



PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA E EXTENSÃO
ÁREA DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS
Curso de Mestrado em Nanociências

MARCEL VINICIUS THEISEN FISCHER

**SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO PELA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO
CATALÍTICA QUÍMICA EM FASE VAPOR**

Santa Maria, RS

2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

MARCEL VINICIUS THEISEN FISCHER

**SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO PELA TÉCNICA
DE DEPOSIÇÃO CATALÍTICA QUÍMICA EM FASE VAPOR**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Nanociências do Centro Universitário Franciscano de Santa Maria como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Nanociências.

Orientador: Prof. Dr. **Sergio Roberto Mortari**

Co-orientador: Prof. Dr. **Antônio Gomes de Souza Filho**

Santa Maria, RS

2010

ÁREA DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS

Mestrado em Nanociências

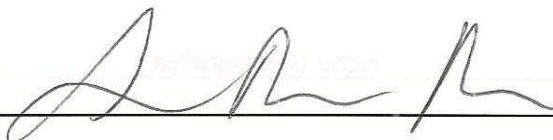
A COMISSÃO EXAMINADORA, ABAIXO-ASSINADA, APROVA A DISSERTAÇÃO:

SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO PELA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO
CATALÍTICA QUÍMICA EM FASE VAPOR

Elaborada por

MARCEL VINICIUS THEISEN FISCHER

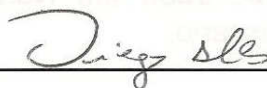
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Sergio Roberto Mortari - UNIFRA



Prof.ª. Dr.ª. Solange Cristina da Silva Martins Hoelzel – UNIFRA



Prof. Dr. Diego da Silva Alves - UFPEL

Santa Maria, 30 de junho de 2010.

Ficha Catalográfica

F529s

Fischer, Marcel Vinicius Theisen

Síntese de nanotubos de carbono pela técnica de deposição catalítica química em fase vapor / Marcel Vinicius Theisen Fischer; orientação Sergio Roberto Mortari; co-orientação Antônio Gomes de Souza Filho. – Santa Maria, 2010.

49f. : il.

Dissertação (Mestrado em Nanociências) – Centro Universitário Franciscano.

1.Nanotubos de carbono 2.Deposição química em fase vapor 3.Catalisador I. Mortari, Sergio Roberto. II. Souza Filho, Antônio Gomes III. Título.

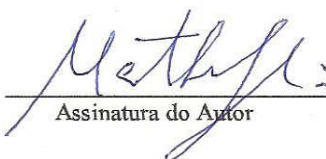
CDU 546.26:62-181.4

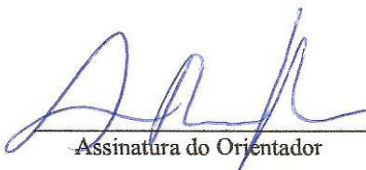


Biblioteca
Termo de autorização

Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* Mestrado Acadêmico em Nanociências.
Título da Dissertação: **SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO PELA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO CATALÍTICA QUÍMICA EM FASE VAPOR**
Orientador: SÉRGIO ROBERTO MORTARI

Eu, MARCEL VINICIUS THEISEN FISCHER, R.G. nº 5063520489, autor da Dissertação acima citada, autorizo ao Centro Universitário Franciscano – UNIFRA - a disponibilizar, gratuitamente, sem ressarcimento dos direitos autorais, o documento, em meio eletrônico, na Rede Mundial de Computadores (Internet) para fins de leitura e/ou impressão e para divulgação da produção científica gerada na Instituição, a partir desta data.


Assinatura do Autor


Assinatura do Orientador

Santa Maria, 29 de Junho de 2010.

*Dedico este trabalho a toda minha família, em especial aos meus pais,
Edemar e Isolde Fischer,
E a minha noiva
Andrieli Cassel Feltrin.*

AGRADECIMENTOS

Dedico meus agradecimentos às todos que de alguma forma colaboraram com a realização deste trabalho:

- ✓ A Deus, sou grato por todas as oportunidades que me foram dadas;
- ✓ Aos colegas de pós-graduação, pelo incentivo, troca de conhecimento e amizade;
- ✓ Aos professores do Mestrado em Nanociências, que colaboraram na minha formação acadêmica;
- ✓ À UNIFRA pelo apoio financeiro durante minha formação assim como pelos recursos destinados a aquisição de materiais e reagentes;
- ✓ Aos meus familiares, pelo apoio nas minhas decisões;
- ✓ A minha noiva Andrieli Cassel Feltrin pelo apoio e compreensão;
- ✓ O Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho, pela colaboração neste trabalho;
- ✓ Ao Prof. Vladimir Lavayen, pelos primeiros ensinamentos sobre síntese de nanotubos de carbono;
- ✓ À Mônica Andrade, do Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo envio do catalisador de Fe + MgO;
- ✓ Ao Prof. Dr. Sergio Roberto Mortari, pela orientação, tolerância, paciência, amizade e pelos ensinamentos;
- ✓ A Rede Brasileira de Pesquisa de Nanotubos de Carbono, pelo apoio financeiro para a aquisição do forno tubular.

RESUMO

Os nanotubos de carbono (NTC) são pequenos cilindros com diâmetro da ordem de nanômetros (10^{-9} m) e, de alguns micrômetros (10^{-6} m) de comprimento. Conceitualmente, um nanotubo é construído através do enrolamento de um pedaço de uma folha de grafeno. As propriedades eletrônicas, mecânicas, ópticas do tubo dependem de como grafeno é enrolado. Além disso, pode-se enrolar mais de uma folha de grafeno, formando assim, nanotubos concêntricos (Nanotubos de carbono de paredes múltiplas, NTCPM). Com tantas formas de síntese desses nanomateriais, o conhecimento e parametrização dos métodos de síntese são de extrema importância para o desenvolvimento da área. Com esse intuito, este trabalho teve como objetivo a instalação de um sistema para a produção de NTC, utilizando a técnica de deposição catalítica química em fase vapor (DCQFV), e avaliar os efeitos dos parâmetros de síntese na formação dos nanotubos de carbono. Neste trabalho parâmetros como temperatura e tempo de síntese usando 3 tipos de catalisadores: Fe/MgO, Fe/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃ foram investigados, com massa de catalisador fixada em 100 mg. As temperaturas variaram de 750 a 850 °C e os tempos de síntese de 10 a 15 minutos. Durante o processo um fluxo de argônio de 1,0 L/min⁻¹ foi utilizado para manter uma atmosfera inerte no interior do forno. Ao atingir a temperatura programada, um fluxo de gás etileno foi inserido, numa taxa de 0,1 L/min⁻¹. Ao finalizar o tempo de síntese, os fluxos dos gases foram interrompidos. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por espectroscopia Raman. A melhor temperatura de síntese foi de 800 °C para os catalisadores Fe/MgO e Fe/Al₂O₃, e de 750 °C com o catalisador Co/Al₂O₃, em um tempo de 15 minutos. O ganho médio de massa dos NTC produzidos, sem purificação, foi de 112%. O sistema proposto apresentou resultados satisfatórios em relação à produção de NTC em escala laboratorial e os parâmetros de síntese dependem do tipo de NTC que se quer sintetizar.

Palavras chave: nanotubos de carbono, deposição química em fase vapor, catalisador.

ABSTRACT

The carbon nanotubes (CNT) are small cylinders with diameters in order of nanometers (10^{-9} m) and, of some micrometers (10^{-6} m) of length. Carbon nanotubes are conceptually built considering the rolling up of a strip of graphene sheet. The electronic, mechanical, and optical properties of the tube depend on how the graphene sheet is rolled up. More than one graphene sheet can be rolled up forming concentric nanotubes which are called multiple walled carbon nanotubes (MWCNT). The knowledge and parameterization of synthesis methods are of extremely importance for the development of carbon nanotubes science. This work had as objective the installation of a system for CNT production, using chemical catalytic vapor deposition (CCVD), and the evaluation of the effects of synthesis parameters in formation of carbon nanotubes. In this work, parameters such as temperature and time of synthesis using three kinds of catalysts (Fe/MgO, Fe/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃) were investigated keeping the catalyst mass fixed in 100 mg. The temperatures varied from 750 to 850 °C and synthesis time from 10 to 15 minutes. During the process, an argon flow of 1,0 L/min was used to maintain an inert atmosphere in the tube furnace. When the programmed temperature was reached, a flow of ethylene gas ($0,1 \text{ L/min}^{-1}$) was inserted in the reactor. When finishing the synthesis time, gases flux were interrupted. The samples were characterized by Raman spectroscopy. The best synthesis temperature was 800°C for catalysts Fe/MgO and Fe/Al₂O₃, using 750 °C and Co/Al₂O₃ catalysts during 15 minutes. The mass medium gain of CNT produced, without purification, was of 112%. The proposed system presented satisfactory results in relation to NTC production in laboratorial scale and the choose of synthesis parameters lead to the synthesis of different CNTs.

Key words: carbon nanotubes, chemical catalytic vapor deposition, catalyzer.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1.** Diversas estruturas do carbono: (a) diamante; (b) grafite; (c) lonsdaleita; (d) fulereno C₆₀; (e) nanotubo de carbono de parede simples (NTCPS); (f) carbono amorfo. Adaptado de STRÖCK, 2010.5
- Figura 2.2.** Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas sintetizados por Iijima: (a) cinco camadas; (b) duas camadas e (c) sete camadas. Fonte: IJIMA, 1991.....6
- Figura 2.3.** (a) Os três tipos possíveis de NTC; (b) índices (n,m) de NTC e suas propriedades eletrônicas. Fonte: DRESSELHAUS, 2000.9
- Figura 2.4.** Nanotubos de carbono: (a) de parede simples (NTCPS) e, (b) de paredes múltiplas (NTCPM). Fonte: DRESSELHAUS, 2000.9
- Figura 2.5.** Esquema experimental do processo de descarga por arco.12
- Figura 2.6.** Esquema experimental do processo de ablação a laser.....13
- Figura 2.7.** Esquema experimental do processo de deposição química em fase vapor.....14
- Figura 2.8.** Representação esquemática da decomposição da fonte de carbono no catalisador para a formação de nanotubos de carbono. Fonte: Tristão, 2007.....15
- Figura 2.9.** Crescimento de nanotubos de carbono com difusão de carbono pela superfície do catalisador. Fonte: Tristão, 2007.15
- Figura 2.10.** Estrutura de um metaloceno. M (metal): geralmente Cobalto, Ferro e Níquel...17
- Figura 2.11.** Esquema em diagrama de níveis dos efeitos Raman ressonante e não ressonante.19
- Figura 2.12.** Gráfico de Kataura relacionando as energias E_{ij} com os diâmetros dos nanotubos. Tubos metálicos (círculos vazios) e semicondutores (círculos cheios). Fonte: KATAURA, 1999.....20

Figura 2.13. Representação gráfica das vibrações atômicas em um nanotubo de carbono: a) modo RBM e b) banda G. Fonte: Jorio, 2003.	21
Figura 2.14. Espectro Raman de nanotubos de carbono ilustrando o modo RBM e as bandas D e G. Adaptado de SARAIVA, 2008.	22
Figura 3.1. Amostra de catalisador Fe + MgO.	23
Figura 3.2. Desenho esquemático do reator DCQFV.	24
Figura 3.3. Fotografia do sistema DCQFV montado no Centro Universitário Franciscano. ...	24
Figura 3.4. Fotografia do sistema de trapeamento de gases gerados no processo de síntese de NTC por DCQFV.	25
Figura 3.5. Barquinha de cerâmica utilizada como suporte do catalisador.	26
Figura 3.6. Fotografia do sistema DCQFV com o forno semi-aberto para a refrigeração mais rápida.	27
Figura 3.7. (a) Espectrômetro WITec; (b) Esquema do caminho percorrido pelo feixe de laser nas medidas de espectroscopia Raman.	28
Figura 3.8. Fotografia do sistema DCQFV, no momento em que a barquinha com o NTC formado é retirada do forno.	30
Figura 4.1. Espectros Raman das amostras de NTC obtidas por DCQFV. Temperatura de síntese de 750 °C, tempo de síntese de 10 minutos. Fe + MgO catalisador amostra 1; Fe/Al ₂ O ₃ catalisador amostra 2; Co/Al ₂ O ₃ catalisador amostra 3.	33
Figura 4.2. Espectros Raman das amostras de NTC obtidas por DCQFV. Temperatura de síntese de 750 °C, tempo de síntese de 15 minutos. Fe + MgO catalisador amostra 4; Fe/Al ₂ O ₃ catalisador amostra 5; Co/Al ₂ O ₃ catalisador amostra 6.	34
Figura 4.3. Espectros Raman das amostras de NTC obtidas por DCQFV. Temperatura de síntese de 850 °C, tempo de síntese de 15 minutos. Fe + MgO catalisador amostra 7; Fe/Al ₂ O ₃ catalisador amostra 8; Co/Al ₂ O ₃ catalisador amostra 9.	36

Figura 4.4. Espectros Raman das amostras de NTC obtidas por DCQFV. Temperatura de síntese de 850 °C, tempo de síntese de 10 minutos. Fe + MgO catalisador amostra 10; Fe/Al ₂ O ₃ catalisador amostra 11; Co/Al ₂ O ₃ catalisador amostra 12.	37
Figura 4.5. Espectros Raman das amostras de NTC obtidas por DCQFV. Temperatura de síntese de 800 °C, tempo de síntese de 10 minutos. Fe + MgO catalisador amostra 13; Fe/Al ₂ O ₃ catalisador amostra 14; Co/Al ₂ O ₃ catalisador amostra 15.	38
Figura 4.6. Espectros Raman das amostras de NTC obtidas por DCQFV. Temperatura de síntese de 800 °C, tempo de síntese de 15 minutos. Fe + MgO catalisador amostra 16; Fe/Al ₂ O ₃ catalisador amostra 17; Co/Al ₂ O ₃ catalisador amostra 18.	40
Figura 4.7. Sistema comercial automatizado utilizado para a síntese de NTC por DCQFV. Fonte: FirstNano, 2010.	43

LISTA DE ABREVIATURAS E TERMOS:

C₆₀ : Fulerenos

DCQFV: deposição catalítica química de fase vapor, do inglês *Chemical Catalytic Vapor Deposition (CCVD)*;

NTC: nanotubos de carbono, do inglês *Carbon Nanotubes (CNT)*;

NTCPD: nanotubos de carbono de parede dupla, do inglês *Double-Wall Carbon Nanotube (DWCNT)*;

NTCPM: nanotubos de carbono de parede múltipla, do inglês *Multi-Wall Carbon Nanotube (MWCNT)*;

NTCPS: nanotubos de carbono de parede simples, do inglês *Single Wall Carbon Nanotube (SWCNT)*;

RBM: Modo de respiração radial, do inglês *Radial Breathing Mode*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
	1.1 Objetivo geral	3
	1.2 Objetivos específicos.....	3
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
	2.1 Nanotubos de carbono	4
	2.1.1 Estrutura dos nanotubos de carbono	7
	2.1.2 Propriedades dos NTC.....	10
	2.2 Métodos de síntese dos NTC.....	11
	2.2.1 Descarga por Arco	11
	2.2.2 Ablação a Laser	12
	2.2.3 Deposição catalítica química a partir da fase vapor (DCQFV)	13
	2.3 Crescimento de nanotubos de carbono por DCQFV	14
	2.4 Catalisadores utilizados pelo método de DCQFV.....	16
	2.5 Caracterização por Espectroscopia Raman	18
	2.5.1 Modo RBM.....	20
	2.5.2 Banda D	21
	2.5.3 Banda G	21
3	METODOLOGIA.....	23
	3.1 Catalisadores Metálicos.....	23
	3.2 Formação de Nanotubos de Carbono	23
	3.3 Caracterização dos NTC.....	27
	3.4 Amostras.....	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	44
6	BIBLIOGRAFIA	45

1 INTRODUÇÃO

Ao estudo e às aplicações tecnológicas dos materiais que tenham ao menos uma de suas dimensões físicas menores que, ou da ordem de, algumas dezenas de nanômetros referem-se à nanociência e a nanotecnologia. A alteração das propriedades de um material ao atingir a escala nanométrica se deve à combinação de dois fatores: i) as pequenas dimensões fazem os efeitos quânticos se manifestarem de maneira forte e, ii) os efeitos de superfície tornam-se pronunciados pelo aumento da razão entre área/volume (MELO 2004).

Em termos tecnológicos, uma primeira motivação para o desenvolvimento de objetos e arquiteturas na escala nanométrica está associada à possibilidade de que um número cada vez maior deles venha a ser integrados em dispositivos de dimensões muito pequenas, aumentando assim a miniaturização e sua capacidade para o processamento de informações. Assim, a procura pelo simples benefício direto da redução de tamanho, a grande motivação para o desenvolvimento de objetos e dispositivos nanométricos reside no fato de que novas e intrigantes propriedades físicas e químicas - ausentes para o mesmo material quando de tamanho microscópico ou macroscópico - são observadas nessa nova escala (MELO, 2004).

Dois importantes marcos na área de nanociências devem-se a Kroto *et al* (1985) e Sumio Iijima (1991). Kroto *et al* descobriram os fulerenos, que são conhecidos como "bolas de carbono". Iijima elucidou, em seu trabalho, a estrutura de novos alótropos de carbono em escala nanométrica - os nanotubos de carbono (NTC). Estas nanoestruturas apresentam propriedades interessantes do ponto de vista estrutural (PIEDIGROSSO *et al.*, 2000), como alta resistência mecânica (TREACY *et al.*, 1996), propriedades de capilaridade (PEDERSON *et al.*, 1992), e estrutura eletrônica peculiar podendo ser metálico ou semicondutor a depender da estrutura atômica (SAITO *et al.*, 1992).

Após duas décadas de sua descoberta, os conhecimentos produzidos nesta área indicam que os nanotubos de carbono podem ser utilizados em numerosas aplicações e já é uma realidade em produtos disponíveis no mercado. Exemplos de aplicações tecnológicas são: armazenamento de hidrogênio (DILLON *et al.*, 1997 e LIU *et al.*, 1999); uso em compósitos visando reforço estrutural; uso nas mais precisas pontas de microscópios de força atômica (HAFNER *et al.*, 1999); aplicações no campo dos mostradores de emissão, tais como painéis planos, detonadores de elétrons em microscópios eletrônicos, amplificadores de micro-ondas, em baterias e em sensores (RINZLER *et al.*, 1995 e SAITO *et al.*, 1997).

Embora as expectativas quanto à utilização dos nanotubos de carbono sejam altas em muitos campos da ciência, vários desafios vem sendo vencidos para que haja a sua aplicação em escala industrial, sendo que os principais problemas estão relacionados à sua produção e purificação em larga escala (OLIVEIRA, 2009). A produção de nanotubos de carbono já está em escala industrial e foram produzidos em 2009 em torno de 1000 toneladas de NTC por gigantes da área química, tais como Bayer, Arkema, Showa-Denko, Nanocyl, entre outras.

Existem basicamente duas metodologias para se obter materiais e dispositivos na escala nanométrica. Um deles é o esquema "de baixo para cima", onde é possível construir um nano-objeto montando átomo à átomo ou molécula por molécula de forma controlada. Essa metodologia tira partido dos processos de auto-organização que são bastante comuns na biologia. A outra abordagem chama-se "de cima para baixo" onde são utilizadas as técnicas de litografia para desenhar nanoestruturas a partir de estruturas microscópicas. (MELO, 2004). A síntese de objetos nanométricos a partir de reações químicas controladas, como a deposição química a partir da fase vapor (DCQFV) é um exemplo de abordagem de baixo para cima.

Para a construção do sistema utilizado para técnica de DCQFV, áreas como a química, física e engenharias foram aplicadas. Os resultados servirão de base para estudos com aplicação médica, farmacêutica, ambiental, entre outras. Desta forma, a interdisciplinaridade torna-se evidente para as pesquisas em nanociências.

Nesta dissertação utilizamos a técnica por deposição catalítica química em fase vapor (DCQFV) e a espectroscopia Raman ressonante como uma forma de caracterização das amostras. Devido ao forte efeito ressonante, essa técnica basicamente investiga os nanotubos não informando com precisão as fases secundárias. A dissertação está estruturada da seguinte forma:

No capítulo 1 apresentamos os objetivos do trabalho.

No capítulo 2 discutimos os conceitos teóricos fundamentais relacionados ao objeto de estudo deste trabalho, onde serão abordados os conceitos básicos dos nanotubos de carbono, os métodos de síntese e a caracterização por espectroscopia Raman.

No capítulo 3 estão descritos os procedimentos experimentais envolvidos no processo de produção de nanotubos de carbono pela técnica de deposição catalítica química em fase vapor e a caracterização das amostras por espectroscopia Raman ressonante.

No capítulo 4 discutimos os principais resultados relacionados à síntese e caracterização dos nanotubos de carbono de parede simples e múltiplas paredes obtidas no trabalho.

No capítulo 5 concluímos a redação do nosso trabalho listando as principais contribuições para o campo de pesquisa em produção de nanotubos de carbono, formação de recursos humanos na área de nanotecnologia (nanomateriais) e as perspectivas geradas para futuros trabalhos.

1.1 Objetivo geral

O objetivo desta dissertação foi produzir nanotubos de carbono (NTC) pela técnica de deposição catalítica química em fase vapor (DCQFV) e otimizar os parâmetros de síntese. Neste contexto, objetivou-se implantar no Centro Universitário Franciscano (UNIFRA) um laboratório de produção de NTC de carbono usando a técnica de deposição catalítica química em fase vapor.

1.2 Objetivos específicos

Montar um sistema para a produção de NTC por DCQFV, num forno horizontal tubular, tipo Lindberg, com entrada de gases (etileno, argônio) e aparato para a retenção de gases resultantes da síntese;

Otimizar e adequar os parâmetros de síntese (temperatura, fluxo de gases, tempo, tipo de catalisador) para a formação de nanotubos de carbono pela técnica de DCQFV;

Caracterizar o material produzido pela técnica de espectroscopia Raman ressonante, visando obter dados sobre o nanomaterial formado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados os conceitos básicos dos nanotubos de carbono, juntamente com sua estrutura e propriedades, técnicas experimentais para a síntese e as técnicas de caracterização mais utilizadas.

2.1 Nanotubos de carbono

O carbono é um dos elementos mais abundantes na natureza e possui uma química especial. A alotropia é um fenômeno interessante e levam as duas estruturas cristalinas: o diamante (Figura 2.1.a) e a grafite (Figura 2.1.b). A disposição dos orbitais eletrônicos do carbono é $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. Com isso os elétrons de valência $2s^2$ e $2p^2$, originam os orbitais s , p_x , p_y e p_z nos quais são importantes para a formação de ligações covalentes nas estruturas de materiais que contenham carbono. Como a diferença de energia entre os níveis de valência, inferiores de s e superiores de p , é muito pequena, comparada às energias das ligações químicas, pode haver migração de um elétron da camada s para a camada p_z , chamando esse fenômeno de hibridização. As três possíveis hibridizações do carbono são do tipo sp , sp^2 e sp^3 (SOLOMONS, 2005).

Os arranjos estruturais das moléculas são produzidos pelo tipo de hibridização. Logo as estruturas cristalinas do carbono, grafite e diamante possuem hibridizações sp^2 e sp^3 , respectivamente. No caso da grafite, cada camada é conhecida como grafeno (camada 2D) e estes, ao serem "empilhados" ou superpostos, formam a grafite 3D. As interações entre essas camadas são ligações do tipo π - π e por isso a distância entre essas camadas é três vezes maior que a distância C-C na rede hexagonal do grafeno. O diamante é constituído de uma rede tridimensional de tetraedros (hibridização sp^3) nos quais os carbonos são encontrados nos vértices destes.

Devido a estas propriedades, o carbono, para a química moderna, é tido como um elemento versátil por produzir diferentes ligações químicas, e assim formando estruturas de diferentes geometrias. Algumas morfologias do carbono, além da grafite e diamante, foram descobertas nas décadas de 80 e 90. Em 1985, Harold Kroto, da Universidade de Sussex (Inglaterra), Robert Curl e Richard Smalley, ambos da Universidade de Rice (EUA) descobriram um novo alótropo do carbono, chamado de fulereno. Dentre os fulerenos, o mais

conhecido é o C_{60} (Figura 2.1d) cuja estrutura é idêntica a uma bola de futebol constituído de 60 átomos de carbono organizados em 20 hexágonos e 12 pentágonos (KROTO *et al.*, 1985).

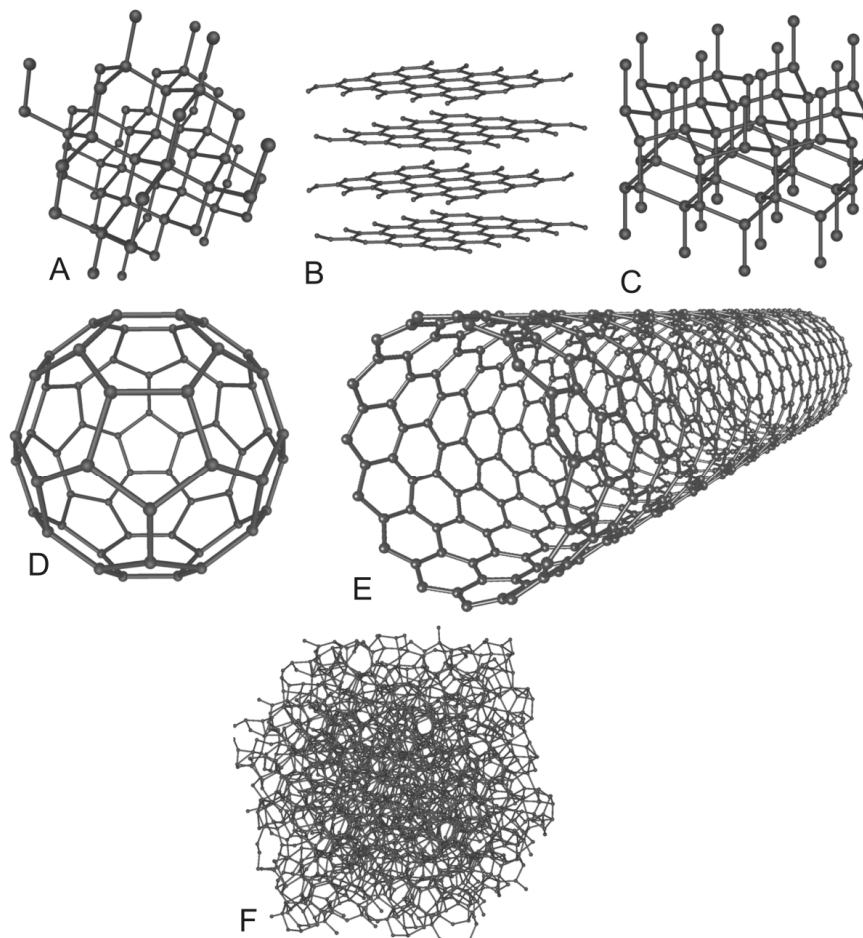


Figura 2.1. Diversas estruturas do carbono: (a) diamante; (b) grafite; (c) lonsdaleita; (d) fulereno C_{60} ; (e) nanotubo de carbono de parede simples (NTCPS); (f) carbono amorfo. Adaptado de STRÖCK, 2010.

Após a descoberta dos fulerenos, o cientista japonês Sumio Iijima, em 1991, revelou o quarto alótropo do carbono, os nanotubos de carbono (figura 2.1e) através de estudos de microscopia eletrônica em fibras de carbono sintetizadas através da técnica de descarga por arco elétrico. Ao caracterizar sua amostra com Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Iijima observou a morfologia tubular de várias camadas com diâmetros nanométricos (IIJIMA, 1991), mostrados na figura 2.2. Relatos da literatura apontam que, antes do trabalho de Iijima, os nanotubos de carbono já teriam sido descobertos, porém não havia técnicas experimentais com resolução suficiente para comprovação dos resultados (MONTHIOUX *et*

al., 2006). Entretanto, é claro para a comunidade científica que o trabalho de Iijima em 1991 inicia o rico campo de pesquisa em nanotubos de carbono.

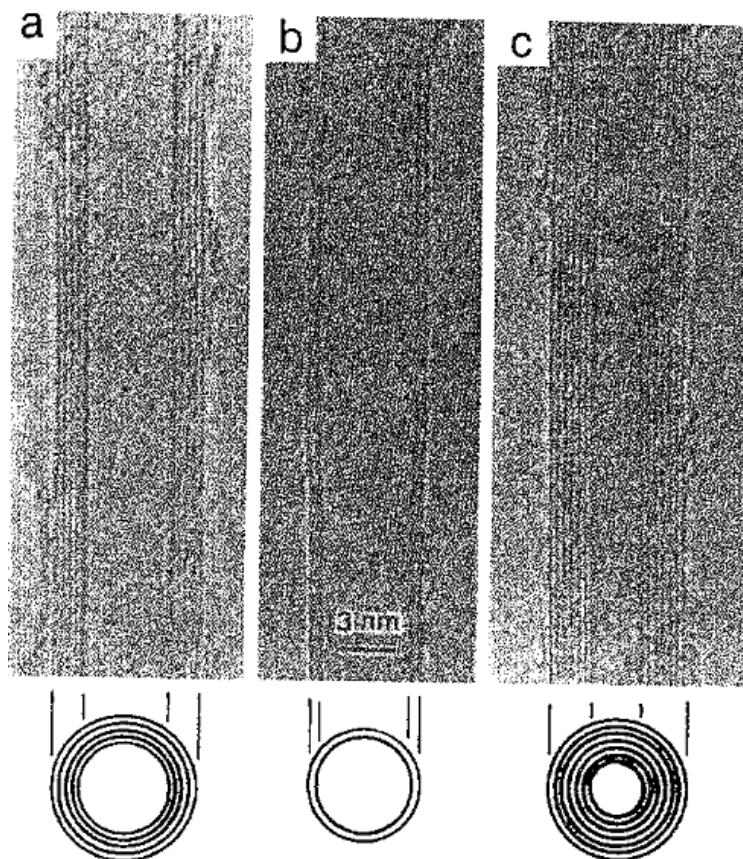


Figura 2.2. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas sintetizados por Iijima: (a) cinco camadas; (b) duas camadas e (c) sete camadas. Fonte: IJIMA, 1991.

Em 1993, foram publicados no volume 363 da revista *Nature*, dois artigos relatando a síntese de nanotubos de carbono de única camada (NTCPS, do inglês "*Single-Wall Carbon Nanotube*,") um publicado por Iijima e Ichihashi, no Japão e outro por Bethune e colaboradores, na IBM. Dois anos após, na Universidade de Rice, as técnicas descritas nestes artigos foram otimizadas por Smalley (2001) e Thess (1996), e foi possível a síntese de feixes de nanotubos alinhados. A partir disso, os estudos sobre estas novas morfologias do carbono se intensificaram principalmente pelas excepcionais propriedades físicas e químicas destes materiais (DRESSELHAUS *et al.*, 2000; AJAYAN, 1999). Resultados teóricos obtidos antes da síntese em laboratório estabeleceram a relação entre a estrutura atômica, ou seja, os índices

n e m com as propriedades eletrônicas dos nanotubos que podem ser metálicos ou semicondutores (SAITO *et al.* (1992), MINTMIRE *et al.* (1992) e HAMADA *et al.* (1992)).

Ambos os alótropos, fulerenos e nanotubos de carbono, possuem uma curvatura na sua estrutura distorcendo assim as ligações do tipo sp^2 . A estrutura fechada dos fulerenos e nanotubos é mais estável do que uma camada de grafeno que possui átomos com ligações incompletas nas suas bordas, gerando estados de alta energia.

Outra forma do carbono é a formação de carbono amorfo durante o processo de síntese de nanotubos de carbono. Esta forma (figura 2.1f) é constituída de ligações sp^2 e sp^3 que não formam uma cadeia com ordem cristalina e são obtidos como fase secundária na síntese de nanotubos usando as técnicas de deposição química a partir da fase vapor. Dependendo da amostra pode se tornar um contaminante dos NTC (LIMA, 2007).

2.1.1 Estrutura dos nanotubos de carbono

Um nanotubo de carbono é, conceitualmente, formado pelo enrolamento de uma folha de grafeno formando um cilindro muito longo, comparado com seu diâmetro. Conforme o grafeno é enrolado, as propriedades físicas do nanotubo são alteradas, bem como sua estrutura atômica. Seu diâmetro tem dimensões na ordem de nanômetros (nm) enquanto seu comprimento pode alcançar a ordem de micrômetros (μm). No caso de nanotubos de carbono com paredes múltiplas (NTCPM, do inglês "*Multi-Wall Carbon Nanotube*") estes grafenos são enrolados de forma concêntrica. As distâncias entre as paredes são relativamente a mesma (0,344 nm) independente do número de paredes (SAITO, 1993). As extremidades desses nanotubos podem ser abertas ou fechadas. Estas pontas são consideradas fechadas por parte de um fullereno que é curva e contém pentágonos e hexágonos. Por esse motivo às vezes se refere aos nanotubos de carbono como fulerenos alongados.

A célula unitária do nanotubo projetada na folha de grafeno é um retângulo formado pelos vetores \vec{C}_h (vetor quiral) e \vec{T} (vetor translação) descritos na equação (3.1) e (3.2) enquanto que nos nanotubos o vetor \vec{C}_h define circunferência do nanotubo e o vetor \vec{T} define o tamanho da célula unitária na direção do eixo do nanotubo. O vetor quiral e o vetor translação são descritos por:

$$\vec{C}_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2 \quad (2.1)$$

$$\vec{T} = t_1\hat{a}_1 + t_2\hat{a}_2 \quad (2.2)$$

Esses dois vetores conectam os átomos cristalograficamente equivalentes no nanotubo de carbono (DRESSELHAUS, 2000).

Os índices t_1 e t_2 estão relacionados com os índices (n,m) através das equações:

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R} \quad (2.3)$$

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

sendo d_R dado por

$$d_R = \begin{cases} d, & \text{se } n - m \text{ não é um múltiplo de } 3d, \\ 3d, & \text{se } n - m \text{ é um múltiplo de } 3d. \end{cases}$$

O ângulo quiral θ , ou quiralidade, é dado por:

$$\theta = \arctg \frac{\sqrt{3}n}{2m+n} \quad (2.5)$$

Através desses índices (n,m) , chamados de índices de Hamada, podemos construir a figura 2.3 que representam os nanotubos projetados no plano de grafeno. Outra forma da construção dessa figura é através do vetor quiral \vec{C}_h e o ângulo quiral θ , formado pelo ângulo entre o vetor quiral e a direção *zigzag* ($\theta=0$). Com o vetor quiral \vec{C}_h e o ângulo quiral θ podemos enrolar a folha de grafeno de várias maneiras, construindo assim os três tipos de nanotubos em função da simetria: os *armchair* ($n=m$), *zigzag* ($m=0$ ou $n=0$) e os *quirais* ($n \neq m \neq 0$), como ilustra na figura 2.3.a.

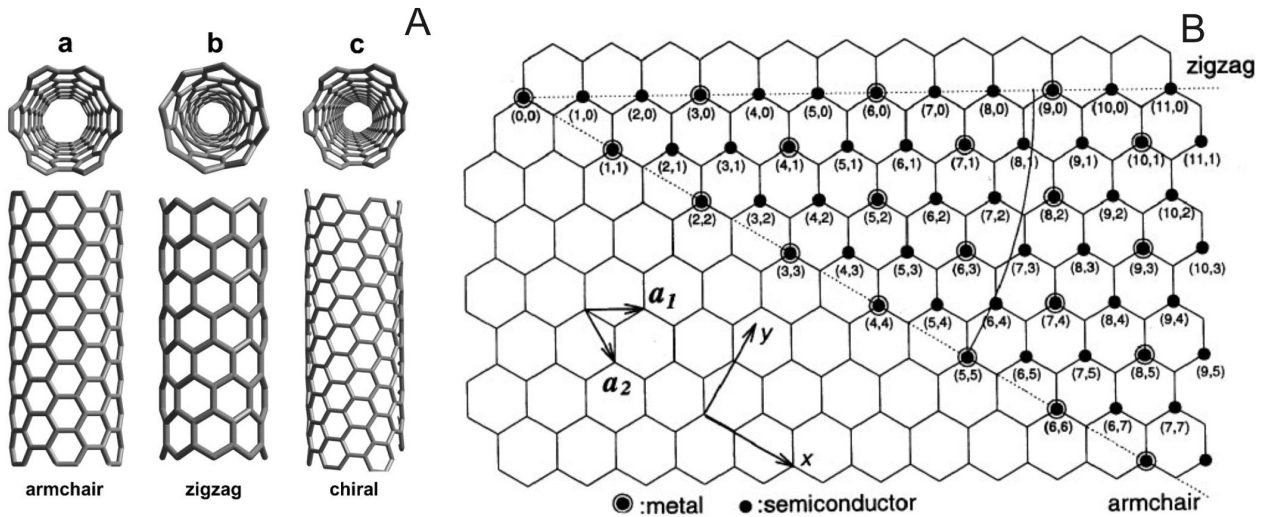


Figura 2.3. (a) Os três tipos possíveis de NTC; (b) índices (n,m) de NTC e suas propriedades eletrônicas. Fonte: DRESSSELHAUS, 2000.

Os tubos *zigzag* e *armchair* possuem ângulos quirais, respectivamente, de 0° e 30° , enquanto que os nanotubos quirais tem ângulos $0 < \theta < 30^\circ$. Através destes vetores podemos concluir que os NTC *zigzag* possuem índices $(n,0)$ ou $(0,m)$ e que os NTC *armchair* possuem índices (n,n) . Aqueles que têm índices (n,m) correspondem a nanotubos quirais. Com a equação (2.5) calculam-se os ângulos quirais θ em: $\theta = 30^\circ$ para NTC *armchair* e $\theta = 60^\circ$ para NTC *zigzag*. Quanto às propriedades eletrônicas desses NTC, em primeira aproximação, temos que os NTC *armchair* são metálicos, assim como aqueles que $n - m = 3k$, sendo k um inteiro diferente de zero. Os restantes são nanotubos semicondutores (FERREIRA, 2002).

As propriedades dos nanotubos permitem a existência de dois tipos de nanotubos de carbono: de paredes múltiplas (NTCPM) e de parede simples (NTCPS), como ilustra a figura abaixo.

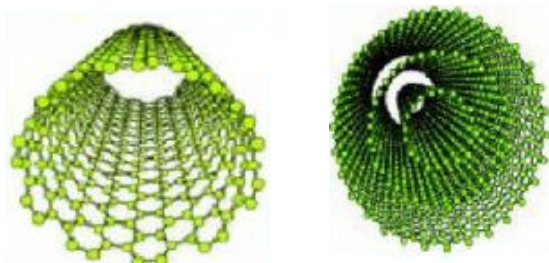


Figura 2.4. Nanotubos de carbono: (a) de parede simples (NTCPS) e, (b) de paredes múltiplas (NTCPM). Fonte: DRESSSELHAUS, 2000.

Além disso, um terceiro tipo pode ser encontrado, os nanotubos de parede dupla

(NTCPD) no qual possui propriedades eletrônicas e mecânicas de ambos os tipos de nanotubos, NTCPS ou NTCPM.

2.1.2 Propriedades dos NTC

Os nanotubos de carbono apresentam propriedades interessantes tais como alta resistência à tração mecânica, propriedades de capilaridade e estrutura eletrônica peculiar. Diferentes grupos de pesquisadores comprovaram, em meados da década de 90, que os nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS), poderiam ser metálicos (bandgap 0 eV) ou semicondutores (bandgap 0,4 a 0,7 eV). Essas características dependem da geometria estrutural do nanotubo, ou seja, dependem do diâmetro e da quiralidade do nanotubo.

Estudos com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão comprovaram que os nanotubos de carbono são muito flexíveis e resistentes. O primeiro cientista a determinar o módulo de Young foi Treacy e colaboradores em 1996. Esse estudo se baseou na medição das amplitudes de vibração térmica em NTCPM dentro de um microscópio eletrônico de transmissão e teve como resultados um módulo de Young variando de 1 a 1,8 TPa, muito maior que fibras de carbono ($Y \sim 0,8$ TPa) ou 5 vezes mais rígidos que o aço. Comprovaram, também, que esse número depende da cristalinidade do material e do número de defeitos do mesmo. Com isso, os nanotubos ficaram conhecidos como os materiais mais resistentes (tensão de ruptura específica) e mais rígidos (módulo de elasticidade) que se conhece.

Os nanotubos de carbono de múltiplas camadas podem se expandir telescopicamente ao longo do seu eixo. Como as interações entre camadas são forças do tipo Van der Waals, ligações fracas, elas podem se movimentar entre si e sem atrito, possibilitando um movimento linear ou circular dos nanotubos. Isso possibilitou que Fennimore (2003) criasse um dos menores motores rotacionais já existentes.

O transporte de elétrons numa estrutura de NTC é governado por efeitos quânticos, devido ao seu tamanho nanométrico e se dará na direção do eixo do tubo (DRESSSELHAUS, 2000). Como os fios quânticos também possuem essa propriedade, os NTC são denominados de sistemas unidimensionais.

2.2 Métodos de síntese dos NTC

Nessa seção serão discutidos alguns dos principais métodos utilizados para a síntese de nanotubos de carbono. Dentre eles, cita-se: **(1)** descarga por arco (*Arch Discharge*) (EBBESEN *et al.*, 1992), **(2)** Ablação a laser (*Laser Ablation*) (THESS *et al.*, 1996) e **(3)** deposição catalítica química a partir da fase vapor (DCQFV, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) (LEE *et al.*, 2000).

As técnicas de descarga por arco e a ablação a laser podem ser classificadas como métodos de reações de alta temperatura (maior que 3000 °C, próximas ao ponto de fusão do grafite) e curto tempo de reação (microsegundos até poucos minutos), onde se usa uma fonte de carbono sólida. Produzem nanotubos com alta cristalinidade, porém são desvantajosas por questões econômicas sendo usados apenas para produção em pequena escala. Necessitam de fonte de carbono sólida (grafite, por exemplo) de alto grau de pureza bem como a necessidade de temperatura elevada no processo.

Processos de deposição química a partir da fase vapor são muito utilizados por produzir nanotubos de carbono em feixes e alinhados, com alta qualidade e possibilita a produção em larga escala. Dependendo da escolha do catalisador e dos parâmetros envolvidos, pode-se ter nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) ou nanotubos de carbono de múltiplas camadas (NTCPM).

2.2.1 Descarga por Arco

O método de descarga por arco é uma das técnicas mais primitivas e mais utilizadas para formação de nanotubos de carbono. Inicialmente, foi utilizada para produção de fulerenos C_{60} e foi esse método que Iijima utilizou para a produção dos primeiros nanotubos de carbono (IIJIMA *et al.*, 1991). Porém esse processo produz diversas nanoestruturas que requer um eficiente método de purificação para separação e eliminação das partículas metálicas e estruturas não desejadas na amostra. No aparato experimental do método (conforme mostra a figura 2.5), existe uma câmara contendo gás inerte (hélio ou argônio) em baixa pressão onde dois eletrodos (ânodo e cátodo) de grafite são separados por uma distância inferior a 1 mm. Nesses eletrodos é aplicada uma tensão próxima de 20 V, associado a uma corrente de 50 a 100 A, produzindo um arco elétrico entre eles (FERREIRA, 2002).

Essa descarga elétrica produz um plasma que pode ser controlado através do deslocamento do ânodo de maneira constante para que a distância entre eles não varie bruscamente, rompendo o arco elétrico e conseqüentemente o plasma. A temperatura no plasma está na faixa entre 3000 e 4000 °C. Por ser uma temperatura alta, a grafite sublima-se (mudança direta de estado sólido para o estado de vapor) e se deposita no ânodo, condensando-os e onde é encontrado estruturas carbonáceas e carbono amorfo (DAENEN, 2003). Para a produção de nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) o ânodo deve ser dopado com metais catalisadores, como Fe, Co, Ni ou Mo.

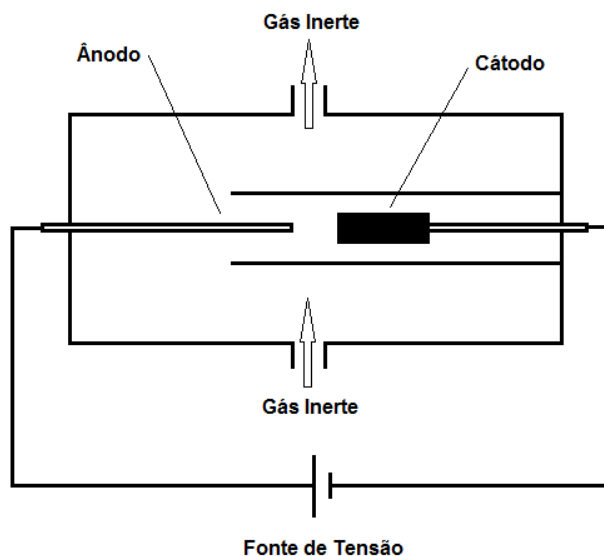


Figura 2.5. Esquema experimental do processo de descarga por arco.

2.2.2 Ablação a Laser

Historicamente foi o primeiro método usado para produzir fulerenos. Para a produção de nanotubos, Smalley e colaboradores (2001) adaptaram o experimento, resultando em NTCPS de alta qualidade e produção na ordem de 1 a 10 g de material. Neste experimento, Smalley utilizou um laser de alta potência para vaporizar um bastão de grafite, mostrado no esquema da figura 2.6. Esse alvo foi colocado no interior do forno a uma temperatura de 1200 °C. Durante o processo um fluxo de gás argônio foi utilizado, para criar uma atmosfera inerte. Esse gás arrasta as espécies de carbono produzidas, em alta temperatura, e deposita este material num coletor de cobre resfriado, na outra extremidade do tubo de quartzo. Assim, os nanotubos produzidos agregam-se formando feixes de nanotubos.

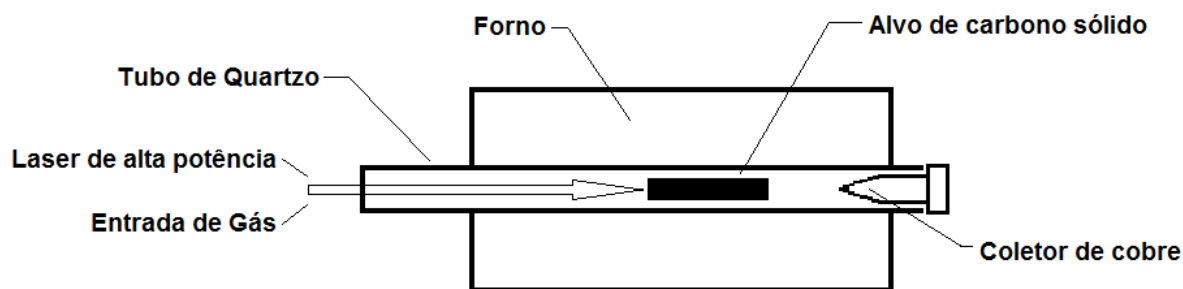


Figura 2.6. Esquema experimental do processo de ablação a laser.

2.2.3 Deposição catalítica química a partir da fase vapor (DCQFV)

O método de DCQFV é largamente utilizado, por produzir quantidades significativas de nanotubos de carbono. Esse método apresenta uma maior versatilidade, em relação aos demais métodos, pelo fato que podemos controlar os diversos parâmetros envolvidos na reação. Parâmetros tais como fluxo dos gases, temperatura, forma e diâmetro dos catalisadores, apresentam uma dependência muito forte com a arquitetura das estruturas geradas (SARAIVA, 2008).

De maneira geral, a produção de NTC pela técnica de DCQFV ocorre da seguinte maneira: um gás inerte preenche o interior do tubo de quartzo, submetido a uma temperatura próxima da temperatura de reação. Em seguida, é elevada a temperatura até o parâmetro escolhido para a obtenção de nanotubos de carbono. A partir disso, é liberada a fonte de carbono gasosa, geralmente hidrocarboneto (metano ou etileno), que é ajustada por um controlador de fluxo. No interior no tubo de quartzo, antes da liberação dos gases, é colocado o catalisador em um suporte. A partir deste catalisador serão crescidos os NTC. Os catalisadores comumente usados são óxidos de metais de transição. Metalocenos também são usados e oferecem a vantagem de serem fonte de carbono e catalisador simultaneamente. O tamanho das partículas catalisadoras determina o tamanho do raio interno dos tubos, além do tipo de nanotubo (NTCPS, NTCPM ou ainda NTCPD) formados. Portanto, o controle do diâmetro dos NTC depende do controle do diâmetro das partículas catalisadoras e da temperatura. Na grande maioria dos casos, as partículas metálicas apresentam uma larga faixa de diâmetros, ou seja, os nanotubos de carbono crescidos por DCQFV terão uma grande variedade de diâmetro interno. O esquema da figura 2.7 mostra um sistema de produção de

NTC por DCQFV.

Temperatura (até 1100 °C), tempo de reação longo (alguns minutos até horas) e fonte de carbono no estado gasoso permite uma maior produção, quando comparado aos outros métodos (TRISTÃO, 2007). Por esse fato a técnica de DCQFV tem um custo por grama produzido menor que os demais métodos apresentados, além de ter a vantagem do controle das condições da reação (temperatura, pressão, fonte de gás, catalisador). Por outro lado, os nanotubos de carbono produzidos por DCQFV apresentam grande quantidade de defeitos estruturais, interferindo em suas propriedades (MOURA, 2006). Isso se deve a temperatura de síntese utilizada ser relativamente baixa, não fornecendo energia térmica suficiente para a formação de estruturas com alta qualidade cristalina.

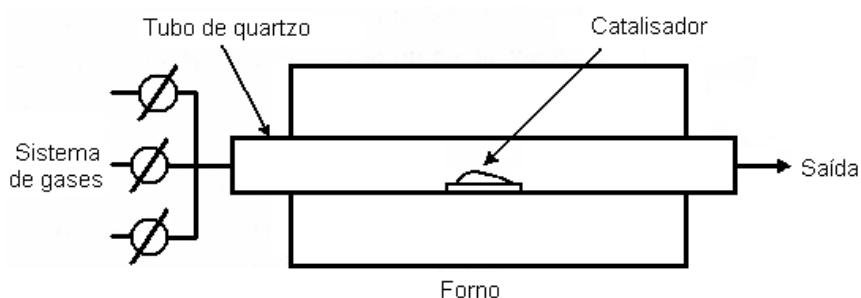


Figura 2.7. Esquema experimental do processo de deposição química em fase vapor.

Para explicar o crescimento dessas nanoestruturas, diversos modelos têm sido propostos, variando de acordo com o processo empregado. Ainda não existe uma metodologia unificada para explicar tal processo. A teoria mais aceita atualmente diz que o crescimento dos nanotubos de carbono pode ocorrer de duas formas: *base growth*, onde a partícula catalisadora fica na base do tubo e a partir dessa que o tubo cresce, ou *tip growth*, onde a partícula fica na extremidade oposta do crescimento do tubo. A determinação do modo de crescimento (*base growth* ou *tip growth*) é dada pela interação química entre o suporte do catalisador e a partícula metálica. Quando essa interação é fraca, a probabilidade de ocorrer crescimento por *tip growth* é muito maior que por *base growth* (MOISALA, 2003).

2.3 Crescimento de nanotubos de carbono por DCQFV

O crescimento dos nanotubos de carbono, através da técnica de deposição catalítica química em fase vapor (DCQFV), necessita da utilização de nanopartículas metálicas, chamadas de catalisadores (geralmente Cobalto, Ferro e Níquel), calor e uma fonte de carbono

gasosa (geralmente hidrocarbonetos). O diâmetro do nanotubo sintetizado normalmente está relacionado com as dimensões físicas do catalisador metálico (Li *et al.*, 2001).

Dentre vários modelos de crescimento de nanotubos o mais aceito pela comunidade científica foi postulado por Baker e colaboradores (1972) que explica o crescimento de filamentos de carbono através da decomposição catalítica de uma fonte de carbono e a difusão do carbono na partícula do catalisador (figura 2.8).

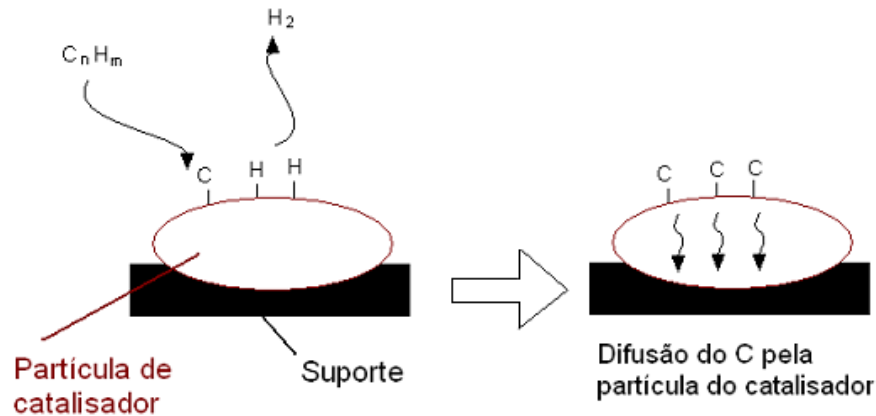


Figura 2.8. Representação esquemática da decomposição da fonte de carbono no catalisador para a formação de nanotubos de carbono. Fonte: Tristão, 2007.

De acordo com o mecanismo da figura acima, a fonte de carbono gasosa (hidrocarbonetos) decompõe-se na superfície da partícula metálica para formar hidrogênio (H_2) e espécies de C_n . Esses fragmentos de carbono se adsorvem na partícula metálica e difundem-se pela superfície da partícula e se decompõe entre a partícula e o suporte da mesma (figura 2.9).

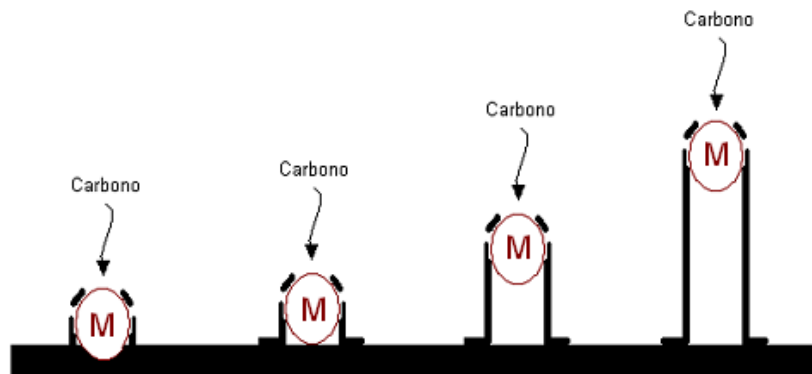


Figura 2.9. Crescimento de nanotubos de carbono com difusão de carbono pela superfície do catalisador. Fonte: Tristão, 2007.

Devido a decomposição do hidrocarboneto, acredita-se que há um gradiente de

temperatura através da partícula catalisadora. Como a solubilidade do carbono é dependente da temperatura, a precipitação do excesso de carbono ocorrerá na parte mais fria da partícula. Com isso, o nanotubo cresce com o mesmo diâmetro da partícula metálica. Esse processo continua até a fonte de carbono parar de reagir com a partícula, ou esta ser saturada. Essa saturação deve-se à formação de carbono amorfo ao redor da partícula, impedindo que os demais elementos carbonáceos provenientes da fonte de gás alcancem o catalisador. Estudos comprovam que o comprimento do nanotubo depende da duração do processo, onde maiores tempos de reação resultam em nanotubos mais longos (FONSECA *et al.*, 1998).

2.4 Catalisadores utilizados pelo método de DCQFV

De acordo com a revisão de Ferreira (2003) as condições de crescimento em descarga por arco, ablação por laser e DCQFV são diferentes e complexas, porém tais métodos apresentam alguns pontos em comum na preparação de NTCPS. Para se ter um aceitável rendimento no processo de síntese dos nanotubos de carbono, é necessário a otimização dos parâmetros envolvidos na reação como, por exemplo, a concentração ideal dos reagentes químicos que formam os catalisadores, os gases precursores de carbono, assim como sua vazão e a temperatura do forno. Dependendo do tipo de nanotubo que se quer obter (NTCPS ou NTCPM) podemos utilizar catalisadores que são reduzidos a um pó fino, cujo tamanho pode variar de alguns nanômetros a dezenas de nanômetros. Sen e colaboradores (1997) realizaram a decomposição de uma mistura de metalloceno (ferroceno, cobaltoceno e níquelceno) e benzeno para a obtenção de NTCPM. Essa espécie de catalisador é muito utilizada na síntese de nanotubos de carbono por DCQFV.

Outros catalisadores possíveis são as nanofibras de carbono impregnadas com nanopartículas metálicas que funcionam tanto como catalisador durante o processo de formação dos nanotubos de carbono quanto como fontes de carbono em processos de DCQFV, isto é, no mesmo instante que os átomos de carbono injetam-se na reação química, estes compostos também se decompõem liberando os átomos metálicos dos quais são formados, para a formação das nanopartículas envolvidas no processo de catálise (SHARMA *et al.*, 2008). Rao e colaboradores (1998) utilizaram a pirólise de uma mistura acetileno e ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) para produzir NTCPS. O $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ fornece as nanopartículas metálicas para o crescimento dos nanotubos. A razão acetileno/ferroceno e a temperatura de decomposição foram importantes para a obtenção de NTCPS (FERREIRA, 2002).

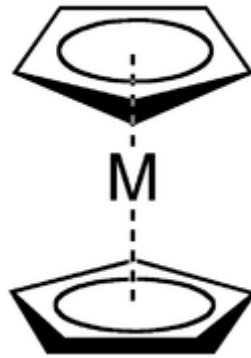


Figura 2.10. Estrutura de um metaloceno. M (metal): geralmente Cobalto, Ferro e Níquel.

O controle da temperatura é um dos parâmetros mais importante da síntese de nanotubos por DCQFV, porque há uma dependência do valor da temperatura que os átomos de carbono são adsorvidos pelas partículas catalíticas. Existe um patamar de temperatura na qual essas partículas não sofrem alteração e, a partir disso, os catalisadores saturam fazendo com que o carbono se precipite formando os nanotubos de carbono (Rao *et al.*, 2001).

Estudos sobre os tipos de catalisadores, empregados no processo de síntese de nanotubos de carbono, são importantes do ponto de vista do processo catalítico envolvido assim como, as reações que ocorrem durante seu preparo. Para a produção de partículas catalisadoras extremamente pequenas, deve-se misturar o óxido do metal com o óxido suporte (inerte). Assim as partículas metálicas ficarão distribuídas no óxido suporte formando uma solução sólida em um sistema de muitas fases, suficientemente finas. Para a produção de nanotubos de carbono, o óxido suporte deve apresentar as seguintes características (TRISTÃO, 2007):

- Ser estável a atmosfera que ocorrerá a transformação dos metais em partículas catalisadoras;
- Apresentar alta área superficial, através da diminuição do diâmetro dessas partículas;
- Apresentar boa ligação química entre o óxido suporte e a partícula metálica.

Os metais que normalmente são usados como catalisadores são Fe, Co e Ni e ainda Mo e Cu ou misturas destes metais como Co-Fe, Co-Ni e Co-Cu (MUKHOPADHYAY, 1999 e FONSECA, 1998). Ao utilizar a síntese por DCQFV, o Fe e Co têm sido geralmente mais utilizados, porque formam NTC mais bem grafitizados quando comparados com Ni e Cu (KUKOVECZ, 2000). Considerando a forte relação entre o diâmetro dos nanotubos e o tamanho das partículas metálicas catalisadoras, a alta dispersão do metal ativo em um suporte

parece ser um ponto crítico na síntese por DCQFV. Dentre os vários suportes, MgO tem sido bastante utilizado pois pode ser facilmente removido depois da síntese. No entanto, outros materiais como SiO₂ e Al₂O₃ são recomendados devido à suas altas áreas superficiais e porosidade que podem facilitar o alcance de uma alta dispersão das partículas catalíticas (HAFNER *et al.*, 1998; SU *et al.*, 2000; GENG *et al.*, 2002).

A alumina (Al₂O₃) como suporte ainda apresenta a desvantagem da difícil purificação e separação dos nanotubos. Atualmente ainda se buscam alternativas de catalisadores para síntese de nanotubos de carbono com maior controle de distribuição de diâmetros e ainda métodos mais eficientes de purificação.

2.5 Caracterização por Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman ressonante permite analisar as propriedades vibracionais de uma molécula ou sólido. A técnica consiste na caracterização não invasiva e não destrutiva dos nanotubos de carbono em condições de forte ressonância. O espalhamento de luz por uma molécula muda a energia dos fótons ganhando ou perdendo energia equivalente as energias vibracionais, rotacionais e é denominado de efeito Raman. A probabilidade de ocorrer esse efeito é muito pequena (aproximadamente 1 em 10⁷ fótons). O efeito Raman ocorre em três etapas: absorção do fóton em uma excitação eletrônica; criação ou aniquilação de um fônon e emissão de um fóton.

Quando o estado para o qual o elétron é excitado, após absorver o fóton incidente é também, um estado eletrônico real do sistema, ocorre o espalhamento Raman ressonante. A figura 2.11 apresenta esquematicamente o espalhamento elástico (ou Rayleigh), e o espalhamento inelástico (Stokes e Anti-Stokes) em condições não ressonantes e o espalhamento anti-Stokes em condições ressonantes.

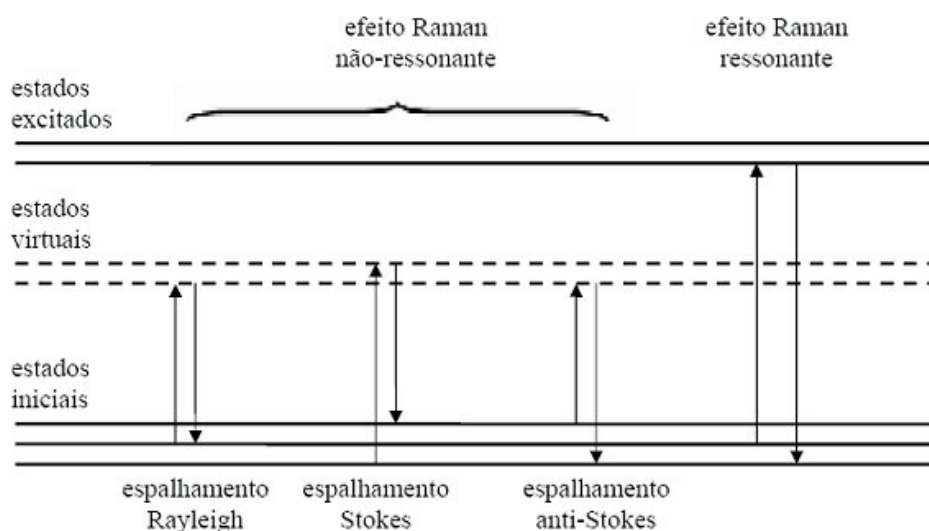


Figura 2.11. Esquema em diagrama de níveis dos efeitos Raman ressonante e não ressonante.

Para o estudo dos nanotubos de carbono aqui sintetizados, consideramos apenas a espectroscopia Raman ressonante. Devido ao forte confinamento quântico nos nanotubos, a densidade de estados eletrônicos (DOS) apresenta as singularidades de van Hove (do inglês *van Hove singularities, vHS*) que são responsáveis pelo forte efeito Raman ressonante. Nesta condição, os elétrons e fônons são fortemente acoplados e é possível medir o espectro Raman de apenas um nanotubo. Quando a espectroscopia Raman é aplicada a caracterização dessas nanoestruturas, auxilia na determinação estrutural das mesmas, isto é, na quiralidade (índices n,m) e diâmetro do nanotubo.

Quando um sinal Raman é observado nos nanotubos é porque a energia de separação entre os estados iniciais e excitados é igual a energia de excitação do laser usado na excitação pela espectroscopia Raman. Nos gráficos de Kataura (1999), figura 2.12, podemos observar as energias de transição eletrônicas opticamente ativas (E_{ii}) em função dos diâmetros dos nanotubos. Através do diagrama podemos obter quais os índices (n,m) de um nanotubo entram em ressonância num dado comprimento de onda do *laser*, ou seja, a energia de excitação necessária para que ocorra o efeito Raman ressonante.

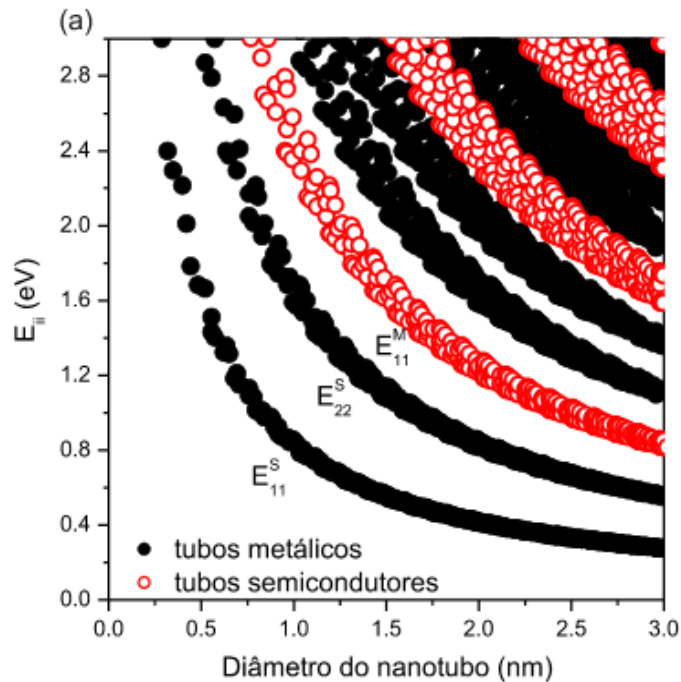


Figura 2.12. Gráfico de Kataura relacionando as energias E_{ii} com os diâmetros dos nanotubos. Tubos metálicos (círculos vazios) e semicondutores (círculos cheios). Fonte: KATAURA, 1999.

2.5.1 Modo RBM

Uma propriedade vibracional muito interessante dos nanotubos de carbono é o modo de respiração radial (do inglês, *Radial Breathing Mode* - RBM). Esse modo apresenta uma lei da potência no qual relaciona a frequência de vibração do nanotubo ao longo da direção radial com o inverso do diâmetro do NTC. Essa lei quando combinada com a espectroscopia Raman ressonante, permite caracterizar a estrutura do nanotubo. Por isso, nem todos os tubos presentes na amostra serão ressonantes para o mesmo comprimento de onda do laser (RAO *et al.*, 1997 e PIMENTA *et al.*, 1998). O modo RBM apresenta uma “quase” independência com a quiralidade dos nanotubos, como mostram os resultados teóricos de JISHI (1993). No entanto pequenas correções tem sido sugeridas (JORIO *et al.*, 2005). A vibração do modo RBM é ilustrada na figura 2.13 e as suas frequências em geral são observadas de 120 a 400 cm^{-1} .

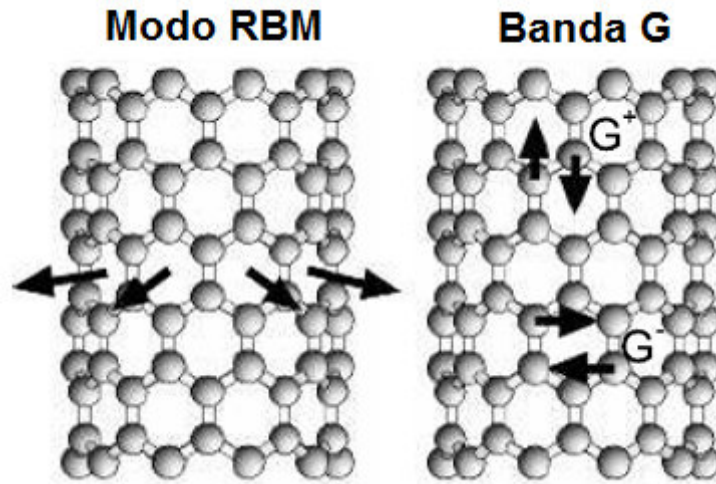


Figura 2.13. Representação gráfica das vibrações atômicas em um nanotubo de carbono: a) modo RBM e b) banda G. Fonte: Jorio, 2003.

2.5.2 Banda D

A chamada banda D observada no espectro Raman de materiais carbonosos tipo sp^2 permaneceu sem explicação por mais de 20 anos pelo problema da dispersão, ou seja, a frequência da banda D varia com a energia de excitação do laser. A banda D nos materiais carbonosos com hibridização sp^2 foi observada pela primeira vez na grafite há 40 anos por Tuinstra e colaboradores (1970). Estes mostraram que a banda D é induzida por defeitos que levam à perda da simetria translacional da rede cristalina. O comportamento dispersivo da banda D pode ser explicada por um processo chamado de dupla ressonância que envolve o fóton incidente, espalhado e, também, um espalhamento intra-banda, este intermediado por um defeito na estrutura cristalina, envolvendo dois estados eletrônicos reais (THOMSEN, 2000). Essa banda aparece no espectro Raman numa frequência próxima à 1350 cm^{-1} quando a excitação é $2,41\text{ eV}$. No entanto, a frequência varia $50\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ quando a energia do laser varia.

2.5.3 Banda G

Através de estudos de Pimenta e colaboradores (1998), verificou que o formato da banda G (intensidade e largura) pode identificar os NTC quanto a propriedade eletrônica dos

mesmos, atribuindo o caráter metálico ou semicondutor aos nanotubos de carbono. Podemos também usar estes modos para a caracterização do diâmetro, embora a informação fornecida seja menos precisa que aquela obtida usando o RBM (JORIO, 2003). O modo tangencial é Raman ativo e na grafite é observado em aproximadamente 1582 cm^{-1} e em NTCPS o pico principal possui frequência em torno de 1590 cm^{-1} .

Uma análise mais simplificada indica apenas 2 modos intensos, devido a quebra da simetria pela vibração tangencial à superfície do nanotubo. Esses modos são chamados de G^+ , para deslocamentos atômicos ao longo do eixo do tubo, e G^- , para modos com deslocamento atômico ao longo da direção da circunferência, no caso de nanotubos semicondutores (ver figura 2.13b). A banda G^+ e G^- dos nanotubos metálicos possuem comportamento inverso dos nanotubos semicondutores (SAMSONIDZE, 2007). Jorio *et al.* (2002) mostraram que o modo de mais alta frequência G^+ não depende do diâmetro do nanotubo, enquanto que o modo de mais baixa frequência G^- apresenta uma dependência com o diâmetro, ou seja, sua frequência aumenta quando o diâmetro aumenta.

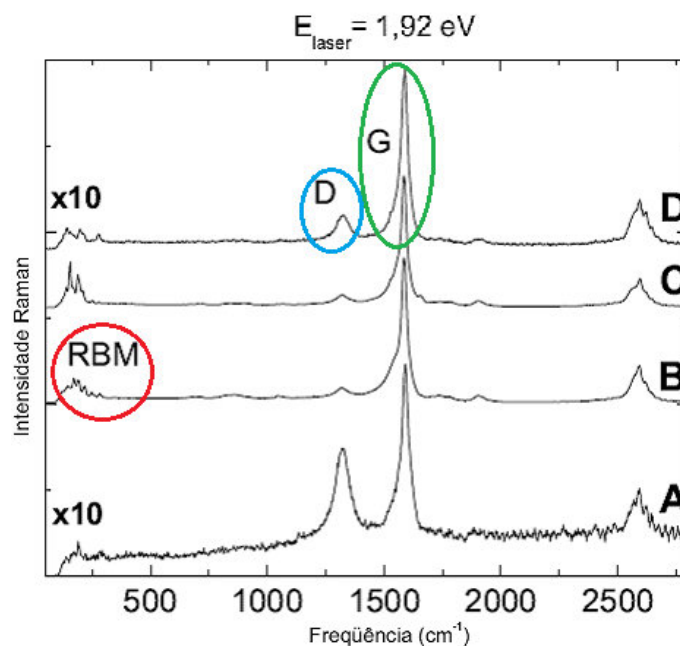


Figura 2.14. Espectro Raman de nanotubos de carbono ilustrando o modo RBM e as bandas D e G.

Adaptado de SARAIVA, 2008.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo descreveremos as abordagens metodológicas utilizadas neste trabalho, as quais envolvem o estudo de formação dos nanotubos de carbono pela técnica de deposição catalítica química em fase vapor e a caracterização destas amostras por espectroscopia Raman ressonante.

3.1 Catalisadores Metálicos

Os catalisadores, Fe/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃ foram produzidos pelo Dr. Gilberto Saraiva, da Universidade Federal do Ceará. Estes foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para verificar a existência de material metálico e determinar o tamanho médio das partículas metálicas que foi medida entre 1 a 2 nanômetros. A amostra de catalisador Fe + MgO (figura 3.1), foi desenvolvida e cedida pela Dr^a Mônica Andrade, do Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.



Figura 3.1. Amostra de catalisador Fe + MgO.

3.2 Formação de Nanotubos de Carbono

A otimização dos parâmetros da síntese de NTC teve como base estudos de SHARMA (2009), QINGWEN (2002) e MUKHOPADHYAY (1999). As sínteses dos NTC foram realizadas no forno DCQFV (Deposição Catalítica Química em Fase Vapor). Esse sistema é

constituído de um forno Jung, modelo LT3.9013 que pode operar com temperatura máxima de 1300 °C; tubo de quartzo de 1,20 m com diâmetro interno de 32 mm; fluxômetro múltiplo (Hidrogênio/Argônio/Etileno) da Aalborg-USA, modelo P31S1VA1. Para interligar os gases com o fluxômetro e o forno foi utilizado tubulação de cobre de 1/4". A fim de testar o funcionamento do forno, foi usada temperatura interna de 1000 °C durante 20 minutos. As figuras 3.2 e 3.3 apresentam respectivamente um desenho esquemático e uma fotografia do sistema montado.

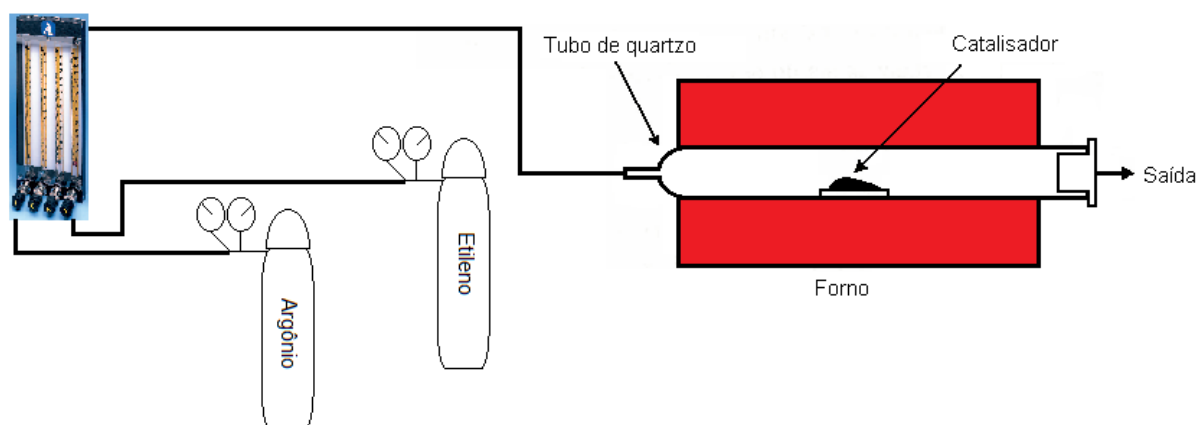


Figura 3.2. Desenho esquemático do reator DCQFV.



Figura 3.3. Fotografia do sistema DCQFV montado no Centro Universitário Franciscano.

Na imagem da Figura 3.4, a esquerda do forno, percebe-se a presença de um sistema tipo “trap”, para tratar/purificar os gases provenientes do forno. Ao sair do forno, os gases passam por um condensador (A), para reter possíveis líquidos; após passam por um “trap” contendo hidróxido de sódio (sólido) para neutralizar possíveis ácidos formados (C); após os gases passam por um “trap” que contém um secante (sílica) (D) e por fim os gases passam por um “trap” que contém silicone líquido (B), para reter possíveis compostos orgânicos. Este sistema de "trap" é utilizado para a retenção de possíveis contaminantes gasosos, evitando que eles sejam transferidos para a atmosfera.

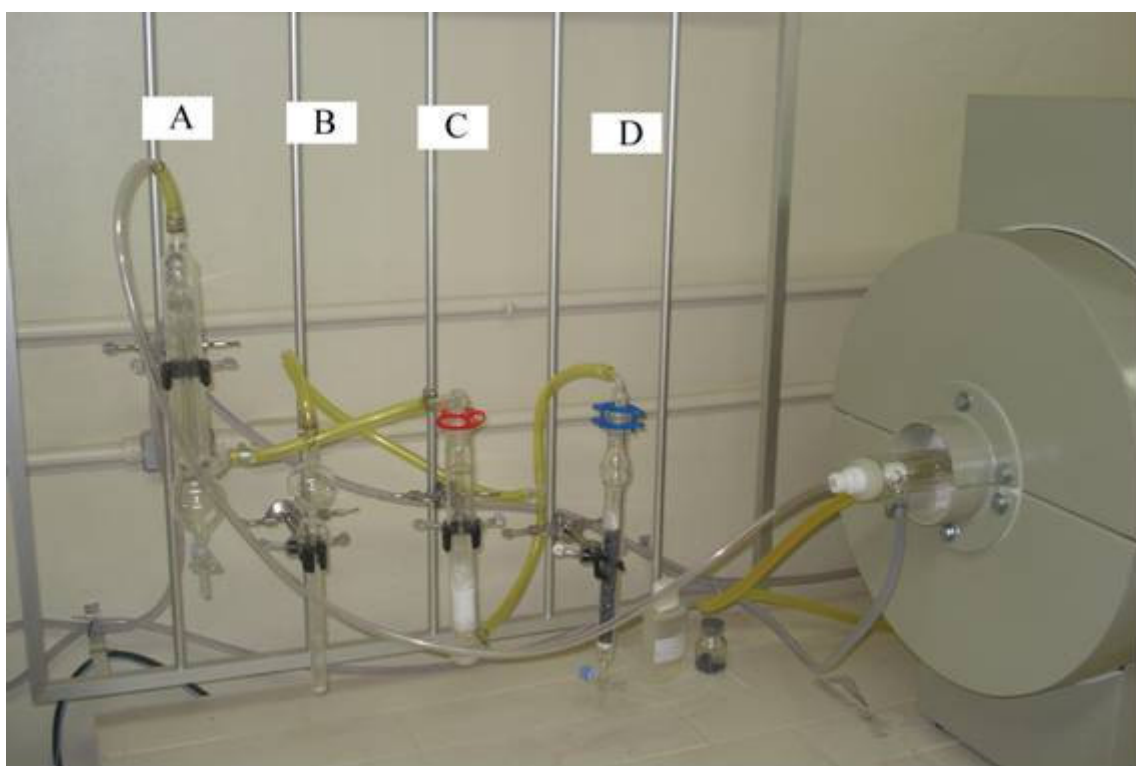


Figura 3.4. Fotografia do sistema de trapeamento de gases gerados no processo de síntese de NTC por DCQFV.

Os parâmetros avaliados para a síntese de NTC por DCQFV foram:

Temperatura de síntese: avaliada de 750 a 850 °C;

Taxa de aquecimento do forno: fixada em 100 °C/minuto;

Tempo de injeção do precursor de carbono (gás etileno): 10 e 15 minutos;

Fluxo do gás (etileno) precursor de carbono: (0,1 L/min);

Fluxo do gás inerte (argônio): (1,0 L/min);

Tipos de catalisadores (Fe + MgO, Fe/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃);

Quantidade em massa de catalisador: fixada em 100 mg.

A quantidade de catalisador para o processo de síntese foi definida na primeira amostra, no qual foi pesada a barquinha cerâmica vazia e após forrar a base dessa com catalisador foi submetida novamente a nova tara. Foi verificado que o valor se aproximou em 100mg e com isso, foi colocado como padrão essa quantidade de catalisador. O catalisador foi colocado no porta-amostra (barquinha de cerâmica, figura 3.5) e o forno então fechado. Posicionava-se a barquinha com o catalisador no centro do reator, região de temperatura mais uniforme.



Figura 3.5. Barquinha de cerâmica utilizada como suporte do catalisador.

O catalisador era então aquecido até a temperatura de síntese. Para o aquecimento uma rampa de 100 °C/min foi utilizada, até atingir a temperatura desejada. O fluxo de argônio foi mantido constante em 1,0 L/min, com pressão na linha de 80 psi, para manter o ambiente inerte, facilitando a formação de NTC. Assim que a temperatura desejada era alcançada, a fonte de carbono gasosa (etileno), com pressão na linha de 80 psi, era injetada no reator, numa razão de 10:1, ou seja, 1,0 L/min de Argônio e 0,1 L/min de etileno. Então o tempo de síntese começava a ser cronometrado pelo controlador do forno. Os tempos de síntese, ou tempo de crescimento avaliados foram de 10 e 15 minutos. Transcorrido o tempo, o etileno era interrompido, permanecendo apenas o argônio com o objetivo de remover totalmente o etileno do tubo de quartzo.

Durante a operação, o reator (tubo de quartzo) permanece aquecido a temperatura desejada e o fluxo de gases (argônio e etileno) é mantido constante. Após a síntese, para resfriar, o forno era semi-aberto, mas o fluxo de gás inerte (argônio) permanecia ligado (1,0 L/min) a fim de evitar a entrada de ar atmosférico na câmara de reação. Ao mesmo tempo, abria-se o forno em partes (figura 3.6) com a finalidade de resfriar a amostra rapidamente e para não ocorrer choque térmico do sistema com o ambiente (principalmente pelo revestimento do forno, de cerâmica, que pode trincar com o choque térmico). Ao atingir a temperatura de 400 °C movimentava-se a amostra recém sintetizada para o final do tubo, próxima a saída dos gases, para obter um resfriamento mais rápido. Nesta posição, os NTC permaneciam aproximadamente 3 minutos, sendo resfriados antes de remover completamente do forno e expostos à atmosfera oxidante. Assim que eram retirados do reator, os NTC eram removidos do porta-amostra e colocados em frascos de polietileno, com tampa rosqueada, rotulados e enviados para a caracterização.



Figura 3.6. Fotografia do sistema DCQFV com o forno semi-aberto para a refrigeração mais rápida.

3.3 Caracterização dos NTC

As amostras produzidas neste trabalho foram obtidas pelo método DCQFV sob as mesmas condições de pressão e fluxo de gases, variando a temperatura e o tempo de exposição dos catalisadores ao gás etileno.

Os espectros Raman dos nanotubos de carbono sintetizados foram realizados no Laboratório de Espectroscopia Raman da Universidade Federal do Ceará, sob orientação do professor Antônio Gomes de Souza Filho. Os espectros foram obtidos no sistema WITec, cujo aparato está ilustrado na Figura 3.7a. A fonte pontual utilizada foi um laser de comprimento de onda de 532 nm (2,33 eV). O laser foi focalizado sobre a amostra utilizando-se uma objetiva de aumento de 100 vezes. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente e a potência utilizada foi bem baixa, em torno de 0,3 mW, para evitar o superaquecimento ou mesmo a queima da amostra. A região espectral analisada ficou entre 100 cm^{-1} e 3750 cm^{-1} . Os espectros Raman foram gerados com 10 acumulações com duração de 1 minuto cada.

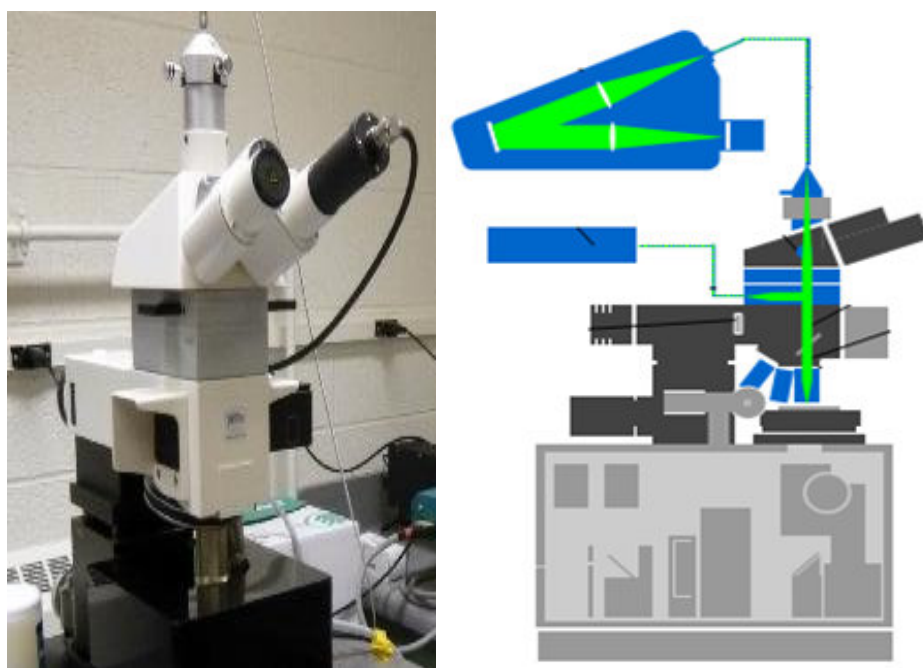


Figura 3.7. (a) Espectrômetro WITec; (b) Esquema do caminho percorrido pelo feixe de laser nas medidas de espectroscopia Raman.

Os dados obtidos foram analisados utilizando-se o software Origin (OriginLab Corporation) onde obteve-se a posição e a largura de linha das bandas Raman, caracterizando os NTC produzidos.

3.4 Amostras

A tabela 3.1 lista os parâmetros utilizados para a síntese das amostras de NTC. Foram utilizados como parâmetros fixos os fluxos de argônio e de etileno bem como a taxa de aquecimento do forno que foram, respectivamente, 1,0 L/min, 0,1 L/min e 100 °C/min. A

pressão dos gases, no cilindro foi fixada em 80 psi. O tempo de síntese começa a ser contado quando a temperatura do forno atinge a temperatura programada.

Tabela 3.1 Parâmetros avaliados na síntese dos nanotubos pela técnica DCQFV.

AMOSTRA	CATALISADOR	TEMPO [min]	TEMPERATURA [°C]
Amostra 1	Fe + MgO	10	750
Amostra 2	Fe/Al ₂ O ₃		
Amostra 3	Co/Al ₂ O ₃		
Amostra 4	Fe + MgO	15	750
Amostra 5	Fe/Al ₂ O ₃		
Amostra 6	Co/Al ₂ O ₃		
Amostra 7	Fe + MgO	15	850
Amostra 8	Fe/Al ₂ O ₃		
Amostra 9	Co/Al ₂ O ₃		
Amostra 10	Fe + MgO	10	850
Amostra 11	Fe/Al ₂ O ₃		
Amostra 12	Co/Al ₂ O ₃		
Amostra 13	Fe + MgO	10	800
Amostra 14	Fe/Al ₂ O ₃		
Amostra 15	Co/Al ₂ O ₃		
Amostra 16	Fe + MgO	15	800
Amostra 17	Fe/Al ₂ O ₃		
Amostra 18	Co/Al ₂ O ₃		

O resfriamento do forno e das amostras de nanotubos de carbono, após a síntese, foi realizado mantendo-se constante o fluxo de argônio, até que a temperatura do forno atingisse 400 °C. Nessa temperatura a amostra é puxada para a extremidade do tubo de quartzo, para acelerar o processo de resfriamento. Transcorrido 3 minutos nesta posição, a barquinha contendo nanotubos, era removida do forno, conforme mostra a Figura 3.8.



Figura 3.8. Fotografia do sistema DCQFV, no momento em que a barquinha com o NTC formado é retirada do forno.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos na síntese de NTC pelo método de deposição catalítica química em fase vapor (DCQFV). Para a caracterização das amostras, foi utilizada a técnica de espectroscopia Raman e os espectros obtidos são mostrados neste capítulo.

A tabela 4.1 resume alguns parâmetros espectrais dos resultados obtidos neste trabalho. Podemos verificar que na temperatura de 850 °C e tempo de reação de 15 min, obtivemos o maior índice de defeitos que foi avaliado usando a razão de intensidade da banda D em relação a G. O oposto foi visualizado em 750 °C e 10 min.

Cançado *et al.*(2006) propuseram uma equação para calcular o tamanho do cristalito usando a razão I_D/I_G e a energia do laser. Nas amostras utilizadas por estes pesquisadores, os defeitos são as bordas da amostra. O tamanho L_a é dado por:

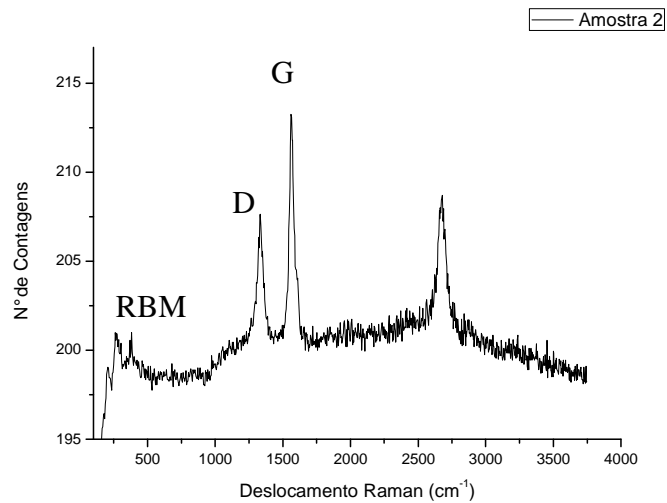
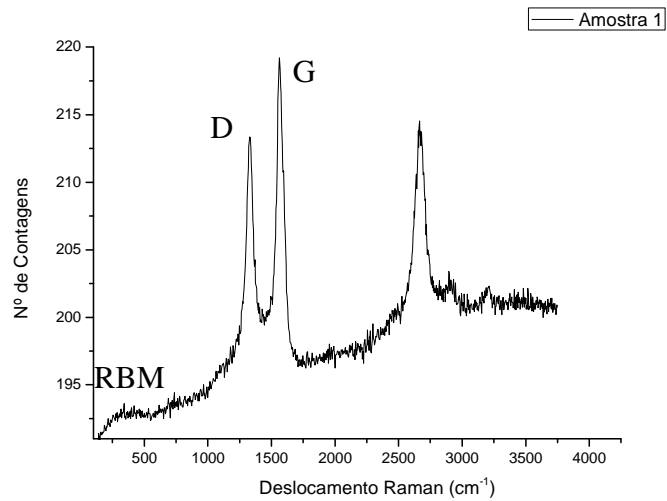
$$L_a [nm] = \frac{2,4 * 10^{-10} * \lambda_{laser} (nm)^4}{I_D/I_G}$$

Tabela 4.1 Largura das bandas D e G, razão I_D/I_G e distância média L_a entre os defeitos para as amostras de NTC.

Amostra	Largura de Pico (cm ⁻¹)		I_D/I_G	L_a = Distância média entre os defeitos (nm)
	Banda D	Banda G		
Amostra 1	31	38	1,21	20,3
Amostra 2	86	84	0,97	16,3
Amostra 3	33	32	0,98	16,4
Amostra 4	127	73	0,58	9,7
Amostra 5	52	42	0,82	13,7
Amostra 6	25	33	1,30	21,9
Amostra 7	353	65	0,19	3,1
Amostra 8	107	49	0,46	7,8
Amostra 9	216	75	0,35	5,9
Amostra 10	84	65	0,77	12,9
Amostra 11	35	35	1,00	16,8
Amostra 12	229	68	0,30	4,9
Amostra 13	51	44	0,87	14,6
Amostra 14	32	33	1,03	17,2
Amostra 15	69	61	0,88	14,9
Amostra 16	50	46	0,93	15,6
Amostra 17	36	37	1,03	17,3
Amostra 18	197	70	0,36	5,9

No caso dos nanotubos podemos usar, em primeira aproximação, essa equação para estimar a distância média entre os defeitos. Esse procedimento foi usado para estudar nanotubos de carbono bombardeados com Si^+ e C^+ (SARAIVA, 2008) e em nanotubos funcionalizados covalentemente (FANTINI, 2008).

Nas figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 são mostrados os espectros Raman das amostras de nanotubos de carbono obtidos neste trabalho e listados na tabela 4.1.



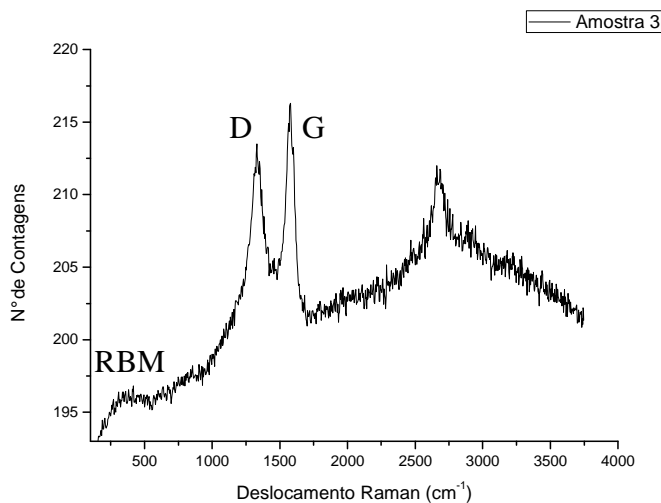
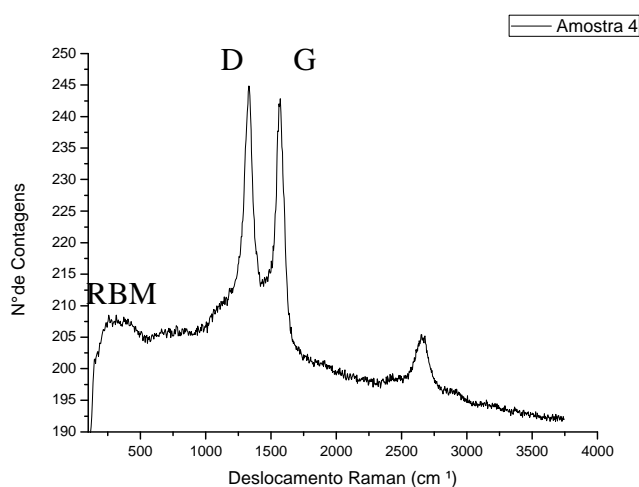


Figura 4.1. Espectros Raman das amostras de NTC obtidas por DCQFV. Temperatura de síntese de 750 °C, tempo de síntese de 10 minutos. Fe + MgO catalisador amostra 1; Fe/Al₂O₃ catalisador amostra 2; Co/Al₂O₃ catalisador amostra 3.

Ao observarmos as bandas D e G nos espectros da Figura 4.1, a razão das bandas D/G é menor na amostra 2, demonstrando melhores resultados na qualidade cristalina dos tubos, com o uso do catalisador Fe/Al₂O₃. Além disso, entre as três amostras, ela foi a única que apresentou o modo RBM. A presença do RBM evidencia de forma clara a presença de nanotubos de carbono com poucas camadas (NTCPS, NTCPD). Tendo em vista as condições usadas no nosso experimento não esperamos a formação de nanotubos NTCPD e, portanto, a amostra 2 possui nanotubos de carbono de parede única.



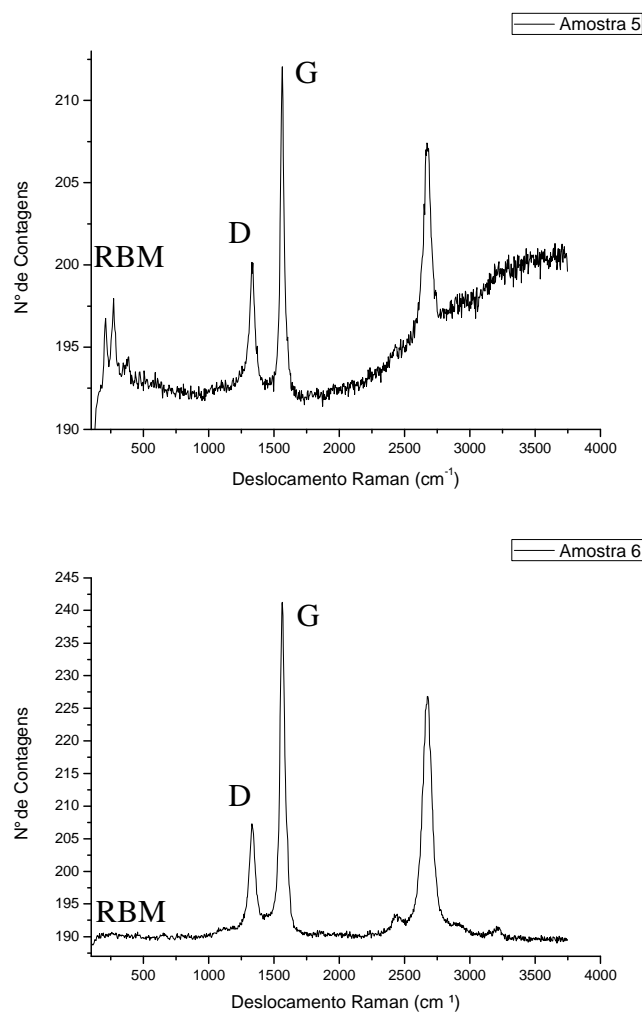
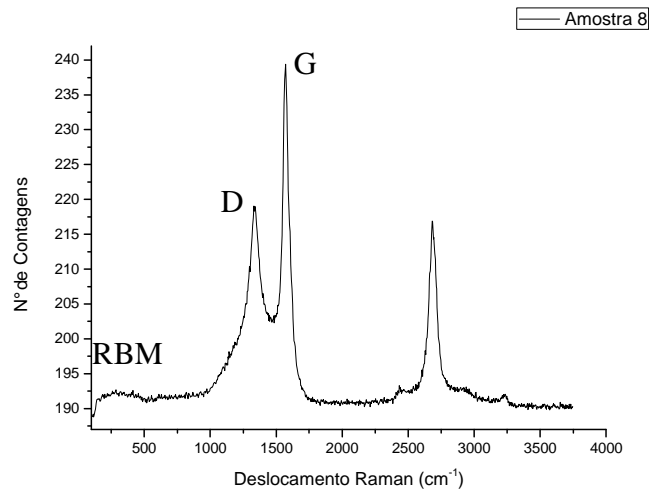
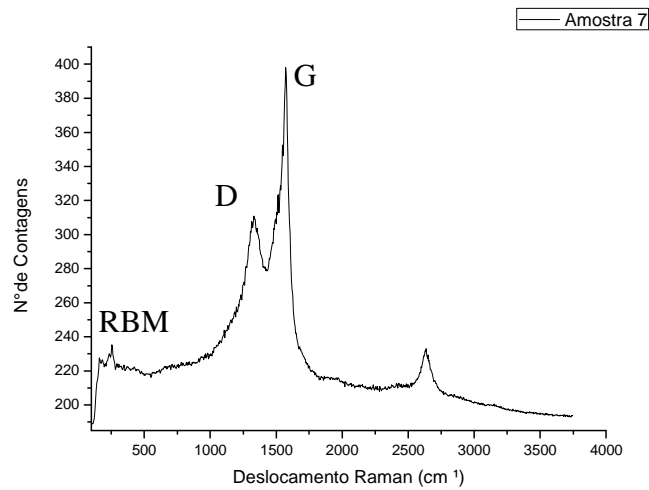


Figura 4.2. Espectros Raman das amostras de NTC obtidas por DCQFV. Temperatura de síntese de 750 °C, tempo de síntese de 15 minutos. Fe + MgO catalisador amostra 4; Fe/Al₂O₃ catalisador amostra 5; Co/Al₂O₃ catalisador amostra 6.

A amostra 4 apresenta uma considerável densidade de defeitos, ou seja, a banda D possui intensidade maior que a banda G, totalmente diferente dos espectros das amostras 5 e 6. No gráfico da amostra 5, percebe-se a banda RBM bastante nítida, uma banda G estreita no qual mostra que a amostra apresenta uma distribuição de diâmetros estreita. A amostra possui uma razão D/G considerável. Porém, no espectro da amostra 6, a relação D/G é pequena e a banda G' em torno de 2675 cm⁻¹ muito intensa. Essas características evidenciam uma ordem cristalina muito boa, no entanto não observamos modo RBM o que indica que os nanotubos formados nessa condição são do tipo NTCPM.

Verificando o espectro da amostra 7, na Figura 4.3, podemos observar um modo RBM fraco, mesmo assim indica a presença de nanotubos de carbono de única camada. O perfil da

banda G indica a presença de nanotubos metálicos na amostra que é consistente com a energia de excitação de 2,33 eV usada para a excitação. Quanto ao espectro da amostra 8, cabe apontar a inexistência do modo de respiração do tubo e uma razão D/G relativamente pequena. No espectro da amostra 9, o nível de defeito é expressivamente maior, tendo o espectro características de carbono bastante desordenado. Portanto, apenas a amostra 7 resultou em quantidades satisfatórias de NTC.



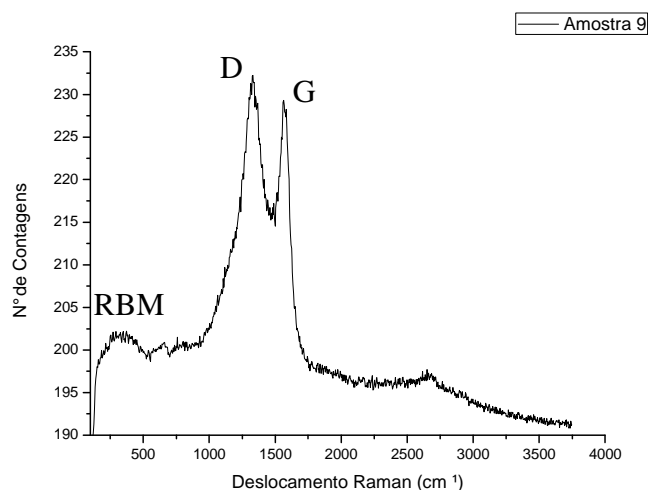
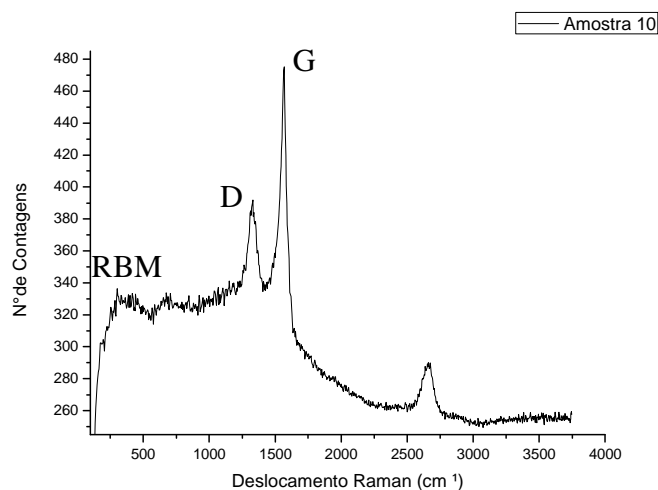


Figura 4.3. Espectros Raman das amostras de NTC obtidas por DCQFV. Temperatura de síntese de 850 °C, tempo de síntese de 15 minutos. Fe + MgO catalisador amostra 7; Fe/Al₂O₃ catalisador amostra 8; Co/Al₂O₃ catalisador amostra 9.

Já na Figura 4.4, o espectro da amostra 10 apresenta-se com uma linha de base estranha e é difícil atribuir o espectro a uma determinada morfologia. Podemos observar pela banda D que o sistema é desordenado. Mas, ainda assim, podemos dizer que há nanotubos de carbono por apresentar uma banda G intensa e fina, que comprova ter tubos com diâmetros específicos, assim como na amostra 11. Porém, nessa amostra, o espectro apresentou uma relação sinal/ruído muito boa. Pelo espectro da amostra 12, podemos verificar o caráter desordenado das amostras.



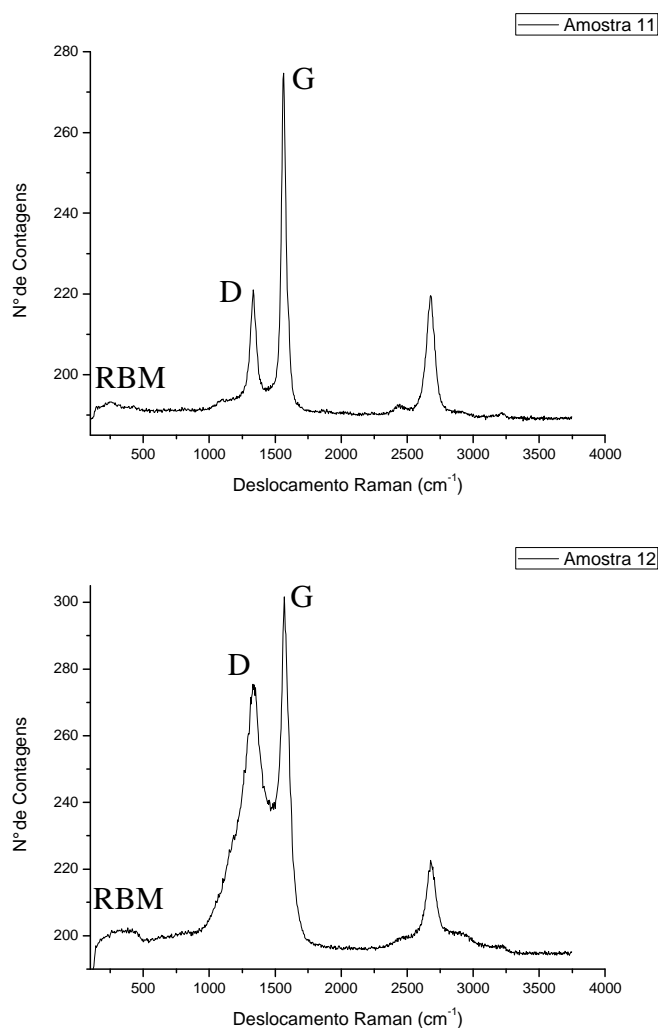


Figura 4.4. Espectros Raman das amostras de NTC obtidas por DCQFV. Temperatura de síntese de 850 °C, tempo de síntese de 10 minutos. Fe + MgO catalisador amostra 10; Fe/Al₂O₃ catalisador amostra 11; Co/Al₂O₃ catalisador amostra 12.

O espectro da amostra 13, mostrado na Figura 4.5, demonstra a existência de nanotubos de carbono com paredes múltiplas (NTCPM), por não apresentar o modo radial (banda RBM) além de ter um pico bem definido em 1560 cm⁻¹. Na amostra 14, podemos visualizar a banda do RBM mais nítido do que o da amostra 13, porém com um nível mais elevado de defeitos, provavelmente de carbono amorfo. Na amostra 15, as intensidades das bandas D e G são semelhantes, sendo pouco provável a presença de NTC do tipo NTCPS.

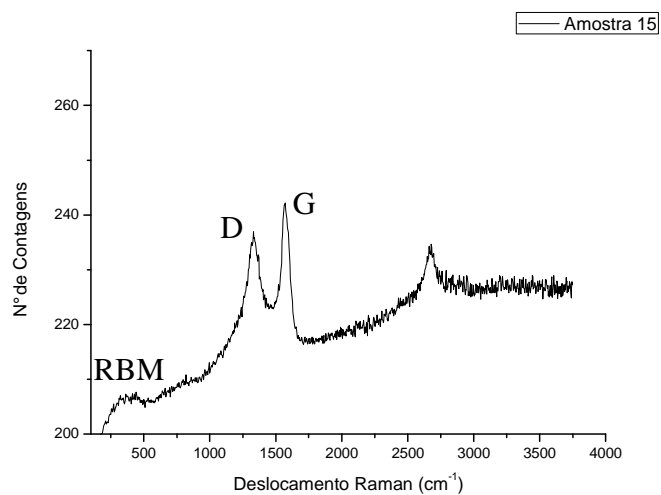
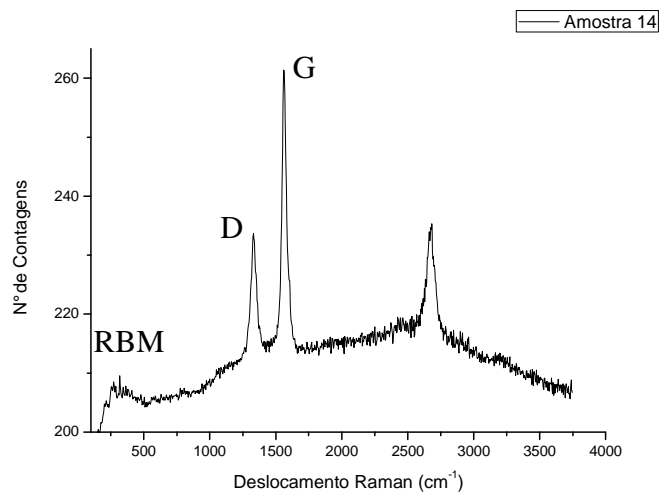
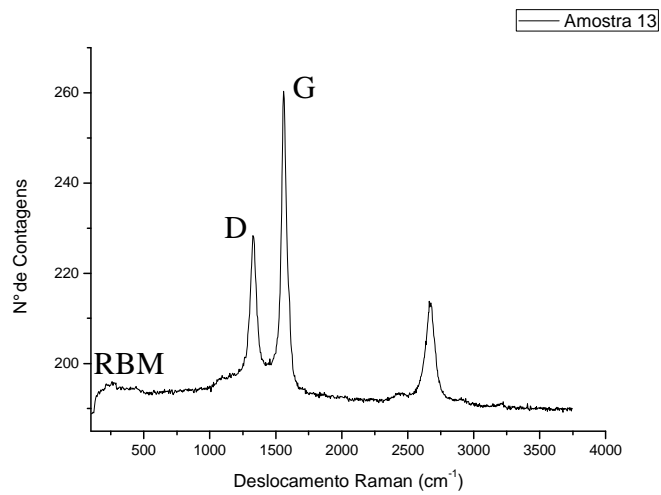
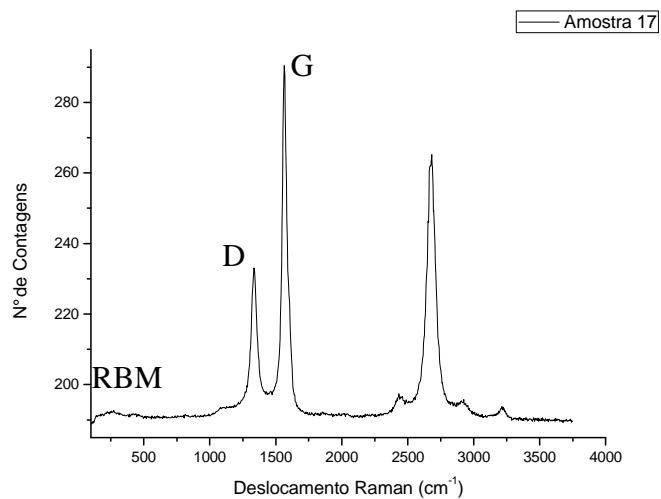
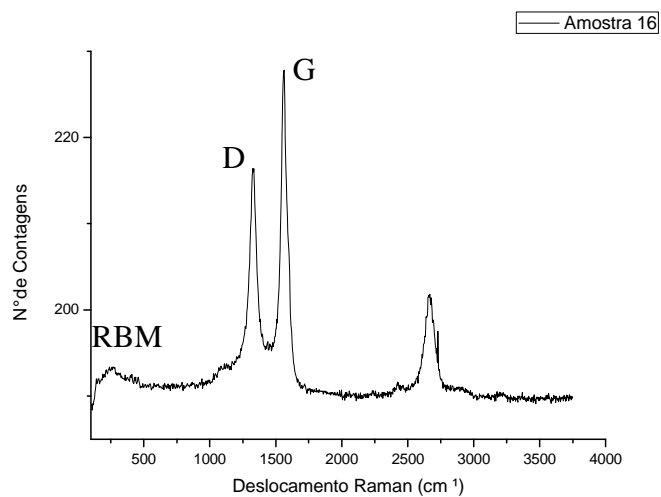


Figura 4.5. Espectros Raman das amostras de NTC obtidas por DCQFV. Temperatura de síntese de 800 °C, tempo de síntese de 10 minutos. Fe + MgO catalisador amostra 13; Fe/Al₂O₃ catalisador amostra 14; Co/Al₂O₃ catalisador amostra 15.

Dentre os três espectros mostrados na Figura 4.6, discutiremos apenas o espectro da amostra 17. O espectro 18 foi desconsiderado, principalmente pelos modos vibracionais D e G serem muito próximos em suas intensidades. No espectro 16, as intensidades também foram próximas, mas provavelmente a banda D tem uma grande contribuição de carbono amorfo que podem ser removidos por um método de purificação eficiente. Ao contrário destes, o resultado da amostra 17 nos traz uma relação das bandas D e G interessante. Uma informação complementar e de fundamental importância é que o modo G' é semelhante ao da banda G, que representa a existência, predominantemente, de nanotubos de carbono de múltiplas paredes (NTCPM) e confirmado pela não evidência do modo RBM. Algumas amostras apresentaram uma banda bem fraca na região do RBM.



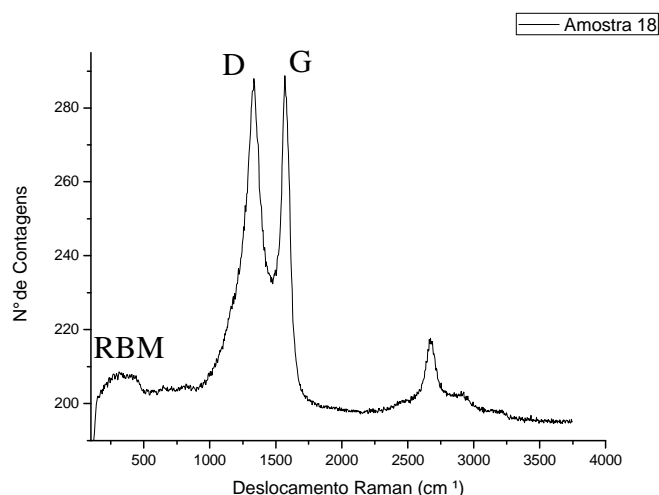


Figura 4.6. Espectros Raman das amostras de NTC obtidas por DCQFV. Temperatura de síntese de 800 °C, tempo de síntese de 15 minutos. Fe + MgO catalisador amostra 16; Fe/Al₂O₃ catalisador amostra 17; Co/Al₂O₃ catalisador amostra 18.

Ao analisarmos os espectros das 18 amostras, frente aos catalisadores, podemos dizer que com o uso do catalisador Fe + MgO forneceu NTC de caráter metálico, demonstrado pela proximidade das bandas D e G, e a formação de nanotubos de carbono de única camada, através da banda RBM (amostra 7). Ao analisar a amostra 13, conclui-se que há nanotubos de carbono de múltiplas camadas porque as bandas D e G são bem evidentes e não há modo radial na mesma. A síntese com esse catalisador nos fornecerá melhores tubos em temperatura entre 800 e 850 °C, com tempo de síntese entre 10 e 15 minutos.

Para o estudo com Fe/Al₂O₃, analisou-se os resultados das amostras 5, 11, 14 e 17. Nos espectros das amostras 5 e 14, observamos que há nanotubos do tipo NTCPS (existência de modo RBM), enquanto que nos espectros das amostras 11 e 17 há nanotubos do tipo NTCPM. Com isso, para produzir NTCPS devemos utilizar como temperatura de síntese entre 750 e 800 °C num tempo de síntese entre 10 e 15 minutos. Para a obtenção de nanotubos de carbono de múltiplas paredes usando catalisador Fe/Al₂O₃, a temperatura de síntese deve ser de 800 a 850 °C durante 10 a 15 minutos.

O único resultado satisfatório, quando se utiliza Co/Al₂O₃ como catalisador para a produção de nanotubos do tipo NTCPM, foram os parâmetros utilizados na amostra 6, ou seja, temperatura de 750 °C e tempo de queima de 15 minutos. Porém, na amostra 12, foi verificada a existência de NTCPS com caráter metálico. Este fato foi demonstrado pelo leve modo radial e pela pequena distância entre bandas D e G.

Os rendimentos obtidos nas sínteses são verificados na tabela 4.2. As amostras 3, 4, 9, 12, 15, 16 e 18 apresentaram rendimentos inferiores ou iguais a 100%, ou seja, não representando ganho de massa. Isso, provavelmente, deve-se pela menor deposição de átomos de carbonos no catalisador desfavorecida pelas condições de reação impostas. O ganho de massa médio obtido foi de 112,8%. Os valores demonstrados na tabela 4.2 referem-se a diferença da massa inicial e final. Cabe salientar que na massa final há, ainda, a presença de catalisadores que não reagiu e material carbonáceo. O rendimento real da amostra pode ser obtido através de experimentos de termogravimetria.

Tabela 4.2 Rendimentos obtidos pela técnica DCQFV.

Amostra	Ganho de Massa (%)
Amostra 1	120
Amostra 2	130
Amostra 3	90
Amostra 4	100
Amostra 5	140
Amostra 6	150
Amostra 7	120
Amostra 8	110
Amostra 9	80
Amostra 10	110
Amostra 11	150
Amostra 12	100
Amostra 13	120
Amostra 14	130
Amostra 15	90
Amostra 16	100
Amostra 17	110
Amostra 18	80

Salientamos que as amostras não foram submetidas a nenhum método de purificação. Portanto, o ganho de massa de NTC seria ainda menor ou igual ao que foi obtido até esta fase do processo.

Em comparação entre os três principais métodos de síntese de nanotubos de carbono a técnica por DCQFV é a que apresenta menor custo, tanto em instrumentação quanto em reagentes. O sistema proposto neste trabalho teve um custo de aproximadamente R\$ 15.000,00 entre forno, tubo de quartzo, fluxômetro, sistema de trapeamento de gases, cilindros, carga e válvulas para os gases, conexões e tubulações e catalisadores. Uma vez tendo o sistema montado, a tendência é diminuir o custo de produção de NTC. Salienta-se que é possível colocar até 6 barquinhas no tubo de quartzo, aumentando em 6 vezes a quantidade de nanomaterial produzido (em torno de 600 mg por síntese de NTC não purificado). O tempo de síntese é de uma hora (contando o tempo de aquecimento do forno, tempo de reação e resfriamento), ou seja, é possível em um período de 8 horas, realizar 8 rodadas de síntese, atingindo no total 4,8 g de NTC não purificado. Um dos objetivos deste trabalho foi a produção de NTC para suprir a necessidade deste material no curso de mestrado em nanociências, principalmente para estudos de toxicologia e em compósitos. No entanto, para atingir essa finalidade ainda será preciso otimizar o processo e trabalhar nos protocolos de purificação para obter amostras com grau de qualidade recomendado para esses tipos de estudos. O fato de ter a possibilidade de produzir NTC na instituição, permite aos demais pesquisadores solicitar o tipo e a forma de NTC que precisam. Assim, o ciclo é fechado: produção conforme a aplicação desejada. Isso permite um menor custo dos projetos (1 g de NTC purificado encontrado para venda custa em média R\$ 300,00).

Com a automatização de processos e procedimentos, há disponível no mercado equipamentos que produzem nanotubos de carbono pela técnica de DCQFV, em sistemas totalmente automatizados. Podemos citar o modelo EasyTube 2000, da fabricante FirstNano[®] (Figura 4.7). Este aparelho nos traz a vantagem de ser totalmente programável além de ser automatizado. Porém não possui maiores vantagens em relação ao sistema proposto nessa dissertação. Uma vez programado, a principal vantagem é a repetição da técnica sem se preocupar com as etapas envolvidas, como fechamento das válvulas de gás, desligamento do forno, entre outras. Equipamentos como este custam em torno de R\$ 150.000,00 inviabilizando alguns laboratórios de pesquisa.



Figura 4.7. Sistema comercial automatizado utilizado para a síntese de NTC por DCQFV.
Fonte: FirstNano, 2010.

Portanto, essa metodologia empregada contribuiu para a formação de diversos tipos de NTC, tendo que ser parametrizado para obter o tipo de nanotubo de carbono desejado. A realização desse trabalho na UNIFRA contribui para a formação de recursos humanos especializada na área de nanomateriais, assim como formar um grupo de estudos na área de nanomaterias, especificamente na síntese de nanotubos de carbono.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho estudamos o processo de síntese de nanotubos de carbono por deposição catalítica química em fase vapor (DCQFV) e caracterização do material produzido pela técnica de espectroscopia Raman. A partir dos resultados obtidos com as características físicas e estruturais do produto formado, podemos concluir que:

Fica a contribuição à UNIFRA, no qual foi implantada a estrutura básica para a produção de NTC. Ao utilizar o método DCQFV para produção de nanotubos de carbono de parede simples e múltiplas, o sistema comportou-se conforme o esperado. Verificou que os parâmetros das condições de reação interferem diretamente na amostra obtida. Através da escolha de uma temperatura (800 °C) e tempo de reação (10 minutos), as amostras resultam em nanotubos de carbono de parede simples ou múltiplas.

A principal dificuldade encontrada na realização desse trabalho foi o acesso às caracterizações das amostras apresentadas. Para outras conclusões necessita-se de caracterizações não disponíveis na UNIFRA, restando a colaboração de laboratórios parceiros e que disponibilizam tais equipamentos para as caracterizações necessárias.

A temperatura e o tempo de decomposição têm implicação direta com os defeitos e com a qualidade dos tubos (bandas D e G). A ausência do RBM nos espectros Raman é explicada da seguinte forma: em uma amostra onde há NTCPM, os tubos internos estão protegidos pelos nanotubos externos (por serem concêntricos) e as vibrações são amortecidas, de forma que não são observados no espectro Raman. Para estudos futuros podemos investigar a produção em larga escala, produção de catalisadores, uso de gás hidrogênio com o objetivo de ativar o catalisador; associar um método de purificação a fim de obter somente um tipo de NTC. Outra perspectiva é investigar a automatização dessa metodologia.

6 BIBLIOGRAFIA

AJAYAN, P. M. **Nanotubes from carbon.** *Chemical Reviews*, v.99, p. 1787 - 1799, 1999.

BAKER, R. T. K.; HARRIS, P. S.; FEATES, F. S.; WAITE, R. J. **Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene** *Journal of Catalysis*, 26, 51, 1972.

CANÇADO, L. G.; TAKAI, K.; ENOKI, T.; ENDO, M.; KIM, Y. A.; MIZUSAKI, H.; JORIO, A.; COELHO, L. N.; MAGALHÃES-PANIAGO, R.; PIMENTA, M. A. **General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman Spectroscopy.** *Applied Physics Letters*, v.88, 2006.

DAENEN, M. **The Wondrous World of Carbon Nanotubes, A Review of Current Carbon Nanotube Technologies.** *Eindhoven University of Technology*, 2003.

DILLON, A. C. *et al.* **Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes.** *Nature*, v. 386, p. 377, 1997.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, Ph. **Carbon Nanotubes.** *Berlin (Springer-Verlag)*, p.2, 2000.

EBBESEN, T. W.; AJAYAN, P. M. **Large scale synthesis of carbon nanotubes.** *Nature*, v. 358, p. 220-222, 1992.

FANTINI, C; PIMENTA, M. A.; STRANO, M. S. **Two-phonon combination Raman modes in covalently functionalized single-wall carbon nanotubes.** *J. Physical Chemistry C*, v. 112, p. 13150-13155, 2008.

FENNIMORE, A. M. **Rotational actuators based on carbon nanotubes.** *Nature*, v. 424, p. 408, 2003.

FERREIRA, O. P. **Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização.** 2002. Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_monografias_odair_nanotubos_carbono.pdf. Acessado em: 24 de janeiro de 2010.

FIRSTNANO. 2010. Disponível em: <http://www.firstnano.com/>. Acessado em: 15 de junho de 2010.

FONSECA, A.; HERNADI, K.; PIEDIGROSSO, P.; COLOMER, J. F.; MUKHOPADHYAY, K.; DOOME, R.; LAZARESCU, S.; BIRO, L. P.; LAMBIN, P.; THIRY, P. A.; BERNAERTS, D.; NAGY, J. B. **Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts.** *Appl. Phys. A.* 67, 11, 1998.

GENG, J.; SINGH, C.; SHEPARD, D. S.; SHAFFER, M. S. P.; JOHNSON, B. F. G.; WINDLE, A. H. **Synthesis of high purity single-walled carbon nanotubes in high yield.** *Chem. Commun.* 2666, 2002.

HAFNER, J. H.; BRONIKOWSKI, M. J.; AZAMIAN, B. R.; NIKOLAEV, P.; RINZLER, A. G.; COLBER, D. T.; SMITH, K. A.; SMALLEY, R. E. **Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles.** *Chem. Phys. Lett.* 296, 195, 1998.

HAFNER, J. H.; CHEUNG, C. L.; LIEBER, C. M. **Growth of nanotubes for probe microscopy tips.** *Nature*, v. 398, p. 761, 1999.

HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. **New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules.** *Phys. Rev. Lett.*, v.68, p. 1579-1581, 1992.

IJIMA, S. **Helical Microtubules of Graphitic Carbon.** *Nature*, v. 354, p. 56-58, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. **Single-Shell carbon nanotubes of 1-nm diameter.** *Nature*, Vol. 363, 603-605, 1993.

JISHI, R. A. *et al.* **Phonon modes in carbon nanotubules.** *Chem. Phys. Letters*, v. 209, p. 77, 1993.

JORIO, A. *et al.* **Quantifying carbon-nanotube species with resonance Raman scattering.** *Physics Review B*, v. 72, 2005.

JORIO, A. *et al.* **G-band Raman spectra of isolated single wall carbon nanotubes: diameter and chirality dependence.** *Phys. Rev. B.*, v.65, p. 155412, 2002.

JORIO, A.; PIMENTA, M. A.; SOUZA, A. G. F.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Characterizing Carbon Nanotube Samples With Resonance Raman Scattering.** *New Journal of Physics*, v.5, p.139 (1-17), 2003.

JOURNENTE, C.; BERNIER, P. **Production of carbon nanotubes.** *Appl. Phys. A*, v. 67, p. 1-9, 1998.

KATAURA, H.; KUMAZAWA, Y.; MANIWA, Y.; UEMEZU, I.; SUZUKI, S.; OHTSUKA, Y.; ACHIBA, Y. **Optical properties of single-wall carbon nanotubes.** *Synth. Met.*, v. 103, p. 2555, 1999.

KROTO, H. W. et al. **C₆₀:Buckminsterfullerene**. *Nature*, v.318, p.162, 1985.

KUKOVECZ, A.; KONYA, Z.; NAGARAJU, N.; WILLEMS, I.; TAMASI, A.; FONSECA, A.; NAGY, J. B.; KIRICSI, I. **Catalytic synthesis of carbon nanotubes over Co, Fe and Ni containing conventional and sol-gel silica-aluminas**. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 3071, 2000.

LEE, C. J.; PARK, J. H.; PARK, J. **Synthesis bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition**. *Chemical Physics Letters*, 2000, 323, p.560-565.

LI, Y. M.; KIM, W.; ZHANG, Y. G.; ROLANDI, M.; WANG, D. W.; DAI, H. J. **Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes**. *J. Phys. Chem. B.* 105, 11424, 2001.

LIMA, M. D. **Síntese de nanotubos de carbono por deposição química de vapor catalisada: Correlação entre parâmetros de processo e características estruturais**. Tese, UFRGS, 2007.

LIU, C. et al. **Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature**. *Science*, v. 286, p. 1127, 1999.

MELO, Celso Pinto de; PIMENTA, Marcos. **Parcerias Estratégicas**. n. 18, p. 9 -21, Agosto/2004.

MINTWIRE, J. W.; DUNLAP, B. I.; WHITE, C. T. *Phys. Rev. Lett.*, v. 68, p. 631, 1992.

MONTHIOUX, M.; KUZNETSOV, V. L. **Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?** *Carbon*, v. 44, p. 1621, 2006.

MOISALA, A.; NASIBULIN, A. G.; KAUPPINEN, E. I. **The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes - a review**. *J. Phys. Condens. Matter*, v.15, p. S3011, 2003.

MOURA, Flávia C. C. **Preparação e caracterização de catalisadores baseados em compositos metal-óxidos para aplicações ambientais e tecnológicas**. Tese de Ph.D., UFMG, Belo Horizonte: 2006.

MUKHOPADHYAY, K.; KOSHIO, A.; SUGAI, T.; TANAKA, N.; SHINOHARA, H.; KONYA, Z.; NAGY, J. B. **Bulk production of quasi-aligned carbon nanotube bundles by**

the catalytic chemical vapour deposition (CCVD) method. *Chemical Physics Letters*, 1999, 303, p. 117-124.

OLIVEIRA, B. L. **Síntese de nanotubos de carbono por deposição química de vapor empregando Fe/CaCO₃ e Fe/NTC como catalisador.** Dissertação, UFRJ, 2009.

PEDERSON, M. R.; BROUGHTON, J. Q. **Nanocapillarity in fullerene tubules.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 69, p. 2682, 1992.

PIEDRIGROSSO, Patricia; KONYA, Zoltan; COLOMER, Jean-Francois; FONSECA, Antonio; TENDELOO, Georges Van; NAGY, Janos B. **Production of differently shaped multi-wall carbon nanotubes using various cobalt supported catalysts.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, p. 163-170.

PIMENTA, M. P. *et al.* **Raman modes of metallic carbon nanotubes.** *Physics Review B*, 1998.

RAO, A. M. *et al.* **Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes.** *Science*, 1997.

RAO, C. N. R. *et al.* **Large aligned-nanotube bundles from ferrocene pyrolysis.** *Chem. Commun*, p. 1525-1526, 1998.

RAO, C. N. R. *et al.* **Nanotubes.** *Chem. Phys. Chem*, v. 2, p. 78, 2001.

RINZLER, A. G. *et al.* **Unraveling nanotubes: Field emission from a atomic wire.** *Science*, v. 269, p. 1550, 1995.

SAITO ,R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S. **Physical properties of carbon nanotubes.** Imperial college press, London, 1998.

SAITO, Y. *et al.* **Field emission patterns from single-walled carbon nanotubes.** *J. Appl. Phys.*, v.36, p. L1340, 1997.

SAITO, Y. *et al.* **Role of interface states in band structures of short-period (GAAS)N/(GE₂)N [001] Superlattices under a zero-field model.** *Physics Review B*, v. 45, p. 1762-1769, 1992.

SAITO, Y.; YOSHIKAW, T.; BANDO, S.; TOMITA, M.; HAYASHI, T. **Interlayer spacings in carbon nanotubes.** *Physics Review B*, v.48, p. 1907, 1993.

SAMSONIDZE, G. G. *et al.* **Electron-phonon coupling mechanism in two-dimensional graphite and single-wall carbon nanotubes.** *Physical Review B*, v. 75, n. 15, APR 2007.

SARAIVA, G. D. **Espectroscopia Raman ressonante em nanotubos de carbono funcionalizados.** Tese. UFC, 2008.

SEN, R. *et al.* **Carbon nanotubes by the metallocene route.** *Chemical Physics Letters*, v. 267, p. 267-280, 1997.

SMALLEY, Richard E. **Gas-Phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study.** *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2001, 19, p. 1800-1805.

SOLOMONS, T. W. G.; Fryhle, C. B. **Química Orgânica.** Vol. 1. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

SOUZA, A. G. F.; JORIO, A.; SAMSONIDZE, G. G.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, M. S. **Raman Spectroscopy for Probing Chemically/Physically Induced Phenomena in Carbon Nanotubes.** *Nanotechnology*, v. 14, n. 10, p. 1130-1139, 2003.

STRÖCK, M. **Eight Allotropes of Carbon.png.** Disponível em: http://em.wikipedia.org/wiki/Image:Eight_allotropes_of_Carbon.png. Acesado em: 12 de janeiro de 2010.

SU, M.; ZHENG, B.; LIU, J. **A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity.** *Chem. Phys. Lett.* 322, 321, 2000.

THESS, A.; LEE, R.; NIKOLAEV, P.; DAI, H.; PETIT, P. *et al.* **Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes.** *Science*, 1996, 273, p. 483-487.

THOMSEN, C.; REICH, R. **Double resonant raman scattering in graphite.** *Physical Rev. Lett.*, v. 85, p. 5214, 2000.

TREACY, M. M. J.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M. **Exceptionally high Young's modulus observed for individual nanotubes.** *Nature*, 1996, 381, p. 678-680.

TRISTÃO, Juliana C. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Perovskitas a Base de Ferro e Molibdênio para a Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD.** Dissertação de Mestrado, UFMG: 2007.

TUINSTRAL, F. KOENING, J. L. **Raman spectrum of graphite.** *J. Chem. Phys.*, v. 53, p.1126, 1970.

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](#)