

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

JUAN MANUEL RESTREPO ARTETA

NANÔMATERIAIS DE CARBONO PREPARADOS PELO MÉTODO DO
ARCO ELÉTRICO: CARACTERIZAÇÃO ATRAVÉS DE SAXS, XRD E
MICROSCOPIA ELETRÔNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN DA UNICAMP
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM FÍSICA

ORIENTADOR PROFESSOR DR. CARLOS ALBERTO LUENGO

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO, E ORIENTADA PELO PROFESSOR DR.


CARLOS ALBERTO LUENGO

CAMPINAS, 2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

R313n

Restrepo Arteta, Juan Manuel, 1985-
Nanomateriais de carbono preparados pelo método do arco elétrico : caracterização através de SAXS, XRD e microscopia eletrônica / Juan Manuel Restrepo Arteta. – Campinas, SP : [s.n.], 2012.

Orientador: Carlos Alberto Luengo.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Nanotecnologia. 2. Nanotubos de carbono.
3. Raios X – Espalhamento a baixo ângulo. 4. Microscopia eletrônica. I. Luengo, Carlos Alberto, 1943- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Carbon nanomaterials prepared by the method of electric arc: characterization through SAXS, XRD and electron microscopy

Palavras-chave em inglês:

Nanotechnology

Carbon nanotubes

Small angle x-ray scattering

Electron microscopy

Titulação: Mestre em Física

Banca Examinadora:

Carlos Alberto Luengo [Orientador]

Iris Concepcion Linares de Torriani

Jose Mauricio Rosolen

Data da Defesa: 24-01-2012

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE Mestrado DE **JUAN MANUEL RESTREPO ARTETA – R.A. 087202** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 24 / 01 / 2012.

COMISSÃO JULGADORA:

Carlos A. Luengo

Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo - Orientador do Candidato
DFA/IFGW/UNICAMP

J. M. Rosolén

Prof. Dr. José Maurício Rosolén – FFCLR/RP/USP

Iris Concepción Linares de Torriani

Profa. Dra. Iris Concepción Linares de Torriani
DFMC/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Carlos Alberto Luengo, pela orientação durante a realização deste trabalho.

Aos amigos do Grupo Combustíveis Alternativos do IFGW, pela acolhida e apoio para a execução do presente trabalho, em especial a Luis Fernando Maestro, pelo suporte no reator de arco elétrico.

Aos professores Carlos Manuel Giles e Kleber Pirota pelas avaliações e sugestões feitas no exame de qualificação de mestrado, e no seminário de pre-defesa de tese.

Ao pessoal do grupo de física aplicada do IFGW, em especial a Dúber Murillo, quem me ajudou no microscópio AFM e sua orientadora, Mônica Alonso Cotta.

Aos estudantes, professores e técnicos do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela ajuda na microscopia eletrônica de varredura, e em particular a Alexandre Lisita.

A Rosane Palisari e os técnicos do Laboratório Multiusuário pela colaboração nas medidas de microscopia eletrônica.

À professora Iris Torriani pela colaboração nos experimentos de espalhamento de raios x a baixo ângulo, além das revisões da tese, sua avaliação e suas sugestões como parte da banca.

Ao professor José Maurício Rosolen pelas avaliações como parte da banca da tese.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

Dedicatória

Este trabalho nunca teria sido feito sem a colaboração de muitas pessoas que ajudaram na minha pesquisa de forma direta ou indireta.

Ao IFGW pela infra-estrutura necessária e aos seus funcionários pelo apoio.

Aos companheiros da república que me assistiram e receberam com muito carinho.

À toda comunidade brasileira pelo recebimento e colaboração.

Aos amigos de diferentes partes da Latino América e de ainda mais longe, que tiveram um contato muito especial comigo.

A mi familia, quienes me apoyaran durante gran tiempo y siempre me dieron ánimos constantes.

A Jennifer, por su amor, cariño y paciencia em esta larga travesía, esperando que sólo sea un gran principio para nuestros múltiples sueños.

A las diferentes personas que me acompañaron a lo largo de mi vida estudiantil, desde el colegio Liceo Hermano Miguel La Salle, hasta la Universidad Nacional de Colombia, quienes, a pesar de los años, aun están pendientes de mí y me apoyaron em todo momento.

Resumo

Os Nanotubos de Carbono (CNTs) tiveram sua origem numa das grandes descobertas da história científica recente, a dos fulerenos e outras estruturas complexas de carbono. Os CNTs se destacam pelas suas propriedades físicas que podem ter diferentes aplicações. Neste trabalho é apresentada uma introdução na produção deste material através do método de arco elétrico, assim como a construção do equipamento e seu funcionamento. Logo, a fuligem obtida em diferentes lugares do reator é caracterizada utilizando-se Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de força atômica, equipamentos que ajudam a dar uma imagem a resoluções muito pequenas e ter uma ideia das formas e os tamanhos das partículas. Entanto, os princípios do espalhamento de raios x a baixo ângulo são tratados para ajudar a caracterizar quantitativamente as amostras. Parâmetros como o tamanho da fuligem, forma, dimensão fractal e porosidade são analisados. Resumindo, nesta tese apresentamos os detalhes da preparação e caracterização estrutural de partículas de carbono obtidas pela descarga por arco.

Abstract

Carbon nanotubes (CNT) had their origin in one of the greatest scientific discoveries of recent history: the fullerenes and other complex carbon structures. The CNTs have remarkable physical properties and are being studied for different practical applications. This work presents an introduction to their production using the electric arc method, the construction of the instrumentation and details of sample preparation.. Subsequently, the soot obtained in different places of the reactor was characterized using scanning electron microscopy and atomic force microscopy, experiments that allowed the registration of images with micron size resolution and gave an idea of shapes and sizes of the particles. Also, the principles of small angle x-ray scattering were applied to characterize the samples. Parameters such as the size of the soot particles, shape, fractal dimension and porosity were analyzed. Summarizing, the main objective of this thesis was to describe the preparation and structural characterization of the carbon particles obtained by arc discharge.

Índice

Agradecimentos.....	iv
Dedicatória.....	v
Resumo	vi
Abstract.....	vii
Índice	viii
I. Introdução	1
1.1 – Objetivos.....	1
1.2 – Estruturação do Trabalho	2
II. Introdução aos nanotubos de carbono.....	3
2.1 Formas do Carbono	3
2.2 Nanotubos de Carbono	5
2.3 Métodos de síntese.....	9
2.3.1 Ablação à Laser.....	10
2.3.2 Deposição Química por Vapor.....	11
2.4 Mecanismos de crescimento.....	13
III. Preparação das amostras através do reator de arco elétrico.....	14
IV. Caracterização por médio da microscopia	19
4.1 Microscopia eletrônica de varredura	19
4.2 Microscopia de força atômica.....	22
4.2.1 Descrição da técnica e detalhes da instrumentação usada.....	22
4.2.2 Resultados.....	24

V. Caracterização de partículas através do espalhamento a raios x a baixo ângulo.....	27
5.1 Base teórica	27
5.2 Aproximação de Guinier	30
5.3 Aproximação de Porod.....	31
5.4 Comportamento geral da função $I(q)$	33
5.5 Cálculo da dimensão fractal a partir do espalhamento de raios x a baixo ângulo.....	35
5.6 Efeitos da flutuações na matriz densidade.....	36
VI. Resultados do espalhamento de raios X a baixo ângulo.....	38
6.1 Detalhes da instalação usada no laboratório Nacional de Luz Sincrotron.....	38
6.2 Resultados.....	39
6.2.1 Dados de difração a mais alto ângulo.....	39
6.2.2 Dados de espalhamento a baixo e médio ângulo (SAXS-WAXS).....	40
6.2.3 Dados de espalhamento a baixos ângulos – análise da região com comportamento de lei de potências: Dimensão fractal.....	42
6.2.4 Dados de espalhamento a baixos ângulos – análise da região com comportamento de lei de potências: Flutuações na densidade das fases do sistema.....	43
VII. Conclusões e perspectivas.....	45
VIII. Referências Bibliográficas.....	47

I. Introdução

Desde a primeira observação de nanotubos de carbono em 1991 por Iijima [Iijima, 1991] e a consciência de suas surpreendentes propriedades mecânicas e elétricas [Treacy, 1996], [Lieber, 1997] e [Salvetat, 1996], uma extensa pesquisa no campo dos nanotubos de carbono e nanocompostos poliméricos já começou. A introdução de nanotubos de carbono como um elemento de estrutura em nanocompostos deve melhorar as propriedades do material e, portanto, uma grande variedade de aplicações, tais como dispositivos em nanoeletrônica, emissores de campo ou materiais de reforço são imagináveis. No entanto, devido à sua limitada disponibilidade, junto com os custos de compra elevados, apenas algumas destas aplicações foram ainda realizadas. O progresso da síntese de massa e purificação, fazem nanotubos de carbono disponíveis em quantidades maiores com preços descendo [Endo, Hayashi, 2004].

1.1 Objetivos

O grupo de combustíveis alternativos (GCA) trabalha em diversas áreas do carbono e produção de novas energias, ambas vistas com um enfoque que inclui pesquisas de física, química e engenharia e que se relacionam à produção de hidrogênio e sua armazenagem em nanotubos de carbono, fullerenos e outros. Também tem-se trabalhado na síntese de nanocatalisadores, produção de briquetes de biomassa e processamento de derivados de petróleo ou bio-óleos.

Uma das linhas principais da pesquisa está na produção de nanotubos de carbono mediante o método de arco elétrico [Venegas, 2002]. A infraestrutura disponível permitiu assim desenvolver este trabalho de Mestrado para estudar a eficiência do reator, para assim contribuir a novos desenvolvimentos.

Em soma, os objetivos deste trabalho foram:

- Estudar a fuligem obtida no processo do reator de arco existente no Grupo Combustíveis Alternativos (GCA) para realizar a síntese de Nanotubos de Carbono, nos diferentes lugares encontrados no reator. Foi o primeiro método de desenvolvimento e é um dos mais usados atualmente.

- Caracterizar as amostras mediante microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica que fornecem imagens com resoluções em torno a 1 μm . Devido à forma com que as imagens são criadas, as imagens de SEM e AFM fornecem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial da amostra sendo estudada.
- Analisar o tamanho das partículas, sua geometria e sua porosidade a través do espalhamento de raios x a baixo ângulo, comparando as vantagens e desvantagens do método.

1.2 – Estruturação do Trabalho

Este trabalho está subdividido da seguinte maneira:

- No Capítulo 2 é feita uma revisão das principais propriedades dos Nanotubos de Carbono, os métodos de preparação, Método do Arco, CVD e Ablação à Laser, e suas aplicações.
- No Capítulo 3 são mostrados a preparação das amostras por médio da descarga por arco elétrico, além dos tratamentos feitos às partículas coletadas antes de ser caracterizadas.
- No Capítulo 4 se obtém umas imagens a través da microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica.
- No capítulo 5 é apresentado um resumo da teoria do espalhamento de raios x a baixo ângulo e sua aplicação à caracterização de nanomateriais .
- No último capítulo, 6, os resultados do espalhamento a raios x são apresentados.
- Finalmente, se mostram as conclusões dos resultados obtidos e as perspectivas futuras.

II. Introdução aos nanotubos de carbono

2.1 Formas do carbono

O carbono, elemento seis na tabela periódica, é uma das substâncias mais abundantes na terra. Existem átomos individuais ou em combinação com outros elementos, compostos de carbono, que são predominantes nas fases sólida e gasosa à temperatura e pressões do ambiente. É um dos elementos essenciais dos compostos orgânicos, tais como proteínas, lipídios, hidrocarbonetos e polímeros. Ao longo da história, o carbono tem sido um dos elementos mais bem estudados, e é este estudo que constitui a base da nossa compreensão da química orgânica. Apesar da antiga familiaridade da humanidade com o elemento, apenas duas formas de alótropos puros de carbono cristalino eram conhecidos até 1985. Estes, naturalmente são de diamante e grafite. O diagrama de fase de equilíbrio para o carbono é apresentado na Figura 1. Este diagrama ilustra as temperaturas e pressões nas quais carbono puro existe nas formas de grafite e de diamantes [Bundy, 1980].

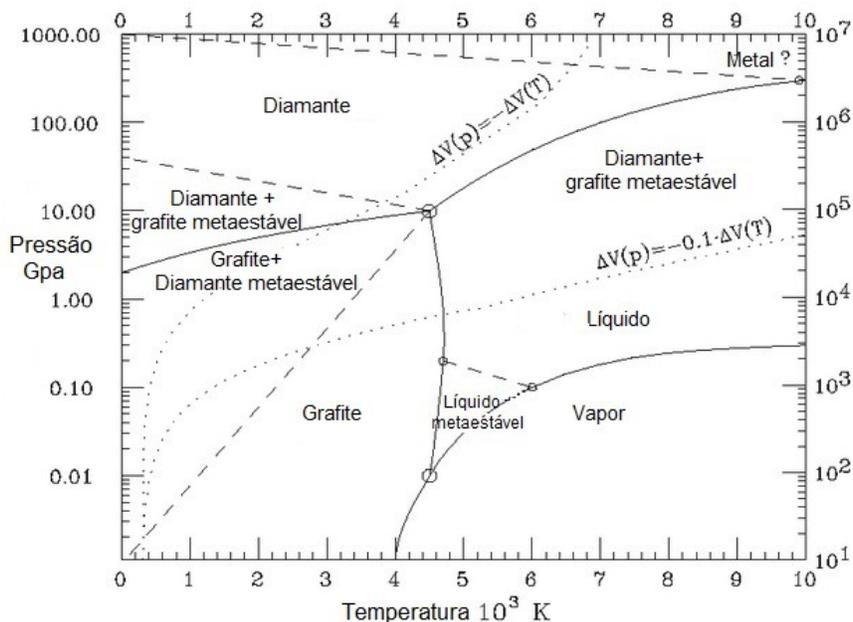


Figura 1: Diagrama de fases do carbono [Bundy, 1980]

O 98,9% do carbono estão representados na forma do isótopo C_{12} , com 1,1% do isótopo C_{13} e traços do isótopo radioativo C_{14} . Os modos nos quais as ligações Carbono-Carbono podem ocorrer para formar estrutura cristalina e molecular é notável, especialmente em comparação com os demais elementos da tabela periódica. Ao se ligar, acontece o fenômeno denominado de Hibridização, que consiste fundamentalmente da passagem de um elétron da camada $2s$ para o orbital $2p_z$ que está vazio. Isso pode acontecer de três formas distintas, no caso do Carbono, dando origem aos orbitais híbridos sp^3 , sp^2 e sp [Bundy, 1980].

A partir de 1991 [Iijima, 1991], o carbono exibe uma variedade de formas estáveis, atualmente são conhecidas cinco formas alotrópicas do Carbono, que são: Amorfo, Diamante, Grafite, Fulereo e nanotubo de carbono. A Figura 2 ilustra a estrutura de algumas das formas de Carbono conhecidas. Porém uma grande parte do diagrama de fases do Carbono permanece ainda inexplorada, de tal forma que, ainda existe a possibilidade de novas descobertas de formas de Carbono [Marsh, 1989].

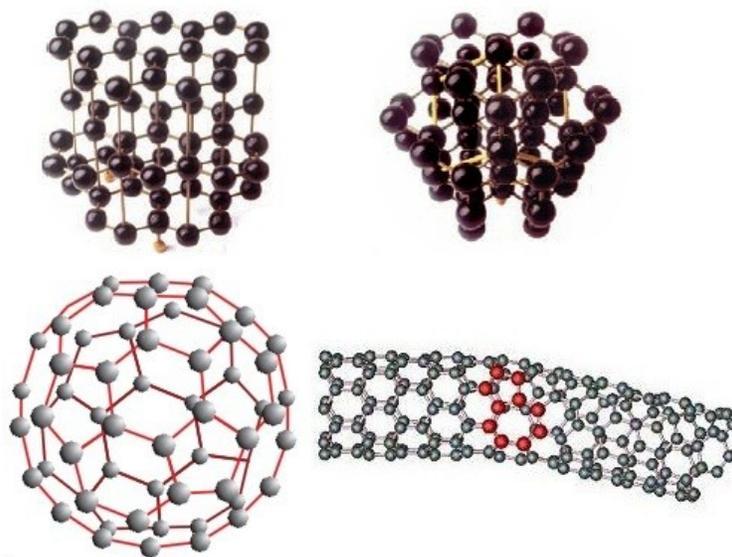


Figura 2: Formas do carbono estáveis, de esquerda à direita, de cima para abaixo: Grafite, diamante, fulereno e nanotubo de carbono. [Marsh, 1989]

2.2 Os nanotubos de carbono

Nanoestrutura naturalmente auto-organizada na forma de um tubo composto de átomos de carbono com ligações concluídas. Elas existem em duas formas gerais [Reich, 2004], de parede simples (NTCPS) e paredes múltiplas (NTCPM). Um nanotubo de carbono de parede simples pode ser considerado como uma única folha de grafite, chamado grafeno, que é enrolado em um tubo. O nanotubo resultante têm propriedades metálicas ou semicondutoras, dependendo da direção em que a folha for enrolada [Reich, 2004].

O grafeno é bidimensional, composto por átomos de carbono ligados em Sp^2 esboçado na Figura 3.

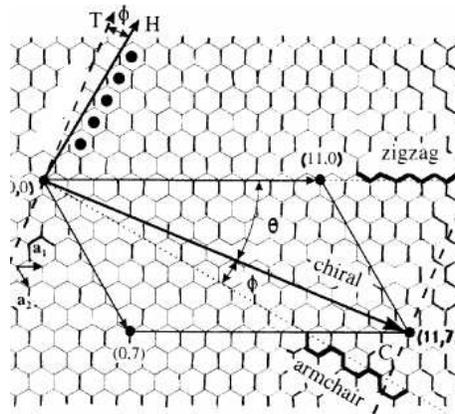


Figura 3: Diferentes estruturas dos nanotubos de carbono, espiral (chiral), poltrona (armchair) e zig zag.
[Reich, 2004]

Em um tubo, uma pequena contribuição de estados Sp^3 é misturada e como resultado obtém-se uma curvatura tipo cilíndrica.

Para um tubo infinito, a circunferência ou \vec{C}_h vetor chiral deve ser uma combinação linear dos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 :

$$\vec{C}_h = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$$

Onde m e n são inteiros. Esses números inteiros, colocados entre parênteses como (m, n) , são utilizados para identificar uma estrutura particular de um tubo. O ângulo entre \vec{C}_h e \vec{a}_1 é chamado

ângulo chiral. O vetor chiral também define a propagação do vetor, que representa a periodicidade da estrutura do tubo na direção paralelo ao seu eixo.

Estruturas comuns de nanotubos de carbono são mostradas na Figura 4. Se $m=n$, o ângulo chiral é de 30° e a estrutura é chamada de armchair. Se qualquer um m ou n é zero, o ângulo chiral é de 0° e a estrutura é chamada de *zig-zag*. Todos os nanotubos com m, n diferente de zero e têm ângulos chiral entre 0° e 30° . Eles dizem ter uma estrutura chiral. Há uma imagem espelhada da sua estrutura após uma troca de m e n . O diâmetro médio de nanotubos de parede simples está entre 1,2 e 1,4 nm.

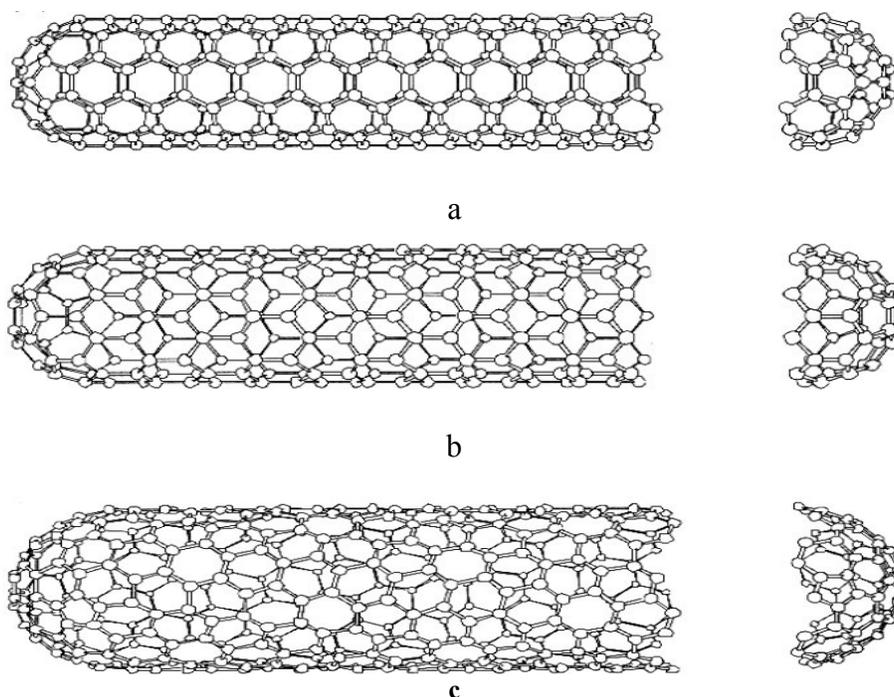


Figura 4: Nanotubos de carbono com diferentes vetores Chirals **a** archmair, **b** Zig zag, **c** chiral [Reich, 2004]

Propriedades eletrônicas de nanotubos de parede simples são compreendidas quando aqueles do grafeno são analisadas [Wallace, 1947], [McClure, 1956], [Geim, Novoselo, 2007]. Grafeno não conduz corrente elétrica, exceto ao longo de certas direções, onde cones de estados eletrônicos de átomos de carbono existem. Isto dá origem à anisotropia das propriedades eletrônicas do grafeno em suas duas direções principais, a saber, a direção paralela a uma ligação C-C e a direção perpendicular a uma ligação C-C. A estrutura de bandas eletrônicas do grafeno é determinada por espalhamento de elétrons dos átomos de carbono. Elétrons em movimento ao longo de uma ligação

C-C são retro espalhados por átomos de carbono que aparecem periodicamente em seu caminho. Como resultado, somente os elétrons com certa energia pode-se propagar nessa direção. Assim, o material mostra um gap de energia, como em um semiconductor. Elétrons que viajam na direção perpendicular a uma ligação CC são espalhados por átomos diferentes. Eles interferem destrutivamente, suprimindo o retroespalhamento, levando a seu comportamento metálico. Assim, os nanotubos de carbono de parede simples enrolados em torno de um eixo paralelo a uma ligação CC têm propriedades semicondutoras, enquanto aqueles enrolados em torno de um eixo perpendicular às camadas são metálicos em suas propriedades eletrônicas.

Um comportamento particular eletrônico do nanotubo é definido por seu vetor chiral C_h ou equivalentemente pela relação de m e n . Nanotubos armchair sempre mostram propriedades metálicas. Este é também o caso de zig-zag e tubos chirais, mas quando $m - n = 3i$, onde i é um inteiro. Em contraste, zig-zag e tubos chirais com $m - n \neq 3i$ demonstram comportamento semiconductor.

O gap fundamental nos nanotubos semicondutores [Crespi, 1997] varia de 0,4 eV a 1 eV dependendo de pequenas variações do diâmetro e o ângulo de ligação. Em geral, o gap diminui com o aumento do diâmetro do tubo. Há confinamento quântico em direção radial do tubo fornecido pela espessura monocamada de sua parede. Na verdade, os nanotubos se comportam como estruturas de paredes simples tridimensionais. Elétrons podem viajar ao longo do tubo para longas distâncias sem ser retroespalhados.

Nanotubos de paredes múltiplas são compostos de vários nanotubos de parede simples dispostas concêntricamente. Eles são tipicamente 10-40 nm de diâmetro. O acoplamento entre cilindros dentro de um NCPS tem um efeito relativamente pequeno sobre a sua estrutura de bandas eletrônica. Como consequência, semicondutores e tubos metálicos mantêm as suas características se eles fazem parte de um nanotubo de paredes múltiplas. Pela probabilidade estatística, a maioria dos NCPM demonstra um comportamento geral metálico, porque pelo menos um tubo metálico é suficiente para curto-circuito de todos os tubos semicondutores. O comprimento de coerência da fase em NCPM (acontece a 4,2 K) é de cerca de 250 nm, o comprimento de espalhamento elástico é de cerca de 60 nm [Day, 2006].

Os nanotubos têm uma impressionante lista de atributos [Treacy, 1996], [Lieber, 1997] e [Salvetat, 1996]. Eles podem se comportar como metais ou semicondutores, podem conduzir corrente elétrica melhor do que o cobre e podem transmitir o calor melhor do que muitos metais, e eles estão entre os materiais mais resistentes conhecidos. Propriedades notáveis para estruturas que tem apenas alguns nanômetros de diâmetro.

Dopagem do material de nanotubos [Gleru, 2007], [Yoon, 2008], determinando o tipo de portadores de carga em nanotubos semicondutores, é alcançada pela substituição de átomos de carbono com boro (impureza aceitante) ou nitrogênio (impureza doadora). Anexando metal alcalino ou átomos de halogênio no exterior do tubo também pode ser usado para esses fins, mas é difícil de controlar.

Contatos metálicos dos nanotubos para fazer conexão com outros dispositivos eletrônicos sobre o substrato pode ser fabricado em uma série de maneiras diferentes [Day, 2006]. Uma maneira é fazer os eletrodos e em seguida, soltar os tubos para eles. Outra maneira é depositando os tubos sobre um substrato, localizá-los com microscópio de varredura por tunelamento (STM) ou na microscopia de força atômica, AFM, e em seguida, juntá-los usando uma técnica de litografia. Abordagens futuras incluem a possibilidade de crescimento dos tubos entre os eletrodos feitos de um metal catalisador ou de prender os tubos para a superfície de forma controlável por meio de forças eletrostáticas ou químicas. O Titânio foi encontrado dando a menor resistência de contato, comparado com outros metais, como ouro e alumínio. A razão é que há uma forte interação química entre átomos de carbono e titânio dando origem a formação de carboneto em sua interface. Este processo leva a um acoplamento íntimo elétrico entre os dois materiais. Ouro e alumínio não formam carbonetos estáveis, assim, sua resistência de contato parece ser maior [Day, 1997].

Através da combinação de nanotubos de diferentes origens, e completando-as com eletrodos de porta, há o potencial para fazer uma ampla variedade de dispositivos em nanoeletrônica [Goldhaber-Gordon, Montemerlo, 1997]. Os protótipos que foram fabricados incluem diodos de retificação, utilizando junções de tubos metálicos e semicondutores, os transistores de elétron único baseado em nanotubos metálicos e de efeito de campo empregando transistores de nanotubos semicondutores.

Como os átomos de carbono têm ligações muito fortes nos nanotubos, é muito difícil deslocá-los. Assim, os nanotubos de carbono parecem ser muito mais resistentes à eletromigração [Chai, Chan, 2008] do que o cobre e alumínio convencionais em interconexões nos circuitos integrados. A

corrente elétrica que poderia ser passada através de um nanotubo atinge 10^{13}A/cm^2 . O pequeno diâmetro dos nanotubos de carbono e suas altas densidades de corrente torná-las atraentes em aplicações de campo de emissão de elétrons. Deformações mecânicas podem mudar dramaticamente as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono, permitindo a sua utilização como blocos de construção em nanoescala nos dispositivos eletromecânicos.

Material	Specific Density	E (TPa)	Strength (GPa)	Strain at Break (%)
Nanotubo de carbono	1.3 - 2.0	1.00	10 - 60	10
Acero (HS)	7.8	0.20	4.1	< 10
Fibra de carbono PAN	1.7 - 2.0	0.20 - 0.60	1.7 - 5.0	0.30 - 2.40
Fibra de carbono PITCH	2.0 - 2.2	0.40 - 0.96	2.2 - 3.3	0.27 - 0.60
E/S Glass	2.5	0.07/0.08	2.4/4.5	4.8
Kevlar 49	1.4	0.13	3.6 - 4.1	2.8

Tabla 1: Propriedades mecânicas de fibras usadas na engenharia.

Material	Thermal Conductivity (W/m.k)	Electrical Conductivity (S/m)
Nanotubo de carbono	> 3000	$10^6 - 10^7$
Cobre	400	6.0×10^7
Fibra de carbono PAN	1000	$2.0 - 8.5 \times 10^6$
Fibra de carbono PITCH	8 - 105	$6.5 - 14.0 \times 10^6$

Tabla 2: Propriedades térmicas de fibras usadas na engenharia.

2.3 Métodos de síntese

A produção de nanotubos para fins de pesquisa, e no futuro para aplicações industriais, é realizada de várias maneiras, a maioria dos quais dependem do aquecimento do grafite em uma suficiente temperatura onde é atingido por um plasma. A vaporização dos átomos de carbono produzido no plasma condensam na forma de fuligem, que é então recolhida e processada para extrair a amostra. Os três métodos mais comumente utilizados são Método do Arco, Ablação à Laser e Deposição Química por Vapor (*CVD*). O método do Arco é detalhado no capítulo IV, a continuação será exposto uma breve descrição dos outros dois métodos [Prasek, 2011].

2.3.1 Ablação à Laser

O método, quando usado com um catalisador, pode converter a maioria do carbono gasoso em nanotubos. CVD é o mais fácil de todos os métodos de produção e pode fornecer nanotubos de longa duração. Historicamente, a ablação laser foi a primeira técnica utilizada para sintetizar fulerenos em fase gasosa. O carbono é vaporizado com um feixe laser focalizado e pulsado, a partir da superfície de um disco de grafite num fluxo de hélio (ou argônio) de alta densidade. Sobre um forno, o alvo de grafite é colocado na região central de um tubo de quartzo [Smalley, 1997].

Com o forno em uma temperatura aproximadamente de 1200 °C, a superfície do alvo apresenta uma vaporização devagar, produzido pelo laser, que faz uma varredura. Assim, é produzindo fuligem de carbono que é molhada pelo fluxo do gás e depositadas sobre um coletor de cobre cônico e resfriado.

As propriedades de nanotubos de carbono preparados pelo processo de deposição por laser pulsado (PLD) são fortemente dependentes de vários parâmetros, tais como: as propriedades de laser (fluência da energia, potência do pico, taxa de repetição e comprimento de onda da oscilação), a estrutura e composição química do material atingido, a pressão da câmara e a composição química, o fluxo e pressão do gás tampão, a temperatura do substrato e à temperatura ambiente eu distância entre o alvo e os substratos.

Ablação por laser, como passo crucial do PLD, é um dos melhores métodos para crescer nanotubos de carbono com alta qualidade e de alta pureza [Guo, 1995]. Em Este método os princípios e mecanismos são semelhantes ao arco de descarga com a diferença de que a energia é fornecida por um laser batendo uma pastilha de grafite contendo diferentes materiais catalisadores. Quase todos os lasers utilizados para o ablação são Nd: YAG e CO₂, usando catalisadores típicos como o cobalto e o níquel. Pode-se observar uma preparação de NTCPS por ablação a laser de onda contínua de CO₂ sem aplicação de calor adicional para o alvo. O diâmetro médio de SWNTs produzido por laser de CO₂ aumenta com o aumento de potência do laser [Zhang, 2003], [Marchiori, 2010]. Também, utilizando um laser XeCl com o comprimento de onda de oscilação de 308 nm para irradiar um grafite contendo catalisadores Co e Ni em várias temperaturas pode-se demonstrar que a ablação a laser em 1600 K produz a maior produção de nanotubos de carbono com um diâmetro

entre 1,2 e 1,7 nm eo comprimento maior que 2 mm [Kusaba, Tsunawaki, 2006].

Até agora, a relação entre o comprimento de onda de excitação e os mecanismos de crescimento de nanotubos de carbono ainda não foi esclarecida. Pode-se esperar que um laser UV cria uma nova espécie de nanopartículas e sugere uma nova geração de mecanismos de produção de nanotubos de carbono porque o laser de UV é superior na ablação fotoquímica ao laser infravermelho, eficaz pra ablação fototérmica.

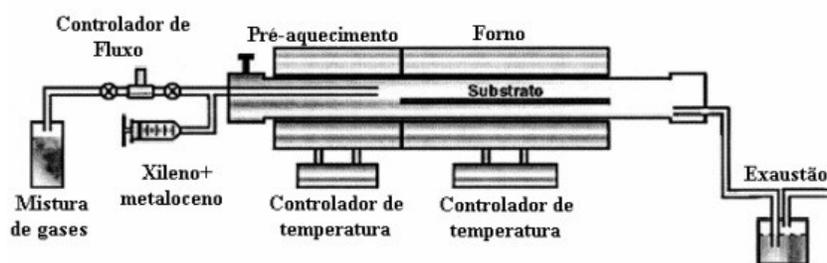


Figura 5: Representação esquemática de um reator típico CVD. O reator usa um forno de duas zonas e um precursor líquido. [Smalley, 1997]

2.3.2 Deposição Química por Vapor

Em CVD, um substrato de carbono é aquecido lentamente a aproximadamente 600°C. quando a temperatura está no nível ideal, o metano ou outros gases ricos em carbono circulam no interior do câmara. Este método, quando usado com um catalisador, pode converter a maioria do carbono gasoso em nanotubos. CVD é o mais fácil de todos os métodos de produção e pode fornecer nanotubos de longa duração [Steiner, 2009]. A principal desvantagem do CVD é que produz principalmente NCPM com muitos defeitos. Estes NCPM têm menor resistência à tração do que os produzidos pelo arco de plasma ou ablação a laser.

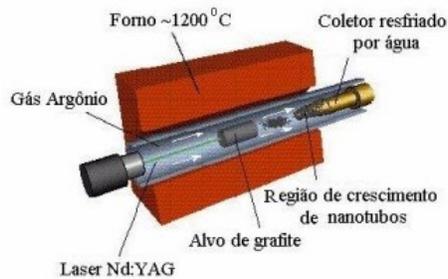


Figura 6: Representação esquemática do aparato experimental típico de ablação por laser

Método padrão para a produção de Nanotubos de carbono atualmente. Além disso, é considerado um processo economicamente viável pra produção a larga escala e bastante puro. Em comparação à ablação a laser, a principal vantagens do CVD é o controle fácil do curso de reação e o elevado grau de pureza do material obtido. O modelo de crescimento CNT ainda está em discussão [Xu, 2011]. Uma hipótese de que NTCPS são produzidos por base de só o crescimento, isto é, a tampa é formada e o nanotubo é criado através da adição de átomos de carbono na base. O crescimento da base de SWNT em CVD térmico é acompanhado por uma deformação considerável do catalisador Ni e na criação de uma camada de carbono abaixo da superfície. Estes efeitos podem ser produzidos pela adsorção sobre o catalisador. A fim de produzir NCPS, o tamanho do catalisador deve ser menor do que cerca de 3 nm.

A função do catalisador [Szabo, 2010] no processo de CVD é a decomposição da fonte de carbono, através da irradiação de plasma (plasma-enhanced CVD, PECVD) ou calor (CVD térmico) e sua nova nucleação para formar os nanotubos de carbono. Os catalisadores mais utilizados são metais de transição, principalmente Ferro, Cobalto, ou Ni. Algumas vezes, os catalisadores utilizados tradicionalmente são ainda mal dopados com outro metais, por exemplo ouro. Em relação à fonte de carbono, os mais preferido no CVD são hidrocarbonetos tais como metano, etano, etileno, acetileno, ou xileno. No caso da fonte de carbono gasoso, a eficiência do crescimento do NTC depende fortemente da reatividade e concentração dos intermediários da fase gasosa produzido em conjunto com espécies reativas e radicais livres como resultado da decomposição do hidrocarboneto. Assim, pode-se esperar que o intermediário mais eficiente, deve ser produzido na fase gasosa. Substratos usado são Ni, Si, SiO₂, Cu, Cu / Ti / Si, de aço inoxidável ou de vidro, raramente CaCO₃; grafite e outros substratos foram também testados.

2.4 Mecanismos de crescimento

O marco teórico do crescimento de NTCPS e NTPM não tem acompanhado a igual desenvolvimento dos avanços das técnicas de síntese, mas com ensaio e erro podem ser achados alguns parâmetros [Venegas, 2007]. A fuligem é formado quando a pressão de hélio é menor do que 300 torr e o rendimento dos nanotubos de carbono aumenta com o crescimento da pressão do hélio. A pressão de vapor do metal do catalisador pode ser um fator importante para a formação dos nanotubos de carbono. A pressão de vapor do metal catalisador diminui com o aumento da pressão de hélio para que a pressão alta beneficie para a evaporação do metal e do carbono.

Até agora, os elementos que podem formar fulerenos na descarga arco elétrico são elementos de terras raras e metálicos [Venegas, Luengo 2001]. Se acredita que estes elementos também podem promover a formação dos NTCPS. Se postula que esses elementos estão desempenhando um papel fundamental no processo de crescimento do NTCPS devido às suas propriedades do Acetileto. Estes metais podem formar ligações químicas com ambos C_2^{2-} e outros metais como o níquel, e também com os núcleos de fulerenos, que têm ligações p conjugação. Por outro lado, o encapsulamento de C_{60} no nanotubo implica uma saída no esquema de crescimento, que permite o transporte de massa para os nanotubos. Assim, no processo de crescimento dos nanotubos, os átomos do metal Acetileto (ou íons) vai ficar na extremidade da tampa aberta do nanotubo e, ao mesmo tempo, chamar a átomos de níquel (ou íons) para a área aberta do nanotubo. Como o nanotubo de crescimento se move para fora da área de alta temperatura, que suporta o crescimento de nanotubos, a tampa aberta fecha e dos átomos do metal (ou íons) deixar o final do nanotubo. Desta forma, o elemento de níquel é o catalisador, mas o Acetileto é o único metal que desempenha um papel de ligação na formação de nanotubos de carbono. Esta conjectura pode ser tido razoavelmente em conta para o fato de que o rendimento de NTCPS pode ser muito melhorada com uma mistura de dois metais como catalisador e que as distribuições de diâmetro diferente de NTCPS pode ser obtido quando o metal Acetileto diferente seja usado como catalisador [Venegas, Luengo, 2001]. Assim, as amostras estudadas no presente trabalho são compostas predominantemente de nanotubos de carbono, carbono amorfo, fulerenos e nanografites.

III. Preparação das amostras através do reator de arco elétrico

A fuligem utilizada neste trabalho foi preparada por descarga por arco. Foi o primeiro método disponível para a sua produção. É o mais comum e um dos métodos mais fáceis de produção de nanotubos de carbono e complementam os métodos analisados no capítulo 2.

O ânodo é uma longa haste de aproximadamente 6 mm de diâmetro e catodo é muito menor do 9 mm de diâmetro. A corrente contínua de 50A a 100 A, impulsionado pela diferença de potencial aproximadamente 20-40 cria um descarga de alta temperatura entre os dois eletrodos. A descarga vaporiza a superfície de um dos eletrodos de carbono, e forma um depósito em forma de bastonete pequeno no outro eletrodo. A produção de nanotubos de carbono de alto rendimento depende da uniformidade do plasma e da temperatura do depósito formado sobre o eletrodo de carbono.

Para produzir o NCPS o bastão de grafite deve conter um catalisador, sendo os mais comuns cobalto, níquel ou ferro, ou uma combinação deles. A pressão na câmara de evaporação e a corrente são os parâmetros mais importantes na produção da alta qualidade nos NCPS.

A Figura 7 mostra um esquema do reator para a produção da fuligem. Este reator está conectado a uma linha de vácuo com uma bomba de difusão, e uma fonte de hélio. Os eletrodos de grafite, geralmente de alta pureza, são utilizados neste método.

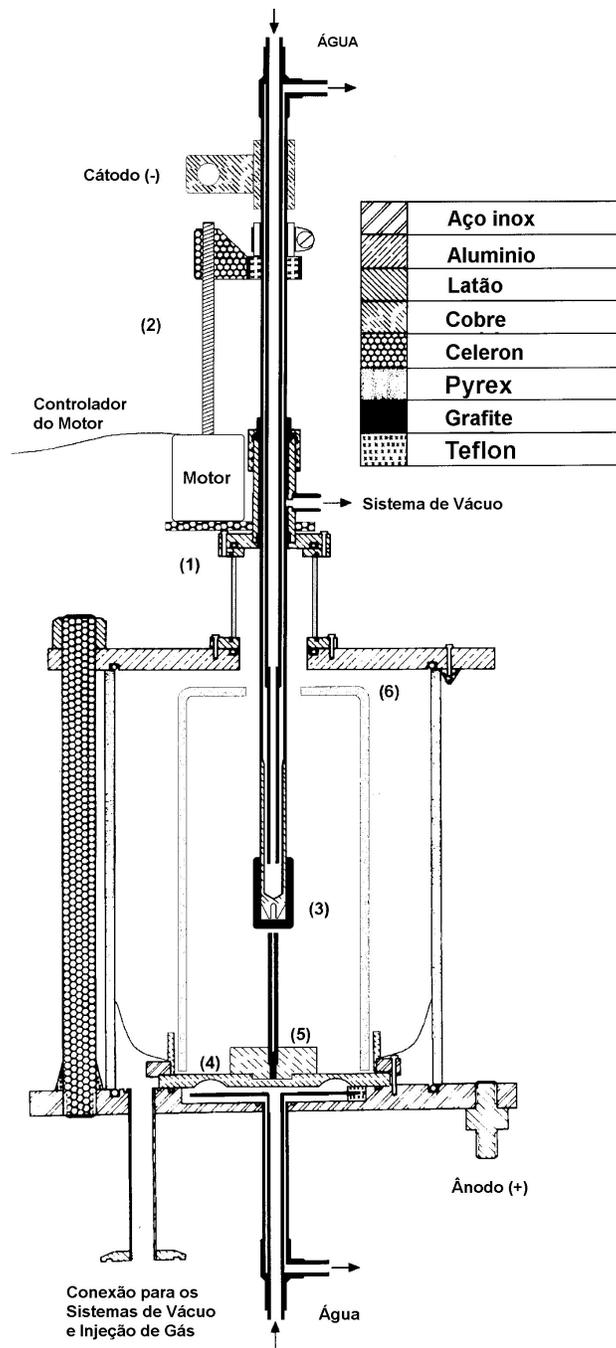


Figura 7: Desenho do reator de arco elétrico desenhado no GCA
 1 Entrada do vácuo 2 Motor 3 Cátodo, grafite. 4 Ânodo 5 Vareta de grafite
 6 Câmara de vácuo. [Venegas, 2002]

Existe a necessidade da utilização de catalisadores para acelerar as reações na câmara, mas até o momento não tem sido provada uma correlação entre as propriedades dos NTC sintetizados e as características dos catalisadores. Alguns estudos aceitam que uma mudança no catalisador provoca uma mudança na estrutura, no comprimento, nos diâmetros, e nas propriedades eletrônicas dos NCPS, embora a fonte de carbono mantêm-se inalterada [Venegas, Luengo, 2001].

O procedimento experimental aplicado no GCA para obter a fuligem, que eventualmente levam aos nanotubos de carbono, consiste em utilizar varetas de grafite ultrapuro com comprimento de cerca de 70 mm e 6 mm de diâmetro. No topo é feito um buraco circular no centro com profundidade da metade da vareta e aproximadamente 2 mm de diâmetro, para logo ser preenchido com uma mistura de grafite em pó e catalisador Ze, Co, Ni na proporção (1,1,1). A vareta de grafite misturada como o catalisador coloca-se na base do coletor de cobre. Depois de alinhar o cátodo e a vareta de grafite (ânodo), o reator é fechado atingindo uma pressão próxima ao vácuo de 30 mTorr

A degasificação da vareta de grafite e da câmara é feita sob vácuo, fazendo cátodo e ânodo entrarem em curto-circuito, através de um firme contato entre suas extremidades. Com a válvula da bomba de vácuo aberta tendo refrigeração contínua no sistema, é aplicada uma corrente DC da ordem de 60 A. O tubo é aquecido até ficar vermelho, diminuindo o vácuo. Em intervalos de aproximadamente 15 minutos a corrente é aumentada entre 10 e 20 A, até atingir 140 A. Quando a pressão se estabiliza, termina o proceso, fechando a válvula da bomba de vácuo.

A câmara é preenchida com gás He, levando uma pressão pequena até cerca de 500 Torr, ajustando o valor para a corrente, cerca de 120 A, o arco é iniciado através de um dispositivo de alta frequência. Logo conecta-se o cabo serial do motor de passo ao sistema e aciona-se o programa. O cilindro se desintegra, e muitas partículas são lançadas da região do arco em todas as direções, sendo depositadas tanto nas paredes como no fundo do coletor. Na parte superior, no cátodo, é usado o nome de colar. Muitos trabalhos [Venegas, 2002], [Maestro, 2004] realizados sobre síntese de nanotubos de carbono utilizando-se o Método do Arco provam que na região do colar há uma formação de NTC em abundância.

Finalmente durante uma hora a câmara é resfriada com fluxo de água, e o material é coletado, se separando as amostras do colar, do fundo (ânodo) e as paredes. O propósito desta pesquisa é estudar

o conteúdo dessa fulligem.

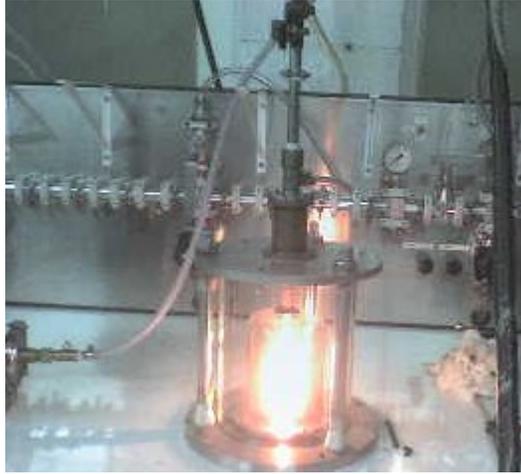


Figura 8: Momento da desintegração do grafite

Há vários parâmetros que são importantes lembrar, que influenciam a síntese de NTC, como [Venegas, 2002]:

- A pureza do grafite utilizado, para minimizar impurezas e contaminantes além de evitar diferentes estruturas do carbono ao grafite.
- Os catalisadores que ajudam à preparação dos nanotubos de carbono, determinando seu diâmetro e seu comprimento. Além disso, a proporção do carbono e catalisador determina a qualidade dos nanotubos de carbono e sua eficiência.
- Para melhorar a homogeneidade da condutividade térmica é importante um alto vácuo, ajudando a minimizar a mistura do carbono com diferentes gases.
- A pressão do gás de trabalho vai determinar se o plasma está em equilíbrio térmico. Para lograr uma temperatura estável, se varia a corrente elétrica e a distância entre o cátodo e o ânodo.
- Outros fatores a estudo consideram a forma geométrica do reator, o processo de resfriamento e o que acontece com o material quando volta a pressão atmosférica.

Para poder medir as amostras num microscópio ele tem que estar fixo num suporte sólido [Bellucci1, 2007]. Um tratamento ótimo consiste em dissolver as amostras em sulfoxido de Dimetil

(DMSO). O líquido ajuda a que a solução misture de uma maneira mais rápida que no álcool ou na água e é menos tóxico que outras de seu tipo [Bordwell, 1988]. Se precisa de diferentes soluções em torno de 1 mg/ml, onde se pega uma pequena quantidade da amostra, se mede sua massa e se dilui no volume de DMSO requerido. As soluções são submetidas a ultrassom, onde os pequenos beakers são inseridos num volume de água o suficiente para ter as soluções submersas. Durante 20 minutos as pequenas vibrações fazem com que estas soluções fiquem mais dissolvidas, uniformizando sua mistura.

Em uma pequena placa metálica circular de aproximadamente 1 cm de diâmetro, se cola uma lâmina de mica. Este material ajuda de suporte para segurar o líquido, além de sua facilidade de ficar limpa, diminuindo a possibilidade de contaminação da amostra.

Logo de depositar a solução na mica, ele é submetido a um tratamento térmico de 120 graus durante 10 minutos para evaporar o DMSO, além de possíveis contaminantes. Também ajuda a que fique totalmente colado à mica e não fique pó solto no ar, alterando as medições no AFM e no SEM.

IV. Caracterização por médio de microscopia

4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura possui três partes principais: uma coluna eletro-óptica que gera e colima o feixe eletrônico [Sun, 2004], [Suzuki, 2002]. Um sistema de vácuo incluindo a câmara onde fica a amostra. E a parte de detecção do sinal e o sistema de geração de imagem. O princípio de operação baseia-se fundamentalmente na quantificação dos elétrons secundários emitidos por uma amostra como resposta a uma excitação eletrônica incidente.

Uma explicação detalhada da técnica de MEV pode ser encontrada em [Sun, 2004]. A microscopia eletrônica de varredura, como o próprio nome sugere, usa elétrons em vez de luz para a imagem de uma amostra. Os elétrons são gerados por emissão termiônica de um filamento de metal, e acelera para ~ 25 keV. Um sistema de ótica no campo elétrico e magnético é usado para focar a feixe para um ponto ~ 10 nm de diâmetro na superfície da amostra. Um esquema de um microscópio eletrônico de varredura típico é mostrado na figura 9

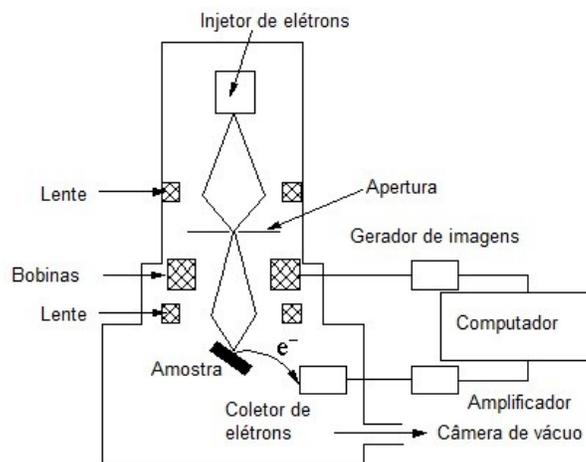


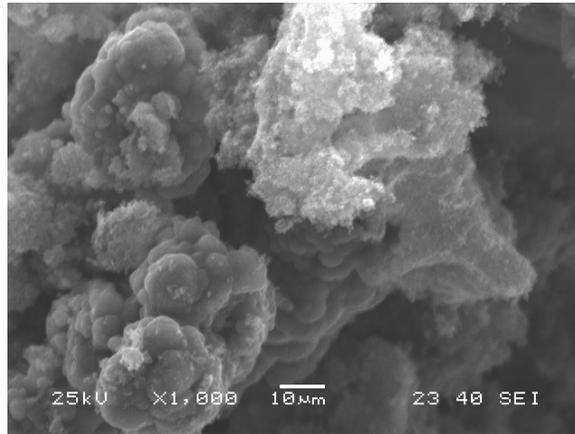
Figura 9: Desenho do microscópio eletrônico de varredura

A superfície da amostra deve ser eletricamente condutora, caso contrário, o feixe de elétrons iria subir até a superfície. Como se desconhece se pode ser um material isolante, na amostra é dado um fino (~10nm) revestimento de ouro por descarga luminescente antes do exame. MEV é efetuado sob alto vácuo (10^{-6} Torr ou melhor). O feixe de elétrons é digitalizado, ou rasterizado, em toda a amostra via bobinas magnéticas. A corrente de elétrons refletida da superfície é coletada, amplificada, e desenhada como uma imagem bidimensional, micrográfica, da intensidade do sinal. Como tal, MEV só pode dar informações sobre a aparência, ou morfologia, da superfície da amostra, e não é prova definitiva de que a superfície seja (por exemplo) de diamante, fulereno ou nanotubo de carbono.

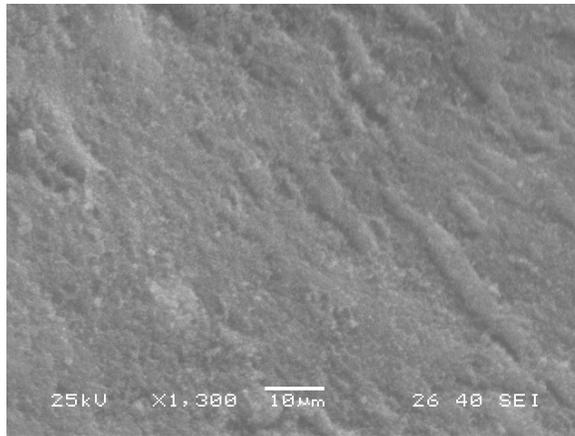
No laboratório LNLS é feita a primeira visualização no microscópio de varredura como é apresentado nas figuras a seguir. A resolução não é o suficiente para ter uma imagem descritiva, mas dá para ter uma ideia da uniformidade das estruturas além de não ter uma aplicação. Mas também a partir das figuras pode-se observar a alta heterogeneidade das amostras. As figuras representam as fotografias. Todas são feitas nas amostras da zona de *collar*.

A figura **a** é uma fotografia das amostras antes do tratamento térmico. As figuras **b** e **c** são depois de fixar as amostras na mica. Pode-se observar uma maior uniformidade nas estruturas depois do tratamento ajudando, em **b**, a ter uma melhor distribuição nas amostras. Porém, na figura **c** dá-se conta da dificuldade na obtenção de uma superfície perfeitamente lisa para detetar nanotubos de carbono.

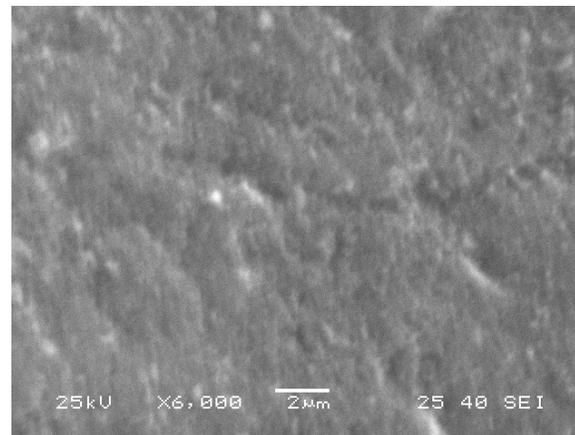
Estas fotografias permitem comprovar que as amostras não apresentam contaminantes externos de origem biológico ou outros materiais cristalinos indesejados que possam interferir nas medições. Além, ajuda para ter uma ideia do que tão lisas ficaram as superfícies, suficiente para serem medidas no microscópio de força atômica, que precisa de um esforço.



a



b



c

Figura 10: Imagens de microscopia eletrônica de varredura, da fuligem coletadas na zona de collar **a** Antes do tratamento térmico **b** Depois do tratamento com resolução de 5 μm e **c** Depois do tratamento com resolução de 2 μm

4.2 Microscopia de força atômica

4.2.1 Descrição da técnica e detalhes da instrumentação usada

Esta técnica de microscopia consiste em monitorar a força entre uma ponta de prova e a superfície da amostra [Giessibl, 2003]. Existem várias forças de interação entre ponta-amostra. Dependendo do regime de forças envolvido, repulsiva ou atrativa, existem três modos de operação para a microscopia de força atômica. Num regime de força repulsivo a ponta e amostra estão em contato, por essa razão denominamos modo contato. Devido à delicadeza de amostras biológicas, esse modo de operação pode causar deformações e danos na superfície analisada, uma vez que a força e área envolvidas na medida são pequenas (na ordem de 10^{-7} N e nm^2 , respectivamente) provocando uma grande pressão no local da medida. Assim, no modo não contato não existe um contato físico direto entre ponta e superfície (regime de força atrativo) preservando a qualidade dos resultados. As medidas ainda podem ser realizadas no modo contato intermitente onde existe a inversão no tempo entre os regimes atrativo e repulsivo.

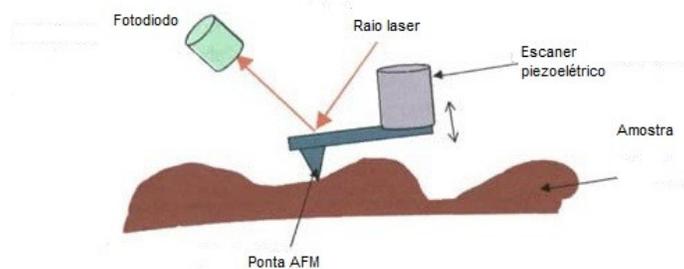


Figura 11: Disposição esquemática do AFM.

Os componentes básicos do microscópio AFM estão mostrados na figura 11. Inicialmente, a amostra é colocada sobre um piezoelétrico [Liu, Yin, 2011]. Uma área desta amostra é varrida por uma agulha e a contínua interação desta com a superfície gera tensões que movimentam o piezoelétrico. Um feixe de laser incidindo sobre o braço da agulha é refletido para um detetor que, por sua vez, gera um sinal, o qual é captado pelo sistema computacional para transformá-lo numa micrografia (imagem). A técnica de AFM permite também a observação de defeitos associados a impurezas, assim como o grau de ordem cristalina de diferentes mecanismos de crescimento.

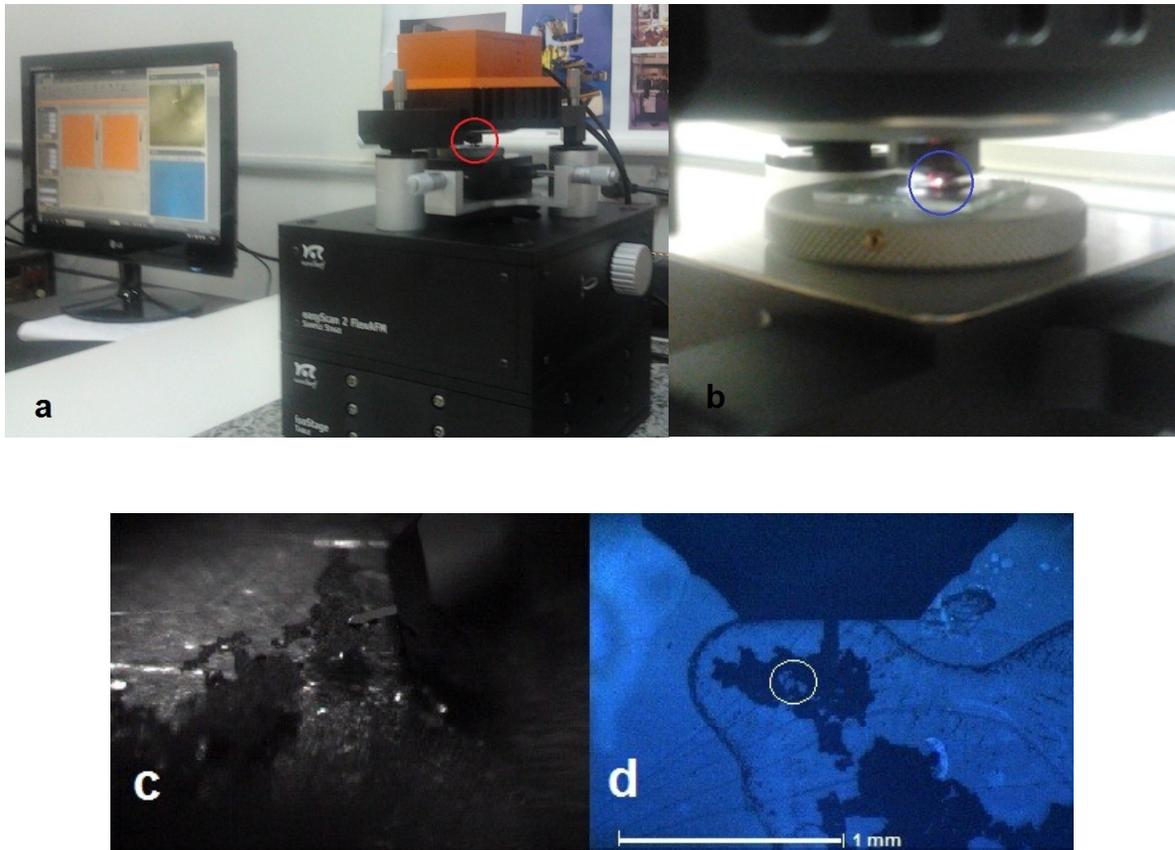


Figura 12: **a.** Esquema do microscópio de força atômica usado no laboratório multiusuário. **b.** uma aproximação do círculo vermelho da esquerda, onde é colocada a amostra. **c.** Mostra-se uma vista lateral e **d.** vertical da ponta de prova no círculo azul.

Analisa-se a superfície de uma partícula com uma ponta de prova que é montada sobre uma alavanca onde é conhecida sua constante de mola. Forças de interação defletem a alavanca quando a ponta está perto da superfície da amostra. Esta deflexão é medida por um sistema de detecção de posição; no circuito de realimentação do microscópio é enviado o sinal de erro gerado. Para manter constante a força medida pela alavanca, a distância da ponta com a amostra é então ajustada pela mudança na posição de um scanner piezoelétrico. Estas variações de posição são calibradas; Assim, o mapa destas variações fornece a topografia da amostra. A gama de amostras que podem ser

analisadas com AFM é muito variada, destacando-se materiais biológicos, partículas isolantes e muitos derivados do carbono.

Junto com a imagem topográfica, pode-se adquirir a imagem de fase. Um atraso na fase do sinal de oscilação da alavanca em relação ao sinal original é gerado pelo amortecimento da oscilação da alavanca devido à interação entre a ponta e a amostra. Como os materiais da amostra tem elasticidades diferentes, ele provoca amortecimentos diferentes, gerando diferentes atrasos de fase e assim, uma imagem de fase Desta forma, nos fornece um resultado qualitativo das propriedades elásticas das partículas estudadas.

4.2.2 Resultados

O programa de software livre Gwyddion fornece a imagem no computador. É um programa modular para diversos tipos de SPM (Scanning probe microscopy), entre eles AFM, visualizando os dados e fornecendo as análises numéricas e estatísticas das micrografias, assim como corrigindo erros da imagem, calculando a média sobre pontos vizinhos entre outros métodos.

Este método dá-nos apenas informações sobre o comprimento dos nanomateriais e dá uma avaliação aproximada do diâmetro. Mas pode-se determinar a forma da fuligem. Pode-se encontrar que o carbono grafite desintegrou-se, na maioria, em pequenas estruturas amorfas de aproximadamente 300 nm de diâmetro, muito próximo das nanoestruturas, como pode ser visto nas fotografias **a** e **b** da figura 13. Na maioria das fotografias encontramos formas deste tipo. A fuligem está formada por uma combinação de carbono amorfo e os catalisadores.

O principal problema no tratamento das amostras está em dissolver a fuligem da melhor maneira para que a profundidade das fotografias fique o menor possível. Assim, nanomateriais em torno aos 10 nm de tamanho podem ser vistos sem que estruturas maiores partículas atrapalhem a imagem. As fotografias **a**, **b**, y **c** apresentam profundidades desde 1 μm até 3 μm , que não permitem à ponta do AFM ter uma melhor aproximação à amostra.

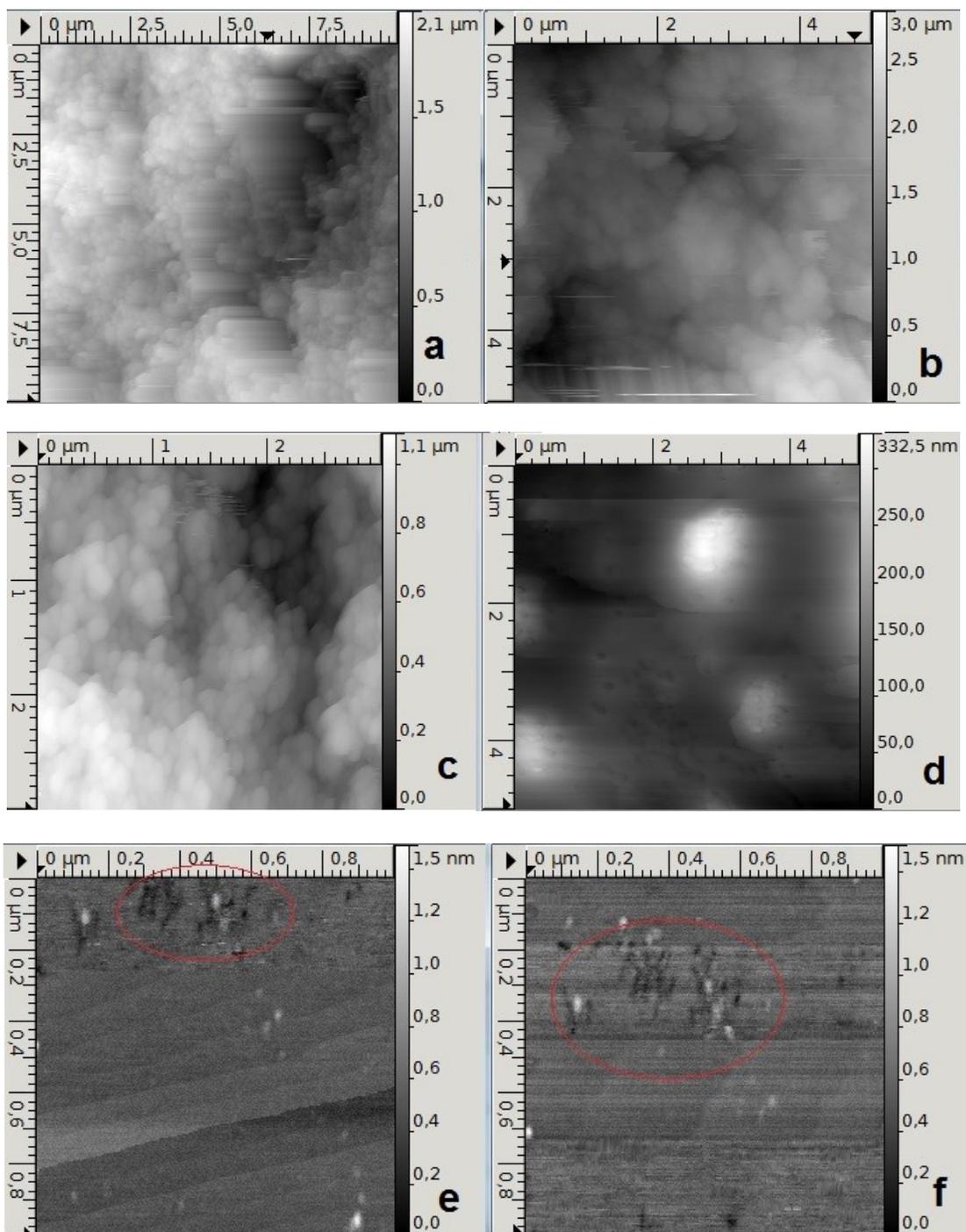


Figura 13: Imagens de microscopia de força atômica, da fuligem coletadas a **a** Paredes a 10x10 μm, **b** ânodo a 5x5 μm e **c** Collar a 3x3 μm. **d** Collar 5x5 μm em lugares de pouca profundidade. **e, f** Aproximações do **d** a 1x1 μm. A escala da direita descreve a profundidade.

Para poder encontrar profundidades menores se procuram zonas onde a superfície seja o menos granulada possível, lugares invisíveis pro olho, como indica o círculo branco da figura 12d. Nas amostras no collar (micrografias c-d, da figura 13), se apresentam duas zonas diferentes, uma com alto número de fuligem e outra com menor número. Quando tem muita fuligem (figura 13c), se apresentam estruturas semelhantes às descritas em outras zonas do reator como as paredes e no ânodo (micrografias 22 a-b). Em lugares com menor profundidade, d, achamos pequenas estruturas isoladas em torno aos 50 nm de diâmetro sendo materiais bem diferenciados do anteriormente descrito.

Se aproximamos as micrografias de d mais perto, com uma resolução de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, em diferentes lugares (e e f), encontramos que esses pequenos pontos são pequenas nanoestruturas (em preto, dentro do Círculo vermelho) alongadas de comprimento variável na ordem de magnitude de 50 nm, diferenciando-se das anteriores descritas. São nanopartículas muito pequenas e isoladas e difíceis de achar, usando continuamente o ensaio e erro. Uma pequena profundidade de 1.5 nm garante que a ponta de prova está interagindo com as nanopartículas menores achadas parecidos aos nanotubos, ao ter comprimentos e tamanhos achados na literatura (Wilson, Macpherson. 2009), (Chen, 2004). Ainda assim, a quantidade de fuligem é muito ampla em comparação as nanoestruturas que possam-se detectar para ter um uso prático, fato que poderia ser corrigido mediante um eficiente método de purificação (Park, 2005). Os pontos brancos são nanopartículas de volume maior, como sua profundidade indica, não bem definidas e isoladas.

Uma maior resolução resulta pouco acessível mas a qualidade da imagem é suficiente para dar uma ideia da forma da fuligem obtida. As microscopias eletrônica e de força atômica são métodos muito úteis pela razão de fornecer uma imagem que ajudem na certeza dos resultados encontrados, para logo poder obter parâmetros estruturais e propriedades eletrônicas por médio das diferentes caracterizações (Belin, Epron, 2005).

V. Caracterização de nanoestruturas através do espalhamento de raios x a baixo ângulo.

Um dos métodos mais usados na análise de nanomateriais é o espalhamento de raios x a baixo ângulo (SAXS, do inglês small angle x ray scattering) e a ângulos médios (WAXS, wide-angle scattering). Amplamente aplicado pela facilidade com que proporciona informação básica, como o tamanho e forma das partículas em sistemas particulados assim como forma e área superficial de poros em sistemas porosos. A maior vantagem é que as medições podem ser feitas em materiais não necessariamente cristalinos, diferenciando-se do espalhamento de raios x a alto ângulo (DRX) no qual sistemas policristalinos são estudados através da difração de Bragg. Diversos sistemas podem ser caracterizados por SAXS sejam sólidos amorfos e porosos, soluções, emulsões; proteínas em solução, bactérias e diversas estruturas biológicas. [Glatter, Kratky, 1952]

5.1 Base teórica

A análise dos dados experimentais se utiliza de fórmulas teóricas derivadas do estudo da interação da radiação incidente com os elétrons do material da amostra. É conveniente introduzir o conceito de densidade de elétrons, $\rho(r)$, definida como o número de elétrons por unidade de volume das partículas (ou poros) responsáveis pelo espalhamento. Assim, para uma partícula em uma posição fixa no espaço, a amplitude de espalhamento é a função complexa definida pela equação (1) [Oliveira, 2001]:

$$F(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV \quad (1)$$

Onde aparece o vetor de espalhamento q . Esse vetor fornece a direção do feixe espalhado pela partícula e é definido pela equação da lei de Bragg, onde S e S_0 são os vetores que definem a direção do feixe espalhado e incidente, respectivamente.

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \quad (2)$$

Aqui pode se observar a importância do uso do vetor base na rede recíproca, onde será importante transformar os ângulos medidos a esse vetor, com o qual o espalhamento obtido será uma função de esse vetor.

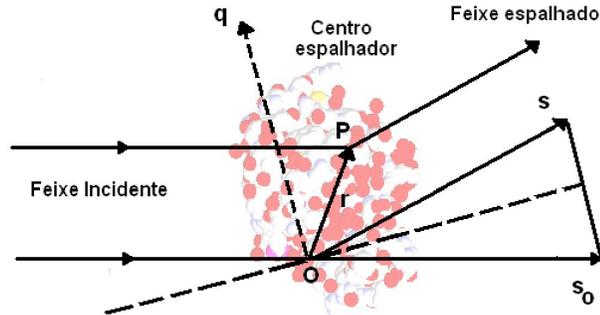


Figura 14: Espalhamento por uma partícula fixa no espaço [Oliveira, 2001]

Segundo a definição feita na equação (1), a amplitude de espalhamento em função do vetor \mathbf{q} , que representa a transferência de momento, pode ser expressado como a transformada de Fourier da distribuição de densidade eletrônica. A intensidade de espalhamento é, então, dada por:

$$I(\vec{q}) = F(\vec{q})F^*(\vec{q}) \quad (3)$$

Utilizando a equação da amplitude de espalhamento obtemos:

$$I(\vec{q}) = \int_V \gamma(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV \quad (4)$$

Onde $\gamma(r)$ é a função de autocorrelação definida por

$$\gamma(\vec{r}) = \int_{V_1} \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} - \vec{r}_1) dV_1 \quad (5)$$

Esse resultado fornece o espalhamento por uma partícula fixa no espaço. Entretanto, elas estão aleatoriamente orientadas nos nanomateriais aqui estudados. Assim, se reescreve a intensidade de espalhamento de uma partícula aleatoriamente orientada no espaço calculando a média da intensidade na equação em um ângulo sólido no espaço recíproco.

$$I(\vec{q}) = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (6)$$

onde $\gamma(r)$ é a função de correlação média calculada em um ângulo sólido no espaço real:

$$\gamma(\vec{q}) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} q^2 I(q) \frac{\sin(qr)}{(qr)} dq \quad (7)$$

A função $\gamma(r)$ tem o nome de função característica da partícula e representa a probabilidade de encontrar um ponto dentro da partícula em uma distância r de outro ponto dado. Dessa forma, se define uma nova função, $p(r)$, dentro da partícula:

$$p(r) = r^2 \gamma(\vec{q}) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} r^2 q^2 I(q) \frac{\sin(qr)}{(qr)} dq \quad (8)$$

Essa função $p(r)$, chamada função distribuição de pares de distâncias representa um histograma de pares de distâncias dentro de uma partícula. Se se divide a partícula em um número muito grande de infinitesimais de volume, e elementos idênticos, a função p é proporcional ao número de distâncias com comprimento r e $r+dr$ que são encontradas na combinação de qualquer elemento de volume i e qualquer outro elemento de volume j da partícula.

Logo, se transformam as equações para $I(q)$ e $p(r)$, respectivamente, da seguinte forma

$$I(\vec{q}) = 4\pi \int_0^{\infty} p(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (9)$$

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} r q I(q) \sin(qr) dq \quad (10)$$

Vemos que a função $I(q)$ é a transformada de Fourier de $p(r)$ e, vice-versa, $p(r)$ é a transformada de Fourier inversa da função intensidade $I(q)$. A importância dessa relação é que tendo uma das duas, a outra é obtida por uma transformada de Fourier (direta ou inversa). A função $p(r)$ está no espaço

real e nos fornece uma noção mais intuitiva da forma da partícula que a função $I(q)$, que está no espaço recíproco. Entretanto, o que se obtém experimentalmente é a função $I(q)$. Revela-se então uma relação importante entre $I(q)$ e $p(r)$. Entretanto, estes tratamentos dos dados experimentais não são facilmente realizados se a resposta da amostra não é satisfatória num intervalo suficientemente grande de valores de q . Por essa razão, é necessário utilizar aproximações assintóticas para a função $I(q)$. Essas aproximações fornecem informação suficiente para definir parâmetros dimensionais e de forma dos entes espalhadores na amostra (partículas, poros, etc.).

5.2 Aproximação de Guinier

Como se apresentou anteriormente, se assumimos o solvente como uma matriz uniforme com densidade eletrônica constante, a intensidade espalhada por uma partícula com densidade eletrônica diferente imersa nessa matriz e orientada aleatoriamente pode ser escrita como na equação (9).

O comportamento da intensidade espalhada à valores muito pequenos ($q \rightarrow 0$) e valores muito grandes ($q \rightarrow \infty$) do vetor transferência de momento q está diretamente relacionado com os parâmetros dimensionais e estruturais da partícula espalhadora. Na realidade, próximo de $q = 0$ pode-se utilizar a expansão de McLaurin $\sin(qr)/qr \approx 1 - (qr)^2/3! + \dots$

$$I(q) = 4\pi \int_0^{D_{max}} p(r) \left[1 - \frac{1}{3} \frac{\int_0^{D_{max}} p(r) r^2 dr}{2 \int_0^{D_{max}} p(r) dr} q^2 + \dots \right] dr \quad (11)$$

Lembrando que a intensidade transmitida $I(0)$ é proporcional ao quadrado da contraste de espalhamento da partícula [Sen, 2008], se obtém

$$I(q) = I(0) \exp\left[\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right] \quad (12)$$

Esta é uma das equações mais importantes no uso do espalhamento de raios x a baixo ângulo [Guinnier, Fornet 1955]. Fazendo a gráfica linear da intensidade

$$\ln I(q) = \ln I(0) - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad (13)$$

Essa parte linear no início das curvas experimentais de espalhamento é um indicativo de monodispersidade das partículas espalhadoras. Deve-se sempre ter em mente que a aproximação de Guinier é válida somente para ângulos muito pequenos.

A lei de Guinier é válida também para um sistema diluído tendo uma distribuição de tamanhos. Neste caso a inclinação da reta fornece um valor médio do rádio de giro que privilegia as partículas maiores.

A função $p(r)$ também permite obter o raio de giro e a intensidade na origem. Esses cálculos alternativos de R_g e $I(0)$ são de interesse porque são independentes de qualquer modelo. A comparação dos valores resultantes das aproximações obtidas a partir da lei de Guinier fornece uma validação dos resultados. Entretanto, o cálculo da transformada de Fourier da intensidade que nos dá a função $p(r)$ requer cálculos prévios para fitar a intensidade com uma curva lisa. Isto é possível somente com programas de computador desenvolvidos para esse fim [Oliveira, 2001].

5.3 Aproximação de Porod

Agora consideraremos o comportamento de $I(q)$ quando q tende a infinito. Usando uma análise parecida com a aproximação de Guinier se calcula que a intensidade do espalhamento é proporcional à potência quarta inversa de q [Porod, 1951]:

$$I(q) \approx \frac{-2\pi}{q^4} (\Delta \rho)^2 S \quad (14)$$

Onde S é a superfície do material. Tem que lembrar-se que $qR \gg 1$ é a condição válida para ter a chamada região de Porod. A lei foi originalmente desenvolvida para um sistema monodisperso, mas também aplica para um material polidisperso [Salinas, Langmuir, 2010], enquanto a interface entre as partículas e a matriz seja bem definido, mesmo sendo densamente empacotados.

Nas partículas homogêneas $Q=2\pi(\Delta\rho)^2 V$ onde

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq \quad (15)$$

E tem um limite assintótico

$$\lim_{q \rightarrow 0} (q^4 I(q)) = -2\pi(\Delta\rho)^2 S \quad (16)$$

Estas últimas relações permitem calcular a Superfície específica S/V combinando as últimas equações:

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi}{Q} \lim_{q \rightarrow 0} (q^4 I(q)) \quad (17)$$

A superfície específica é um parâmetro muito importante na caracterização dos materiais. A primeira consequência de dividir um pedaço de material em fragmentos pequenos é que aumenta a superfície com relação ao volume.

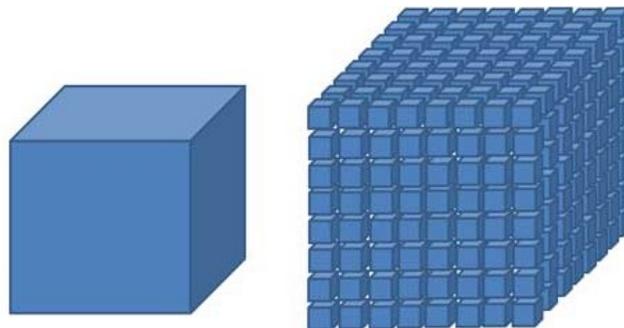


Figura 15: Os dois cubos tem volumes iguais, mas a superfície da direita é multiplicada aproximadamente por oito.

Devido a este fato, os nano-objetos que têm muita superfície em relação ao seu tamanho, tem muitas aplicações tecnológicas. Os gases do escapamento dos carros serão mais limpos graças aos

catalisadores, que já estão fazendo muito mais eficaz o trabalho ao oferecer mais superfície [Salata, 2004]. Da mesma forma, a administração de certas drogas também tem se beneficiado: mais moléculas terapêuticas na superfície estão prontas para interagir com as drogas e serão mais eficazes [Béguin, Burnham, 1999].

5.4 Comportamento geral da função $I(q)$

A curva final tem que ter a forma da figura 16, onde se aprecia um comportamento gaussiano ao início da curva (região de Guinier), até apresentar uma porção inversa a q^4 (região de Porod) para valores grandes de q . Na região intermediária, o comportamento da curva segue uma lei de potências que varia para diferentes formas básicas das partículas. Assim, pode se apreciar que a partir da função intensidade $I(q)$ podemos inferir as características estruturais da amostra estudada. A figura 17 mostra as curvas obtidas para diferentes tipos de partículas (poros) espalhadores através de cálculos de simulação [Oliveira, 2001].

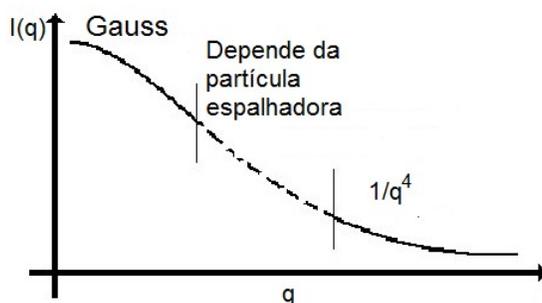


Figura 16: Forma esquemática da curva I vs q obtida mediante o SAXS [Oliveira, pag 30]

Alguns cálculos exatos podem ser feitos para casos muito particulares acadêmicos. Se as partículas são cilíndricas, com comprimento longo em relação a seu rádio, a intensidade do espalhamento apresenta uma proporção no limite assintótico da forma $I \propto q^{-1}$. Se é uma placa retangular delgada terá a forma $I \propto q^{-2}$. E se são esferas igualmente compactas o cálculo pode ser feito de maneira exata:

$$I \propto \left(\frac{3 \sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \quad (18)$$

Onde R é o rádio da partícula. Pode-se verificar, nos limites assintóticos, o cumprimento das aproximações de Guinnier e de Porod.

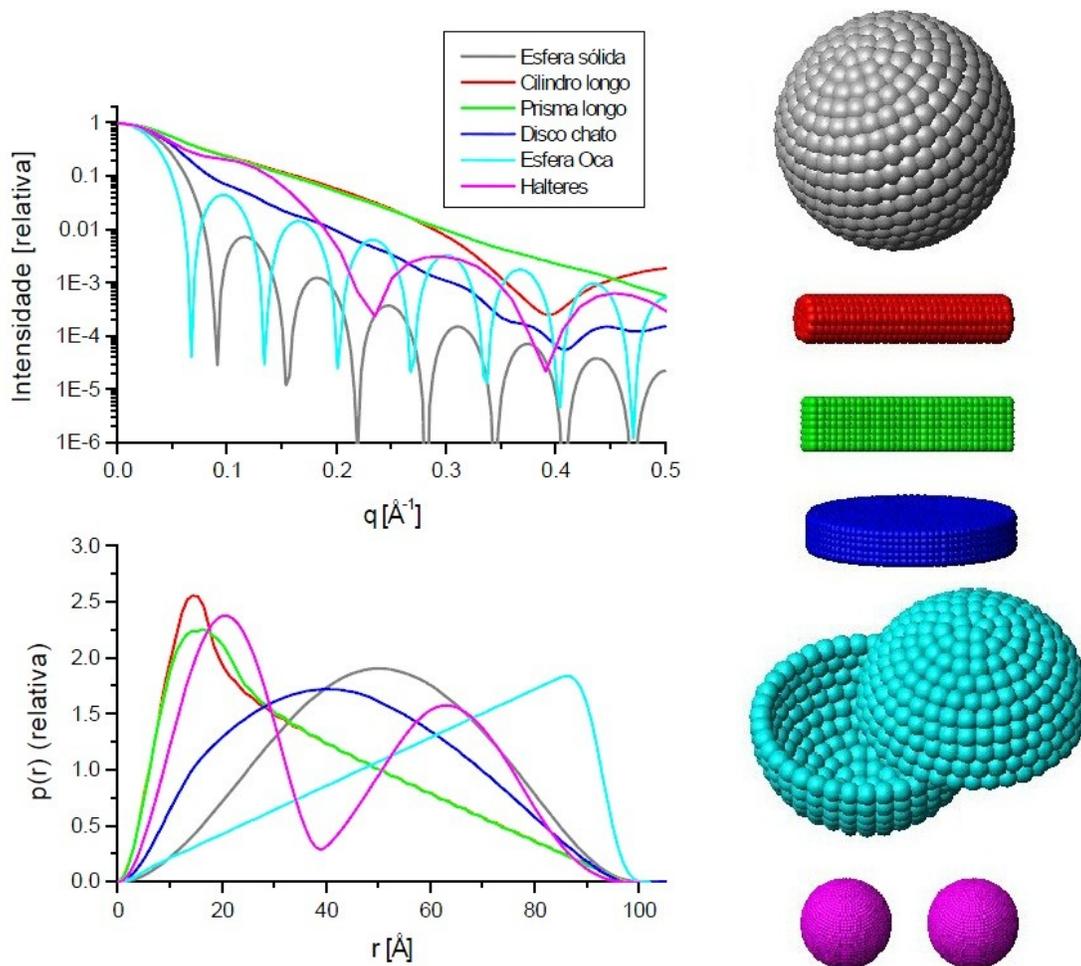


Figura 17: Curvas t\u00edpicas da intensidade espalhada e as correspondentes fun\u00e7\u00f5es de distribui\u00e7\u00e3o de dist\u00e2ncias $p(r)$ para corpos geom\u00e9tricos simples [Oliveira, 2001, pag 33]. As curvas foram calculadas mediante simula\u00e7\u00e3o num\u00e9rica. A lei de Porod \u00e9 v\u00e1lida juntando os picos m\u00e1ximos nas part\u00edculas esf\u00e9ricas

5.5 Cálculo da dimensão fractal a partir do espalhamento de raios x a baixo ângulo

As partículas estudadas apresentam imperfeições que alteram resultado do espalhamento. Os dois principais são, sua rugosidade e seu empacotamento. Entre mais rugosa seja a partícula, são menos válidos os argumentos que validam a lei de Porod. Entretanto, acontece a mesma coisa quando o empacotamento fica menos organizado.

Uma forma de descrever essas alterações é usando a teoria dos fractais [Hua Sun, Feng Li, 2004], que descreve a forma como um objeto geométrico pode ser dividido em partes, cada uma das quais é semelhante ao objeto original. A figura 18 descreve uma organização similar de círculos unitários, e as unidades adjacentes são tangentes. n é o numero de transformações semelhantes; ϵ , o critério, é o raio da subunidade após transformações semelhantes para n vezes, $\epsilon=(1/3)^n$; N é o número das menores unidades na estrutura e é uma função de n , $N=m^n$, e m é o número de subunidades em uma unidade. Para a organização na figura 18 $m=7$. A dimensão de Hausdorff [Hausdorff, 1917], pode ser calculada com base na relação entre N e ϵ por:

$$D = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{\ln N(\epsilon)}{\ln (1/\epsilon)} \right) \quad (19)$$

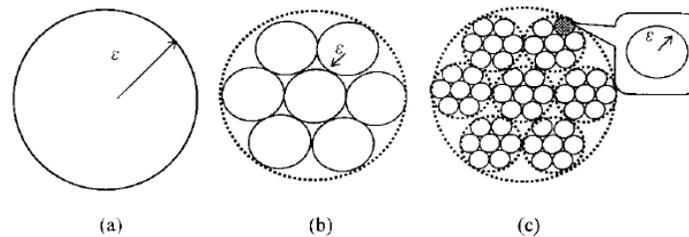


Figura 18: Diagrama esquemático de transformações similares. Cada unidade é dividida em 7 unidades, **a** $n=0$, $\epsilon=1$, $N=1$ **b** $n=1$, $\epsilon=(1/3)^1$ $N=7^1$ **c** $n=2$, $\epsilon=(1/3)^2$ $N=7^2$ [Hua Sun, Feng Li, 2004]

Um importante uso do espalhamento a baixo ângulo é na obtenção da dimensão fractal. A aproximação de Porod pode se corrigir a través de [Bale, Schmidt, 1984]:

$$I(q) \propto Cq^{-\alpha} \quad (20)$$

Para estruturas com fractal de masa, $1 < \alpha < 3$ e sua dimensão é $D_m = \alpha$. Para estruturas com fractal de superfície, $3 < \alpha < 4$ e sua dimensão é $D_s = 6 - \alpha$. D_s fornece a rugosidade da superfície, quanto maior o valor, maior será sua rugosidade, pelo qual se D_s é igual a 3, a superfície será lisa. A dimensão do fractal de massa D_m dá conta da compactação das amostras, quanto mais baixo o valor, mais soltas serão as partículas. Em sólidos porosos, fractais de massa são freqüentemente chamados de fractais de poro desde que as leis de espalhamento são idênticas ao intercâmbio das posições dos poros e sólidos pelo princípio da reciprocidade de Babinet [Glatter, Kratky, 1982]

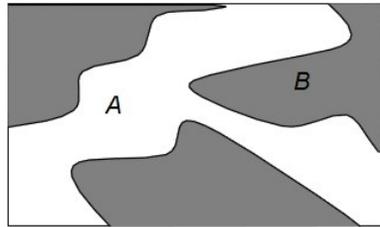


Figura 19: Princípio de Babinet: Se trocamos as duas fases, A e B, o espalhamento produzido será idêntico.

5.6 Efeitos das flutuações na matriz densidade

A interpretação de dados seguindo o modelo fractal tem suas limitações, pois também aplica um espalhamento produzido pelo imperfeito empilhamento dos materiais. Isto é devido à flutuação do espaço entre as camadas [Ruland, 1971], [Ruland, 2000]. Um material isotrópico contendo mesoporos e microporos produz uma intensidade assintótica que se encaixa com uma lei Porod modificada:

$$I(q) \propto \frac{\Delta\rho^2}{q^4} S + \frac{b}{q^n} \quad (21)$$

Onde b é um termo associado com flutuações de densidade e o número inteiro n depende da geometria dos microporos ou, mais geralmente, da dimensionalidade das flutuações da matriz densidade. Parâmetros $n = 2, 1, 0$ corresponde as flutuações em 1, 2 e 3 dimensões respectivamente [Craievich, 1986]. Esse tipo de comportamento é especialmente achado em materiais carbonados

tipo grafite.

Para $n=0$ temos uma proporcionalidade da forma:

$$I(q)q^4 \propto \Delta \rho^2 S + bq^4 \quad (22)$$

Este espalhamento de fundo é devido a pequenas flutuações na densidade eletrônica das fases e é em geral independente de q . Quando a inclinação assintótica se torna negativa se deve á presença de interfaces difusas que não são bem definidas. A constante de Porod neste caso é o valor da função Iq^4 quando extrapolada a zero.

VI. Resultados do espalhamento de raios x a baixo ângulo.

6.1 Detalhes da instrumentação no Laboratório Nacional de Luz, Síncrotron

Para realização dos experimentos de espalhamento de raios X foi usada a Linha de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), com tempo de linha cedido pela coordenação dessa instalação. A equipe do LNLS auxilia os usuários externos no uso dos equipamentos. O feixe de fótons usado na linha de luz SAXS do LNLS vem de um dos 12 ímãs (bending magnets) do anel de armazenamento de elétrons. O feixe de fótons brancos é extraído do anel através de um caminho de alto vácuo. Depois de passar por uma janela de berílio fino, o feixe é monocromatizado e horizontalmente focalizado por um cristal único de silício cilíndrico curvado e cortado assimetricamente. O foco está localizado no plano de detecção. O plano de reflexão é (111), a assimetria ângulo igual a 10° em condensação modo, a faixa de energia é de 6-12 keV (1-2 Å) e a resolução da energia: $(E / \Delta E)$ é de cerca de 1.000.



Figura 20: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, acima, junto com a linha saxs, embaixo

A fonte síncrotron do LNLS é composto de um preinjecedor de 120 MeV LINAC, a 500 MeV reforço synchrontron injector e um 1,37 GeV anel de armazenamento de elétrons. A corrente inicial é de

200 mA e o tempo de vida do feixe de 100 mA é de 16 h. O espectro do fluxo de fótons emitidos, com uma de energia crítica de $E_c = 2,05 \text{ keV}$.

Três conjuntos de ranhuras são usados para definir geometricamente o feixe de raios-X de entrada e de suprimir a maior parte do espalhamento de contaminantes. Um tubo de vácuo desde monocromador ao detector reduz a absorção de ar e espalhamento. Os fótons de raios-X espalhados em ângulos pequenos são gravados utilizando uma placa de imagem. Um esquema da linha de luz SAXS é mostrado na figura 21.

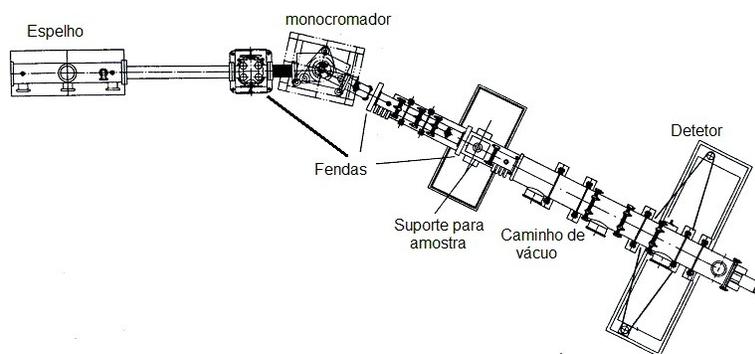


Figura 21: Disposição esquemática da linha saxs. [Craievich, 2002]

Usando um pequeno feixe de entrada na seção transversal e uma fenda de detecção estreita, a intensidade de espalhamento gravada pode ser mantida livre de efeitos como manchas. Se na placa encontramos intensidades iguais em todas as direções implica que a amostra tem isotropia, significando aleatoriedade na direção das partículas das amostras.

6.2 Resultados

6.2.1 Dados de difração a alto ângulo

Na região de altos ângulos se detectam resíduos de estruturas cristalinas nas amostras obtidas no colar e no fundo do reator que podem ser provenientes dos catalisadores inseridos no grafite.

Como foi comprovado nas micrografias, as três amostras coletadas apresentam um grande parecido

entre elas, se diferenciando as partículas localizadas nas paredes e outros lugares que não tem a presença do primeiro máximo. Nesse lugar chega o grafite desintegrado da parte mais externa do cilindro, que tem menor presença de catalisadores do que nos demais lugares do reator.

Para poder identificar os materiais cristalinos na amostra, usamos o método de raios X a alto ângulo, a gráfica pode ser encontrada na figura 22 onde se usa a lei de Bragg para o análise da intensidade em função do ângulo de espalhamento. Nele se identifica uma composição de grafite na amostra mediante a identificação de seu principal pico, próximo aos 30 graus. O ferro, cobalto e o níquel apresentam seus dois principais picos à direita do grafite. Nenhuma outra estrutura cristalina foi achada, descartando formações indesejadas.

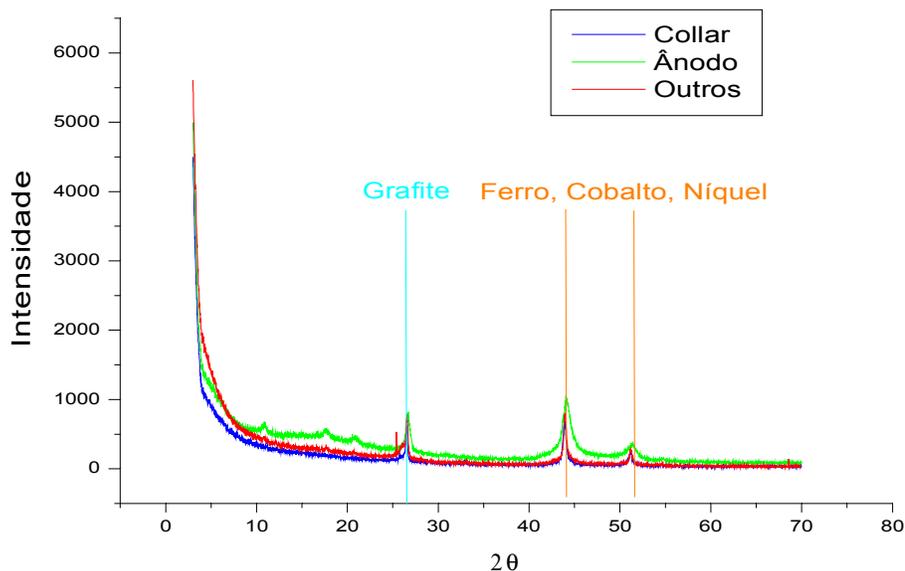


Figura 22: Medidas DRX de varredura convencional. Identificação do grafite nas amostras, junto com possíveis traços dos catalisadores de ferro, cobalto e níquel.

6.2.2 Dados de espalhamento a baixo e médio ângulo (SAXS-WAXS)

As medições de SAXS-WAXS foram feitas no intervalos de q , desde 0.25 nm^{-1} até 20 nm^{-1} , com intervalos de 0.04 nm^{-1} . O comprimento de onda foi de 0.16 nm . Nas curvas da figura 23 podem-se encontrar as regiões de baixo ângulo e o começo do alto ângulo.

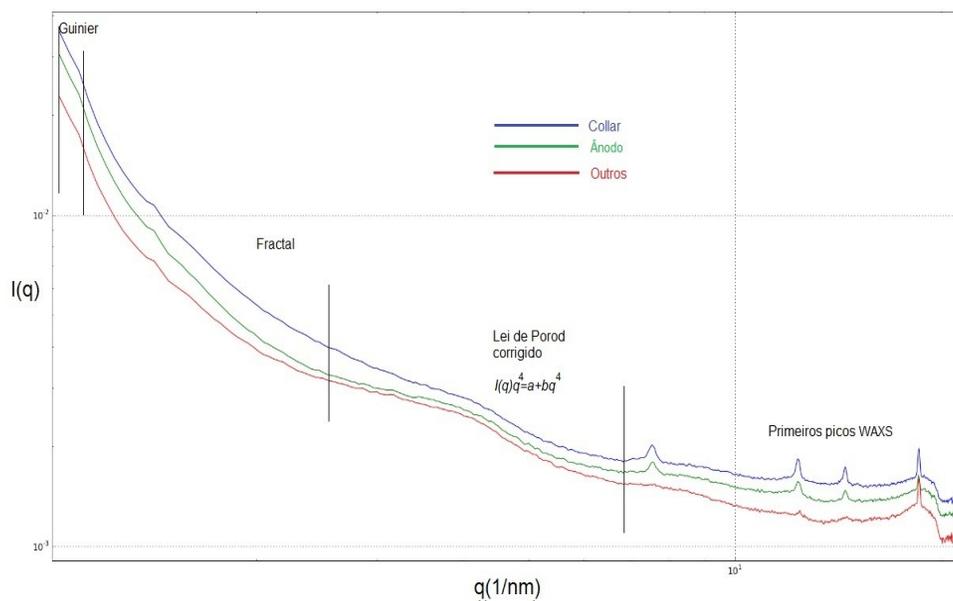


Figura 23: Medidas de SAXS-WAXS: Intensidade em função do vetor recíproco. Como se apresentará no texto a seguir, se estudará cada região (pequenos, médios e altos ângulos) segundo a teoria do espalhamento de raios X.

No início dos espectros de SAXS vemos os efeitos da presença de partículas nas amostras, com um crescimento da intensidade espalhada. Uma possível identificação da região de Guinier permitiria obter o tamanho de partículas espalhadoras através da análise usando as fórmulas assintóticas na região reta do gráfico $\ln I(q)$ vs q^2 . Porém, este gráfico não apresenta um comportamento linear. Se calculamos uma pendente na gráfica $\ln I$ vs q^2 a partir dos últimos pontos registrados, podemos estimar o tamanho máximo detectado nestas experiências de (~8.nm), sendo que as partículas poderiam atingir tamanhos bem maiores (ver primeira reta do gráfico da figura 24). Uma segunda regressão linear calculada para os últimos pontos na figura 24, permitiria supor a existência de partículas menores, de aproximadamente ~4nm.

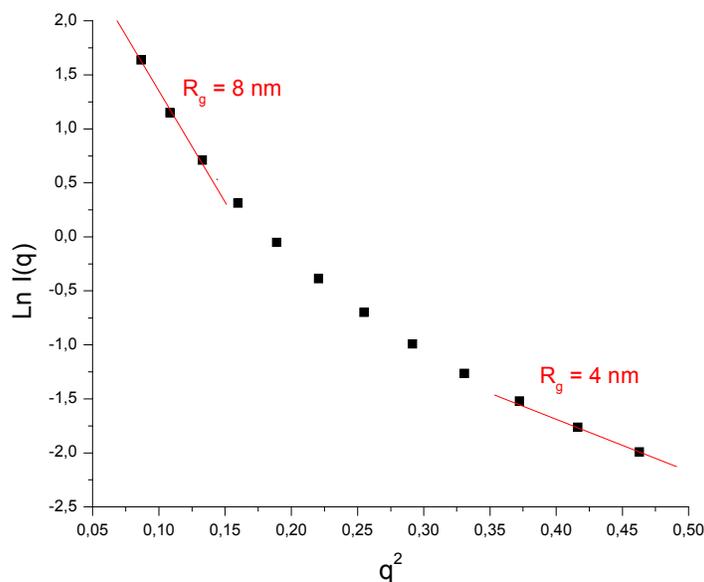


Figura 24: Comportamento não-linear da intensidade espalhada na região de Guinier. Duas possíveis inclinações permitem estimar tamanhos aproximados das partículas examinadas.

O valor estimado do raio de giro é calculado usando a equação (13): $R_g = (3 \times \alpha)^{1/2}$ [nm]. O espalhamento exibido pelas amostras de partículas de fuligem pode ser atribuído a um sistema totalmente polidisperso, no qual não é descartada também a existência de poros no material examinado. [Venhryn, Grygorchak. 2008].

6.2.3 Dados de espalhamento a baixos ângulos – análise da região com comportamento de lei de potências: Dimensão fractal

Estudando a região de valores pequenos de q , pouco depois dos primeiros dados da curva encontramos que as gráficas não se comportam de acordo com a lei de Guinier, nem evoluem para comportamento da lei de Porod para valores maiores de q . O primeiro trecho do gráfico Log-Log apresentado na figura 25 mostra um comportamento de lei de potências de tipo $I \propto q^{-3,2}$, a partir da qual achamos o valor da dimensão fractal de superfície em $D_s=2,8$, como é calculado na equação (20), indicando a possibilidade de rugosidades nas partículas, contrastando com a observação das fotografias onde se observavam mais lisas. Porém, os defeitos da resolução não permitem apreciar

essas pequenas irregularidades.

O comportamento final da curva no gráfico Log-Log não permite calcular uma superfície específica para as amostras, nem a porosidade porque não segue a lei de Porod.

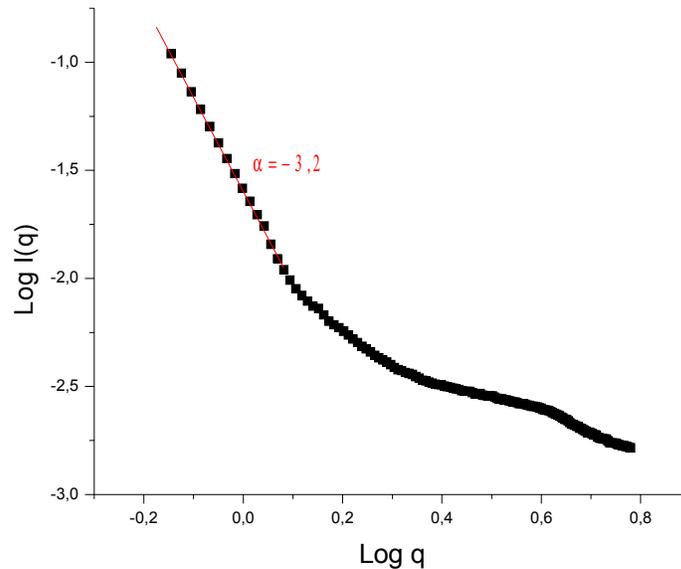


Figura 25: Comportamento da região de lei de potências pode indicar a presença de estruturas fractais de superfície nas partículas coletadas no collar do reator.

6.2.4 Dados de espalhamento a baixos ângulos: análise da região de Porod. Flutuações na densidade das fases do sistema.

O cálculo da superfície específica não pode ser realizado devido a impossibilidade de definir a fração de volume das fases no sistema. Se queremos estudar o limite assintótico completamente vamos ter que estudar todo tipo de relações combinando I vs q . O modelo mais adequado neste caso é das flutuações de densidade nas fases que compõem o sistema em estudo. Assim, se fazem as gráficas Iq^4 vs q^2 , Iq^4 vs q^3 e Iq^4 vs q^4 para procurar alguma relação linear que explique as divergências com a lei de Porod. Os gráficos Iq^4 vs q^4 da figura 26 mostram a análise deste comportamento assintótico.

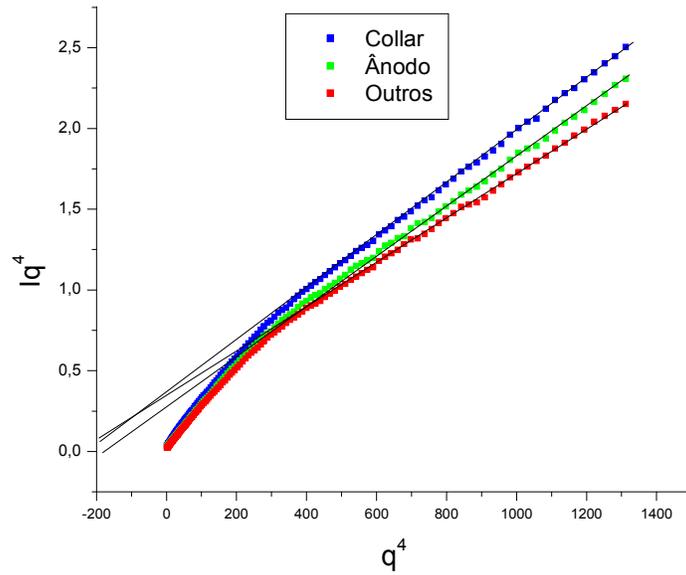


Figura 26: A relação Iq^4 vs q^4 representa uma inclinação reta positiva para cada amostra.

A Figura 26 representa uma inclinação para os três tipos de amostras mostrando um comportamento linear assintótico da forma $Iq^4 = a + bq^4$. Este tipo de relação verifica as flutuações de densidade eletrônica em três dimensões na fases do sistema, como é indicado na equação (22).

VIII. Conclusões e perspectivas

No presente trabalho se mostrou uma introdução teórica e experimental nos desenvolvimentos da nova ciência dos nanotubos de carbono. Ainda há a necessidade de um desenvolvimento na síntese de NTCs, no desenho de mecanismos que forneçam uma maior homogeneidade nas amostras, e ainda se precisa de bases teóricas sobre a forma como os nanotubos crescem.

Nas experiências de arco elétrico se obteve carbono amorfo de diferentes rádios na ordem de magnitude de 100 nm. A fuligem é altamente porosa, heterogênea e não se diferencia muito nos lugares diversos da câmara em que é coletado, apresentando uniformidade da fuligem tanto no cátodo, ânodo e nos diferentes lugares do reator. As partículas não conseguiram dissolver-se perfeitamente no DMSO de tal maneira que o substrato formado apresentou rugosidades significativas para os padrões estabelecidos.

Os microscópios de varredura e de força atômica conseguiram tirar uma imagem de resolução até de 1 μm . Elas mostram uma primeira visão da topografia das partículas, apresentando uma grande quantidade de carbono amorfo presente nas amostras. Aproximações em zonas do substrato de menor profundidade encontramos pequenas nanoestruturas alongadas de comprimento variável, na ordem de magnitude de 10 nm, estruturas menores que da fuligem. São nanopartículas muito pequenas e isoladas e difíceis de encontrar que pela forma que eles têm podem ser descritas como nanotubos. Porém, a quantidade de fuligem é ampla demais para detectar-se nanoestruturas com aplicações importantes.

O método escolhido para caracterizar a fuligem é do espalhamento de raios x a baixo ângulo. Ele pode ser uma valiosa ferramenta para caracterizar a estrutura dos nanotubos de carbono e ser crucial para o desenho de novos materiais baseados neles. O primeiro análise fornece partículas isotrópicas e polidispersas. Os primeiros dados da intensidade não verificam a lei de Guinier dificultando o cálculo de rádio de giro. Os dados posteriores permitiram determinar a dimensão fractal, apresentando um fractal de superfície que confirma a rugosidade das partículas. Os dados de espalhamento não confirmam a lei de Porod, mas verificam uma intensidade adicional provocada pelas flutuações na matriz de densidade eletrônica. Por último, o análise dos picos confirmam a

presencia do grafite e dos catalisadores, que conservam sua estrutura cristalina com a descarga de arco elétrico.

Gráficos do tipo $\ln(I(q))$ vs q^2 , $\ln(I(q))$ vs $\ln q$ e $\ln(q^4 I(q))$ vs q^4 mostraram a simplicidade do método para provar polidispersidade de tamanho e forma e obter valores aproximados do tamanho das partículas, assim como das características de sua superfície. .

Como perspectiva futura imediata, planeja-se um melhor tratamento das amostras aplicando um correto método de purificação para ter a possibilidade de obtenção de nanotubos de carbono, além de melhorar o reator por arco elétrico para fornecer uma maior eficiência nos nanomateriais, variando os catalisadores e os diferentes parâmetros de medida, e por último comparar as medições feitas no SAXS com outros tipos de caracterizações, comparando suas vantagens e desvantagens.

VIII. Referencias

- Bale, H. Schmidt, P. *Physical Review Letters*. **53**, (1984).
- Béguin, Burnham and Forró. *Adv. Mater.* **11**, pg. 161 (1999).
- Belin, T. Epron, F. *Materials Science and Engineering: B* **119** pg. 105 (2005).
- Belluccil, G. Gaggiotti *Journal of Physics: Conference Series* **61**, pg. 99–104 (2007).
- Bordwell, F.G. *Accounts of Chemical Research*. **12**, pg. 456 (1988).
- Bundy, F.P. *J. Geophys. Res.* **85 (B12)**, pg. 6930 (1980).
- Chai, Y. Chan, P.H. *Eletron Devices Meeting* pg. 1-4 (2008).
- Chen, L. Cheung, C.L. Ashby, P.D. Lieber, C.M. *Nanoletters*, **4**, pg. 1725 (2004).
- Craievich, A. *J. Appl. Cryst.* **20**, pg. 327-329 (1987).
- Craievich, *Mat. Res.* **5**. 1 (2002).
- Crespi, V. H. Cohen, M. L. *Phys. Rev Lett* **79**, pg. 2093-2096 (1997).
- Day, Liming. *Carbon Nanotechnology*. Elsevier. (2006).
- Endo M. Hayashi, T. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, pg. 2223–2238 (2004).
- Geim, A. K. Novoselo, K. S. *Nature materials*, **6**, pg. 183-191 (2007)
- Giessibl, Franz J. *Reviews of Modern Physics* **75**, pg. 949 (2003).
- Glatter O, Kratky O, *Small angle x-ray scattering*. Academic Press (1982).
- Gleru, Marianne *Doped Nanomaterials and Nanodevices*. Wei Chen (2007).
- Goldhaber-Gordon, D. Montemerlo, M.S. *The proceedings of the IEE*. April (1997).

- Guinnier. Fornet. *Small angle scattering of x rays* John Wiley. New York (1955).
- Guo, T. Nikolaev, P. Thess, A. Colbert, D. T. Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.*, **243**, pg. 49–54. (1995).
- Hausdorff, *Math. Ann.* **79**, pg. 157 (1919).
- Holt B. H, Diaz, J. V; Huber, J. G; Luengo, C. A; *Revista Brasileira de Física* (1978).
- Iijima, S. *Nature*, **354** (1991), p. 56.
- Kusaba, M. Tsunawaki, Y. *Thin Solid Films*, **506**, pg. 255–258. (2006).
- Lieber. C.M. *Science*, **277** pg. 1971 (1997).
- Liu, X. Yin, J. *Nanoscience and Nanotechnology Letters* **3**, pg. 226–229, (2011).
- Maestro, Luis. *Aperfeiçoamentos na obtenção de nanotubos de carbono com paredes simples (NTCPs) e possíveis aplicações na estocagem de energia* Unicamp, Mestrado, 2005
- Marchiori, R. Braga, W. F. Mantelli, M. B. H. Lago, A. *J. Mater. Sci.* **45**, pg. 1495–1502 (2010).
- Marsh. H. *Introduction to Carbon Science*. Butterworth, London, (1989).
- McClure, J. W. *Phys. Rev.* **104**, pg. 666–671 (1956).
- Oliveira C. *Simulação do espalhamento de raios X por macromoléculas em solução através da construção de modelos tridimensionais de baixa resolução*. Unicamp, Doutorado, 2001.
- Park, T. Banarjee, S. Hemraj-Benny T. Wong, S. *Journal of Materials Chemistry* **16**, pg. 141 (2006).
- Porod *Kolloid-Z.* **124**, pg. 83 (1951).
- Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, J. Jasek, O. Adamc, “*Methods for carbon nanotubes synthesis—review*” *A. J. Mater. Chem.* **21**, pg. 15872 (2011).
- Reich, Thomsen, Maultzsch. *Carbon nanotubes*. Wiley-VCH, (2004).
- Ruland, W. *Carbon* **39** pg. 323–324 (2001).

- Ruland, W. *J. Appl. Cryst.* **4**, pg. 70 (1971).
- Salata *Journal of nano biotechnology* Abril (2004).
- Salinas, Mendez **6**, pg. 3889–3893 (2010).
- Salvetat, J.P. Kulik, A.J. Bonard, J.-M. *Appl. Phys. A* **69**, pg. 255–260 (1999).
- Sen, Dasgupta *J. Phys* **71**, (2008).
- Smalley, Richard E., and Yakobson, Boris I. *American Scientist.* (1997).
- Sun C. Li, F. Ying, Z. Liu, C. Cheng, H. *Physical review b* **69**, (2004).
- Sun, Feng Li, Zhe Ying, Chang Liu, and Hui-Ming Cheng *Physical review b* **69**, (2004).
- Suzuki, E. *Journal of Microscopy* **208**, p. 153–157 (2002).
- Szabo, A. Perri, C. Csato, A. Giordano, G. Vuono D. Nagy, J. B. *Materials*, **3**, pg. 3092–3140 (2010).
- Treacy, M.M. Ebbesen T.W. and Gibson, J.M. *Nature*, **381**, pg. 678 (1996).
- Venegas J. G. *Síntese de fulerenos (C60 e C70) e nanotubos de carbono de parede simples por pirolise em plasma de helio, e sua caracterização por espectroscopia IV, UV-Vis, DRX, adsorção de gases, espectroscopia Raman, MEV e MET.* Unicamp, 2002- Doutorado
- Venegas, Luengo, Huber, Spivey. *Quim. Nova*, **24**, pg. 898-900 (2001).
- Venhryn. Grygorchak, *Optica Applicata*, **38** (2008).
- Wallace, P. R. *Phys. Rev.* **71**, pg. 622–634 (1947).
- Wilson, N.R. Macpherson, J.V. *Nature nanotechnology*, **4**. pg. 483 (2009).
- Yoon, S. Kim, S. J. Shin, H. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, pg. 2610-261 (2008).

Youli Li, Roy Beck Tuo Huang Myung Chul Choi and Morito Divinagracia *J. Appl. Cryst.* **41**, pg. 1134–1139 (2008).

Zhang, H. Y. Ding, Y. Wu, C. Y. Chen, Y. M. Zhu, Y. J. He, Y. Y. Zhong, *S. Phys. B (Amsterdam, Neth.)*, **325**, pg. 224–229 (2003).