

SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO PELO MÉTODO CVD PARA NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Tiago Leonardi¹, Marcel Marchesin¹, Julio R. Bartoli^{1*}, Inés Pereyra², Marcelo N.P. Carreño², Igor Abe²

¹ Universidade Estadual de Campinas, Departamento de Engenharia de Materiais e de Bioprocessos. Faculdade de engenharia Química. Correo electrónico: bartoli@feq.unicamp.br

² Universidade de São Paulo, Laboratório de Microeletrônica, Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos Escola Politécnica

Recibido: Enero 2015; Aceptado: Septiembre 2015

RESUMEN

Os nanotubos de carbono têm sido reconhecidos como de grande interesse em nanotecnologia, em particular, quando utilizados como aditivos em nanocompósitos de polímero devido às suas excelentes propriedades. Desde sua descoberta, os nanotubos de carbono têm sido estudados em relação aos parâmetros de síntese e, mesmo que resultados interessantes tenham sido obtidos, a falta de experimentos planejados estatisticamente para avaliar a existência de interações significativas entre estes parâmetros. Por tanto, o objetivo deste trabalho é explorar as rotas de síntese via CVD utilizando o catalisador binário Co/Mn e planejamento experimental 2³. Os parâmetros: temperatura, taxa de CH₄/N₂ fluxo e tempo de síntese são estudados. As variáveis respostas como diâmetro, pureza e tipos de nanotubos de carbono são usados para optimizar a síntese de nanotubos nas condições de contorno do desenho experimental proposto.

Palavras Chaves: Nanotubos de carbono, Chemical vapor deposition (CVD), Chemical vapor deposition (CVD), nanocompósitos poliméricos.

ABSTRACT

Carbon nanotubes have been recognized as of great interest in nanotechnology, in particular, when used as additives in polymer nanocomposites due to their excellent properties. Since their discovery, CNTs have been studied for the synthesis parameters and even interesting results have been obtained, these works lack of statistically designed experiments to evaluate the existence of significant interactions between these parameters. Therefore, the aim of this research is to explore the routes of synthesis via CVD using the binary catalyst Co/Mn and factorial design of experiments 2³. The parameters: Temperature, flow rate of CH₄/N₂ and synthesis time is studied. The responses variables as diameter, purity and types of CNTs are used to optimize the synthesis of nanotubes in the boundary conditions of the proposed experimental design.

Key words: Carbon nanotubes (CNTs), Chemical vapor deposition (CVD), Factorial design, polymer nanocomposites

INTRODUÇÃO

Nanotubos de carbono (NTCs) foram descritos, pela primeira vez, por Iijima [1] e, desde sua descoberta, têm contribuído para o desenvolvimento de estudos nas áreas da física, química e ciência dos materiais [2]. Desde então, os NTCs têm sido um material extremamente promissor. Suas propriedades extraordinárias como: resistência à tração, 100 vezes superior à do aço, mais duro que o diamante, condutividade elétrica superior a do cobre, condutividade térmica superior a do diamante, desencadearam uma corrida ao ouro na academia e laboratórios industriais por todo o mundo na busca por aplicações práticas para os mesmos [3]. Além de pesquisas que buscam novas rotas para a síntese dos nanotubos, visando à otimização na produção dos mesmos, é cada vez maior o estudo de suas possíveis aplicações como aditivos em nanocompósitos poliméricos. Dessa forma, interessantes resultados vêm sendo obtidos e estes nanocompósitos estão contribuindo muito

para o desenvolvimento científico e tecnológico das mais diversas áreas da ciência.

Lavall et al. [4] sintetizaram nanocompósitos poliméricos utilizando nanotubos de carbono de paredes multiplas e poliuretana termoplástica (TPU), conseguindo aumento significativo de condutividade elétrica, em relação à matriz polimérica, empregando pequenas quantidades da carga. Já *Canobre et al.* [5] incorporaram os nanotubos, via polimerização *in situ*, à matriz polimérica de PAni obtendo melhora na condutividade elétrica da mesma. *Rahmanian et al.* [6] aditivaram uma matriz de epóxi com NTCs e fibras de carbono curtas, buscando reforço mecânico e os resultados apontaram uma melhora significativa no módulo elástico e de armazenamento, bem como na resistência ao impacto. *Liu et al.* [7] estudaram a influência dos NTCs na fusão, morfologia, cristalização e propriedades mecânicas da blenda PA6/ABS, notaram que os mesmos atuaram como agente de nucleação eficaz aumentando a cristalinidade de PA6, assim como, das propriedades mecânicas para pequenas adições de nanotubos. *Paula et al.* [8] mostraram que os nanotubos, quando dentro do organismo de camundongos, penetram nas células de carcinoma de pulmão (LLC) inibindo a resposta proliferativa das LLC *in vitro*. Parte das atividades do nosso grupo de pesquisa é o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, como PMMA e NTCs, via polimerização *in situ* assistida por ultrassom, com o objetivo de obter um polímero transparente e semicondutor para substituir o vidro ITO (óxido de estanho e índio) em aplicações como dispositivos eletrônicos, fotovoltaicos e filmes ópticos.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O delineamento experimental proposto para avaliar as variáveis de síntese de NTCs via processamento em forno tubular CVD (*Chemical Vapour Deposition*), utilizando o catalisador binário Co/Mn, é um planejamento fatorial com três fatores a dois níveis (2^3), com um ponto central a três repetições (estimativa do erro), ver Tabela 1.

São totalizados onze experimentos (Tabela 2). As respostas do planejamento experimental medidas são: pureza, determinada pela quantidade de NTCs na amostra por análises termogravimétricas (TGA) e por espectrometria *Raman* medindo-se a razão entre as intensidades do pico D, correspondente a estruturas grafíticas desordenadas, e o pico G, correspondente a nanotubos de carbono perfeitos (I_D/I_G). Análises morfológicas dos NTC são também realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Espera-se obter um modelo matemático válido nas condições de contorno estabelecidas pelos níveis das variáveis escolhidas, analisando-se também as suas superfícies de resposta e curvas de contorno.

Tabela 1. Níveis e fatores estudados no planejamento experimental 2^3 com ponto central.

Fatores		Valores codificados e reais		
		-1	0	1
T (°C)		850	900	950
CH ₄ /H ₂ (mL CH ₄ /mL N ₂)		1:1	2:1	3:1
Tempo (min)		5	15	25

Tabela 2. Descrição dos experimentos 2^3 com ponto central a 3 repetições.

Ensaios	Níveis Codificados			Níveis		
	X ₁	X ₂	X ₃	T (°C)	CH ₄ /H ₂	t (min.)
1	-1	-1	-1	850	1:1	5
2	1	-1	-1	950	1:1	5
3	-1	1	-1	850	3:1	5
4	1	1	-1	950	3:1	5
5	-1	-1	1	850	1:1	25
6	1	-1	1	950	1:1	25
7	-1	1	1	850	3:1	25
8	1	1	1	950	3:1	25
9	0	0	0	900	2:1	15
10	0	0	0	900	2:1	15
11	0	0	0	900	2:1	15

Forno tubular CVD. Todas as amostras foram preparadas num reator tubular CVD de aquecimento por resistência elétrica, revestido com cerâmica refratária, da marca *Kokusai (Tokyo Japan)*. O “leito” do reator é um tubo de quartzo de duas polegadas de diâmetro e 70 cm de comprimento. Este reator está situado no *Laboratório de Microeletrônica da Faculdade de Engenharia Elétrica POLI-USP*. Como suporte para os catalisadores foram utilizadas placas de quartzo de uma polegada quadrada de área e 1 mm de espessura (*Dykrom*).

Preparação do catalisador. Para síntese dos catalisadores bimetálicos de Co/Mn os seguintes sais foram utilizados: Acetato de Co (II) (C₄H₆CoO₄.4 H₂O) (P.A.) e acetato de Mn (II) ((CH₃CO₂)₂Mn.4 H₂O) (PA) (todos da marca *Vetec*). Os gases utilizados durante a síntese foram o N₂ (99,995%) e o CH₄ (99,999%) (*White Martins*).

Os catalisadores foram preparados utilizando-se os dois sais na proporção 1:1 M. Preparou-se uma solução, mantendo-se a proporção estequiométrica, com etileno glicol e a mesma foi mantida sob agitação constante e refluxo a 90°C por 5 h. Logo após, a solução foi seca a 160°C por 24 h obtendo-se um pó roxo. Este pó é macerado em gral e peneirado em uma peneira de 325 mesh, obtendo-se o catalisador.

Síntese dos nanotubos de carbono. O catalisador é disperso no substrato e sua massa é registrada. O substrato + catalisador são dispostos na parte central do forno e aquecidos a 700°C,

sob atmosfera de N₂, por 1 h. Após a calcinação, a amostra é aquecida até a temperatura desejada (conforme planejamento fatorial mostrado na Tabela 2) e o fluxo de gás CH₄ é, então, liberado na razão desejada CH₄/N₂. Espera-se o tempo de síntese pré-definido no planejamento. A amostra é então resfriada até 250°C, sob atmosfera de N₂, e, posteriormente, é retirada do forno, colocada em dessecador e depois a massa é medida à temperatura ambiente. O rendimento de carbono, é calculado usando a seguinte equação:

$$\text{Rendimiento de carbono} = \frac{(M_{total} - M_{cat})}{M_{cat}} \cdot 100 \quad (1)$$

onde M_{Total} é a massa total do catalisador + produto e M_{Cat} é a massa inicial do catalisador.

Purificação química dos NTC. Os NTCs foram purificados utilizando-se uma solução de HCl 1M por 1 hora no banho de ultrassom (25 kHz) e posteriormente filtrada a vácuo e enxaguada com água destilada. Após o enxague as amostras foram secas a 110°C *overnight*, em estufa sem circulação de ar.

Técnicas de caracterização empregadas.

Caracterização do catalisador. As imagens de MEV e análise de EDS do catalisador, antes e depois do tratamento térmico, foram realizadas na tensão de 20 kV e ampliações de 500 e 2000x no equipamento modelo MEV: *Leo 440i* e modelo EDS: 6070, marca MEV/EDS: *LEO Electron Microscopy (Cambridge, Inglaterra)*, situado no *Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC)*, FEQ-UNICAMP.

Caracterização dos Nanotubos de carbono. Os nanotubos são caracterizados via microscopia eletrônica de varredura (MEV, Nano SEM400-FEI), Microscopia eletrônica de transmissão (MET, JEOL JEM 2100F HRP) e espectroscopia *Raman* (WITEC, confocal *Microscope Alpha300 R*). A espectroscopia *Raman* foi feita com lentes com aumento de X10 e X50, com laser de 532 nm. As análises de MET foram feitas com tensão de aceleração de 300 kV e faixa de ampliação de 50 a 800 mil vezes com fonte de elétrons de LaBF₆ (uma porção da amostra foi dispersa em metanol via banho de ultrassom e, uma gota desta solução foi então depositada sobre uma grelha de cobre de malha 400 mesh coberto com um filme de carbono).

As análises de MEV foram realizadas na tensão de 20 kV e as ampliações variaram de 20.000 a 300.000X. As amostras foram depositadas na forma de pó sobre uma fita adesiva dupla face de carbono afixada em porta-amostra de alumínio e analisadas sem recobrimento.

As análises de TGA foram realizadas num analisador termogravimétrico marca *Shimadzu*, modelo TGA-50M (*Kyoto-Japan*) com auxílio de uma balança analítica marca *Mettler-Toledo*, marca MX5 (*Zurich- Suíça*), que não faz parte do equipamento de TGA. O aquecimento foi realidade de 25 a 850°C na taxa de 10°C/min. sob atmosfera de ar sintético a 100 mL/min.

RESULTADOS

CATALISADOR

Microscopia eletrônica de varredura/EDS. Nas Figuras 1 e 2, são mostrados a imagens de MEV do catalisador binário Co/Mn, antes e depois do tratamento térmico (TT), e, seus respectivos espectros de EDS. Pelas imagens de MEV, nota-se que nas amostras sem TT as partículas de catalisador encontram-se aglomeradas. Após o TT, essas aglomerações aparecem em menor número, indicando que a calcinação foi uma etapa adequada no método de preparação do catalisador. Porém, nota-se também que, mesmo após o tratamento térmico, parte das partículas não possui as dimensões requeridas (diâmetro) para o crescimento dos nanotubos de carbono, fato que poderia explicar a quantidade de catalisador residual nas amostras.

Uma alternativa pode ser a melhoria ou substituição da etapa de maceração do catalisador, por uma outra técnica de micronização adequada.

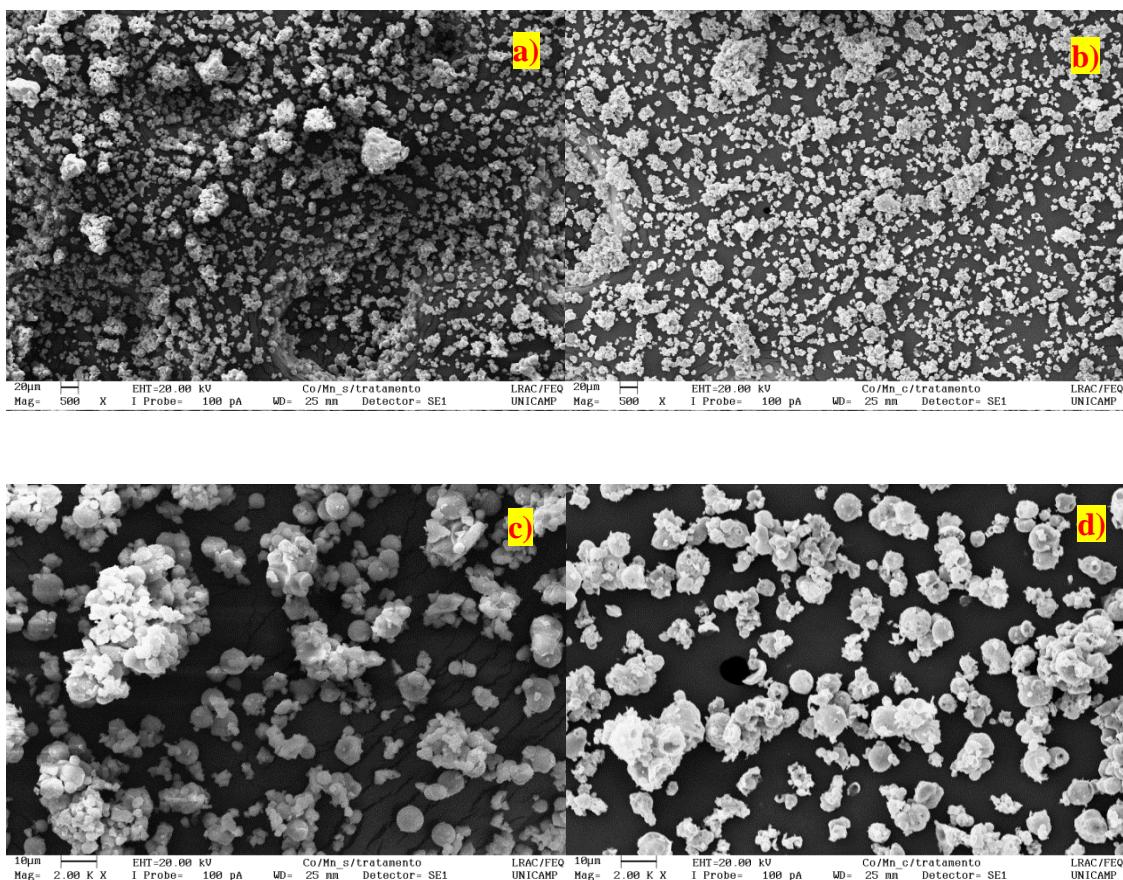


Figura 1. Imagens de MEV do catalisador Co/Mn; Ampliação de 500X (a) Sem tratamento térmico e (b) Com tratamento térmico e Ampliação de 2.000X (c) Sem tratamento térmico e (d) Com tratamento térmico.

Nos espectros de EDS, observam-se os picos referentes ao C, O, Mn e Co antes e após o tratamento térmico. Após o tratamento, as quantidades (% atômica) de Co e Mn praticamente dobraram e quantidade de oxigênio reduzida a praticamente um terço.

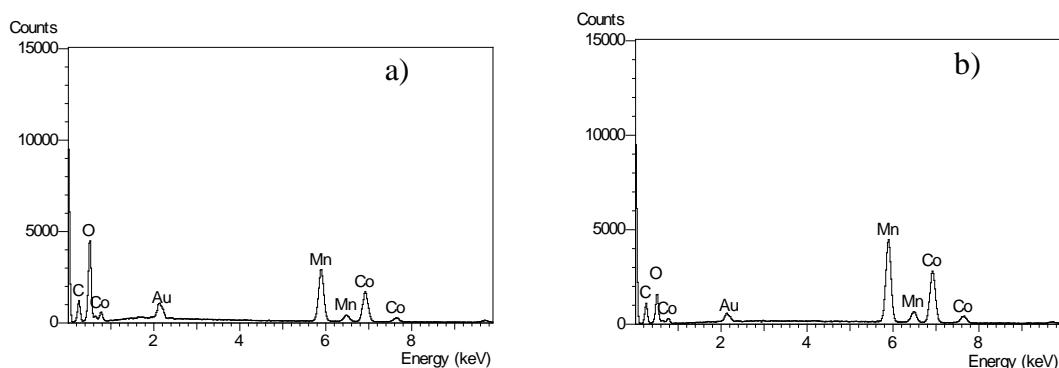


Figura 2. Espectros de energia dispersiva EDS: (a) antes do tratamento térmico e (b) depois do tratamento térmico.

Nanotubos de carbono

Espectroscopia Raman. A espectroscopia *Raman* indica a formação de NTCs em todas as amostras sintetizadas. A Figura 3 (a) e (c) mostra os espectros referentes aos ensaios 3 e 11, os espectros das demais amostras apresentam bandas de absorção nas mesmas frequências, mas com variações em suas respectivas intensidades. Uma banda larga em torno de 1.340 cm^{-1} é atribuída às estruturas grafíticas desordenadas, denominada banda D (D – desordem), e seu pico harmônico entre 2.450 e 2.650 cm^{-1} , denominado D'. A banda de alta frequência entre 1.500 e 1.600 cm^{-1} , denominada de banda G, é associada à nanotubos perfeitos [10]. Em nenhuma amostra observou-se pico referente ao modo de respiração radial (*RBM* – *radial breathing mode*), que corresponde à vibração radial dos átomos de carbono ao longo do eixo do nanotubo, típico de nanotubos de parede simples ou poucas paredes. Através da espectroscopia *Raman*, o grau de grafitização ou a qualidade do material foi avaliado, utilizando-se a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) que representa a proporção de nanotubos perfeitos numa amostra. Quanto menor for essa razão, menor o grau de grafitização do material e, portanto, melhor a qualidade dos nanotubos formados. A razão (I_D/I_G) possui uma relação linear com o inverso da dimensão do cristalito no plano [11].

Tabela 3. Comparativo entre (I_D/I_G) das amostras pré e pós purificação

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I_D/I_G	0,90	0,95	0,84	0,89	0,93	0,89	0,83	0,89	0,89	0,80	0,87
I_D/I_G Purificada	0,88	0,65	0,64	0,67	0,75	0,48	0,64	0,61	0,55	0,74	0,56

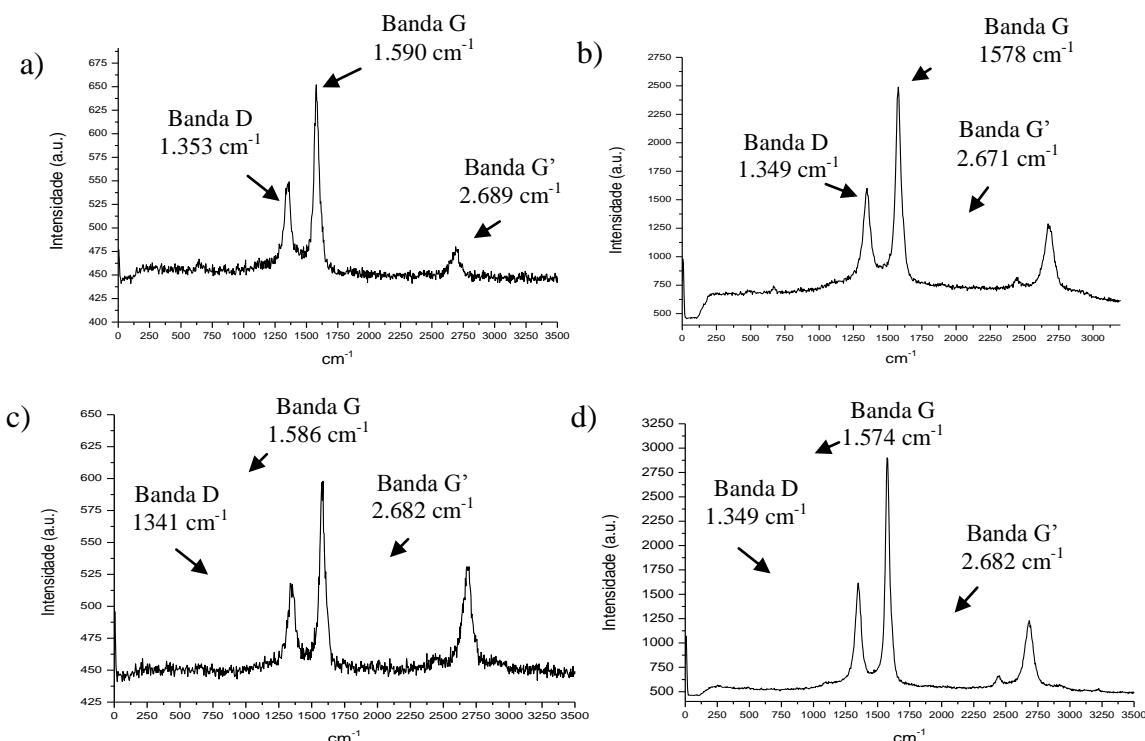


Figura 3. Espectro *Raman* das amostras (a) 3 (850°C; CH₄/N₂ – 3:1; 5 min); (c) 11 (900°C; CH₄/N₂ – 2:1; 15 min) e os respectivos espectros comparativos pós-purificação (b) e (d).

As razões (I_D/I_G) para as amostras sintetizadas, e ainda não purificadas, estão próximas a 1, fato que revela o alto grau de desordem estrutural e baixa pureza. A análise estatística da variância (ANOVA com 95% de confiança) das amostras pós-purificação, Tabela 4 não apresenta diferenças significativas entre as variáveis, mesmo quando a temperatura de síntese é alterada. No estudo realizado por *Kim et al.* notaram que o valor de I_D/I_G diminui de 0,87 para 0,44 com o aumento da temperatura de 600 para 800°C. Isto é, o grau de perfeição cristalina ordenada de longo alcance dos NTCs estaria aumentando com a temperatura [11].

Os tratamentos oxidativos (purificação) são geralmente utilizados para remover impurezas carbonáceas ou limpar a superfície metálica para posterior remoção do metal. A principal desvantagem da oxidação é que não somente as impurezas são oxidadas, mas também os nanotubos de carbono. Entretanto, os danos causados aos nanotubos são menores que os danos às impurezas, pois as impurezas possuem relativamente mais defeitos ou uma estrutura não tubular, sendo, portanto, mais afetadas pelo tratamento oxidativo [12]. Desta forma a qualidade dos nanotubos é melhorada.

Após a purificação química (HCl 1 M por 60 minutos no banho de ultrassom com frequência de 25 kHz) as amostras foram novamente caracterizadas via *Raman*. Nota-se uma melhora significativa no índice (I_D/I_G) comparado com as amostras não purificadas (Tabela 3), indicando uma melhora de qualidade e pureza dos NTCs devido a eliminação de estruturas grafíticas desordenadas. A Figura 3 (b) e (d) mostra os espectros referentes aos ensaios 3 e 11 após

serem purificadas quimicamente. A análise estatística dos resultados I_D/I_G das amostras de NTC purificadas é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. a) Efeitos das variáveis (ANOVA) na resposta I_D/I_G a 95% de confiança, das amostras purificadas quimicamente; b) reparametrizada.

a) Effect Estimates: Var.: I_D/I_G Purificada; R-sqr=.8342; Adj:.2538 2**(3-0) design; MS Residual=.0095434 DV: I_D/I_G Purificada							b) Effect Estimates: Var.: I_D/I_G Purificada; R-sqr=.76527; Adj:.57749 2**(3-0) design; MS Residual=.0054043 DV: I_D/I_G Purificada						
Factor	Effect	Std.Err.	t(2)	p	-95, % Cnf.Limit	+95, % Cnf.Limit	Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95, % Cnf.Limit	+95, % Cnf.Limit
Mean/Interc.	0,664900	0,030892	21,52304	0,002152	0,531980	0,797820	Mean/Interc.	0,664900	0,023247	28,60141	0,000001	0,605141	0,724659
(1) X_1	-0,133500	0,069078	-1,93261	0,192992	-0,430717	0,163717	(1) X_1	-0,133500	0,051982	-2,56819	0,050145	-0,267124	0,000124
(2) X_2	-0,056000	0,069078	-0,81068	0,502678	-0,353217	0,241217	(2) X_2	-0,056000	0,051982	-1,07729	0,330558	-0,189624	0,077624
(3) X_3	-0,079500	0,069078	-1,15088	0,368803	-0,376717	0,217717	(3) X_3	-0,079500	0,051982	-1,52937	0,186721	-0,213124	0,054124
1 by 2	0,129500	0,069078	1,87470	0,201677	-0,167717	0,426717	1 by 2	0,129500	0,051982	2,49124	0,055077	-0,004124	0,263124
1 by 3	-0,033000	0,069078	-0,47772	0,679965	-0,330217	0,264217							
2 by 3	0,053500	0,069078	0,77449	0,519666	-0,243717	0,350717							
1*2*3	0,004000	0,069078	0,05791	0,959089	-0,293217	0,301217							

A ANOVA da resposta I_D/I_G não apresenta diferenças significativas e nem interações entre as variáveis X_1 (Temperatura), X_2 (Precursor CH_4) e X_3 (Tempo). Todavia, observa-se que as interações duplas X_2X_3 e X_1X_3 bem como a interação tripla apresentam valor p relativamente alto. Assim estas interações X_1X_3 , X_2X_3 e $X_1X_2X_3$ foram removidas da análise (resíduo), reparametrização. Deste modo, uma outra ANOVA foi realizada (Tabela 5b) e verificou-se que as variáveis X_1 (Temperatura) e a interação X_1X_2 (Temperatura e Precursor) tornaram-se quase significativas ($p \sim 0,05$). Isto é, um aumento da temperatura de síntese tende a reduzir I_D/I_G , como reportado por Kim *et al.* [11], e sua interação com o precursor CH_4 tende a um efeito oposto. O modelo matemático ($R^2 = 0,78$) obtido para esta análise foi:

$$I_D/I_G = 0,664 - 0,067X_1 - 0,028X_2 - 0,040X_3 + 0,065X_1X_2.$$

Ainda que as variáveis estudadas não sejam significativas para a resposta I_D/I_G , em questão, nota-se uma tendência de melhoria da qualidade dos NTCs nas condições: Temperatura (X_1) no seu nível máximo 950°C (-1), sua interação dupla ($X_1: -1$ e $X_2: -1$) com Fluxo de CH_4/N_2 (X_2) em seu mínimo 1:1, e a variável Tempo (X_3) também em seu mínimo 5 min. Estes resultados são determinantes para reduzir custos de processo de síntese de NTC via CVD nas condições de contorno estudadas; isto é, operando com as variáveis fluxo de CH_4/N_2 e tempo no forno em seus níveis mínimos, uma vez que não há variações significativas.

No tratamento estatístico das amostras não purificadas, para a resposta I_D/I_G , verificou-se que nenhum dos fatores é significativo ou possuem interação entre si, mesmo após uma reparametrização.

Microscopia eletrônica de varredura. A verificação da formação dos nanotubos de carbono e

determinação da morfologia foram feitas através de análises MEV. As micrografias de MEV da Figura 4 são referentes à amostra 3 (não purificada) e são similares às demais, mostram alta densidade de NTCs, do tipo *bamboo-like*, aglomerados (diâmetros entre 13 e 38 nm), juntamente com partículas de catalisador na forma residual ou sem reagir (partículas esféricas). Nota-se também a presença de partículas de catalisador encapsuladas em uma das extremidades dos nanotubos. Houve uma tendência do aumento no diâmetro (25 a 60 nm) dos nanotubos nas amostras 5, 6, 7 e 8, com tempo de síntese de 25 min, isto é no nível máximo do planejamento.

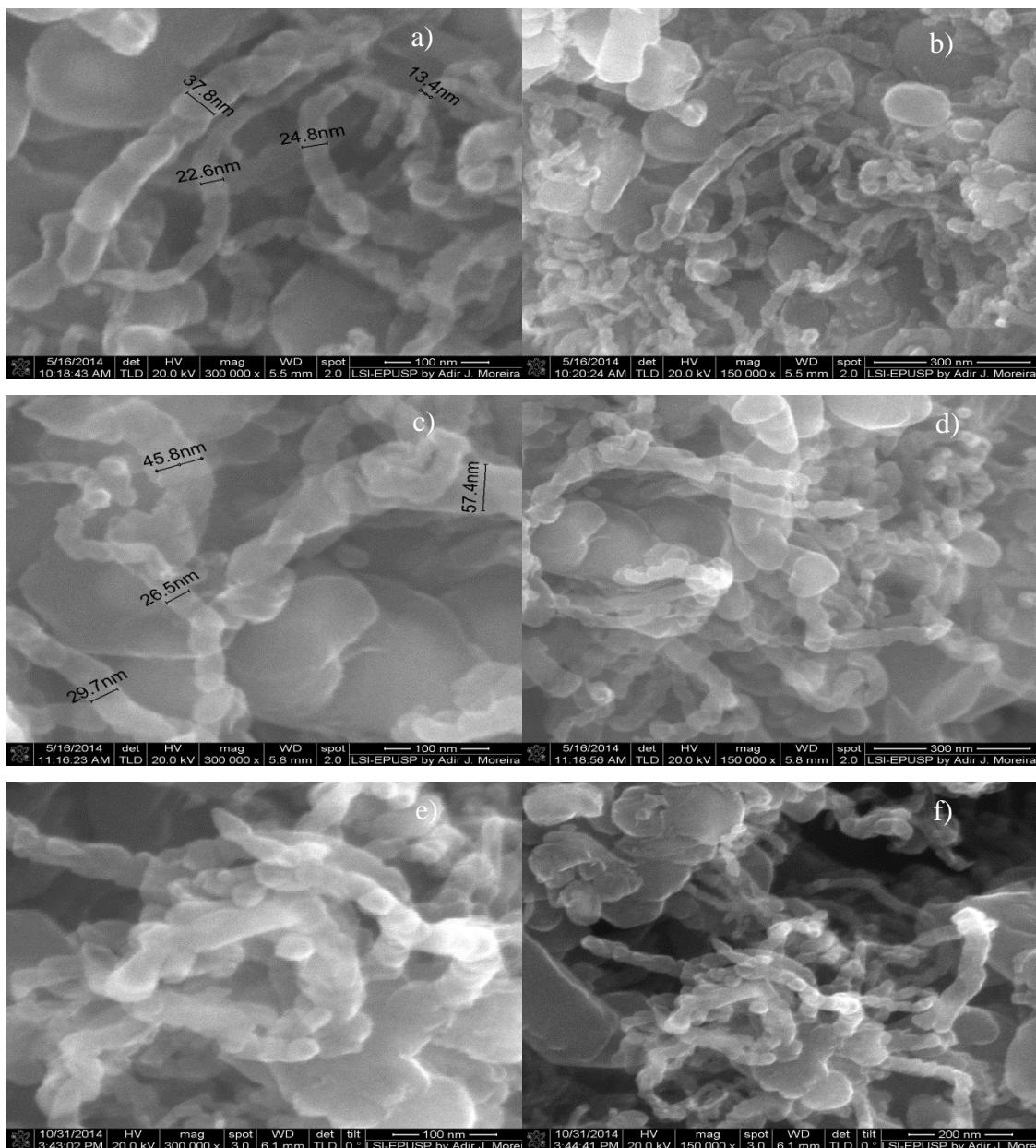


Figura 4. Imagens de MEV (a) e (b) 3 (850°C; CH₄/N₂ – 3:1; 5 min.); (c) e (d) 8 (950°C; CH₄/N₂ – 3:1; 25 min.); (e) e (f) 3 após purificação.

As imagens (e) e (f) também são referentes à amostra 3 após a purificação química. Observa-se grande quantidade de partículas de catalisador e a diminuição na quantidade dos nanotubos de carbono, o que sugere que a purificação não foi suficientemente eficaz em reduzir ou

eliminar os resíduos de Mn e Co. Possivelmente, uma parte dos nanotubos pode ter sido eliminada durante a filtração, fato que explica a menor densidade dos mesmos na amostra purificada.

Microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 5 mostra em detalhes que os NTCs, após purificação, identificados na amostra são do tipo *bamboo-like* com cerca de dez paredes concêntricas e com diâmetros dos nanotubos estão próximos aos estimados por MEV. Nas imagens de MET foram identificados poucas partículas de catalisador residual encapsuladas por nanotubos. A micrografia da Figura 5-b) mostra uma das extremidades fechada do nanotubo.

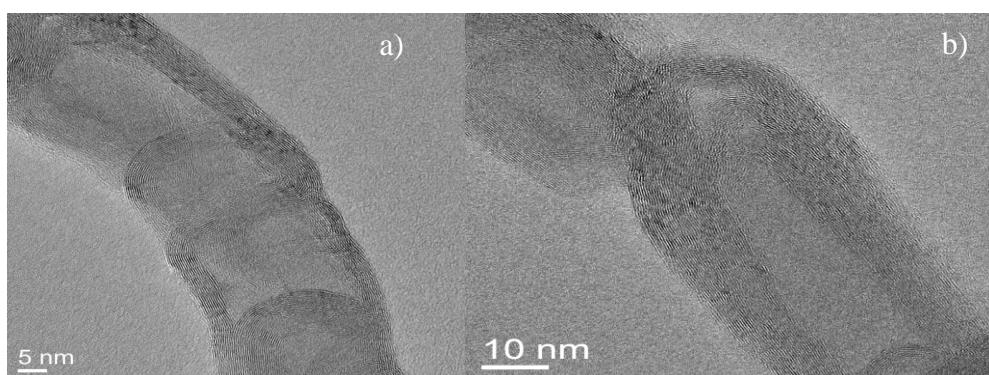


Figura 5. Imagens de MET da amostra 3 (850°C; CH₄/N₂ – 3:1; 5 min).

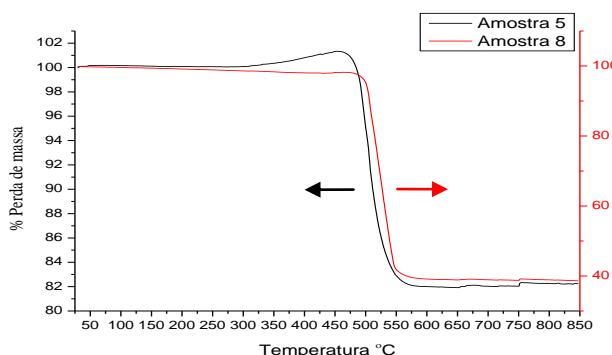


Figura 6. Curvas TGA das amostras 5 (850°C, 1:1 CH₄/N₂, 25 min), à esquerda, e 8 (950°C, 3:1 CH₄/N₂, 25 min), à direita.

Análises termogravimétrica (TGA). A análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético é usada para estimar a pureza dos NTCPMs quanto à presença de carbono amorfó, e a estabilidade térmica [13]. A Figura 6 mostra as curvas de perda de massa obtidas nas análises termogravimétricas das amostras 5 e 8 do planejamento fatorial antes da purificação química.

Excetuando-se as amostras 2, 4 e 8, todas as demais tendem a seguir o comportamento apresentado pela amostra 5 (Figura 6) e possuem um ganho de massa antes do início da decomposição que, segundo Ferlauto *et al.* [14] pode ser atribuído a oxidação das partículas de metal do catalisador. As amostras (não purificadas) dos 11 experimentos realizados não apresentaram perda de massa entre a faixa de 300 a 400°C que estaria associada à presença de carbono amorfó na amostra. De acordo com Couteau *et al.* [15], a presença de carbono amorfó é

caracterizada com uma perda de massa nessa faixa de temperatura. Em todas as amostras a perda de massa começa em $\sim 470^{\circ}\text{C}$ e termina em $\sim 605^{\circ}\text{C}$, relativa aos NTCPMs. Essa faixa de temperatura de combustão é provavelmente causada pela diferença de orientação das camadas de grafite e número de camadas nos NTCPMs, segundo [16]. A fim de determinar a energia de ativação (E_a) da cinética de decomposição dos NTCPMs, o método de *Broido* [17] está sendo utilizado nas diferentes condições experimentais e, ulteriormente, analisado estatisticamente. Na Tabela 5 são apresentados os percentuais de perda de massa das amostras, apresentando uma grande variação nos resultados; sendo a amostra 8 a que apresentou a maior perda de massa na temperatura de $\sim 660^{\circ}\text{C}$. Estes resultados representam a pureza do material produzido, ou seja, a massa de NTCPMs presente na amostra e a respectiva massa de catalisador residual.

Tabela 5. Percentuais de perda de massa das amostras determinada ao final da decomposição térmica, obtidas via análises TGA, de acordo com as condições de síntese do planejamento experimental.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Perda de massa (%)	17,9	34	14,8	32,9	18,1	42,4	14	61,1	16,3	19,4	12,5
Temperatura °C	850	950	850	950	850	950	850	950	800	800	800
CH₄/N₂ (mL/mL)	1:1	1:1	3:1	3:1	1:1	1:1	3:1	3:1	2:1	2:1	2:1
Tempo (min)	5	5	5	5	25	25	25	25	15	15	15

De posse dos dados da Tabela 5, o estudo estatístico foi realizado, conforme mostrado na Tabela 6. A 95 % de confiança (Tabela 6 (a)), nenhum dos fatores é significativo para a resposta pureza. Já a 90% de confiança (Tabela 6 (b)), ou seja, quando se diminui a confiança do estudo, o fator temperatura torna-se significativo.

Tabela 6. Efeitos das variáveis na resposta % perda de massa (a) a 95% de confiança, (b) a 90% de confiança.

Factor	Effect Estimates; Var.:%NTC; R-sqr=.89851; Adj.:.54328 (Spreadsheet 2*(3-0) design; MS Residual=108,2025 DV: %NTC					
	Effect	Std.Err.	t(2)	p	-95.% Cnf.Limt	+95.% Cnf.Limt
Mean/Interc.	27,09000	3,289415	8,235507	0,014426	12,9368	41,24321
(1)Temp.	26,37500	7,355355	3,585823	0,069735	-5,2725	58,02254
(2)CH ₄ /N ₂	2,60500	7,355355	0,354164	0,757070	-29,0425	34,25254
(3)Tempo	8,99500	7,355355	1,222919	0,345905	-22,6525	40,64254
1 by 2	6,19000	7,355355	0,841564	0,488619	-25,4575	37,83754
1 by 3	9,31000	7,355355	1,265744	0,333089	-22,3375	40,95754
2 by 3	4,72000	7,355355	0,641709	0,586792	-26,9275	36,36754
1*2*3	5,22500	7,355355	0,710367	0,551139	-26,4225	36,87254

Factor	Effect Estimates; Var.:%NTC; R-sqr=.89851; Adj.:.54328 (Spreadsheet 2*(3-0) design; MS Residual=108,2025 DV: %NTC					
	Effect	Std.Err.	t(2)	p	-90.% Cnf.Limt	+90.% Cnf.Limt
Mean/Interc.	27,09000	3,289415	8,235507	0,014426	17,4850	36,69504
(1)Temp.	26,37500	7,355355	3,585823	0,069735	4,8975	47,85253
(2)CH ₄ /N ₂	2,60500	7,355355	0,354164	0,757070	-18,8725	24,08253
(3)Tempo	8,99500	7,355355	1,222919	0,345905	-12,4825	30,47253
1 by 2	6,19000	7,355355	0,841564	0,488619	-15,2875	27,66753
1 by 3	9,31000	7,355355	1,265744	0,333089	-12,1675	30,78753
2 by 3	4,72000	7,355355	0,641709	0,586792	-16,7575	26,19753
1*2*3	5,22500	7,355355	0,710367	0,551139	-16,2525	26,70253

CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas até o presente são apresentadas. Os espectros *Raman* indicaram NTCPMs em todas as amostras do planejamento experimental. As amostras sem purificação química apresentam uma alta razão entre as intensidades (I_D/I_G) fato que revela o alto grau de desordem estrutural. Após a purificação das amostras, as análises *Raman* mostram uma melhora significativa no índice (I_D/I_G), quanto menor melhor, indicando uma melhora de qualidade e pureza dos NTCs. Ainda assim, a análise estatística não apresentou variáveis ou interações significativas para essa resposta. Todavia, uma tendência a minimizar essa razão (I_D/I_G) é observada quando as condições de síntese: Temperatura está no nível máximo (950°C) e as variáveis Taxa de CH₄/N₂ (1:1) e Tempo de Síntese (5 min) nos seus níveis mínimos, logo economicamente interessantes.

As caracterizações via MEV revelam grandes aglomerados de NTCs, com partículas de catalisador encapsuladas por nanotubos, assim como, partículas de catalisador sem reagir. Esta análise também permitiu a medida do diâmetro dos nanotubos e verificou-se que a purificação, para eliminar resíduos de catalizador, não foi tão eficaz como desejado. Observou-se, também, uma tendência do aumento no diâmetro (25 a 60 nm) dos nanotubos de carbono nas amostras sintetizadas no nível máximo do tempo (25 min).

Os primeiros resultados das análises via MET, relativos à amostra do experimento a 850°C; CH₄/N₂ – 3:1 e 5 min de síntese, mostram micrografias NTCs do tipo *bamboo-like* com cerca de dez paredes concêntricas. Foi também confirmado o diâmetro dos NTCs em torno de 30 nm.

As análises termogravimétricas mostram a ausência de carbono amorfo nas amostras em todos os experimentos planejados. A perda de massa entre 500–600°C, relacionada com a presença de NTCPMs, apresentou variações significativas (12 a 61%) entre as diferentes condições experimentais.

Agradecimentos. Os autores agradecem o apoio dos laboratórios – *Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração* (LRAC-UNICAMP), *Laboratório nacional de nanotecnologia* (LNNano), *laboratório de microeletrônica* (LME-EPUSP) e *Laboratório de sistemas integrados* (LSI-EPUSP). A *Adir J. Moreira, MSc.* (LSI/EPUSP), CNPq e CAPES.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Iijima S “Helical microtubules of graphitic carbono”, *Nat.*, **354**, 56 (1991)
- [2] BelinT, Epron F “Characterization methods of carbon nanotubes: a review”, *Mat. Sci. and Eng.*, **(B 119)** 105 (2005)
- [3] Kumar K, Ando Y “Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production”, *Nanosci. and Nanoth. J.*, **3739** (2010)
- [4] Lavall RL, Sales JA, Borges RS, Calado HDR, Machado JC, Windmöller D, Silva GG, Lacerda RG, Ladeira LO “Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática”, *Quim. Nova*, **33(1)**, 133 (2010)
- [5] Canobre SC, Almeida DAL, Fonseca CP, Neves S “Synthesis and characterization of hybrid

- composites based on carbon nanotubes”, *Electroch. Acta*, **54**, 6383 (2009)
- [6] Rahamanian S, Suraya AR, Shazed MA, Zahari R, Zainudin ES “Mechanical characterization of epoxy composite with multiscale reinforcements: Carbon nanotubes and short carbon fibers”, *Mat. and Design* **60**, 34 (2014)
- [7] Liu X, Yang W, Xie B, Yang M “Influence of multiwall carbon nanotubes on the morphology, melting, crystallization and mechanical properties of polyamide 6/acrylonitrile–butadiene–styrene blends”, *Mat. and Design*, **34**, 355 (2012)
- [8] De Paula RFO “Efeito da administração de nanotubos de carbono na resposta imune de camundongos portadores de carcinoma de pulmão”, Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, Brasil, 2012
- [9] StatisticaTM
- [10] Jauris I, Kaulfmann G, da Silva APT, Villalba B, Dias YD, Alves MP, Raffin R, Moreira EC, Fagan SB “Produção de nanotubos de carbono via técnica de deposição química de vapor”. Série: *Ciências Naturais e Tecnológicas*, S. Maria, **12**(1), 125 (2011)
- [11] Kim KE, Kim KJ, Jung WS, Bae SY, Park J, Choi J, Choo J “Investigation on the temperature-dependent growth rate of carbon nanotubes using chemical vapor deposition of ferrocene and acetylene”, *Chemical Physics Letters*, **401**, 459 (2005)
- [12] Oliveira BL “Síntese de nanotubos de carbono (NTC) por deposição química de vapor empregando Fe/CaCO₃ e Fe/NTC como catalisador”. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009
- [13] LING X, WEI Y, ZOU L, XU S “The effect of different order of purification treatments on the purity of multiwalled carbon nanotubes”, *Applied Surface Sci.*, **276**, 159 (2013).
- [14] Ferlauto AS, De Florio DZ, Fonseca FC, Espósito V, Muccillo R, Traversa E, Ladeira LO, “Chemical vapor deposition of multi-walled carbon nanotubes from nickel/yttria–stabilized zirconia catalysts”, *Appl. Phys. A*, **84**, 271 (2006).
- [15] Couteau E, Hernadi K, Seo JW, Thi^en-Nga L, Mikó Cs, Gaál R, Forró L “CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO₃ catalyst support for large-scale production”, *Chemical Physics Letters*, **378**, 9 (2003)
- [16] Hsieh CT, Lin YT, Lin JY, Wei JL, *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 702 (2009)
- [17] Broido A “A Simple, Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data”, *J. Polym. Sci.*, **7**, 1761 (1969)