



LUCIANO SCHONS TREVISAN

**MESTRADO EM NANOCIÊNCIAS
REATOR DE ARCO ELÉTRICO SUBMERSO EM MEIO LÍQUIDO PARA SÍNTESE
DE NANOTUBOS DE CARBONO**

**SANTA MARIA, RS
2009**

Luciano Schons Trevisan

**REATOR DE ARCO ELÉTRICO SUBMERSO EM MEIO LÍQUIDO PARA
SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO**

Dissertação de mestrado apresentada para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Nanociências do Centro Universitário Franciscano - UNIFRA.

Orientador: Sergio Roberto Mortari

SANTA MARIA, RS2009

Luciano Schons Trevisan

REATOR DE ARCO ELÉTRICO SUBMERSO EM MEIO LÍQUIDO PARA SÍNTESE
DE NANOTUBOS DE CARBONO

Dissertação de mestrado apresentada para obtenção do título de
Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Nanociências da UNIFRA.

Sergio Roberto Mortari - Orientador (Unifra)

Carlos Perez Bergmann (UFRGS)

Eduardo Ceretta Moreira (UNIPAMPA)

Aprovado em.....de.....de.....

RESUMO

Este trabalho aborda o projeto e a construção de um reator de arco elétrico para síntese de nanotubos de carbono, empregando como precursores bastões de grafite. Diferente do método convencional, o proposto reator utiliza água, em uma cuba aberta para garantir o isolamento da reação do meio externo dispensando com isso uma câmara selada, pressurizada e imersa em um gás inerte. O projeto divide-se em três partes: mecânica, eletrônica e o software. Testes preliminares forneceram os valores iniciais para a corrente elétrica aplicada aos eletrodos de grafite durante os ciclos de síntese que foram executados no intuito de certificar o funcionamento do conjunto eletromecânico. As amostras formadas no reator foram caracterizadas por técnicas de espectroscopia Raman e análise termo gravimétrica. Nas amostras coletadas diferentes tipos de nanoestruturas foram observadas. Os resultados indicaram a presença de baixa porcentagem de carbono amorfo junto ao material formado, assim como a presença de nanotubos de carbono de múltiplas paredes. O aparato permite a fácil manipulação dos parâmetros envolvidos na síntese, sendo assim capaz de promover o crescimento de materiais nanoestruturados de forma seletiva controlada.

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono; Grafite; Arco Elétrico.

ABSTRACT

This paper explain about the design and construction of an electric arc discharge reactor to synthesis of carbon nanotubes, using graphite rods as precursors. Unlike the conventional method, it uses the water into open vessel to isolate the reaction of external environment, without needing a sealed and pressurized chamber immersed in inert gas. The project is divided into three parts: mechanical, electronics and software. Preliminary tests provided initial values for the electric current applied to the graphite electrodes during the cycles of synthesis. It was performed in order to ensure the operation of electromechanical system. The samples formed in the reactor were characterized by Raman spectroscopy and Thermal Gravimetric Analysis techniques. Different types of nanostructures were observed in collected samples. The results indicated the presence of low percentage of amorphous carbon in the material formed, as well as the presence of multiple wall carbon nanotubes. The apparatus allows the easy manipulation of the parameters involved in synthesis therefore is able to promot the growth of nanostructured materials so selective and controlled.

Keywords: Carbon Nanotubes, Graphite, Eletric Arc.

Às vezes, pode ser frustrante se ter uma grande quantidade de informações e não encontrar a resposta para os seus problemas. Uma correta interpretação sempre se faz necessária.

AGRADECIMENTOS

Prefiro não citar nomes nesta hora, pois corro o risco de deixar alguém de fora, não por falta de reconhecimento, mas pode acontecer de no momento de eu escrever os nomes alguém ficar de fora. Sendo assim acho melhor agradecer por grupos, grupos de amigos, grupos de colegas que caminharam junto comigo durante estes dois anos, que passaram pelas mesmas dificuldades que eu, em fim...

Aos meus colegas de trabalho que sempre me incentivaram e ficaram em meu lugar nas vezes que precisei me ausentar. Nunca comentei nada, pode até parecer que passou em branco pra mim, mas podem ter certeza que sou grato e sempre me lembrarei de vocês.

Aos meus colegas do “Grupo 4”, havia aqueles que iam de carona, mas também tinha aquele que batia cabeça junto comigo até altas horas da madrugada resolvendo os problemas de física, resumindo o “resumo” e traduzindo a “tradução” dos caronas. Estou certo que nas próximas madrugadas que eu ainda precisar “virar” estudando com certeza irei lembrar de ti.

A pessoa mais desbocada que eu já vi dentro de um laboratório. Foram vários lamentos, mas chegamos ao fim. Graças a ti hoje eu sei que a pipeta não se chama “seringão de vidro” em um balão não é um garrafão. Trabalhe mais pra ti..., obrigado pela tua amizade.

Ao Jimi Hendrix, Stevie Ray Vaughan, Norah Jones e Amos Lee que embalaram várias dessas madrugadas em claro e ao Leonel Gomez que golpeava o acordeom nos dias de Domingo!

O colega que me ajudava com as filmagens e a infernizar a “desbocada”. Quanta risada heim. Sei que tu achas que eu não sou merecedor, tu sabes de que, mas um dia tu vais ver que estas enganado! Obrigado pela amizade e camaradagem.

Também tem aqueles amigos de longe que me viram uma vez ou outra ou que nem me conhecem pessoalmente. A ajuda de vocês resolvendo os meus problemas de caracterização, sanando minhas dúvidas e principiante fazendo as leituras em instrumentos que aqui nem existem. Sua ajuda foi crucial, muito obrigado.

Os colegas parceiros de copo, eu lembro com saudades daquelas Patrícias bem “xeladas” que bebíamos ali no Zeppelin terça-feira de noite depois das aulas de programação paralela. Queria ter bebido mais e me preocupado menos! Foi um período Curto, mas muito agradável.

Houve a pessoa que veio do além, desdenhou do meu trabalho, tentou pescar o máximo que pode não só de mim e por fim assim como veio foi embora levando sei lá o que na mala. Por tua causa eu aprendi a andar com os “olhos abertos”, obrigado.

Tem aquela pessoa com quem eu fui falar sobre o curso e que na época me deu todo o incentivo, depois esqueceu, depois lembrou, tornou a esquecer e por fim lembrou novamente. Apesar do vai e vem, obrigado.

Obrigado às pessoas que provaram existir o paternalismo e a “ajeitação”.

Agradeço aos professores que se tornaram grandes amigos, alguns verdadeiros mestres em quem com certeza vou me espelhar, obrigado pelo conhecimento e pelos momentos compartilhados.

Houve aquele sujeitinho que tentou me barrar, fazer com que eu abandonasse o curso, mas não conseguiu. Com certeza o meu maior agradecimento é pra ti, pois durante as horas mais difíceis, quando a coisa apertava de verdade era em ti que eu pensava. Obrigado pelo passo à frente que me ajudaste a dar.

Ao pessoal lá de casa que nestes últimos dois anos acabamos nos falando mais por telefone do que pessoalmente, o apoio e a compreensão de você foi muito importante em todos os sentidos.

Os amigos de longa data que sentiram eu me ausentar por esse tempo todo. Obrigado por compreenderem minha ausência.

DEDICATÓRIA

Dedico o presente trabalho aos meus filhos que ainda não vieram, Joshua e Flora.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - A relação entre o globo terrestre e uma bola pode ser comparada com relação entre um CD e um NTC	13
Figura 2 - Lâmina unitária de grafeno	15
Figura 3 - Buckminsterfullerenes formado de 60 átomos de carbono com hibridização sp^2 . 16	
Figura 4 - Nano Onions: (a) fulerenos isolados e (b) seu consecutivo encapsulamento (DELGADO, 2008).....	17
Figura 5 - Estrutura nano Bud, (a) uma micrografia e (b) um modelo computacional (DELGADO, 2008).....	17
Figura 6 - Modelo computacional de um nano horn.....	18
Figura 7 - Nano Toroides, (a) uma micrografia e (b) um modelo computacional (LEI LIU, 2002)	19
Figura 8 - Possibilidades de enrolamento da folha de grafeno	21
Figura 9 - Modelo computacional para NTC (a) Armchair (b) Zigzag e (c) Chiral	22
Figura 10 - Possíveis formas de crescimento de NTC. Quando a partícula catalisadora fica em sua base (base growth) ou na sua ponta (<i>tip growth</i>).....	25
Figura 11 - Espectro Raman de NTCPS metálico e semiconductor, usando um laser de excitação de 785 nm, mostrando o modo respiração radial e banda G, adaptada de (SOUZA, 2003). Bandas indicadas por * são influenciadas pelo substrato de silício	27
Figura 12 - Configuração cristalina da grafite na fase 2H.....	29
Figura 13 - Configuração cristalina da grafite na na fase 3R	29
Figura 14 - Desenho esquemático do reator proposto para a síntese de NTC por SAE. (a) eletrodos de grafite, (b) cuba, (c) água milli-Q®.....	34
Figura 15 - Partes do aparato utilizado para verificar o ponto de quebra e sublimação dos precursores de carbono. (a) eletrodos de grafite, (b) arco elétrico, (c) carbono sublimado, (d) fragmentos de grafite, (e) pinças, (f) domos de PET	37
Figura 16 - Esquema do aparato utilizado para avaliar as condições de formação do plasma: (a) alumínio (com temperatura < 0°C), (b) crescimento de NTC, (c) fluxo de gases (provenientes da sublimação), (d) eletrodo de ferro, (e) plasma, (f) eletrodo de grafite	38
Figura 17 - O reator proposto: Estrutura inicial à esquerda e a atual à direita com mais espaço, permitindo melhor posicionamento da cuba.....	39
Figura 18 - Reator proposto: Detalhes do suporte e transmissão (A) em nylon e (B) em aço .39	
Figura 19 - Visão geral do aparato com todas as partes (exceto a cuba).....	40
Figura 20 - Relação entre os índices de quebra e sublimação da grafite frente a mudança de corrente aplicada aos eletrodos.....	43
Figura 21 - Medida Raman da amostra coletada em ensaio preliminar em atmosfera aberta..	44
Figura 22 - Padrões de difração de Raios-X para amostra de grafite (B) em vermelho.	45
Figura 23 - Espalhamento Raman das amostras NC01 e NC07	46
Figura 24 - Espalhamento Raman da amostra e NC07	46
Figura 25 - Aspectos da banda G apresentados por Jorio e colaboradores para as diferentes estruturas de carbono adaptada de (JORIO, 2003).....	47
Figura 26 - Micrografia MEV das amostras NC04 (esquerda) e G07 (direita).....	47
Figura 27 - A micrografia exibe claramente a presença de NTCPS na superfície da esfera quando submetidas a micrografia de alta resolução (GUAN, 2007)	48
Figura 28 - Micrografia MEV da amostra NC04	48
Figura 29 - Micrografia MEV de amostras de NTCPM sintetizados por Zhu e colaboradores (2002)	49

Figura 30 - Termograma da amostra <i>NC04</i> , quando aquecida a 800°C	49
---	----

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	12
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1	NANO ESCALA	13
2.2	CARBONO	14
2.2.1	Hibridizações do carbono.....	14
2.2.2	Formas alotrópicas do carbono	14
2.2.2.1	Carbono amorfo	15
2.2.2.2	Grafeno.....	15
2.2.2.3	Diamante	15
2.2.2.4	Fulerenos	15
2.3	NANOESTRUTURAS DE CARBONO.....	16
2.3.1	Nano Onions ou Bucky Onions	16
2.3.2	Nano Buds.....	17
2.3.3	Nano Horns	18
2.3.4	Nano Toroides.....	18
2.4	OS NANOTUBOS DE CARBONO	19
2.5	PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DOS NTC	22
2.5.1	Propriedades mecânicas	22
2.5.2	Expansão ao longo do eixo	22
2.5.3	Características eletrônicas.....	22
2.6	MECANISMOS DE CRESCIMENTO DE NTC.....	23
2.6.1	Sublimação por plasma induzido por descarga de arco elétrico	23
2.6.2	Sublimação por laser	24
2.6.3	Deposição de vapor químico.....	24
2.6.4	Síntese em meio líquido	25
2.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	26
2.7.1	Espectroscopia Raman	26
2.7.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	27
2.7.3	Difração de raios X (DRX)	28
2.7.3.1	DRX da grafite.....	28
2.7.4	Análise termo gravimétrica (ATG)	29
2.8	PRECURSORES DE CARBONO	30
2.9	O REATOR.....	30
2.9.1	Sistema mecânico	30
2.9.1.1	Motores de passo	31
2.9.2	Sistema eletrônico.....	32
2.9.3	Sistema computacional.....	32
2.9.3.1	Linguagens de programação	33
2.9.3.2	<i>Multithreads</i>	33
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	O REATOR.....	35
3.1.1	Estrutura e suportes	35
3.1.2	Fonte de alimentação.....	35
3.1.3	Pinças.....	36
3.1.4	Motores de passo	36
3.1.5	Interface e controladora.....	36
3.1.6	Fonte de corrente	36

3.1.7	Recipiente para o meio líquido	36
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES POR DRX	36
3.3	TESTES PRELIMINARES	37
3.3.1	Ponto de quebra e sublimação dos precursores	37
3.3.2	Primeiro ensaio em atmosfera aberta	38
3.4	O SOFTWARE DE CONTROLE	38
3.5	MONTAGEM DO REATOR	39
3.6	CICLOS DE SÍNTESE	40
3.7	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DA PRODUÇÃO	42
3.7.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	42
3.7.2	Análise termo gravimétrica (ATG)	42
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	TESTES PRELIMINARES	43
4.1.1	Índice de quebras bastões	43
4.1.2	Medidas Raman da amostra sintetizada em atmosfera aberta	44
4.2	CICLOS DE TESTE	44
4.2.1	Difração de raios X dos precursores.....	44
4.2.2	Medidas Raman	45
4.2.3	MEV	47
4.2.4	ATG.....	49
4.2.5	Estrutura mecânica	50
5.	CONCLUSÕES.....	51
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1. INTRODUÇÃO

Pelas expectativas apontadas na nanotecnologia, houve o aumento nas pesquisas e experimentos com a síntese, a purificação e a caracterização de nanotubos de carbono (NTC). Contudo, a matéria base para os experimentos, os NTC comercializados, na maioria das vezes não correspondem às especificações de seus fabricantes, principalmente no que diz respeito ao grau de pureza, morfologia estrutural e produção em grande escala.

A literatura descreve diferentes métodos de síntese de NTC, sendo os mais usuais o uso de arco elétrico, deposição química de vapor (CVD), sublimação a laser e monóxido de carbono a alta pressão (HiPco®). Neste trabalho foi proposto uma variação do método de síntese por arco elétrico, utilizado originalmente por Ijima (IJIMA, 1991) para síntese de fulerenos. No método proposto o precursor de carbono é sublimado em um plasma induzido por arco elétrico, com o diferencial de o plasma ser sustentado e isolado em meio líquido e não em uma câmara inerte. Assim, o objetivo principal deste trabalho foi projetar e construir um aparato para promover o crescimento de NTC, que seja flexível, de simples implantação e de fácil operação.

Neste projeto o equipamento é gerenciado computacionalmente por um *software*, desenvolvido especificamente para este fim. O *software* controla a velocidade de avanço e rotação de um par de pinças metálicas, que suportam os precursores de carbono em forma de bastão. O sistema é prático e de fácil execução, apresentando grande potencial para a produção e, com aprimoramentos na metodologia, pode levar à produção em escala industrial. Tem como atrativo principal o fato de ser um método que permite a implantação de diferentes variações da técnica, como o uso ou não de catalisadores, possibilitando assim, o crescimento de diferentes tipos de estruturas e não apenas os NTC.

Nas próximas páginas do texto são descritas as etapas da execução do projeto, comentando o aparato proposto. Para melhor compreensão, o sistema foi dividido em três partes: a parte mecânica, a parte eletrônica e o *software*. Também são descritos testes preliminares, executados durante a primeira parte (sistema mecânico) para avaliar a formação do plasma e o comportamento dos bastões de grafite, quando submetidos a uma determinada faixa de corrente elétrica. Os dados obtidos serviram de base para implantação do *software*.

Dentro deste contexto, o reator proposto torna-se um método alternativo para a síntese de NTC ou de outros materiais nanoestruturados, como nanoesferas e nanocébolos de carbono, com diferencial dos demais métodos pela sua simplicidade e baixo custo para a confecção.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 NANO ESCALA

O prefixo nano é derivado da palavra grega vávoϑ <nanos> que significa “anão”. Na acepção moderna desta palavra, nano é um termo técnico usado em qualquer unidade de medida, significando um bilionésimo dessa unidade. Por exemplo, um nanômetro equivale a um bilionésimo de um metro ($1nm = \frac{1}{1.000.000.000}m$) ou aproximadamente à distância ocupada por algo entre 5 e 10 átomos empilhados de maneira a formar uma linha. A Figura 1 fornece uma idéia dessa escala com a relação de tamanho entre objetos do mundo macro com objetos do mundo nano.

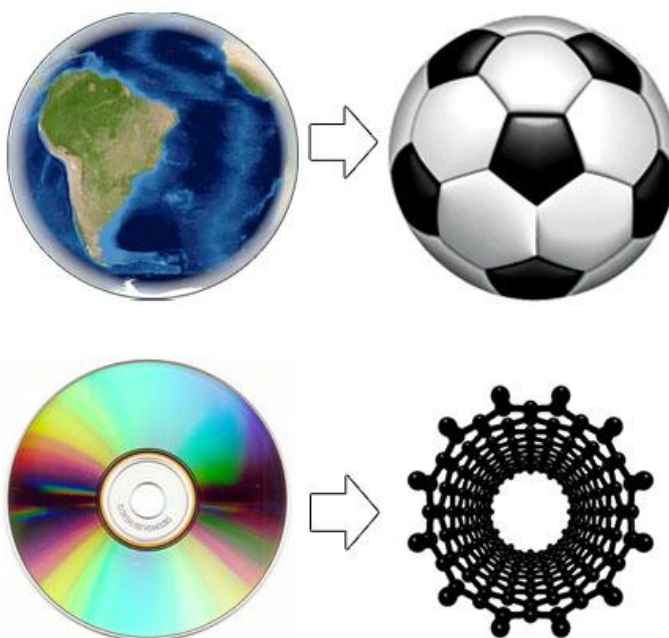


Figura 1 - A relação entre o globo terrestre e uma bola pode ser comparada com relação entre um CD e um NTC

O carbono é o elemento mais versátil na tabela periódica, devido ao tipo, à força e ao número de ligações que pode fazer, criando assim diferentes estruturas químicas. A seguir são descritas algumas características do elemento químico carbono precursor de um grande numero de estruturas em escala nano, em especial NTC.

2.2 CARBONO

A diversidade das ligações e suas correspondentes geometrias permitem a existência de isômeros estruturais, geométricos e de enantiômeros encontrados em grandes e complexas estruturas e em uma variedade infinita de moléculas orgânicas.

As propriedades do carbono estão diretamente influenciadas pela forma como os elétrons se arranjam ao redor do núcleo (O'CONNELL, 2006).

2.2.1 Hibridizações do carbono

O átomo de carbono possui seis elétrons distribuídos nos orbitais $1s$, $2s$ e $2p$, podendo realizar a redistribuição dos seus elétrons da camada de valência, permitindo diferentes configurações de ligações entre orbitais $2s$ e $2p$, levando à formação dos sistemas de orbitais híbridos. Essa hibridização é chamada de hibridização sp^n , onde n corresponde ao número de elétrons do orbital $2p$ ligado a um único elétron de orbital $2s$, onde n pode ser 1, 2 ou 3 (DRESSELHAUS, 2000).

O arranjo estrutural varia de acordo com a hibridização encontrada, sendo estruturas em cadeia formadas em hibridizações sp , estruturas planares formadas por hibridizações sp^2 e estruturas tetraédrais formadas por hibridizações sp^3 .

2.2.2 Formas alotrópicas do carbono

A alotropia é um fenômeno que caracteriza a capacidade de um átomo apresentar várias formas cristalinas. A alotropia é responsável pelas diferenças físicas existentes entre cristais compostos de um único tipo de átomo. Exemplos clássicos de alotropia são encontrados no fósforo com as estruturas monoclinicas e ortorrômbicas e no carbono com os carbonos do tipo grafite e do tipo diamante.

Inicialmente achava-se que apenas o grafite, o diamante e o carbono amorfo eram as únicas formas possíveis de se encontrar o carbono não ligado a átomos diferentes do próprio carbono. No entanto, com o anúncio feito por Kroto e Smalley em trabalhos independentes, o mundo foi apresentado aos fulerenos (KROTO, 1985). A partir desta descoberta, novas nanoestruturas de carbono foram sendo pesquisadas e apurou-se que, o carbono na fase sólida, pode existir em diferentes formas alotrópicas.

2.2.2.1 Carbono amorfo

Esse alótropo do carbono é formado por hibridizações do tipo sp^2 e sp^3 . Essa forma é muito encontrada após os ciclos de síntese de NTC. Ao se apresentar dessa maneira, o carbono não exibe uma grande cadeia cristalina e, quando presentes, as células cristalinas não se repetem com frequência.

2.2.2.2 Grafeno

Sobreposições de lâminas planas de átomos de carbono com hibridização sp^2 , ligados entre si, em uma rede hexagonal, recebem o nome de grafeno. Nessas lâminas, diferentes geometrias das ligações conferem a grafite seu grau de rigidez, opacidade, condução elétrica e outras características que possibilitam seu uso como lubrificante (O'CONNELL, 2006).

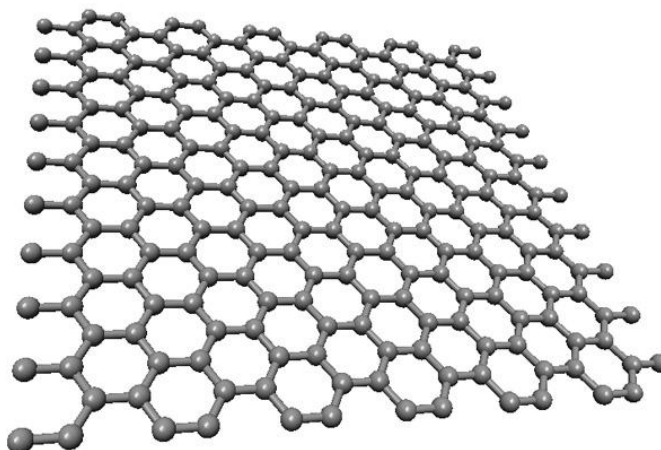


Figura 2 - Lâmina unitária de grafeno

2.2.2.3 Diamante

O diamante é uma estrutura cristalina onde cada carbono com hibridização sp^3 é ligado a outros quatro carbonos em um arranjo tetraédrico. A rede cristalina confere ao diamante dureza e ótima condução de calor (O'CONNELL, 2006).

2.2.2.4 Fullerenos

Buckminsterfullerenes ou fulerenos são mostrados no modelo computacional da

Figura 3. Eles formam a família das moléculas esféricas ou cilíndricas do carbono. Sendo uma molécula constituída de 60 átomos de carbono ligados simetricamente entre si onde os átomos possuem hibridização do tipo sp^2 . Apontados pela primeira vez, em 1985, por um grupo de pesquisadores da Universidade Rice (KROTO, 1985), foi essa descoberta o ponto de partida para um novo campo, a nanotecnologia.

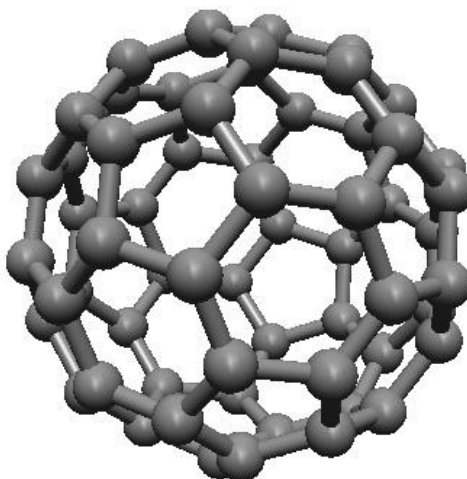


Figura 3 - Buckminsterfullerenes formado de 60 átomos de carbono com hibridização sp^2

2.3 NANOESTRUTURAS DE CARBONO

Os átomos de carbono em determinadas condições podem sofrer hibridização e se reorganizar de diferentes formas, criando assim diferentes estruturas químicas. A seguir são apresentadas algumas estruturas oriundas do carbono decorrentes dessa reorganização.

2.3.1 Nano Onions ou Bucky Onions

Nano Onions são estruturas esféricas e de formato poliedral, formados por encapsulamentos consecutivos de fulerenos. Por exemplo, um C_{60} dentro de um C_{240} que está encapsulado em um C_{540} e assim por diante.

Devido ao grande número de camadas gráficas, podendo chegar ao número de centenas, os nano-onions são mais resistentes à oxidação do que os NTC. Por vez, sua superfície é mais reativa que a superfície lateral de NTC com o mesmo diâmetro. Isso se deve ao grande número de pentágonos presentes nas paredes dessa estrutura.

Devido à alta resistência térmica e mecânica, estas estruturas possuem grande potencial de aplicação na indústria.

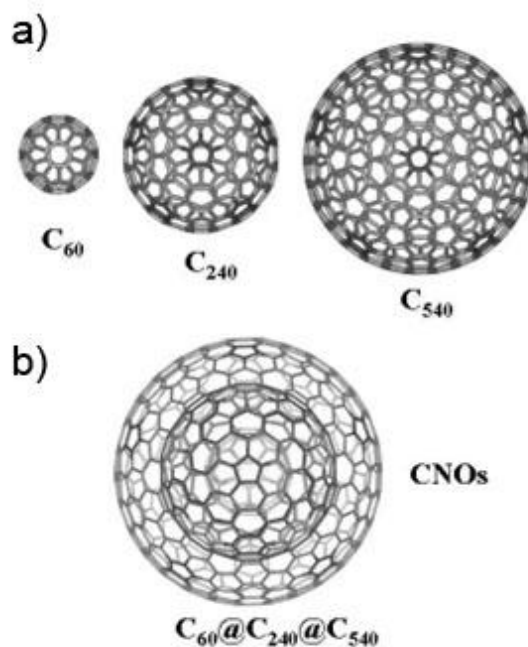


Figura 4 - Nano Onions: (a) fulerenos isolados e (b) seu consecutivo encapsulamento (DELGADO, 2008)

2.3.2 Nano Buds

Tratam-se de estruturas formadas pela combinação de NTC e fulerenos, combinando a alta razão comprimento/diâmetro dos NTC com a superfície mais reativa dos fulerenos. Reportados inicialmente por Nasibulin e colaboradores (2007) apresentaram-se como ótimos emissores de elétrons de efeito de campo. A Figura 5 exibe uma imagem de microscopia eletrônica de um nano bud e um modelo computacional.

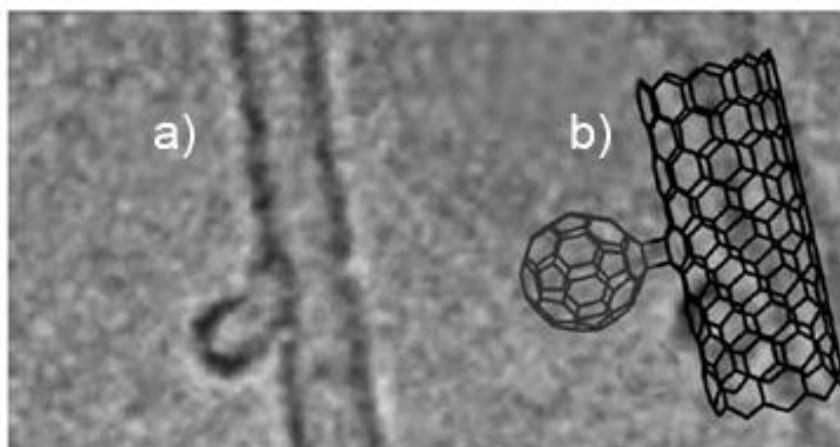


Figura 5 - Estrutura nano Bud, (a) uma micrografia e (b) um modelo computacional (DELGADO, 2008)

2.3.3 Nano Horns

São estruturas semelhantes aos NTC de paredes simples com o diferencial de possuírem diâmetro variável ao longo de seu eixo, aparentando um cone como demonstra o modelo computacional na Figura 6.

São obtidos por Sublimação por Laser (SL) sem o emprego de suporte catalisador. Devido à sua grande área superficial, são de interesse para armazenamento de gases e em aplicações eletroquímicas.

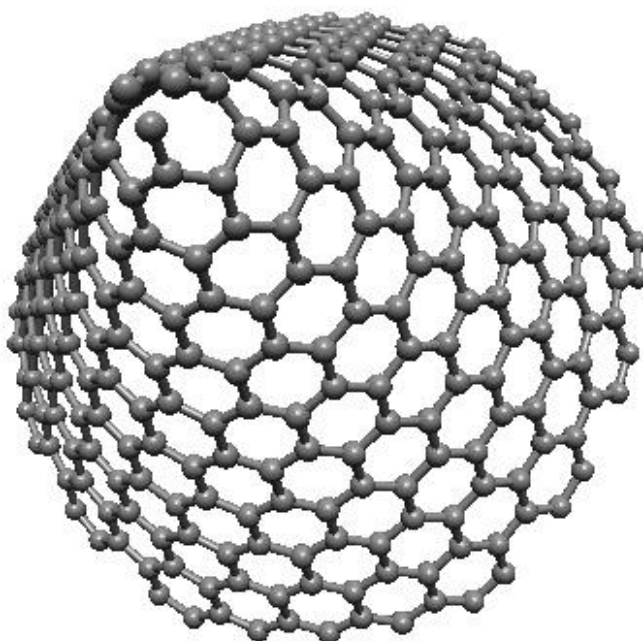


Figura 6 - Modelo computacional de um nano horn

2.3.4 Nano Toroides

Nano toroides, mostrados na Figura 7, são descritos teoricamente como sendo um toroide formado por NTC encurvados. Estruturas desse tipo apresentam momento magnético mil vezes superior ao esperado, para um raio específico (LEI LIU, 2002). Nano toroides que não apresentam emendas são obtidos pelo mecanismo de SL (LEI LIU, 2002).

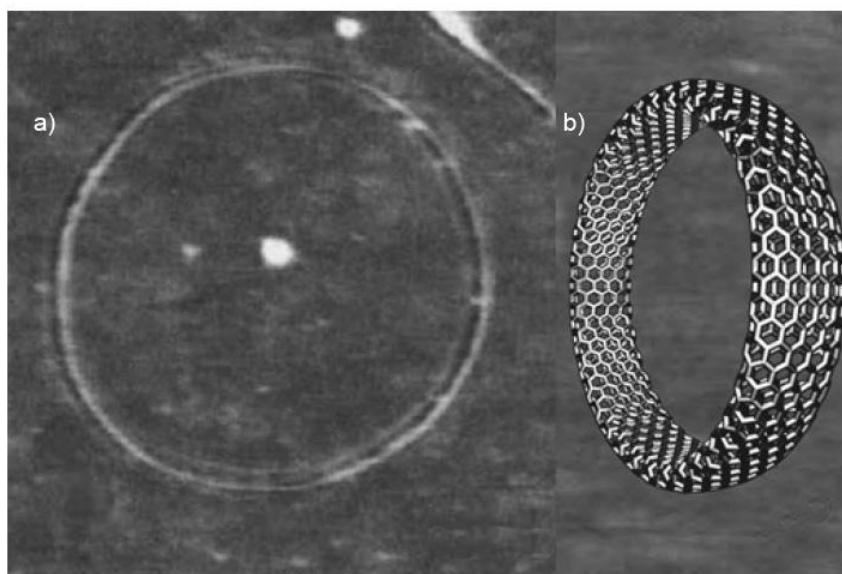


Figura 7 - Nano Toroides, (a) uma micrografia e (b) um modelo computacional (LEI LIU, 2002)

2.4 OS NANOTUBOS DE CARBONO

Monthioux e colaboradores (2006) falam, em seu trabalho *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?* (MONTHIOUX, 2006), sobre a existência de uma patente que descreve uma técnica para crescimento de filamentos de carbono, onde era empregado o metano com precursor químico. Essa patente foi registrada em 1889 por Hughes (HUGHES, 1889) *Apud* (MONTHIOUX, 2006).

Em 1952 Radushkevich e Luyanovic (RADUSHKEVICH, 1952) *Apud* (MONTHIOUX, 2006) publicaram uma serie de imagens de estruturas tubulares com diâmetro aproximado de 50nm.

Em 1958 Hillert e Lange (HILLERT, 1958) reportaram estruturas com morfologia concêntrica, determinadas por difração de elétrons e também imagens de estruturas semelhantes ao bambu, estruturas essas hoje conhecidas como NTC e NTC em forma de bambu, respectivamente.

Em 1976 um artigo de Oberlin, Endo e Koyama exhibe estruturas ocas, na ordem de poucos nanômetros, formadas de carbono (OBERLIN, 1976).

Em 1979, na 14⁰ Conferência do Carbono da universidade do estado da Pensilvânia, John Abrahamson descreve os NTC como fibras de carbono, as quais eram sintetizadas por arco elétrico, utilizando eletrodos de carbono imerso em uma atmosfera de nitrogênio (ABRAHAMSON, 1999).

Em 1987 foi registrada a patente de Howard G. Tennent da *Hyperion Catalysis* a qual detalha a produção de “Fibras Cilíndricas Discretas de Carbono” com diâmetro constante entre 70 e 50nm (TENNENT, 1987).

Sumio Ijima foi o primeiro a empregar o termo “nanotubos” para descrever essas estruturas. Em 1991 Ijima *e colaboradores* apresentaram essas estruturas como sendo nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) (IJIMA, 1991) e em 1993 apresentaram os nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) (IJIMA, 1993).

Os NTCPS são formados de uma folha de grafite enrolada e podem ter seus extremos fechados por metades de fulerenos, e já os NTCPM são formados por vários NTCPS concêntricos como em um cabo coaxial.

Existem várias possibilidades de direção para a camada de grafite enrolar e gerar o tubo. Desta maneira, os nanotubos são definidos por um vetor e um ângulo quiral, mostrado na Figura 8.

O vetor quiral C_h , aqui também chamado de índice de ramada, é definido pela Equação 1 onde a_1 e a_2 são vetores unitários do retículo do grafeno e n e m são números inteiros.

$$C_h = na_1 + ma_2$$

Equação 1 - Equação que define o vetor quiral

O ângulo quiral é definido pela Equação 2.

$$\theta = \arctan\left(\frac{-\sqrt{3}m}{2n - m}\right), 0 \leq \theta \leq 30^\circ$$

Equação 2 - Equação que define o ângulo quiral em um NTC

O índice de ramada conecta dois sítios cristalograficamente equivalentes sobre a mesma camada 2D do grafeno.

O ângulo quiral é o ângulo em relação à direção zigzag ($\theta = 0$). Cada par (n, m) gera um modo diferente da camada de grafite se enrolar, levando a um nanotubo de certa quiralidade.

Quando $n = m \neq 0$, tubos tipo *armchair* são formados e quando $n \neq 0$ e $m = 0$ são formados tubos do tipo *zigzag*. Tubos *quirais* ou *chirals* são formados nas demais

combinações de n e m , na qual a direção do vetor quiral difere daquelas dos eixos de simetria, sendo que os átomos equivalentes da cela unitária são alinhados sobre uma espiral.

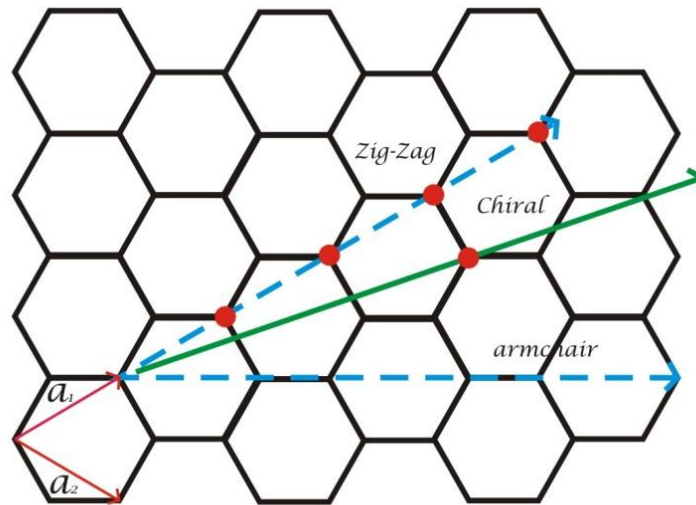


Figura 8 - Possibilidades de enrolamento da folha de grafeno

As propriedades dos NTC de paredes simples são fortemente influenciadas pelo seu diâmetro e quiralidade principalmente as propriedades eletrônicas, pois a maneira com que a camada de grafite foi enrolada influencia diretamente na posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas. Dessa maneira os nanotubos apresentam comportamento metálico ou semicondutor, dependendo da sua simetria. A camada de grafeno pode se enrolar de três formas como mostra a Figura 9.

Todos os nanotubos *armchair* são metálicos. Aqueles na qual $n - m = 3k$, sendo k um inteiro diferente de zero, são semicondutores (FERREIRA, 2003).

As propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e mecânicas fazem dos NTC estruturas fascinantes e atrativas para muitas aplicações (BAUGHMAN, 2002).

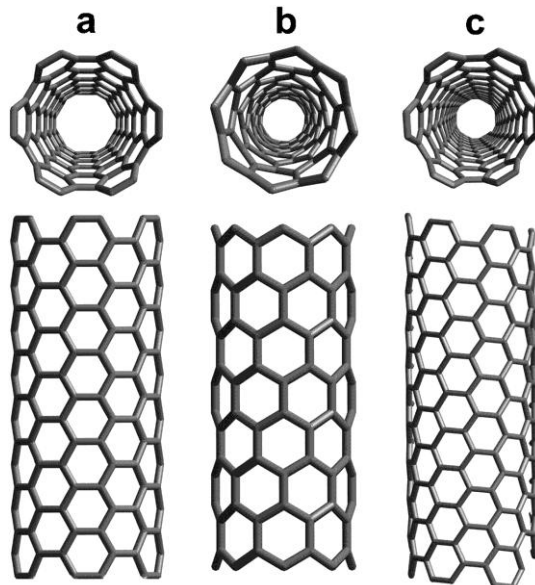


Figura 9 - Modelo computacional para NTC (a) Armchair (b) Zigzag e (c) Chiral

2.5 PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DOS NTC

2.5.1 Propriedades mecânicas

As ligações covalentes hibridizadas do tipo sp^2 presentes nos NTC os tornam matérias muito resistentes sendo 5 vezes mais rígidos que o aço (quando medidas são tomadas para mesma unidade de massa) (COLLINS, 2000).

2.5.2 Expansão ao longo do eixo

Os NTC, com mais de uma parede, podem fazer movimentos ao longo do seu eixo, visto que suas camadas não são ligadas fisicamente, e sim unidas por forças de *Van der Waals*. Esse movimento pode ser tanto linear como circular (CUMINGS, 2000). Essa propriedade já permitiu a criação de dispositivos móveis em escala molecular (FENNIMORE, 2003).

2.5.3 Características eletrônicas

Pelo índice de ramada, pode-se classificar os NTC como metálicos ou semicondutores, isso é, apresentam caráter metálico ou não. No caso dos NTC metálicos, acredita-se que sua densidade de corrente elétrica pode vir a ser 1000 vezes superior que metais ditos bons condutores, como o cobre e a prata (COLLINS, 2000).

2.6 MECANISMOS DE CRESCIMENTO DE NTC

Os NTC são comumente produzidos por três métodos principais:

- i. Sublimação em plasma induzido por descarga de Arco Elétrico (SAE)
- ii. Sublimação por Laser (SL).
- iii. Deposição de Vapor Químico, *Chemical Vapor Deposition* (CVD).

Métodos de SAE e SL são baseados na condensação de átomos de carbono, gerados pela sublimação¹ de carbono sólido. A temperatura de evaporação envolvida em tais processos aproxima-se da temperatura de fusão do grafite, de 3000 a 4000⁰C.

O método de CVD baseia-se na decomposição de gases contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, sobre um metal catalisador. A decomposição, comumente, é realizada em temperaturas próximas de 1000⁰C.

2.6.1 Sublimação por plasma induzido por descarga de arco elétrico

O método de descarga por arco inicialmente era usado na produção de fulerenos C₆₀ e agora é bastante utilizado na preparação de NTC. O princípio deste método é uma descarga por arco elétrico gerado entre duas barras de grafite fechadas em uma câmara herméticamente selada, imersos em uma atmosfera inerte e submetidos à baixa pressão atmosférica.

Os eletrodos de grafite, (cátodo e ânodo no caso de corrente contínua), são mantidos afastados a uma distância inferior a 1mm. A eles é aplicada uma tensão de aproximadamente 20V, gerando uma corrente entre 50 a 100A, produzindo um arco elétrico (FERREIRA, 2003).

A temperatura na região do plasma é extremamente alta, entre 3000⁰C e 4000⁰C. A grafite é sublimada e deposita-se no ânodo e nas paredes da câmara, nesses depósitos encontramos estruturas carbonáceas e carbono amorfo (DAENEN, 2003). O método de descarga por arco foi utilizado por Ijima na obtenção das primeiras nanoestruturas chamadas de NTC (IJIMA, 1991).

¹ Sublimação é a passagem direta do estado sólido para o estado gasoso.

2.6.2 Sublimação por laser

O método de sublimação por laser também tem sido utilizado na síntese de NTC e se assemelha em alguns aspectos ao método de descarga por arco. Neste método, a grafite é sublimada pela irradiação laser na presença de um gás inerte. Historicamente, a sublimação por laser foi o primeiro método utilizado para gerar fulerenos na fase gasosa.

Neste caso, o carbono é sublimado da superfície de um bastão sólido de grafite em um fluxo de hélio ou argônio. O laser varre toda a superfície do alvo de grafite promovendo a sublimação do precursor, o fluxo de gás arrasta as espécies de carbono geradas, na zona de alta temperatura, e deposita tais espécies em um coletor cônico de cobre resfriado, localizado na extremidade oposta do tubo de quartzo.

O material produzido por SL pode ser nanotubos de parede simples e de paredes múltiplas. O rendimento depende de vários fatores tais como: o tipo de catalisador, a potência e o comprimento de onda do laser, da temperatura do forno, da pressão, do tipo do gás e da geometria do fluxo próximo ao alvo de grafite (DAENEN, 2003).

2.6.3 Deposição de vapor químico

Este método vem sendo largamente utilizado para a obtenção NTC. O processo envolve a decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte.

Os nanotubos são nucleados e crescidos pelos átomos de carbono advindos da decomposição do precursor. O crescimento do NTC pode ocorrer de duas formas, com a partícula catalisadora em sua base (*base growth*) ou na sua ponta (*tip growth*), como se pode observar no modelo computacional mostrado na Figura 10. O fator determinante na forma de crescimento é a afinidade entre o óxido de suporte e o metal (MOISALA, 2003). Neste método, o catalisador é fundamental para a obtenção dos nanotubos.

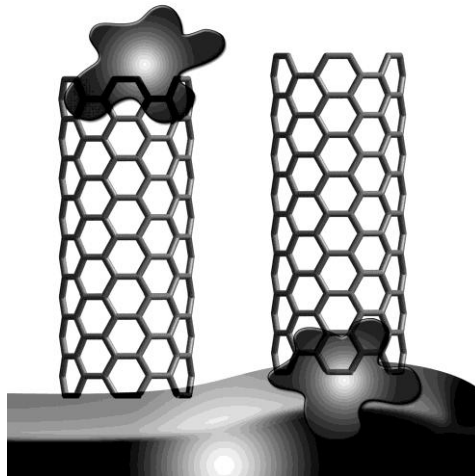


Figura 10 - Possíveis formas de crescimento de NTC. Quando a partícula catalisadora fica em sua base (base growth) ou na sua ponta (*tip growth*)

Os métodos de CVD produzem nanotubos relativamente de alta pureza, quando comparado com as técnicas de SL e SAE. Entretanto, a menor temperatura empregada neste método, tende a produzir nanotubos com defeitos estruturais, em suas pontas e paredes (DAENEN, 2003).

2.6.4 Síntese em meio líquido

Este método é uma variação do método de sublimação em plasma induzido por descarga de arco elétrico. Com a proposta de ser uma alternativa simples, quando comparada ao método original, esta dispensa a câmara selada e os mecanismos para controle de fluxo de gases, dentro da câmara e também dispensa o sistema de arrefecimento do conjunto (XUESONG, 2002) (ZHU, 2002).

Para o seu funcionamento, o sistema necessita de uma fonte de alta corrente elétrica, precursores de carbono e um recipiente com água. Nesse recipiente os eletrodos são submergidos e onde o produto sintetizado fica em solução ou depositado (ISHIGAMI, 2000).

O processo produz bolhas de gases de CO e de H₂ formados pela reação entre a água e o carbono (HSIN, 2001). Essa mistura de gases proporciona uma câmara quase inerte necessária para o crescimento dos NTC (ZHU, 2002).

Zhu e colaboradores (2002) aparentemente conseguiram produzir NTC de qualidade superior aos sintetizados por CVD e, similares aos NTCPM sintetizados pelos métodos convencionais de arco elétrico.

Neste método, utiliza-se água para promover o isolamento do meio e garantir a

refrigeração do sistema. Diferente do nitrogênio líquido, usado por Ishigami e colaboradores, (2000), a água consegue fazer a troca de temperatura com o plasma antes de evaporar, devido ao seu ponto de ebulição mais elevado.

A água em questão deve ser livre de impurezas e ter baixo índice de condução para evitar a contaminação e, a alta condutividade exerce influência sobre a estabilidade do plasma. Utiliza-se água milli-Q®² que apresenta alto índice de pureza e grande resistência elétrica, maior que 18MΩ/cm³.

Nesse método podem ser empregados eletrodos puros de grafite, eletrodos dopados ou com catalisador ou filamento metálico, ou ainda por um conjunto com um eletrodo de metal e um eletrodo de grafite puro. O movimento dos eletrodos pode ser operado manualmente, mas para maior precisão esse movimento deve ser executado por um sistema computacional.

2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.7.1 Espectroscopia Raman

O efeito de espalhamento Raman foi descoberto pelo físico indiano Chandrasekhar Raman o que lhe concedeu em 1930 o prêmio Nobel de Física. O espalhamento acontece quando fótons se chocam com moléculas da amostra analisada. Podemos considerar dois tipos de espalhamento:

a) Se a molécula no choque se comportar como uma esfera rígida, sem movimentos internos, o fóton espalhado conserva praticamente toda a energia inicial que tinha antes do choque. Esse tipo de espalhamento é chamado de espalhamento elástico. b) No entanto, a molécula não é uma esfera rígida e alguns fótons, ao se chocarem a ela podem dar início ao movimento dos átomos da molécula. Neste caso o fóton excita a molécula, transferindo a ela parte de sua energia inicial. Assim a energia do fóton, depois do espalhamento, é menor que a inicial. Esse é um espalhamento inelástico onde há a troca de energia entre o fóton e a molécula.

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica amplamente utilizada para a caracterização de materiais carbonosos, identificando a natureza das ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem na rede cristalina, as quais podem ser correlacionadas com propriedades ópticas, elétricas, térmicas ou mecânicas dos NTC (LOBO, 2004).

² água previamente deionizada com subsequente filtragem

Quando as medidas são feitas em feixes de NTC, a interação tubo-tubo provoca uma mudança, principalmente nas frequências do *Radial Breath Mode* (RBM), e consequentemente na relação frequência/inverso do diâmetro do NTC (FERREIRA, 2003). A condição de ressonância depende da energia de excitação do laser, sendo assim nem todos os tubos presentes em uma região da amostra apresentarão sinal Raman ressonante para o mesmo comprimento de onda do laser (FERREIRA, 2003). Os espectros Raman apresentam bandas distintas para carbonáceos oriundos do grafite. Além dos sinais do RBM relacionado ao diâmetro do tubo temos a banda G, a banda D e seu segundo harmônico D' (SOUZA, 2003).

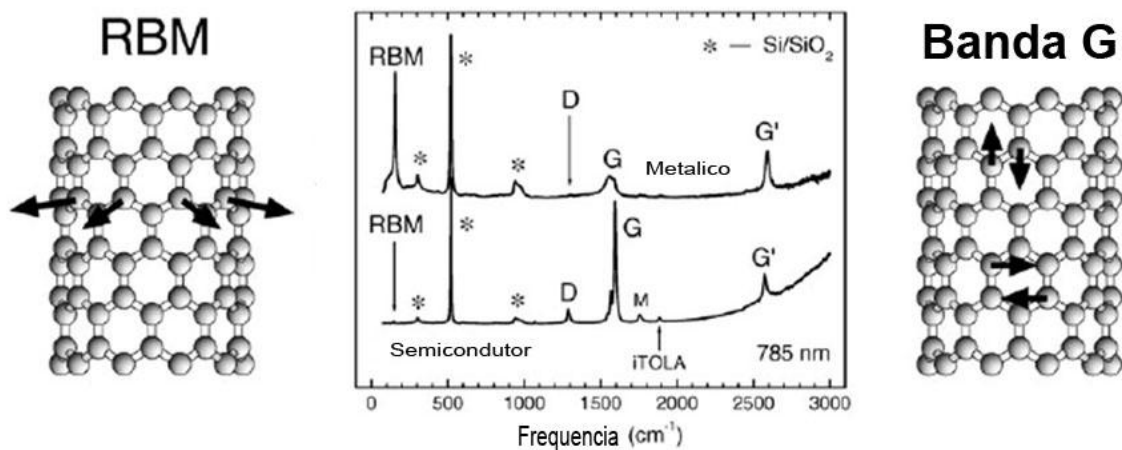


Figura 11 - Espectro Raman de NTCPS metálico e semicondutor, usando um laser de excitação de 785 nm, mostrando o modo respiração radial e banda G, adaptada de (SOUZA, 2003). Bandas indicadas por * são influenciadas pelo substrato de silício

Na Figura 11 adaptada de Souza e colaboradores (2003) eles sugerem que o formato da banda G no espectro Raman, pode identificar os NTC quanto a apresentarem caráter metálico ou semicondutor.

2.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura produz imagens geradas por sinais emitidos por uma amostra irradiada por um feixe de elétrons, o que nos fornecem informações sobre a morfologia da amostra. A técnica pode ser empregada para avaliar a pureza de uma amostra de NTC como fez Lyu e colaboradores (2003).

Uma desvantagem da MEV, quando empregada na caracterização de NTC é que sempre haverá necessidade de uma confirmação, se as estruturas com morfologia fibrilar

observadas realmente são NTC e, como em outras técnicas, nem sempre a região analisada corresponde a uma porção representativa da amostra.

2.7.3 Difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma das técnicas de caracterização microestrutural muito empregada na identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos. Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia. O fóton de raios X após a colisão com a nuvem eletrônica muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida. Cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X (ALMEIDA, 2007).

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente. Pode-se assim verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos.

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado equivalente a uma impressão digital.

Um banco de dados contendo informações cristalográficas básicas é mantido pelo *International Center for Diffraction Data*, (ICDD) com sede nos EUA, onde os padrões de difração são indexados em folhas JPPDS.

2.7.3.1 DRX da grafite

A grafite pode ser encontrada em duas formas segundo sua configuração cristalina, na fase 2H, conhecido também como α ou Romboédrico e na fase 3R conhecido como β ou hexagonal (ZABEL, 1990). Ambas apresentam propriedades físicas idênticas. A grafite natural apresenta mais de 30% de forma β , enquanto a grafite sintética é composta apenas da forma α .

Em ambas as formas, o cristalito de grafite é constituído por camadas ou planos

paralelos de anéis benzênicos (C_6), onde cada átomo de carbono está ligado a três outros átomos de carbonos vizinhos num ângulo de 120° . A distância C-C no anel benzênico é de $1,415\text{\AA}$ e a largura de cada anel é de $2,456\text{\AA}$.

A pequena distância entre átomos vizinhos na mesma camada é uma consequência da forte ligação de caráter covalente entre eles. Já entre as lâminas de grafeno há apenas a atuação predominante de forças secundárias de Van der Waals (OTHMER, 1964).

Os planos paralelos da estrutura gráfitica são empilhados mantendo uma distância de $3,354\text{\AA}$ entre si. Na estrutura 2H as camadas são arranjadas numa sequência do tipo ABA, e em estruturas 3R uma sequência do tipo ABC é formada, conforme mostrado na Figura 12 e Figura 13 respectivamente.

Segundo (OTHMER, 1964) a moagem aumenta a porcentagem de grafite de fase 3R, devido provavelmente à aplicação de tensões mecânicas durante esse processo. E ainda o aquecimento acima de 2000°C transforma estruturas 3R em estruturas 2H, sugerindo que a última seja mais estável.

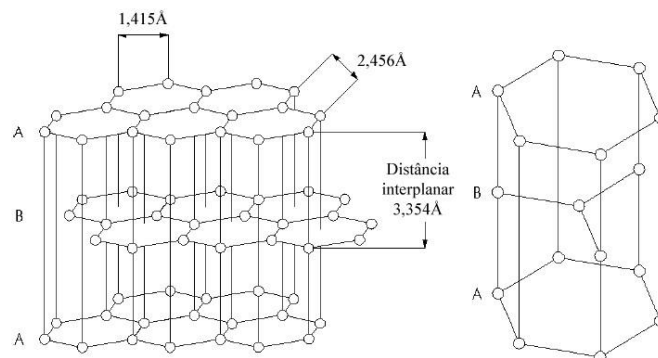


Figura 12 - Configuração cristalina da grafite na fase 2H

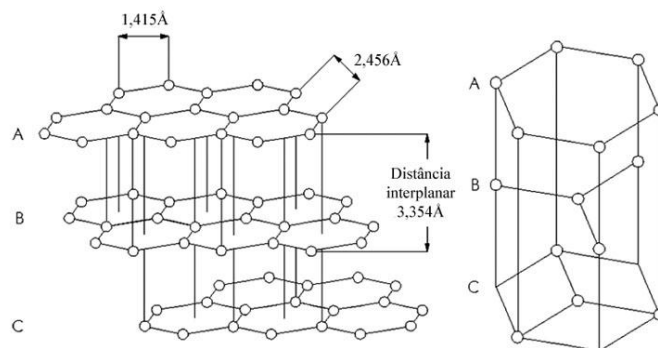


Figura 13 - Configuração cristalina da grafite na fase 3R

2.7.4 Análise termo gravimétrica (ATG)

Durante uma medida termo gravimétrica, faz-se a análise da quantidade de massa da

amostra em função de temperatura ou de tempo em atmosfera controlada. Essa técnica pode usada para monitorar qualquer reação que envolve uma fase de gás como a oxidação ou desidratação. Com este método podemos determinar a pureza, os conteúdos de carbonáceos e orgânicos e para o estudo das reações de decomposição.

O termograma traça o peso versus a temperatura ou o tempo, gerando informação sobre a estabilidade térmica, velocidades de reação e composição da amostra (VOGEL, 1981).

2.8 PRECURSORES DE CARBONO

A fonte de carbono para o crescimento de NTC é chamada precursor de carbono. Em técnicas de CVD, o precursor de carbono esta em fase gasosa (metano por exemplo), em técnicas de sublimação por laser ou arco elétrico empregam-se precursores na fase sólida (bastões de grafite por exemplo) que podem ser composta apenas por carbono ou ainda possuir, em sua composição, uma pequena parcela de metal de transição que durante a reação serve de suporte para crescimento de NTCPS (FERREIRA, 2003).

2.9 O REATOR

O reator é constituído pelo sistema mecânico, pelo sistema elétrico e pelo sistema computacional.

Este capítulo é escrito com base no conhecimento adquirido pelo autor durante o curso técnico em eletrônica no curso de graduação de Sistemas de Informação.

2.9.1 Sistema mecânico

O sistema mecânico do reator é constituído por:

- i. Um sistema de aprisionamento, que tem como finalidade suportar os bastões precursores compreende o jogo de pinças.
- ii. Sistema móvel, responsável pelos movimentos de translado e rotação das pinças, esse conjunto é composto por todos os mecanismos móveis como os motores, a correias e as rodas dentadas.
- iii. Estrutura metálica responsável pela sustentação do conjunto.

Cada item é detalhado a seguir.

2.9.1.1 Motores de passo

O motor de passo é um transdutor, um tipo de motor elétrico que converte energia elétrica em energia cinética. Este tipo de motor é controlado através de pulsos, o que possibilita o deslocamento por passo, onde o passo é o menor deslocamento angular.

Neste sistema o movimento acontece pela interação de um ímã permanente e uma série de bobinas, que são ativadas e desativadas eletronicamente, gerando campos eletromagnéticos responsáveis pelo seu passo. Em motores de passo, diferente do que ocorre em motores contínuos, podemos especificar um grau de rotação o que nos possibilita precisão no movimento. Esses dispositivos não usam escovas ou comutadores e possuem um número fixo de pólos magnéticos, os quais determinam o número de passos por revolução. Uma característica única deste tipo de motor é a sua habilidade de poder manter o eixo em uma posição segurando o torque sem estar em movimento.

Podemos dividir o motor de passos em duas partes básicas:

- i. O rotor, assim denominado o conjunto eixo-ímã, que rodam juntos e compreendem a parte móvel do motor.
- ii. E o estator, a parte não móvel do motor onde as bobinas são enroladas.

Motores de passo são projetados com enrolamento de estator polifásico semelhantemente aos demais motores. Conforme os pulsos são aplicados à entrada do circuito de alimentação, este oferece corrente aos enrolamentos certos para fornecer o deslocamento desejado.

Um motor contínuo, quando alimentado, gira no mesmo sentido e com rotação constante, sendo que para o funcionamento desses motores é apenas necessário estabelecer sua alimentação e para inversão do sentido de rotação ou variação da sua velocidade são necessários dispositivos externos. Já para que um motor de passo funcione, é necessário que sua alimentação seja feita de forma sequencial e repetida.

Existem três tipos básicos de movimentos para um motor de passos: o passo inteiro, o meio passo e o micropasso, tanto para o um motor bipolar como para o um motor unipolar.

A energização de uma e bobina de cada vez ou de um par vizinho de bobinas, dependendo do tipo de movimento desejado, produz um pequeno deslocamento no rotor. Este deslocamento ocorre simplesmente pelo fato de o rotor ser magneticamente ativo e a energização das bobinas cria um campo magnético intenso que atua no sentido de se alinhar com as pás do rotor. Assim, polarizando de forma adequada as bobinas, podemos movimentar

o rotor em passo inteiro; alinhando as pás do rotor entre as bobinas ou às mesmas ou ainda em meio passo, alinhando as pás do rotor entre as bobinas e às mesmas.

2.9.2 Sistema eletrônico

Para que se obtenha uma rotação constante, é necessário que a energização das bobinas seja periódica. Esta periodicidade é proporcionada por circuitos eletrônicos que controlam a velocidade e o sentido de rotação do motor.

O pequeno ângulo deslocado pelo rotor depende do número de pás do mesmo, assim como o número de fases do motor. Em geral, o número de pás do rotor, multiplicado pelo número de fases, revela o número de passos por revolução.

Para mover um motor de passos, o sistema de controle se baseia em um circuito oscilador, onde é gerado um sinal cuja frequência esta diretamente relacionada com a velocidade de rotação. A função "freio" se da simplesmente pela inibição do sinal gerado pelo oscilador, energizando assim apenas uma bobina ou um par de bobinas vizinhas. No caso do controle por *software*, a fonte do sinal é o próprio *software*.

Motores de passo com consumo de corrente acima de 500mA necessitam de um circuito amplificador de saída, acoplado ao circuito controlador. O circuito amplificador de saída é composto de transistores e/ou dispositivos de potência que drenam correntes acima de 500mA. Os motores de passo geralmente suportam correntes acima de 1,5 Ampères.

O amplificador de saída é o dispositivo mais solicitado em um projeto de controle de motor de passo, para exemplificar a necessidade e o uso do circuito amplificador, podemos imaginar um motor de passo girando a altas rotações, repentinamente é solicitado a inverter sua rotação. No momento da inversão as correntes envolvidas são muito altas e o circuito amplificador deve suportar tais drenagens de corrente.

O torque do motor de passo depende da frequência, do tipo de passo e de sua corrente de alimentação. Quanto maior a frequência, menor o torque.

2.9.3 Sistema computacional

O sistema computacional compreende o software de gerenciamento do sistema mecânico. É implementado segundo paradigmas de programação orientada a objetos e fazendo uso de *Multithreads* para leitura e escrita de dados na porta paralela de forma independente.

2.9.3.1 Linguagens de programação

Num sistema computacional, a linguagem de programação é um método padronizado para expressar instruções para um computador. É um conjunto de regras sintáticas e semânticas usadas para definir um programa de computador. Uma linguagem permite que um programador especifique precisamente sobre quais dados um computador vai atuar, como estes dados serão armazenados ou transmitidos e quais ações devem ser tomadas sob várias circunstâncias.

O conjunto de palavras (*tokens*), compostos de acordo com essas regras constituem o código fonte de um software. Esse código fonte é depois traduzido para código de máquina que é executado pelo processador.

Há um paradigma de análise, projeto e programação de sistemas de software baseado na composição e interação entre diversas unidades de software chamadas de objetos, esse paradigma é conhecido por programação orientada a objetos (POO).

A análise e projeto orientados a objetos têm como meta identificar o melhor conjunto de objetos para descrever um sistema de software.

Na POO, implementa-se um conjunto de classes que definem os objetos presentes no sistema de *software*. Cada classe determina o comportamento e possíveis atributos de seus objetos, assim como o relacionamento com outros objetos. O funcionamento do sistema se dá através do relacionamento e troca de mensagens entre estes objetos.

2.9.3.2 Multithreads

Programação em *multithread* é uma técnica usada para executar duas ou mais tarefas simultaneamente. O suporte à thread é fornecido pelo próprio sistema operacional ou implementada através de uma biblioteca de uma determinada linguagem.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a construção de um reator visando a síntese de NTC por SAE, utilizando-se corrente alternada e eletrodos de grafite como precursor de carbono.

Neste aparato um par de eletrodos de grafite com 6mm de espessura é posto em contato, iniciando a reação que promove o arco elétrico, o qual sustenta o plasma. Os eletrodos são móveis, deslocando-se no eixo x e com sua velocidade de avanço controlada computacionalmente. Essa velocidade é calculada em função da corrente empregada na fusão e da espessura dos eletrodos em uso, sendo possível assim manter a distância constante entre os eletrodos. Enquanto um eletrodo avança horizontalmente outro se mantém fixo girando apenas em seu eixo, buscando dessa forma o consumo uniforme de suas extremidades.

A Figura 14 mostra de forma simplificada a estrutura e o funcionamento do reator proposto onde sistema fica submerso em água que cumpre o papel de promover um ambiente inerte e de arrefecimento do meio para reação (BIRO, 2003), eliminando dessa forma a necessidade de uma câmara selada e a necessidade dos gases de arrasto e purga.

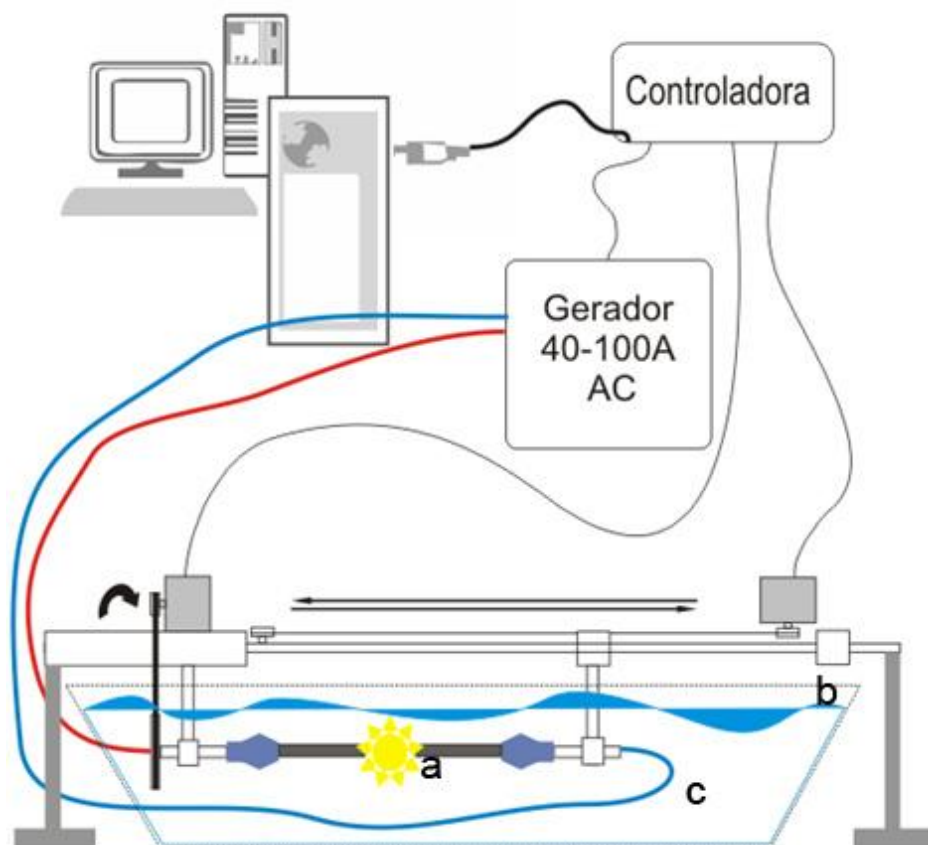


Figura 14 - Desenho esquemático do reator proposto para a síntese de NTC por SAE. (a) eletrodos de grafite, (b) cuba, (c) água milli-Q®.

A seguir são descritas etapas de construção do reator proposto, assim como alguns ciclos experimentais, executados para validar o funcionamento do equipamento, tanto da parte mecânica quanto da parte elétrica.

Os precursores de carbono foram avaliados, quanto a sua composição mediante a técnica de difração de raios X e as amostras resultantes caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de ressonância Raman.

Vale salientar que o equipamento de proteção individual é imprescindível para operação do equipamento. Luvas de couro, para manusear os bastões e pinças, que ficam super aquecidas durante a reação, um avental de couro e máscara ou óculos para proteção contra a radiação ultravioleta que é emitida em grande intensidade pelo plasma.

3.1 O REATOR

O reator pode ser dividido em três partes: o sistema mecânico que compreende a estrutura metálica, motores e pinças; o sistema eletrônico composto pela interface paralela e as controladoras dos motores de passo e a terceira parte o software de gerenciamento do sistema.

3.1.1 Estrutura e suportes

Para suporte e sustentação dos mecanismos moveis, foi desenvolvida uma estrutura metálica em aço tubular 40x25mm. A estrutura sustenta em uma extremidade um eixo giratório que aprisiona uma das pinças, movido por um par de rodas dentadas e uma corrente de aço. Na outra extremidade, a pinça móvel é suportada deslizando sobre um par de eixos lisos. Esta pinça é movimentada por uma correia estriada de borracha.

3.1.2 Fonte de alimentação

Na alimentação dos motores de passo e na interface paralela foi empregado uma fonte AT de computador modificada, fornecendo 12V para alimentação do circuito e 5V para alimentação dos motores.

3.1.3 Pinças

O par de pinças foi usinado em uma barra cilíndrica de ferro de 12 mm de diâmetro, com orifícios de 6 mm para acomodar os bastões de grafite, que são aprisionados por pressão.

3.1.4 Motores de passo

Foram empregados motores Astrosyn do tipo unipolar com 1.8° por passo, alimentados com 6V por fase, consumindo 1,2 A e exercendo 5.5Kg/cm de força.

3.1.5 Interface e controladora

A placa controladora possui interface paralela que comuta os comandos entre três motores possibilitando assim o controle do avanço horizontal, o giro no eixo e o ajuste da corrente aplicada aos eletrodos. Também faz a aquisição de dados permitindo o controle de zero para as pinças.

3.1.6 Fonte de corrente

O transformador de corrente utilizado quando alimentado em 220V fornece uma corrente que chaveada por *traps* varia entre 50A e 250A.

3.1.7 Recipiente para o meio líquido

A cuba empregada é fabricada de alumínio estampado, com altura de 70mm e revestida em teflon. O que proporciona facilidade de limpeza e garante um ambiente livre de impurezas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES POR DRX

A técnica de DRX foi usada para apurar o tipo de formação e a composição dos eletrodos de grafite empregados como precursores de carbono. As medidas foram tomadas na linha de luz D12A-XRD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) usando a configuração (θ - 2θ), com feixe incidente a 10KeV ($\lambda=1.2398 \text{ \AA}$).

3.3 TESTES PRELIMINARES

Testes preliminares foram executados para apurar o valor ideal de corrente a ser aplicada ao jogo de eletrodos, onde há a menor perda de precursor e também para observar a formação e o comportamento do plasma. Os procedimentos são descritos a seguir.

3.3.1 Ponto de quebra e sublimação dos precursores

Durante o procedimento de sublimação do carbono foi observada a perda de precursor, com estilhaçamento dos eletrodos em forma de escamas (SANO, 2001) (BIRÓ, 2003). Isso instigou a investigação da relação de perda e sublimação do precursor dentro de uma determinada faixa de corrente. Para o experimento foi montando um aparato constituído de um domo de politereftalato de etila (PET), duas pinças de zinco e eletrodos retangulares de grafite, do tipo β com menos de 1% de metal na sua composição, com massa de 1,2g, diâmetro de 5x2mm e medindo 50mm de comprimento. A Figura 15 demonstra o equipamento esquematicamente.

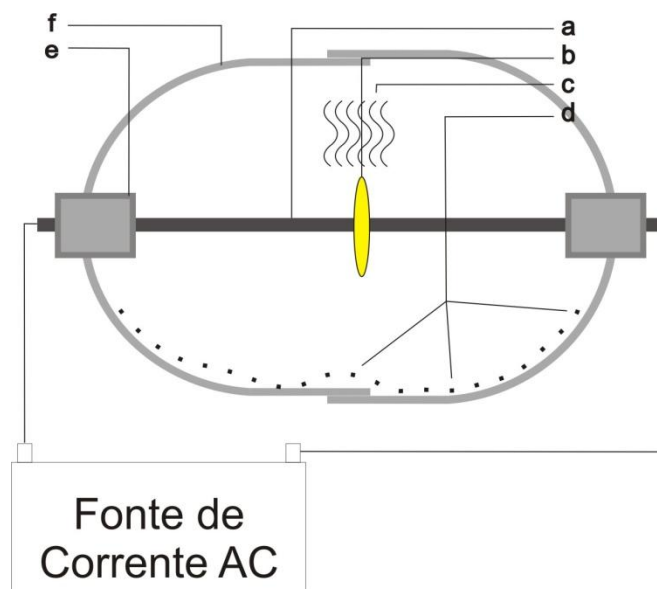


Figura 15 - Partes do aparato utilizado para verificar o ponto de quebra e sublimação dos precursores de carbono. (a) eletrodos de grafite, (b) arco elétrico, (c) carbono sublimado, (d) fragmentos de grafite, (e) pinças, (f) domos de PET

Como fonte de corrente foi empregado um transformador do tipo variac, marca ESAB serie Bantan de corrente alternada, ajustável entre 10A e 300A e tensão de 25V. As medidas de peso foram tomadas em uma balança analítica Shimadzu, modelo AX 200.

3.3.2 Primeiro ensaio em atmosfera aberta

A fim de avaliar as condições de formação do plasma em ambiente aberto e observar o comportamento do mesmo, um modelo simples, que não possuía a cuba para depósito de água, permitindo apenas ciclos de poucos segundos foi construído. O carbono sublimado depositou-se em um domo de alumínio, refrigerado a temperatura abaixo de zero. A Figura 16 em forma de esquema mostra o aparato utilizado.

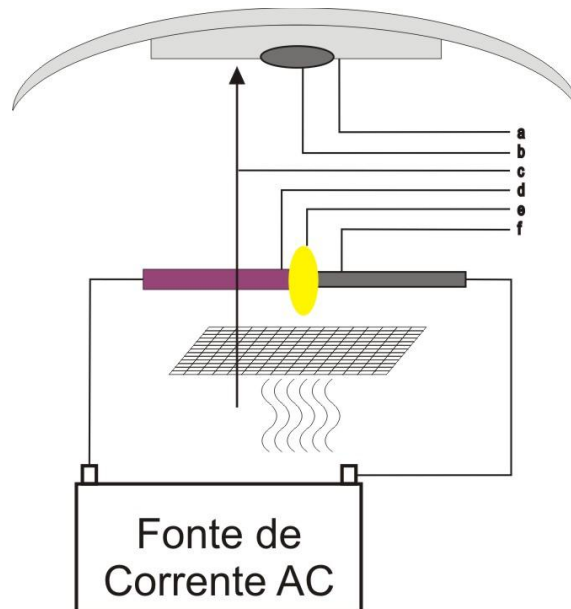


Figura 16 - Esquema do aparato utilizado para avaliar as condições de formação do plasma:
 (a) alumínio (com temperatura < 0°C), (b) crescimento de NTC, (c) fluxo de gases (provenientes da sublimação), (d) eletrodo de ferro, (e) plasma, (f) eletrodo de grafite

3.4 O SOFTWARE DE CONTROLE

O software de controle de Produção Induzida de Carbonáceos em Meio Aquoso (PICuM^ã) foi modelado segundo paradigmas da POO e fazendo uso de *multithreads*. Para implementação optou-se pela ferramenta de programação Delphi.

Para um controle mais preciso e em tempo real, optou-se pelo uso de *threads* fazendo o controle isolado de cada tarefa. As tarefas básicas são citadas a seguir:

- Procedimento para controle de avanço;
- Procedimento para controle do giro;
- Procedimento para leituras dos sensores;
- Procedimento para cálculo das velocidades;

3.5 MONTAGEM DO REATOR

Após consecutivos aprimoramentos (visando melhorar tanto em aspectos de operação durante os ciclos de síntese quanto de manutenção do reator) a estrutura metálica de suporte foi otimizada como mostra a Figura 17. A otimização permite acomodar cubas de variadas dimensões, permitindo o acoplamento de dispositivos externos a cuba, tais como bombas ou agitadores.



Figura 17 - O reator proposto: Estrutura inicial à esquerda e a atual à direita com mais espaço, permitindo melhor posicionamento da cuba.

O suporte para pinça rotativa, antes de nylon, foi substituído por um conjunto de roda dentada e uma transmissão por corrente de aço, mais resistente mecanicamente e a temperaturas elevadas, detalhes destacados na Figura 18 e na Figura 19 o aparato a íntegra

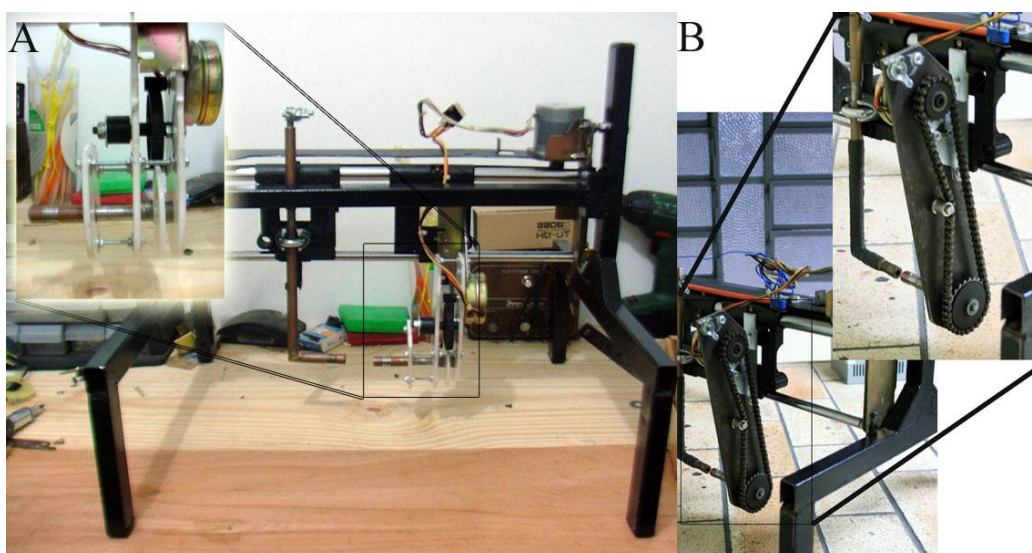


Figura 18 - Reator proposto: Detalhes do suporte e transmissão (A) em nylon e (B) em aço

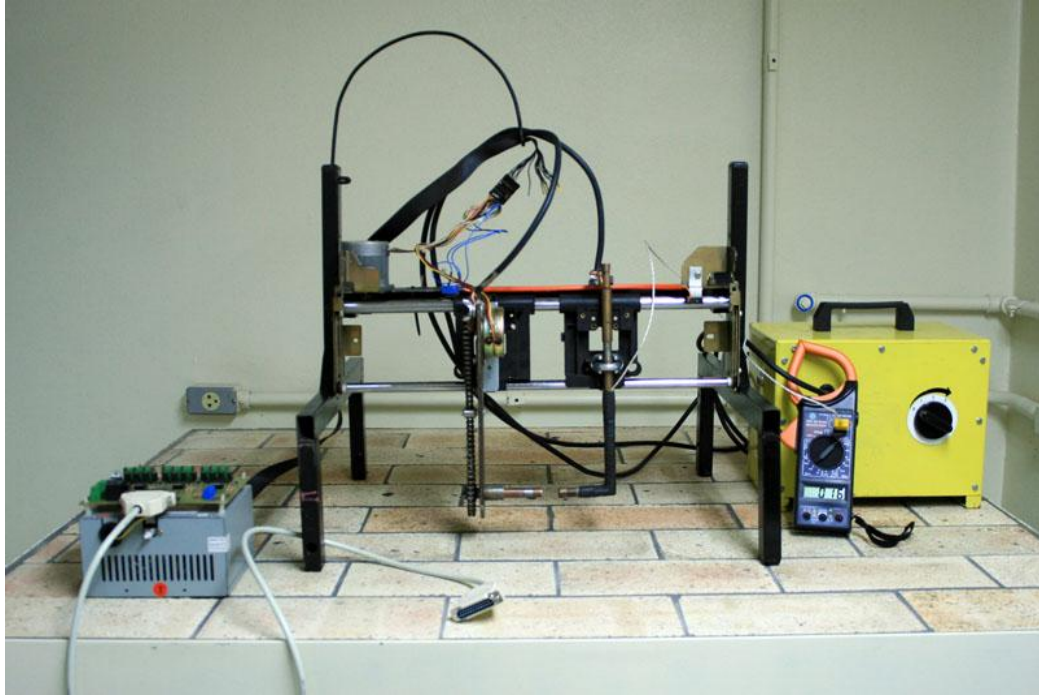


Figura 19 - Visão geral do aparato com todas as partes (exceto a cuba).

Acima temos uma visão geral do reator proposto para produção de NTC com todas suas partes montadas e interligadas com exceção da cuba que não é exibida.

3.6 CICLOS DE SÍNTESE

Durante a fase de montagem e ajuste do sistema alguns ciclos de síntese foram executados, visando certificar o correto funcionamento do sistema e, para validar os testes, três experimentos foram selecionados para avaliação.

Diferente de (MONTORO, 2005) não utilizamos metais para suportar o crescimento das estruturas de carbono. Acompanhando-se a Tabela 1 pode-se entender como os ciclos ocorreram e a metodologia é descrita logo abaixo.

Tabela 1 - Parametros e valores empregados nos ciclos de síntese de NTC

Ciclo	T/ min.	Temp/C°			Bastão		A**	Meio	Volume do meio/L	
		Meio	Pinça	(Massa (g))/2	Tipo	Diâmetro/ mm			Inicial	Final
1	30	80	90	6	A	6	80	*	1,5	1,2
2	35	80	90	6	A	6	80	*	1,5	1,2
3	40	80	90	6	B	6	80	*	1,5	1,2

*Água milli-Q®, **Corrente Elétrica em Ampéres

Baseando-se nos dados, do ciclo 1 da Tabela 1, por exemplo, podemos explicá-la da

seguinte forma:

Os bastões utilizados tinham massa de 6g, com diâmetro de 6mm e, num ciclo de 30 minutos foram tomadas as medidas de temperatura da água e da pinça. A água milli-Q® atingiu 80°C e a pinça 90°C.

Pode-se observar, em comparação com os demais dados dessa coluna, que a temperatura da pinça esteve sempre 10°C acima da temperatura do meio. Isso foi observado em todos os ciclos, num total de 11 vezes.

Outras informações que temos são, a corrente elétrica empregada (80A), o volume de água antes e após o ciclo e o tipo de grafite que compunha o bastão precursor.

Após os ciclos de síntese, as amostras foram coletadas de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 - Dados referentes às coletas de materiais em cada ciclo.

Amostra	Ciclo	Fase da coleta			Massa/ g
		Superior	Inferior	Paredes /Borra	
NC04	1			X	2
NC05	1	X			3
NC06	1		X		4
NC03	2	X			2
NC01	3	X			2
NC02	3		X		4
NC07	3			X	5

Da cuba d'água as amostras foram coletadas de três locais: da parte que ficou suspensa sobre a água, do que depositou no fundo da cuba e o que ficou aderida nas paredes da cuba.

Nesta tabela, somado a coluna **Massa**, para cada ciclo, pode-se encontrar valores aparentemente inconsistentes se cruzados com o valor de massa dos bastões da Tabela 1. O valor de massa na Tabela 2 representa a massa da parte decomposta do bastão.

Esse valor é encontrado da seguinte forma:

É tomada uma primeira medida de massa do par de bastões antes da queima e uma segunda medida é feita após o ciclo, a diferença desses valores é exibida na Tabela 2 e considerada como sendo a massa do bastão. Agora tomando como referência a amostra *NC04* podemos dizer que ela foi colhida no que ficou acumulado nas bordas do recipiente, resultado do ciclo **1** e esta fração teve a massa de 2g.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DA PRODUÇÃO

3.7.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram separadas para MEV duas amostras brutas da produção do equipamento e duas pontas queimadas dos precursores.

As amostras escolhidas foram *NC02* e *NC04* e as pontas de grafite *G07* e *G05* que corresponde à amostra *B* discutida no item 3.2. As imagens foram obtidas por um equipamento JEOL JSM-6360.

3.7.2 Análise termo gravimétrica (ATG)

A análise foi realizada no Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES) da UNICAMP no equipamento SDT Q600. Foi separada a amostra *NC04*, a qual foi submetida a aquecimento de 800°C numa rampa de 10°C/min. em atmosfera de ar sintético.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em função dos testes preliminares discutidos a seguir, sabe-se que a velocidade de avanço e rotação dos eletrodos pode ser determinada com base na composição dos mesmos e na intensidade da corrente aplicada.

4.1 TESTES PRELIMINARES

Os valores apurados durante os testes preliminares foram importantes, de forma que forneceram dados precisos para a corrente inicial a ser aplicada aos eletrodos e, deram uma visão geral sobre o comportamento do plasma quando formado em ambiente aberto com bastões de grafite.

4.1.1 Índice de quebras bastões

Observa-se na Figura 20 o intervalo de corrente onde diferentes índices de sublimação, estilhaçamento e carbonização dos eletrodos ocorrem. Assim, pode-se estimar o valor de corrente, onde se tem um maior percentual de carbono sublimado com uma menor taxa de perda, para os eletrodos em questão.

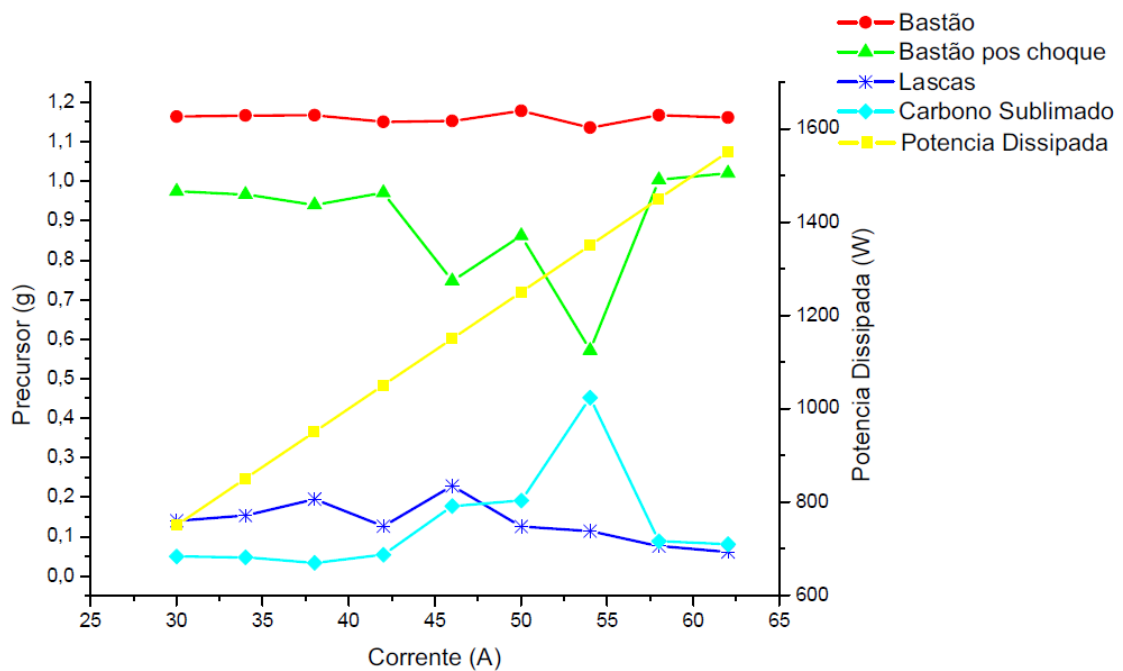


Figura 20 - Relação entre os índices de quebra e sublimação da grafite frente a mudança de corrente aplicada aos eletrodos.

O ponto de máxima sublimação e de menor porcentagem de perda se dá próximo aos 54A. Este valor não significa ser também o ponto onde há a maior taxa de crescimento de NTC ou outra estrutura, diferente de carbono amorfo.

4.1.2 Medidas Raman da amostra sintetizada em atmosfera aberta

Da fuligem coletada obteve-se o resultado mostrado na Figura 21.

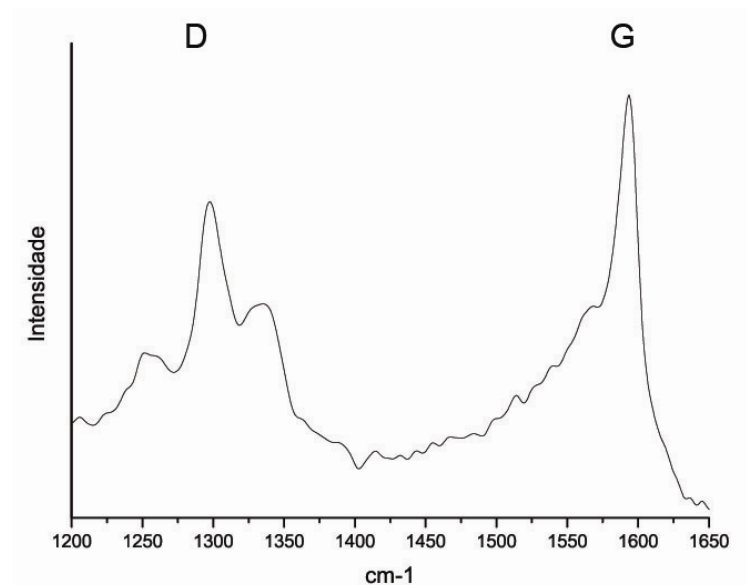


Figura 21 - Medida Raman da amostra coletada em ensaio preliminar em atmosfera aberta

Essas medidas foram tomadas em 20 acumulações de 60 segundos. O formato da banda G comprova a presença de NTCPM quando comparada ao trabalho de Jorio e colaboradores (2003), mais detalhes na Figura 25.

4.2 CICLOS DE TESTE

4.2.1 Difração de raios X dos precursores

A Figura 22 mostra o difratograma das amostras analisadas no LNLS, os picos de reflexão são discutidos logo a seguir com base nos dados das folhas JPPDS, 26-1079 e 41-1487 e os planos identificados mostrados na Tabela 3.

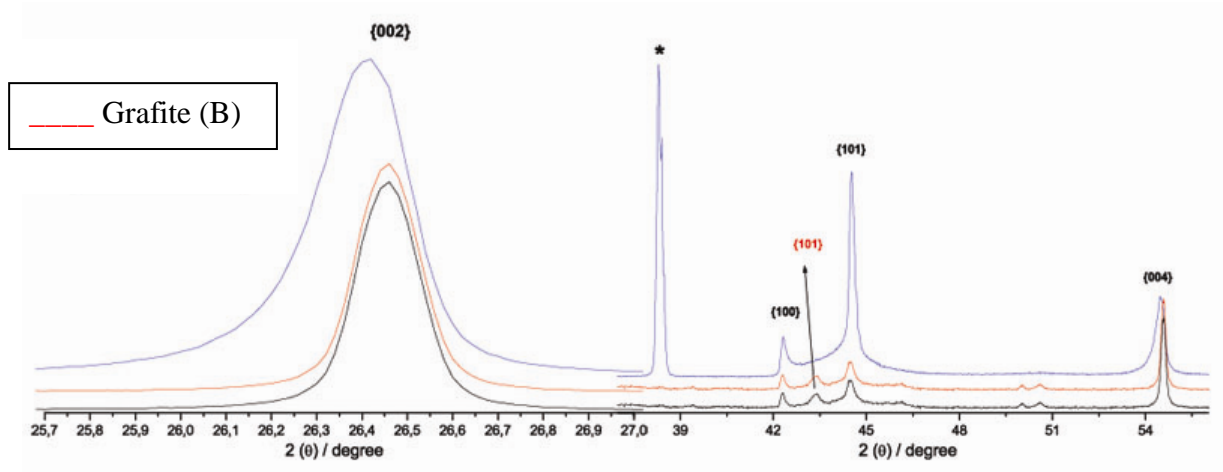


Figura 22 - Padrões de difração de Raios-X para amostra de grafite (B) em vermelho.

Na amostra **B** temos a presença de dois tipos de grafite, os planos $\{100\}$, $\{101\}$, $\{110\}$ correspondem à fase 2H, e os planos $\{003\}$, $\{101\}$, $\{006\}$, $\{113\}$ a fase 3R.

Tabela 3 - Planos identificados por DRX

Planos	Precursor B
$\{002\}$ -2H	83.58
	--
$\{002\}$ -3R	26.46
$\{100\}$ -2H	42.32
$\{101\}$ -3R	43.36
$\{101\}$ -2H	44.50
$\{004\}$ -2H	--
$\{006\}$ -3R	54.50
$\{110\}$ -2H	77.44
$\{112\}$ -2H	--

4.2.2 Medidas Raman

As bandas G e D mostradas na Figura 23 caracterizam as amostras sintetizadas no reator proposto.

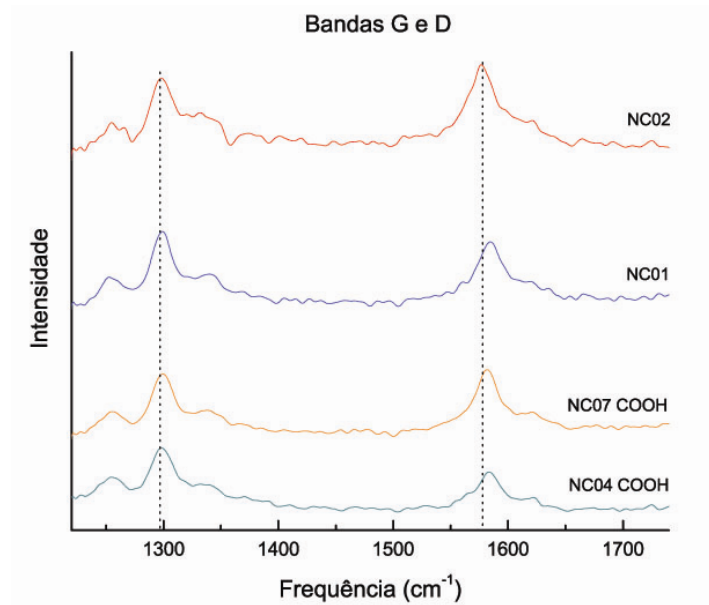


Figura 23 - Espalhamento Raman das amostras *NC01* e *NC07*

Pelo espectro mostrado na Figura 24 percebemos na amostra *NC07* a presença de banda D e G bem definidas. Quando comparadas ao trabalho de Jorio e colaboradores (2003) Figura 25 vemos bandas semelhantes o que sugere a presença de NTCPM.

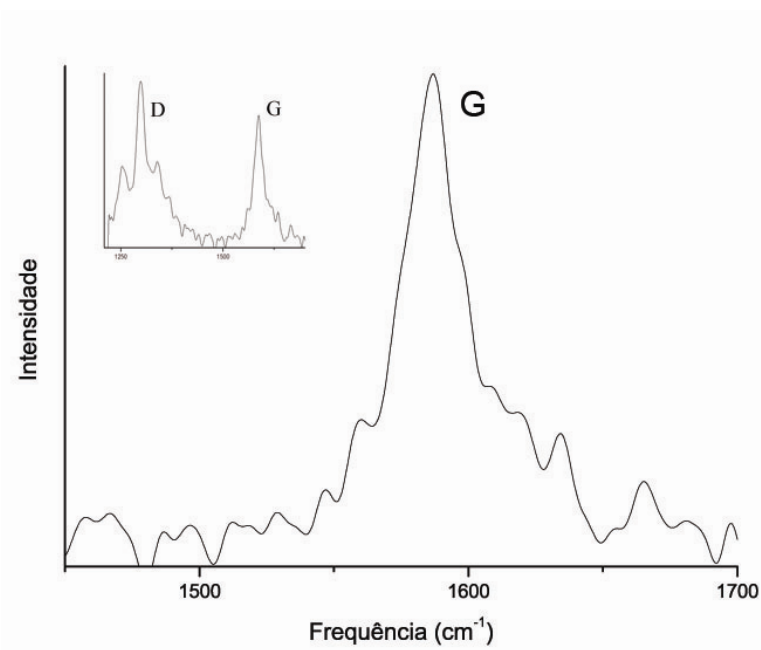


Figura 24 - Espalhamento Raman da amostra e *NC07*

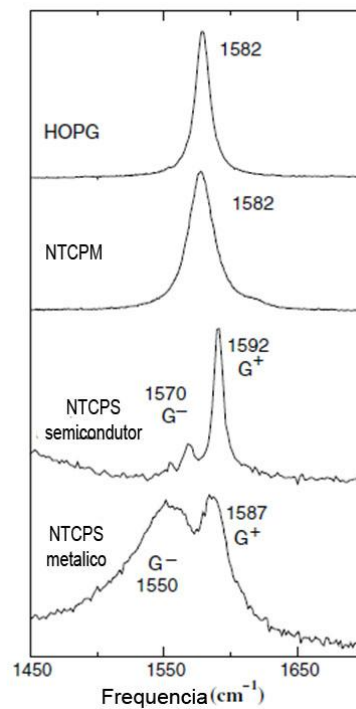


Figura 25 - Aspectos da banda G apresentados por Jorio e colaboradores para as diferentes estruturas de carbono adaptada de (JORIO, 2003)

4.2.3 MEV

A micrografia da amostra *NC04*, mostrada na Figura 26 (esquerda) exibe uma esfera morfologicamente comparável à estudada por (GUAN, 2007) mostrada na Figura 27 em seu trabalho *Single-walled carbon nanotube fibers, films and balls* onde bolas são investigadas por MEV, que em alta magnitude revela um emaranhado de NTPS em sua superfície.

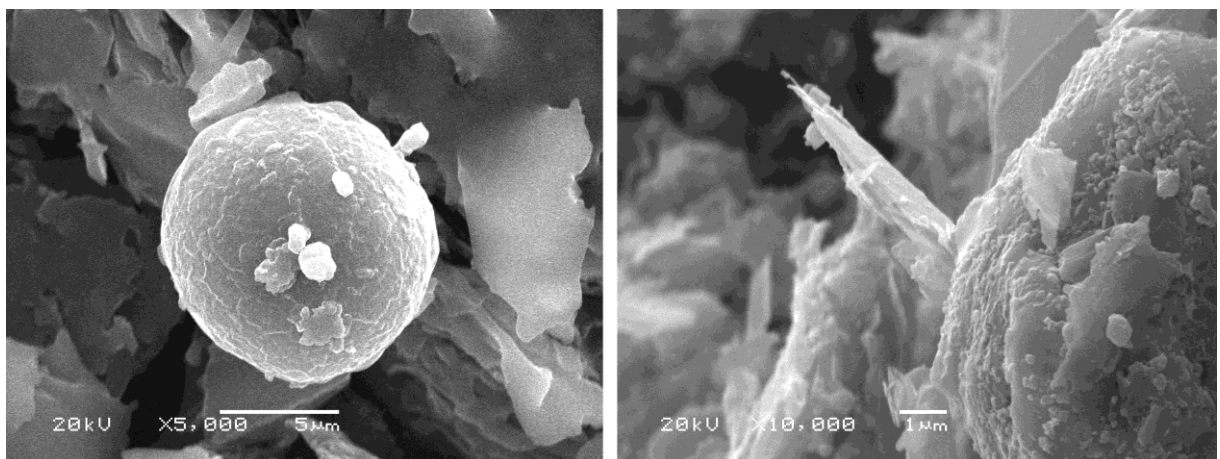


Figura 26 - Micrografia MEV das amostras *NC04* (esquerda) e *G07* (direita)

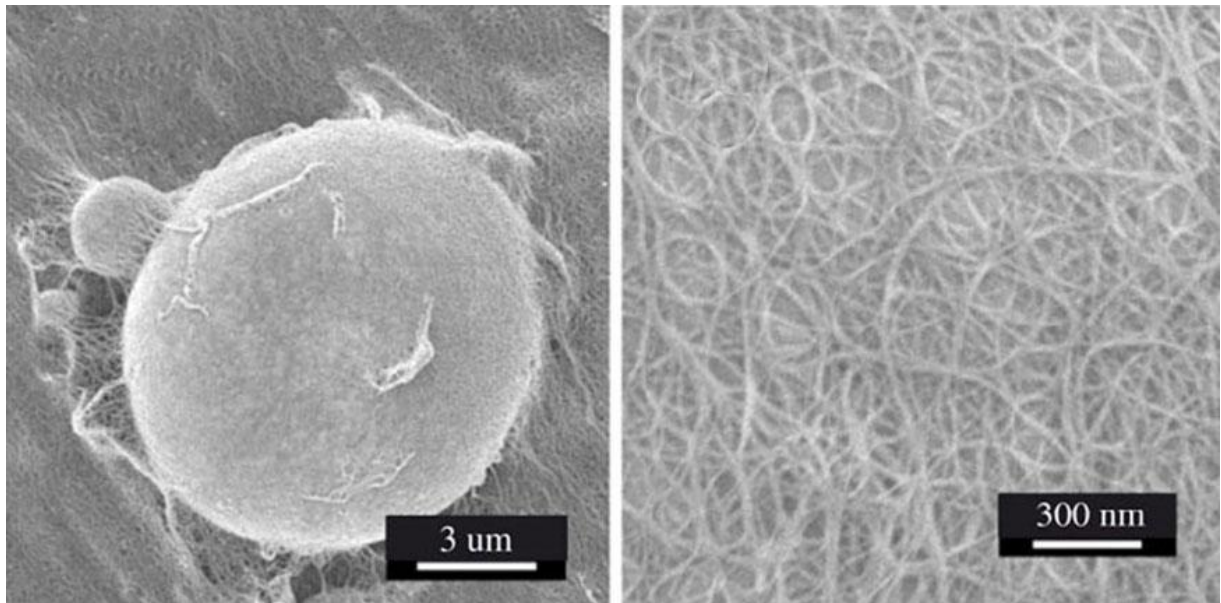


Figura 27 - A micrografia exibe claramente a presença de NTCPS na superfície da esfera quando submetidas a micrografia de alta resolução (GUAN, 2007)

A Figura 28 expõe uma micrografia da amostra *NC04* após o aquecimento.

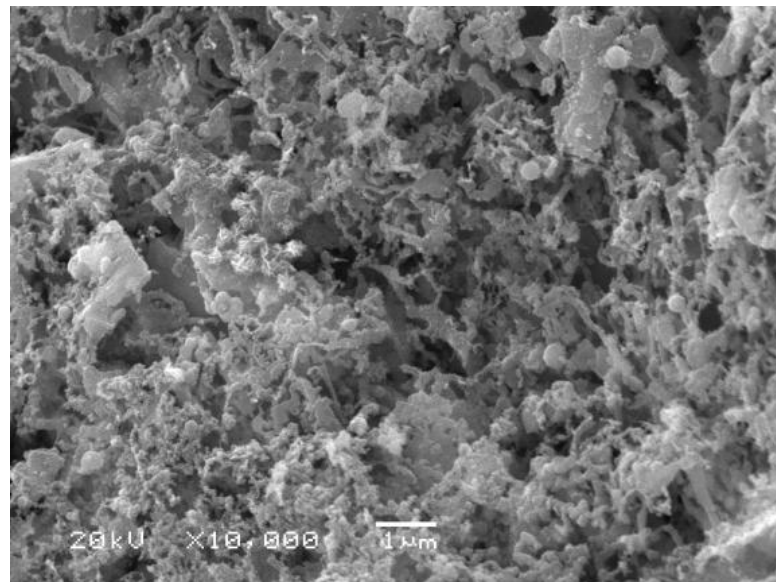


Figura 28 - Micrografia MEV da amostra *NC04*

Na micrografia da amostra *NC04* vista na Figura 28, observam-se estruturas que sugerem ser NTC em formato de bambu ou fitas de carbono e ainda, a presença de estruturas do tipo pétalas de grafeno, como apontadas por Shing-Dar e colaboradores (2005). Aparentemente, antes do aquecimento, estas estruturas estavam encobertas por carbono amorfo como vistas por (ITKIS, 2005)

A imagem acima é semelhante à obtida por Zhu e colaboradores (2002) que exibe a

presença NTCPM. Além de NTC, Zhu e colaboradores (2002) encontraram grande quantidade de material grafítico e Onions de carbono, além de carbono amorfo.

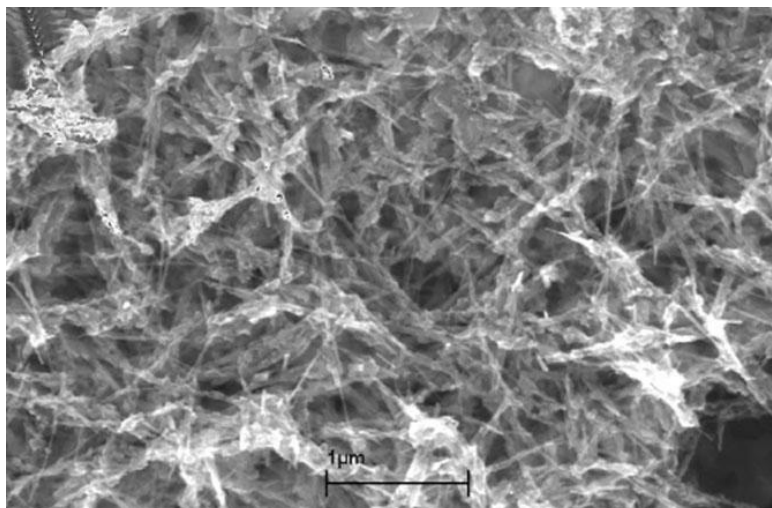


Figura 29 - Micrografia MEV de amostras de NTCPM sintetizados por Zhu e colaboradores (2002)

4.2.4 ATG

A Figura 30 mostra a curva de perda de massa para a amostra *NC04*.

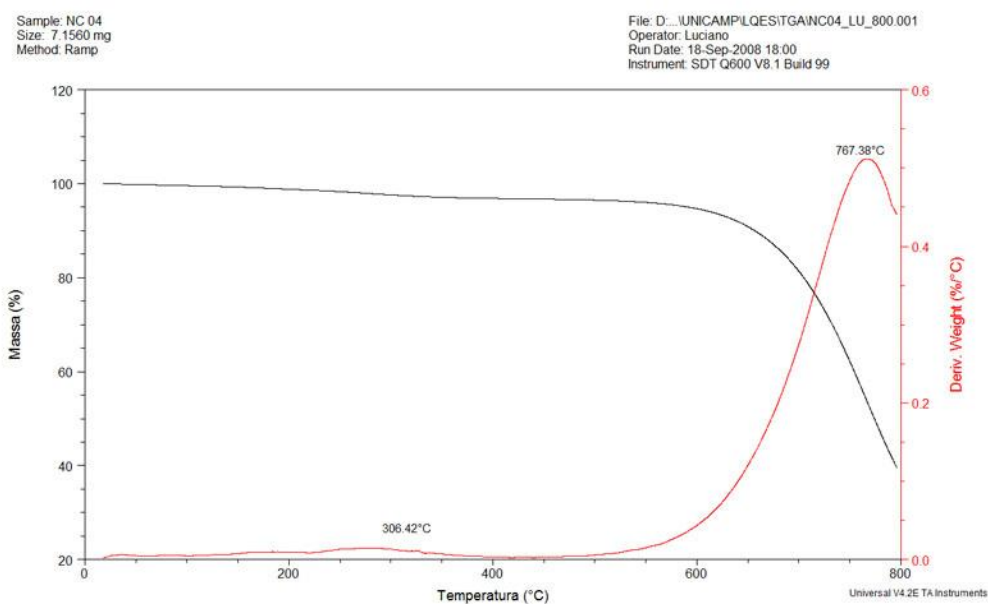


Figura 30 - Termograma da amostra *NC04*, quando aquecida a 800°C

A pequena perda de massa pouco acima dos 300°C, Figura 30, e a observação das micrografias MEV e da leitura Raman sugerem a presença de pequena quantidade de carbono amorfo.

4.2.5 Estrutura mecânica

As pinças na configuração atual proporcionam ajustes precisos tanto na horizontal quanto na vertical, proporcionando aproveitamento máximo durante a sublimação dos precursores.

A cuba utilizada nos testes demonstrou-se funcional, mas em ambiente de produção deve ser adotada em outras dimensões. Isso por que em sua capacidade máxima, foi capaz apenas de cobrir o plasma e com o acúmulo da produção, dentro do recipiente, ocorre refluxo promovendo reações consecutivas.

O software teve apenas suas funções básicas implementadas, sendo elas os procedimentos para promover o movimento de avanço e rotação das pinças, necessário para os ciclos de validação das funcionalidades mecânicas do conjunto.

5. CONCLUSÕES

No aparato proposto para a síntese de NTC em arco elétrico em meio submerso, a estrutura de suporte cumpre bem o seu papel, mas ainda é necessária a instalação de dispositivos de segurança para evitar o choque das pinças, ou que as mesmas movam-se além dos limites da cuba.

A cuba de alumínio, revestida de teflon, foi satisfatória para os testes, mas se faz necessário o uso de uma cuba de vidro mais estreita, com paredes mais altas e conexões de entrada e saída de água. Dessa forma, pode-se aumentar de forma controlada a coluna d'água sobre o plasma modificando assim pressão sobre ele. As conexões de entrada e saída d'água permitirão a renovação da água, proporcionando, mesmo não sendo necessária, uma melhor refrigeração do meio e garantir que não haja refluxo da produção. Isto evitará que o produto previamente sintetizado participe novamente da reação modificando assim sua conformação inicial.

Quanto ao software de controle é necessário uma sequência de ciclos com diferentes parâmetros, no intuito de apurar os fatores de maior influencia no processo e como eles afetam a reação. Somente após essa coleta e codificação o software será dotado de certa inteligência. E, em virtude da composição dos bastões precursores e do meio empregado, será capaz de fazer o gerenciamento automático da corrente elétrica, velocidade de avanço e rotação das pinças chegando ao ponto ótimo de crescimento, para determinado tipo de estrutura.

A opção por não uso de metais catalisadores se mostra interessante no caso de buscar estruturas do tipo NTCPM, pois elimina etapas de purificação e garante que na amostra exista apenas a presença de carbono.

As amostras apresentaram em sua composição a presença de pequena quantidade de carbono amorfo comprovado pela presença das bandas D e G bem definidas no espectro Raman e pela pouca perda de massa próxima os 300°C exibido na curva de análise térmica.

O formato da banda G sugere a presença de folhas de grafeno, fibras de carbono ou ainda pequenas quantidades de NTCPM.

O equipamento demonstrou ser capaz de cumprir a tarefa para qual foi projetado. Ele apresenta potencial para prover o crescimento de outros diferentes tipos de estruturas de carbono e mediante aprimoramentos, poderá ser empregado no crescimento, não apenas de estruturas oriundas do grafite, mas também de outras estruturas que cresçam a altas temperaturas e que tenham como precursores elementos diferentes do carbono. O único pré

requisito para seu uso é que o mesmo seja condutor elétrico, o que pode ser conseguido por dopagem ou por uso de um filamento metálico.

Sugere-se que uma equação que relaciona a corrente elétrica aplicada aos eletrodos com o diâmetro dos mesmos, seu tipo de formação se α ou β e sua composição pode ser proposta. Deste modo é possível estimar o valor de corrente elétrica a ser aplicada onde haverá uma melhor taxa de sublimação e crescimento de determinado tipo de estrutura com menor desperdício de precursor.

Assim, conclui-se que o aparato construído como uma variação da técnica de SAE, onde o plasma formado e sustentado submerso em água permite a produção da NTC.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAMSON J., Wiles P.G., Rhoades B.L., **Structure of Carbon Fibres Found on Carbon Arc Anodes**, Letter to the Editor, Carbon, v.37, n.11, 1999.

BAUGHMAN R.H., Zakhidov, A.A., Deheer, W.A., **Carbon Nanotubes - The Route to Ward Applications**, Science, v.297, p.787-792, 2002.

BIRÓ L.P., Z.E. Horvath, L. Szalmas, K. Kertesz, F. Weber, G. Juhasz, G. Radnoczi, J. Gyulai, **Continuous Carbon Nanotube Production in Underwater AC Electric Arc**, Chemical Physics Letters, v.372, p.399-402, 2003.

COLLINS P.G. e P. Avouris, **Nanotubes for Electronics**, Scientific American, v.283, p.62, 2000.

CUMINGS J., A. Zettl, **Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multiwall Carbon Nanotubes**, Science, v.289, n.5479, p.602, 2000.

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

DELGADO J.L., M. Ángeles Herranza, Nazario Martín, **The Nano-forms of Carbon**, Journal of Materials Chemistry, v.18, p.1417-1426, 2008.

DRESSELHAUS, M.S., Dresselhaus, G., Jorio, A., Filho, A.G.S., Pimenta, M.A., Saito, R., **Single Nanotube Raman Spectroscopy**. Accounts of Chemical Research, v.35, n.12, p.1070-1078, 2002.

FENNIMORE A.M., Yuzvinsky T. D., Wei-Qiang Han, M. S. Fuhrer, J. Cumings E A. Zettl, **Rotational Actuators Based on Carbon Nanotubes**, Nature, v.424, p.408-410, 2003.

FERREIRA O.P., **Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização** 2002. Disponível: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_monografias_odair_nanotubos_carbono.pdf
Acesso em: 17 jan. 2009.

GUAN, L., Shi H.L., Z., Gu Z., **Single-Walled Carbon Nanotube Fibers, Films and Balls**, Solid State Communications, v.141, p.459-463, 2007.

HILLERT M, Lange N. **The Structure of Graphite Filaments**, Z Kristallogr, v.111, p.24-34, 1958.

HORVÁTH, Z.E., K. Kertész, L. Petho a, A.A. Koós, L. Tapasztó, Z. Vértesy, Z. Osváth, Al. Darabont, P. Nemes-Incze, Zs. Sárközi, L.P. Biró, **Inexpensive, Upscalable Nanotube Growth Methods**, Current Applied Physics, p.135-140, 2006.

HSIN Y.L., K.C. Hwang, F.R. Chen And J.J. Kai, **Production and in Situ Metal Filling of Carbon Nanotubes in Water**, Advanced Materials, v.13, n.11 p.830–835, 2001.

HUGHES TV, Chambers CR. US Patent 405480, 1889.

IJIMA S., Ichihashi T., **Single-Shell Carbon Nanotubes of 1nm Diameter**, Nature, v.363, n.6430, p.603-605, 1993.

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

ISHIGAMI A.M., John Cumings, A. Zettl, S. Chen - **A Simple Method for the Continuous Production of Carbon Nanotubes**, Chemical Physics Letters, v.319 p.457–459, 2000.

ISHIGAMI M., John Cumings, A. Zettl, S. Chen, **A Simple method for Continuos Production os Carbon Nanotubes**, Chemical Physics Letters, v.319, p.457-459, 2000.

ITKIS M.E., Perea D.E., Jung R., Niyogi S., Haddon R.C., **Comparison of Analytical Techniques for Purity Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes**, Journal of the American Chemical Society, v.127, n.10, p.3439-3448, 2005.

JORIO A., Pimenta M.A., Souza A.G.F., R. Saito, G. Dresselhaus e M.S. Dresselhaus, **Characterizing Carbon Nanotube Samples With Resonance Raman Scattering**, New Journal of Physics, v.5, p.139(1–17), 2003.

LANDOIS P., A. Peigney, Ch. Laurent, L. Frin, L. Datas, E. Flahaut, **CCVD Synthesis Of Carbon Nanotubes With W/Co-Mgo Catalysts**, Carbon, v.47, n.3, p.789-794, 2009.

LEI LIU, G.Y. Guo, C. S. Jayanthi, e S.Y. Wu, **Colossal Paramagnetic Moments in Metallic Carbon Nanotori** - Physical Review Letters, v.88, n.21, p.217206(1-4), 2002.

LOBO A.A.O., A.A. Martin, E.F. Antunes, V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat, **Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman**, São José dos Campos / SP-Brasil, 2004.

LYU, S.C., Liu, B.C., Lee, T.J., Liu, Z.Y., Yang, C.W., Park, C.Y., Lee, C.J., **Synthesis Of High-Quality Single-Walled Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of C₂H₂**, Chemical Communications, v.21, n.6, p.734-735, 2003.

MOISALA A., Nasibulin A.G., Kauppinen E.I., **The Role of Metal Nanoparticles in the Catalytic Production of Single-Walled Carbon Nanotubes - A Review**, Journal of Physics: Condensed Matter, v.15, n.42, p.S3011-S3035, 2003.

MONTHIOUX MARC, Vladimir L. Kuznetsov, **Who Should be Given the Credit for the Discovery of Carbon Nanotubes?**, Carbon, v.44, n.9, p.1621-1623, 2006.

MONTORO, L.A.; Lofrano R.C.Z; Rosolen J.M., **Synthesis Of Single-Walled And Multi-Walled Carbon Nanotubes By Arc-Water Method**, Carbon, v.43, n.1, p.200-203, 2005.

NASIBULIN A.G., Anton S. Anisimov, Peter V. Pikhitsa, Hua Jiang, David P. Brown, Mansoo Choi, Esko I. Kauppinen, **Investigations of NanoBud formation**, Chemical Physics Letters, v.446, p.109-114, 2007.

OBERLIN A., M. Endo, and T. Koyama, **Filamentous Growth of Carbon Through Benzene Decomposition**, Journal of Crystal Growth, v.32, n.3, p.335-349, 1976.

OTHMER D.F., J.J. McKetta, **Encyclopedia of chemical technology** 2ed. New York: John Wiley & Sons, v.4, p.304-327, 1964.

PAN, Z.W., Xie, S.S., Chang, B.H., Sun, L.F., Zhou, W.Y., Wang, G., **Direct Growth Of Aligned Open Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition**, Chemical Physics Letters, v.299, n.1, p.97-102, 1999.

RADUSHKEVICH, L. V. e V. M. Lukyanovich, **O Strukture Ugleroda, Obrazujucesja Pri Termiceskom Razlozenii Okisi Ugleroda na Zeleznom Kontakte**, Journal of Physical Chemistry (Russia), v.26, p.88-95, 1952.

SANO N., H. Wang, M. Chhowalla, M.I. Alexandrou, G.A.J. Amaratunga, **Synthesis of Carbon 'Onions' in Water**, Nature, v.414, p.506-507, 2001.

SHEN T.D., Ge W.Q., Wang K.Y., Quan M.X., Wang J.T., Wei W.D., Koch C.C., **Structural Disorder and Phase Transformation in Graphite Produced by Ball Milling**, v.7, n.4, p.393-399, 1996.

SHING-DAR W., Ming-Hao C., Jen-Jui C., Hsun-Kai C., Kenneth Ming-Der Lan, **Unusual Morphologies of Carbon Nanoparticles Obtained by Arc Discharge in Deionized Water**, Letters to the Editor / Carbon v.43, p.1322-1325, 2005.

SOUZA, A.G., 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.

TENNENT, H.G., **Carbon Fibrils, Method for Producing Same and Compositions Containing Same**, US Patent 4663230, 1987.

VOGEL, A. I., **Química Analítica Qualitativa 5^o edição.**, São Paulo, SP Mestre Jou, 1981.

XUESONG Li, Hongwei Zhu, Bin Jiang, Jun Ding, Cailu Xu, Dehai Wu, **High-Yield Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Water-Protected Arc Discharge Method**, Letters to the Editor / Carbon, v.41, p.1645-1687, 2002.

ZABEL H., S.A. Solin, Graphite **Intercalation Compounds I: Structure and Dynamics**, Berlin; New York: Springer-Verlag, 1990.

ZHU H.W., X.S. Li, B. Jiang, C.L. Xu, Y.F. Zhu, D.H. Wu, X.H. Chen, **Formation of Carbon Nanotubes in Water by the Electric-Arc Technique**, Chemical Physics Letters, v.366, p.664–669, 2002.