

PRODUÇÃO DE NANOMATERIAIS DE CARBONO POR ARCO ELÉTRICO

Miguel Foggiano¹; Sergio Roberto Mortari²; Cristiano Rodrigo Bohn Rhoden³

RESUMO

O método de síntese de nanotubos de carbono com arco elétrico em meio aquoso é uma variação do método convencional (de arco elétrico). Tal método é mais simples, dispensando o uso de câmara selada, vácuo e fluxo de gases. Em meio aquoso, a água atua como meio isolante e na refrigeração do sistema. Em 2009, foi projetado e construído um reator de arco elétrico para síntese de nanotubos de carbono, empregando como precursores bastões de grafite. O proposto reator utiliza água, em uma cuba aberta, para garantir o isolamento da reação do meio externo, dispensando com isso uma câmara selada, pressurizada e imersa em um gás inerte. No ano de 2012 foram realizados experimentos com o reator de arco elétrico, variando a fonte (corrente contínua e alternada), catalisador, além de dois tipos de grafite. Neste contexto o presente trabalho propõe reprojetar o equipamento desenvolvido em 2009, e aprimorado em 2012.

Palavras-chave: Ciência, Nanotecnologia, Nanotubos, Plasma Elétrico.

Eixo Temático: *Tecnologia, Inovação e Desenvolvimento Sustentável (TIDS).*

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia vem sendo o foco de diversas pesquisas encaminhando uma verdadeira revolução na ciência e tecnologia. Já se pode encontrá-la em diversos

¹ Acadêmico do Curso de Engenharia Química- Universidade Franciscana – UFN.
miguel.foggiano@ufn.edu.br

² Professor de Engenharia Química - Universidade Franciscana - UFN.
mortari@ufn.edu.br

³ Orientador. Professor de Engenharia Química - Universidade Franciscana - UFN.
cristianorbr@gmail.com

produtos no mercado estes como cosméticos, fármacos, chips de computador e materiais de construção (KAUFMANN, 2009).

Como definição, entende-se por nanotecnologia a manipulação de estruturas em nanoescala, na ordem de tamanho de átomos e moléculas. A nanoescala é definida como a bilionésima parte do metro (10^{-9} m) (CORBETT et al., 2000).

A principal motivação das pesquisas em nanotecnologia é a de desenvolver novos materiais e/ou substâncias, com propriedades específicas que venham a melhorar os materiais e substâncias já existentes na escala micrométrica e nanométrica. Estudos teóricos e experimentais de síntese, purificação e caracterização de nanoestruturas vêm sendo aprimorados, uma vez que, os materiais/substâncias comercializados (as), nem sempre atingem todas as especificações necessárias, (principalmente a pureza) para a aplicação destes em novos produtos (MORTARI et al., 2010).

Um método alternativo de produção de nanotubos de carbono (CNTs) é por arco elétrico, o qual dispensa a utilização de câmaras seladas, trabalhando com água como meio isolante. TREVISAN (2009) projetou e construiu um reator de arco elétrico para síntese de nanotubos de carbono, empregando como precursores bastões de grafite. Este método difere-se do convencional (CDV), que produz CNTs pela decomposição de compostos gasosos e voláteis de carbono, tais como metano, etileno e acetileno (KONG et al., 1998). Este processo requer o uso de catalisadores para o crescimento dos nanotubos (KAUFMANN, 2012).

O proposto reator utiliza água, em uma cuba aberta, para garantir o isolamento da reação do meio externo, dispensando com isso uma câmara selada, pressurizada e imersa em um gás inerte. KAUFMANN (2012) realizou experiências com o reator de arco elétrico, variando a fonte (corrente contínua e alternada), catalisador (ferro solubilizado em água e ferro dopado no eletrodo ânodo), além de dois tipos de grafite, denominadas A e B (sendo o grafite B com maior pureza).

Neste contexto o presente trabalho propõe reprojeter o equipamento desenvolvido por TREVISAN (2009), a fim de promover um aprimoramento do mesmo, empregando como base os resultados obtidos por KAUFMANN (2009).

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1.1 NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono são compostos pelo enrolamento de folhas de grafeno formando um cilindro, e podem ser classificados em duas diferentes categorias: nanotubos de carbono de camada simples (SWCNTs – do inglês, Single-WalledCarbonNanotubes) ou nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNTs – do inglês, Multi-WalledCarbonNanotubes). O diâmetro interno dos nanotubos de carbono, de camada simples pode apresentar variação entre 0,4 e 2,5 nm e o comprimento pode alcançar alguns milímetros. Na maioria dos casos a relação entre comprimento e diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e assim, são considerados sistemas unidimensionais. Já os nanotubos de carbono de múltiplas camadas, são compostos por nanotubos de carbono de camada simples concêntricos (que tem o mesmo centro), com um espaçamento entre os tubos muito próximo à distância intercamada da grafita (0,34 nm). Tais nanotubos concêntricos são mantidos unidos através de interações do tipo Van der Waals e o número de 6 paredes pode variar de duas a dezenas, podendo o diâmetro externo dos mesmos passar de 100 nm (OLIVEIRA, 2009).

1.1.2 SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR (CVD)

O método de CVD produz NTC pela decomposição de compostos gasosos e voláteis de carbono, tais como metano, etileno e acetileno (KONG et al., 1998). Este processo faz uso de catalisadores para o crescimento dos nanotubos. Normalmente os catalisadores utilizados são metais de transição como Fe, Co e Ni, na forma de nanopartículas (JORIO, 2008). Muitas vezes utiliza-se junto ao metal um óxido dispersante, como o MgO. Durante a síntese os compostos gasosos (precursores de carbono) são decompostos e nucleados *in situ* pelas partículas metálicas do catalisador, onde crescem as nanoestruturas de carbono. Este processo realiza-se em temperaturas entre 750°C e 950°C (KAUFMANN, 2012).

O primeiro relato de produção de CNT por esta técnica foi em 1959 por Walker (1959). Posteriormente, Yacamám et al (1993) aprimoraram a técnica de CVD para a produção de CNT.

1.1.3 ARCO ELÉTRICO

Este método baseia-se em uma descarga elétrica gerada por dois eletrodos de carbono, em uma câmara (geralmente construída em aço) contendo um gás inerte, geralmente o hélio (DROPPA, 2004).

Os eletrodos (cátodo e ânodo) são aproximados e mantidos a uma distância relativamente pequena (cerca de um milímetro), e quando uma determinada tensão elétrica é aplicada entre eles, a corrente elétrica rompe a isolamento do ar gerando plasma entre eles. A temperatura do plasma entre os eletrodos é extremamente alta (3000°C a 4000°C) (DAENEN, 2003). O carbono é sublimado no eletrodo positivo (ânodo) e os nanomateriais formados depositam-se no outro eletrodo (cátodo) e nas paredes da câmara.

1.1.4 ARCO ELÉTRICO EM MEIO AQUOSO

O método de síntese de nanotubos de carbono com arco elétrico em meio aquoso é uma variação do método convencional (de arco elétrico). Tal método é mais simples, dispensando o uso de câmara selada, vácuo e fluxo de gases tais como Etileno, Hidrogênio e Argônio (ISHIGAMI et al., 2000). Neste meio aquoso, a água atua como meio isolante e na refrigeração do sistema. Normalmente faz-se preferência em utilizar-se água com uma condutividade elétrica baixa (resistividade final menor que 18,2 $\mu\text{S/cm}$). ZHU et al. (2002), observaram que a tensão aplicada aos eletrodos é diretamente responsável pela formação das nanoestruturas.

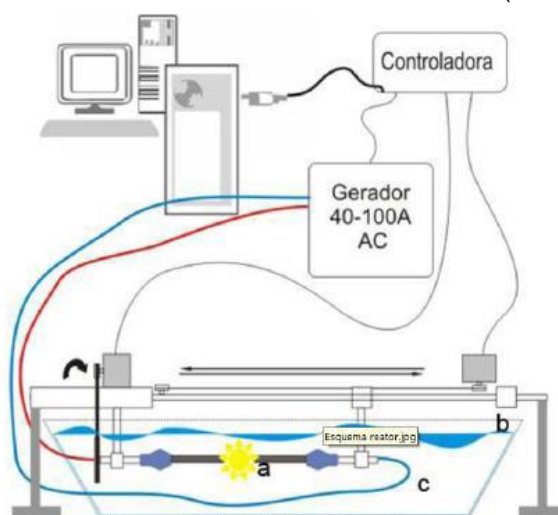
2. MATERIAIS E MÉTODOS

O equipamento desenvolvido por TREVISAN (2009) divide-se em três partes: mecânica; elétrica e software (figura 1).

A parte mecânica são as estruturas metálicas, porta-eletrodo, motores e mecanismo de giro dos terminais; a eletrônica é composta pela interface paralela e os controles do motor de passo. O software faz o controle do conjunto.

O reator funciona com corrente alternada e utiliza eletrodos de grafite como precursores de carbono. O arco elétrico é gerado quando os eletrodos de grafite entram em contato e a aproximação dos mesmos mantém o plasma KAUFMANN (2012).

Figura 1 -DESENHO ESQUEMÁTICO DO EQUIPAMENTO DE ARCO ELÉTRICO EM MEIO AQUOSO CONSTRUÍDO POR TREVISAN (2009).



Fonte: KAUFAMNN (2012).

3. METODOLOGIA

3.1. A FONTE DE CORRENTE

Originalmente era usado como reator, um transformador de soldagem do tipo doméstico; monofásico, *bivolt*, de saída alternada, com três opções de corrente na saída e de refrigeração natural.

Foi construído e adicionado junto ao trafo, uma ponte retificadora de potência (150 A) com o objetivo de transformar a corrente alternada em contínua. Este conjunto retificador foi construído com quatro diodos de metal, e afixado em suportes de alumínio (bom condutor de eletricidade e bom dissipador de calor). Como o retificador dissipa muito calor quando em funcionamento, foi necessário adicionar também um sistema de refrigeração forçado a ar (com ventilador de hélices). Embora a configuração atual de saída de corrente é CC (corrente contínua) pode-se

também optar pela saída de corrente CA (corrente alternada). Tal seleção é feita trocando-se os cabos de posição diretamente na ponte retificadora, por meio de uma tampa na parte traseira do gabinete do reator.

3.2. A ESTRUTURA DO EQUIPAMENTO

Originalmente o equipamento de TREVISAN (2009) era disposto conforme Figura 3. Os cabearios eram expostos e os componentes dispostos em uma mesa.

Inicialmente, planejou-se inserir todo o aparato dentro de um único gabinete, fazendo o reaproveitamento de uma máquina de lavar, mas devido ao tamanho que o equipamento teria, optou-se por fazê-lo do tipo semi-integrado, ou seja, um gabinete para o reator e outro para a parte mecânica. Esta modificação faz com que seja bem mais fácil de transportar e de acondicionar em ambientes.

O gabinete do reator foi montado em um chassi de cantoneiras de aço. Tal componente é fundamental, pois o peso do reator e ponte retificadora é considerável. Isso impede que o gabinete sofra envergaduras durante o transporte. O acabamento foi feito reaproveitando-se a lataria de uma CPU.

A estrutura dos suportes foi mantida a mesma, mas com a adição de uma carenagem a fim de ocultar os cabearios e componentes internos.

O reservatório que deve conter água foi mantido o mesmo, uma forma estampada de alumínio revestida com teflon. O ajuste da altura do reservatório é feito com um suporte de metal ajustável.

Internamente, a estrutura de suporte de eletrodos, conta com uma fonte própria de CC, com trafo de 800 mA e 12 V, com ponte retificadora.

3.3. MODO DE OPERAÇÃO

Inicialmente, o equipamento contava com um sistema de controle computadorizado através de uma placa controladora. Como o sistema operacional do computador, bem como a placa controladora se encontrava obsoleto, optou-se por remover tal sistema e adicionar um meio de controle automatizado, controlado pela própria máquina. O objetivo desta mudança era tornar o conjunto do reator mais fácil de operar e diminuir a quantidade de equipamentos necessários para operar o sistema.

Com isso, foi desenvolvido um sistema de controle lógico, combinando sensores eletrônicos e componentes mecânicos, que faziam o controle de aproximação dos eletrodos, de forma a manter o plasma constante. Embora reduzindo a quantidade de equipamento necessário, tal sistema de controle lógico, não apresentou resultados satisfatórios para operar o sistema. Vários problemas surgiram, dentre eles a falta de sensibilidade da máquina em saber o momento de parar o avanço causando desalinhamento nos suportes dos eletrodos e até a quebra dos mesmos. Devido ao tempo necessário para otimização de um novo sistema computadorizado e até mesmo os custos envolvidos, optou-se por atribuir ao equipamento, um sistema de controle manual. O controle manual é bem simples e conta com apenas três controles: Giro do eletrodo, avanço e retorno dos bastões. Estes comandos estão situados no lado esquerdo do equipamento, e são projetados para facilitar a operação do equipamento se o operador estiver sentado a frente do mesmo. Ao colocar o equipamento em operação, o operador avança o eletrodo até que a corrente elétrica rompa a isolação da água e o gere o plasma. Quando o plasma cessar, o operador refaz o ajuste, ou por meio do giro de um dos eletrodos (o eletrodo negativo não se decompõe de maneira uniforme) ou pela reaproximação dos bastões.

Embora pareça simples e reduzir a quantidade de equipamento, tal sistema necessita de certa habilidade por parte do operador, tendo em vista que o reajuste é freqüente.

Os controles de avanço e retorno do eletrodo, são do tipo 'pulsar', ou seja, se ligam ao pressionar e desligam ao soltar. O controle do giro conta com dois botões: Um do tipo 'pulsar' e outro de posição fixa.

4. RESULTADOS

O método de produção de nanomateriais de carbono por arco elétrico, embora pareça simples (maquinário relativamente simples e de baixo custo), apresenta como principal desvantagem, a grande dificuldade de se controlar de forma automatizada os eletrodos de grafite, tanto por controlar a aproximação (manter a

distância correta), quanto pela forma que os eletrodos se decompõem (de maneira não uniforme).

Alguns pontos iniciais propostos para esse projeto não foram realizados, como:

- a) Acondicionar todos os componentes em um único gabinete; Isso causaria um aumento de volume muito grande tornando o mesmo de difícil locomoção. Além disso, ao vaporizar a água da cuba usada como meio isolante, o vapor ao percorrer o interior do equipamento, causaria danos, tanto na parte elétrica quanto na mecânica.
- b) Adicionar um sistema de recolhimento automático dos nanomateriais; Dado o tamanho e capacidade de produção do equipamento, não é necessário inserir tal sistema, sendo a operação de retirada do material produzido bem simples.

5. CONCLUSÃO

Comparando o equipamento no estado atual com o desenvolvido por TREVISAN (2009), podem-se notar modificações consideráveis, principalmente na questão de alojamento dos componentes. A maioria da fiação e dos mecanismos que antes eram expostos, agora é coberta por carenagem. A quantidade de equipamento necessário para colocar o reator em operação diminuiu, eliminando a presença de computador. Porém, neste quesito, nota-se uma desvantagem do sistema atual sobre o antigo; a necessidade de um operador presente.

Um possível aprimoramento no sistema é sugerido, tendo em vista que os motores internos do equipamento podem ser ligados a um sistema operacional computadorizado com o desenvolvimento de um circuito eletrônico.

REFERÊNCIAS

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

DAI, H. Carbon nanotubes: synthesis integration, and properties. **Acc. Chem. Res.** v.35, n.12, p. 1035-1044, 2002.

DURÁN, N.; CAPPARELLI MATTOSO, L. H.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia introdução, preparação e caracterização de nanomaterias e exemplos de aplicação**, v.1, n.1, p.98-105, 2006.

DROPPA, J. R. **Síntese e Caracterização de Nanotubos e Fulerenos Nitrogenados Gerados Por Arco Elétrico**- 2004. 143f. Tese de Doutorado - Campinas / São Paulo: UNICAMP, 2004.

FERREIRA, O. P. **Nanotubos de carbono: preparação e caracterização**. 2003. 36f. Monografia apresentada ao instituto de química da Unicamp, Campinas, 2003.

FORRÓ, L., COUTEAUT, E., HERNADI, K., SEO, J.W., THIÊN-NGA, L., MIKÓ, C., GAÁL, R., 2003, “**CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO₃ catalyst support for large-scale production**”, Chemical Physics Letters, v. 378, n. 1-2, p. 9-17.

IJIMA, S. Helical Microtubules of graphitic Carbon. **Nature**, Vol. 354, n.6348, p. 56-58, 1991.

ISHIGAMI, M.; CUMINGS, J.; ZETTL, A.; CHEN, S. A simple method for the continuous production of carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 319, n. 5-6, p. 457-459, 2000.

JORIO A. DRESSELHAUS M. S., DRESSELHAUS G. **Carbon Nanotubes**, Springer-Verlag, Berlim Heidelberg, 2008.

KATSNELSON, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. **Materialstoday**, v. 10, n.1-2, p.20-28, 2007.

KAUFMANN, C.G. **Síntese de nanotubos de carbono em meio aquoso**. 2012. 100f. Dissertação (Mestrado de Nanociências), curso de pós-graduação em nanociências, Centro Universitário Franciscano – UNIFRA, Santa Maria, 2012.

KONG, J.; CASSEL, A. M.; DAIA, H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 292, n. 4-6, p. 567-574, 1998.

KROTO, H.W.; HELTH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C60Buckminsterfullerene. **Nature**, Vol. 318, n. 14, p. 162-163, 1985.

MARANHÃO, R. A. História da Nanotecnologia. **Scientiarum Historia – UFRJ / HCTE**. 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ. 2008.
MORTARI, S. R.; COCCO, C. R.; BARTZ, F. R.; DRESSLER, V. L.; FLORES, É.M. de M. Fast Digestion Procedure for Determination of Catalyst Residues in La- and Ni-Based Carbon Nanotubes. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 10, p. 4298-4303, 2010.

O'CONNELL M. J. **Carbon Nanotube - Properties and Applications**, Boca Raton Taylor & Francis Group, 2006.

OLIVEIRA, B. L. de. **Síntese de Nanotubos de Carbono (NTC) por Deposição Química de Vapor Empregando Fe/CaCO₃ e Fe/NTC como Catalisador** 2012. 100f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. UFRJ/COPPE, 2009.

RAMOS, B. G. Z.; PASA, T. B. C. O desenvolvimento da nanotecnologia: cenário mundial e nacional de investimentos. **Laboratório de Bioenergética e Bioquímica de Macromoléculas**. Rev. Bras. Farm., v. 89, n. 2, p. 95-101, 2008.

TREVISAN, L. S. **Reator de arco elétrico submerso em meio líquido para síntese de nanotubos de carbono**. 2009. 56f. Dissertação (Mestrado de Nanociências), curso de pós-graduação em nanociências, Centro Universitário Franciscano – UNIFRA, Santa Maria, 2009.

WALKER, P. L.; RAKSZAWSKI, J. F.; IMPERIAL, G. R. Carbon Formation from Carbon Monoxide-Hydrogen Mixtures over Iron Catalysts. I. Properties of Carbon Formed. **J. Phys. Chem.**, v. 63, n. 2, p. 133-140, 1959.

YACAMÁN, J.; MIKI-YOSHIDA, M.; RENDÓN, L.; SANTIESTEBAN, J. G. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. **Appl. Phys. Lett.**, v. 62, n. 6, p. 202-204, 1993.