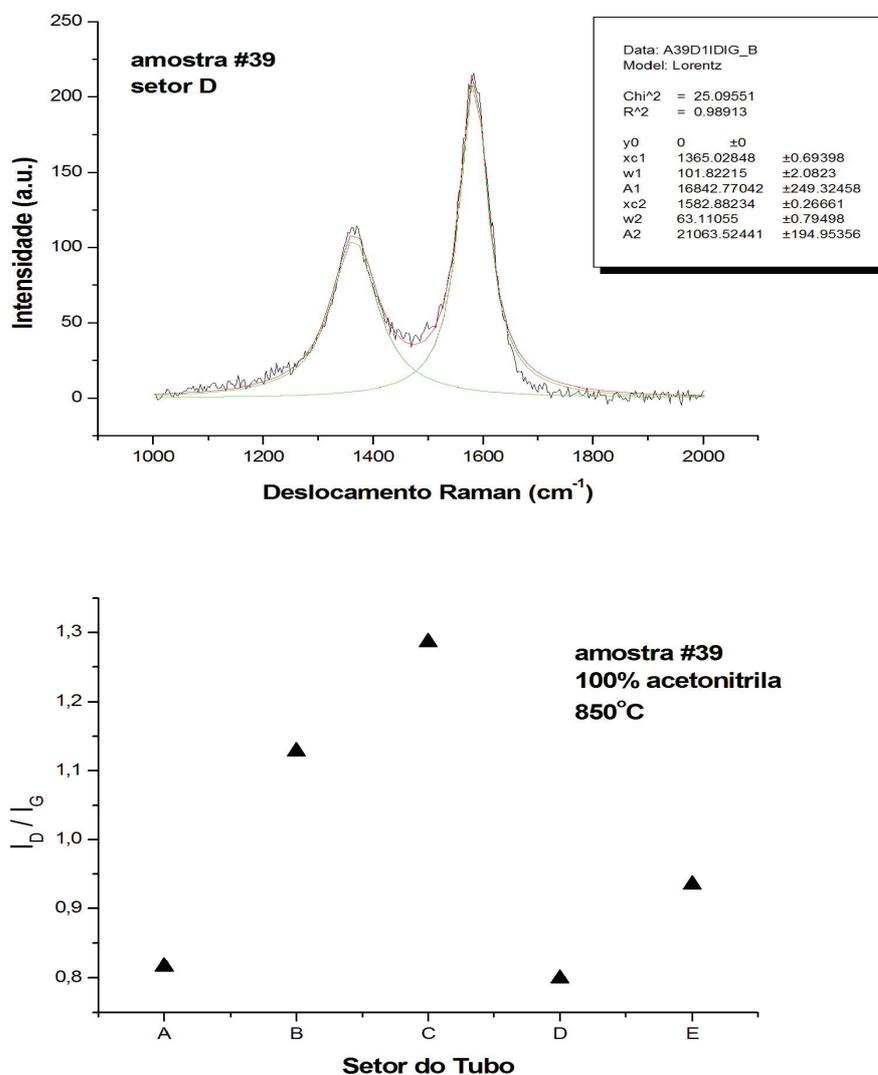


Figura 4.5: Amostra #39 (100% acetonitrila - 850°C) : Acima a curva após o ajuste com os dados significantes no quadro e abaixo as razões I_D/I_G para os setores ao longo do tubo.

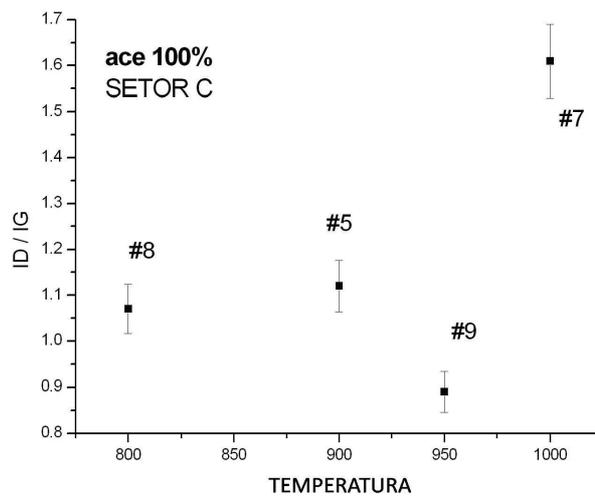
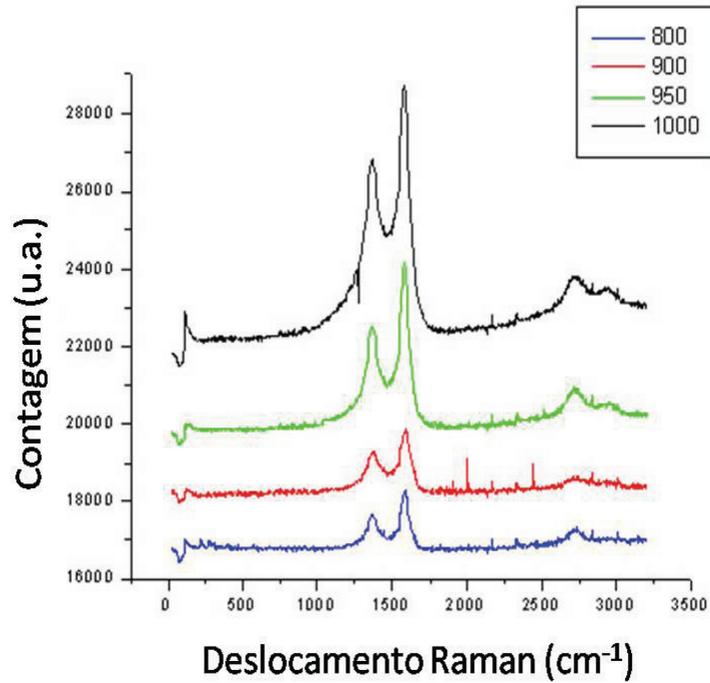


Figura 4.6: Acima os espectros Raman em função da temperatura de deposição para as amostras da tabela 4.1. Em baixo a razão I_D/I_G . Os erros típicos da razão são também mostrados na figura.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura**

A microscopia eletrônica de varredura (SEM - Scanning Electron Microscopy) é um instrumento chave para a identificação de nanotubos de carbono. Sua profundidade focal de alcance juntamente com resolução aprimorada permitem obter claras imagens em uma faixa de ordem de centímetros a nanômetros. O cuidado no preparo e o tipo da amostra, assim como o ambiente de medição e a qualidade do equipamento são responsáveis por exibir facilmente aumentos de até cem mil vezes com resolução na ordem de 1nm.

Todas as imagens apresentadas, salvo indicação contrária, foram obtidas com o microscópio SEM-FEG JSM 6330F no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. Os parâmetros de identificação importantes são mostrados individualmente em cada imagem.

As imagens SEM permitem simultaneamente a observação em áreas extensas assim como pontos focados singularmente. Um exemplo claro dessa característica pode ser visto na figura 4.7, onde se pode ver o setor C da amostra #07 (acetonitrila 100% - 1000°C) em forma de paisagem (acima) e em detalhes abaixo.

- **Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A caracterização visual de nanotubos de carbono por microscopia de varredura tem utilidade no sentido de eliminar a possibilidade de que a resposta Raman corresponda a material depositado na forma de grafite, uma vez que os sinais são parecidos. Mas somente em microscópios com alta resolução é possível mostrar as paredes dos nanotubos de múltiplas camadas e diferenciá-los de fibras de carbono muito finas.

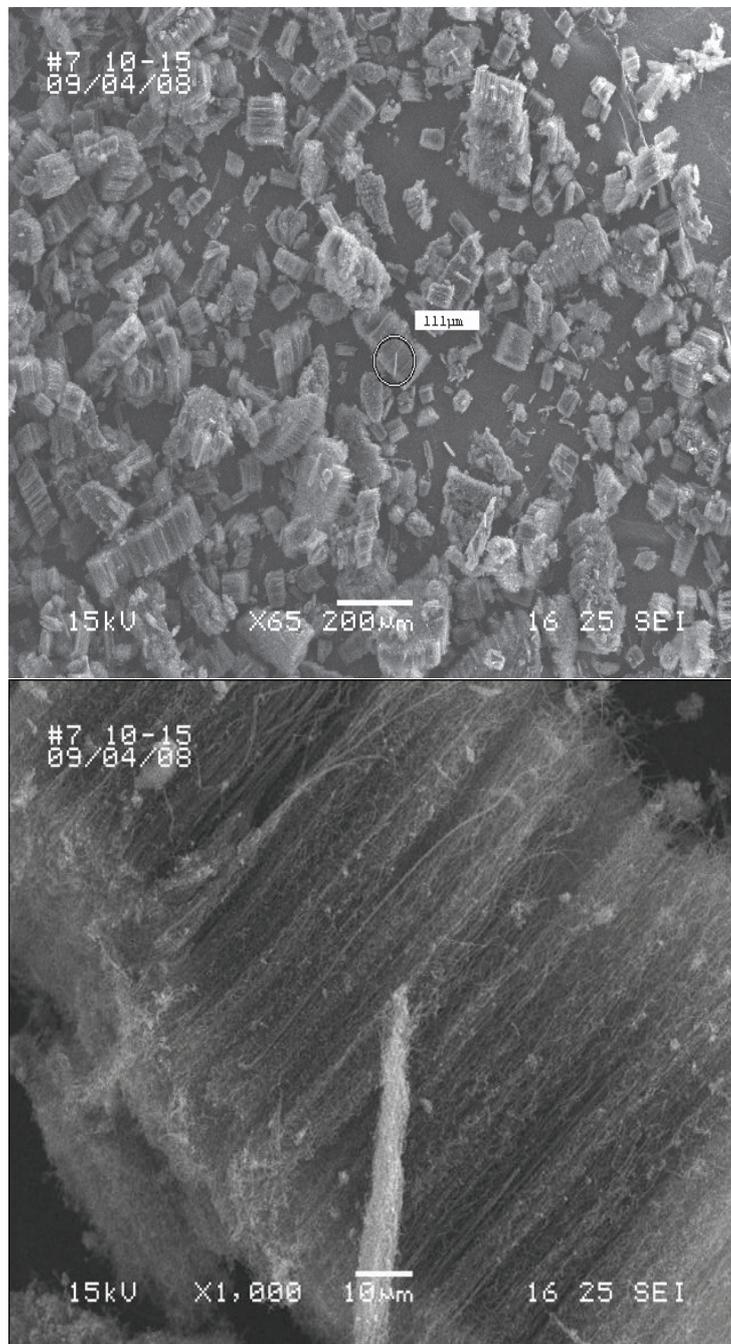


Figura 4.7: Acima a imagem para o setor C da amostra #07 (acetonitrila 100% - 950°C) em forma de paisagem e abaixo um detalhe da mesma imagem em maior magnitude de ampliação.

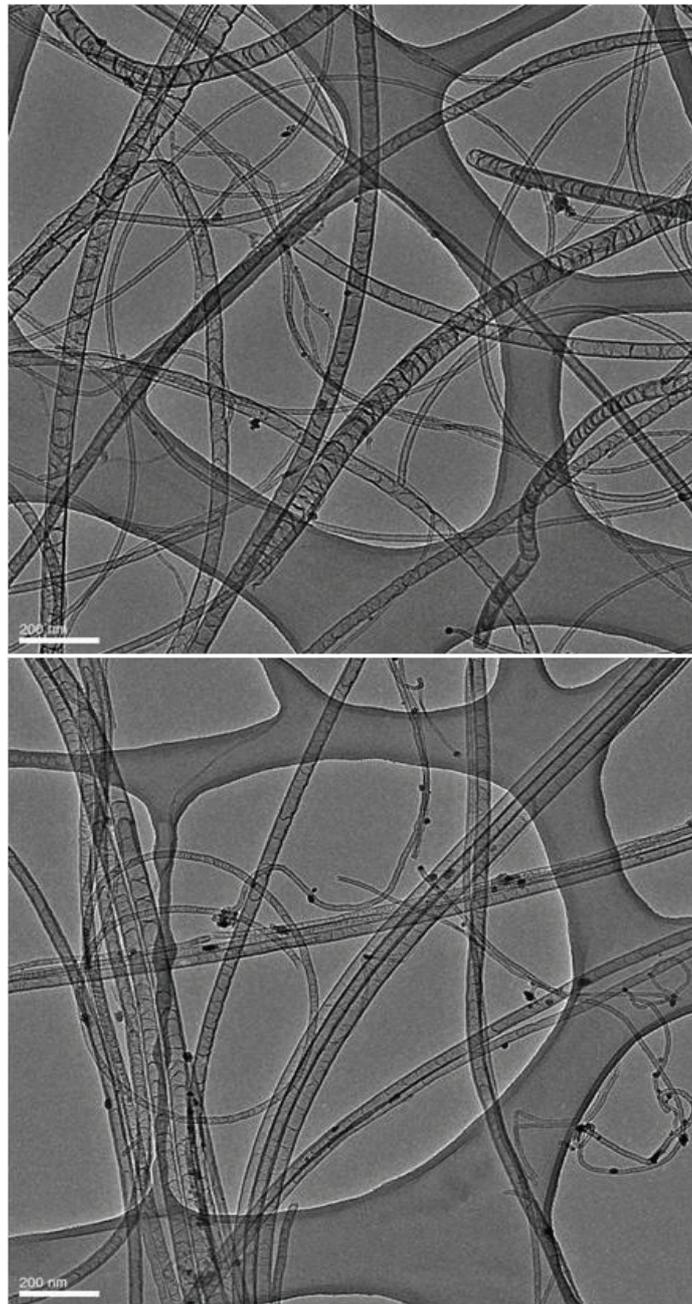


Figura 4.8: Na figura imagens TEM para as amostras #05 (acima) e #06 (abaixo), ambas produzidas a partir de acetonitrila 100% em 900°C no setor C do tubo.(cortesia Dra. P. Ayala)

A microscopia de transmissão de alta resolução HRTEM¹⁰ é a ferramenta ideal para visualizar a estrutura de múltiplas camadas podendo inclusive evidenciar o espaço interno ao nanotubo de menor diâmetro assim como o espaçamento entre paredes. Se o mecanismo de medida for devidamente configurado, um HRTEM com detector EELS pode fornecer informações importantes, principalmente sobre a taxa de nitrogênio incorporado. As imagens TEM neste trabalho foram gentileza da Dra. Paola Ayala

Na figura 4.8 pode-se observar o aspecto dos tubos das amostras #05 e #06 respectivamente. Essas imagens correspondem ao setor C do tubo de quartzo e pode-se observar claramente não só as paredes dos tubos como também o aspecto de bambú das estruturas, compatível com estruturas de MWCNT dopados com nitrogênio.

Uma característica chama a atenção na figura 4.8 : a reduzida espessura das paredes dos tubos. Em nanotubos de carbono de múltiplas paredes produzidos pela técnica de *spray-pyrolysis* a espessura da cavidade vazia se encontra na proporção de um terço em relação às paredes. Os tubos produzidos mostram cavidades interiores com dimensões bastante superiores. Somente um estudo detalhado do processo de crescimento pode sugerir uma razão apropriada.

- **Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X**

A espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-x (XPS)¹¹ é uma técnica quantitativa que pode avaliar a composição, a fórmula química, e o estado eletrônico de um material. É uma técnica de análise de superfícies no sentido de que a informação útil vem das primeiras cama-

¹⁰do original em inglês High Resolution Transmission Electron Microscopy

¹¹Do original em inglês - X-Ray Photoelectron Spectroscopy

das do material, usualmente até uma profundidade que não ultrapassa 10nm[40].

Na figura 4.9 à esquerda mostra-se um exemplo típico para uma análise XPS de uma amostra de nanotubos de carbono contendo nitrogênio (amostra #11 setor A 100% acetonitrila - 950°C). Nesse espectro completo pode-se visualizar as principais assinaturas. Em torno de 286ev. o pico do carbono. São indicados também os picos do Ferro em 750ev. e do nitrogênio em torno de 400 ev. No lado direito, o espectro amplo para as amostras #29 (10% de acetonitrila em 90% de tolueno - 850°C) destacando o reduzido pico para o nitrogênio devido à pequena quantidade de acetonitrila no material precursor, e a amostra #39 (100% acetonitrila - 850°C) que apresenta um pico discreto na região do nitrogênio. A maior incorporação de nitrogênio para a amostra #11 em relação à amostra #39 têm origem em duas características : primeiro a deposição se dá em temperatura superior, e segundo conforme já discutido no capítulo 3 a amostra #11 foi produzida com uma inclinação positiva do tubo de quartzo. As análises XPS foram feitas usando-se a linha K_{α} do alumínio ($h\nu = 1,486\text{ev.}$) como fonte dos raios-x e um analisador hemisférico ALPHA 110 VGTherm equipado com 7 detectores.

Para a amostra #11 a taxa de incorporação de nitrogênio é de 7,2%, razão pela qual pode-se perceber o intenso pico para o nitrogênio [veja figura 4.9]. As figuras 4.10 e 4.11 mostram em detalhe a região dos picos do carbono e nitrogênio respectivamente, assim como o ajuste usado para se obter a taxa de incorporação.

Como mencionado no capítulo 3 a síntese se dá sob uma atmosfera inerte de argônio, e o pico para o oxigênio é uma clara evidência da

contaminação da amostra ao ser exposta à atmosfera. Por ser altamente reativo, é impossível manter a amostra livre de oxigênio após breve exposição ao ambiente.

Admitindo-se que oxigênio é incorporado após o completo resfriamento da amostra e desprezando-se as ligações ferro-nitrogênio podemos compor um quadro em que ao nitrogênio é permitido preferencialmente as ligações mostradas nas tabelas 4.2 e 4.3. Não se pode entretanto, descartar-se a hipótese de oxigênio estar presente na mistura precursora. Os valores para as energias de ligação dos orbitais 1s foram obtidas em cálculos *ab initio* [41] e consideram as seguintes configurações cíclicas.

- (a) e (b) Nitrogênio em coordenação tripla ligado à carbono em coordenação sp^3 .
- (c) Nitrogênio em configuração sp^2 na forma piridínica.
- (d) e (e) Nitrogênio substitucional sp^2 em estruturas do tipo grafite.

Esses valores se encontram de acordo com a localização do pico 1s para o nitrogênio apresentado nas amostras. Não correspondem absolutamente a ampla gama de compostos possíveis mas servem como orientação na identificação das estruturas presentes.

Mostra-se a seguir o procedimento para a avaliação da quantidade de nitrogênio que se encontra em ligação substitucional nas paredes dos nanotubos de carbono de múltiplas paredes. Em primeiro um espectro típico do orbital 1s para o carbono é mostrado fig:4.10. A Deconvolução do pico 1s é mostrada com suas três componentes. À esquerda e com

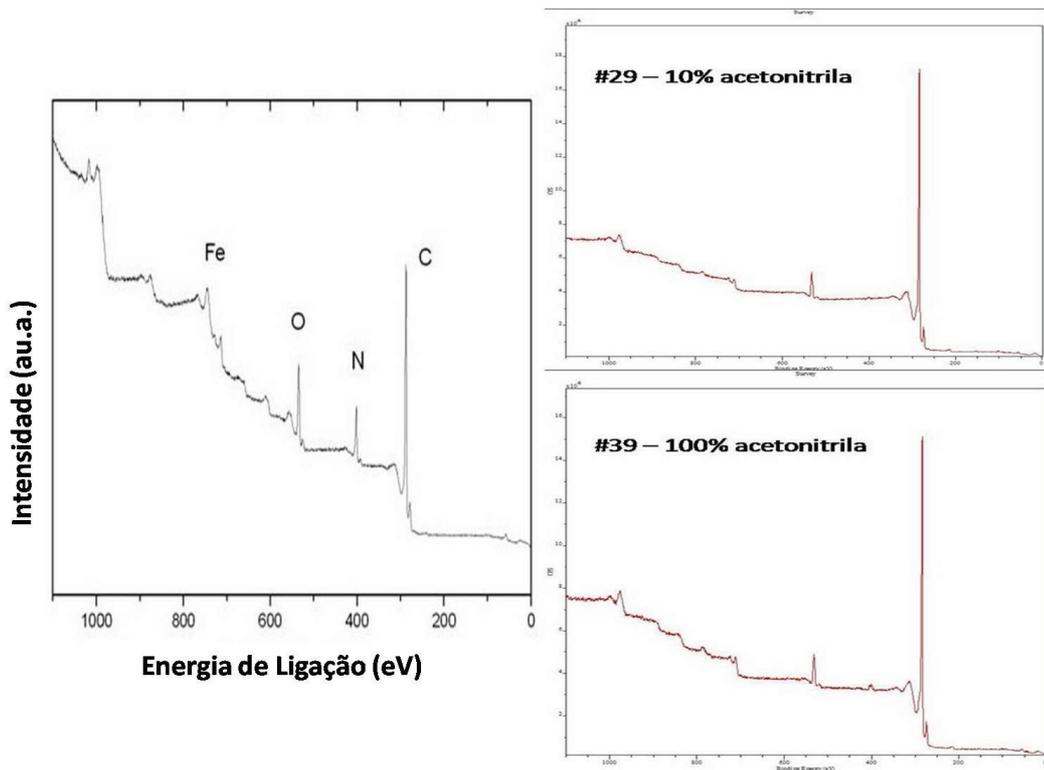


Figura 4.9: Espectro amplo de varredura (survey) para a amostra #11 (100% acetonitrila - 950°C) produzida com inclinação positiva. À direita da imagem dois exemplos da variação de intensidade do pico 1s para o nitrogênio em função da presença no material precursor. São as amostras #29 e #39 (obtidas por deposição à 850°C) acima e embaixo respectivamente. Observe que para a amostra #29 o pico do nitrogênio é quase imperceptível.

Tabela 4.2: Energia do nível 1s para o nitrogênio em compostos aromáticos contendo carbono em configuração sp^3 .

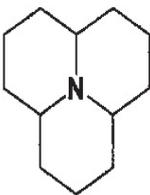
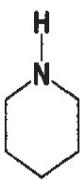
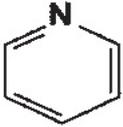
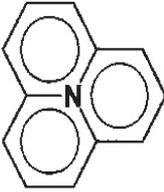
(a)	(b)
 398.3 eV	 398.4 eV

Tabela 4.3: Energia do nível 1s para o nitrogênio em compostos aromáticos contendo carbono em configurações sp^3 e sp^2 .

(c)	(d)	(e)
 399.2 eV	 401.9 eV	 401.0 eV

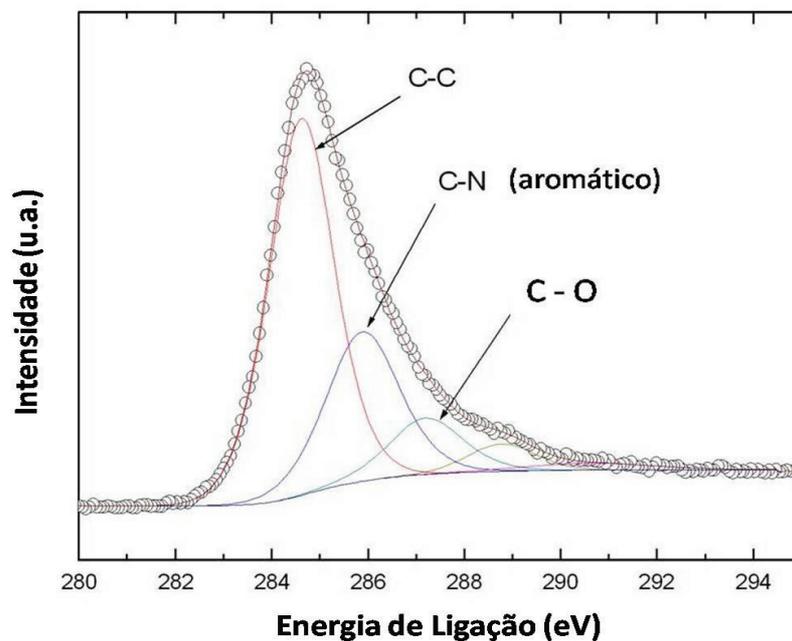


Figura 4.10: Deconvolução do pico 1s do carbono. Corresponde à amostra #11_A produzida com acetonitrila 100% e temperatura 950°C.

maior intensidade o pico indicando a ligação carbono-carbono e ao lado o pico de interesse na avaliação que indica a presença de nitrogênio substitucional. Mostra-se ainda uma componente que representa ligações carbono-oxigênio. Nesse trabalho não foi considerado na análise de concentração a componente C-O no pico do carbono, justificado pelo fato de que sua exclusão corresponde à uma variação na concentração de nitrogênio em forma sp^2 inferior à 1% e portanto menor que a resolução do instrumento.

A figura 4.11 mostra a deconvolução do pico do nitrogênio situado em torno de 400 eV. Os três componentes importantes são identificados.

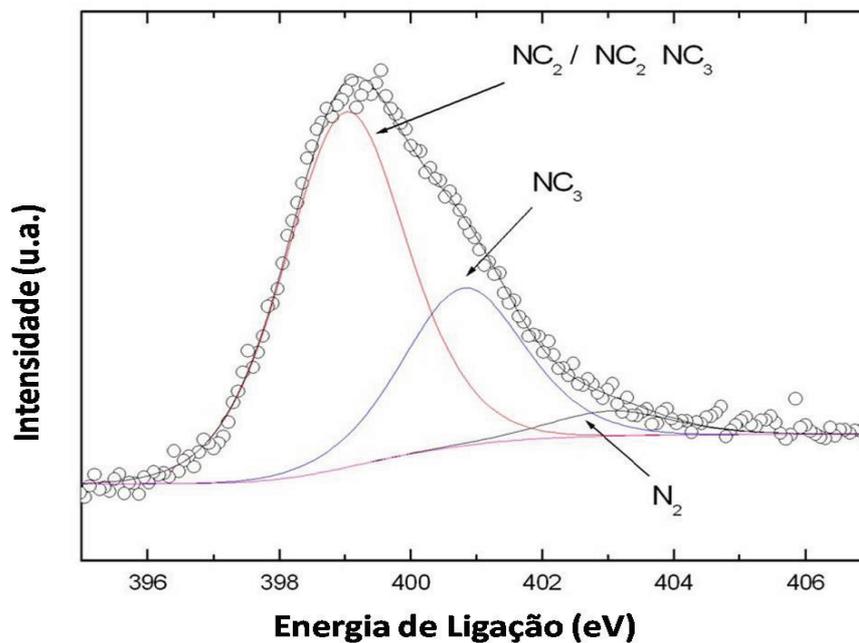


Figura 4.11: Deconvolução do pico 1s do nitrogênio. Corresponde à amostra #11_A produzida com 100% acetonitrila e temperatura 950°C.

Em torno de 398eV o pico que mostra a incorporação na forma piridínica (veja figura 5.1). Em seguida outro pico em torno de 400 eV, indicando a presença de nitrogênio substitucional. E por último em torno de 403 eV, a evidência de nitrogênio em forma gasosa.

4.2 Incorporação de Nitrogênio em Nanotubos de Carbono Sintetizados por *spray-pyrolysis*

Nesta última parte de análise serão mostrados os resultados a respeito da incorporação de nitrogênio nas amostras. Dois grandes conjuntos serão descritos.

Em primeiro, uma análise para a incorporação de nitrogênio para a amostra #07. Será considerado como parâmetro o setor do tubo onde a amostra foi coletada. A amostra #07 foi produzida com 100% acetonitrila, em inclinação positiva e sob temperatura de 1000°C.

Em seguida uma análise completa em função da porcentagem de nitrogênio no material precursor. Sendo a fonte de carbono puro o tolueno, apresenta-se os resultados considerando duas fontes distintas de nitrogênio : a acetonitrila e a propionitrila.

4.2.1 Os Setores do Tubo

Na figura 4.12 pode-se ter uma visão do aspecto do material produzido em cada setor do tubo. Pode-se observar que à medida que percorremos o tubo da entrada em direção à saída o material apresenta uma maior fragmentação. Visualmente o setor A parece apresentar material com melhor qualidade, mas uma análise da figura 4.13 mostra que de fato a razão I_D/I_G indica o setor B.

O gráfico da figura 4.13 mostra uma distribuição das razões I_D/I_G um pouco diferente das observadas anteriormente. Nas figuras 4.4 e 4.5 observa-se um comportamento onde a razão I_D/I_G aumenta ao longo do tubo pas-

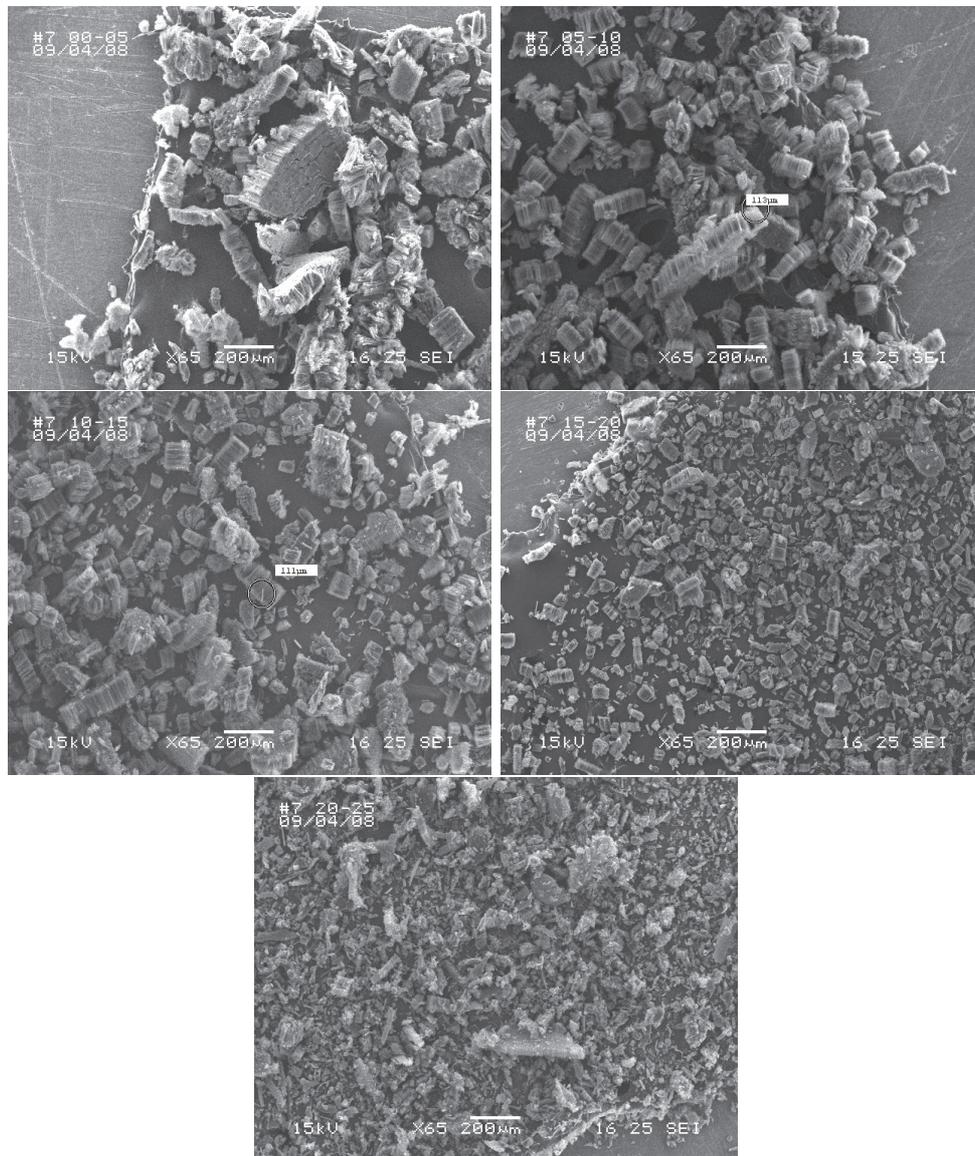


Figura 4.12: A figura acima mostra como varia a característica do material depositado ao longo do eixo do tubo para a amostra #7. Observa-se que o comprimento médio tende a diminuir assim como o material se apresenta mais fragmentado. Esse efeito pode ser devido tanto ao consumo do catalisador como ao fato de que nos setores mais afastados é maior a probabilidade de o tamanho da gota precursora ter tamanho médio menor devido ao aumento da temperatura durante o vôo. Os setores estão indicados no alto ao lado do número da amostra: A[00-05] B[05-10] C[10-15] D[15-20] E[20-25]

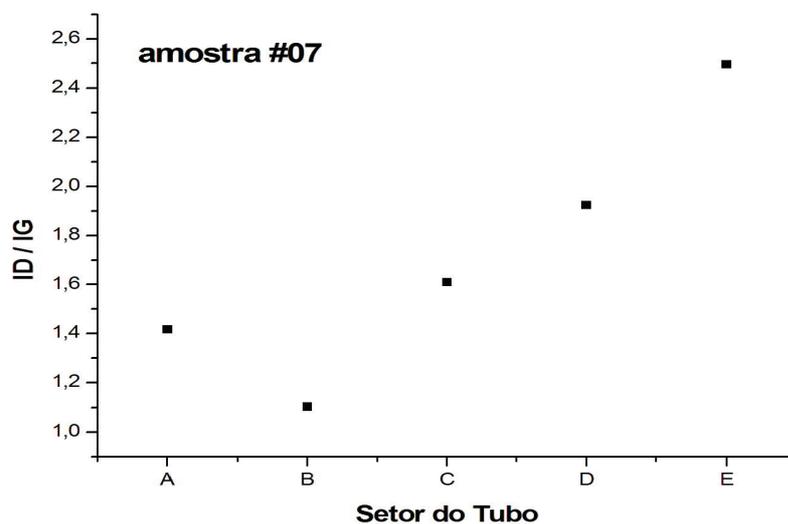


Figura 4.13: As razões I_D/I_G para cada setor do tubo para a amostra #07.

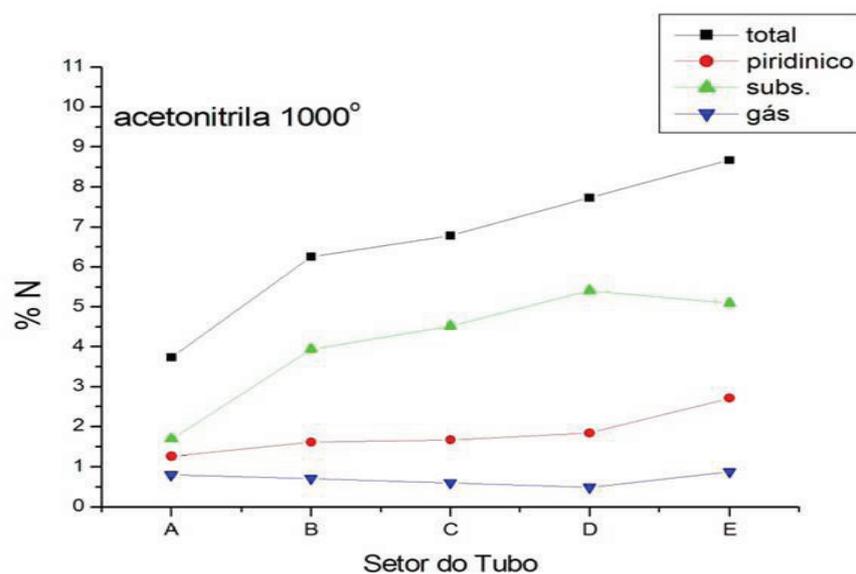


Figura 4.14: A porcentagem de nitrogênio incorporado para a amostra #07 em cada setor do tubo

sando por um máximo no setor central (setor C) e volta a se reduzir quando alcançamos os setores de saída do tubo, os setores D e E. Para a amostra #07 observa-se um comportamento inverso em que a menor razão I_D/I_G se dá imediatamente antes do setor central. Esse resultado é um indicativo da sensibilidade do aparato de deposição em relação à sua inclinação. Enquanto as amostras #36 e #39 foram produzidas com inclinação negativa, a amostra #07 foi produzida com inclinação positiva. Aparentemente, analisando a distribuição das razões I_D/I_G é possível inferir a inclinação do aparato experimental.

Quanto à taxa de incorporação de nitrogênio observa-se uma incorporação aproximadamente constante para a forma piridínica, assim como para a formação de nitrogênio gasoso. Veremos mais à frente que isso se deve ao fato de que provavelmente na inclinação positiva o N_2 aquecido pode facilmente alcançar a saída da região de síntese sem ter tempo para ficar aprisionado nas estruturas que estão se formando. Quanto à forma substitucional observa-se um aumento de aproximadamente 100% se considerarmos os setores A de entrada e E de saída da região de síntese. Pode-se observar ainda que do setor A para o setor B temos uma redução na razão I_D/I_G e um aumento considerável na proporção de nitrogênio incorporado sob forma substitucional. A conclusão óbvia é que o material formado no setor B é superior aos demais tanto quanto à sua qualidade como ao fato de ter maior quantidade de nitrogênio incorporado. Quando se iniciou o processo de tentativa de dopagem de nanotubos de carbono era objetivo inicial obter a maior taxa possível de incorporação. Atualmente adota-se um caminho diferente onde buscam-se taxas menores, que em analogia com a técnica de crescimento de dispositivos semicondutores considera-se dopagem taxas da ordem de partes por milhão, de forma que uma taxa de incorporação na ordem de 2% são considerados

materiais compostos ao invés de dopados.

4.2.2 O Material Precursor

A incorporação de nitrogênio em nanotubos de carbono é fortemente dependente da quantidade deste elemento no material precursor. A idéia central é usar uma mistura de tolueno com duas fontes distintas de material contendo nitrogênio, a saber: acetonitrila e propionitrila. Pode-se ver da tabela 3.1 que excluindo-se as propriedades físico químicas, a diferença básica entre esses líquidos orgânicos é a fração carbono-nitrogênio. Enquanto na acetonitrila são dois carbonos para cada nitrogênio, na propionitrila a proporção é de 3:1. Os dois compostos possuem nitrogênio em posição terminal fazendo uma ligação tripla com o carbono adjacente.

Tabela 4.4: Tabela com os dados das amostras para análise de incorporação de nitrogênio. Na coluna à esquerda #N identifica o número da amostra [veja a tabela de deposições no apêndice 7]. O número entre parênteses indica a proporção de acetonitrila ou propionitrila no material precursor. Na amostra #29 temos 10% de acetonitrila em tolueno enquanto na amostra #47, por exemplo, o material precursor é 100% acetonitrila. Em ambos os casos o catalisador é o ferroceno.

amostra # (% dopante no reagente)	setor	dopante / temperatura
#29(10),#30(20),#31(40),#40(60),#39(100)	A	acetonitrila 850°C
#41(10),#43(20),#45(40),#46(60),#60(100)	A	acetonitrila 900°C
#54(10),#55(20),#56(40),#57(60),#53(100)	B	propionitrila 850°C
#49(10),#50(20),#51(40),#58(60),#47(100)	A	propionitrila 900°C

Como pode ser visto na tabela 4.4, foram escolhidas as razões de 10%,

20%, 40%, 60% e 100% de acetonitrila ou propionitrila na mistura com o tolueno, a tabela mostra também o setor do tubo em que foram consideradas as análises assim como os reagentes dopantes e a temperatura de deposição.

As tabelas 4.5 e 4.6 apresentam as razões I_D/I_G para cada uma das amostras consideradas.

Tabela 4.5: As razões I_D/I_G para as amostras produzidas com acetonitrila. A porcentagem de acetonitrila em cada amostra está indicada entre parênteses.

amostra # 850°C	I_D/I_G	amostra # 900°C	I_D/I_G
#29 (10%)	0,608	#41 (10%)	0,426
#30 (20%)	0,667	#43 (20%)	0,353
#31 (40%)	0,506	#45 (40%)	0,859
#40 (60%)	0,718	#46 (60%)	0,861
#39 (100%)	0,816	#60 (100%)	0,796

Tabela 4.6: As razões I_D/I_G para as amostras produzidas com propionitrila. A porcentagem de propionitrila em cada amostra está indicada entre parênteses. Os campos indicados por ND representam dados não disponíveis.

amostra # 850°C	I_D/I_G	amostra # 900°C	I_D/I_G
#54 (10%)	0,612	#49 (10%)	0,566
#55 (20%)	0,676	#50 (20%)	0,731
#56 (40%)	0,752	#51 (40%)	0,818
#57 (60%)	ND	#58 (60%)	ND
#53 (100%)	ND	#47 (100%)	0,781

Na figura 4.15 [temperatura igual à 850°C] pode-se ver a porcentagem de incorporação de nitrogênio em função da fração de acetonitrila (em volume), em relação ao volume de tolueno. Não existem dados para o material com 100% de acetonitrila no material precursor a esta temperatura. São mostradas quatro curvas representando a incorporação em forma substitucional, em forma piridínica, e o aprisionamento de nitrogênio gasoso (N_2) bem como a curva para o valor total. Pode-se perceber que existe uma distribuição regular nas formas substitucional e piridínica indicando pouca ou nenhuma preferência por determinada configuração. Apesar de o aumento de nitrogênio no material precursor ser acompanhado por um aumento na incorporação, quando a fração de acetonitrila ultrapassa 40% existe forte tendência a se formar nitrogênio gasoso, que pode ser explicado pela inclinação negativa do aparato que tem como consequência manter o gás N_2 dentro da região de síntese e portanto aumentando a possibilidade de seu aprisionamento. Essa regularidade é mantida para a temperatura de 900°C.

Veja que ao contrário da amostra #07, que foi sintetizada em inclinação positiva, as amostras das tabelas 4.5 e 4.6 possuem inclinação negativa. A consequência disso é que na figura 4.14 pode-se observar que a incorporação de nitrogênio na forma de gás é sempre inferior às formas substitucional e piridínica, sendo consequência da natural expulsão do N_2 da região de síntese uma vez que a saída do tubo de quartzo se encontra em posição mais elevada. Quanto às razões I_D/I_G essas se mostram aparentemente independentes da proporção de nitrogênio no material precursor e estão na faixa de [0,5-0,8]% para a temperatura de 850°C apresentando variação mais acentuada [0,3-0,9]% para a temperatura de 900°C.

Apesar de não haver disponível dados para a incorporação de nitrogênio para a razão de 100% sob temperatura de 850°C, o gráfico na parte supe-

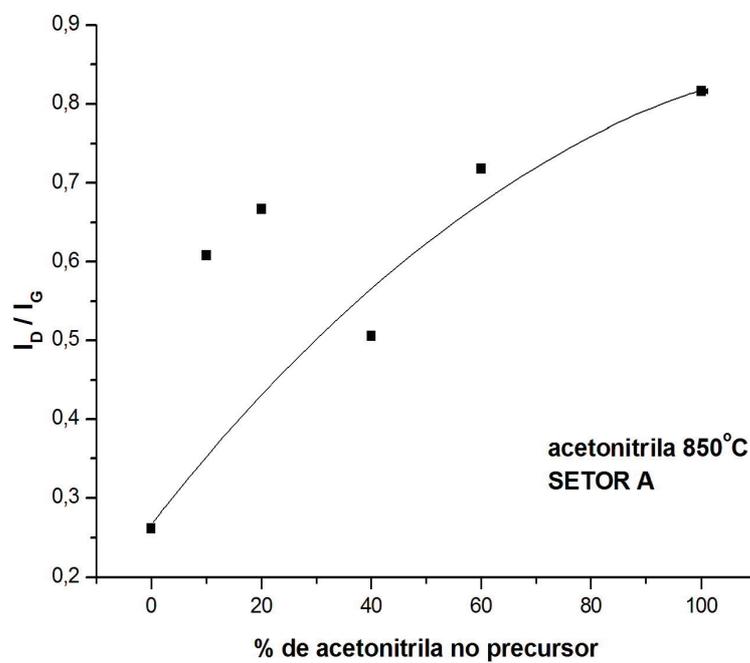
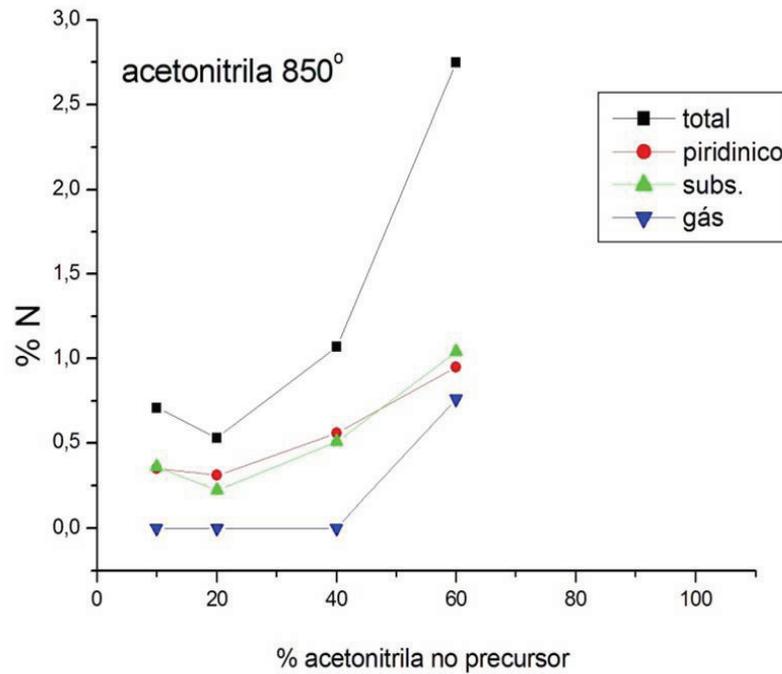


Figura 4.15: Acima a incorporação de nitrogênio em função da proporção de acetonitrila como fonte precursora. O gráfico na parte inferior mostra as razões I_D/I_G para as mesmas proporções. Dados para a temperatura de 850°C.

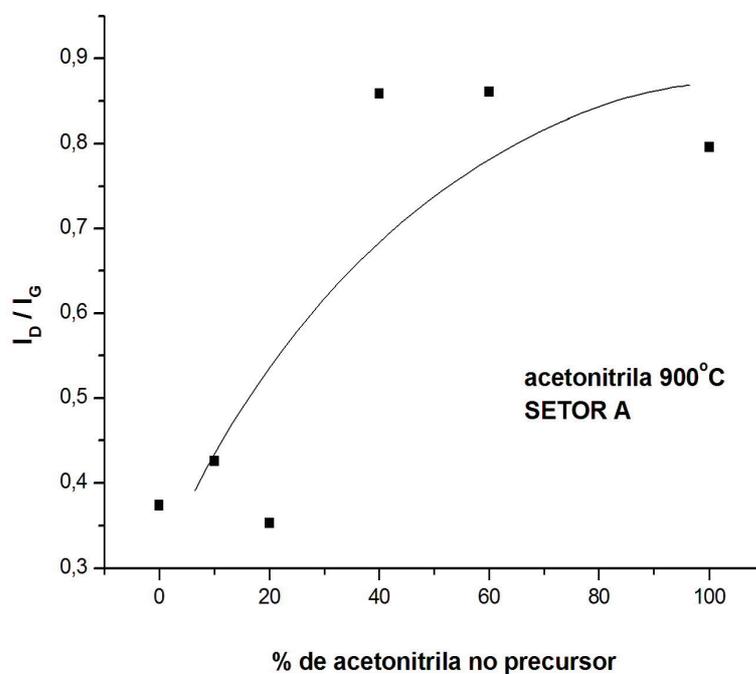
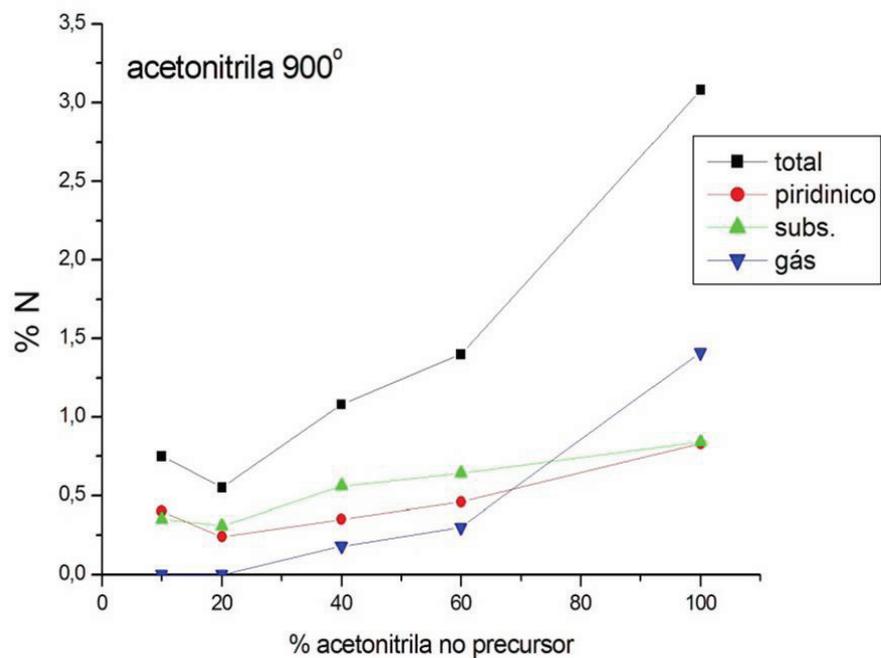


Figura 4.16: Acima a incorporação de nitrogênio em função da proporção de acetonitrila como fonte precursora. O gráfico na parte inferior mostra as razões I_D/I_G para as mesmas proporções. Dados para a temperatura de 900°C.

rior das figuras 4.15 e 4.16 indica que para essa configuração experimental o aumento da proporção de nitrogênio no material precursor se reflete no crescimento preferencial da fração de nitrogênio gasoso na amostra. Veja que essa proporção é sensível à temperatura uma vez que para $T = 850^{\circ}\text{C}$ 40% parece ser o limite máximo indicado enquanto para $T = 900^{\circ}\text{C}$ ocorre acima de 60%.

Análise semelhante mostra primeiramente o padrão de aumento da proporção gasosa quando o material precursor alcança 60% de propionitrila em tolueno. Se considerarmos as razões I_D/I_G (gráficos inferiores nas figuras 4.17 e 4.18) observa-se um comportamento estável para a temperatura de 850°C apesar da inexistência de dados para as proporções de 60% e 100% de propionitrila. Para a temperatura de 900°C observa-se o mesmo padrão de estabilidade com exceção do ponto para 60% de propionitrila em tolueno (40%) que apresenta alta razão I_D/I_G indicando perda de qualidade da amostra. Porém observa-se que o comportamento de incorporação apresenta características comum às referências anteriores. Na parte inferior das figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 os dados para a concentração de 0% de acetonitrila e propionitrila correspondem às amostras #20 setor A e #18 também setor A para a acetonitrila e #20 setor A e #18 setor B para as amostras produzidas com propionitrila. A razão $I_D/I_G = 0,262$ para a amostra #20 setor A é a melhor razão I_D/I_G para nanotubos de carbono não dopados com nitrogênio. Para a temperatura de 900°C obteve-se $I_D/I_G = 0,374$ para o setor A e $I_D/I_G = 0,347$ para o setor B.

Conforme mencionado, o estudo da incorporação de nitrogênio em nanotubos de carbono teve seu início marcado pela idéia de se obter a máxima taxa de incorporação. Observa-se que mesmo para reduzidas frações de material precursor dopante, como por exemplo 10%, o índice de incorporação chega

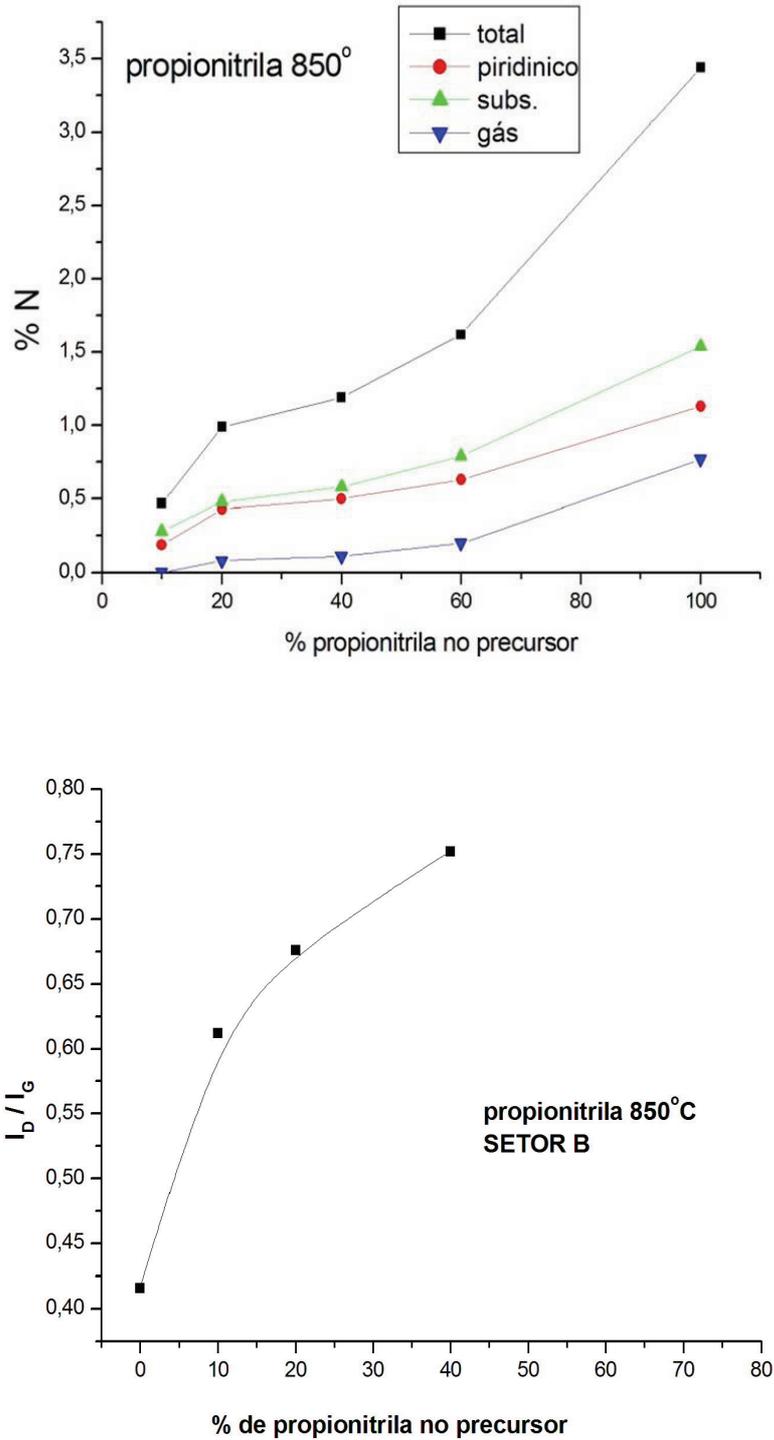


Figura 4.17: Acima a incorporação de nitrogênio em função da proporção de propionitrila como fonte precursora. O gráfico na parte inferior mostra as razões I_D/I_G para as mesmas proporções. Dados para a temperatura de 850°C.

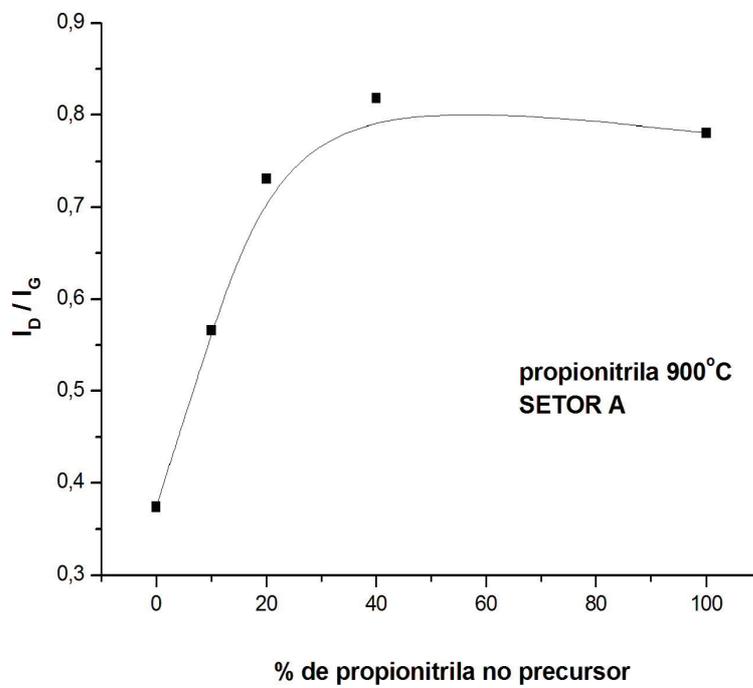
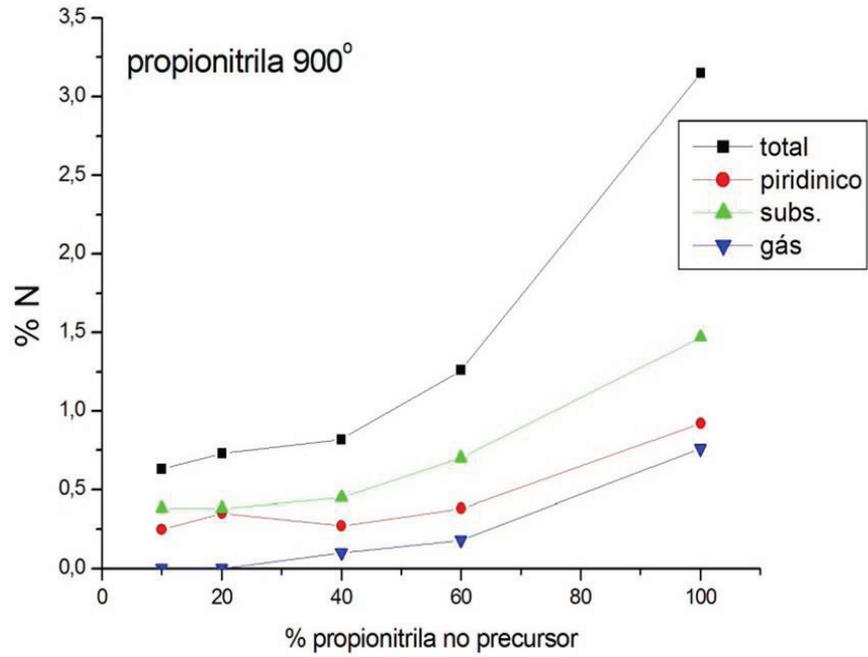


Figura 4.18: Acima a incorporação de nitrogênio em função da proporção de propionitrila como fonte precursora. O gráfico na parte inferior mostra as razões I_D/I_G para as mesmas proporções. Dados para a temperatura de 900°C.

à 0,5% para as amostras com acetonitrila em ambas as temperaturas contra 0,25% para a propionitrila em mesmas condições. Conforme apontado na tabela 3.1, a acetonitrila possui uma razão nitrogênio/carbono mais favorável à incorporação do que a propionitrila. Pode-se inferir que essa é uma das causas para a diferença apresentada acima, porque a proporção de átomos de carbono em relação à átomos de nitrogênio, que é 3:1 para a propionitrila contra 2:1 da acetonitrila faz com que exista mais átomos de carbono junto ao nitrogênio tendo como consequência a redução de nitrogênio incorporado durante a reação de síntese.

É importante ressaltar que na escala de dopagem de parte por milhão, seria necessário reduzir a fração do composto com nitrogênio em relação ao tolueno para valores inferiores à 0,1%, ou possivelmente menos ainda, mas como consequência as análises de XPS se tornariam de pouco valor e a avaliação da taxa de incorporação iria exigir o uso da técnica de EELS que demanda a utilização de um microscópio eletrônico de transmissão com alta resolução (HRTEM).

5

Testando Nanotubos de Carbono : Sensores de Gás

Nos últimos anos a investigação da estrutura eletrônica de nanotubos de carbono têm atraído crescente interesse, e recentemente a síntese de nanotubos de carbono dopados com nitrogênio¹² têm sido amplamente reportada[1, 2, 6]. Analogamente aos compostos semicondutores a dopagem de nanotubos com espécies adjacentes na tabela periódica pode conduzir a profundas modificações na estrutura eletrônica e propriedades de transporte de nanotubos de carbono semicondutores e/ou metálicos.[42, 43].

Entre as primeiras aplicações sugeridas para nanotubos de carbono estaria a consideração de desenvolvimento de sensores de elementos químicos e/ou pequenas moléculas como amônia, água ou até oxigênio molecular. Essa proposta não era exatamente novidade, e o papel dos orbitais de fronteira na reatividade de compostos era mais do que conhecida [44]. Quanto aos nanotubos sabemos que ao se enrolar folhas de grafeno em SWNT os orbitais π da superfície modificam sua reatividade por distorção 5.1(a). Sabe-se

¹²ou boro!

também que a substituição de átomos de carbono na parede do tubo por átomos como por exemplo o nitrogênio ou boro torna o sítio mais reativo e modifica consideravelmente a estrutura de rede fig5.1(b).

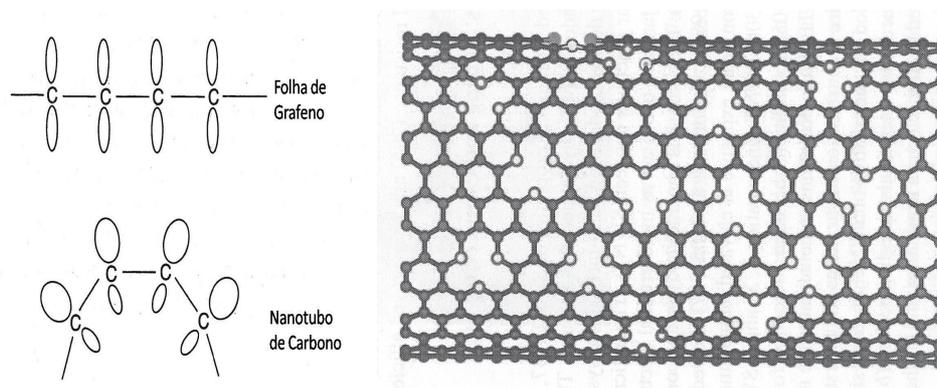


Figura 5.1: (a){ref.[14]}Essa figura ilustra a expulsão dos lobos π para o exterior do nanotubo devido a curvatura da folha de grapheno. (b){ref.[4]}Ilustração da modificação da estrutura cristalina pela incorporação de átomos de nitrogênio na forma piridínica e altamente coordenada (esferas vazadas). Esse modelo leva em conta as energias de ligação encontradas experimentalmente por análise XPS e EELS (Electron Energy Loss Spectrometry).

As reatividades podem se tornar singulares. As cavidades internas seriam capazes a princípio de armazenar elementos químicos em fase gasosa, enquanto na superfície externa de SWCNT a distensão dos orbitais π poderia sugerir uma seletividade de adsorção para diferentes espécies químicas. Em MWCNT o crescimento do número de camadas deve conduzir em situação limite a uma superfície semelhante a de planos de grafite, e espera-se que nessas condições as propriedades superficiais de ambos materiais devam apresentar propriedades eletrônicas de reatividade semelhantes.

Em etapa apenas incipiente decidiu-se realizar testes com nanotubos MW

de carbono dopados com nitrogênio como sensores de gás. A idéia têm origem no documento de Villalpando-Páez de 2004 [45] mas o desenho dos sensores foram concebidos de forma ligeiramente diferente.

A tabela 5.1 apresenta os dados das amostras usadas.

Tabela 5.1: As amostras

amostra	fonte de carbono e nitrogênio	Ferroceno (% em massa)	Temperatura do forno
A1	propionitrila	1%	900°C
A3	benzilamina	5%	900°C
A5 / A6	acetoneitrila	1%	900°C

A seguir a caracterização dos materiais obtidos. Nas figuras 5.2 e 5.3 os espectros Raman para as amostras A1 e A3 respectivamente. As intensidades relativas para os picos G de segunda ordem foram obtidas com um número maior de contagens e não devem ser diretamente comparadas com os picos D e G nos gráficos à esquerda das figuras 5.2 e 5.3. Na figura 5.4 pode-se observar imagem de microscopia de varredura para as amostras A5 e A6.

5.1 Montagem

Dois arranjos para medidas foram concebidos. No primeiro, com o intuito de se avaliar a reatividade quanto à exposição à vapores de gases, um balão parcialmente preenchido com o líquido tinha uma tampa que permitiria a retirada do sensor do ambiente em oportunidades desejadas e nesse caso o sensor era então exposto à atmosfera. Um segundo arranjo consistia de uma câmara onde era possível fazer vácuo primário em seu compartimento

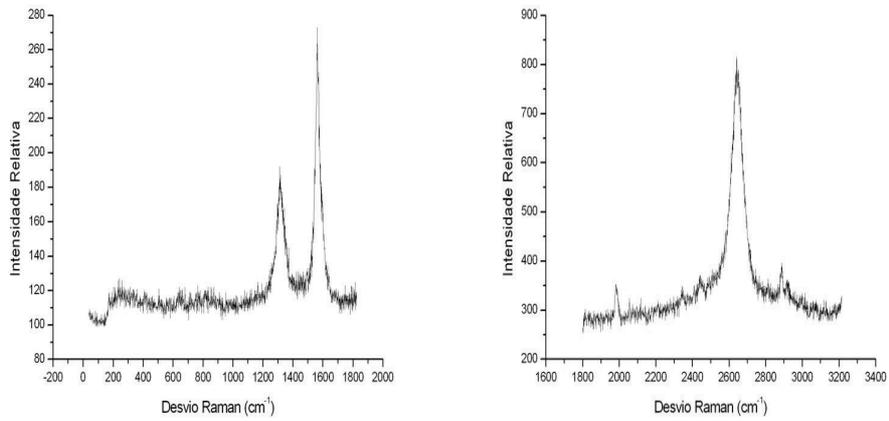


Figura 5.2: A figura mostra o espectro Raman para a amostra A1 (propionitrila / 900°C).

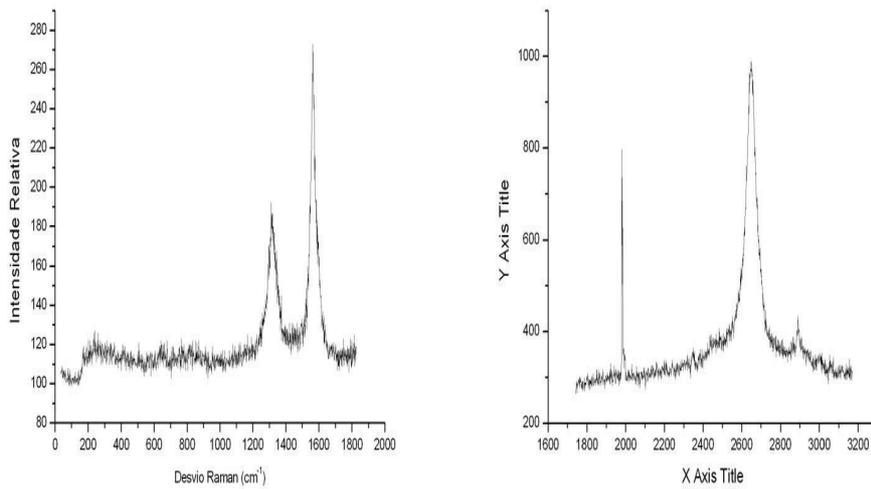


Figura 5.3: A figura mostra o espectro Raman para a amostra A3 (benzilamina / 900°C).

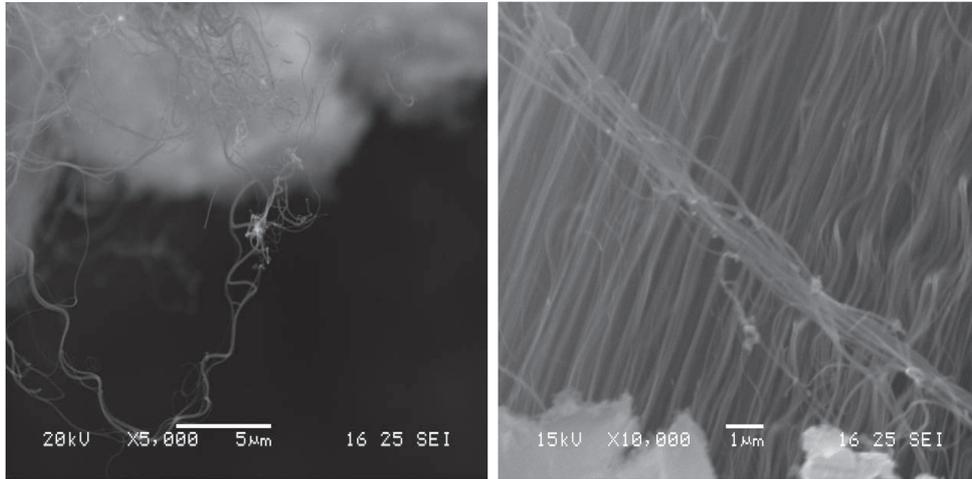


Figura 5.4: À esquerda, imagem de microscopia de varredura para nanotubos de carbono da amostra A6 sobre as grades de ouro dos sensores tipo 2. À direita imagem MEV para os nanotubos formados por acetonitrila da amostra A5.

interno e que tinha entradas de acesso para os diferentes gases a se testar. Uma bomba mecânica é ligada à saída da câmara e permite medições na faixa de p_{atm} até $10^{-3} torr$.

A eletrônica para aquisição de dados consiste em um multímetro Fluke modelo 8846A conectado a um computador para o armazenamento de dados.

Os sensores foram construídos de duas maneiras distintas. Os sensores tipo 1 consistiam de uma cavidade cilíndrica de 4 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade esculpidas em teflon. Contra a parede, em direções opostas, dois contatos metálicos são responsáveis por medir a variação da resistência apresentada pelo material depositado na cavidade quando exposto à diferentes condições de ambiente. Os sensores tipo 2 foram baseados na idéia de Grimes et. al. que pode ser observada na ref [46]. Consiste em se depositar duas malhas de ouro interconexas em superfície de silício¹³ e por cima depo-

¹³Existe uma dificuldade conhecida ao se depositar um filme fino de ouro sobre silício

sitar o material sonicado de modo a produzir contato entre as malhas. Esse dispositivos são mostrados na figura 5.5.

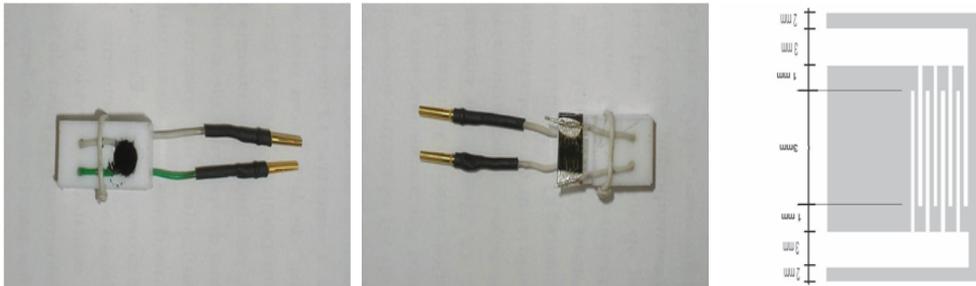


Figura 5.5: À esquerda o dispositivo tipo 1. Ao centro dispositivo tipo 2 e à direita uma ilustração das características de suas malhas

5.2 Testes

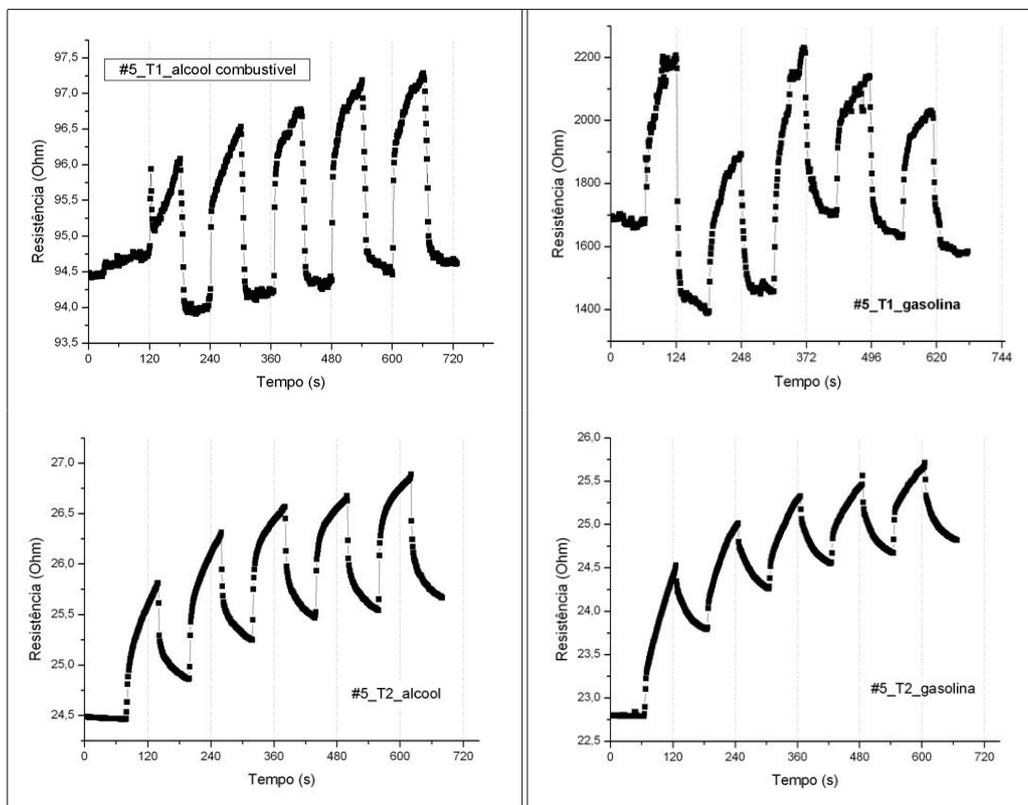
5.2.1 Sensores de Vapor (T^{amb} , P_{atm})

O processo de aquisição de dados consiste em se confinar o sensor ao ambiente com o vapor do hidrocarboneto por um intervalo de tempo determinado, em nosso caso 60 segundos em imersão seguido por 60 segundos de exposição à atmosfera ambiente.

Na figura 5.6 podemos ver a resposta do sensor tipo 1 para o álcool e gasolina e uma comparação com o sensor tipo 2 também para a gasolina. Observe que as respostas nesse caso quanto a gasolina são semelhantes para os dois tipos de sensores.

Medidas semelhantes foram realizadas com a amostra A5 e os resultados são apresentados na tabela 5.2. São feitas duas observações importantes. A primeira é que a forma das curvas de resposta tanto para os sensores tipo 1 por dificuldades de adesão. Uma camada de titânio é usada para evitar o descolamento.

Tabela 5.2: Amostra A5 - À esquerda as respostas dos sensores#5 para o álcool (tipo 1 acima e tipo 2 abaixo) e a direita para a gasolina. Chama a atenção o forte efeito de memória observado para o dispositivo tipo 2.



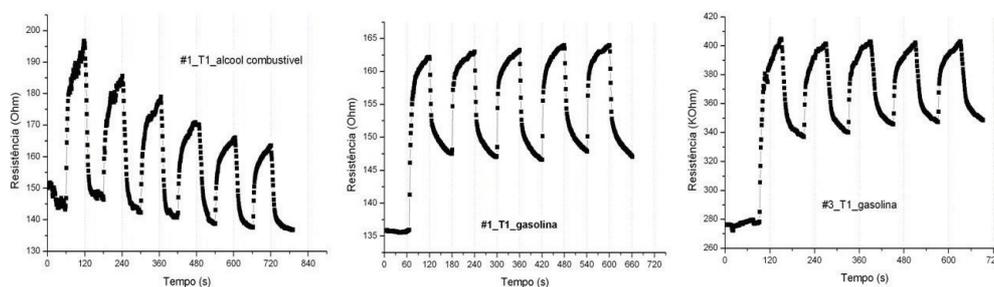


Figura 5.6: Aqui as figuras à esquerda e ao centro mostram as respostas dos sensores tipo 1 para a amostra A1 tanto para o álcool combustível como para a gasolina. À direita a resposta do sensor tipo 1 para a amostra A3 e gasolina.

quanto tipo 2 são semelhantes mesmo para gases diferentes tornando inviável a idéia de se usar a forma da curva para a identificação do vapor medido. A segunda, essa sim um pouco mais interessante mostra o comportamento de saturação com a exposição sem no entanto apresentar desativação do dispositivo tipo 2. Na figura 5.7 mostra-se o comportamento típico de saturação para os dispositivos do tipo 1.

Em seguida mostra-se o comportamento para os sensores tipo 1, quando uma parte da amostra é sonicada em acetona antes de ser colocada na cavidade. Apesar da diferença na resistência de base observa-se que o comportamento de reação permanece semelhante (fig. 5.8).

Como informação adicional o funcionamento do dispositivo tipo 1 (amostra A5) para a adsorção de vapor de acetona (fig. 5.9). Observa-se que ao contrário dos outros vapores, a exposição do sensor causa redução do valor da resistência. Esse comportamento é oposto aos anteriores e pode ter origem na natureza da ligação química, quando a espécie adsorvida fornece um elétron ao nanotubo de carbono reduzindo assim sua resistência.

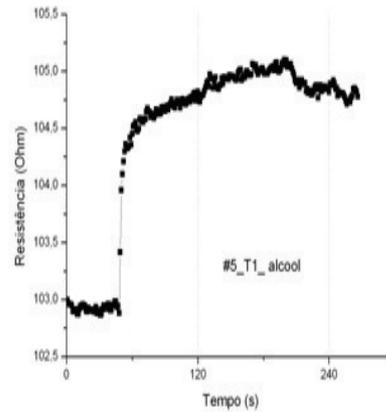


Figura 5.7: A figura acima mostra o comportamento de saturação para os sensores do tipo 1.

5.2.2 Sensores de Gases (T^{amb} , $P_{reduzida}$)

Nessa última parte mostra-se os resultados para a sensibilidade em pressões reduzidas. Nessas medidas foi usado uma câmara de vácuo com um registro capaz de controlar a pressão no interior. Em princípio em cada pressão um fluxo de nitrogênio é admitido inicialmente. Em seguida quando a amônia era introduzida, uma bomba mecânica usada com uma válvula é ajustada para manter a pressão constante na câmara. Nesse procedimento, para manter a pressão estável na câmara, quando o fluxo de amônia era interrompido um fluxo equivalente de nitrogênio era admitido. Nesse experimento o sensor era exposto ao gás durante dois minutos nos instantes 120, 360, 480 segundos. Pode-se perceber que para pressões superiores à 10^0 torr. o sensor exibe uma resposta apropriada. Quando a pressão é inferior à 10^{-1} o sensor ainda é capaz de reagir imediatamente à exposição ao gás. Porém a forma do sinal começa a apresentar flutuações que podem ser indesejadas do ponto de vista prático. O sensor tipo 2 não apresentou resposta em experimento análogo.

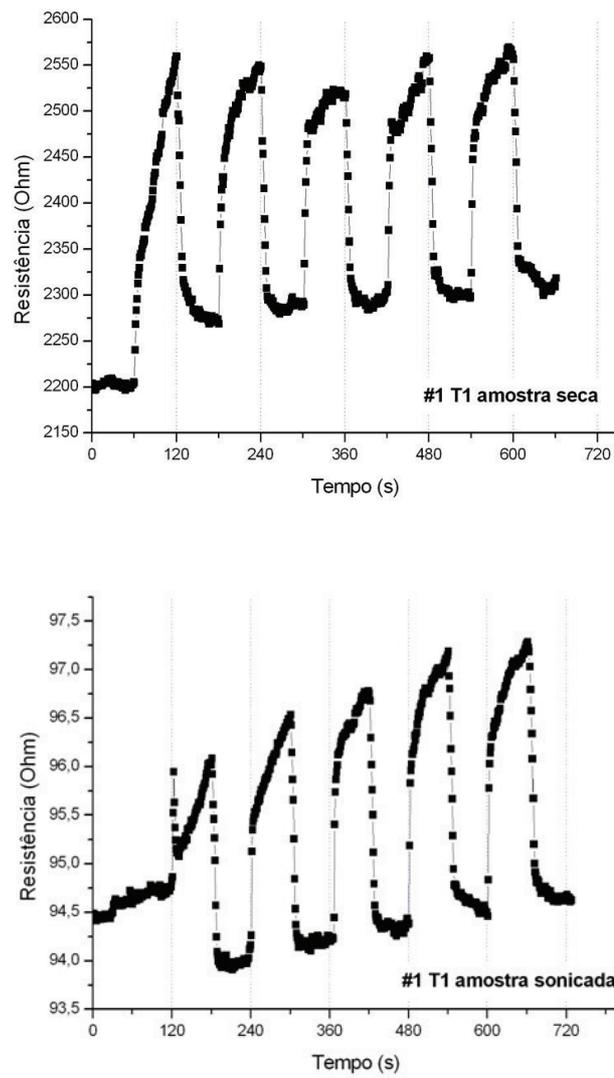


Figura 5.8: A amostra A1 no sensor tipo 1 antes e depois de sonicada em acetona e expostas ao vapor de etanol.

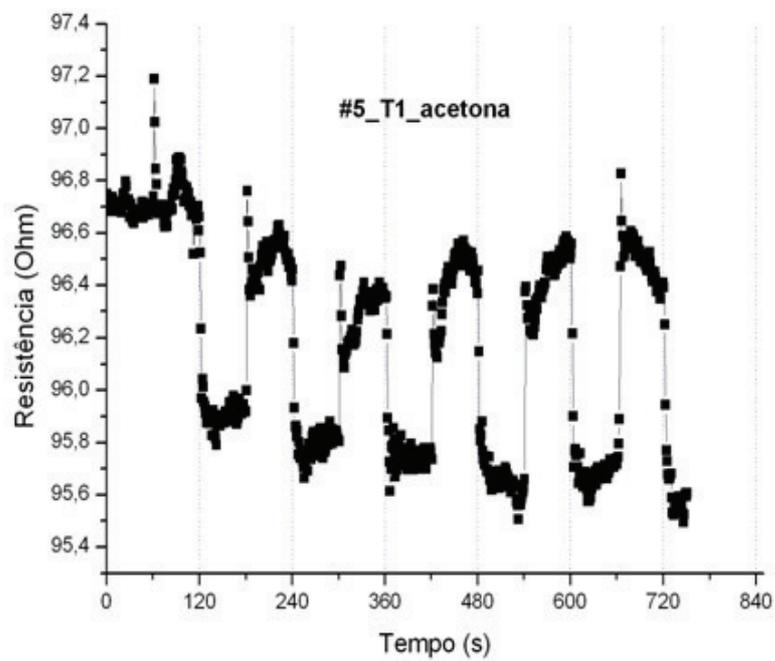


Figura 5.9: A resposta para a acetona nos sensores tipo 1 e amostra A5. A redução no valor da resistência quando ocorre a exposição pode ser explicada com a transferência de um elétron para o tubo aumentando desse modo sua condutividade.

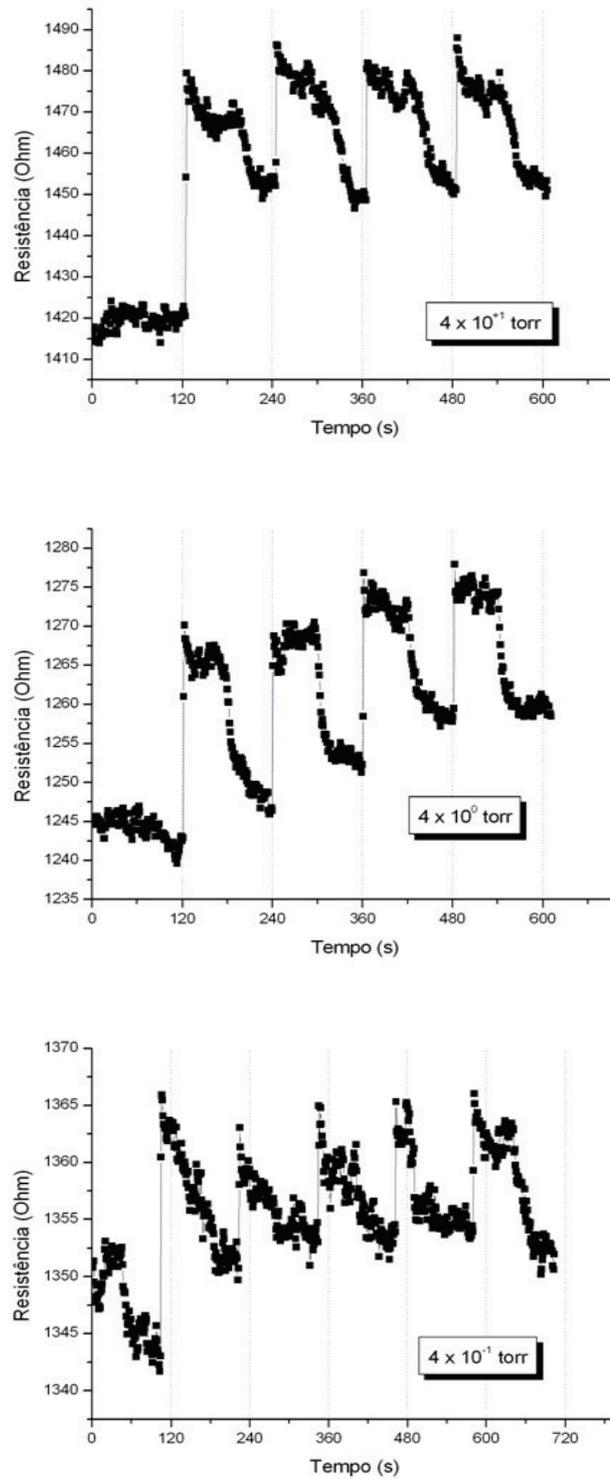


Figura 5.10: Aqui os dados obtidos para a exposição do sensor à amônia em três faixas de pressão distintas: 10^1 acima, 10^0 ao centro e 10^{-1} .

Pode-se por último dizer que outros gases, como por exemplo, o dióxido de carbono CO_2 , e o H_2 foram testados de forma análoga sem sucesso.

6

Conclusões

Nanotubos de carbono têm atualmente suas propriedades do ponto de vista teórico bem conhecidas e descritas em vasta literatura, e a idéia de se produzir essas estruturas dopadas com átomos vizinhos na tabela periódica é embasada no conhecimento teórico e experimental para a dopagem de semicondutores tradicionais. Uma idéia que não deve fugir à mente é que quando se fala de estruturas dopadas estamos nos referindo à presença do elemento dopante em partes por milhão(ppm). Como se mostrou nesse trabalho, a taxa média de incorporação de nitrogênio é da ordem de [1-2]%, um número grande o suficiente para que seja considerado a formação de material composto ao invés de nanotubos dopados.

A funcionalização das paredes de nanotubos pode apresentar duas formas de incorporação. Nitrogênio substitucional e nitrogênio em forma piridínica onde a existência de duas ligações insatisfeitas aumenta a reatividade na superfície. Esse tipo de incorporação é interessante quando, por exemplo, se deseja usar nanotubos como sensores de gás. Via de regra um dado importante é a razão entre os picos de nitrogênio substitucional e piridínico, que pode indicar a presença de tubos mais reativos.

As análises realizadas mostram que o processo de spray-pirólise permite limitado controle do material na região de crescimento sendo extremamente dependente do aparato experimental usado. Por exemplo, a formação de nitrogênio gasoso parece ser de difícil controle, apenas se apresentando mais provável quando ocorre aumento no material precursor (e isso é esperado) e quando a temperatura aumenta.

Os resultados obtidos mostram que é possível produzir MWNT de carbononitrogênio de boa qualidade para diferentes combinações precursor / temperatura. Em todos os casos aqui estudados foi observada a incorporação do nitrogênio nas formas substitucional e piridínica, porém não se verificou o deslocamento do pico Raman G de segunda ordem, ao contrário do observado por Bulusheva *et. al.* na referência [47], quando se aumenta a quantidade de acetonitrila ou propionitrila no material precursor, embora a redução da intensidade nesse pico tenha sido confirmada.

Para se alcançar taxas de incorporação que correspondam à dopagem (ppm) é necessário melhorar o processo de fabricação, assim como o necessário desenvolvimento dos equipamentos usados para a detecção de pequenas quantidades incorporadas.

Por último, seria interessante que se reduzisse a escala do aparato experimental no intuito de se melhorar o controle termodinâmico para que se possa alcançar amostras mais reprodutíveis.

7

Apêndices

7.1 Tabelas e Dados p/ CNT

Tabela 7.1: Valores para parâmetros de caracterização de tubos selecionados pelo vetor quiral $\mathbf{C}_h = (n, m)$.(Fonte : ref [11])

\vec{C}_h	d	d_R	$d_t(\text{Å})$	L/a	\vec{T}	T/a	N	\vec{R}	M
(4,2)	2	2	4,15	$\sqrt{28}$	(4,-5)	$\sqrt{21}$	28	(1,-1)	6
(5,5)	5	15	6,78	$\sqrt{75}$	(1,-1)	1	10	(1,0)	5
(9,0)	9	9	7,05	$\sqrt{81}$	(1,-2)	$\sqrt{3}$	18	(1,-1)	9
(6,5)	1	1	7,47	$\sqrt{91}$	(16,-17)	$\sqrt{273}$	182	(1,-1)	11
(7,4)	1	3	7,55	$\sqrt{93}$	(5,-6)	$\sqrt{31}$	62	(1,-1)	11
(8,3)	1	1	7,72	$\sqrt{1}$	(14,-19)	$\sqrt{291}$	194	(3,-4)	41
(10,10)	10	30	13,56	$\sqrt{300}$	(1,-1)	1	20	(1,0)	10
(n,n)	n	3n	$\sqrt{3}na/\pi$	$\sqrt{3}n$	(1,-1)	1	2n	(1,0)	n
(n,0)	n	n	na/π	n	(1,-2)	$\sqrt{3}$	2n	(1,-1)	n

Tabela 7.2: Tabela de deposições - Parte1/2

AMOSTRA #	balão	fluxo alto_baixo	% fe-feedstock	feedstock	volume feedstock	temperatura	tempo deposição	observações
#1	1	1900_2	2	ace	20	900	14 min	
#2	1	1900_2	1	ace	5	900	210sec	
#3	1	1900_2	1	ace	10	900	13min	
#4	1	1000_2	1	ace	5	900	180sec	inclinação invertida
#5	1	750_2	1	ace	5	900	180sec	inclinação invertida
#6	1	750_2	2	ace	5	900	240sec	inclinação invertida
#7	1	750_2	1	ace	5	1000	240sec	inclinação invertida
#8	1	750_2	1	ace	5	800	300sec	inclinação invertida
#9	1	750_2	1	ace	5	950	240sec	inclinação invertida
#10	1	750_2	1	ace	5	950	240sec	inclinação invertida
#11	2	800_0.6	1	ace	5	950	240sec	inclinação invertida
#12	2	800_0.6	1	ace	5	950	240sec	inclinação invertida
#13	2	800_0.6	1	80%ace - 20%tol	5	950	300sec	inclinação invertida
#14	2	1200_2	1	ace	5	950	120sec	inclinação invertida
#15	2	1200_2	1	ace	5	950	120sec	inclinação invertida
#16	4	1200_2	1	ace	5	950	120sec	inclinação invertida
#17	1	1500_5	1	tol	5	900	90sec	
#18	3	900_5	1	tol	5	900	360sec	descartar : parâmetros não estáveis
#19	1	1000_10	1	tol	5	850	60sec	jato não apropriado
#20	1	1200_5	1	tol	3	850	30sec	
#21	1	1500_3	1	tol	3	850	60sec	
#22	1	1200_3	1	tol	3	800	60sec	
#23	1	1200_3	1	tol	3	850	90sec	
#24	1	1200_3	1	tol	3	900	80sec	
#25	1	1200_3	1	tol	3	950	100sec	
#26	1	1200_3	1	tol	3	750	100sec	
#27	1	1200_3	1	tol	3	850	100sec	
#28	1	1200_3	1	tol	2	850	120sec	
#29	1	1200_2/5	1	10%ace - 90%tol	2	850	170sec	

Tabela 7.3: Tabela de deposições - Parte2/2

AMOSTRA #	balão	fluxo alto_baixo	% fe-feedstock	feedstock	volume feedstock	temperatura	tempo deposição	observações
#30	1	1200_4/6	1	20%ace - 80%tol	2	850	208sec	
#31	1	1200_15/20	1	40%ace - 60%tol	2	850	300sec	balão 1 entope e se quebra. FIM BALÃO 1
#32	020	1400_5	1	tol	2	850	240sec	
#33	020	1200_2	1	tol	2	850	97sec	
#34	020	1200_2	1	10%ace - 90%tol	2	850	160sec	
#35	020	1200_2	1	20%ace - 80%tol	2	850	55sec	
#36	020	1200_1	1	tol	2	850	100sec	
#37	020	1100_0.5	1	40%ace - 60%tol	2	850	155sec	
#38	020	1100_0.5	1	60%ace - 40%tol	2	850	140sec	
#39	020	1100_?	1	ace	3	850	300sec	
#40	020	1100_?	1	60%ace - 40%tol	3	850	96sec	observar o RAMAN dessa amostra
#41	020	1500_off	1	10%ace - 90%tol	3	900	76sec	fluxo baixo fechado
#42	020	1500_off	1	20%ace - 80%tol	3	900	85sec	
#43	020	1500_off	1	20%ace - 80%tol	2	900	70sec	
#44	020	1500_off	1	30%ace - 70%tol	2	900	91sec	30%ace - 70%tol
#45	020	1500_off	1	40%ace - 60%tol	2	900	61sec	
#46	020	1500_off	1	60%ace - 40%tol	2	900	50sec	
#47	020	1500_off	1	pro	2	900	50sec	
#48	020	1500_off	1	10%pro - 90%tol	2	900	209sec	amostra com sinais de metalização
#49	020	1600_off	1	10%pro - 90%tol	2	900	60sec	amostra muito metalizada
#50	020	1600_off	1	20%pro - 80%tol	2	900	49sec	
#51	020	1600_off	1	40%pro - 60%tol	2	900	45sec	
#52	020	1600_off	1	pro	2	800	53sec	teste inicial para temperatura
#53	020	1600_off	1	pro	2	850	76sec	
#54	020	1600_off	1	10%pro - 90%tol	2	850	124sec	pouco material no setor A
#55	020	1600_off	1	20%pro - 80%tol	2	850	70sec	
#56	020	1600_off	1	40%pro - 60%tol	2	850	47sec	
#57	020	1600_off	1	60%pro - 40%tol	2	850	37sec	
#58	020	1600_off	1	60%pro - 40%tol	2	900	36sec	
#59	020	1600_off	1	tol	2	900	45sec	

Referências Bibliográficas

- [1] Thomas W. Ebbesen. *Carbon nanotubes: preparation and properties*. CRC Press, 1997.
- [2] M. Terrones. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. *International materials reviews*, 49(6):348–349, 2004.
- [3] T.A. EDISON. MANUFACTURE OF FILAMENTS FOR INCANDESCENT ELECTRIC LAMPS, March 15 1892. US Patent 470,925.
- [4] M. Terrones. SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE TWENTY-FIRST CENTURY: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. *Annual Review of Materials Research*, 33(1):419–501, 2003.
- [5] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Growth*, 32(3):335–349, 1976.
- [6] T.W. Ebbesen. Production and purification of carbon nanotubes. *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*, page 139, 1997.
- [7] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama. High-Resolution Electron-Microscope Observations of Graphitized C Fibres. *Carbon*, 14(2):133–135, 1976.

- [8] HW Kroto, JR Heath, S.C. O'Brien, RF Curl, and RE Smalley. C 60: buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162–163, 1985.
- [9] S. Iijima et al. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348):56–58, 1991.
- [10] T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, and C.M. Lieber. Structure and electronic properties of carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 104(13):2794–2809, 2000.
- [11] R. Saito, G Dresselhaus, and MS Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Pr, 1998.
- [12] MS Dresselhaus, G Dresselhaus, and P. Avouris. *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*. Springer, 2001.
- [13] E.B. Barros, A. Jorio, G.G. Samsonidze, R.B. Capaz, A.G. Souza Filho, J. Mendes Filho, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 431(6):261–302, 2006.
- [14] M. Meyyappan. *Carbon Nanotubes: science and applications*. CRC Press, 2005.
- [15] P. Kim, T.W. Odom, J.L. Huang, and C.M. Lieber. Electronic density of states of atomically resolved single-walled carbon nanotubes: Van Hove singularities and end states. *Physical Review Letters*, 82(6):1225–1228, 1999.
- [16] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68(10):1579–1581, 1992.

- [17] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and MS Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, 60(18):2204–2206, 1992.
- [18] JW Mintmire, BI Dunlap, and CT White. Are fullerene tubules metallic? *Physical Review Letters*, 68(5):631–634, 1992.
- [19] X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, RO Jones, and Y. Ando. Smallest carbon nanotube is 3 Å in diameter. *Physical review letters*, 92(12):125502, 2004.
- [20] X. Blase, L.X. Benedict, E.L. Shirley, and S.G. Louie. Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes. *Physical review letters*, 72(12):1878–1881, 1994.
- [21] T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, and C.M. Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 391(6662):62–64, 1998.
- [22] P. Ayala, R. Arenal, M. R
”ummeli, A. Rubio, and T. Pichler. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon*, 48(3):575–586, 2010.
- [23] O. Stephan, PM Ajayan, C. Colliex, P. Redlich, JM Lambert, P. Bernier, and P. Lefin. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen. *Science*, 266(5191):1683, 1994.
- [24] S.Y. Kim, J. Lee, C.W. Na, J. Park, K. Seo, and B. Kim. N-doped double-walled carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, 413(4-6):300–305, 2005.

- [25] R. Arenal, F. De la Pena, O. Stéphan, M. Walls, M. Tence, A. Loiseau, and C. Colliex. Extending the analysis of EELS spectrum-imaging data, from elemental to bond mapping in complex nanostructures. *Ultramicroscopy*, 109(1):32–38, 2008.
- [26] M. Terauchi, M. Tanaka, K. Tsuno, and M. Ishida. Development of a high energy resolution electron energy-loss spectroscopy microscope. *Journal of microscopy*, 194(1):203–209, 1999.
- [27] A. Aguilar-Elguezabal, W. Antunez, G. Alonso, and F. Delgado. Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth. *Diamond and Related Materials*, 15(9):1329–1335, 2006.
- [28] N. Jeong, Y. Seo, and J. Lee. Vertically aligned carbon nanotubes synthesized by the thermal pyrolysis with an ultrasonic evaporator. *Diamond & Related Materials*, 16(3):600–608, 2007.
- [29] R. Kamalakaran, M. Terrones, T. Seeger, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, YA Kim, T. Hayashi, and M. Endo. Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis. *Applied Physics Letters*, 77:3385, 2000.
- [30] A. Govindaraj and CNR Rao. Organometallic precursor route to carbon nanotubes. *Pure and Applied Chemistry*, 74(9):1571–1580, 2002.
- [31] P. Ayala, A. Grüneis, C. Kramberger, MH Rümmeli, IG Solórzano, FL Freire Jr, and T. Pichler. Effects of the reaction atmosphere composition on the synthesis of single and multiwalled nitrogen-doped nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*, 127:184709, 2007.
- [32] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 1993.

- [33] TW Ebbesen and PM Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 1992.
- [34] E. Munoz, WK Maser, AM Benito, MT Martinez, GF De la Fuente, Y. Maniette, A. Righi, E. Anglaret, and JL Sauvajol. Gas and pressure effects on the production of single-walled carbon nanotubes by laser ablation. *Carbon*, 38(10):1445–1451, 2000.
- [35] A. Jorio, MA Pimenta, A.G.S. Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, and MS Dresselhaus. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics*, 5(1):139, 2003.
- [36] M. Terrones, A. Jorio, M. Endo, AM Rao, YA Kim, T. Hayashi, H. Terrones, J.C. Charlier, G. Dresselhaus, and MS Dresselhaus. New direction in nanotube science. *Materials Today*, 7(10):30–45, 2004.
- [37] AM Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, PC Eklund, KA Williams, S. Fang, KR Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, et al. Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. *Science*, 275(5297):187, 1997.
- [38] JM Benoit, JP Buisson, O. Chauvet, C. Godon, and S. Lefrant. Low-frequency Raman studies of multiwalled carbon nanotubes: Experiments and theory. *Physical Review B*, 66(7):73417, 2002.
- [39] F. Tuinstra and JL Koenig. Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53:1126, 1970.
- [40] D. Briggs and MP Seah. Practical surface analysis by Auger and photoelectron spectroscopy. *JOHN WILEY & SONS, INC., 605 THIRD AVE., NEW YORK, NY 10158, USA, 1983, 500*, 1983.

- [41] S. Souto, M. Pickholz, MC Dos Santos, and F. Alvarez. Electronic structure of nitrogen-carbon alloys (a-CN- {x}) determined by photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*, 57(4):2536–2540, 1998.
- [42] D. Srivastava, M. Menon, C. Daraio, S. Jin, B. Sadanadan, and A.M. Rao. Vacancy-mediated mechanism of nitrogen substitution in carbon-nanotubes. *Physical Review B*, 69(15):153414, 2004.
- [43] G. Keskar, R. Rao, J. Luo, J. Hudson, J. Chen, and A.M. Rao. Growth, nitrogen doping and characterization of isolated single-wall carbon nanotubes using liquid precursors. *Chemical Physics Letters*, 412(4-6):269–273, 2005.
- [44] K. Fukui. Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science*, 218(4574):747–754, 1982.
- [45] F. Villalpando-Paez, AH Romero, E. Munoz-Sandoval, LM Martinez, H. Terrones, and M. Terrones. Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CNx nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 386(1-3):137–143, 2004.
- [46] K.G. Ong and C.A. Grimes. A carbon nanotube-based sensor for CO₂ monitoring. *Sensors*, 1:193–205, 2001.
- [47] LG Bulusheva, AV Okotrub, I. Kinloch, IP Asanov, AG Kurennya, AG Kudashov, X. Chen, and H. Song. Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes. *Physica Status Solidi(b)*, 245(10):1971–1974, 2008.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)