



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



## **PURIFICAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO**

Relatório de Iniciação Científica sobre estudo da formação de intercamadas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiC}$  sobre tecidos de carbono para produção de nanotubos de carbono e seus compósitos realizado no INPE.

**Lilian de Siqueira**

INPE  
São José dos Campos  
Versão: 2012-07-15



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



## **PURIFICAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO**

Lilian de Siqueira (INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)  
E-mail: lilinhasiq@hotmail.com

Evaldo José Corat (LAS/INPE, Orientador)  
E-mail: corat@las.inpe.br

Co-orientadores  
Dra. Érica Freire Antunes (LAS/INPE)  
Dr. Anderson de Oliveira Lobo (UNIVAP)

Julho/2012

## AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Primeiramente a Deus, por me dar capacidade para o desenvolvimento deste trabalho.

A minha família, pelo incentivo e pela compreensão durante todo o desenvolvimento da minha vida acadêmica e por me darem total apoio durante todas as etapas cumpridas até o presente momento.

A meu marido José Iraquê da Silva, pelos sentimentos de amor, amizade, compreensão e companheirismo, conquistados durante todo o nosso período de convivência e a meu filho Luís Gustavo S. Silva, pelo sempre amor incondicional.

A meu orientador prof. Dr. Evaldo José Corat e co-orientadora Dra. Érica Freire Antunes, pela dedicação, conhecimento passado e por sempre me apoiar e acreditar de forma efetiva para o desenvolvimento desse trabalho desde o início de minha Iniciação científica.

Ao Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento - IPD, da Universidade do Vale do Paraíba, pela concessão de utilização de seus espectrômetros de Infra Vermelho.

Aos professores, funcionários e bolsistas do INPE, pelo conhecimento compartilhado dia após dia. Especiais agradecimentos a Viviane Queiroz da Silva e Vagner Eduardo Caetano Marques, pelo crescimento dos nanotubos de carbono; a Maria Lúcia Brison, pelas imagens de microscopia eletrônica; a João Paulo Barros Machado, pelas análises de difractometria de raios X e a minhas amigas e companheiras Beatriz de Campos Ramos e Marina Fernandes Stein que, de uma maneira ou de outra, contribuíram para o meu desenvolvimento, compartilhando dificuldades e vitórias neste período.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo auxílio financeiro recebido.

## RESUMO

A recente literatura tem dado uma atenção especial na inserção de uma camada de CNTs verticalmente alinhados entre os tecidos de fibras, processo conhecido como "nano-costura". No entanto, há um problema crítico no crescimento de CNTs sobre substratos de fibra de carbono no que diz respeito à fácil difusão de nanopartículas de catalisador metálico na estrutura grafítica. O primeiro passo, portanto, para crescer os nanotubos diretamente sobre as fibras de carbono é desenvolver uma barreira de difusão contra os metais catalisadores. Barreiras de difusão podem ser produzidas a partir da deposição de filmes finos de cerâmicas ( $\text{SiO}_2$ ) sobre as fibras. Um método viável para deposição dessas barreiras é a pirólise de TEOS a temperatura entre 600 e 800°C.

O objetivo central deste projeto é o estudo da formação de camadas de  $\text{SiO}_2$  sobre fibras de carbono e ainda a formação de camadas de SiC mediante tratamento térmico a altas temperaturas, entre 1400 - 1800°C para melhorar a adesão entre a camada de sílica e a fibra de carbono, através da formação de interfaces de carbetos; o qual será utilizado como barreira contra a difusão de nanopartículas de Fe, inerentes ao processo de formação de nanotubos de carbono. A caracterização destas camadas se darão por análises de difratometria de Raio-X (XRD) e Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

## ABSTRACT

The literature has showed special interest in producing laminates with vertically-aligned carbon nanotube (VACNT) films among the plies. Composites made of ceramic fiber fabrics (SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) coated with VACNT films have shown gains up to 348% at interlaminar fracture toughness (GIC). Fabrics of carbon fibers (CF) are more commonly commercialized than the ceramic ones, besides lighter, but metal catalyst diffusion is a critical problem on growing CNTs on CF.

At current work, we set up a simple way to coat the CF fabrics with SiO<sub>2</sub> from pyrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS) at 700°C. The advantage of the method is the similarity to synthesis parameters of VACNT production from camphor/ferrocene mixtures by chemical vapor deposition at 850°C under atmospheric pressure. The SiO<sub>2</sub>-coated CF fabrics were annealed in argon at 1450°C for obtaining β-SiC. The coatings were analyzed by X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectrometry.

We also evaluated the mechanical strength of CF tows with SiO<sub>2</sub>, and after SiC formation. After the high temperature treatment, the mechanical tests showed embrittlement of the CF tows. The changes of fiber features demonstrated that high degree of diffusion between Si and C is neither necessary nor desirable to grow VACNTs for further composites applications.

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b><i>INTRODUÇÃO</i></b> .....	<b>7</b>
1.1.	<i>Uso de nanotubos de carbono em compósitos poliméricos</i> .....	7
1.2.	<i>Produção de revestimentos de sílica a partir de pirólise de TEOS</i> .....	7
1.3.	<i>Formação de SiC e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em altas temperaturas</i> .....	9
<b>2.</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>10</b>
2.1.	<b>Nanotubos de Carbono e Nanofilamentos</b> .....	<b>10</b>
2.1.1.	<i>Nanotubos de Carbono de Parede Simples (SWCNT)</i> .....	11
2.1.2.	<i>Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (MWCNT)</i> .....	13
2.1.3.	<i>Síntese de Nanotubos de Carbono</i> .....	14
2.1.4.	<i>Nanotubos de carbono: aspectos gerais</i> .....	16
<b>3.</b>	<b>DESENVOLVIMENTO</b> .....	<b>18</b>
3.1.	<b> Materiais e Métodos</b> .....	<b>18</b>
3.1.1.	<i>Descrição do processo de produção da Camada de SiO<sub>2</sub></i> .....	18
3.1.2.	<i>Tratamento térmico realizado em forno especial de grafite – Modelo FG 2000/V para formação de SiC ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></i> .....	19
3.1.3.	<i>Caracterização dos materiais</i> .....	20
3.1.4.	<i>Certificação das propriedades mecânicas das fibras</i> .....	21
3.2.	<b>Resultados e Discussão</b> .....	<b>23</b>
3.2.1.	<i>Análises morfológicas da camada de SiO<sub>2</sub> formada</i> .....	23
3.2.2.	<i>Análises morfológicas dos nanofilamentos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formados</i> .....	24
3.2.3.	<i>Análises estruturais das camadas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formadas</i> .....	25
3.2.4.	<i>Análises morfológicas e estruturais das camadas de SiC formadas</i> .....	26
3.2.5.	<i>Análises morfológicas dos nanotubos de carbono crescidos sobre fibra de carbono com a camadas de SiC</i> .....	29
3.2.6.	<i>Testes de tração para a avaliação das propriedades mecânicas das fibras de carbono com nanotubos de carbono verticalmente alinhados depositados com a inserção de uma camada difusora de SiC</i> .....	30

<b>4. CONCLUSÕES .....</b>	<b>32</b>
<b>5. TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>32</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>33</b>

# **1- INTRODUÇÃO**

## **1.1. Uso de nanotubos de carbono em compósitos poliméricos**

A recente literatura tem dado uma atenção especial na inserção de uma camada de CNTs verticalmente alinhados entre os tecidos de fibras, processo conhecido como "nano-costura" (em inglês, "nanostitching"). O principal objetivo da "nano-costura" é melhorar a tenacidade à fratura interlaminar. Para este propósito, alguns grupos de pesquisa têm investigado maneiras de produzir filmes de CNT sobre substratos planos e transferi-los por meio de técnicas adesivas ao tecido de FC [1]. Outro método é baseado em crescer os CNTs diretamente sobre as fibras, radiais a um monofilamento de fibra (fuzzy fibers), ou verticalmente alinhado sobre a trama do tecido (3D) [2,3,4,5].

No entanto, há um problema crítico no crescimento de CNTs sobre substratos de fibra de carbono no que diz respeito à fácil difusão de nanopartículas de catalisador metálico na estrutura grafítica. O primeiro passo, portanto, para crescer os nanotubos diretamente sobre as fibras de carbono é desenvolver uma barreira de difusão contra os metais catalisadores. Para efeitos da aplicação de compósitos CF/CNT, contudo é fundamental que as propriedades mecânicas originais das fibras sejam mantidas após o processo de produção de CNTs.

Barreiras de difusão podem ser produzidas a partir da deposição de filmes finos de cerâmicas sobre as fibras. Um método viável para deposição dessas barreiras são os processos sol-gel, onde se pode depositar  $\text{SiO}_2$  a partir de hidrólise, ou ainda pela pirólise de TEOS a temperatura entre 600 e 800°C.

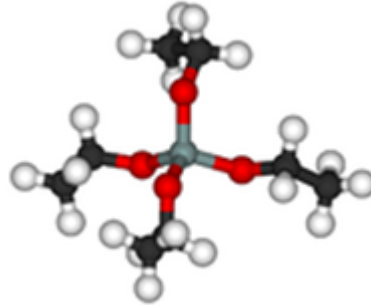
O que ainda não foi estudado é quanto aderida estas camadas tem que estar sobre a fibra de carbono para evitar fraturas indesejadas no compósito. Portanto, pode ser necessário tratamentos a temperaturas maiores, entre 1400 1500°C para melhorar a adesão entre a camada de sílica e a fibra de carbono, através da formação de interfaces de carbetos.

## **1.2. Produção de revestimentos de sílica a partir de pirólise de TEOS**

TEOS é a abreviação de Tetraetoxsilano (ou Tetraetoxisilano, ou Ortosilicato de Tetraetilo, ou Tetra etil orto silicato, ou em inglês, Tetraethoxysilane). Sua fórmula

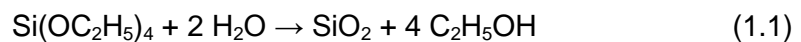


química é:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , ou seja, esta molécula consiste de 4 grupos “etila” ligados ao íon  $\text{SiO}^{4-}$ , chamado de ortosilicato. A sua fórmula estrutural pode ser vista na Figura 1.2.



**Figura 1.2** - Estrutura da Molécula de TEOS. Legenda dos átomos: cinza (Si); vermelho (O); Preto (C); e branco (H)

O TEOS possui uma propriedade de facilmente se converter em dióxido de silício. Esta reação ocorre na presença de água:



Esta reação de hidrólise é um exemplo de processos sol-gel. O produto residual é etanol. A reação prossegue via séries de reações de condensação que converte o TEOS em um sólido similar ao mineral  $\text{SiO}_2$ , via formação de ligações cruzadas de Si-O-Si. As taxas de conversão são sensíveis a presença de ácido e bases, ambos servindo como catalisadores. A elevadas temperaturas ( $>600^\circ\text{C}$ ), o TEOS também se converte em dióxido de silício, mas o co-produto volátil é dietil-éter:

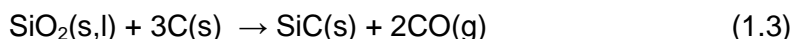


Gardiou, utilizou o TEOS, na forma de sol-gel (hidrólise), para revestir fibras de carbono (CFs), com o intuito de produzir proteção contra a oxidação térmica. Para tanto, foi retirado o “sizing” dos tecidos a uma temperatura de  $900^\circ\text{C}$  por 15h, aplicada a camada do sol-gel, seca a  $60^\circ\text{C}$ . Então, numa etapa posterior, um tratamento térmico a temperaturas em torno de  $1456^\circ\text{C}$  foi realizado em atmosfera de argônio, para que o  $\text{SiO}_2$  se transformasse em SiC [6]. Uma outra alternativa seria utilizar atmosfera de  $\text{N}_2$  para tentarmos obter  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

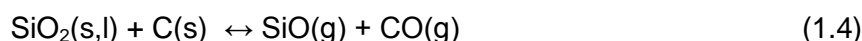
Neste trabalho fizemos o tratamento da camada de sílica com ambos os gases ( $\text{N}_2$  e Ar) a  $1450^\circ\text{C}$  e as principais reações envolvidas nos processos estão descritas abaixo.

### 1.3. Formação de SiC e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em altas temperaturas

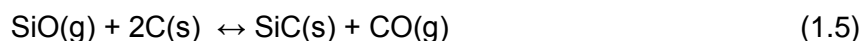
O carbeto de silício pode ser obtido pela redução carbotérmica da sílica com o carbono a temperaturas em torno de 1456°C, como pode ser descrito abaixo [7]:



A literatura mostra valores de uma razão molar C/SiO<sub>2</sub> variando de 1 a 3, onde a reação global é de fato o resultado de duas reações consecutivas envolvendo um intermediário identificado como SiO gasoso. O primeiro passo consiste em uma reação sólido-sólido ou sólido-líquido entre o carbono e a sílica, levando à formação de monóxido de silício gasoso (SiO) e monóxido de carbono (CO) [7]:



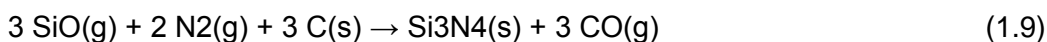
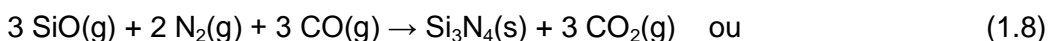
O SiO reage com o carbono ainda de acordo com a reação gás-sólido abaixo [7]:



Já o nitrato de silício pode ser obtido por reação direta entre silício e nitrogênio em temperaturas entre 1300 e 1400°C [8]:



Ou também pela redução carbotérmica seguida por nitratação da sílica [8], que contém partículas ultrafinas de carbono, onde as possíveis reações de síntese são [9]:

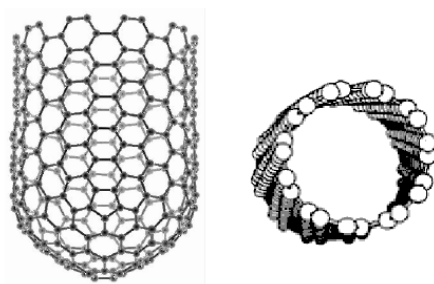


## 2- REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Nanotubos de Carbono e Nanofilamentos

Em 1991, o microscopista Sumio Iijima, da NEC Corporation-Japão, estudava o material depositado no catodo durante evaporação voltaica para síntese de fulerenos. Foi então que ele observou que a região central do depósito do catodo continha uma variedade de estruturas gráficas fechadas, incluindo nanopartículas e nanotubos de carbono (CNT) que não tinham sido observados anteriormente [12]. Em seguida, Thomas Ebbesen e Pulickel Ajayan, do mesmo laboratório, mostraram como os nanotubos poderiam ser obtidos em grandes quantidades, simplesmente pela variação das condições de evaporação a arco voltaico. Esses fatos pavimentaram a explosão de pesquisas nas propriedades físico-químicas de CNTs em todos os laboratórios mundiais. As “agulhas” inicialmente obtidas apresentavam comprimento de até 1 mm, consistindo de tubos concêntricos fechados em uma das extremidades ou camadas de grafites enroladas. Foi constatado que o menor tubo apresentava 2,2 nm de diâmetro, que correspondia aproximadamente a um anel de 30 átomos de carbonos hexagonais [13]. Algumas dessas agulhas consistiam de somente dois tubos fechados na extremidade, enquanto outros continham mais de 50. A separação entre os tubos era de 0,34 nm, que é correspondente à separação interlamelar entre as camadas de grafite. Os nanotubos de carbono são estruturas semelhantes ao fulereno, que consistem de cilindros de grafeno fechados nas extremidades por anéis pentagonais. A figura 2.1 mostra exemplos típicos da estrutura dos CNT.

Em geral, existem dois tipos de CNTs: os CNT de parede simples (SWCNT) e os CNT de múltiplas paredes (VACNT).



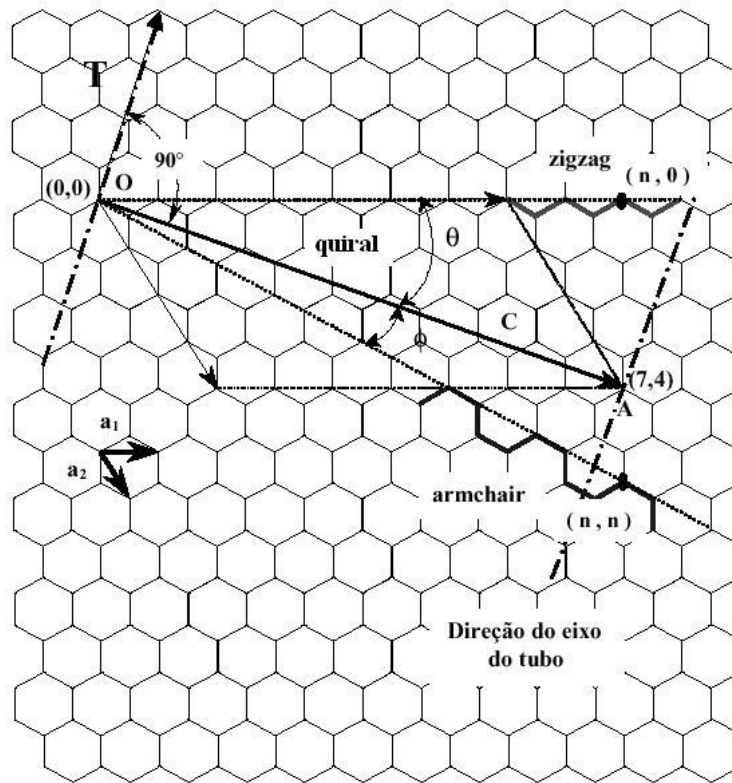
**Figura 2.1:** Exemplos típicos de estruturas de CNT [13].

### 2.1.1. Nanotubos de Carbono de Parede Simples (SWCNT)

Uma maneira simples de representar os SWCNT é considerar uma camada simples de grafite (ou grafeno) e enrolá-la até formar um cilindro. Uma camada simples de grafite está constituída por átomos de carbono formando uma rede hexagonal, com ligações simples e duplas, sendo a distância entre dois átomos mais próximos da ordem de 0,14 nm. Na grafite, as ligações entre camadas são do tipo Van der Waals, sendo a distância entre elas da ordem de 0,34 nm. Como é mostrado na figura 2.2, os SWCNT podem ser construídos enrolando uma folha grafite de tal modo que dois sítios coincidam cristalograficamente. Enrolando a folha da grafite na direção do vetor chiral  $C$ , forma-se um cilindro, onde os pontos com coordenadas (0,0) e (7,4) coincidem (ou seja, os sítios O e A são equivalentes). Neste caso, é formado um CNT chiral com  $n=7$  e  $m=4$ . A direção do vetor chiral  $C$  pode estar definida em relação à direção de dois vetores correspondentes aos CNTs zigzag (ângulo  $\theta$ , ou em relação à direção dos vetores correspondentes aos CNTs armchair (ângulo  $\Phi= 30^\circ - \theta$ ). Em qualquer um dos casos, o ângulo é denominado chiral. Na maioria dos trabalhos relatados na literatura, é utilizado o ângulo  $\theta$ . Portanto,  $\theta = 0^\circ$  para os CNTs zigzag,  $\theta = 30^\circ$  para CNTs armchair e  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  para CNTs chiral. O vetor  $C$  que define a direção de enrolamento, denominado vetor “chiral”, define a posição dos dois sítios, e é especificado por um par de números inteiros (n,m):

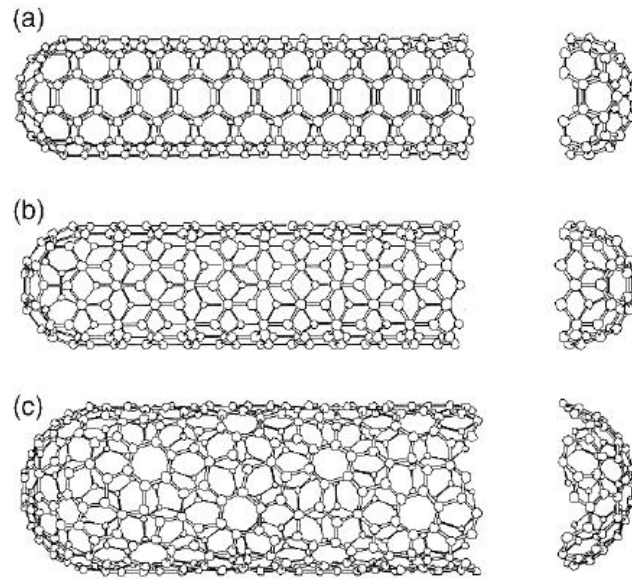
$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + \vec{a}_2; \quad (\text{Equação 2.1})$$

onde  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores unitários da rede hexagonal da folha de grafite. Quando  $n=m$ , são formados os CNTs armchair; quando  $m = 0$ , são formados os CNTs zigzag, e, quando  $n \neq m \neq 0$  são formados os CNTs chiral.



**Figura 2.2:** Representação esquemática da construção de um SWCNT. Adaptado de [13].

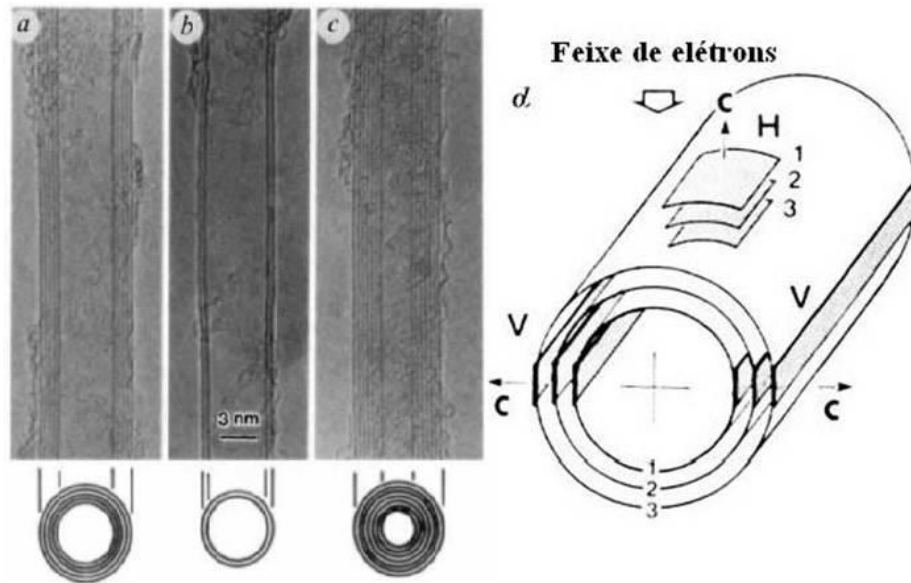
Na figura 2.3, são mostrados, esquematicamente, exemplos dos três tipos de CNTs mencionados anteriormente. Na figura 2.3a, o CNT é do tipo armchair com índices (5,5). Na figura 2.3b, o CNT é do tipo zigzag com índices (9,0). Considerando que seus diâmetros são aproximadamente iguais ao diâmetro de uma molécula C<sub>60</sub>, seus extremos são formados por dois hemisférios obtidos ao cortar esta molécula na direção perpendicular ao seu eixo de simetria C<sub>5</sub>, para o primeiro caso; e na direção normal ao eixo de simetria C<sub>3</sub>, no segundo caso. Na figura 2.3c, é mostrado um nanotubo chiral. Em geral, para CNTs armchair, zigzag ou chiral com diâmetros maiores, existe uma grande variedade para seu extremo tipo “hemisfério”, pois os fulerenos correspondentes apresentam um grande número de isômeros.



**Figura 2.3:** Estruturas geométricas de SWCNT. (a) CNT armchair (5,5), (b) CNT zigzag (9,0) e (c) CNT chiral (10,5). Adaptado da referência [13].

### 2.1.2. Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (MWCNT)

Os CNT constituídos por duas ou mais camadas simples de cilindros coaxiais (obtidos enrolando folhas de grafite), fechados nos seus extremos também com “hemisférios” de fulerenos, os que em geral, apresentam defeitos (presença de pentágonos não isolados e heptágonos), são conhecidos como CNT de paredes múltipla (MWCNT). A distância de separação entre camadas é da ordem de 0,34 nm (3-5% maior que o espaçamento entre as camadas da grafite de aproximadamente 0,339 nm). Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e, portanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais. Na figura 2.4 são mostradas as primeiras observações de MWCNT [14].



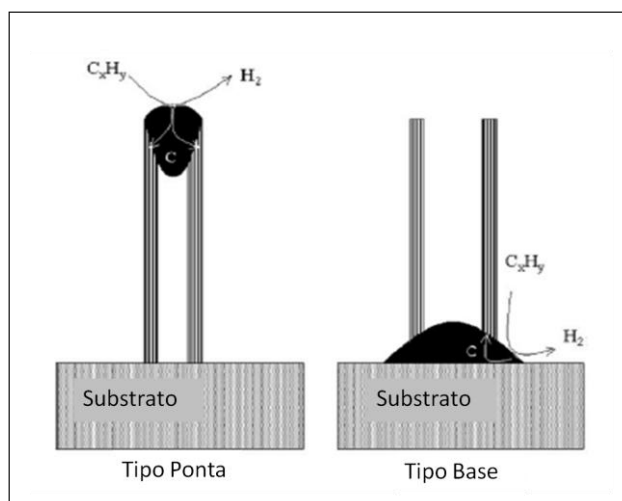
**Figura 2.4:** Observações de MWCNT com N tubos coaxiais e vários diâmetros internos,  $d_i$  e externos,  $d_e$ . (a)  $N = 5$ ,  $d_i = 6,7$  nm, (b)  $N = 2$ ,  $d_e = 5,5$  nm e (c)  $N = 7$ ,  $d_i = 2,3$  nm  $d_e = 6,5$  nm. Adaptado de [14].

### 2.1.3. Síntese de Nanotubos de Carbono

O grande segredo do crescimento dos CNT é uma boa preparação das partículas catalisadoras, que devem possuir diâmetros nanométricos e estar distribuídas uniformemente sobre o substrato [15].

Na figura 2.5 pode-se verificar o desenho esquemático dos mecanismos de crescimentos propostos, tais como “tipo ponta” e “tipo raiz”, para interpretar o crescimento dos CNT. No modelo “tipo ponta”, considera-se que o hidrocarboneto se decompõe sobre a parte superior da superfície de uma partícula metálica para formar átomos de carbono e hidrogênio e, em seguida, os átomos de carbono se difundem através dela, ou sobre sua superfície, até que finalmente se depositam sobre a superfície inferior, formando os CNT. As partículas ficam nas pontas dos CNT durante o crescimento. No modelo “tipo raiz”, um hidrocarboneto é decomposto sobre a superfície lateral da partícula metálica, e os átomos de carbono difundem-se através delas, formando os CNT na parte superior da superfície do metal. Neste caso, a partícula metálica permanece como um suporte para os CNT [15]. Chen e colaboradores [16] observam que a partícula pode se dividir em duas, e uma parte

delas fica no substrato e a outra na ponta. Os diferentes tipos de mecanismos de crescimento são dependentes das interações entre as partículas metálicas e a superfície do substrato. Quando a interação é fraca, as partículas metálicas podem se separar do substrato e, conseqüentemente, são levadas para as pontas dos CNT, caso contrário, as partículas permanecem fixas ao substrato [16].



**Figura 2.5:** Esquema do tipo de crescimento dos CNT durante a síntese [16].

Os métodos de preparação mais utilizados na obtenção de CNT são: descarga por arco, ablação por laser e CVD. Métodos de descarga por arco e ablação por laser são baseados na condensação de átomos de carbonos gerados pela evaporação (sublimação) de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente grafite de alta pureza. As temperaturas de evaporação envolvidas em tais processos aproximam-se da temperatura de fusão da grafite, de 3000 a 4000°C [15-16].

O método CVD vem sendo largamente aplicado na obtenção de CNT. O processo envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalisador metálico. A técnica CVD pode envolver apenas processos térmicos ou utilizar plasma (PECVD) [17]. Os CNT são nucleados e crescidos pelos átomos de carbono advindos da decomposição do precursor, onde o papel das reações com a superfície do substrato é de extrema relevância. Catalisadores são usualmente preparados sobre um substrato utilizando uma das quatro técnicas: (i) sol-gel [18], (ii) impregnação [19], (iii) metalo-orgânico CVD [20] ou (iv) métodos de co-precipitação [21]. As variantes mais comumente encontradas na literatura são: CVD térmico [22], PECVD [23, 24], HipCO (High pressure CO disproportionation) [25] e leito fluidizado [21]. Esta última é a mais eficiente para o processo de escalonamento industrial. Em particular, a técnica de MWCVD é eficiente para a produção de VACNT com elevado grau de pureza, sendo



livre da presença de carbonos amorfos e partículas metálicas fora dos CNT [26]. O método MWCVD tem como característica a produção de VACNT, verticalmente alinhados. O controle do diâmetro, comprimento, estrutura e densidade de tubos por área é facilmente obtido por essa técnica.

Lee e colaboradores [27] prepararam e cresceram MWCNT verticalmente alinhados (VACNT) sobre SiO<sub>2</sub>, gerado pela oxidação de um substrato de Si tipo p, com níquel metálico como catalisador, por CVD térmico. Foi utilizado acetileno como fonte de carbono e a temperatura foram mantidas entre 850 e 950 °C. Essas amostras apresentaram tubos com diâmetros externos menores e o número de paredes diminuiu nas pontas.

Técnicas de PECVD têm sido utilizadas para o crescimento de SWCNT e VACNT, atraindo grande atenção pela sua produtividade em massa, alta uniformidade e bom alinhamento dos tubos. Choi e colaboradores [28] usaram MWCVD para o crescimento de filmes finos de diamantes nanocristalinos e CNT sobre substratos de silício, dependendo dos parâmetros experimentais estabelecidos, tais como concentração de gás metano-hidrogênio, temperatura, tempo e forma de tratamento do substrato.

Outros métodos de deposição também são encontrados na literatura: pirólise plástica [29], síntese por chama [30], síntese líquida de hidrocarbonetos [31], forno solar [32], eletrólise [33], moagem de grafite [34, 35] e tocha por plasma [36].

#### **2.1.4. Nanotubos de carbono: aspectos gerais**

Pesquisas envolvendo nanotecnologia vêm sendo amplamente apoiadas por organizações governamentais e privadas em vários países ao redor do mundo, com investimentos bilionários, principalmente no Japão e E.U.A. [37]. Muitas aplicações práticas envolvendo CNT têm sido reportadas em diversas áreas de conhecimento, tais como sensores químicos [38], materiais emissores de campo [39], dispositivos eletrônicos [40], ânodo em baterias de íons de lítio [41], super-capacitores [42] e armazenamento de hidrogênio [43]. Grandes expectativas vêm sendo aplicadas no desenvolvimento de compósitos poliméricos baseados em CNT, já que esses podem ser usados como reforços em materiais estruturais, para fins aeronáuticos e aeroespaciais. Na engenharia de tecidos surge também grande interesse na utilização dos CNT, onde provavelmente terá sucesso como compósito por apresentar similaridades a componentes naturais do tecido (MEC) [44-46].

Sabendo-se dessas aplicações, muitas companhias buscam a produção de CNT em escala industrial [47]. Dados econômicos atuais mostram que a produção de CNT foi estimada em 36500 toneladas/ano, sendo considerada como um alto investimento se comparados a outras fontes de carbono [48]. Os CNT podem ser comercializados em forma de pó ou suportados por um substrato [49-50] ou mesmo, dispersos em líquidos para serem misturados em uma matriz polimérica [51-52]. Quando os CNT se encontram suportados por um substrato são chamados de filmes. Os filmes podem possuir diversas construções com diferentes geometrias, produzidas por técnicas convencionais ou litográficas.

Os custos dos CNT podem variar de acordo com os processos que foram necessários após a sua obtenção: como crescidos, purificados ou funcionalizados, com comprimentos e diâmetros definidos, e distribuição dos tubos. Algumas aplicações requerem um alto grau de pureza, ou seja, um processo de purificação extremamente eficiente, com a remoção completa de todas as partículas metálicas e carbono amorfo, utilizando-se ácidos minerais e tratamento térmico [53]. Funcionalizações são essenciais para manter dispersões homogêneas em matrizes poliméricas [54] e reconhecimento de certas substâncias específicas (quando usadas como biosensores) [55]. A molhabilidade também tem um papel muito importante, podendo afetar na incorporação de grupos funcionais ou ainda nas interações células/materiais [56].

Muitas iniciativas para estabelecer protocolos para a nanometrologia vêm sendo implantadas em diversos países, por institutos de medidas metrológicas, incluindo o INMETRO no Brasil. Em particular, o National Institute of Standard Technology (NIST, Instituto Norte Americano de Padronização e Tecnologia), publicou um manual detalhado para realização de medidas essenciais envolvendo CNT [57]. Obviamente, dependendo da aplicação dos CNT, seriam necessários dados adicionais, tais como: medidas de resistividade elétrica, força mecânica ou condutividade térmica, por exemplo. Para aplicações biológicas, recomenda-se que seja realizada uma avaliação completa das características das amostras estudadas, uma vez que os tipos de CNT (VACNT ou SWCNT), disposições (filmes, em pó, etc), métodos de produção de seus catalisadores, purificação ou funcionalização, podem influenciar nos resultados. Em qualquer futura aplicação para o desenvolvimento de biomateriais, a garantia de qualidade é primordial, pois vidas humanas estarão envolvidas.

## **3 – DESENVOLVIMENTO**

Como previsto em relatório anterior, neste segundo período da bolsa, a prioridade foi o desenvolvimento de compósitos com nanotubos alinhados. Entretanto, para que este objetivo fosse alcançado primeiramente foi necessário o desenvolvimento e o aprimoramento do processo de crescimento de nanotubos de carbono (CNTs) sobre tecidos de carbono. A principal mudança foi a incorporação de camadas de silício amorfo ou sílica para evitar a difusão das partículas de ferro catalisadoras do crescimento dos CNTs.

As atividades de laboratório foram voltadas para testes de tração em urdumes de fibra de carbono de tecidos (CFs) revestidos com as camadas de silício amorfo ou sílica.

Portanto, o objetivo desta etapa do trabalho foi certificar se o processo de produção de CNTs cânfora/ferroceno sobre estes revestimentos não degradava as propriedades mecânicas originais da fibra de carbono.

### **3.1. Materiais e Métodos**

#### **3.1.1. Descrição do processo de produção da Camada de SiO<sub>2</sub>**

O processo de produção da camada de SiO<sub>2</sub> é constituído por 3 etapas, denominadas pelas letras de A até C. Uma descrição de cada etapa está a seguir.

A) Preparação do Substrato – Nesta etapa, tiras do tecido de carbono são cortadas e postas dentro do reator.

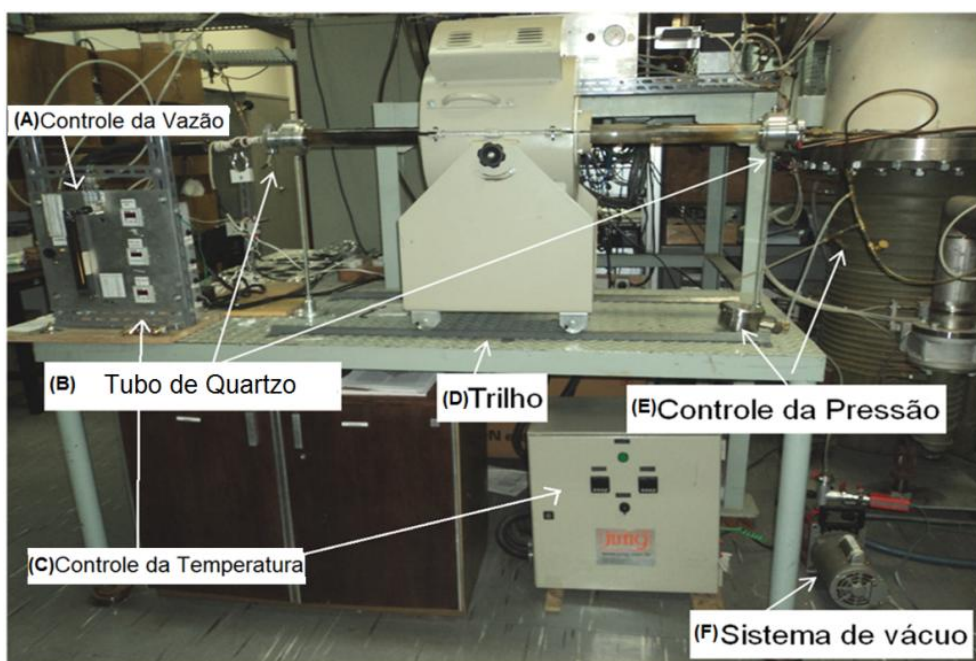
B) Retirada de "Sizing" – Esse pré-tratamento é realizado com as amostras já dispostas no reator, onde se aplica um vácuo inicial chegando a 10<sup>-2</sup> Torr, e depois um fluxo de gás de arraste 1.5L/min de N<sub>2</sub> (poderia ser Ar) a 1atm. Para esse método, parâmetros que influenciam são: temperatura e tempo.

C) Deposição de SiO<sub>2</sub> – Nos trabalhos iniciais optamos apenas por uma impregnação das amostras a partir do TEOS puro, e um aquecimento gradual para formação do filme. Depois foi parametrizada para o próprio reator, onde o TEOS líquido é colocado na câmara para ser evaporado. Essa etapa é feita logo depois de B, mantendo alguns parâmetros. Para esse método, parâmetros que influenciam são: pressão de trabalho,

temperatura de trabalho, temperatura de evaporação, fluxo de arraste e tempo de deposição.

O reator utilizado para deposição de sílica consiste em um tubo de quartzo acoplado a um forno operando entre 700 e 850°C, conforme a Fig 3.1. O TEOS é evaporado numa pré-câmara a 140°C e inserido na região de pirólise arrastado por um fluxo de N<sub>2</sub> a 1,5LPM, durante 5 min.

Este reator é também utilizado para depositar os VACNTs. Para isto, uma mistura de cânfora/ferroceno (16%) é colocada na pré-câmara de evaporação a 200°C, a qual serve como fonte de carbono e catalisador para o crescimento dos VACNTs, mas nesta primeira fase do trabalho nos dedicamos apenas ao estudo da intercâmara de SiO<sub>2</sub> e sua transformação a temperaturas mais elevadas.



**Figura 3.1** – Forno para o processo de deposição da camada de SiO<sub>2</sub> e produção de CNTs.

### **3.1.2. Tratamento térmico realizado em Forno Especial de Grafite – Modelo FG 2000/V para formação de SiC ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

As amostras de fibra de carbono com TEOS pirolisadas foram tratadas termicamente a 1450 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/ min, tempo de permanência de 120min, tanto em atmosfera inerte de Nitrogênio como em Argônio, com um fluxo de 6L/min.



**Figura 3.2** – Forno Especial de Grafite – FG 2000V

### **3.1.3. Caracterização dos materiais**

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, Difractometria de Raio-X e FT- IR no modo ATR foram realizadas nos equipamentos abaixo mencionados:

a) Microscopia Eletrônica de Varredura - Para a realização das análises morfológicas de todas as amostras analisados neste trabalho foi usado microscópios eletrônicos de varredura (MEV): um JEOL JSM 5610 VPI, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Este microscópio foi utilizado para ampliações que variaram entre 500 – 10.000 vezes. Vale ressaltar que, para visualizar a camada intermediária em microscópio de transmissão, a mesma precisa ser presa com fita de carbono aos substratos para que se pudesse haver condução elétrica e assim as imagens pudessem ser capturadas. Já após o crescimento de CNTs era somente para ficar a amostra à base.

b) Difractometria de Raios X - Foram feitas análises de difratometria de raios-X em equipamento da marca PANalytical de modelo X'PERT POWDER, instalado no

Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). O espectro foi obtido com  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $100^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$ , tempo por passo de 15 segundos, e fonte de raio-X de cobre. O experimento foi realizado no Laboratório de Difractometria de raios-X do LAS-INPE.

c) Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) – Os estudos espectrais de FTIR foram feitos utilizando o microscópio de imageamento (Spotlight 400 – Perkin-Elmer) equipado com detector MCT operando a temperatura do nitrogênio líquido, acoplado a um espectrômetro FT-IR (Spectrum 400 – Perkin-Elmer). Modo de imagem por refletância, no intervalo de  $4000-700\text{ cm}^{-1}$ , com 64 varreduras, instalado no Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica da UNIVAP.

### 3.1.4. Certificação das propriedades mecânicas das fibras

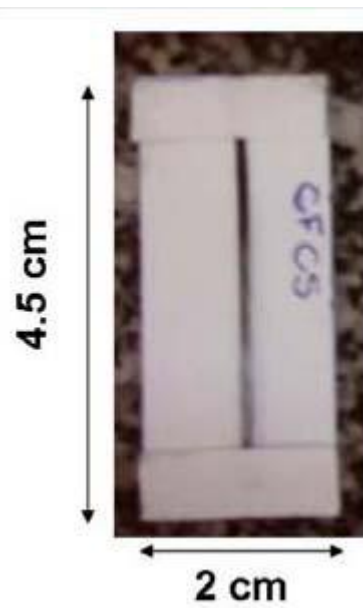
Para a avaliação das propriedades mecânicas das CFs foram realizados testes mecânicos no modo tração dos urdumes ou tramas do tecido de CF da Texiglass CCS200.

A Tabela 1 mostra os dados técnicos desta fibra fornecidos pelo fabricante.

**Tabela 1 - Dados técnicos do tecido CCS - 200**

Informações de Tecelagem				
Tipo de Tecelagem	Sarja 2x2 (Twill 2x2)			
Parâmetros	Unidade	Mínimo	Nominal	Máximo
Peso	g/m <sup>2</sup>	180	200	220
Número de Fios de Urdume	Fios/cm	4,75	5,00	5,25
Número de Fios de Trama	Fios/cm	4,50	5,00	5,50
Largura	cm	126	130	134
Comprimento do rolo	m	45	50	55
Tamanho total do rolo	m <sup>2</sup>	57	65,0	74
Espessura	mm	0,21	0,25	0,29
Carga de Ruptura do Urdume Teórica	Kgf/cm	174	217	239
Carga de Ruptura da Trama Teórica	Kgf/cm	174	217	239
Porcentagem de Resina em Peso	%	0	0	0

Cada amostra foi composta por multifilamentos de fibras com 4,5 cm de comprimento, os quais foram colados em pedaços de cartolina de 2 x 4,5 cm e para cada teste foram preparados 30 corpos de prova. A Figura 3.3 ilustra o corpo de prova.



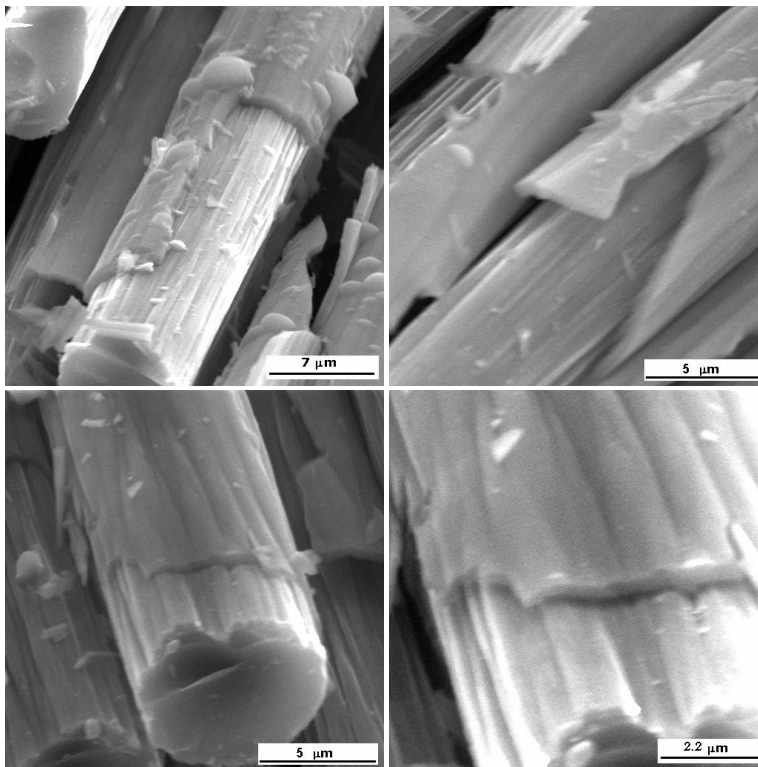
**Figura 3.3** - Corpo de prova para teste de tração

Os testes de tração foram realizados em um equipamento de ensaio Universal, no modo tração, a uma velocidade 0,025 mm/s, com célula de carga de 4,4 kN. Apenas a força de ruptura máxima foi registrada para comparação, desde que as fraturas de CFs são do tipo frágil. Antes de cada teste, o papel suporte foi cortado para evitar interferências nas medidas.

## 3.2. Resultados e Discussão

### 3.2.1. Análises morfológicas da camada de SiO<sub>2</sub> formada

A Fig.4.1 é uma imagem de MEV da camada de SiO<sub>2</sub> obtida a partir da pirólise de TEOS. As amostras foram cortadas com um estilete para que a espessura pudesse ser vista. Estas imagens se referem as amostras obtidas a 850°C. Embora não mostrada aqui, as camadas obtidas a 750°C por 5 min são mais finas.

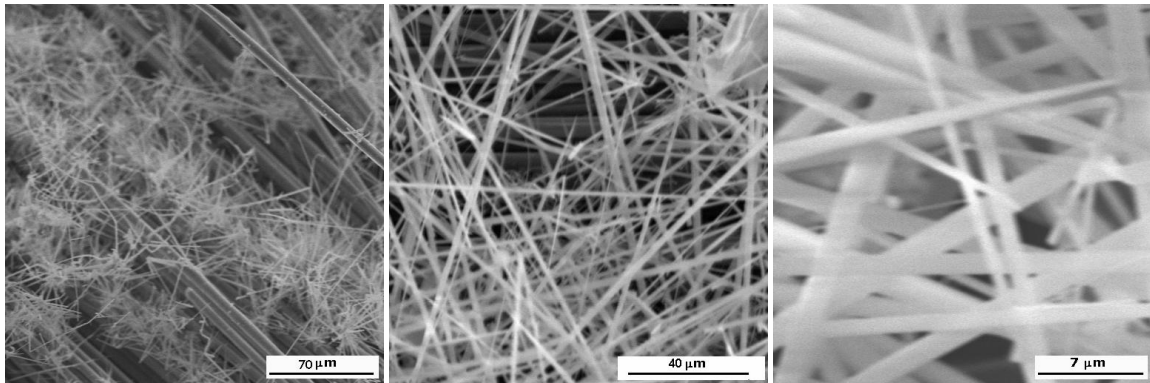


**Fig 4.1** : Imagens de MEV da camada de SiO<sub>2</sub> depositada sobre a fibra de carbono



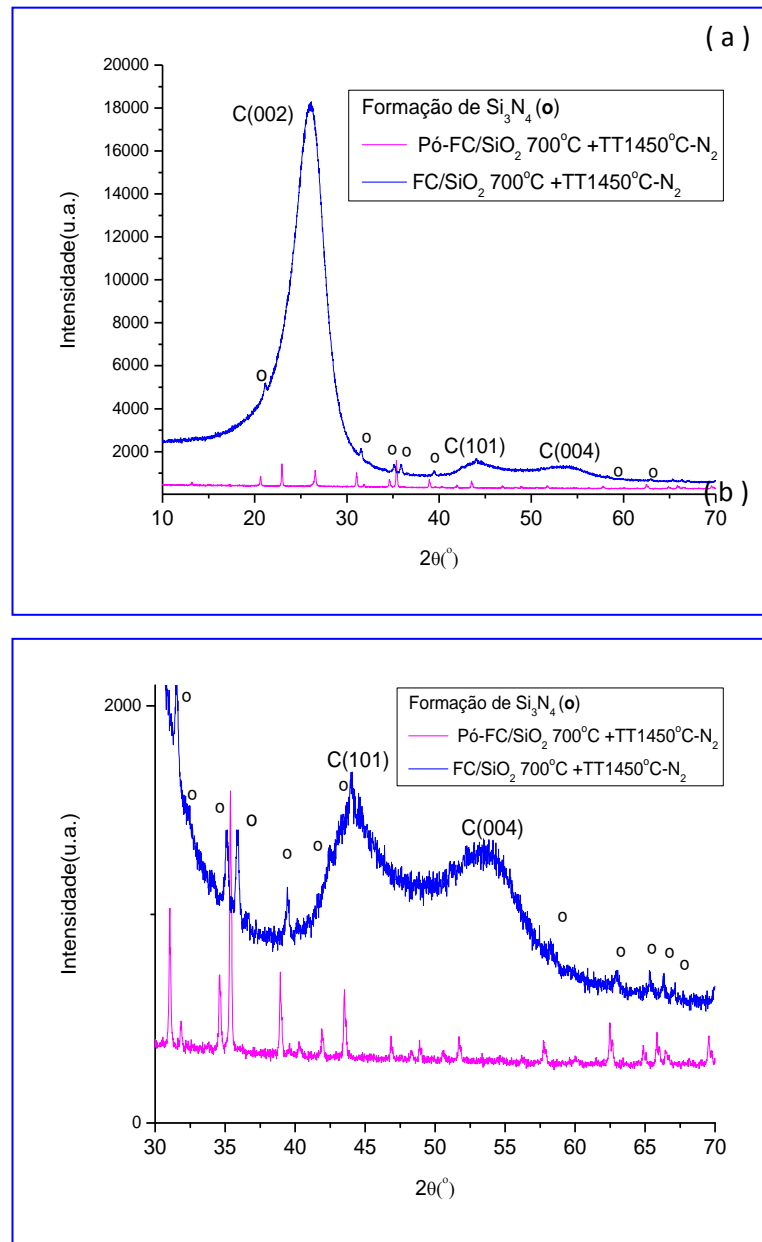
### 3.2.2. Análises morfológicas dos nanofilamentos de $\text{Si}_3\text{N}_4$ formados

Após tratamento térmico realizado em atmosfera de  $\text{N}_2$  a  $1450^\circ\text{C}$ , obtivemos, de acordo com os gráficos mostrados na Fig.4.2 a formação de um pó branco sobre a superfície da fibra de carbono e nas paredes do cadinho de grafite. A Fig.4.3 mostra os difratogramas de raio-X de ambos os pós. Pela análise comparativa das fichas cristalográficas catalogadas, esse pó branco foi identificado como do  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (01-073-1210).



**Fig.4.2** Imagens de MEV após TT- $1450^\circ\text{C}$  em  $\text{N}_2$  mostrando a formação de nanofilamentos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$

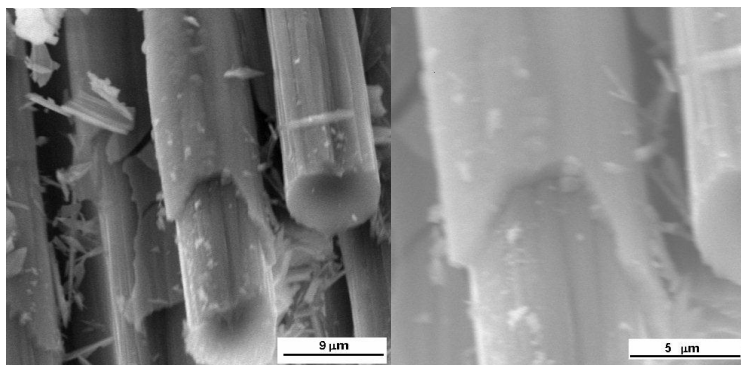
### 3.2.3. Análises estruturais das camadas de $\text{Si}_3\text{N}_4$ formadas



**Fig.4.3:** Difratoograma de Raio-X das amostras tratadas a 1450°C: (rosa) Pó no Cadinho –  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e (azul) Fibra de Carbono com depósito da camada de  $\text{SiO}_2$

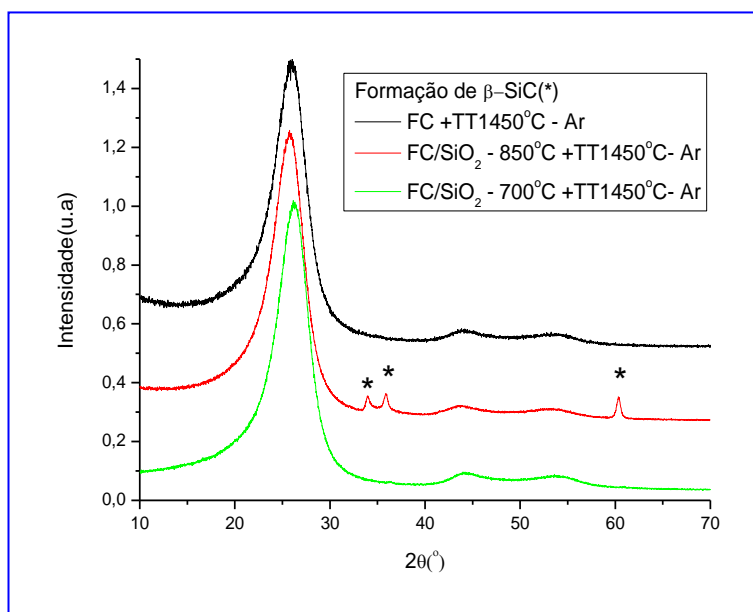
### 3.2.4. Análises morfológicas e estruturais das camadas de SiC formadas

A Fig.4.4 ilustra uma amostra de 850°C tratada a 1450°C em atmosfera de argônio. Neste caso não houve a formação de pó, sendo que as partículas vistas nesta imagem de MEV se referem apenas à fratura da camada pelo estilete.



**Fig.4.4:** Imagens de MEV após TT-1450°C em Argônio mostrando a formação da camada de SiC

O difratograma de Raio-X mostrado na Fig. 4.5 indica que o material formado é o  $\beta$ -SiC de estrutura cúbica (ficha cristalográfica 00-001-1119), pois apresenta picos em  $2\theta = 33,8$ ; detectado próximo a linha da estrutura cúbica (111) do carbeto em  $2\theta = 35,64$ ; e em  $2\theta \sim 60,0$ , assinalado no gráfico por \* e característico de politipos hexagonais [10].

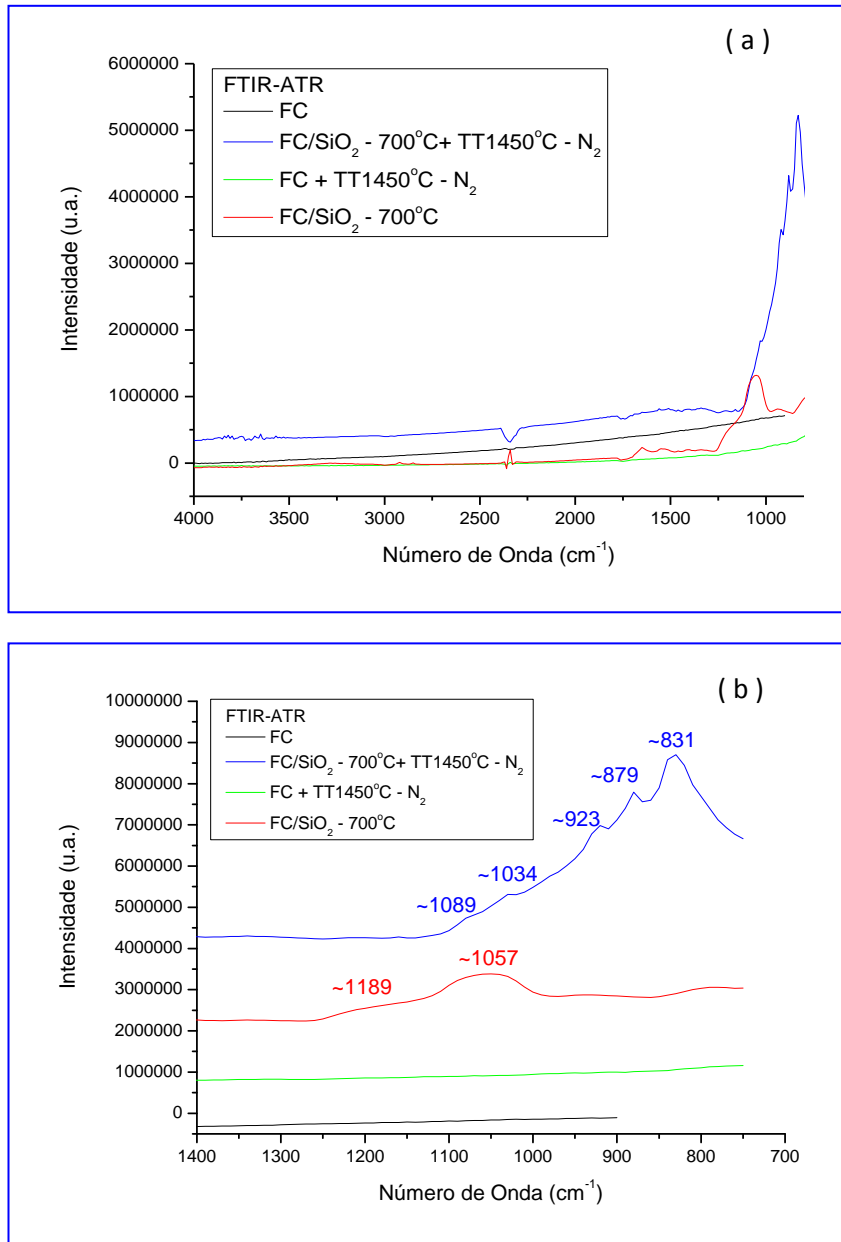


**Fig.4.5:** Difratoograma de Raio-X das amostras de: (preto) Fibra de Carbono + Tratamento Térmico a 1450°C em atmosfera de Argônio, (vermelho) Fibra de Carbono com depósito da camada de SiO<sub>2</sub> a 850°C + Tratamento Térmico a 1450°C em atmosfera de Argônio, (verde) Fibra de Carbono com depósito da camada de SiO<sub>2</sub> a 700°C + Tratamento Térmico a 1450°C em atmosfera de Argônio

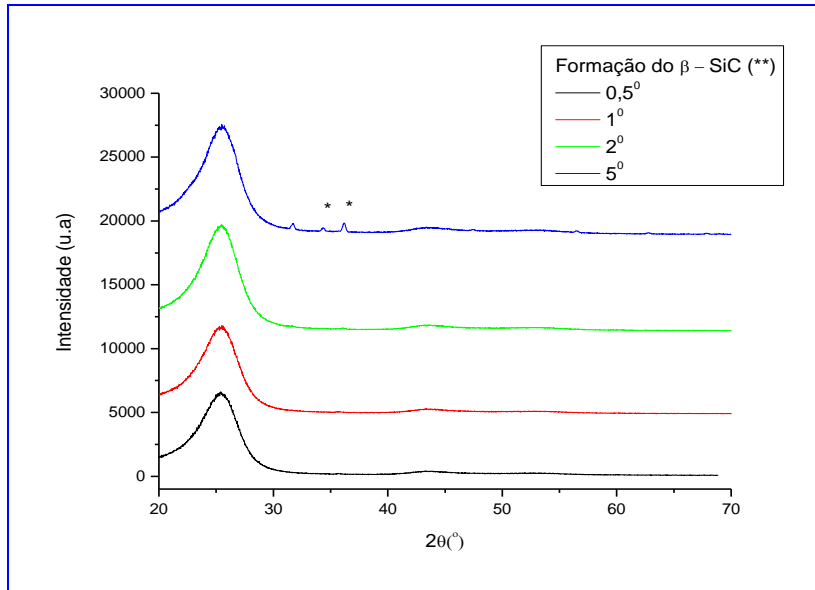
Vale ressaltar que no caso da fibra revestida pela SiO<sub>2</sub> formada a 700°C, a camada formada era muito fina para ser detectada pelo equipamento.

A espectroscopia por absorção no infravermelho (FTIR) também se mostrou uma análise bastante eficaz para o estudo da camada da SiO<sub>2</sub> amorfa bem como das camadas de SiC e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A Fig.4.6 (a-b) mostra os espectros das amostras antes e depois de cada tratamento (em Ar e N<sub>2</sub>). Em (a) temos espectros de 400 a 750 cm<sup>-1</sup> de cada tratamento efetuado e em (b) um detalhe da região de 1400 a 750cm<sup>-1</sup>, onde aparecem os principais picos de cada amostra.

Os picos de SiO<sub>2</sub> podem ser vistos em 1189 e 1067 cm<sup>-1</sup>, e são atribuídos à vibração do Si-O, o pico em ~790cm<sup>-1</sup>, é atribuído à vibração do Si-O-Si e ~930 cm<sup>-1</sup> semelhante à vibração de SiOH. Após o tratamento térmico em N<sub>2</sub>, os picos nos valores de ~1089, ~1034, ~923, ~879 e ~831cm<sup>-1</sup> foram identificados e correspondem ao Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, [11]. Após o tratamento térmico em Ar, foram identificados os picos do SiC.

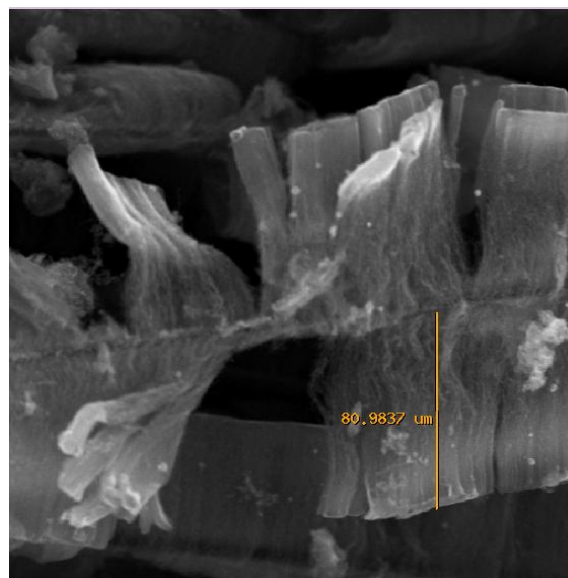


**Fig. 4.6:** FT-IR modo ATR das amostras de: (preto) Fibra de Carbono, (azul) Fibra de Carbono com depósito da camada de SiO<sub>2</sub> + Tratamento Térmico a 1450oC em atmosfera de N<sub>2</sub>, (verde) Fibra de Carbono + Tratamento Térmico a 1450oC em atmosfera de N<sub>2</sub>, (vermelho) Fibra de Carbono com depósito da camada de SiO<sub>2</sub>

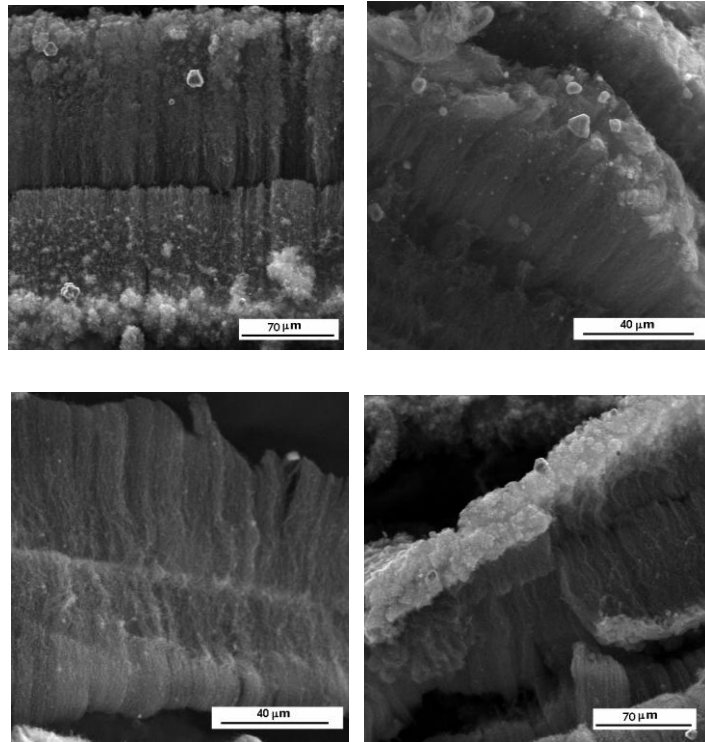


**Fig.4.7:** Difratogramas de Raios-X com ângulos de incidência rasante variando de 0,50 à 50 da amostra de Fibra de Carbono com depósito da camada de SiO<sub>2</sub> a 850oC + Tratamento Térmico a 1450oC em atmosfera de Argônio: (preto) 05o, (vermelho) 10, (verde) 20 e (azul) 50 mostrando a formação do β – SiC.

### 3.2.5. Análises morfológicas dos nanotubos de carbono crescidos sobre fibra de carbono com a camada de SiC



**Fig.4.8** Imagens de MEV de CNT crescidos em fibra de carbono com a camada de SiC mostrando a espessura dos CNTs



**Fig.4.9** Imagens de MEV de CNT crescidos em fibra de carbono com a camada de SiC

### **3.2.6. Testes de tração para a avaliação das propriedades mecânicas das fibras de carbono com nanotubos de carbono verticalmente alinhados depositados com inserção de uma camada difusora de SiC**

Embora fossem do mesmo fabricante (CCS200-Texiglass), diferenças entre lotes de fibras foram observadas, no que concerne ao resultado do teste de tração.

**Lote A:** força de ruptura antes e depois do processo e produção de CNTs são similares, com a utilização da camada protetora de Si amorfo.

**Lote B:** força de ruptura cai para metade após fibra passar por reator de produção de CNTs, independentemente da presença ou não da camada de Si amorfo.

Com estes experimentos, os principais resultados obtidos foram:

- Em comparação com os diferentes lotes utilizados, independente do modulo inicial, acontece à redução deste valor (aproximadamente a metade), e embora sejam do mesmo fabricante, ocorrem pequenas diferenças entre os lotes, tanto na fibra, quanto

no “sizing” utilizado nela, mas nada significativo que justifique a perda das propriedades mecânicas;

- Desta forma, a fibra sem “sizing”, ou seja, tratada termicamente por 1 hora, foi adotado como padrão para as comparações realizadas. E todas as etapas posteriores, como o revestimento de Si e o crescimento de CNT, foram feitas também após a retirada do “sizing”;

Nos testes mecânicos, a CF somente com a camada de SiO<sub>2</sub> apresentou uma força de ruptura de  $89,87 \pm 12,37$  N, com uma deflexão de  $0,48 \pm 0,092$  mm. E após o crescimento de CNT, a força de ruptura foi de  $71,17 \pm 9,09$  N e a deflexão foi  $0,38 \pm 0,088$ . O que demonstra que não houve a fragilização da fibra após o crescimento de CNT.

Entretanto, após tratamento térmico a altas temperaturas para a formação da camada difusora, percebeu-se a degradação térmica oxidativa da fibra. A degradação térmica da fibra é proporcional ao tempo de aquecimento.



## 4- CONCLUSÃO

Camadas de sílica foram produzidas pela pirólise de TEOS e convertidas em  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e SiC. Os tratamentos térmicos em atmosfera de argônio foram mais eficientes desde que permitiram a formação de SiC diretamente sobre fibra, sem a formação de materiais intermediários (pós) como no caso dos tratamentos em  $\text{N}_2$ .

Trabalhos foram realizados no intuito de encontrar estratégias para medição da aderência destas camadas de SiC a fibra de carbono. Uma alternativa encontrada foi a de se fazer o teste de tração mecânica da fibra antes de seu rompimento para visualizarmos se ocorre o rompimento da camada de SiC. Entretanto o resultado não foi satisfatório, pois verificou-se que o tratamento térmico em si já danifica a fibra, independente de ter o filme de Silício ou não. A degradação térmica da fibra é proporcional ao tempo de aquecimento.

As técnicas de raio-X e FTIR foram adequadas para o estudo dos materiais produzidos. No caso da DRX, pôde-se obter uma melhor análise utilizando técnicas de ângulo rasante, para que os picos da fibra de carbono não mascarem possíveis picos de  $\text{SiO}_2$  e que camadas finas de SiC possam ser verificadas.

## 5- ETAPAS FUTURAS

- Definir qual método de purificação dentre os existentes na literatura (químico, térmico e a plasma, entre outros disponíveis) conseguirá eliminar o maior número de resíduos metálicos produzidos pelo processo de produção para viabilizar a utilização deste método de produção escalonável de nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dispersão em soluções poliméricas.
- Avaliar a influência do tratamento a plasma para a funcionalização e conseqüentemente incorporação de terminações químicas específicas para a obtenção de superhidrofilicidade e superhidrofobicidade em nanotubos de carbono verticalmente alinhados (VACNT).

## 6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.P.Salvelat, et al, J. Appl. Phys. A, 69, 255 (1999)
- [2] A. Chaterjee et al., Fibers Polym, 3, 134, (2002)
- [3] Vasconcelos, Y. <http://revistapesquisa.fapesp.br/?art=3120&bd=1&pg=3&lg>
- [4] E.J.Garcia, et al. Compos. Sci and Technol, 68, 2034 (2008)
- [5] V. P Veedu, et al. Nature Materials 5, 457 (2006)
- [6] GARDIOU, R., et al., J. European Ceramic Soc. V.28, p. 2265, 2008.
- [7] C. VIX- GUTERL AND P. EHRBURGER\* - Effect of the properties of a carbon substrate on its reaction with silica for silicon carbide formation.(1997)
- [8] Frank L. Riley. (2004). "Silicon Nitride and Related Materials". Journal of the American Ceramic Society 83 (2). DOI:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01182.x.
- [9] Mahua Ghosh Chaudhuri et al. (2008). "A novel method for synthesis of  $\alpha$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanowires by sol-gel route". Sci Technol. Adv. Mater. 9 (1). DOI:10.1088/1468-6996/9/1/015002.
- [10] C. VIX- GUTERL et al./ Applied Surface Science 210 (2003) 329 – 337
- [11] T.P.Ma, Fellow (1998). "Making Silicon Nitride Film a Viable Gate Dielectric".
- [12] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, v. 354, p. 56-58, 1991.
- [13] EBBESEN, T.W.; AJAYAN, P.M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. Nature, v. 358, p. 220-222, 1992.
- [14] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; CHARLIER, JC; HERNÁNDEZ, E. Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes. Philosophical Transactions of the Royal Society of London series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences, v. 362, n. 1823, p. 2065-2098, 2004.
- [15] XU, X; PACEY, P. D. Interactions between acetylene and carbon nanotubes at 893 and 1019 K. Carbon, v. 39, p. 1835-1847, 2001.
- [16] CHEN, X.; WANG, R.; XU, J.; YU D. TEM investigation on the growth mechanism of carbon nanotubos synthesized by hot-filament chemical vapor deposition. Micron, v. 35, p. 455-460, 2004.

- [17] MEYYAPPAN, M.; DELZEIT, L.; CASSELL, A.; HASH, D. Carbon nanotube growth by PECVD: a review. *Journal Plasma Sources Science and Technology*, v. 12, p. 205-216, 2003.
- [18] SUH, D. J.; PARK, T. J.; KIM, J. H. Fast sol-gel synthetic route to high surface area alumina aerogels. *Chemical Materials*, v. 9, n. 9, p. 1903-1905, 1997.
- [19] IVANOV, V.; NAGY, J. B.; LAMBIN, PH.; LUCAS, A.; ZHANG, X. B.; ZHANG, X. F.; BERNAERTS, D.; VAN TENDELOO, G.; AMELINCKX, S.; VAN LANDUYT, J. The study of carbon nanotubes produced by catalytic method. *Chemical Physics Letters*, v. 223, n. 4, p. 329-335, 1994.
- [20] XU, C.; ZHU, J. One-step preparation of highly dispersed metal-supported catalysts by fluidized-bed MOCVD for carbon nanotube synthesis. *Nanotechnology*, v. 11, p. 1671-1681, 2004.
- [21] SCHWARZ, J. A.; CONTESCU, C.; CONTESCU, A. Methods for preparation of catalytic materials. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 477-510, 1995.
- [22] HERNADI, K. Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds. *Applied Catalysis A: General*, v. 199, n. 2, p. 245-255, 1999.
- [23] ZHANG, Q. YOON, S.F.; AHN, J.; GAN, B.; RUSLI.; YU, M.-B. Carbon films with high density nanotubes produced using microwave plasma assisted CVD. *Journal of Physics Chemistry Solids*, v. 61, p. 1179-83, 2000.
- [24] CHOI, Y.C.; BAE, D.J.; LEE, Y.H.; LEE, B.S.; HAN, I.T.; CHOI, W.B.; LEE, N.S.; JONG MIN KIM, J.M. Low temperature synthesis of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Synthetic Metals*, v. 108, p. 159-163, 2000.
- [25] DAI, H.; RINZLER, A.G.; NIKOLAEV, P.; THESS, A.; COLBERT, D.T.; SMALLEY, R.E. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, v. 260, n. 3-4, p. 471-475, 1996.
- [26] ANTUNES, E. F.; LOBO, A. O.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, v. 45, p. 913-921, 2007.

- [27] LEE, C. J., PARK, J., KANG, S. Y., LEE, J. H. Growth and field electron emission of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 326, p. 175-180, 2000.
- [28] CHOI, Y. C.; JAE BAE, D.J.; LEE, Y.H.; LEE, B.S. Growth of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v. 18, p. 1864-1868, 2000.
- [29] CHUNG, Y. H.; JOU, S. Carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polypropylene. *Materials Chemistry of Physics*, v. 92, n. 1, p. 256-259, 2005.
- [30] NAKAZAWA, S.; YOKOMORI, T.; MIZOMOTO, M. Flame synthesis of carbon nanotubes in a wall stagnation flow. *Chemical Physics Letters*, v. 403, p. 158-162, 2005.
- [31] ZHANG, Y. F.; GAMO, M.N. ; XIAO, C.Y.; ANDO, T. Liquid phase synthesis of carbon nanotubes. *Physica B*, v. 323, p. 293-295, 2002.
- [32] PARADISE, M.; GOSWAMI, T. Carbon nanotubes: production and industrial applications. *Materials & Design*, v. 28, p. 1477-1489, 2007.
- [33] CHEN, Y.; CHADDERTON, L.T.; WILLIAMS, J.S.; GERALD J.F. Solid-state formation of carbon and boron nitride nanotubes. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, v. 343, p. 63-67, 2000.
- [34] AWASTHI, K.; KAMALAKARAN, R.; SINGH, A.K.; SRIVASTAVA, O.N. Ball-milled carbon and hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Engineering*, v. 27, p. 424-432, 2002.
- [35] AMIROV, R.H.; ASINOVSKY, E.I.; ISAKAEV, E.K.; KISELEV, V.I. Thermal plasma torch for synthesis of carbon nanotubes. **High Temperature Material Processes**, v. 10, n. 2, p. 197-205, 2006.
- [36] ZHOU, W.; WANG, Z. L.(eds). *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*. New York: Springer, 2007. 522 p. ISBN: 978-0-387-33325-0.
- [37] HOUSE OF COMMONS SCIENCE AND TECHNOLOGY COMMITTEE. Too little too late? Government investment in nanotechnology. London, mar. 2004. v.1. Disponível em: <http://www.publications.parliament.uk/pa/cm200304/cmselect/cmsctech/56/56.pdf>. Acesso em: 05/07/2012.

- [38] SINHA, N.; MA, J. Z.; YEOW, J. T. W. Carbon nanotube-based sensors. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 3, p. 573-590, 2006.
- [39] XU, N. S.; HUQ, S. E. Novel cold cathode materials and applications. **Materials Science & Engineering R-Reports**, v. 48, p. 47-189, 2005.
- [40] TERRONES, M. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. **International Materials Reviews**, v. 49, p. 325-377, 2004.
- [41] LIU, H. K.; WANG, G.X., GUO, Z.; WANG, J.; KONSTANTINOV, K. Nanomaterials for lithium-ion rechargeable batteries. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 6, p. 1-15, 2006.
- [42] ISOBE, H. TANAKA, T.; MAEDA, R.; NOIRI, E.; SOLIN, N.; YUDASAKA, M.; IIJIMA, S.; NAKAMURA E. Preparation, purification, characterization, and cytotoxicity assessment of water-soluble, transition-metal-free carbon nanotube aggregates. *Angew Chemical International*, v. 45, n. 40, p. 6676-6680, 2006.
- [43] WRONSKI, Z. S. Materials for rechargeable batteries and clean hydrogen energy sources. **International Materials Reviews**, v. 46, p.1-49, 2001.
- [44] THOSTENSON, E. T.; REN, Z. F.; CHOU, T. W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n.13, p.1899-1912, 2004.
- [45] NJUGUNA, B.; PIELICHOWSKI, K. Polymer nanocomposites for aerospace applications: properties. **Advanced Engineering Materials**, v. 5, n. 11, p. 769-778, 2003.
- [46] MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. **Macromolecules**, v. 39, p. 5194-5205, 2006.
- [47] THAYER, A. M. Carbon Nanotubes by the metric ton. *Chemical and Engineering News: Business*, v. 85, n. 46, p. 29-36, 2007.
- [48] DAI, L.; PATIL, A.; GONG, X.; GUO, Z.; LIU,L.; YONG, L.; ZHU, D. Aligned Nanotubes. *Chemical Physics Chemistry*, v. 4, p. 1150-1169, 2003.
- [49] MELECHKO, A.V.; MERKULOV, V.I.; MCKNIGHT, T.E. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly. *Journal of Applied Physics*, v. 97, p. 0413011-04130139, 2005.

- [50] HUCZKO, A. Synthesis of aligned carbon nanotubes. **Applied Physics A-Materials Science & Processing**, v. 74, n. 5, p. 617-638, 2002.
- [51] FU, K. F.; SUN, Y. P. Dispersion and solubilization of carbon nanotubes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3, n. 5, p. 351-364, 2003.
- [52] VAISMAN, L.; WAGNER, H. D.; MAROM, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 128, p. 37-46, 2006.
- [53] ANDREW, R.; JACQUES, D.; QIAN, D.; DICKEY, E.C. Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures. *Carbon*, v. 39, n. 11, p. 1681-1687, 2001.
- [54] SINNOTT, S. B. Chemical functionalization of carbon nanotubes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, n. 2, p.113-123, 2002.
- [55] YE, J. S.; SHEU, F. S. Functionalization of CNTs: new routes towards the development of novel electrochemical sensors. **Current Nanoscience**, v. 2, n. 4, p. 319-327, 2006.
- [56] LIU, H.; ZHAI, J.; JIANG, L. Wetting and anti-wetting on aligned carbon nanotubes films. *Soft Materials*, v. 2, p. 811-821, 2006.
- [57] HONG, Y. C.; SHIN, D.H.; CHO, S.C.; UHM, H.S. Surface transformation of carbon nanotube powder into super-hydrophobic and measurement of wettability. *Chemical Physics Letters*, v. 427, n. 4-6, p. 390-393, 2006.