

**“Purificação e caracterização de nanotubos de carbono produzidos pelo método de descarga em arco elétrico”**

**Hélio Ribeiro**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais  
**2008**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Purificação e caracterização de nanotubos de carbono produzidos pelo  
método de descarga em arco elétrico**

**Hélio Ribeiro**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia das Radiações,  
Minerais e Materiais, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Área de Concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Adelina Pinheiro Santos (CDTN/CNEN)

Co-orientadora: Dr<sup>a</sup>. Clascídia A. Furtado (CDTN/CNEN)

**Belo Horizonte – MG**

**Agosto – 2008**

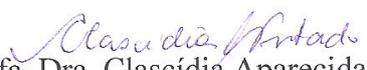
---

A presente dissertação de mestrado, intitulada “**Purificação e caracterização de nanotubos de carbono produzidos pelo método de descarga em arco elétrico**”, de autoria de **Hélio Ribeiro**, foi defendida e aprovada em 19 de agosto de 2008 pela Banca Examinadora abaixo assinada.

Belo Horizonte, 19 de agosto de 2008.



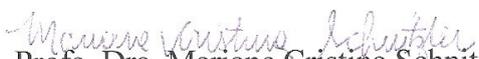
Prof. Dra. Adelina Pinheiro Santos  
CDTN – Orientadora



Prof. Dra. Clascídia Aparecida Furtado  
CDTN- Co-Orientadora



Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira  
UFMG



Prof. Dra. Mariane Cristina Schnitzler  
BDTI / CDTN



Prof. Dr. José Domingos Ardisson  
CDTN

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e por todas as realizações pessoais alcançadas, aos meus pais que sempre estiveram presentes em meu coração, mesmo ausentes fisicamente.

À minha orientadora Dr<sup>a</sup> Adelina P. Santos pela orientação e credibilidade e co-orientadora, Dr<sup>a</sup>. Clascídia A. Furtado.

À Dr<sup>a</sup> Mariane Schnitzler e ao Dr. Cristiano Fantini pelas incansáveis ajudas tanto no trabalho experimental quanto no ajuste e tratamento dos dados.

À EC<sub>1</sub> que muito colaborou na realização deste trabalho em especial aos profissionais Dr<sup>a</sup> Adriana Silva Albuquerque e Dr. José Domingos Ardisson.

Aos professores Dr. Luiz Orlando Ladeira e Dr. Roberto Luiz Moreira do Departamento de Física da UFMG e Dr<sup>a</sup> Estér Figueiredo de Oliveira do CDTN.

Ao laboratório de microanálises do consórcio UFMG-CDTN em especial aos técnicos Ana Maria Silva Penna e Luis Rodrigues Armoa Garcia.

Aos meus grandes amigos e irmãos que sempre estiveram torcendo por mim Marcelo O. Maia, Bráulio P. Santos, Maria Raimunda, Ana e Raquel, ao meu tio Otávio Alberto e em especial, à Alessandro A. Oliveira pela força e incentivo constante e pela revisão do trabalho final.

Aos companheiros e amigos do Laboratório de Química de Nanoestruturas do CDTN em especial ao Wellington, Cassimiro, Kássio, Valdirene, Sirlaine, Ana Paula, Daniel Andrada, Gabriela e Leandro, os meus sinceros agradecimentos.

---

---

*“Deste modo a realização leva melhor sobre a realidade. Esta primazia da realização desclassifica a realidade. Um físico só conhece verdadeiramente uma realidade quando a realizou, quando deste modo é senhor do eterno recomeço das coisas e quando constitui nele um retorno eterno da razão. Aliás, o ideal da realização é exigente: a teoria que realiza parcialmente deve realizar totalmente. Ela não pode ter razão apenas de uma forma fragmentária. A teoria é a verdade matemática que ainda não encontrou a sua realização completa. É preciso forçar a natureza a ir tão longe quanto o nosso espírito”*

**BACHELARD, Gaston. A filosofia do não.**

---

---

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Química de Nanoestruturas do Serviço de Materiais e Combustível Nuclear do CDTN/CNEN, junto ao grupo de Pesquisa “Manipulação Química de Nanotubos de carbono”, credenciado junto ao CNPq no período de março/2007 a agosto/2008, sob a orientação da Dr<sup>a</sup>. Adelina Pinheiro Santos.

---

---

## SUMÁRIO

RESUMO .....	8
ABSTRACT.....	10
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO .....	12
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
2.1 PRINCIPAIS ESTRUTURAS CARBÔNICAS .....	16
2.2. NANOTUBOS DE CARBONO .....	18
2.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS E VIBRACIONAIS DOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	23
2.3.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	25
2.3.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	27
2.3.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA NA REGIÃO DO UV-VIS-NIR .....	28
2.4 PRINCIPAIS MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO .....	30
2.4.1 DESCARGA EM ARCO ELÉTRICO .....	30
2.4.2 ABLAÇÃO A LASER .....	31
2.4.3 DECOMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FASE VAPOR (CVD) .....	32
2.5 PURIFICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO .....	33
2.5.1 MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DE NANOTUBOS DE CARBONO .....	35
2.5.1.2 - PROCESSOS ENVOLVENDO FILTRAÇÃO, CROMATOGRAFIA E CENTRIFUGAÇÃO .....	39
2.5.2 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA MONITORAR OS PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DE NANOTUBOS DE CARBONO .....	41
2.6 NANOTUBOS DE CARBONO QUIMICAMENTE MODIFICADOS .....	45
2.7 DISPERSABILIDADE DE NANOTUBOS DE CARBONO .....	52
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1 PURIFICAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO .....	55
3.1.1 EXTRAÇÃO DE FULERENOS E COMPOSTOS POLIAROMÁTICOS .....	56
3.1.2 TRATAMENTO TÉRMICO E REFLUXO ÁCIDO .....	56
3.1.3 RECOZIMENTO EM ATMOSFERA INERTE ( <i>ANNEALING</i> ).....	57
3.2 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO .....	59
3.2.1 DISPERSÃO DE SWNT'S EM SOLVENTES .....	60
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS de SWNT'S.....	61
3.3.1 MORFOLOGIA .....	61
3.3.2 GRAU DE PUREZA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	62
3.3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	62
3.3.2.2 ANÁLISES TÉRMICAS .....	62
3.3.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	62
3.3.2.4 MICROANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	63
3.3.3 PRESENÇA DE GRUPOS FUNCIONAIS.....	63
3.3.3.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	63
3.3.3.2 ESPECTROSCOPIA POR EMISSÃO DE FOTOELÉTRONS (XPS) .....	64
3.3.4 PRESENÇA DE FULERENOS E GRAU DE DISPERSÃO.....	64
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	65
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE PARTIDA .....	65

---

---

4.1.1 MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV) E TRANSMISSÃO (MET).....	65
4.1.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	66
4.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E XPS .....	69
4.2 EXTRAÇÃO DE FULERENOS EM TOLUENO.....	70
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PURIFICADAS .....	71
4.3.1 MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV) E TRANSMISSÃO (MET).....	71
4.3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	74
4.3.3 MICROANÁLISE POR EDS.....	77
4.3.4 ESPECTROSCOPIA POR EMISSÃO DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X. (XPS) .....	78
4.3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	85
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA FUNCIONALIZADA POR REAÇÃO COM NaOH UTILIZANDO TBAH COMO CATALISADOR DE TRANSFERÊNCIA DE FASE .....	87
4.4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	87
4.5 TESTES DE DISPERSABILIDADE .....	89
CAPÍTULO V – DISCUSSÃO FINAL E CONCLUSÕES.....	92
APÊNDICE A - APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS .....	96
A.1 CONFERÊNCIAS NACIONAIS .....	96
A.2 CONFERÊNCIAS INTERNACIONAIS.....	96
VI - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	97

---

---

## ABREVIATURAS

NTC's - Nanotubos de carbono.

CVD - Deposição química da fase vapor.

SWNT's - Nanotubos de carbono de parede simples (do inglês, *single-wall carbon nanotubes*).

MWNT's - Nanotubos de carbono de parede múltipla (do inglês, *multi-wall carbon nanotubes*).

DOS - Densidade de estados eletrônicos.

RBM - Modo de respiração radial.

DMF - N-N-dimetilformamida.

NMP - N-metil-2-pirrolidona.

TBAH - Hidróxido de tetrabutilamônio.

DRX - Difractometria de raios X.

MEV - Microscopia eletrônica de varredura.

MET- Microscopia eletrônica de transmissão.

TG - Termogravimetria.

DTG – Termogravimetria derivada.

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva.

FTIR - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier.

XPS - Espectroscopia por emissão de fotoelétrons excitados por raios X.

LQN - Laboratório de Química de Nanoestruturas (CDTN/CNEN).

UV-VIS - Espectroscopia de absorção óptica nas regiões do ultravioleta e visível.

NPC's - Nanopartículas carbônicas.

THF - Tetrahidrofurano.

---

---



---

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas organizadas de carbono: Células unitárias do Diamante (a) e Grafite (b); fulereno (c) e nanotubo de carbono de parede simples (d). .....	17
Figura 2. (a) Nanotubos de carbono de paredes simples, (b) nanotubos de carbono de paredes múltiplas e em (c) imagem obtida por Iijima dos nanotubos de carbono por microscopia eletrônica de transmissão. ....	18
Figura 3. Célula unitária do nanotubo de carbono definida pelo retângulo formado pelos vetores de translação ( $\vec{T}$ ) e o vetor quiral ( $\vec{Ch}$ ). ....	19
Figura 4. Primeira zona de Brillouin para a dispersão de energia do grafite com seus pontos de mais alta simetria $\Gamma$ , M e K, respectivamente, no centro, no meio da aresta e no vértice do hexágono em 3D .....	21
Figura 5. (a) Linhas de corte que originam a primeira zona de Brillouin para um nanotubo de carbono de parede única (SWNT) a partir da discretização da dispersão de energia do grafeno.....	21
Figura 6. Estrutura de bandas e densidade de estados eletrônicos (singularidades de van Hove) para nanotubos: (a) metálico (8,2) e (b) semicondutor (10,0). ....	22
Figura 7. Relação $E_{ii}$ x $d_i$ (gráfico de Kataura), considerando as correções de efeito de curvatura e de muitos corpos. ....	24
Figura 8. Espectro Raman de SWNTs metálico e semicondutor isolados e depositados em substratos de $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , obtidos com $E_{\text{laser}} = 1,58$ eV, pelo qual se verificam os principais modos vibracionais. ....	26
Figura 9. Espectro de absorção óptica na região do UV-VIS-NIR para diferentes tipos de amostras de SWNT's: (a) absorção $\pi$ -plasmon típica de uma amostra de grafite coloidal; (b) A, B e C referem-se às transições ópticas entre as singularidades de Van Hove (ou mais precisamente aos estados de éxcitons a elas associadas) para SWNT's semicondutores (A,B) e metálicos (C). Em (c) a comparação entre o espectro de bandas de nanotubos em feixes e individualmente dispersados em micelas, após a correção da linha de base, mostrando a resolução dos picos, após a dispersão e separação dos tubos agregados. ....	29
Figura 10. Imagem de TEM de uma amostra de SWNT produzida pelo método de descarga em arco elétrico (Ni/Y 4/1 at.%): Em (a) como em outras regiões semelhantes, observa-se feixes homogêneos de nanotubos com tamanhos entre 10-20 nm, recobertos por carbono amorfo. Em (b), como em outras regiões, verifica-se a presença de carbono amorfo e em (c), a presença de partículas metálicas encapsuladas em material carbônico.....	34
Figura 11. Esquema da reação de degradação da camada grafítica em torno de nanopartículas metálicas via reação de <i>Fenton</i> , proposto por YUHUANG <i>et al.</i> , 2007. ....	38

---

Figura 12. Esquema da reação de degradação da camada grafítica via oxidação em ar a 400 °C e reação em alta temperatura sob atmosfera inerte.....	38
Figura 13. Diagrama esquemático ilustrando as etapas de purificação para a separação de nanopartículas metálicas encapsuladas por material carbônico dos SWNT's, proposto por AIPING <i>et al.</i> , 2006.....	41
Figura 14. Ilustração esquemática de um espectro de absorção típico de uma amostra produzida por arco-elétrico, mostrando as diferentes contribuições para a resposta total.....	44
Figura 15. Esquema ilustrando as possíveis modificações químicas que podem ser feitas em NTC's: (a) funcionalização covalente das extremidades e sítios defeituosos, (b) funcionalização das paredes do tubo, (c) e (d) funcionalização não covalente exoedra, por exemplo, por surfactantes e polímeros (e) funcionalização não covalente endoedra, como por exemplo, por C <sub>60</sub> .....	46
Figura 16. Defeitos típicos encontrados em SWNT's: (A) anéis de cinco e sete membros instalados nos pontos de tensão e dobradura (defeitos tipo <i>Stones-Wales</i> ); (B) defeitos produzidos por carbonos hibridizados em <i>sp</i> <sup>3</sup> ; (C) arquitetura carbônica danificada por condições oxidativas. (D) extremidades dos SWNT's funcionalizadas com grupos carboxílicos, também é possível encontrar outros grupos tais como: NO <sub>2</sub> , OH, H, C=O, dentre outros.....	47
Figura 17. Previsão teórica da densidade eletrônica para um nanotubo de carbono semiconductor: (a) "perfeito" e (b) funcionalizado, onde se observa a perda de simetria e da degenerescência dos estados eletrônicos.....	48
Figura 18. Modelo de um oscilador harmônico aplicado as ligações químicas para uma molécula diatômica simples. ....	49
Figura 19. Comparação entre espectros Raman na região dos modos de respiração radial (RBM) para amostras de SWNT's bruta e purificada por processo de oxidação ácida (HNO <sub>3</sub> /HCl). E <sub>laser</sub> = 2,41 eV.. ....	50
Figura 20. Espectros FTIR da amostra de SWNTs bruta e do material modificado quimicamente por dois tratamentos de oxidação em fase líquida .....	51
Figura 21. Montagem utilizada nas etapas de digestão ácida em solução de HCl 1:1. ....	58
Figura 22. Solução resultante após a primeira etapa de digestão ácida em solução de HCl 1:1. ....	58
Figura 23. Sistema utilizado no tratamento térmico (recozimento) em atmosfera de argônio puro a 800°C por 2 h.....	58
Figura 24. Imagens MEV para amostra bruta de SWNT's com ampliações (a) 20.000 X, (b) e (c) 30.000 X. ....	65
Figura 25. Micrografia obtida por MET da amostra bruta de SWNT's produzida por arco-elétrico.....	66
Figura 26. Curvas de TG e DTG (linhas sólidas) e ajuste lorentziano (linhas pontilhadas) da curva DTG, para a amostra bruta de SWNT's. ....	68
Figura 27. Curvas de TG e DTG reportadas por AIPING <i>et al.</i> , 2006 para frações ricas em SWNT's (a) e nanopartículas de carbono (CNP's) (b) separadas por processos de dispersão/centrifugação a	

---

partir de uma amostra de SWNT's produzida por arco-elétrico. A quantidade dos resíduos obtidos no final das análises é indicada em cada caso.....	68
Figura 28. Difratoograma de raios X da amostra bruta de SWNT's ( $\lambda = \text{Cu } k\alpha$ ).....	69
Figura 29. Espectros UV-VIS de padrões de C <sub>60</sub> e C <sub>70</sub> , e das 1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup> , 3 <sup>a</sup> e 4 <sup>a</sup> frações extraídas da amostra em tolueno. ....	70
Figura 30. Imagens MEV, com diferentes ampliações, para as amostras de SWNT's purificadas: Protocolo I: (a) 20.000 (b) e (c) 30.000; Protocolo II: (d) 15.000 e (e) 20.000 vezes.....	71
Figura 31. Imagens de MET típicas obtidas para: (a) amostras bruta, (b) purificada pelo protocolo I, (c) purificada pelo protocolo II e (d) após recozimento sob argônio por 2h da amostra purificada pelo protocolo II. ....	73
Figura 32. Curvas de TG e DTG (linhas sólidas) e ajuste gaussiano e lorentziano (linhas pontilhadas) da curva DTG, para amostra de SWNT's processada pelo protocolo I.....	74
Figura 33. Curvas de TG e DTG (linhas sólidas) e ajuste gaussiano e lorentziano (linhas pontilhadas) da curva DTG, para amostra de SWNT's processada pelo protocolo II.....	74
Figura 34. Espectros EDS das amostras de nanotubos de carbono bruta (a) e após purificação pelos protocolos I (b) e II (c). ....	78
Figura 35. Espectros de XPS estendidos das amostras de nanotubos de carbono bruta (a), purificada pelo protocolo I (b), purificada pelo protocolo II (c) e resíduo após TG da amostra purificada pelo protocolo I (d).....	80
Figura 36. Espectro de XPS na região de fotoemissão do níquel do Ni 2p <sub>3/2</sub> ajustados por combinação de funções gaussianas e lorentzianas para amostras (a) bruta, (b) resíduo após a análise TG da amostra bruta. ....	81
Figura 37. Espectros XPS obtidos na região de fotoemissão do carbono C1s (intervalo de energia entre 283 a 291 eV), ajustados por combinação de funções gaussianas e lorentzianas para amostras (a) bruta, (b) processada pelo protocolo I, (c) processada pelo protocolo II e (d) processada pelo protocolo II e submetida ao recozimento sob argônio por 2h. ....	83
Figura 38. Espectros Raman nas regiões do modo de respiração radial (RBM) (100 a 400 cm <sup>-1</sup> ) e das bandas D e G (1300 a 1700 cm <sup>-1</sup> ) para a amostra bruta (a) e purificadas (b) e (c).....	87
Figura 39. Espectros FTIR (800- 4000 cm <sup>-1</sup> ) após correção de linha de base para as amostras (a) bruta, (b) purificado pelo protocolo I, (c) purificada pelo protocolo II e (d) funcionalizada com TBAH/NaOH.....	88
Figura 40. Teste qualitativo de solubilidade de amostra bruta e anelada de SWNT's em diferentes tipos de solventes <b>1</b> água ( $\epsilon = 78$ ), <b>2</b> DMF ( $\epsilon = 37$ ), <b>3</b> acetona ( $\epsilon = 21$ ), <b>4</b> isopropanol ( $\epsilon = 20$ ), <b>5</b> diclorometano ( $\epsilon = 8,9$ ), <b>6</b> THF ( $\epsilon = 7,6$ ), <b>7</b> clorofórmio ( $\epsilon = 4,8$ ), <b>8</b> tolueno ( $\epsilon = 2,4$ ), <b>9</b> benzeno ( $\epsilon = 2,3$ ) e <b>10</b> hexano ( $\epsilon = 1,9$ ), após uma semana. ....	90
Figura 41. Teste qualitativo de solubilidade de amostra de SWNT's bruta, purificada pelo protocolo II e funcionalizada em diferentes tipos de solventes <b>1</b> água ( $\epsilon = 78$ ), <b>2</b> DMF ( $\epsilon = 37$ ), <b>3</b> etanol	

---

---

( $\epsilon = 24,3$ ), **4**) acetona ( $\epsilon = 21$ ), **5**) isopropanol ( $\epsilon = 20$ ), **6**) diclorometano ( $\epsilon = 8,9$ ) **7**) THF ( $\epsilon = 7,6$ ), **8**) clorofórmio ( $\epsilon = 4,8$ ), **9**) Metanol ( $\epsilon = 4,0$ ) e **10**) Tolueno ( $\epsilon = 2,4$ ), 11) hexano ( $\epsilon = 9$ ), após uma semana. ....91

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Modos vibracionais ativos no Raman e infravermelho para diferentes tipos de SWNT's.....	27
Tabela 2. Atribuições dos valores (n,m) para as frequências do modo RBM (em unidades de $\text{cm}^{-1}$ ) para amostra de SWNT's antes e após o processo de purificação. Observa-se o deslocamento do RBM para números maiores de onda na amostra carboxilada..	50
Tabela 3. Bandas de absorção observadas nos espectro de infravermelho da figura 20 e suas respectivas atribuições.....	51
Tabela 4. Evolução do processo de purificação da amostra de SWNT's avaliada através da análise termogravimétrica (TG/DTG). ....	77
Tabela 5. Porcentagem relativa das componentes obtidas a partir do ajuste Ni 2p em etapas sucessivas de oxidação e tratamentos térmicos de amostras de SWNT's.....	80
Tabela 6. Porcentagem relativa das componentes obtidas a partir do ajuste do sinal XPS na região do C1s para as amostras de SWNT's bruta, purificadas e da amostra submetida ao recozimento em argônio.....	84

---

---

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo da purificação de uma amostra comercial de nanotubos de carbono (NTC's) produzida pelo método de arco-elétrico a partir de grafite contendo catalisadores Ni/Y pela empresa *Carbolex, Inc.* (EUA). O trabalho teve também como objetivos investigar a eficiência de uma rota alternativa de funcionalização para introdução de grupos hidroxilas (-OH) e a dispersabilidade das amostras bruta, purificada e funcionalizada em diferentes solventes.

Estudou-se uma rota de purificação branda, baseada na combinação de etapas de oxidação em fase gasosa, seguidas de tratamento em solução de ácido clorídrico (HCl), com o objetivo de danificar minimamente as paredes dos NTC's evitando a introdução de funcionalidades. Tendo em vista os grandes desafios encontrados no estudo de purificação, a maior parte do trabalho foi dedicada a esta etapa. Os NTC's foram caracterizados após cada procedimento de purificação, quanto a sua morfologia e propriedades estruturais, visando monitorar o grau de eficiência dos procedimentos realizados para a eliminação de impurezas, bem como o efeito destes processamentos na integridade dos tubos. Após caracterização da amostra bruta por várias técnicas, observou-se alto teor de impurezas metálicas (42 at% de Ni, ou 59% em massa de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), carbono amorfo e nanoesferas gráficas (*nano-onions*) com diferentes graus de grafitação. Por MET, observou-se que a maior parte das nanopartículas metálicas está encapsulada em camadas gráficas, recobertas ainda por carbono amorfo. Parte do metal pôde ser analisada por XPS que indicou a existência de Ni metálico (69%) e Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (31%). Por TG, foi demonstrado que cerca de 9% do material apresenta alto grau de grafitação, queimando a temperaturas próximas a 700°C.

Dois protocolos de purificação foram investigados. No protocolo I, a amostra foi submetida a dois tratamentos térmicos de oxidação, seguidos por refluxo em solução de HCl, e no protocolo II, uma etapa adicional de refluxo em ácido foi realizada, logo após a primeira queima em argônio. Ambos os protocolos foram precedidos por uma etapa comum de extração de fulerenos em tolueno. Houve redução considerável do teor metálico após os processos de purificação I e II, atingindo os valores de 15 e 10 at% de Ni, respectivamente.

---

Ni e Y não puderam ser detectados por XPS nas amostras purificadas pelos protocolos I e II, indicando que todo o material metálico restante estava encapsulado. Quanto à presença de carbonos não desejados, observou-se por MET e TG/DTG que, embora os dois protocolos tenham sido eficientes para retirar todo o carbono amorfo, parte das nanoesferas de carbono permaneceu nas amostras. Foram vistos, contudo, por MET, vários anéis grafíticos vazios, comprovando que o tratamento multi-etapas permitiu romper a camada de carbono para o ataque ácido dos metais. Após o protocolo II, não foram mais observadas nanoesferas com alto grau de grafitação nas medidas de TG/DTG, comprovando que o método foi eficiente para modificar a superfície destas nanopartículas. Não foi detectada por espectroscopia Raman a presença de grupos retiradores de carga, como carboxilas e hidroxilas, após os protocolos de purificação, sugerindo que não houve adição destas funcionalidades em grande extensão. Após o protocolo II, houve um aumento da razão entre as intensidades das bandas D e G, o qual pode estar associado a introdução de defeitos e/ou funcionalização das impurezas de carbono ainda presentes. As diferenças observadas na dispersabilidade em solventes para as amostras bruta e purificadas foram, da mesma forma, atribuídas à presença de impurezas de carbono funcionalizadas.

Embora a amostra obtida pelo protocolo II ainda não estivesse com a pureza ideal, foi empregada uma rota química baseada na reação com NaOH catalisada por hidróxido de tetrabutilamônio (TBAH), visando à introdução de grupos -OH. A amostra funcionalizada apresentou um aumento significativo na dispersabilidade frente a todos os solventes testados, com exceção do hexano, no qual não houve nenhuma dispersão. Os melhores resultados foram observados para o diclorometano e THF, apresentando também boa dispersabilidade em água e nos solventes contendo grupos aminas e hidroxilas. Estes resultados comprovam que houve uma forte modificação química da amostra. Embora não tenha sido possível caracterizar a extensão da modificação química nos SWNT's, devido à presença de alto teor de impurezas de carbono na amostra, este resultado motiva a realização de novos estudos empregando esta rota de funcionalização.

---

## ABSTRACT

The objective of this work was to study the purification of a sample of commercial carbon nanotubes (CNTs) produced by the Carbolex arc-discharge method using the catalyst mixture Ni/Y (4/1 at. %). Another objective of this work was to investigate an alternative functionalization route for the introduction of hydroxyl groups (-OH) onto CNT sidewalls and to evaluate the dispersability of the as-grown, purified, and functionalized samples in different solvents.

A soft purification method based on the combination of gas-phase oxidation treatments, followed by the liquid-phase oxidation steps in an aqueous HCl solution with a minimal introduction of defects and functional groups was investigated. In view of the great challenges faced in purification studies, most of the work was dedicated to this stage. The CNT morphology and structural properties were characterized after each purification procedure to monitor the degree of efficiency of the purification procedures, as well as the effect of them on tube integrity. The characterization of the as-grow sample by several techniques, revealed a high degree of metallic impurities (42 at% of Ni, or 59% w/w of Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), amorphous carbon and graphitic nanospheres with different degrees of graphitization. TEM showed that most of the metallic nanoparticles were encapsulated by graphitic layers and covered by amorphous carbon. Part of the metal could be analyzed by XPS, which indicated the presence of metallic Ni (69%) and Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (31%). TG demonstrated that approximately 9% of the material presented a high degree of graphitization, burning at temperatures around 700 °C.

Two purification protocols were investigated. In protocol I, the sample was submitted to two thermal oxidation treatments followed by reflux in HCl solution. In protocol II, an additional stage of reflux in acid was carried out soon after the first burning in argon. Both protocols were preceded by a common stage of extraction of fullerenes in toluene. Purification processes I and II resulted in a significant reduction of the metallic level, reaching 15 and 10 at% of Ni, respectively.

XPS could not detect Ni and Y in the samples purified using protocols I and II, indicating that all the remaining metallic material was encapsulated. As for the presence of undesirable carbons, TEM and TG/DTG showed that even though both protocols were efficient in removing all amorphous carbon, part of the carbon nanospheres remained. However, it was noticed by the TEM that there were several empty graphitic rings, proving that the multi-stage procedure allowed for breaching the carbon

Hélio Ribeiro - Purificação e caracterização de nanotubos de carbono produzidos pelo método de descarga em arco elétrico

---

layer for the acid attack of the metals. After protocol II and taking into account the TG/DTG levels, nanospheres with a high degree of graphitization were not noticed anymore, which proved that the method was efficient in modifying the nanoparticles surface. Raman spectroscopy revealed the presence of extractor groups, such as carboxylics and hydroxilics, which were not detected after the purification protocols. This suggests that these functionalities were not added extensively. The increase in the ratio between the intensities of bands D and G after protocol II may be associated with the introduction of defects and/or functionalization of the carbon impurities still present. The differences observed in the dispersability in the solvent of as-grow and purified samples were also attributed to the presence of functionalized carbon impurities.

Although the purity of the sample obtained using protocol II was not ideal yet, a chemical procedure based on the reaction with NaOH catalyzed by tetrabutyl ammonium hydroxide (TBAH) was employed to introduce – OH groups. The functionalized sample presented a significantly increased dispersability in regard to all the solvents tested, with the sole exception of hexane, in which no dispersion happened. The best results were observed using dichlorinmethane and THF; good dispersability was also observed in water and in solvents containing amine and hydroxyl groups. The strong chemical change of the sample has been demonstrated, even though it was not possible to characterize the extension of the SWNT chemical changes, due to presence high levels of carbon impurities in the sample. This result encourages further research using this route of functionalization.

---

## CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

Desde a sua descoberta em 1991 por Iijima (IJIMA, 1991), utilizando o processo de pirólise do grafite em plasma sob atmosfera de hélio, os nanotubos de carbono (NTC's) tornaram-se uma classe de materiais de crescente interesse para comunidade científica e de grande apelo tecnológico. Suas extraordinárias propriedades elétricas, térmicas e mecânicas fazem destas nanoestruturas fortes candidatos para um grande número de aplicações em nanotecnologia (SAITO *et al.*, 1998). O interesse crescente em nanotubos de carbono pode ser medido pelos enormes investimentos que têm sido aplicados na pesquisa destas nanoestruturas tanto por governos de vários países quanto por grupos da iniciativa privada e ainda, pelo grande número de publicações científicas sobre esse assunto desde a sua descoberta. Pode-se dizer que a descoberta de Iijima, em conjunto com os fulerenos descobertos por Kroto, Smalley e Curl (KROTO *et al.*, 1985), abriu uma nova fronteira na química e física do carbono.

Os nanotubos de carbono podem ser entendidos como sendo formados por uma ou várias folhas de grafeno enroladas de forma cilíndrica com diâmetros da ordem de nanômetros e comprimento na ordem de microns e com cada uma das pontas fechadas por extremidades de fulerenos. Os nanotubos com uma única folha são denominados nanotubos de única parede (do inglês, single-wall carbon nanotubes ou *SWNT*), enquanto que aqueles formados por vários tubos concêntricos são denominados de nanotubos de múltiplas paredes (do inglês, multi-wall carbon nanotubes ou *MWNT*). A excepcional alta razão de aspecto dessas nanoestruturas as coloca como um importante protótipo para o estudo de sistemas unidimensionais. Pode ser previsto geometricamente que dependendo da maneira como as folhas gráficas são “enroladas”, esse material pode apresentar comportamento metálico ou de um semicondutor. O transporte eletrônico em nanotubos metálicos se dá de forma balística, chegando a suportar uma taxa de densidade de corrente de aproximadamente de  $10^9 A/cm^2$ , cerca de 1000 vezes maior que a de um fio de cobre. Além disto, quando isolados os nanotubos de carbono apresentam a maior condutividade térmica observada em um material (TERRONES, 2004). Quanto às propriedades mecânicas, os NTC's apresentam grande resistência à tração (~150G Pa), sendo aproximadamente 100 vezes mais resistente que o aço, e altíssimo módulo

---

de elasticidade, na ordem de  $\sim 1$  TPa (SAITO *et al.*, 1998). Além disto, os NTC's podem, diferentemente de outros materiais de carbono, serem torcidos ou dobrados sem que haja fácil rompimento.

Devido a este conjunto de propriedades tão interessantes, essas nanoestruturas têm sido propostas para aplicações em diferentes campos como em dispositivos eletrônicos, eletromecânicos, sensores e emissores de elétrons (SAITO *et al.*, 1998; DRESSELHAUS & AVOURIS, 1998). Além disso, eles têm sido muito estudados como materiais de reforço, uma vez que combinados em pequenas proporções com outros materiais, podem aumentar de forma significativa a resistência mecânica e as condutividades elétrica e térmica desses materiais (COLEMAN *et al.*, 2006).

A aplicação de nanotubos de carbono em dispositivos de alto desempenho, entretanto, requer características como, elevado grau de pureza, controle estrutural, presença de grupos funcionais e defeitos e, em certos casos, nanotubos isolados e separados por faixa de diâmetro ou caráter eletrônico. A obtenção de amostras com estas características não é trivial e ainda requer grande investimento no desenvolvimento de processamentos pós-síntese. Considerando-se apenas a forma mais simples que são os nanotubos de parede única, pode-se prever, por considerações puramente geométricas, uma grande variedade de estruturas possíveis. Essas estruturas se diferem quanto ao diâmetro e quanto à posição relativa dos hexágonos no plano do grafeno quando organizados de forma cilíndrica (quiralidade). Cada uma destas estruturas pode ser consideradas como se fosse uma macromolécula (ou cristal) diferente, tendo em vista que suas propriedades eletrônicas estão diretamente relacionadas ao seu diâmetro e quiralidade. Esta diversidade de estruturas, por si só, responde por parte da complexidade de uma amostra recém crescida que ainda contém uma mistura de nanotubos metálicos e semicondutores, já que sua produção não controla essas características. Na prática, a natureza das amostras é ainda mais complexa, devido às impurezas inerentes aos métodos de crescimento e aos subprodutos de cada tipo de síntese. As principais impurezas tipicamente encontradas em nanotubos de carbono são as nanopartículas metálicas provenientes dos catalisadores, carbono amorfo, nanopartículas grafíticas, fulerenos e outras formas de materiais carbonosos não tubulares.

Além da grande quantidade de impureza encontrada nos NTC's, estas nanoestruturas apresentam problemas adicionais em sua manipulação química, devido a sua baixa dispersabilidade

---

em água, matrizes poliméricas e solventes orgânicos. Raramente os nanotubos de carbono são encontrados na forma de tubos isolados em condições experimentais, pois eles tendem a se agregar em largos feixes ou cordas devido às fortes interações de van der Waals decorrentes de sua alta energia superficial (BACHILO *et al.*, 2002). Esses feixes podem apresentar dezenas de nanômetros em diâmetro e alguns micrômetros de comprimento e contêm uma mistura de nanotubos metálicos e semicondutores, já que a produção não é seletiva. As propriedades físicas e químicas de NTC's em feixes são geralmente inferiores aos dos nanotubos isolados devido às fortes interações intermoleculares, tornando esse assunto extremamente relevante no que diz respeito a sua real aplicação em nanotecnologia. Esse fato é, por exemplo, um dos principais problemas encontrados no processamento dessas amostras para o desenvolvimento de compósitos de alto desempenho (COLEMAN *et al.*, 2006).

Sendo assim, um grande número de pesquisas tem sido realizado no sentido de se desenvolver procedimentos de purificação de NTC's e a desagregação dos feixes em meios líquidos para futura utilização em aplicações. O grupo de pesquisa do Laboratório de Química de Nanoestruturas do CDTN tem recebido vários tipos de amostras para purificar, funcionalizar e dispersar, sintetizadas por métodos diferentes (arco-elétrico, ablação a laser e deposição química da fase vapor) vindo de várias partes do mundo e mesmo com a diversidade de trabalhos realizados sobre essas rotas, muitas questões ainda estão em aberto a respeito da manipulação química dos NTC's. Em geral, as amostras chegam purificadas ou pré-purificadas segundo protocolos de purificação que dependem do método de síntese usado e que, na maioria das vezes, não são bem detalhados pelos fornecedores. Como diferentes grupos funcionais e defeitos podem ser introduzidos durante as etapas de purificação destes materiais, estas amostras muitas vezes apresentam comportamentos distintos nos procedimentos posteriores de dispersão e funcionalização ainda não totalmente compreendidos. Neste contexto, e estimulado pelo desafio tecnológico da área, este trabalho teve como objetivo inicial estudar sistematicamente a purificação de uma amostra de nanotubos de carbono disponível comercialmente, produzida pelo método de arco-elétrico, sua funcionalização com grupos simples e o estudo do comportamento dos NTC's quimicamente modificados em ensaios de dispersão em solventes. Estudou-se uma rota de purificação mais branda, com o objetivo de danificar minimamente as paredes dos NTC's e evitar a

---

introdução de funcionalidades o que dificultaria a análise da funcionalização intencional a ser realizada na etapa seguinte. Tendo em vista os grandes desafios encontrados no estudo de purificação, a maior parte do trabalho foi dedicada a esta etapa. Os nanotubos foram caracterizados após cada procedimento de purificação, quanto a sua morfologia e propriedades estruturais, visando dessa maneira monitorar o grau de eficiência dos procedimentos realizados para a eliminação de impurezas, bem como o efeito destes processamentos na integridade dos tubos. Embora as amostras obtidas ainda não estivessem com a pureza ideal, foi realizada a introdução de grupos funcionais na superfície dos tubos na tentativa de torná-los mais solúveis em determinados tipos de solventes. Nesse trabalho concentramos-nos especificamente na influência de grupos hidroxila ( $\text{OH}$ ) no processo de dispersabilidade dos NTC's em solventes orgânicos. Foi verificado, contudo, que as impurezas gráficas não eliminadas no processo de purificação também são funcionalizadas, dificultando a análise do comportamento exclusivo dos NTC's.

Este documento foi dividido em cinco capítulos. No presente capítulo, é feita uma introdução do tema e justificativa do trabalho. No capítulo 2, é feita uma breve revisão bibliográfica sobre os nanotubos de carbono, abordando sua estrutura cristalina, propriedades eletrônicas e ópticas, seus principais métodos de síntese e alguns processos de purificação mais comumente empregados na literatura. A seguir foi descrito o comportamento dos NTC's quanto à dispersabilidade em determinados tipos de solventes orgânicos e quanto aos procedimentos de funcionalização covalente. A sistematização do tema nessa ordem é de grande relevância na compreensão dos resultados experimentais. No capítulo 3 foram abordadas as metodologias utilizadas neste trabalho relativas aos procedimentos de purificação, funcionalização e dispersão dos nanotubos de carbono, assim como a contribuição de cada técnica analítica empregada na caracterização dos mesmos. No capítulo 4, foram apresentados os resultados da caracterização qualitativa e quantitativa tanto do material de partida quanto do material processado, após cada etapa de manipulação química realizada. São também mostrados neste capítulo os resultados comparativos dos testes de solubilidade dos nanotubos funcionalizados e não funcionalizados em solventes específicos. Finalmente, no capítulo 5 foram feitas as considerações finais, sugestões e propostas para trabalhos futuros que poderão dar seqüência a este já realizado.

---

## CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PRINCIPAIS ESTRUTURAS CARBÔNICAS

O carbono é o elemento base da constituição fundamental que dá origem a um grande número de moléculas e estruturas complexas. É indiscutivelmente um dos elementos químicos mais importantes e abundantes na natureza, fazendo parte da manutenção da vida dos organismos vivos uni e multicelulares. Além disso, associado a outros elementos químicos, faz parte de um grande número de materiais encontrados no universo. Quando consideramos apenas ligações entre átomos de carbono, o diamante e o grafite são os materiais mais conhecidos. Os alótropos do elemento carbono apresentam dimensionalidades que podem variar de zero a três, devido à versatilidade que esse elemento químico tem de combinar seus orbitais atômicos para formar ligações covalentes, dando origem a diferentes tipos de hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  (TERRONES, 2004).

O diamante assim como o grafite forma uma estrutura tridimensional. Todos os elétrons de valência dos átomos de carbono ocupam orbitais hibridizados do tipo  $sp^3$ , de forma que seus orbitais híbridos distribuem-se no espaço da maneira mais simétrica possível. Cada átomo de carbono no diamante forma quatro ligações covalentes fortes do tipo sigma ( $\delta$ ) dispostas sobre os vértices de um tetraedro regular com ângulo de ligação próximos de  $109^{\circ}28'$ . Essa configuração confere ao diamante uma estrutura cúbica e faz deste material o mais duro encontrado na natureza (Fig.1(a)), como suas ligações são altamente direcionais e envolvem todos os elétrons de valência, o diamante não apresenta elétrons livres de forma que é um material que se comporta como um isolante elétrico.

No grafite, a hibridação encontrada é do tipo  $sp^2$ , pela qual cada átomo de carbono forma três ligações covalentes coplanares do tipo sigma ( $\delta$ ), sendo o ângulo de ligação entre as mesmas de  $120^{\circ}$ . Os átomos de carbono ainda estabelecem uma ligação fraca do tipo pi ( $\pi$ ) originada dos orbitais p puros (não hibridizados) perpendiculares a esse plano. Essa conformação faz com que o grafite possua estruturas de camadas, sendo que cada camada pareça uma colméia de abelha (Fig.1 (b)), com uma distância de  $1,42 \text{ \AA}$  entre os átomos de carbono mais próximos e uma separação de  $3,35 \text{ \AA}$  entre as camadas. O grafite é extremamente rígido no plano, com alta constante elástica, entretanto esses planos estão ligados por

fracas interações de van der Waals estabelecida entre orbitais deslocalizados que são formados pelos orbitais p não hibridizados e através dos quais os elétrons estão bastante livres para se mover por toda estrutura. Esse modelo explica a condutividade elétrica do grafite na direção dos planos e o fato dele ser mais mole do que o diamante, uma vez que as camadas podem ser deslizadas uma sobre as outras e separadas por processos de esfoliação.

Durante muito tempo os únicos compostos formados apenas por átomos de carbono que se conhecia além do grafite, diamante e carbono amorfo eram as estruturas que se apresentavam em cadeias lineares e não-lineares, até que em 1985 foi observada experimentalmente a existência da molécula de carbono conhecida como fulereno ou buckminsterfulereno (Fig.1(c)). Os pesquisadores propuseram que os fulerenos seriam estruturas fechadas constituídas somente por átomos de carbono, na qual cada átomo ocuparia um vértice de hexágonos e pentágonos, formando uma estrutura pertencente ao grupo de simetria do icosaedro. Essas estruturas em forma de uma bola de futebol foram precursoras dos nanotubos de carbono, pois em 1991, na tentativa de otimizar a técnica de obtenção dos fulerenos, Iijima verificou experimentalmente a existência de estruturas cilíndricas que poderiam ser consideradas como fulerenos alongados na direção axial ou como planos de grafeno enrolados e fechados nas extremidades por hemisférios fullerênicos (Fig.1(d)). A estas estruturas cilíndricas quase - unidimensionais ele denominou nanotubos de carbono (IIJIMA, 1991).

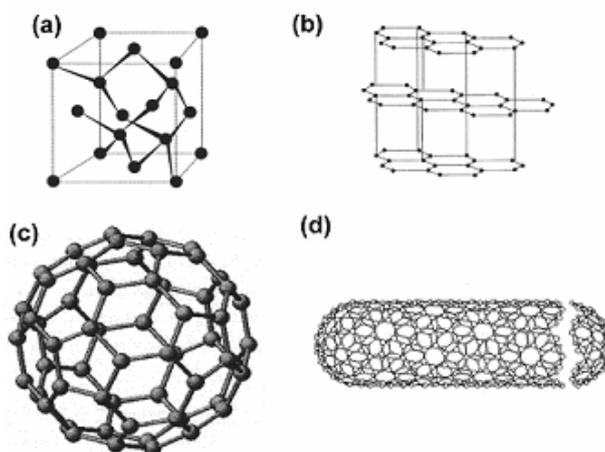


Figura 1. Estruturas organizadas de carbono: Células unitárias do Diamante (a) e Grafite (b); fulereno (c) e nanotubo de carbono de parede simples (d).

## 2.2. NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono são exemplos de estruturas periódicas unidimensionais que têm sido vastamente exploradas por técnicas de microscopias de transmissão e tunelamento. Estas técnicas confirmam que os NTC's são formas cilíndricas derivadas das redes cristalinas do grafeno formadas de arranjos hexagonais de carbono (DRESSELHAUS & AVOURIS, 1998). Do ponto vista estrutural, existem dois tipos de nanotubos que podem apresentar alta perfeição. Os nanotubos de parede simples ou *SWNT*, (*single-wall carbon nanotubes*), que podem ser considerados como formados por uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, e os nanotubos de parede múltipla ou *MWNT* (*multi-wall carbon nanotubes*), que são constituídos por um conjunto de nanotubos concêntricos (BACHILO & STRANO, 2002), (Figura 2).

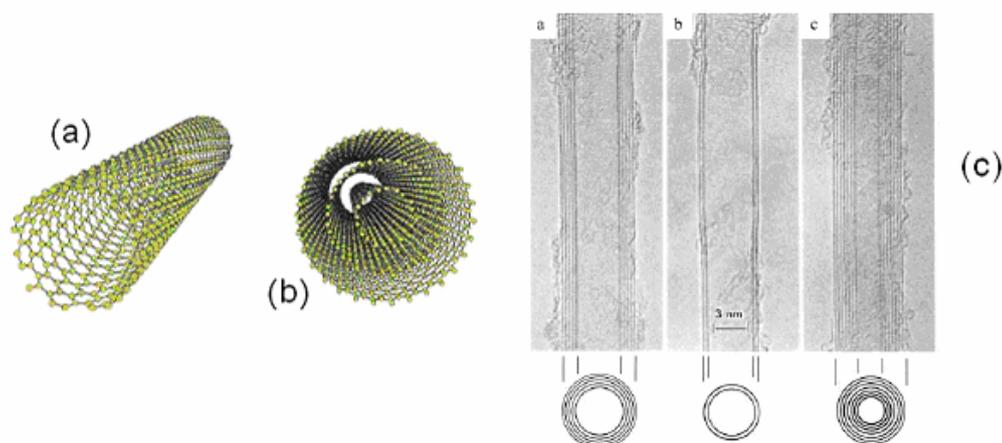


Figura 2. (a) Nanotubos de carbono de paredes simples, (b) nanotubos de carbono de paredes múltiplas e em (c) imagem obtida por Iijima dos nanotubos de carbono por microscopia eletrônica de transmissão. (Iijima, 1991)

A estrutura cristalina dos nanotubos de carbono pode ser entendida através dos elementos vetoriais da célula unitária da folha de grafeno após o “enrolamento” desta folha. Assim, pode-se definir a célula unitária de um SWNT pelo produto vetorial dos vetores quiral ( $\vec{Ch}$ ) e de translação ( $\vec{T}$ ) que são perpendiculares um em relação ao outro. O vetor de translação é paralelo ao eixo de enrolamento do tubo, enquanto que o vetor quiral é o vetor na direção de “enrolamento” da folha gráfitica. O vetor quiral é dado em termos dos índices de Hamada (HAMADA *et al.*, 1992; SAITO *et al.*, 1998) que definem a posição relativa da extremidade do vetor em relação a uma origem definida mediante números inteiros (n,m)

multiplicados pelos vetores de base  $a_1$  e  $a_2$  da rede hexagonal da folha de grafeno no espaço real (Figura 3) de tal forma que

$$\vec{Ch} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1)$$

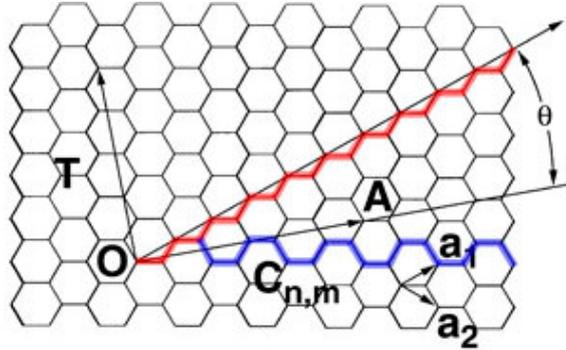


Figura 3. Célula unitária do nanotubo de carbono definida pelo retângulo formado pelos vetores de translação ( $\vec{T}$ ) e o vetor quiral ( $\vec{Ch}$ ).

Ao desprezarmos os efeitos de curvatura no comprimento das ligações entre os dois átomos de carbono mais próximos ( $a_{C-C}$ ), podemos determinar o diâmetro do nanotubo de carbono a partir do módulo do vetor quiral (FILHO *et al.*, 2007), uma vez que o comprimento da circunferência do nanotubo é dado por  $|\vec{C}_h| = \pi d_t$ , onde o módulo do vetor quiral  $|\vec{C}_h|$  é calculado em termos  $a_{C-C}$  e dos índices  $n$  e  $m$ . O diâmetro do nanotubo pode ser calculado por:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (2)$$

Esse tipo de cálculo do diâmetro do tubo é realizado ao se negligenciar os efeitos de curvatura no comprimento das ligações entre átomos de carbonos e somente é válido para nanotubos com diâmetros maiores que 1,0 nm; em nanotubos com pequenos diâmetros os efeitos de curvatura são pronunciados, de forma que a equação anterior não é mais uma boa aproximação. Da mesma forma, o ângulo quiral ( $\theta$ ) também pode ser determinado através dos índices  $n$  e  $m$  pela equação:

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{n + \frac{m}{2}}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right) \quad (3)$$

---

Dependendo dos valores do par  $(n,m)$ , os nanotubos de carbono podem ser do tipo *armchair* ( $n = m \neq 0$ ), *zig-zag* ( $n \neq 0$  e  $m = 0$ ), ou *quiral* ( $n \neq m \neq 0$ ) e estão definidos pelo ângulo quiral ( $\theta$ ). Esse ângulo pode variar de 0 a 30° gerando tubos que partem do *zig-zag* ( $\theta = 0^\circ$ ) até o *armchair* ( $\theta = 30^\circ$ ), passando pelos nanotubos *quirais* ( $0^\circ < \theta < 30^\circ$  e  $30^\circ < \theta < 60^\circ$ ). Todos os nanotubos *armchair* são metálicos enquanto que os *zig-zag* e *quirais* podem ser metálicos ou semicondutores. Ou seja, os índices de Hamada  $(n,m)$  fornecem toda a informação necessária de um determinado nanotubo de carbono.

A partir de aproximações e cálculos teóricos como o método *tight binding* que não será discutido aqui, foi possível prever as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono (SAITO *et al.*, 1998, SAMSONIDZE *et al.*, 2003). Existem várias maneiras de prevê-las, entretanto, uma boa aproximação pode ser obtida tendo como ponto de partida a estrutura eletrônica do grafite que já é bem conhecida. Os estados eletrônicos permitidos dos nanotubos de carbono se comparados com os estados eletrônicos do grafite são restritos, pois devido à dimensão nanométrica de sua circunferência, verifica-se que há quantização do vetor de onda na direção radial, pois somente são permitidos os comprimentos de onda associados a um número inteiro do comprimento de onda da circunferência do tubo. Como os nanotubos de carbono são bastante longos em relação ao seu diâmetro, o vetor de onda na direção do seu eixo é contínuo (SAITO *et al.*, 1998; CHARLIER *et al.*, 2007; FILHO *et al.*, 2007).

A figura 4 mostra a dispersão eletrônica para as bandas de valência ( $\pi$ ) e condução ( $\pi^*$ ) da primeira zona de Brillouin do grafite 2D (ou grafeno), obtido pelo método *tight-binding*. No grafite apenas os elétrons próximos ao ponto K podem participar efetivamente do mecanismo de condução eletrônica, sendo assim, este ponto passa a ser o único de contato entre as bandas de valência e de condução tanto para o grafite, quanto para os nanotubos de carbono devido ao fato de sua dispersão eletrônica ser linear neste ponto. Devido à quantização dos vetores de onda na direção radial, entretanto, observa-se o aparecimento de linhas discretas na zona de Brillouin de um SWNT, as quais são chamadas de *linhas de corte*. Verifica-se que a separação entre essas linhas é tanto maior, quanto menor for o diâmetro do tubo, de maneira que os efeitos quânticos se tornam mais pronunciados para nanotubos com diâmetros pequenos.

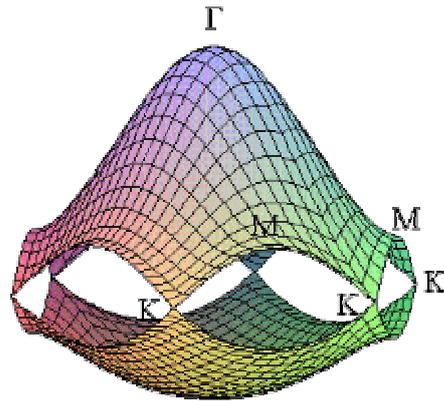


Figura 4. Primeira zona de Brillouin para a dispersão de energia do grafite com seus pontos de mais alta simetria  $\Gamma$ ,  $M$  e  $K$ , respectivamente, no centro, no meio da aresta e no vértice do hexágono em 3D (SAITO *et al.*, 1998)

A dispersão eletrônica para os nanotubos de carbono pode ser obtida aplicando-se as linhas de corte (discretização) à dispersão de elétrons do grafite 2D. Como é mostrada na figura 5, a zona de Brillouin do nanotubo é formada pelas linhas discretas que representam os valores permitidos do vetor de onda na direção radial. Quando as linhas de corte de um determinado SWNT passam pelo ponto  $K$  da rede recíproca do grafite 2D, os nanotubos de carbono apresentam propriedades metálicas e quando não passam nesse ponto apresentam propriedades de semicondutores. Geometricamente pode-se demonstrar que  $\frac{1}{3}$  dos SWNTs são metálicos e  $\frac{2}{3}$  apresentam características semicondutoras (SAITO *et al.*, 1998).

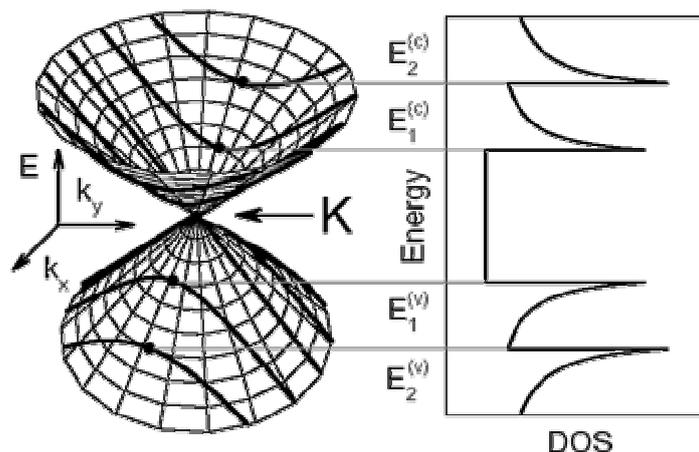


Figura 5. (a) Linhas de corte que originam a primeira zona de Brillouin para um nanotubo de carbono de parede única (SWNT) a partir da discretização da dispersão de energia do grafeno.

A condição matemática necessária para um nanotubo ser metálico é que:

$$2n + m = 3p \quad (4)$$

onde  $p$  é um número inteiro.

Os nanotubos que não obedecem à (Eq. 4) são denominados nanotubos semicondutores, e são subdivididos em duas classes  $S_1$  e  $S_2$ :

$$[(2n + m) \bmod 3] = 1 \text{ Semicondutores } S_1 \quad (5)$$

$$[(2n + m) \bmod 3] = 2 \text{ Semicondutores } S_2 \quad (6)$$

Os estados quantizados dos nanotubos de carbono determinam suas propriedades elétricas e ópticas. Devido à quantização dos estados eletrônicos ao longo da circunferência do tubo, sua densidade de estados ( $DOS$ ) apresenta picos de alta densidade de estados eletrônicos nas bandas de valência e de condução que são denominados de singularidades de *van Hove* (Fig.6). Esta característica, própria de sistemas unidimensionais, tem influência direta em várias propriedades dos nanotubos de carbono.

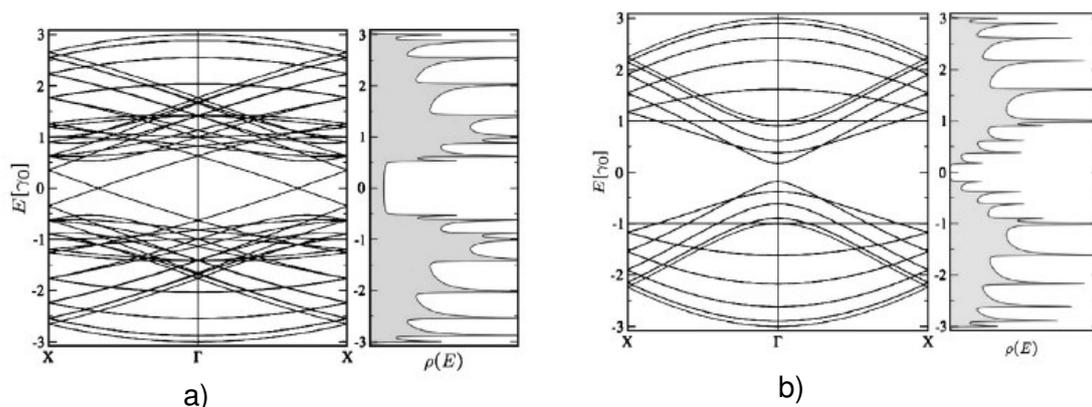


Figura 6. Estrutura de bandas e densidade de estados eletrônicos (singularidades de van Hove) para nanotubos: (a) metálico (8,2) e (b) semicondutor (10,0) (CHARLIER *et al.*, 2007).

Em um sistema unidimensional os elétrons ocupam bandas onde a energia de *Fermi* e o número total dessas sub-bandas ocupadas são determinados pela densidade dos elétrons. No caso dos nanotubos semicondutores, a densidade de estados eletrônicos é zero no nível de Fermi e existe um intervalo de energia (*gap*) entre as bandas de valência e de condução, que corresponde à energia de transição  $E_{11}^S$  entre as primeiras singularidades de van Hove de SWNTs semicondutores. Para os nanotubos metálicos, há uma densidade de estados constante na região do nível de Fermi, não existindo nenhum intervalo energético entre eles. O valor do *gap* de um nanotubo semicondutor depende do seu diâmetro ( $d$ ),

---

variando com  $1/d$  para nanotubos semicondutores de *gap* grande e com  $1/d^2$  para semicondutores de *gap* quase nulo (CHARLIER *et al.*, 2007). De forma semelhante, a diferença de energia entre as primeiras singularidades de van Hove das bandas de valência e condução de nanotubos metálicos escala com  $1/d$ .

### 2.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS E VIBRACIONAIS DOS NANOTUBOS DE CARBONO

O confinamento quântico observado nos nanotubos de carbono devido a sua característica unidimensional faz com que suas propriedades ópticas e vibracionais sejam fortemente dependentes do seu diâmetro e quiralidade. Como já dito anteriormente, devido ao caráter *1D*, os nanotubos de carbono apresentam uma série de singularidades de van Hove na densidade de estados eletrônicos. As transições eletrônicas, portanto, sofrem forte ressonância quando a energia de excitação coincide com uma transição  $E_{ii}$  entre as singularidades de índices  $i$  nas bandas de valência e de condução. Nestas situações, observa-se alta absorção óptica em nanotubos metálicos e semicondutores e forte emissão de luz (quando os processos não-radiativos são eliminados) pelos nanotubos semicondutores. Desta forma, é possível extrair informações da estrutura eletrônica *1D* de nanotubos de carbono por meio de técnicas ópticas, tais como espectroscopia de absorção óptica, fotoluminescência, espectroscopias vibracionais por absorção no infravermelho e por espalhamento Raman. As técnicas espectroscópicas têm contribuído eficientemente na obtenção de informações sobre a estrutura dos NTC's, possibilitando assim um grande avanço no entendimento de suas propriedades ópticas e eletrônicas intrínsecas, bem como dos diferentes tipos de ligações químicas estabelecidas com outras moléculas nos seus processos de modificação química (SOUZA FILHO & FAGAN, 2007).

Em vários trabalhos de caracterização de nanotubos por espectroscopia óptica são consideradas relações entre as energias de transições  $E_{ii}$  versus o diâmetro do tubo ( $d_t$ ). Essa relação foi obtida pela primeira vez por Kataura, aplicando-se o modelo *tight-binding* de primeiros vizinhos e as linhas de corte à dispersão do grafite. Os resultados teóricos foram parametrizados por medidas experimentais de absorção óptica e espalhamento Raman (KATAURA *et al.*, 1999), possibilitando construir um gráfico de  $E_{ii}$  em função de  $d_t$ , o qual é referido na literatura como *Kataura plot* ou gráfico de Kataura.

O modelo de cálculo utilizado por Kataura não descreve, contudo, com precisão os resultados experimentais para nanotubos de carbono com pequenos diâmetros ( $d_t < 1,2$  nm) e a dependência das energias de transição com a quiralidade dos tubos. Dessa forma, para se chegar a um resultado teórico mais próximo do valor experimental, o modelo foi estendido, além da aproximação dos primeiros vizinhos, levando-se em conta a re-hibridização dos orbitais  $\sigma$  e  $\pi$ . Além dos efeitos de curvatura, considerações quanto aos efeitos de muitos corpos devido às interações elétron-elétron e elétron-buraco, também foram realizadas. A figura 7 mostra um gráfico de Kataura mais atualizado, onde as correções citadas anteriormente (JORIO *et al.*, 2005; POPOV, 2004; SAMSOMIDZE *et al.*, 2004) encontram-se adicionadas.

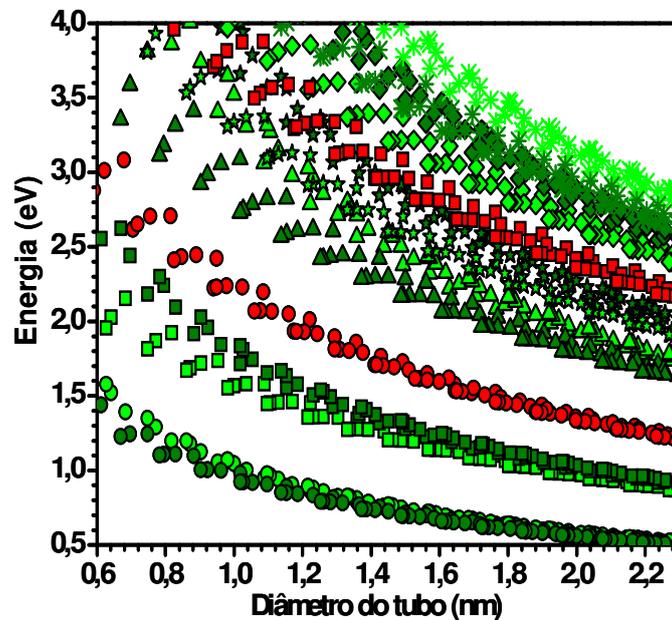


Figura 7. Relação  $E_{ii}$  x  $d_t$  (gráfico de Kataura), considerando as correções de efeito de curvatura e de muitos corpos (JORIO. *et al.*, 2006).

### 2.3.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa na caracterização de nanotubos de carbono, pois permite a determinação quase completa de seus parâmetros estruturais, tais como índice (n,m), diâmetro, quiralidade (ângulo quiral), grau de organização estrutural e grau de pureza da amostra. Como descrito anteriormente, devido ao caráter *ID* dos SWNTs, as transições eletrônicas nestes materiais experimentam forte ressonância quando a energia de excitação coincide com uma transição *E<sub>ii</sub>* entre singularidades de van Hove nas bandas de valência e de condução de índice *i*. Devido a esta característica, os nanotubos de carbono apresentam efeito Raman ressonante (RAO *et al.*, 1997), mediado pelo acoplamento elétron-fônon, de forma que cada nanotubo possui um espectro Raman único, distinto e significativamente diferente das outras formas de carbono. Por causa do efeito Raman ressonante, nos experimentos de espalhamento Raman uma determinada linha de laser irá selecionar apenas os nanotubos que apresentarem janelas de ressonância próximas ao valor de energia do laser usado.

As transições *E<sub>ii</sub>* são permitidas somente para a luz polarizada ao longo do eixo do tubo e as transições cruzadas *E<sub>ij</sub>* são permitidas para a luz polarizada perpendicularmente ao eixo do nanotubo (FAGAN *et al.*, 2007). Na figura 8 estão representados os espectros Raman para um SWNT metálico isolado e um SWNT semicondutor isolado, para os quais são facilmente verificados três modos vibracionais principais:

**1. Banda RBM** - Os valores próximos de 180 cm<sup>-1</sup> estão associados aos modos vibracionais de 1ª ordem na direção radial do tubo conhecidas como RBM (do inglês, *radial breathing mode*). A frequência associada ao modo de respiração radial do tubo está relacionada ao inverso do seu diâmetro, conforme a equação:

$$\omega_{\text{rbm}} = A/d_t + B, \quad (7)$$

onde A e B são parâmetros constantes que dependem supostamente do tipo de ambiente químico onde se encontram os nanotubos.

O espectro RBM de uma amostra contendo SWNT's de diferentes quiralidades (n,m) é fortemente dependente da energia de excitação, pois a cada valor de energia de excitação utilizada,

nanotubos de diâmetros diferentes serão selecionados, devido ao efeito Raman ressonante explicado anteriormente.

**2- Banda G** - A banda observada entre 1500 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  característica dos modos vibracionais tangenciais ( $E_{2g}$ ) do grafite é denominada de banda G. Esses modos vibracionais se dividem em longitudinais ( $LO$ ) ou  $G^+$ , ao longo do eixo do tubo, e os modos transversais ( $TO$ ) ou  $G^-$  que são vibrações que ocorrem perpendicularmente ao eixo do tubo, ou seja, ao longo da circunferência. Esses modos aparecem em frequências mais baixas que as longitudinais.

**3- Banda D** - Além dos modos de respiração radial e da banda G, verificamos também em  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  a banda D que está associada aos modos provenientes da desordem estrutural ou pela perda de simetria translacional na rede hexagonal do grafeno. Esses modos são atribuídos a nanotubos de carbono defeituosos com presença de lacunas atômicas ou heteroátomos, carbono hibridizado em  $sp^3$ , pares de pentágonos-hexágonos, dobras e junções, ou simplesmente à presença na amostra de impurezas de material carbônico não cristalino. Deslocamentos em número de onda da banda G e a intensidade da banda D podem fornecer informações importantes sobre as mudanças estruturais e eletrônicas dos nanotubos de carbono quando estes interagem com diferentes ambientes químicos. As frequências desses modos são também bastante sensíveis aos processos de transferência de carga entre os nanotubos e espécies químicas ancoradas em suas paredes. Assim, podemos avaliar a eficiência de um processo de purificação e funcionalização química através das intensidades ou das áreas relativas das bandas D e G (JORIO *et al.*, 2004).

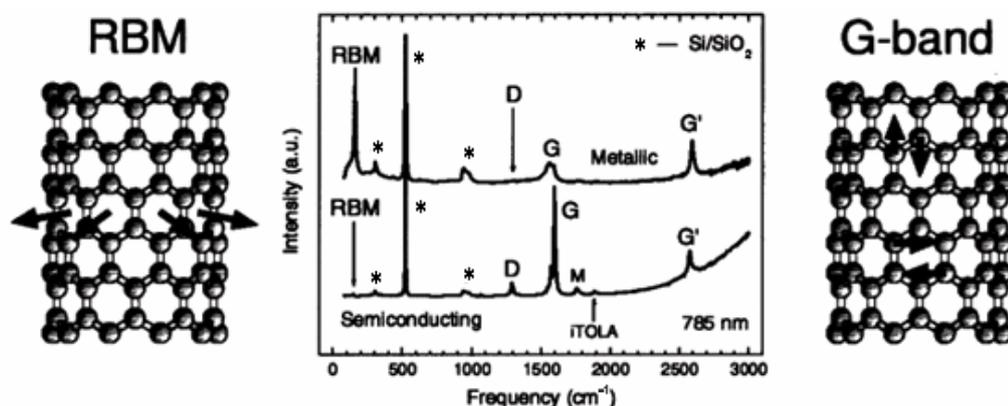


Figura 8. Espectro Raman de SWNTs metálico e semicondutor isolados e depositados em substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , obtidos com  $E_{\text{laser}} = 1,58 \text{ eV}$ , pelo qual se verificam os principais modos vibracionais. (JORIO *et al.*, 2004).

### 2.3.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os nanotubos de carbono apresentam fraco momento de dipolo elétrico oscilante e sua atividade no infravermelho está relacionada simplesmente aos dipolos elétricos gerados a partir de distorções, curvaturas ou desalinhamento dos orbitais  $\pi$  das ligações C=C que mantêm unidos os átomos de carbono na rede hexagonal gráfica (BARROS *et al.*, 2005). Dessa maneira, os modos vibracionais são muito difíceis de serem observados na prática por espectroscopia na região do infravermelho. A existência de dois modos mais intensos ( $E_{1u}$  e  $A_{2u}$  do grafite) em  $\sim 1590$  e  $860 \text{ cm}^{-1}$  foi prevista teoricamente, entretanto, foram fracamente observados experimentalmente (KIM *et al.*, 2005; BARROS *et al.*, 2005, SBAI *et al.*, 2006) Por esse motivo, a espectroscopia no infravermelho tem sido mais utilizada na identificação de grupos funcionais ancorados aos tubos durante etapas de modificação química. Os principais modos vibracionais ativos no Raman e no infravermelho para nanotubos de carbono são mostrados na tabela 1.

Tabela 1. Modos vibracionais ativos no Raman e infravermelho para diferentes tipos de SWNT's (BARROS. *et al.*, 2005)

<b>Tipo de nanotubo</b>	<b>Modos ativos no Raman</b>	<b>Modos ativos no Infravermelho</b>
Armchair (n,n)	$2A_{1g} + 2E_{1g} + 4E_{2g}$	$3E_{1u}$
Zig zag (n,0)	$2A_{1g} + 3E_{1g} + 3E_{2g}$	$2A_u + 2E_{1u}$
Chiral (n,m) $n \neq m \neq 0$	$3A_1 + 5E_1 + 6E_2$	$A_2 + 5E_1$

Pelos dados da tabela 1, o número de modos vibracionais ativos no Raman e no infravermelho depende exclusivamente da simetria (do ângulo quiral), ou seja, este número é praticamente independente do diâmetro do nanotubo. Uma análise mais detalhada sobre esse ponto mostra que para os nanotubos *armchair* e *zigzag*, estão presentes 8 modos ativos no Raman 3 e 4 modos ativos no infravermelho, respectivamente, enquanto que os nanotubos quirais apresentam 14 modos ativos no Raman e 6 modos ativos no infravermelho (BURGHARD, M. *et al.*, 1999).

---

### 2.3.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA NA REGIÃO DO UV-VIS-NIR

A espectroscopia de absorção óptica na região espectral que se estende do ultravioleta até o infravermelho próximo (geralmente entre 200 e 1800 nm), combinada com outras técnicas ópticas, tem sido indispensável no entendimento das propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono tanto na forma de nanodispersões, como em feixes. (DRESSELHAUS *et al.*, 1995). Os espectros de absorção na região UV-VIS-NIR para nanotubos de carbono apresentam duas contribuições distintas (KATAURA *et al.*, 1999; HAGEN & HERTEL *et al.*, 2003; ITKIS *et al.*, 2005):

- Uma, de caráter dispersivo, atribuída ao  **$\pi$ -plasmon**, contribuição típica de materiais carbonosos como o grafite e o *carbon black*. Trata-se de uma excitação coletiva do sistema de elétrons  $\pi$  polarizada ao longo do nanotubo, com uma absorção contínua com intensidade máxima em  $\sim 250$  nm e que diminui lentamente em direção a maiores comprimentos de onda em uma extensa faixa espectral que vai até o infravermelho longínquo.
- Outra, de caráter não dispersivo, correspondente às transições observadas entre cada par de singularidades de van Hove relativos aos diferentes nanotubos semicondutores e metálicos presentes na amostra.

A dispersão de nanotubos de carbono em agentes surfactantes e em diversos tipos de solventes permite a avaliação do seu comportamento quanto ao grau de dispersabilidade em vários ambientes químicos, tendo em vista que quando mais isolados uns dos outros, mais discretas são as bandas observadas no espectro óptico. A agregação dos tubos destrói a estrutura fina do espectro de absorção, provocando alargando das bandas, entretanto, estratégias de desagregação dos feixes através em determinados solventes e agentes surfactantes, seguidas de centrifugação sob altas rotações para eliminar os feixes não desagregados, têm permitido o acesso a uma estrutura mais refinada do espectro de absorção dos nanotubos (O'CONNELL *et al.*, 2002; HAGEN & HERTEL *et al.*, 2003). A comparação entre as absorções entre o  **$\pi$ -plasmon** e entre as singularidades para nanotubos em bandos e individualizados podem ser visto na figura 9 a seguir.

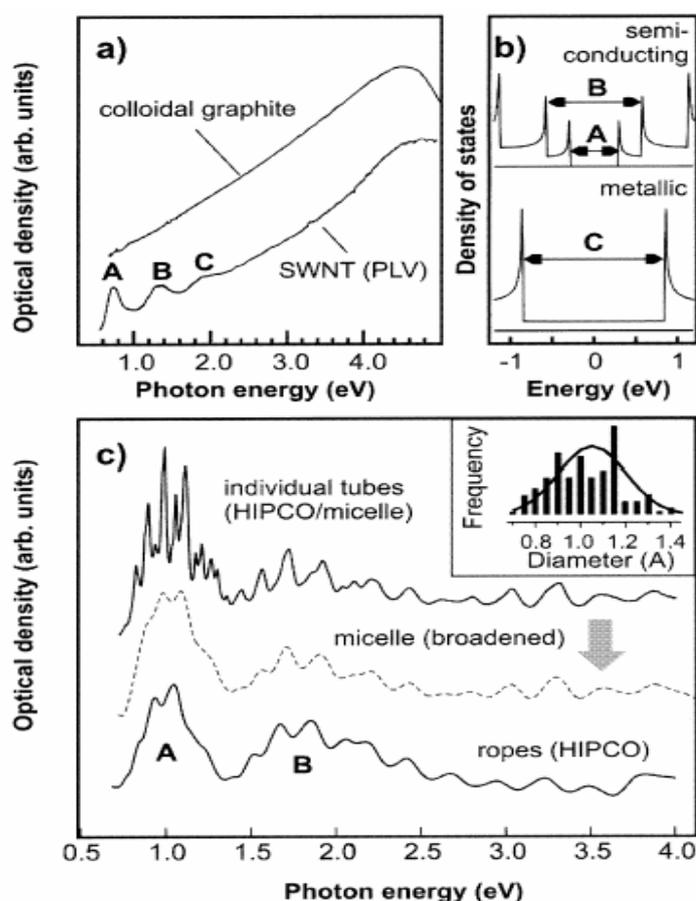


Figura 9. Espectro de absorção óptica na região do UV-VIS-NIR para diferentes tipos de amostras de SWNT's: (a) absorção  $\pi$ -plasmon típica de uma amostra de grafite coloidal; (b) A, B e C referem-se às transições ópticas entre as singularidades de Van Hove (ou mais precisamente aos estados de éxcitons a elas associadas) para SWNT's semicondutores (A,B) e metálicos (C). Em (c) a comparação entre o espectro de bandas de nanotubos em feixes e individualmente dispersados em micelas, após a correção da linha de base, mostrando a resolução dos picos, após a dispersão e separação dos tubos agregados. (HAGEN & HERTEL *et al.*, 2003)

A figura 9 mostra bandas de absorções que correspondem às transições de cada par de singularidades característica das transições  $E_{11}$  e  $E_{22}$  para nanotubos metálicos ( $M_{ii}$ ) e semicondutores ( $S_{ii}$ ) em regiões distintas do espectro. Mais precisamente as bandas correspondem aos estados de éxcitons associadas a estas singularidades. Essas energias de absorção são usadas para estudos de efeitos da funcionalização nas paredes dos tubos.

Além de informações a respeito da estrutura eletrônica dos nanotubos, a espectroscopia de absorção óptica na região do UV-VIS-NIR possibilita também um estudo dos efeitos de funcionalização dos tubos (STRANO *et al.*, 2003), bem como das interações destes com outras entidades como surfactantes (FANTINI *et al.*, 2007), macromoléculas biológicas (HUGHES *et al.*, 2007) e poliméricas

---

(O'CONNELL *et al.*, 2002), incluindo aspectos relevantes de transferência de cargas (PETIT *et al.*, 1999) bem como contribui de maneira significativa para o estudo de análise composicional de uma determinada amostra contendo diferentes tipos de nanotubos de carbono (KATAURA *et al.*, 1999).

## 2. 4 PRINCIPAIS MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO

Os métodos de síntese de nanotubos de carbono atualmente empregados produzem pequenas quantidades desse material; além do fato de que, no presente estágio, a produção de forma seletiva com controle da quiralidade e grau de pureza ainda é um grande desafio da área. A escolha de uma rota de purificação de uma amostra de NTC's é determinada fundamentalmente pelo tipo de técnica de síntese empregada em sua produção e pelo uso posterior ao qual se destina esta amostra. Como um dos objetivos principais deste trabalho foi estabelecer uma rota de purificação para uma amostra bruta de nanotubos de carbono, faz-se necessário aqui uma breve discussão a respeito dos principais métodos de síntese.

### 2.4.1 DESCARGA EM ARCO ELÉTRICO

O método de descarga em arco foi utilizado por Iijima na obtenção dos primeiros nanotubos de carbono observados. Esse método baseia-se na vaporização do grafite mediante uma descarga pelo arco elétrico gerado entre dois eletrodos em uma atmosfera inerte de hélio ou argônio. Esses eletrodos são mantidos a uma determinada distância (<1 mm) para que a corrente elétrica passe de um eletrodo a outro de forma a gerar um plasma entre eles. O gradiente de temperatura pode atingir valores próximos de 4000 °C, excedendo a temperatura de sublimação do carbono. A partir dessa etapa, inicia-se a transferência de material carbônico do eletrodo positivo (ânodo) para o negativo (cátodo) e, como consequência, ocorre o desgaste do primeiro. Para manter o arco entre esses dois eletrodos, faz-se necessário que o ânodo seja movimentado continuamente no sentido do cátodo para evitar que a distância entre eles provoque flutuações do plasma. Quando ocorre a vaporização do grafite puro, sem a utilização de um catalisador, obtém-se uma amostra enriquecida com fulerenos (C<sub>60</sub> e C<sub>70</sub>), carbono amorfo e nanotubos de parede múltiplas, entretanto quantidades de SWNT's são preferencialmente produzidos, quando os eletrodos são dopados com metais de transição tais como Fe, Co, Ni, Y ou Mo. Muitos metais ou misturas desses têm sido exaustivamente testados por vários pesquisadores (JOSELEVICH *et al.*, 2008). Os resultados

---

experimentais tais como rendimento, faixa de diâmetros e tamanho dos tubos produzidos têm variado muito de um método para outro, entretanto EBBENSEN *et al.*, 1992 demonstraram ser possível otimizar o rendimento da síntese de MWNT às condições experimentais, tais como o tipo de gás utilizado, pressão, a natureza da corrente elétrica aplicada entre os eletrodos, diferença de potencial e o tamanho dos eletrodos utilizados. Em 1993, BETHUNE e colaboradores demonstraram a potencialidade deste método para produzir quantidades apreciáveis de SWNTs (ordem de gramas) com controle dos parâmetros de síntese. Entretanto, mesmo com a otimização desses parâmetros, partículas de carbono com estruturas não tubulares são encontradas exigindo tratamentos químicos específicos para a remoção das mesmas.

#### 2.4.2 ABLAÇÃO A LASER

O método de ablação a laser assemelha-se ao método de descarga em arco e tem sido amplamente utilizado na produção de nanotubos de carbono. Nesse método, entretanto, o material carbônico é vaporizado da superfície de um bastão sólido de grafite em fluxo de hélio ou argônio. Historicamente, essa técnica foi a primeira utilizada na síntese dos fulerenos (KROTO.; *et al.*, 1985). Inicialmente o grafite é colocado no meio de um tubo de quartzo evacuado (< 10 Torr) e a temperatura é elevada para aproximadamente 1200 °C. O tubo de quartzo é então preenchido com o gás inerte e o laser pulsado de alta potência (geralmente de Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> - Nd:YAG) é focalizado sobre o eletrodo de grafite, vaporizando-o. Dessa forma, o laser varre toda a superfície do alvo de grafite para manter sua uniformidade. O fluxo de gás inerte arrasta o gás quente contendo as espécies de carbono geradas, as quais são condensadas devido ao gradiente de temperaturas em torno da zona quente (foco do laser) e finalmente depositadas em um coletor resfriado por água na forma de uma fuligem rica em nanotubos de carbono (THESS *et al.*; 1993). Os MWNT's são produzidos quando o grafite puro é submetido à ablação, enquanto SWNT's são formados quando uma pequena quantidade de metal de transição como Co, Ni, Y, Fe ou uma combinação deles é misturada ao grafite (GUO *et al.*, 1995). Esta técnica foi a primeira a produzir NTC's de alta qualidade estrutural em quantidades da ordem de 1 a 10g, como demonstrado por SMALLEY e colaboradores (THESS *et al.*; 1993). Os nanotubos produzidos pelo método de ablação a laser geralmente apresentam-se mais puros do que aqueles produzido por arco elétrico (70 a 90% de

---

pureza), possuindo baixo teor em carbono amorfo (THESS *et al.*; 1993). Todavia, como a técnica exige uma montagem experimental sofisticada e onerosa, ela não é interessante para a produção comercial de nanotubos de carbono em larga escala (JOSELEVICH *et al.*, 2008)

### 2.4.3 DECOMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FASE VAPOR (CVD)

O método de deposição química da fase vapor (CVD, do inglês *chemical vapor deposition*) consiste na formação de carbono sólido a partir da decomposição térmica de um gás ou de uma substância volátil contendo átomos de carbono, sob atmosfera inerte e assistida por metais de transição, tais como Ni, Fe, Co, entre outros (LEE, C.J. *et al.*; 1999, LI, Y. *et al.*; 1997, YOON.; *et al* 2001). Como fontes de carbono, são utilizados hidrocarbonetos gasosos como metano, etileno, acetileno e substâncias líquidas como etanol, benzeno, tolueno, xileno, dentre outras (IVANOV. *et al.*, 1994, QIN *et al.*, 1997). Nesse método de síntese, faz-se necessário o uso de catalisadores de tamanho nanométricos que podem ser: i) formados *in situ*, via decomposição de precursores, ii) suportados em matrizes cerâmicas porosas como sílica (SiO<sub>2</sub>), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnésia (MgO<sub>2</sub>), zeólita, dentre outras; iii) depositados em substratos como *wafers* de Si oxidado (Si/SiO<sub>2</sub>), quartzo e safira. Além de catalisar a quebra das moléculas precursoras de carbono, as nanopartículas metálicas servem de sítios para a nucleação dos nanotubos de carbono. O monóxido de carbono também vem sendo utilizado com sucesso como fonte de carbono pela técnica CVD (DAI *et al.*, 1996) como é o caso do processo comercial HiPCO (do inglês, *High Pressure Carbon Monoxide Decomposition*) (BRONIKOWSKI. *et al.*, 2001).

O método HiPCO foi desenvolvido originalmente no grupo do Dr. Richard Smalley e é atualmente o único processo comercial de produção de nanotubos de parede simples na escala de kg/dia (JOSELEVICH *et al.*, 2008). Ele utiliza misturas gasosas de pentacarbonilferro (0) [Fe(CO)<sub>5</sub>] em monóxido de carbono (CO) sob condições de altas temperaturas (900° - 1100°C) e altíssimas pressões (30 - 50 atm). Sob aquecimento, o pentacarbonilferro se decompõe, formando átomos de ferro na forma de *clusters*. Esses *clusters* servem como catalisadores *in situ* para o processo de nucleação e crescimento dos SWNT's via reação de desproporcionamento do monóxido de carbono (BRONIKOWSKI. *et al.*, 2001). O CO é também a fonte de carbono utilizada no método CoMoCAT desenvolvido pelo grupo do Dr. Daniel E. Resasco e que disponibiliza SWNT's para o mercado internacional (KITIYANAN *et al.*, 2000).

---

No processo CoMoCAT, nanopartículas de Co e Mo suportadas em matriz de sílica, são utilizadas como catalisadores.

O método CVD tem recebido especial atenção em relação a outras técnicas por ser um método mais barato, de alto rendimento e baixa produção de carbono amorfo. Outra vantagem deste método é a possibilidade de produzir NTC's em quantidades volumétricas, bem como de diferentes arranjos de NTC's em substratos: nanotubos isolados, orientados verticalmente (tapetes), suspensos em pilares ou formando arquiteturas organizadas (JOSELEVICH *et al.*, 2008). A principal desvantagem do método CVD é que, como as temperaturas de crescimento são baixas, os nanotubos produzidos apresentam maior quantidade de defeitos estruturais. Além disto, muitas vezes os nanotubos produzidos por este método são parcialmente preenchidos pelos metais catalisadores, os quais são às vezes impossíveis de serem retirados sem a destruição do tubo.

## 2.5 PURIFICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Um grande problema enfrentado na manipulação de nanotubos de carbono é a obtenção de amostras reprodutíveis e com alto grau de pureza. Muitas vezes, mesmo amostras sintetizadas pelo mesmo método e sob condições similares apresentam diferenças na composição química devido a fatores ainda não totalmente controlados. Este fato, somado à diversidade de rotas de síntese e do uso de diferentes tipos de catalisadores, dificulta em muito a obtenção de um protocolo padrão de purificação que atenda todos os tipos de amostras.

Embora os diferentes métodos de síntese por CVD, ablação a laser e arco elétrico apresentem distribuição de diâmetros e rendimentos distintos, uma amostra bruta recém-preparada de nanotubos de carbono por um destes métodos apresenta, em menor ou maior quantidade, impurezas como **nanopartículas metálicas** (presentes na forma de nanopartículas livres ou recobertas por camadas carbônicas), **carbono amorfo**, **fulerenos**, **nanohorns** e outras **nanopartículas gráficas**. (TAE-JIN *et al.*; 2005). Se o método de síntese empregado for do tipo CVD usando catalisadores suportados, faz-se necessário a remoção da **matriz cerâmica** usada como suporte. Por exemplo, as zeólitas são facilmente removidas por ácidos minerais, dessa forma, elimina-se o suporte e as partículas metálicas do catalisador em uma única etapa (HERBST *et al.*, 2004).

Assim, uma etapa importante que antecede o desenvolvimento de rotas de purificação de amostras de nanotubos de carbono é a avaliação qualitativa dos prováveis constituintes presentes na amostra usando técnicas microscópicas, como microscopia eletrônica de varredura e transmissão, auxiliada por outras técnicas de caracterização como termogravimetria, espectroscopia Raman de absorção no UV-VIS-NIR e XPS. O conhecimento prévio das impurezas permite o planejamento das estratégias de purificação a serem utilizadas. De uma maneira geral, enquanto as nanopartículas metálicas livres e os fulerenos são facilmente removíveis, o mesmo não se pode afirmar a respeito do carbono amorfo e das nanopartículas gráficas, devido ao fato de que estes contaminantes possuem condições de oxidação próximas aos NTC's. Ainda de mais difícil remoção são as nanopartículas metálicas recobertas por multicamadas gráficas altamente organizadas e nanocristais de grafite. Quando os cristais gráfiticos livres ou o recobrimento gráfico em torno das partículas metálicas possuem alto grau de grafitização, eles apresentam alta estabilidade térmica e baixa reatividade à oxidação ácida, permanecendo na amostra após a etapa de purificação. Sua eliminação exige condições drásticas que acabam danificando ou até mesmo destruindo os nanotubos. Como ilustração, algumas impurezas típicas encontradas em amostras de nanotubos de carbono produzidas por arco-elétrico podem ser visualizadas na figura 10.

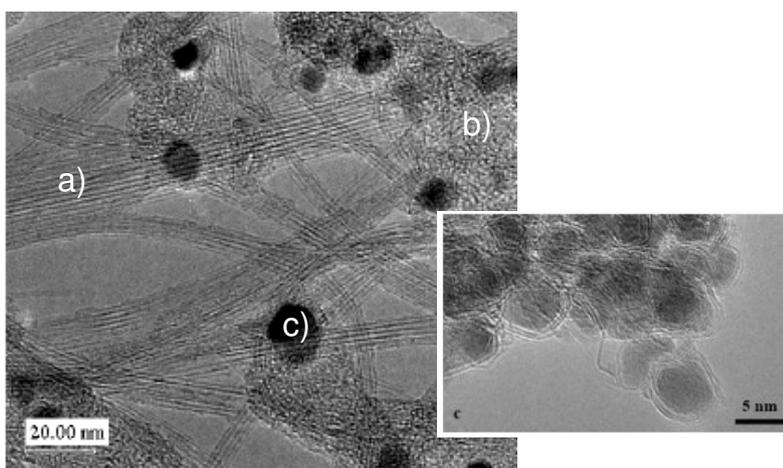


Figura 10. Imagem de TEM de uma amostra de SWNT produzida pelo método de descarga em arco elétrico (Ni/Y 4/1 at.%): Em (a) como em outras regiões semelhantes, observa-se feixes homogêneos de nanotubos com tamanhos entre 10-20 nm, recobertos por carbono amorfo. Em (b), como em outras regiões, verifica-se a presença de carbono amorfo e em (c), a presença de partículas metálicas encapsuladas em material carbônico. (MARTINEZ *et al.*, 2003, modificado). Em destaque é mostrada uma imagem de MET de alta resolução, onde podem ser vistos os detalhes dos recobrimentos carbônicos, com alto grau de grafitização, em torno das nanopartículas metálicas. Nanopartículas metálicas encapsuladas em carbono são normalmente encontradas em amostras produzidas por arco-elétrico e ablação a laser (MA *et al.*, 2008).

---

### 2.5.1 MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DE NANOTUBOS DE CARBONO

A escolha do agente oxidante correto depende essencialmente do tipo de nanotubo a ser purificado, principalmente no que diz respeito à distribuição de diâmetros dos tubos e densidade de defeitos. Como a reatividade química dos NTC's está relacionada ao diâmetro dos mesmos (PARK *et al.*, 2003) de forma que nanotubos de pequenos diâmetros (< 1 nm), mais tensionados devido ao alto grau de curvatura da folha gráfitica, apresentam maior reatividade química do que nanotubos de maior diâmetro. Dessa maneira, tubos produzidos pelo processo HiPCO, por exemplo, os quais apresentam diâmetros menores (entre 0,7 e 1,1 nm) quando comparados aos tubos produzidos por arco-elétrico e ablação a laser (~ 1,4 nm), podem ser completamente destruídos por métodos que fazem uso de agentes oxidantes fortes. Com relação à densidade de defeitos, agentes oxidantes fortes devem ser evitados na purificação de amostras crescidas pelo método CVD (PARK *et al.*, 2006), uma vez que, devido às baixas temperaturas de síntese, nanotubos produzidos por este método apresentam alta densidade de defeitos. Ressalva deve ser feita aos NTC's produzidos via monóxido de carbono e crescidos a temperaturas acima de 1000 °C, os quais possuem alta qualidade estrutural.

Um grande número de protocolos de purificação tem sido relatado na literatura (veja alguns artigos de revisão: DUESBERG *et al.*, 1999; HADDON *et al.*, 2004; PARK *et al.*, 2006). Em geral, estes protocolos envolvem várias etapas de processamentos que podem combinar:

- 1) etapas de **oxidação** em **fase gasosa** ou em **fase líquida** (refluxos em solução contendo agentes oxidantes);
- 2) processos de separação física como **filtração**, **centrifugação** e **cromatografia**;
- 3) processos envolvendo **funcionalização seletiva**.

A seguir algumas destas estratégias de purificação são brevemente relatadas.

#### **2.5.1.1- Processos oxidativos para purificação de SWNTs**

Etapas oxidativas têm sido muito utilizadas em protocolos de purificação de NTC's tanto para a eliminação partículas metálicas quanto de carbonos não desejados. Os processos mais comumente empregados são:

- **Tratamentos em fase líquida**, empregando digestões em soluções de ácidos fortes como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ , e  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  (RINZLER *et al.*, 1998; BOROWIAK-PALEN. *et al.*, 2002; CHIANG *et al.*, 2001; HOU. *et al.*, 2001; HUANG *et al.*, 2002.; HUANG *et al.*, 2002) e refluxos em soluções de agente oxidantes mais fracos como  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (CHIANG *et al.*, 2001; GU *et al.*, 2002, PENG *et al.*, 2006);

- **Oxidação em fase gasosa** em ar, ozônio,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  e misturas gasosas, sob temperaturas controladas (ZIMMERMAN *et al.*, 2000, CHIANG *et al.*, 2001, MOON *et al.*, 2001; BOROWIAK-PALEN *et al.*, 2002, KAJIURA, *et al.*, 2002.; KIM *et al.*, 2005)

Tem sido observado que oxidação dos SWNTs ocorre preferencialmente nas extremidades, onde as ligações são mais tensionadas (EBBESEN *et al.*, 1994; NIYOGI *et al.*, 2002; PARK *et al.*, 2006). Como o carbono amorfo, por outro lado, não apresenta sítios preferenciais para o ataque, ele é menos estável frente à oxidação, sendo possível definir condições experimentais que permitam sua eliminação preferencial por oxidação, sem danificar os SWNTs. Em relação às nanopartículas metálicas recobertas por multicamadas gráficas, durante a ação dos agentes oxidantes as mesmas podem ser abertas via defeitos, expondo o metal ao ataque ácido. Além disto, a expansão volumétrica que acompanha a oxidação em fase gasosa dos metais em seus correspondentes óxidos, também ajuda na abertura das barreiras gráficas (CHIANG *et al.*, 2001). Em geral, após uma etapa inicial para a eliminação de carbono amorfo e abertura ou mesmo eliminação de recobrimentos gráficos (por oxidação em fase gasosa ou líquida), os metais são removidos em outra etapa por tratamento em solução ácida.

A grande dificuldade encontrada nos processos oxidativos é que muitas vezes não somente as impurezas são oxidadas, mas também parte dos nanotubos de carbono.

No caso de oxidação em fase gasosa, os principais alvos à degradação oxidativa são os NTC's defeituosos, termicamente menos estáveis, e aqueles próximos a sítios metálicos. Sítios metálicos agem como centros absorvedores e dissipadores de calor, catalisando a oxidação do material carbonáceo em temperaturas mais baixas (CHIANG *et al.*, 2001, VIEIRA *et al.* 2007).

No caso da oxidação em fase líquida, tem sido relatado que o refluxo em solução de  $\text{HNO}_3$  e de outros agentes oxidantes fortes pode levar à abertura das extremidades (TSANG *et al.*, 1994; LIU *et al.*, 1998) destruir tubos de pequeno diâmetro (BOROWIAK-PALEN *et al.*, 2002), picotar (LIU *et al.*, 1998)

---

e causar danos às suas paredes (MONTHIOUX *et al.*, 2001). Tem sido bem documentado que a introdução de defeitos é acompanhada da introdução de grupos funcionais como grupos carboxila (-COOH), carbonila (-CO), hidroxila (-OH), grupos éteres (-COR) e outros (NIYOGI *et al.*, 2003). Tratamentos prolongados, por sua vez, podem provocar a abertura da folha grafítica ou mesmo a amorfização completa da estrutura tubular (MONTHIOUX *et al.*, 2001).

Um caso especial de degradação de SWNTs tem sido verificado em tratamentos utilizando peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Por exemplo, MIYATA *et al.*, 2006 relatam que amostras crescidas pelo processo HiPCO contendo cerca de 30% em massa de nanopartículas de ferro foram completamente oxidadas e desapareceram em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em poucos minutos, em contraste, outra amostra produzida por ablação a laser contendo catalisadores Ni e Co tratadas sob as mesmas condições demonstraram o mínimo de reatividade. A degradação de nanotubos de carbono contendo partículas metálicas de ferro em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser atribuída à reação de *Fenton*. Nessa reação, o peróxido de hidrogênio promove a oxidação do íon ferroso (Fe<sup>2+</sup>) a íon férrico (Fe<sup>3+</sup>), resultando na sua decomposição com a produção do ânion hidroxila e do radical <sup>•</sup>OH, espécie altamente oxidante que interage com as extremidades e paredes do tubo, degradando-o. Entretanto, como demonstrado por YUHUANG *et al.*, 2007, se essa reação for conduzida em meio ácido (pH 1,0-3,0), ela pode ser usada para a purificação de amostras de nanotubos de carbono que contenha nanopartículas de ferro encapsuladas, uma vez que nesta condição, apenas as camadas de carbono que protegem as partículas de ferro estarão próximas o suficiente para sofrerem o ataque dos radicais <sup>•</sup>OH, os quais têm tempo de vida curto. No processo proposto por YUHUANG *et al.*, 2007 o tratamento em solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e em solução ácida, geralmente feito em etapas separadas, são combinados em uma etapa única, levando à eliminação preferencial das impurezas metálicas.

Os autores sugerem que as moléculas de peróxido de hidrogênio podem penetrar dentro das camadas grafíticas através de imperfeições existentes, provocando a digestão do material carbônico via reação de *Fenton* e expondo o metal catalisador ao meio ácido. O modelo sugerido por YUHUANG em seu trabalho em uma etapa (*one-pot*), encontra-se ilustrado no desenho da figura 11.

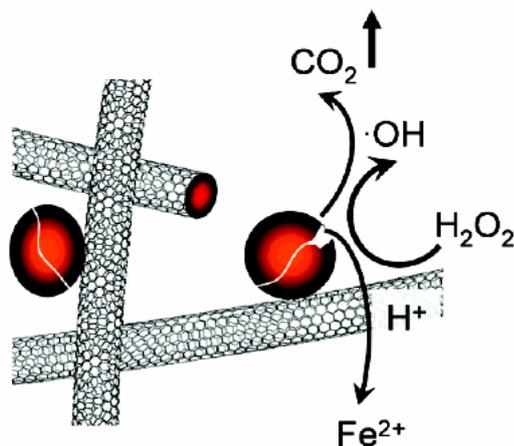
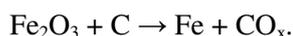


Figura 11. Esquema da reação de degradação da camada grafítica em torno de nanopartículas metálicas via reação de *Fenton*, proposto por YUHUANG *et al.*, 2007.

Em trabalho recente, MA *et al.*, 2008 sugerem uma nova estratégia para a remoção das multicamadas grafíticas em amostras de NTC's produzidas por CVD a partir de ferroceno/etanol. Os autores propõem uma etapa inicial de oxidação em ar a 400 °C por 45 min para promover a oxidação das partículas de Fe a óxido de ferro (III). Após esta etapa, o material é tratado termicamente a 800 ou 900 °C por 60 min em atmosfera inerte de argônio.

Acredita-se que neste tratamento, o óxido de Fe sofre reação com o recobrimento grafítico, segundo a equação:



O carbono é, portanto, parcial ou totalmente consumido, expondo a fase de ferro para sua posterior remoção por ácido. O processo de remoção das camadas grafíticas é ilustrado na figura 12.

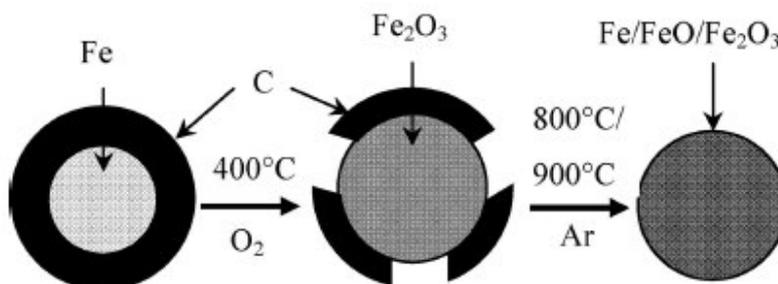


Figura 12. Esquema da reação de degradação da camada grafítica via oxidação em ar a 400 °C e reação em alta temperatura sob atmosfera inerte (MA *et al.*, 2008).

---

### 2.5.1.2 - PROCESSOS ENVOLVENDO FILTRAÇÃO, CROMATOGRAFIA E CENTRIFUGAÇÃO

Devido à facilidade de tratar grandes quantidades de material com custos mais reduzidos, os métodos oxidativos são de longe os mais utilizados na purificação de nanotubos de carbono. Métodos alternativos, todavia, baseados em separação física, vêm sendo propostos, visando obter amostras com alto teor de SWNTs, sem a introdução significativa de defeitos.

BANDOW *et al.*, 1997 propuseram uma rota de purificação por microfiltração para SWNTs produzidos via arco-elétrico. Inicialmente, a amostra é tratada em uma solução aquosa de um surfactante catiônico (cloreto de benzalcônio) sob banho de ultra-som. A suspensão é forçada através de uma célula de microfiltração por uma pressão de nitrogênio (~2 atm). Neste processo, as nanopartículas metálicas livres e encapsuladas por carbono passam pelos poros da membrana, enquanto os SWNTs são retidos. O processo foi repetido algumas vezes com crescente aumento do teor de material purificado.

O processo, entretanto, só é eficiente se a amostra possuir teor inicial de SWNT da ordem de 50%. Em um tipo similar de separação, BONNARD *et al.*, 1997 relatam a purificação de SWNTs produzidos por arco-elétrico, utilizando uma etapa de pré-dispersão em solução aquosa de dodecilsulfato de sódio (SDS). Usando este método, seguido de etapas posteriores de floculação, os autores ainda relatam a possibilidade de seleção dos nanotubos segundo o diâmetro. O processo de dispersão/filtração, combinado com uma separação prévia por centrifugação pode ser utilizado em amostras contendo baixos teores de nanotubos (BANDOW *et al.*, 1998)

Separação cromatográfica em colunas de exclusão por tamanho tem se mostrado eficiente para purificar pequenas quantidades de amostras de NTC's previamente dispersos em solução de surfactantes. No trabalho pioneiro de DUESBERG *et al.*, 1998 amostras de NTC's dispersas sob ultra-som em solução aquosa 1 % (em massa) de SDS foram eluídas em coluna de vidro poroso com tamanho de poros controlados usando solução do surfactante. Neste processo, como a velocidade de deslocamento das partículas menores é menor, pois elas ficam retidas nos poros, é possível colher frações com alto teor de NTC's puros, os quais são eluídos mais rapidamente. O método também se mostrou eficiente para produzir frações de SWNT's com diferentes tamanhos médios. Posteriormente, outras fases estacionárias foram propostas por outros autores, tais como poliacrilato de potássio (HOLZINGER *et al.*, 2000) poliestireno divinil benzeno (Styragel HMW7 e PLgel MIXED-A79) (NIYOGI *et al.*, 2001, ZHAO *et al.*,

---

2001). Nestes últimos trabalhos, a etapa cromatográfica foi precedida por etapas de oxidação e funcionalização para tornar os nanotubos solúveis, não tendo sido utilizado nenhum tipo de surfactante.

O processo de centrifugação, combinado com outras etapas de tratamento químico, também tem sido utilizado na purificação de NTC's. No primeiro estudo realizado por (BANDOW *et al.*, 1998) amostras preparadas por arco-elétrico e contendo apenas cerca de 3%–5% de SWNTs foram purificadas por múltiplas etapas de dispersão/centrifugação. A amostra foi inicialmente tratada em solução aquosa 0,1% (em massa) de cloreto de benzalcônio sob banho de ultra-som por 4-6 h, formando uma suspensão. A suspensão foi então centrifugada sob condições de baixa velocidade (~2200 x g) com o intuito de decantar grandes nanoesferas de carbono (50-80nm) e, posteriormente, sob alta velocidade (20000 x g) para decantar nanoesferas menores (< 50 nm). Após estas etapas de centrifugação, a maior parte dos SWNTs foi encontrada no sobrenadante. Com este método, foi possível produzir amostras com teores de SWNTs entre 40-70 % (em massa).

Outra interessante metodologia de purificação de SWNTs crescidos pelo método de arco elétrico foi proposta mais recentemente no trabalho de AIPING *et al.*, 2006. A metodologia combina vários procedimentos de purificação com etapas de centrifugação. As amostras foram tratadas inicialmente em solução de ácido nítrico 7M por 6h para eliminação de grande parte dos contaminantes metálicos e do carbono amorfo. O material tratado em HNO<sub>3</sub> foi então centrifugado a 3500 rpm por 15 min, sendo o sobrenadante decantado e o material depositado re-suspenso em água deionizada e novamente centrifugado nas mesmas condições. Este procedimento foi repetido 3 vezes, com aumento crescente do pH da suspensão até pH 10. Após estas etapas, obtém-se um material, constituído por SWNTs e nanoesferas gráficas de pequeno diâmetro, ambos funcionalizados com grupos carboxilas. Este material foi então totalmente disperso em água deionizada por tratamento em banho de ultra-som por 2-3 h e a suspensão obtida foi submetida à centrifugação em alta velocidade (20000 x g, 60 min). Esta última etapa de centrifugação se mostrou altamente eficiente para decantar as nanopartículas gráficas, deixando um sobrenadante rico em SWNTs. Um esquema da metodologia pode ser visto na figura 13.

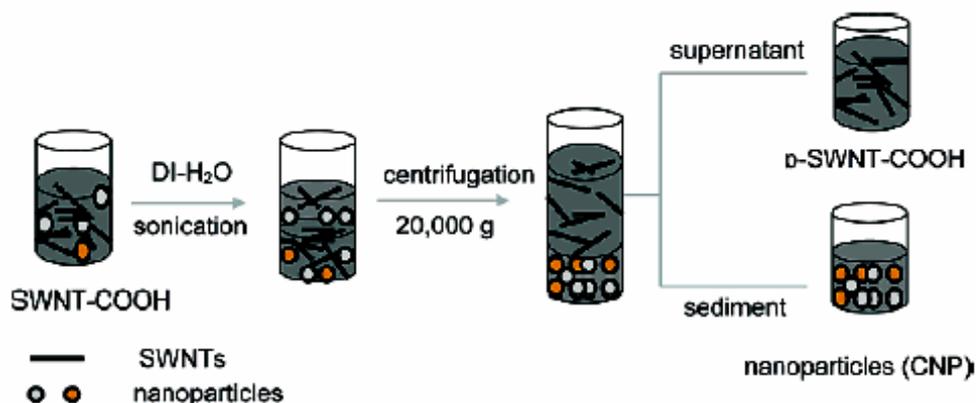


Figura 13. Diagrama esquemático ilustrando as etapas de purificação para a separação de nanopartículas metálicas encapsuladas por material carbônico dos SWNT's, proposto por AIPING *et al.*, 2006.

### 2.5.2 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA MONITORAR OS PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DE NANOTUBOS DE CARBONO

A avaliação do teor e natureza de impurezas em amostras de nanotubos de carbono é uma tarefa muito difícil. Para se ter uma avaliação mais precisa, torna-se necessário combinar várias técnicas analíticas, tais como microscopias eletrônicas de varredura e transmissão, análises térmicas (TG, DTA), espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção óptica no UV-VIS-NIR, uma vez que, devido a limitações inerentes a cada delas, fica difícil ter uma boa caracterização do material empregando apenas uma destas técnicas.

Técnicas de microscopia eletrônica são essenciais para caracterizar os constituintes de uma amostra de NTC recém crescida ou após sucessivas etapas de purificação, fornecendo informações preciosas sobre o número de parede dos tubos, distribuição de diâmetros, natureza dos contaminantes, morfologia da amostra e grau de defeitos dos tubos.

A grande limitação das técnicas de microscopia é o fato da análise ser altamente localizada. Em média apenas  $10^{-13}$  g de material é analisado de cada vez. Para uma informação quantitativa, torna-se necessário obter um grande número de imagens, as quais podem ou não representar o material como um todo, tornando o uso destas técnicas limitado à análise qualitativa.

A termogravimetria (TG) aliada à termogravimetria derivada (DTG) e à análise térmica diferencial (DTA) é imprescindível para a determinação do teor de metal catalisador e avaliação da estabilidade térmica dos diferentes carbonos presentes na amostra. A atribuição, entretanto, das várias perdas de massa aos diferentes tipos de carbono é uma tarefa difícil e que pode conduzir a erros (TRIGUEIRO *et al.*, 2007, GOZZY *et al.*, 2008). Em geral, a caracterização da presença de carbono amorfo é mais fácil e segura, uma vez que, em atmosfera oxidante, ele se decompõe geralmente em temperaturas inferiores aos outros carbonos (~350 °C) (TRIGUEIRO *et al.*, 2007). A decomposição de nanotubos ou fragmentos de carbono muito danificados pode, entretanto, ocorrer em temperaturas baixas, sobrepondo parcialmente à queima de carbono amorfo. A distinção entre SWNTs, MWNTs, fulerenos e as diversas multicamadas grafíticas é ainda mais complicada. Como já citado anteriormente, sítios metálicos catalisam a decomposição do carbono diminuindo a estabilidade térmica dos carbonos próximos a eles. Tem sido alertado também que o calor gerado na combustão de uma espécie de carbono pode também catalisar a decomposição de outras espécies de carbono intimamente associadas a elas. Outro fator complicador é que as multicamadas grafíticas apresentam números de camadas e grau de organização distintos, parâmetros que podem ainda ser alterados durante os processos de purificação e que definem as faixas de decomposição térmica. Para a realização de atribuições mais confiáveis, faz-se necessário, portanto, combinar a análise térmica com outras técnicas.

Como afirmado anteriormente, a espectroscopia Raman também fornece informações a respeito da pureza de uma amostra de NTC. O modo tangencial (banda G) de SWNTs possui características peculiares para SWNTs metálicos e semicondutores. Por outro lado, o modo associado à desordem (banda D) origina-se de carbonos defeituosos e/ou funcionalizados, ou seja, contendo carbonos  $sp^3$ . Como o carbono amorfo e as nanopartículas grafíticas apresentam, em geral, maior quantidade de carbonos  $sp^3$ , estes contaminantes contribuem muito mais para a intensidade da banda D do que os nanotubos. Desta forma, a razão de intensidades das bandas G e D ( $I_G/I_D$  ou  $I_D/I_G$ ), pode ser utilizada para estimar a pureza de uma amostra de nanotubos (CUESTA *et al.*, 1998). Amostras com alto teor nanotubos perfeitos exibirão baixos valores da razão  $I_D/I_G$ , enquanto amostras com alto teor de impurezas carbônicas apresentarão altos valores desta razão.

---

Como nanotubos defeituosos e/ou funcionalizados, também contribuirão para a intensidade da banda D, faz-se necessário combinar a espectroscopia Raman com outras técnicas para uma avaliação mais precisa.

Frente às dificuldades da análise térmica e por espectroscopia Raman para caracterizar o teor de nanotubos em uma amostra, o grupo do Dr. Robert C. Haddon propôs recentemente o uso da espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR (ITKIS *et al.*, 2005). O método baseia-se na análise da contribuição dos SWNTs para o espectro óptico observado, levando-se em conta que o espectro óptico é a soma das absorções devidas às transições entre as singularidades de van Hove dos nanotubos e das contribuições  $\pi$ -plasmon advindas tanto dos SWNTs, quanto dos outros carbonos de origem gráfica presentes no material (ver figura 14). O método foi desenvolvido para amostras produzidas por arco-elétrico e ablação a laser, que possuem estreita distribuição de diâmetros dos SWNTs. A eficiência do método para avaliar a pureza de amostras CVD com ampla distribuição de diâmetros é limitada. A análise é realizada na região das transições  $E_{22}$  de SWNTs semicondutores com diâmetro médio de 1,4 nm ( $\sim 7750$  a  $11750$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 850$  a  $1300$  nm), as quais sofrem menor interferência de dopagem e que ocorrem na janela de transmitância da dimetilformamida, solvente usado para dispersar o material para a caracterização óptica. Embora existam ainda várias incertezas sobre a maneira correta de discriminar entre a contribuição  $\pi$ -plasmon dos SWNTs dos outros carbonos, este método tem sido adotado por vários grupos e recentemente oficializado pelo NIST na publicação “*The NIST Recommended Practice Guide on Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes*” (março/2008).

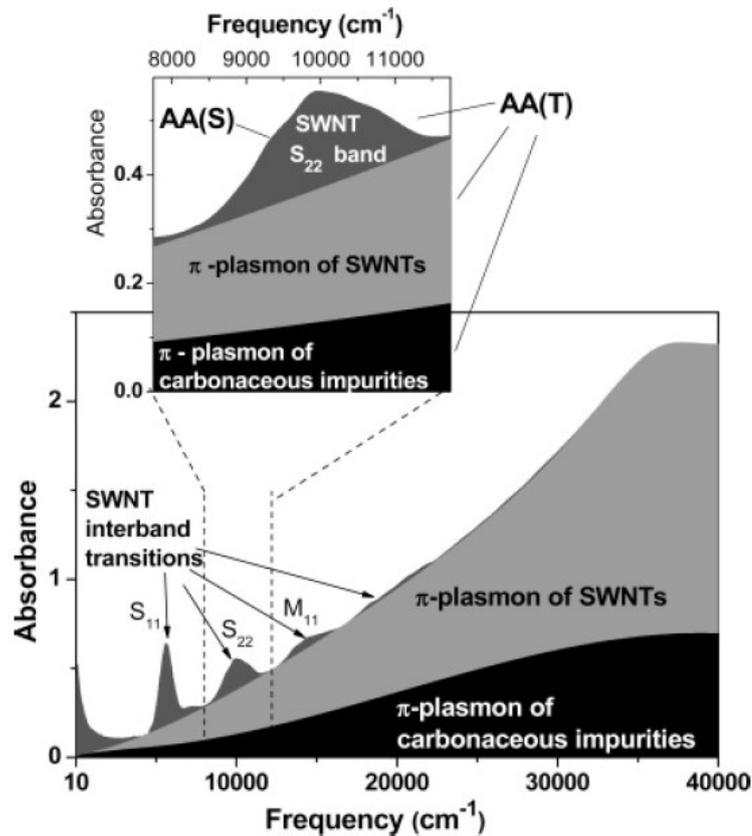


Figura 14. Ilustração esquemática de um espectro de absorção típico de uma amostra produzida por arco-elétrico, mostrando as diferentes contribuições para a resposta total. Em destaque, é mostrada a região onde a análise da pureza da amostra é realizada, onde AA(S) é a área integrada da banda E<sub>22</sub>, após correção da linha de base, e AA(T) é a área total da banda E<sub>22</sub>, incluindo as contribuições  $\pi$ -plasmon dos SWNTs e das impurezas carbônicas. A pureza relativa (PR) é calculada usando a expressão  $PR=(AA(S)/AA(T))/0.141$ , onde o valor 0,141 foi determinado experimentalmente para uma amostra padrão contendo apenas SWNTs (ITKIS *et al.*, 2005).

---

## 2.6 NANOTUBOS DE CARBONO QUIMICAMENTE MODIFICADOS

A reatividade química e a funcionalização, covalente e não-covalente, de nanotubos de carbono são temas abordados em vários trabalhos na literatura (NIYOGI, S., *et al.* 2002; BANERJEE *et al.*, 2005; (SOUZA FILHO & FAGAN, 2007, PRATO *et al.*, 2008).

Esses processos ocorrem quando átomos ou espécies químicas podem ser ligados ou adsorvidos à estrutura dos nanotubos. A funcionalização de nanotubos de carbono tem sido intensamente investigada como estratégia para conferir a essas nanoestruturas especificidade química para uso nas mais diversas aplicações propostas para esses materiais. A habilidade de controlar as funcionalidades presentes na superfície dos nanotubos é de grande importância para explorá-los como blocos de construção na engenharia de estruturas supramoleculares e para depositá-los de forma controlada em diferentes substratos, além de lhes conferir solubilidade específica em determinados solventes e matrizes poliméricas.

Entre as áreas promissoras em nanotecnologia associadas ao uso de nanotubos de carbono funcionalizados, podemos citar: i) como reforço mecânico na confecção de nanocompósitos de matriz polimérica (TERRONES *et al.*, 2002; THOSTENSON *et al.*, 2001; BANERJEE *et al.*, 2002, LAXMINARAYANA *et al.*, 2005); ii) como biossensores fotoluminescentes para monitoramento de biomoléculas (FU *et al.*, 2002, KONG *et al.*, 2000); iii) como agentes de transfecção em células (KAM *et al.*, 2005) e iv) na liberação controlada de drogas (LI. *et al.*, 2004; PRATO *et al.*, 2008). Foi também demonstrado que nanotubos funcionalizados covalentemente por grupos amídicos e carboxílicos podem ser usados como “pontas” com grande resolução química na obtenção de imagens de microscopia de força atômica (WONG, S. *et al.*, 1998). Nanotubos de carbono revestidos por DNA foram recentemente colocados no interior das células e suas propriedades ópticas de emissão foram monitorados em função da adição de íons  $Hg^{+2}$  (HELLER *et al.*, 2006). A molécula de DNA, na configuração de dupla-hélice, sofre mudança de conformação da hélice na presença de alguns íons como o  $Hg^{+2}$ , reduzindo a área de cobertura da superfície do nanotubo. Devido ao aumento da constante dielétrica, ocorre um deslocamento da energia de emissão dos NTC's para valores menores, permitindo monitorar a mudança conformacional da biomolécula, mesmo dentro das células. Este trabalho abriu portas para explorar os NTC's como

sondas de transformações bioquímicas no interior das células, mediante o monitoramento de suas propriedades de emissão de luz na região do infravermelho próximo, região onde as biomoléculas não absorvem e não emitem luz. Existem diversas maneiras de modificar quimicamente os nanotubos de carbono, as quais estão esquematizadas na figura 15 a seguir:

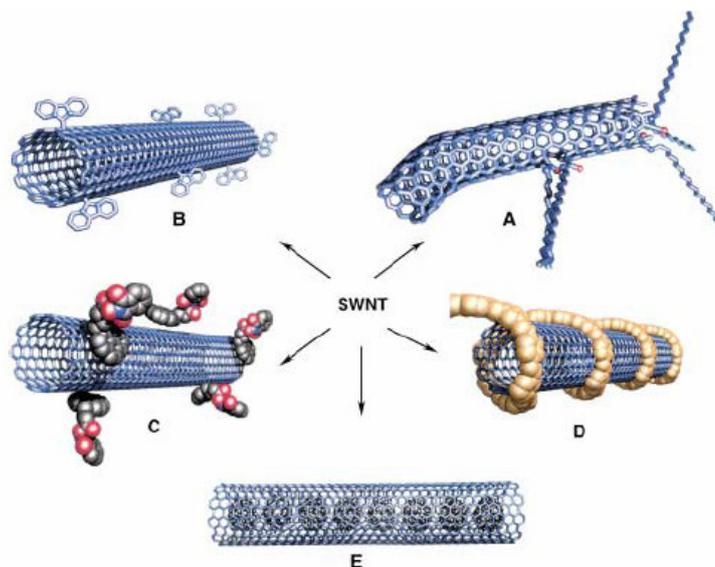


Figura 15. Esquema ilustrando as possíveis modificações químicas que podem ser feitas em NTC's: (a) funcionalização covalente das extremidades e sítios defeituosos, (b) funcionalização das paredes do tubo, (c) e (d) funcionalização não covalente exoedra, por exemplo, por surfactantes e polímeros (e) funcionalização não covalente endoedra, como por exemplo, por  $C_{60}$  (HIRSCH *et al.*, 2002)

A literatura relata, em diversos trabalhos teóricos e experimentais, que vários tipos de funcionalidades podem ser adicionadas às paredes dos tubos (BANERJEE *et al.* 2005; NIYOGI, S., *et al.* 2002), às suas extremidades (BACHILO *et al.*, 2002) e a sítios defeituosos VELOSO, *et al.*, 2004; FAGAN. *et al.*, 2004). Além disto, podem ocorrer processos de dopagem substitucional, com a substituição do carbono por elementos como boro (ZHANG, J., *et al.*, 2000; BEZRYADIN *et al.*, 2000; BAHR *et al.*, 2002).

A introdução de imperfeições na rede hexagonal dos nanotubos de carbono pode ocorrer durante os processos de síntese ou devido aos tratamentos pós-síntese de purificação, gerando deformações ou tensões nas paredes ao longo do tubo e aumentando, portanto, significativamente sua reatividade. As principais imperfeições são os defeitos de curvatura como pares de pentágonos e heptágonos (defeitos do tipo *Stones-Wales*), vacâncias com ligações pendentes, sítios contendo carbonos hibridizados em  $sp^3$  e

extremidades, que são as regiões contendo maior número de imperfeições e ligações pendentes (BANERJEE *et al.* 2002). A funcionalização desses sítios (ilustrados na figura 16) pode levar à adição, principalmente, de grupos oxigenados (BANERJEE *et al.* 2002) tais como: aldeídos, álcoois, fenóis, anidridos, cetonas, quinonas e lactonas (PENG *et al.*, 2006).

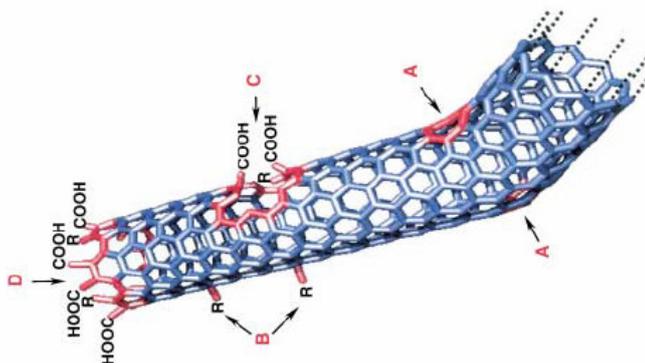


Figura 16. Defeitos típicos encontrados em SWNT's: (A) anéis de cinco e sete membros instalados nos pontos de tensão e dobradura (defeitos tipo *Stones-Wales*); (B) defeitos produzidos por carbonos hibridizados em  $sp^3$ ; (C) arquitetura carbônica danificada por condições oxidativas. (D) extremidades dos SWNT's funcionalizadas com grupos carboxílicos, também é possível encontrar outros grupos tais como:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C=O}$ , dentre outros (HIRSCH *et al.*, 2002).

Vários métodos foram desenvolvidos para modificar quimicamente os NTC's. Entre eles citamos, a funcionalização eletroquímica de grupos fenílicos (BAHR. *et al.*; 2002), o ancoramento com nanopartículas de selênio (FAN *et al.*, 2002), a funcionalização covalente por nitretos (HOLZINGER *et al.*, 2001), a adição de flúor (MICKELSON *et al.*, 1998), ozonólises e funcionalização não-covalente de nanotubos em polímeros (STAR *et al.*, 2001). Esses métodos abriram as portas para um grande leque de aplicações potenciais para os SWNT's, pois até então pouco se conhecia a respeito das mudanças das propriedades eletrônicas induzidas por grupos funcionais incorporados às paredes dos tubos (AMKREUTZ. *et al.*; 2004, CHOI *et al.*; 2002).

Devido ao caráter anfótero dos nanotubos de carbono, essas estruturas podem apresentar-se como doadoras ou receptoras de elétrons e alterações em suas propriedades eletrônicas por funcionalização são devidamente monitoradas, por exemplo, por espectroscopia Raman. Os modos vibracionais observados pela espectroscopia Raman são sensíveis a modificações devido à mudança de ambiente químico mediante processos de transferência de cargas. Essas modificações ocorrem de forma significativa através

de sucessivos deslocamentos do número de ondas verificadas nas bandas RBM, D e G (RAO. *et al.*, 2001; BARROS *et al.*, 2005; EKLUND *et al.*, 1995; TUNISTRA. *et al.*, 1970) induzidas por qualquer alteração estrutural que leve à perda da simetria da molécula ou que afete a periodicidade da rede hexagonal dos átomos de carbono na folha de grafeno. Como mencionado acima, os nanotubos de carbono, assim como o grafite, apresentam caráter anfótero, podendo comportar-se como receptores ou doadores de elétrons, dependendo do tipo de grupo funcional ou dopante a eles associado. Dopantes do tipo *n* comportam-se como doadores de elétrons, enquanto que dopantes do tipo *p* são retiradores e ambos os processos de dopagem afetam significativamente a estrutura de banda eletrônica dos nanotubos de carbono, deslocando-o seu nível de Fermi. Um bom exemplo para elucidar esse fato são os processos de funcionalização covalente com grupos oxigenados, tais como carboxilas e hidroxilas, como aquele abordado nesta dissertação, que se comportam como agentes retiradores de elétrons frente aos nanotubos. Na interação entre os nanotubos de carbono com esses grupos, tanto a simetria do tubo, quanto a degenerescência do sistema  $\pi$  são afetadas (PAN. *et al.*, 2004), conforme mostrado na figura 17.

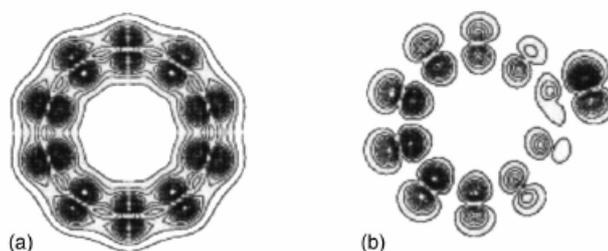


Figura 17. Previsão teórica da densidade eletrônica para um nanotubo de carbono semiconductor: (a) “perfeito” e (b) funcionalizado, onde se observa a perda de simetria e da degenerescência dos estados eletrônicos (PAN *et al.*, 2004, adaptado).

Para se compreender melhor os efeitos relativos aos fenômenos de transferência de carga entre os nanotubos de carbono e os grupos funcionais, faz-se necessário recorrer ao modelo clássico da mecânica ondulatória para o estudo das vibrações de uma molécula. Neste modelo, a molécula é representada por massas pontuais, correspondentes aos núcleos atômicos, ligadas por uma mola de massa desprezível, representando a ligação química (fig.18).

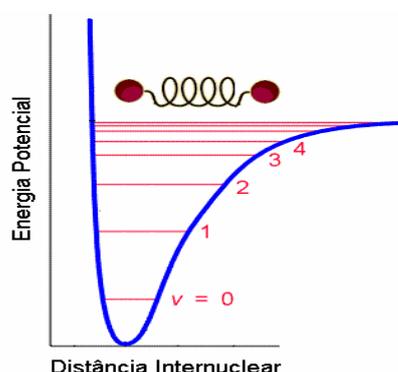


Figura 18. Modelo de um oscilador harmônico aplicado às ligações químicas para uma molécula diatômica simples.

Considerando uma partícula de massa  $m$ , ligada a uma parede rígida de massa infinita por uma mola cuja constante de força é  $k$ , se o sistema massa-mola for regido pelo movimento harmônico simples, a frequência vibracional está relacionada à constante  $k$  da mola e à massa  $m$  da partícula, pela seguinte equação:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (8)$$

Onde  $\nu$  é a frequência da vibração,  $k$  é a constante de força ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ), isto é, a força de estiramento e restauração entre dois átomos em  $\text{N}/\text{m}$  e  $\mu$  é a massa reduzida da molécula ( $\text{kg}$ ), definida pela relação:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (9)$$

Aplicando essa equação ao sistema proposto anteriormente, se os grupos funcionais ancorados nas paredes dos tubos forem retiradores de elétrons, ocorre a transferência de carga, provocando o encurtamento das ligações carbono-carbono do nanotubo e aumentando o valor da constante elástica de ligação  $k$  e, dessa maneira, deslocando os modos vibracionais da molécula para números de ondas maiores no espectro Raman. O efeito oposto também ocorre com a diminuição dos números de onda para grupos doadores de elétrons (FIGUEIREDO *et al.*, 1999; KUHLMANN *et al.*, 1998; VIEIRA *et al.*, 2007). BARROS *et al.*, 2005 observaram deslocamentos na frequência do módulo de respiração radial para valores maiores de número de onda após intensos tratamentos ácidos, devido à transferência da carga do nanotubo para o grupo carboxila, introduzido durante os tratamentos. Como ilustração deste efeito, alguns dos resultados obtidos por estes autores são mostrados na figura 19 e na tab. 2.

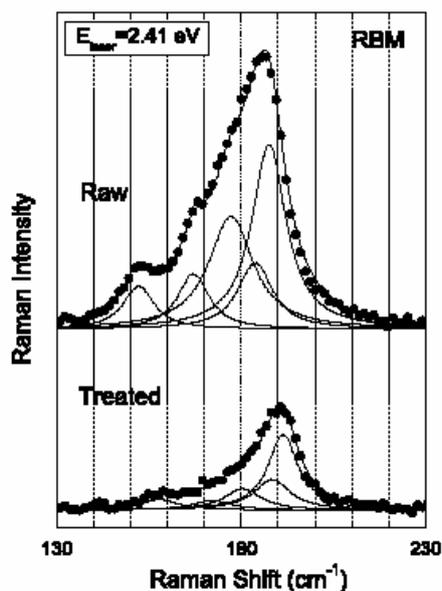


Figura 19. Comparação entre espectros Raman na região dos modos de respiração radial (RBM) para amostras de SWNT's bruta e purificada por processo de oxidação ácida ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ).  $E_{\text{laser}} = 2,41 \text{ eV}$ . (BARROS *et al.*, 2005).

Tabela 2. Atribuições dos valores  $(n,m)$  para as frequências do modo RBM (em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ ) para amostra de SWNT's antes e após o processo de purificação. Observa-se o deslocamento do RBM para números maiores de onda na amostra carboxilada. (BARROS *et al.*, 2005).

$(n, m)$	$\omega_{\text{RBM}} (\text{cm}^{-1})$	
	Raw	Treated
(20, 1)	152	157
(14, 7), (12, 10)	166	171
(14, 6)	177	180
(15, 4)	183	188
(16, 2), (17, 0)	187	191

VIEIRA *et al.*, 2007 mostraram através de espectros de infravermelho de amostra de SWNTs bruta e modificada quimicamente que esta técnica apresenta-se como uma poderosa ferramenta no monitoramento de cada etapa de modificação química na superfície dos tubos (fig. 20). No espectro do material antes do processamento químico verifica-se um pico em aproximadamente  $1585 \text{ cm}^{-1}$  que é característico do estiramento da ligação  $\text{C}=\text{C}$  do nanotubo de carbono. Um modo vibracional a  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao modo vibracional do grupo hidroxila aderido à superfície do tubo, após refluxo em solução peróxido de hidrogênio.

Nos espectros de amostra bruta e modificada quimicamente, aparece um pico em  $1027\text{ cm}^{-1}$  que é a assinatura da vibração C-O conforme previsão na literatura (MARTINEZ *et al.*, 2003). Do mesmo modo, para ambos os espectros das amostras modificadas, uma forte banda de absorção aparece em aproximadamente  $1746\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao modo vibracional da ligação C=O do grupo carboxila. Esses resultados demonstram que os tratamentos ácidos ou em peróxidos são responsáveis pela funcionalização dos nanotubos nos processos de purificação. Esses grupos são normalmente ligados às extremidades ou defeitos das paredes do tubo, mais reativas ao processo oxidativo. As atribuições observadas por VIEIRA *et al.*, 2007, encontram-se resumidas na tabela 3.

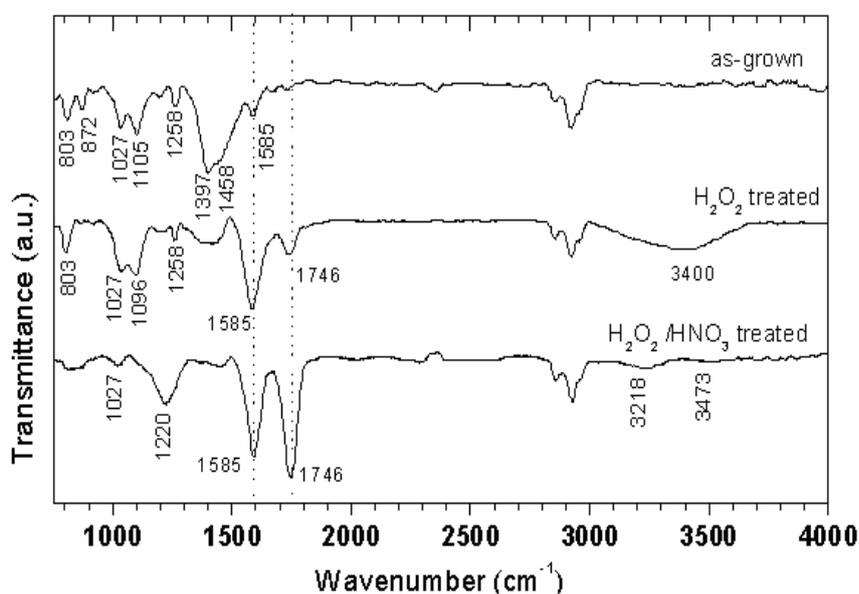


Figura 20. Espectros FTIR da amostra de SWNTs bruta e do material modificado quimicamente por dois tratamentos de oxidação em fase líquida (Vieira *et al.*, 2007).

Tabela 3. Bandas de absorção observadas nos espectro de infravermelho da figura 20 e suas respectivas atribuições (ANDRADA *et al.*, 2007)

<i>Bandas observadas</i> <i>cm<sup>-1</sup></i>	<i>SWNT's processado quimicamente</i>	<i>Assinaturas</i>
≈ 3400-3500	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Estiramento de grupos -OH em álcoois e grupos fenólicos.
≈ 3218	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub>	Estiramento de grupos -OH em grupos carboxílicos
≈ 1746	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub>	Estiramento de grupos C=O em grupos carboxílicos
≈ 1220	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub>	Estiramento de grupos C-O em grupos carboxílicos e fenólicos
≈ 1220	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub>	Modo E <sub>1</sub> de 1° ordem dos SWNT's
≈ 803	as grow, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Modo A <sub>2</sub> de 1° ordem dos SWNT's

---

## 2.7 DISPERSABILIDADE DE NANOTUBOS DE CARBONO

Para discussão inicial do tema primeiro faz-se necessário definir o significado de dispersão corriqueiramente empregado na literatura. É conhecido que os nanotubos de carbono podem, em condições específicas, formar dispersões relativamente estáveis em um grande número de solventes e em soluções aquosas contendo moléculas anfifílicas, entretanto eles podem estar dispersos no meio na forma de feixes ou cordas de vários tamanhos, não estando necessariamente presente de forma individualizada. Como os NTC's têm uma dimensão nanométrica na direção radial e micrométrica na direção axial, fica difícil classificar se estes sistemas seriam *soluções* verdadeiras ou *dispersões/suspensões*, dentro das definições padrões (BAHR *et al.*, 2001). Tem sido sugerido que quando os nanotubos estiverem dispersos na forma de feixes, o sistema pode ser classificado como uma macro-dispersão, caso contrário, se os nanotubos estiverem dispersos de forma individualizada, tem-se uma nano-dispersão (AMKREUTZ *et al.*, 2004).

Como já discutido, a agregação dos NTC's em feixes deteriora muitas das propriedades especiais destas nanoestruturas, só observadas para nanotubos individuais. Em termos de propriedades fundamentais, a agregação dos tubos formando feixes destrói a estrutura fina do espectro óptico, alargando as bandas e impedindo, dessa forma, a caracterização da estrutura eletrônica dos diferentes nanotubos de carbono presentes em uma determinada amostra. A dispersão dos feixes na forma de tubos individualizados pela ação de solventes, ação de agentes surfactantes e funcionalizações permitem um maior acesso à estrutura fina do espectro de absorção. A emissão de luz pelos NTC's, por sua vez, só pôde ser verificada experimentalmente quando foi possível preparar dispersões com alta concentração de tubos individualizados (O'CONNELL *et al.*, 2002; BACHILO *et al.*, 2002). Isto foi conseguido submetendo-se feixes de NTC's em solução aquosa de dodecilsulfato de sódio (SDS) a um tratamento vigoroso sob ultra-som, seguido por ultracentrifugação para separar os feixes não desagregados. Desde o trabalho pioneiro conduzido no grupo do Dr. Richard Smalley (O'CONNELL *et al.*, 2002), a fotoluminescência tem sido frequentemente utilizada para monitorar a dispersabilidade de NTC's em meios líquidos (AMKREUTZ *et al.*, 2004).

A determinação da extensão do processo de dispersão, entretanto, ainda não está bem estabelecida. A estabilidade de longo-termo tem sido utilizada em muitos trabalhos como uma medida

---

qualitativa da dispersabilidade em diferentes meios. Embora a espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR tem sido amplamente utilizada na avaliação do grau de dispersão de NTC's (MOORE *et al.*, 2003; LANDI *et al.*, 2004), estudo recente realizado por FANTINI *et al.*, 2008, combinando experimentos de absorção e fluorescência, demonstrou a baixa sensibilidade desta técnica para detectar a presença de feixes contendo poucos tubos. Além das espectroscopias de absorção e emissão ópticas, o grau de dispersabilidade de NTC's em meios líquidos tem sido avaliado por técnicas de espalhamento dinâmico de luz (PRIYA & BYRNE *et al.*, 2008) e por medidas de microscopia de força atômica (AFM), após deposição da dispersão em substratos (BAHR *et al.*, 2001).

Um grande número de estudos tem sido realizado visando à exfoliação dos feixes na tentativa de produzir nano-dispersões de NTC's. Amostras de nanotubos têm sido dispersadas com o auxílio de ácidos (RAMESH. *et al.*, 2004), surfactantes (VAISMAN *et al.*, 2006), macromoléculas ((O'CONNELL *et al.*, 2001; DALTON, *et al.*, 2000, McCARTHY *et al.*, 2000, MURPHY. *et al.*, 2002), e solventes orgânicos. Observa-se que as dispersões que consistem de nanotubos individualizados são alcançadas somente em baixas concentrações ou após intenso processo de ultrasonificação (O'CONNELL *et al.*, 2005).

No que se refere à dispersão em solventes orgânicos, o uso de diferentes solventes tem sido relatado na literatura. LIU *et al.*, 1999 demonstraram que dispersões de nanotubos individualizados podem ser obtidos em N,N dimetilformamida (DMF). AUSMAN *et al.*, 2000 relatam a obtenção de dispersões com nanotubos individualizados em solventes polares e apontam a DMF, a N-metil-2-pirrolidona (NMP) e a hexametilfosforamida (HMPA) como os solventes mais eficientes. Esses autores associaram o sucesso da dispersabilidade dos SWNT's nestes solventes à presença de grupos funcionais contendo pares doadores de elétrons. BHAR *et al.*, 2000 relatam a dispersão metaestável de SWNT's em um grande número de solventes comuns e registram uma melhor eficiência do 1,2 diclorobenzeno entre os solventes testados. Mais recentemente LANDI *et al.*, 2004 seguiu vários trabalhos com um grande número de alquilamidas e MAEDA *et al.*, 2004 mostraram que os SWNT's podem ser dispersos em misturas de tetrahidrofurano com várias aminas. Após estudos da eficiência na dispersabilidade de um grande número de solventes contendo nitrogênio, após etapas sucessivas de sonificação e centrifugação, GIORDANI *et al.*, 2006 concluíram que a N-metil-2-pirrolidona apresentou-se de forma mais promissora. Em seu trabalho foi demonstrado que o grau de dispersabilidade depende fortemente da

---

concentração de SWNT's, existindo uma concentração mínima abaixo da qual ocorre a exfoliação espontânea dos feixes em tubos individuais (0,02 mg/mL para nanotubos tipo HiPco purificados).

FURTADO *et al.*, 2004 relatam que SWNT's podem ser altamente esfoliados em ambos os solventes *DMF* e *NMP*, mas que o grau de dispersabilidade depende fortemente dos tratamentos de purificação aos quais as amostras foram submetidas. Dessa forma, a qualidade da dispersão não depende apenas do ambiente químico no qual os tubos se encontram, como também da natureza das interações em sua superfície. Sendo assim, o grau de caráter hidrofílico ou hidrofóbico, associado à natureza dos grupos funcionais aderidos à superfície tubular, é de grande relevância na determinação da extensão da dispersabilidade de NTC's em diferentes meios.

---

## CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

O material de partida utilizado no presente trabalho foi uma amostra comercial de SWNT's da marca *Carbolex Inc.*<sup>®</sup> do lote *AP-031701* não purificada, produzido pelo método de arco elétrico com catalisadores metálicos de Ni/Y na proporção de 4:1% at. Os procedimentos de utilizados na purificação, funcionalização, recozimento (*annealing*) e dispersão em solventes, juntamente com a caracterização do material serão detalhados a seguir.

### 3.1 PURIFICAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

A metodologia empregada no processo de purificação foi baseada nos procedimentos de purificação de nanotubos de carbono utilizados pela NASA, conhecidos como “*soft - baking*”. (CHIANG, I. *et al.*, 2001; AMKREUTZ. *et al.*, 2004).

Antes de se iniciar os procedimentos de tratamento térmico e refluxo em solução ácida a amostra foi devidamente macerada em grau de ágata, seguida da extração das espécies fullerênicas e compostos poliaromáticos, através da solubilização dessas espécies em tolueno. Após a extração, foram realizadas etapas oxidativas secas (tratamento térmico) e digestão ácida (em refluxo) para a eliminação do carbono amorfo, materiais adsorvidos nas paredes dos nanotubos e partículas metálicas. Dois protocolos distintos foram realizados, aqui denominados como protocolos (I) e (II).

- **PROTOCOLO (I):** *Extração dos fullerenos + tratamento térmico a 225 °C por 24 h + tratamento térmico a 275 °C por 90 min + refluxo em HCl 1:1 por 12 h + tratamento térmico a 390 °C por 90 min.*
- **PROTOCOLO (II):** *Extração dos fullerenos + tratamento térmico a 225 °C por 24 h + refluxo em HCl 1:1 por 12 h + tratamento térmico a 325 °C por 90 min + refluxo em HCl 1:1 por 6 h + tratamento térmico a 390 °C por 90 min.*

---

Para cada experimento de purificação foram utilizados 150 mg da amostra bruta de SWNT's, obtendo-se um rendimento de 30% em massa no protocolo I e de 26% no protocolo II. Os procedimentos utilizados nas diferentes etapas de purificação são descritos a seguir.

### 3.1.1 EXTRAÇÃO DE FULERENOS E COMPOSTOS POLIAROMÁTICOS

O material de partida foi inicialmente misturado a 50,0 mL de tolueno sob agitação por 2h, sendo que, a cada 30 min, frações dessa solução foram tomadas para monitoramento da extração por análise por espectroscopia de absorção na região do UV-VIS. Como em uma primeira tentativa muito material ficou retido na barra magnética, ela não foi utilizada em um segundo ensaio. Neste caso, a agitação foi garantida pelo movimento das próprias partículas de Ni presentes no material. Após a etapa de extração, a solução foi filtrada sob vácuo em membrana de polycarbonato com poro médio de 0,45  $\mu\text{m}$  (*Millipore*) e seca em estufa a vácuo (100 °C) por 24 horas (BANDOW, S. *et al.*, 1997). As medidas de absorção no UV-VIS foram realizadas no espectrômetro UVPC *Personal Spectroscopy (Shimadzu Scientific Instruments, Inc.)* de duplo feixe e com detector de fotodiodo cobrindo a região de 190 a 900 nm do Serviço de Materiais e Combustível Nuclear do CDTN.

### 3.1.2 TRATAMENTO TÉRMICO E REFLUXO ÁCIDO

Após a extração dos fulerenos, a amostra foi submetida ao primeiro tratamento térmico, o qual foi realizado em forno tubular sob atmosfera de argônio-5 % de oxigênio. O material foi colocado em um porta-amostra de quartzo (tipo barca) e aquecido a uma taxa de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  até a temperatura de 225 °C, onde foi mantido por 24 h. Esse primeiro tratamento térmico em baixas temperaturas teve como objetivos a queima parcial do carbono amorfo e eliminação de material adsorvido. Além disto, visou promover a oxidação parcial das nanopartículas de Ni metálico encapsuladas, na tentativa de romper parte do revestimento de carbono e expô-las à ação do ácido clorídrico na etapa seguinte.

Após a primeira queima, a amostra foi então submetida à digestão ácida por meio de refluxo em solução de HCl 1:1 por 12 h (figura 21). Nessa etapa, verificou-se que a solução tornou-se esverdeada em função da presença dos íons  $\text{Ni}^{+2}$  dissolvidos (figura 22). Após o refluxo, a solução foi filtrada em membrana de polycarbonato de 0,45  $\mu\text{m}$  (*Millipore*) e exaustivamente lavada em água quente para

---

eliminação de possíveis espécies poliaromáticas presentes na amostra, advindas do material carbonáceo, e neutralizada com solução de NaOH 0,25 mol L<sup>-1</sup>. A neutralização foi monitorada com fitas de papel indicadoras de pH. Após a neutralização, o material recolhido no filtro foi novamente lavado com água fervente para eliminar o NiCl<sub>2</sub> e os íons sódio remanescentes. O material foi seco em estufa sob vácuo a 100 °C por 24 h e posteriormente submetido a outros tratamentos térmicos e digestões ácidas, conforme as condições mencionadas pelos protocolos (I) e (II), segundo o procedimento aqui relatado (adaptado de CHIANG *et al.*,2001).

### 3.1.3 RECOZIMENTO EM ATMOSFERA INERTE (*ANNEALING*)

Em uma barca de alumina foram colocadas 80 mg de SWNT's purificados pelo protocolo II. A barca foi inserida em um tubo de quartzo pelo qual foi realizada uma purga em atmosfera de argônio puro por 24 h. Após este tempo, a temperatura do sistema foi aumentada a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, monitorada com auxílio de um termopar colocado próximo da amostra, até alcançar a temperatura de 800 °C. O sistema foi mantido nessa temperatura e atmosfera por 2 h (figura 23). Esse procedimento foi feito com o intuito de restaurar a integridade estrutural dos tubos, eliminando possíveis defeitos e funcionalidades introduzidos durante o processo de purificação. A massa final obtida foi de 45 mg. O material tratado termicamente foi analisado por *TG/DTG*, *FTIR* e *XPS*. Foram realizados ainda, testes de dispersabilidade dessa amostra.



Figura 21. Montagem utilizada nas etapas de digestão ácida em solução de HCl 1:1.



Figura 22. Solução resultante após a primeira etapa de digestão ácida em solução de HCl 1:1.



Figura 23. Sistema utilizado no tratamento térmico (recozimento) em atmosfera de argônio puro a 800°C por 2 h.

---

## 3.2 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

### 3.2.1 FUNCIONALIZAÇÃO DE SWNT'S CATALISADA POR REAGENTE DE TRANSFERÊNCIA DE FASE - (adaptado de LI *et al.*, 1993)

A *catálise por transferência de fase* (CTF) é uma estratégia que tem sido muito utilizada tanto para iniciar quanto acelerar a reação entre substâncias que estão dissolvidas ou que constituem fases diferentes, pela ação de uma substância denominada *agente transferidor* ou *catalisador de transferência de fase*. Em geral, este agente ou catalisador forma um par iônico com uma espécie química na fase aquosa, que dessa forma é transferida para a fase orgânica, reagindo com a espécie ali presente (CTF direta) (LUCCHESE *et al.*, 2000). Em alguns casos, pode ocorrer a transferência da fase orgânica para a aquosa, processo conhecido como CTF inversa. A espécie química a ser transferida pode estar dispersa (na forma sólida ou gasosa) ou dissolvida em uma das fases. (LUCCHESE *et al.*, 2000)

Vários mecanismos têm sido propostos para descrever as reações de transferência de fase. Inicialmente foi proposto que deveria ocorrer a partição do catalisador entre as fases aquosa e orgânica (STARKS, 1994), entretanto, foi demonstrado posteriormente que a formação do par iônico entre o catalisador e o reagente pode ocorrer na interface do sistema, ampliando ainda mais a aplicação desta metodologia (BRANDSTROM & MONTANARI, 1999). O assunto tem recebido uma série de artigos de revisões (LANG *et al.*, 1998; STARKS, 1994) dedicados às suas aplicações, estudos cinéticos e mecanísticos.

Sais e hidróxidos de amônio quaternários são frequentemente usados como agentes de transferência de fase em reações como substituição nucleofílica de haletos de alquila, diclorociclopropanação e oxidação de alcenos, hidrólise de ésteres, deuteração e redução de cetonas (LUCCHESE *et al.*, 2000).

A CTF tem sido utilizada com sucesso na conversão de fulerenos e metalofulerenos em fulleróis, utilizando-se o hidróxido de tetrabutilamônio (TBAH) como catalisador de transferência de fase em solução fortemente alcalina (LI *et al.*, 1993; KATO *et al.*, 2000).

Na tentativa de adicionar grupamentos hidroxila à superfície dos SWNT's, adaptamos essa reação para uma amostra de nanotubos de carbono (JING LI *et al.*, 1993), segundo procedimento detalhado a seguir: 30 mg de SWNT's purificados pelo protocolo II foram inicialmente dispersados em 10,0 mL de

---

benzeno (Merck) em banho de ultra-som por 5 min. 6,0 mL de uma solução aquosa de NaOH ( $1 \text{ g mL}^{-1}$ ) contendo 5 gotas de solução aquosa de TBAH a 40% v/v foram então adicionados à mistura e o sistema foi mantido sob vigorosa agitação magnética. Em poucos minutos, formou-se uma “lama” negra de densidade menor que a mistura original, indicando a ocorrência de transformação química no sistema. Adicionou-se então 10,0 mL de água deionizada e manteve-se o sistema sob vigorosa agitação magnética por 24 h. Após este período, o material foi filtrado sob vácuo em membrana de policarbonato de  $0,45 \mu\text{m}$  de poro (Millipore), e lavado exaustivamente com metanol. O material foi então seco em estufa sob vácuo por 24 h e pesado. A massa do produto final obtida foi de 16 mg.

### 3.2.1 DISPERSÃO DE SWNT'S EM SOLVENTES

Inicialmente foram realizados diferentes testes exploratórios de dispersabilidade das amostras de SWNT's para definir os melhores parâmetros experimentais, tais como concentração do analito, recipiente, equipamento (banho de ultra-som ou processador ultrassônico de ponta) e tempo de sonificação.

Duas bateladas comparativas de testes foram realizadas, empregando condições distintas. A primeira batelada de testes foi realizada usando a amostra bruta e após recozimento em argônio. Neste teste foi incluída também a amostra obtida por funcionalização com grupos hidroxila, partindo-se da amostra submetida ao recozimento sob argônio. As condições empregadas foram: concentração de aproximadamente  $0,1 \text{ g mL}^{-1}$  e sonificação em banho de ultra-som (*Cole Parmer* -150 W, 42 KHz) por 2 h. Os solventes utilizados em ordem decrescente de constante dielétrica foram: água ( $\epsilon = 78$ ), DMF ( $\epsilon = 37$ ), cetona ( $\epsilon = 21$ ), isopropanol ( $\epsilon = 20$ ), diclorometano ( $\epsilon = 8,9$ ), THF ( $\epsilon = 7,6$ ), clorofórmio ( $\epsilon = 4,8$ ), tolueno ( $\epsilon = 2,4$ ), benzeno ( $\epsilon = 2,3$ ) e hexano ( $\epsilon = 1,9$ ).

A segunda batelada de testes foi realizada usando as amostras bruta, purificada pelo protocolo II e funcionalizada com grupos hidroxila, após purificação pelo protocolo II. As condições empregadas foram: concentração de aproximadamente  $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$  e sonificação sob ultra-som de ponta (processador ultrassônico *SONICS VCX-500*) a uma potência de 20 W por 5 min. Os solventes utilizados em ordem decrescente de constante dielétrica foram: água ( $\epsilon = 78$ ), DMF ( $\epsilon = 37$ ), Etanol ( $\epsilon = 24,3$ )

---

cetona ( $\epsilon = 21$ ), isopropanol ( $\epsilon = 20$ ), diclorometano ( $\epsilon = 8,9$ ), THF ( $\epsilon = 7,6$ ), clorofórmio ( $\epsilon = 4,8$ ), metanol ( $\epsilon = 4,0$ ) tolueno ( $\epsilon = 2,4$ ) e hexano ( $\epsilon = 1,9$ ).

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS de SWNT'S

A caracterização qualitativa e quantitativa do material de partida e após cada etapa de modificação química foi realizada pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG), microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de absorção na região do UV-VIS. Os procedimentos empregados na preparação das amostras e os equipamentos utilizados estão detalhados a seguir. As técnicas foram organizadas, segundo o tipo de caracterização pretendido.

#### 3.3.1 MORFOLOGIA

Através de microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e transmissão (MET) pôde-se avaliar a morfologia da amostra, o estado de agregação e os tipos de impurezas presentes.

Para a realização das medidas de MEV, uma pequena fração da amostra, previamente seca em estufa a vácuo, foi fixada em um porta-amostra apropriado com o auxílio de uma fita condutora de carbono de dupla face. As amostras foram recobertas por evaporação com um filme fino de Au (alguns nanômetros). As imagens foram obtidas no equipamento *JEOL JSM*, modelo 840 A, do consórcio UFMG-CDTN, operando com feixe de elétrons sob tensão de aceleração de 15 kV e corrente de  $6 \times 10^{-11}$  A e abertura 4. As imagens foram obtidas com ampliações entre 10.000 e 30.000 vezes, observando-se pelo menos três ou quatro regiões distintas para cada valor de ampliação.

As imagens de MET foram obtidas em equipamento Carl Zeiss – CEM 902, do Instituto de Química da UNICAMP, operando a uma energia de 80 keV. Foram utilizadas nas análises grades de cobre recobertas com filme de carbono (*holey carbon*). As amostras foram dispersas em isopropanol sob banho ultrassônico por 5 min, depositadas sobre as grades com auxílio de uma micropipeta e posteriormente secas em atmosfera ambiente por 24 h.

---

### 3.3.2 GRAU DE PUREZA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA

O grau de pureza e composição da amostra foram avaliados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), termogravimetria, espectroscopia Raman e microanálise por EDS.

#### 3.3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Apenas a amostra bruta de SWNT's foi analisada por esta técnica devido à quantidade limitada das demais amostras. A medida foi realizada em um difratômetro de raios X marca *Rigaku*, modelo *Geigerflex*, semi-automático com alvo de Cu do CDTN/CNEN. As condições de operação foram: fator de escala ( $8 \times 10^3$ ), constante de tempo (0,5 s), velocidade do registrador ( $40 \text{ mm min}^{-1}$ ), velocidade do goniômetro ( $8^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ ), intensidade de corrente (30 mA) e tensão (40 KV). A identificação das fases cristalinas foi feita por comparação com difratogramas do banco de dados do programa *Crystallographica Search-Match Version 2.0 Copyright © 1996-1999, Oxford Cryosystems*. Para a análise, amostra foi misturada com etanol 95% p.a., formando-se uma lama, a qual foi depositada sobre uma lâmina de vidro.

#### 3.3.2.2 ANÁLISES TÉRMICAS

As medidas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram realizadas no equipamento de análise térmica simultânea TG/DTA modelo SDT 2960 da *TA Instruments* do Laboratório de Química de Nanoestruturas do CDTN/CNEN. As medidas foram realizadas no intervalo de temperaturas entre 25 °C e 900 °C, com razão de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e sob atmosfera de ar sintético com fluxo de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . Cerca de 3 mg de amostra foi utilizada em cada ensaio, tendo-se o cuidado de proceder à homogeneização prévia da amostra para assegurar uma representatividade do material.

#### 3.3.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As medidas de espectroscopia Raman foram conduzidas no equipamento Dilor XY. A fonte utilizada foi um laser de Ar (514,5 nm), com potência ajustada em  $1 \text{ mW } \mu\text{m}^{-1}$  para evitar aquecimento do material. As amostras foram dispersas em isopropanol por sonificação em banho de ultra-som por cerca de 30 min (*Cole Parmer* – 135 W, 42 KHZ), e depositadas lentamente em uma lâmina de vidro

---

aquecida à 100 °C até o aparecimento de um filme fino. Os espectros coletados em diversas regiões da amostra foram tratados para a correção da linha de base e normalizados em relação à banda *G*, utilizando-se o programa *peak-fit*. O mesmo utilitário foi empregado na definição dos principais parâmetros como posição, largura a meia altura e área integrada das bandas principais.

#### 3.3.2.4 MICROANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

As análises foram realizadas tomando-se várias regiões da amostra em equipamento JEOL JXA, modelo 8900RL, do Laboratório de Microanálise em consórcio do departamento de Física da UFMG com o CDTN, operando sob tensão de aceleração de 25 KV com feixe de elétrons numa corrente de  $1,2 \times 10^{-10}$  A, numa área de aproximadamente de 50x50  $\mu\text{m}$ . Uma pequena quantidade de amostra inicialmente seca e pulverizada foi fixada em porta amostra apropriado com auxílio de uma fita condutora de carbono de face dupla.

#### 3.3.3 PRESENÇA DE GRUPOS FUNCIONAIS

##### 3.3.3.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

Para o estudo da presença e natureza de funcionalidades nas paredes dos tubos, foram feitas medidas de FTIR realizadas no Laboratório de Óptica do Departamento de Física da UFMG, sob supervisão do Prof. Roberto Luiz Moreira, seguindo procedimentos já desenvolvidos no grupo (ANDRADA *et al.*, 2007). O equipamento utilizado foi um espectrômetro de FTIR *Nicolet (Nexus 470)*, acoplado a um microscópio *Centauros* com ampliação de 10x sobre uma região de 150x150  $\mu\text{m}^2$ . Os espectros foram coletados na região de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  no modo de transmissão, com resolução espectral melhor que 4  $\text{cm}^{-1}$ , adquiridos com 32 acumulações, sob purga de nitrogênio seco. A configuração do espectrômetro é de fonte *ever-glow, Ge-coated*, divisor de feixe de KBr e detector de HgCdTe. As amostras de SWNT's foram dispersas em isopropanol por sonificação em banho de ultra-som (*Cole Pamer -135W, 42 KHZ*) por 30 min. A suspensão foi então centrifugada (*Eppendorf 5417C*) a 9000 rpm (20000 x g) por 5 min e o líquido sobrenadante, depositado em um substrato de silício não dopado altamente transparente na região do infravermelho, sob aquecimento brando, até a obtenção de um filme

---

fino. A seguir este filme foi mantido em estufa a vácuo a 100 °C por 24 h. Vários espectros foram adquiridos em regiões diferentes e sistematicamente ajustados para correções de linha de base. Os espectros de referência foram adquiridos no mesmo substrato de silício onde foi depositada a amostra, numa região sem amostra e livre de impurezas ou traços orgânicos.

### 3.3.3.2 ESPECTROSCOPIA POR EMISSÃO DE FOTOELÉTRONS (XPS)

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foi utilizada na caracterização tanto de grupos funcionais nas amostras quanto do estado de oxidação dos átomos das impurezas metálicas. Como se trata de uma técnica de superfície, ela foi útil também para avaliar se as nanopartículas estavam recobertas por camadas carbônicas ou expostas. A caracterização das amostras por espectroscopia XPS foi realizada em colaboração com o Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente do Departamento de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), empregando-se o espectrômetro de superfícies (*Kratos XSAM HS*) disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da UFSCar. As medidas foram conduzidas em ambiente de ultra-alto vácuo, empregando-se a radiação  $K\alpha$  do magnésio como fonte excitadora, com energia de 1253,6 eV e potência de 65 W, dada pela voltagem de 13 kV e emissão de 5 mA. Como referência de energia de ligação, foi usado o valor 284,6 eV para o componente principal do pico C 1s. O ajuste dos picos foi feito usando-se o programa fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas mistas gaussianas e lorentzianas para C 1s e Ni 2p e para os demais picos, subtração de background e a rotina de mínimos quadrados.

### 3.3.4 PRESENÇA DE FULERENOS E GRAU DE DISPERSÃO

A espectroscopia de absorção na região do UV-VIS foi empregada para monitorar a presença de fulerenos durante a etapa de extração com tolueno, bem como, em alguns casos, para avaliar o grau de dispersabilidade das amostras em solventes. As medidas foram realizadas no espectrômetro *UVPC Personal Spectroscopy (Shimadzu Scientific Instruments, Inc.)* de duplo feixe e detector de fotodiodo cobrindo a região de 190 a 900 nm do Serviço de Materiais e Combustível Nuclear do CDTN/CNEN.

---

## CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE PARTIDA

#### 4.1.1 MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV) E TRANSMISSÃO (MET)

Na figura 24 (a,b e c) são mostradas as micrografias de microscopia eletrônica de varredura, com diferentes ampliações, coletadas em diferentes pontos da amostra bruta de nanotubos de carbono. Verifica-se que amostra apresenta-se como um aglomerado homogêneo e compacto no qual os feixes de SWNT's são dificilmente distinguidos. A maior parte da amostra é constituída por um material granulado esférico, provavelmente nanopartículas metálicas e grafíticas, e material amorfo. Os feixes de SWNT's encontram-se totalmente embebidos neste material.

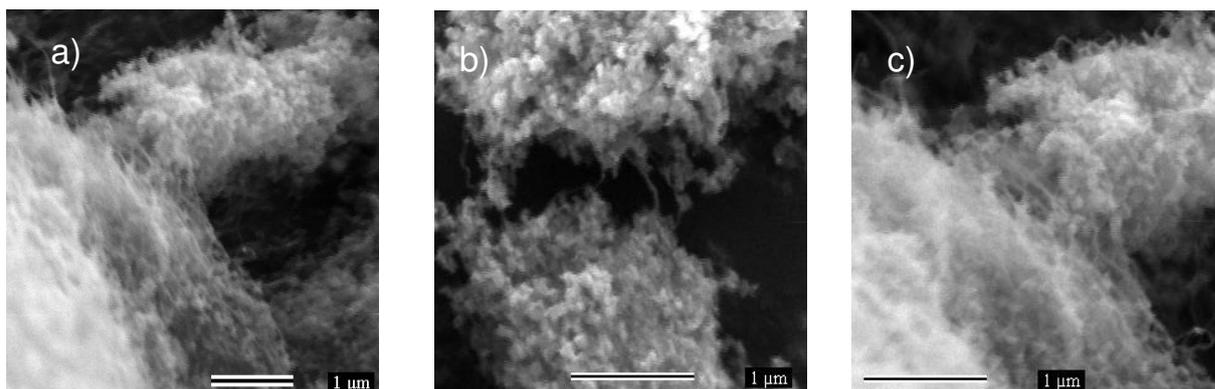


Figura 24. Imagens MEV para amostra bruta de SWNT's com ampliações (a) 20.000 X, (b) e (c) 30.000 X.

Na figura 25 é apresentada uma imagem típica de microscopia eletrônica de transmissão da amostra bruta. Verifica-se que a amostra apresenta grande quantidade de impurezas, constituídas basicamente por uma massa de material carbônico, aparentemente amorfa e conectada, e por partículas metálicas esféricas de diâmetros variados encapsuladas no seio da matriz carbônica, onde poucos feixes de nanotubos de carbono podem ser observados.

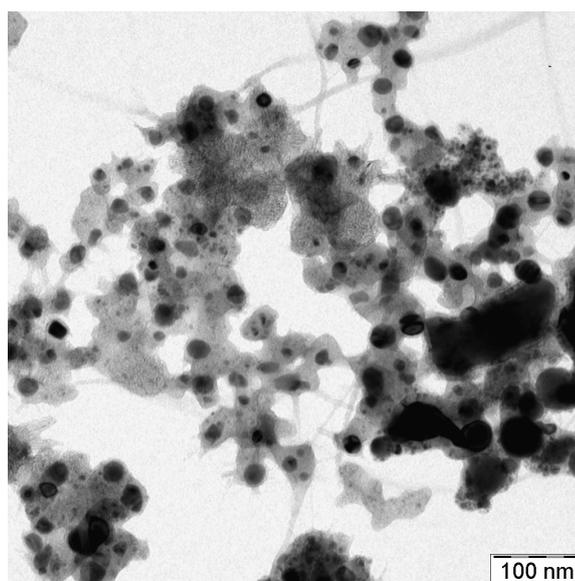


Figura 25. Micrografia obtida por MET da amostra bruta de SWNT's produzida por arco-elétrico

#### 4.1.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A caracterização do material por termogravimetria confirmou a presença de alto teor de impurezas na amostra e permitiu a realização de uma avaliação quantitativa do teor de impurezas metálicas e semi-quantitativa da proporção relativa dos materiais de carbono presentes. A figura 26 mostra as curvas termogravimétrica (TG) e sua derivada curva termogravimétrica derivada (DTG) obtidas para o material de partida.

Obteve-se um resíduo ao final da análise de 59% em relação à massa inicial. A análise deste resíduo por XPS confirmou a presença de níquel na forma de óxido de níquel (III),  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Considerando apenas  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  no cálculo, pode-se estimar as porcentagens atômicas relativas de carbono e níquel na amostra bruta como sendo de ~ 58% de C e 42 at% de Ni.

O ajuste da curva DTG usando funções gaussianas e Lorentzianas (TRIGUEIRO *et al.*, 2007) permitiu distinguir cinco contribuições diferentes de perda de massa.

---

Uma primeira perda significativa de 14% em relação à massa inicial (34% em relação à massa de carbono) com taxa máxima de decomposição à 374°C (pico na curva DTG) pode ser atribuída à perda de carbono amorfo, em função de sua conhecida baixa estabilidade térmica e falta de organização estrutural (LANDI *et al.*, 2005; TRIGUEIRO *et al.*, 2007). Em seguida, observou-se uma perda significativa com pico em 427°C, correspondendo à perda de 18% da massa inicial (43% de C). Na maioria dos trabalhos, perdas de massa nesta faixa de temperatura têm sido atribuídas à queima dos nanotubos de carbono (SHI *et al.*, 1999). A largura à meia altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) da gaussiana, lorentziana ajustada neste caso é igual a 63 °C. Este valor é bem superior ao valor de FWHM de 37 °C considerado por TRIGUEIRO *et al.*, 2007 como característico de um processo de decomposição de um material homogêneo de carbono, o que sugere uma heterogeneidade do carbono queimado nesta região. Esta observação pode ser interpretada pela presença de SWNT's com diferentes graus de perfeição ou mesmo atribuída à queima concomitante de parte das nanopartículas de carbono NPC's.

As demais contribuições com picos em 585°C, 684°C e 719°C, totalizam uma perda de uma massa de 9% em relação à massa inicial (23% em massa de C) e foram associadas à decomposição das nanoesferas de carbono e nanografites (SHI *et al.*, 1999;). As diferentes temperaturas de queima observadas para as NPC's certamente estão associadas à presença ou não de partículas metálicas no seu interior e aos diferentes graus de grafitação por elas apresentados. É de se esperar que a resistência à oxidação de nanoesferas e nanotubos aumente à medida que o número de camadas gráficas aumente (PANG *et al.*, 1993). Nossa interpretação foi reforçada após comparação com os resultados publicado por AIPING *et al.*, 2006. Como citado anteriormente (ver item, Cap. II), este autor conseguiu separar por dispersão/centrifugação os SWNT's (arco-elétrico) das nanoesferas de carbono.

A análise termogravimétrica da fração contendo majoritariamente as CNP's por eles realizados resultou em uma curva TG composta por um perfil de perdas com três contribuições principais, muito semelhante ao observado no presente trabalho para a região acima de 500°C. Para facilitar a

comparação, a curva TG registrada por AIPING *et al.*;2006 para as frações ricas em SWNT's e CNP's estão reproduzidos nas figuras 27 (a) e (b), respectivamente.

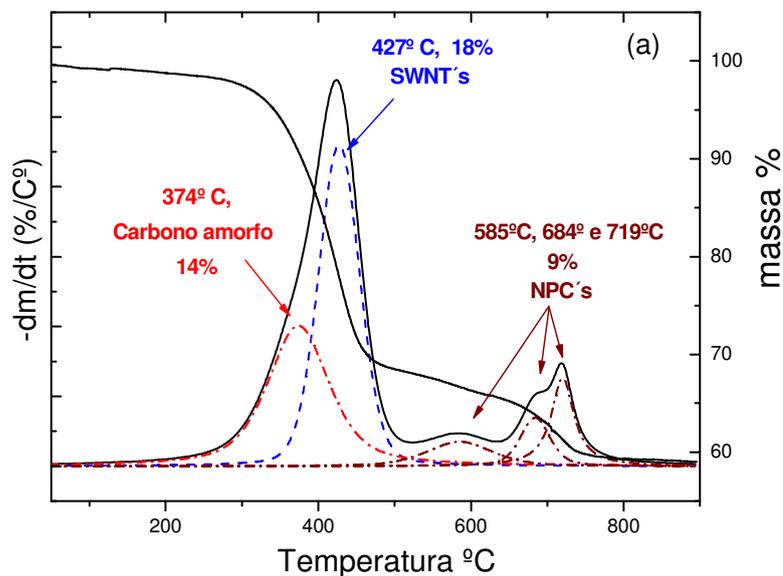


Figura 26. Curvas de TG e DTG (linhas sólidas) e ajuste lorentziano (linhas pontilhadas) da curva DTG, para a amostra bruta de SWNT's.

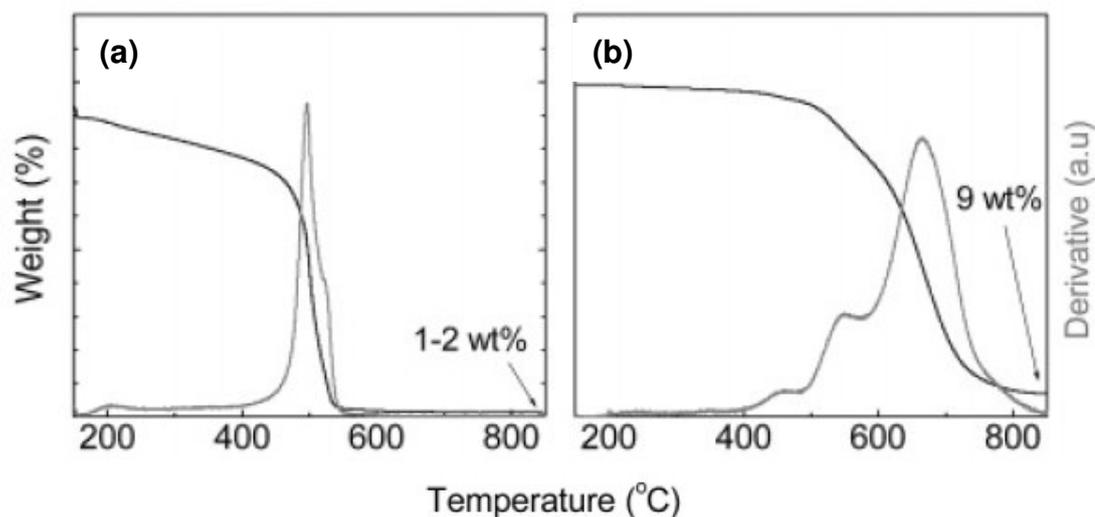


Figura 27. Curvas de TG e DTG reportadas por AIPING *et al.*, 2006 para frações ricas em SWNT's (a) e nanopartículas de carbono (CNP's) (b) separadas por processos de dispersão/centrifugação a partir de uma amostra de SWNT's produzida por arco-elétrico. A quantidade dos resíduos obtidos no final das análises é indicada em cada caso.

Uma última observação a ser feita, refere-se aos valores de FWHM para estas três últimas contribuições. Enquanto a perda com pico em 585°C apresentou um valor de FWHM extremamente alto, 101 °C, as perdas com picos em 684°C e 719°C, ocorreram em faixas de temperaturas bem mais estreitas, com valores de FWHM iguais a 46 °C e 35 °C. Estes valores sugerem que os carbonos queimados nas duas últimas etapas apresentam-se de forma mais homogênea.

#### 4.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E XPS

O difratograma de raios X da amostra bruta pode ser visto na figura 28. Não foram observados os picos de difração bem definidos na região de  $2\theta = 26^\circ$ , característico de carbono gráfico ordenado. Observa-se apenas uma banda alargada próxima a esta região.

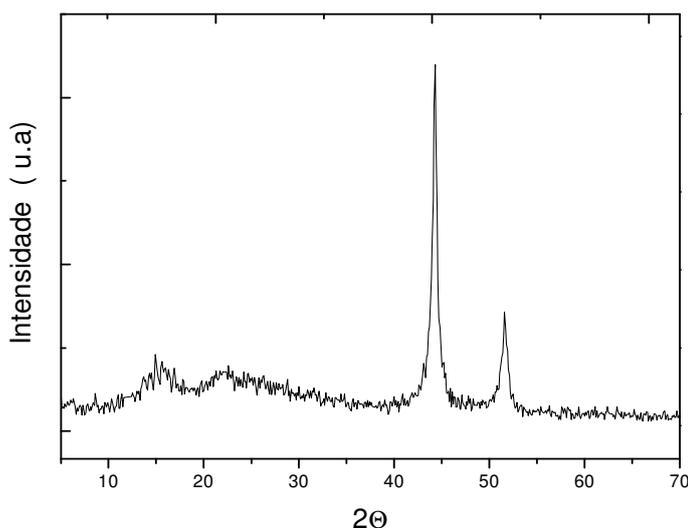


Figura 28. Difratograma de raios X da amostra bruta de SWNT's ( $\lambda = \text{Cu } \alpha$ ).

Os picos observados em  $2\theta = 44^\circ$  e  $52^\circ$  referem-se às reflexões (111) e (200) características da fase CFC (cúbica de face centrada) do níquel metálico, indicando que maior parte do metal encontra-se na forma reduzida. Embora não tenha sido detectada nenhuma reflexão típica das fases carvão e óxido de níquel (III), a presença do metal em estado de oxidação mais alto foi detectada por XPS. A análise da amostra na região de energia do Ni indicou a presença de Ni metálico (69%) e  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (31%), enquanto 3% do sinal do carbono foram atribuídos à presença de  $\text{Ni}_3\text{C}$ .

## 4.2 EXTRAÇÃO DE FULERENOS EM TOLUENO

A figura 29 mostra os resultados obtidos por espectroscopia de absorção na região do UV-VIS para as frações tomadas a cada 30 min durante a etapa de extração de fulerenos em tolueno. Para efeito de comparação foram feitos também os espectros de padrões de  $C_{60}$  e  $C_{70}$  (Aldrich-Sigma) dissolvidos no mesmo solvente. O espectro das frações apresenta duas absorções principais no intervalo de 300 a 620 nm, com máximos em 334 e 466 nm, as quais coincidem exatamente com as principais absorções observadas nas soluções de  $C_{60}$  e  $C_{70}$ , respectivamente (KIM. *et al.*,2007, HARE *et al.*,1991, LEACH *et al.*,1992, SIBLEY. *et al.*,1995, DATTA *et al.*, 2000), confirmando a presença dos fulerenos nos extratos. Verificou-se que a partir da segunda fração tomada, ou seja, a partir de 1 hora de extração, a solução tornou-se saturada, indicando que 1h de agitação em tolueno é suficiente para remover os fulerenos presentes na amostra.

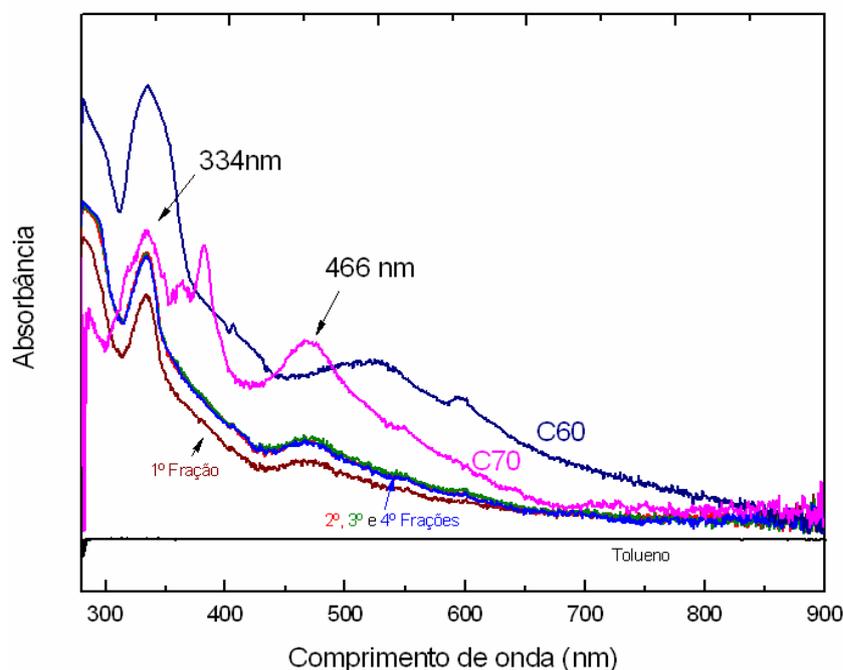


Figura 29. Espectros *UV-VIS* de padrões de  $C_{60}$  e  $C_{70}$ , e das 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup> e 4<sup>a</sup> frações extraídas da amostra em tolueno.

---

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PURIFICADAS

#### 4.3.1 MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV) E TRANSMISSÃO (MET)

Na figura 30 são mostradas algumas das micrografias MEV obtidas para o material após a purificação pelos protocolos I (figuras 30 (a)-(c)) e II (figuras 30 (d) e (e)). As alterações morfológicas da amostra em relação ao material de partida são claramente perceptíveis. Os feixes de nanotubos tornaram-se mais visíveis e aparentemente livres do material amorfo. Parte do material granulado esférico ainda pode ser visto em algumas regiões, principalmente na amostra purificada pelo protocolo I, como destacado por um círculo pontilhado na figura 30 (a).

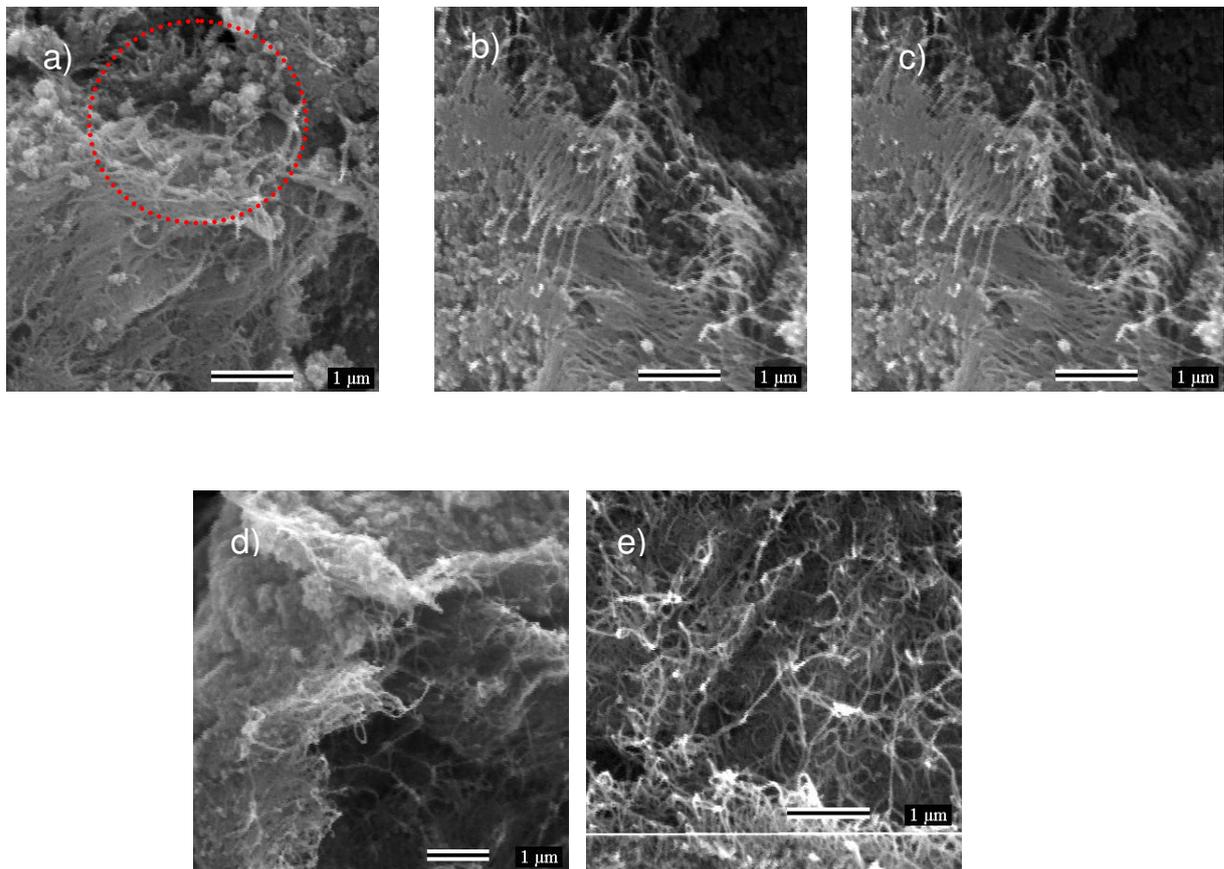
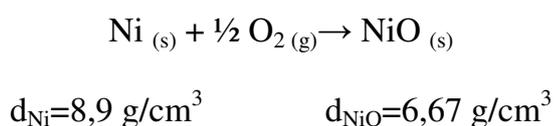


Figura 30. Imagens MEV, com diferentes ampliações, para as amostras de SWNT's purificadas: Protocolo I: (a) 20.000 (b) e (c) 30.000; Protocolo II: (d) 15.000 e (e) 20.000 vezes.

Na figura 31 são mostradas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da amostra purificada pelos protocolos I antes (figura 31 (b)) e após o recozimento sob argônio por 2h (figura 31 (d)), e da amostra purificada pelo protocolo II (figura 31 (c)). Para facilitar a evolução das amostras uma imagem obtida para a amostra bruta é também mostrada na (figura 31 (a)). Após as etapas de purificação, os feixes de SWNT's podem ser facilmente visualizados, contudo estas e outras imagens obtidas para os materiais purificados retratam a grande quantidade de impurezas ainda remanescentes. Os materiais purificados estão aparentemente livres do material amorfo que recobria e interconectava os tubos e as nanopartículas de carbono. Embora não se tenha resolução para ver o espaçamento entre os planos gráfiticos com o equipamento utilizado, as camadas gráfiticas podem ser distinguidas. Muitas delas apresentam-se como anéis vazios, evidenciando a saída do preenchimento metálico das camadas gráfiticas. Comparando-se as imagens das amostras obtidas após os dois protocolos investigados, percebe-se que o protocolo II permitiu uma remoção mais eficiente das impurezas metálicas. Além disto, não obstante à baixa resolução das micrografias, a inspeção das imagens obtidas após o protocolo II sugere que as camadas gráfiticas encontram-se mais desorganizadas do que após o protocolo I. Citamos, como exemplo, a região destacada com uma seta branca na (figura 31 (c)).

Estes resultados mostram que a estratégia de combinar tratamentos térmicos a baixas temperaturas com digestões ácidas leva à eliminação do carbono amorfo e ao rompimento dos recobrimentos gráfiticos, permitindo a dissolução da fase metálica encapsulada. Acredita-se que o oxigênio penetra através dos defeitos reagindo com o níquel metálico e formando óxido. A reação, que pode ser descrita pela equação:



leva à expansão de volume da partícula metálica, rompendo ou provocando fissuras por onde o ácido penetra.

Após o recozimento sob argônio (figura 31 (d)), observa-se um aumento significativo do tamanho das partículas metálicas, indicando que houve sinterização dessas partículas próximas.

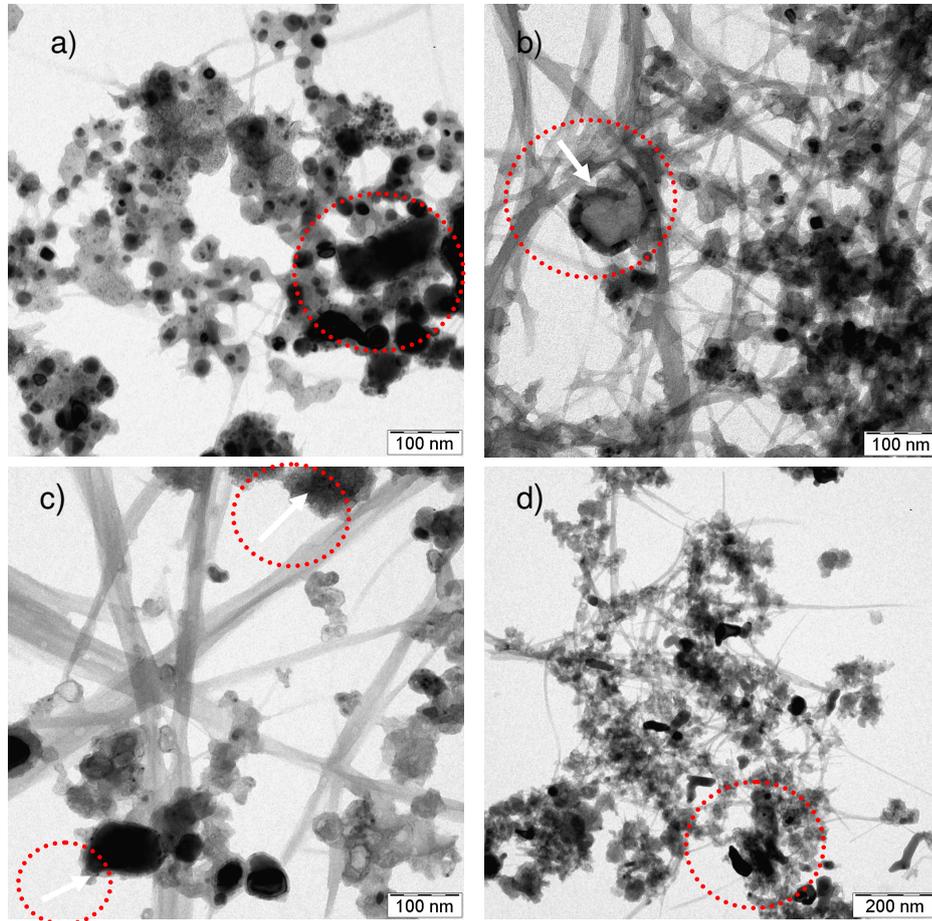


Figura 31. Imagens de MET típicas obtidas para: (a) amostras bruta, (b) purificada pelo protocolo I, (c) purificada pelo protocolo II e (d) após recozimento sob argônio por 2h da amostra purificada pelo protocolo II.

## 4.3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As figuras 32 e 33 apresentam curvas de TG e DTG (linhas sólidas) das amostras obtidas após os protocolos I e II, respectivamente, juntamente com o ajuste gaussiano (linhas pontilhadas) realizados nas curvas DTG.

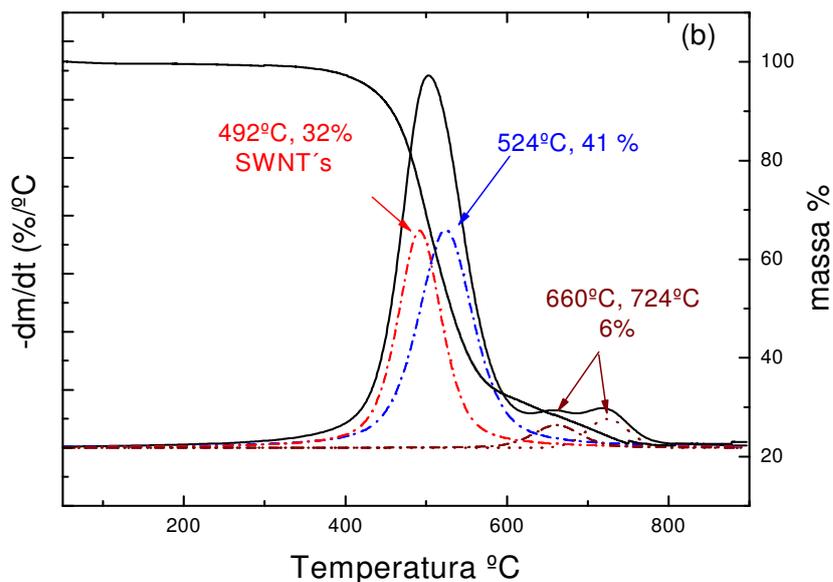


Figura 32. Curvas de TG e DTG (linhas sólidas) e ajuste gaussiano e lorentziano (linhas pontilhadas) da curva DTG, para amostra de SWNT's processada pelo protocolo I.

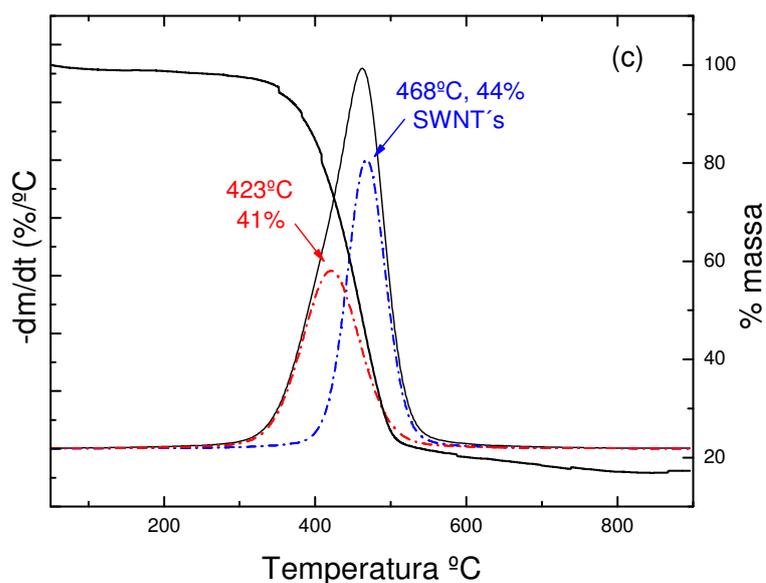


Figura 33. Curvas de TG e DTG (linhas sólidas) e ajuste gaussiano e lorentziano (linhas pontilhadas) da curva DTG, para amostra de SWNT's processada pelo protocolo II.

Os resíduos inorgânicos obtidos ao final das termogravimetrias foram de 21% em massa para o protocolo I e de 15% para o protocolo II, relativos às massa iniciais usadas nas análises. Como no caso da amostra bruta, a análise dos resíduos por XPS confirmou a presença de níquel na forma de óxido de níquel (III),  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ .

Considerando apenas a presença de  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , as porcentagens atômicas relativas de carbono e níquel nas amostras purificadas foram estimados como sendo:

**Protocolo I:** ~ 85% de C e 15 at% de Ni.

**Protocolo II:** ~90% de C e 10 at% de Ni.

Assim, a combinação de duas oxidações térmicas em 225 °C e 275 °C seguidas por um tratamento em solução de HCl 1:1, empregada no protocolo I, permitiu reduzir 64% da do Ni presente na amostra bruta. A realização de uma etapa adicional de tratamento ácido em solução de HCl 1:1, no protocolo II, aumenta este valor para 76°C, todavia uma quantidade ainda considerável do metal (24% da massa inicial) ainda permanece no material.

A análise dos tipos de carbono remanescentes nas amostras após os processos de purificação foi feita com base nos ajustes das curvas DTG. A perda de massa com pico em 374°C, observada na amostra bruta e atribuída à queima de carbono amorfo, não mais é detectada em ambas as amostras purificadas, atestando que os processos são 100% eficientes para eliminar este tipo de carbono indesejado.

Na amostra processada pelo protocolo I, foi possível distinguir quatro contribuições diferentes de perda de massa (figura 32). As duas primeiras perdas ocorrem com picos em 492° C e 524° C e correspondem a 32% e 41% da massa inicial. Considerando apenas a massa de carbono, estas perdas correspondem a 41% e 52% do carbono total presente na amostra, respectivamente. A atribuição destas perdas de massa não é trivial em função da amostra conter diferentes quantidades de constituintes que queimam em temperaturas próximas. Analisando, entretanto, os valores das larguras à meia altura (FWHM) das curvas

---

em cada caso, vemos que a primeira perda tem um valor de FWHM de 63°C, que equivale ao mesmo valor encontrado para a segunda perda de massa observada para a amostra bruta e que foi atribuída à decomposição dos SWNT's. Já a segunda perda, com pico em 524°C, possui um valor de FWHM de 80°C, bem maior que o anterior, indicando que o material perdido nesta etapa é bem mais heterogêneo. Esta análise nos leva a atribuir a primeira perda de massa à queima dos nanotubos de carbono e a segunda, à queima de uma fração das nanopartículas gráficas (NPC's) mais defeituosas ou próximas dos sítios metálicos. As outras duas perdas de massa são verificadas em 660°C e 724°C, correspondendo juntas à perda de 6% da massa inicial e 7% do carbono total. Estas perdas que na amostra bruta ocorriam em faixas estreitas de temperatura, após o protocolo I, estendem-se numa faixa maior de temperatura, apresentando valores de FWHM de 70 °C e 60 °C (contra 46 °C e 35 °C, observados na amostra bruta). Este fato comprova que os tratamentos realizados introduzem defeitos nestes materiais gráficos.

Após o protocolo II apenas duas contribuições diferentes de perda de massa foram identificadas na curva DTG (figura 33). A primeira perda ocorre com pico na curva DTG em 423 °C e corresponde à perda de 41% da massa inicial (48% da massa total de carbono). Esta perda se estende em uma larga faixa de temperatura, com valor de FWHM igual a 89 °C. A segunda perda de massa, com pico em 468 °C, equivale à perda de 44% da massa inicial (52% de carbono) e possui valor de FWHM igual a 59 °C. Seguindo a mesma análise feita anteriormente, atribuímos a primeira contribuição, de natureza mais heterogênea, à queima das nanopartículas gráficas, e a segunda, à queima dos SWNTs. O valor de FWHM igual a 59 °C, encontrado para a decomposição dos nanotubos, evidencia que existe uma distribuição quanto à qualidade estrutural dos SWNT's. Este valor, entretanto, é próximo ao encontrado para a queima dos SWNT's após o protocolo I e pode ser tomado como um indicativo que a adição de uma etapa extra de tratamento ácido não leva a introdução de defeitos adicionais nos tubos.

Após o protocolo II não mais foram observadas as perdas de massa a temperaturas acima de 500 °C que correspondem a nanocarbonos grafíticos mais organizados. Isto atesta a reatividade destas nanoestruturas frente aos tratamentos oxidativos realizados, os quais provocaram a desorganização das camadas grafíticas, abaixando consideravelmente a temperatura de decomposição. De fato, evidências da presença de defeitos nos revestimentos grafíticos após o protocolo II foram identificadas anteriormente nas imagens de microscopia de transmissão (figura 31(c)). A evolução das perdas observadas na análise termogravimétrica com os tratamentos de purificação encontra-se sumarizada na tabela 4.

Tabela 4. Evolução do processo de purificação da amostra de SWNT's avaliada através da análise termogravimétrica (TG/DTG).

	<i>Carbono amorfo</i> (% em massa) *	<i>SWNT's</i> (% em massa) *	<i>CNP's</i> (% em massa) *	<i>Teor de Ni</i> (at %)
<i>Amostra Bruta</i>	34	43	23	42
<i>Purif. Protocolo I</i>	0	41	59	15
<i>Purif. Protocolo II</i>	0	48	52	10

\* valor percentual em relação à massa total de carbono

#### 4.3.3 MICROANÁLISE POR EDS

Por meio de microanálise por EDS, realizada sob mesmas condições experimentais e em pontos distintos da amostra pôde-se, avaliar a evolução da composição elementar das amostras ao longo dos tratamentos químicos realizados. Alguns espectros obtidos são apresentados na figura 34. Os resultados foram normalizados em relação à intensidade do sinal do carbono para facilitar a análise. Além do carbono, os espectros de todas as amostras apresentam sinais referentes aos elementos metálicos catalisadores (Ni e Y) e um pequeno sinal devido à presença de oxigênio, que pode estar adsorvido ou presente nas fases oxidadas (dos metais e dos carbonos).

Observa-se uma diminuição abrupta dos teores de níquel e ítrio, passando da amostra bruta para a amostra purificada pelo protocolo I e finalmente, uma diminuição mais suave destes teores, indo para a amostra purificada pelo protocolo II. Estas observações estão em plena concordância com os resultados obtidos da análise termogravimétrica e comprovam a redução da concentração destes

elementos com os processos de purificação realizados. Concomitantemente, observa-se o aumento gradual do teor de silício, indo da amostra bruta para as amostras purificadas I e II, demonstrando que o refluxo em solução ácida em balão de vidro contamina as amostras com este elemento.

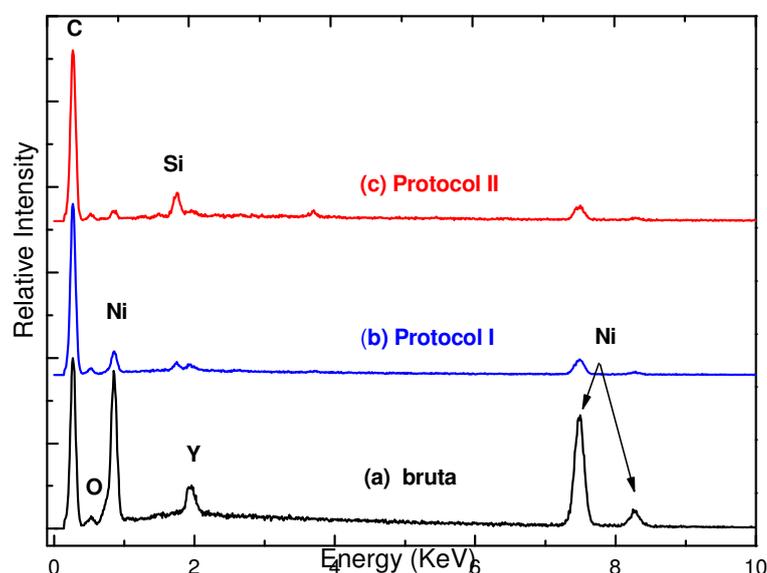


Figura 34. Espectros EDS das amostras de nanotubos de carbono bruta (a) e após purificação pelos protocolos I (b) e II (c).

#### 4.3.4 ESPECTROSCOPIA POR EMISSÃO DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X. (XPS)

A técnica de XPS é uma poderosa ferramenta de análise química da superfície dos materiais, provendo informações qualitativas e quantitativas sobre o estado de coordenação dos elementos e o tipo de ligação química presente na amostra. Uma análise mais criteriosa desta técnica correlacionada com espectros de FTIR possibilita monitorar as possíveis modificações ocorridas nas paredes dos *SWNT*'s após etapas de modificação química. Através dos dados obtidos a partir dos espectros XPS, pôde-se obter a posição dos picos e a porcentagem relativa de átomos que é proporcional ao número de fotoelétrons ejetados por volume detectado na superfície da amostra. Foram obtidos espectros nas regiões dos principais elementos de interesse (Ni, O e C). A seguir é feita a discussão dos espectros de alta resolução coletados nas regiões do Ni  $2p_{3/2}$  e C  $1s$ .

Os espectros XPS da amostra bruta e tratadas segundo os protocolos de purificação I e II são apresentados na figura 35, juntamente com o espectro XPS do resíduo obtido ao final da termogravimetria da amostra purificada pelo protocolo I. Analisando o espectro XPS da amostra bruta (figura 35 (a)), nota-se a ocorrência de picos referentes a níquel, ítrio, oxigênio e carbono. Interessantemente, após as purificações (figuras 35 (a) e (b)) os elementos metálicos não são mais detectados. A presença destes elementos nas amostras purificadas I e II foi confirmada, entretanto, fazendo a análise XPS dos resíduos obtidos nas termogravimetrias. Após a queima dos materiais de carbono, picos referentes ao níquel e ao ítrio voltam a aparecer ((figura 35 (d)). Este resultado indica que os metais remanescentes após os processos de purificação encontram-se encapsulados nas camadas gráficas, não sendo acessíveis pela técnica de XPS.

#### **Região do sinal Ni 2p<sub>3/2</sub>**

A figura 36 apresenta os espectros de XPS na região 2p do níquel da amostra bruta (figura 36 (a)) e do resíduo obtido quando esta mostra foi submetida à termogravimetria (figura 36(b)). A intensidade e a posição do pico na região do sinal Ni 2p<sub>3/2</sub> dão informações a respeito do estado de oxidação do níquel. O níquel metálico é caracterizado por um pico em aproximadamente 853 eV. Picos acima desta energia são atribuídos à presença de níquel em estados de oxidação maiores (Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy Physical Electronics, Inc. Minnesota, USA, 2000). Um pico Ni 2p<sub>3/2</sub> em ~ 855 eV acompanhado de um satélite alargado em ~860 eV indica a presença de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NG & HERCULES *et al.*, 1976). Assim, na amostra bruta (figura 35 (a)), o pico intenso em 852,7 eV indica a presença de Ni<sup>0</sup>, enquanto que os dois picos em 855,9 eV e 860,5 eV, menos intensos, indicam a presença de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O níquel metálico não foi observado após a queima do material no forno do equipamento de TG, apenas picos relativos ao óxido de níquel (III) são observados (figura 36 (b)). O mesmo ocorre para os resíduos da TG referentes às amostras purificadas. Ou seja, após os ensaios de TG em ar seco, todo o níquel é oxidado a Ni(III).

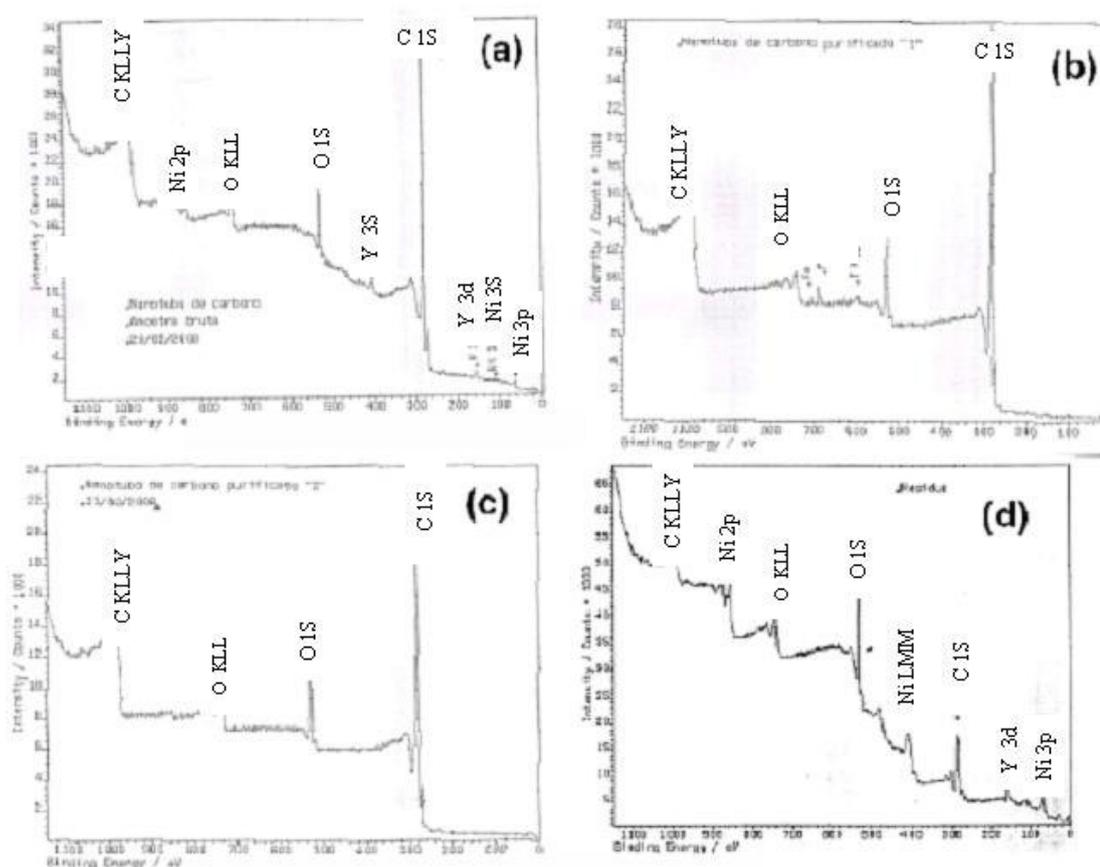


Figura 35. Espectros de XPS estendidos das amostras de nanotubos de carbono bruta (a), purificada pelo protocolo I (b), purificada pelo protocolo II (c) e resíduo após TG da amostra purificada pelo protocolo I (d).

Através do ajuste das curvas com combinações de gaussianas e lorentzianas, as porcentagens relativas das fases de níquel na amostra bruta foram calculadas como: 69% de níquel metálico e 31% de  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Esses resultados são organizados na tabela 5.

Tabela 5. Porcentagem relativa das componentes obtidas a partir do ajuste Ni 2p em etapas sucessivas de oxidação e tratamentos térmicos de amostras de SWNT's.

<i>Energia de Ligação (eV)</i>	<i>Atribuição</i>	<i>Amostra Bruta (%)</i>	<i>Purificada protocolo I (%)</i>	<i>Purificada Protocolo II (%)</i>
852,7	Ni	69	0	0
855,9	$\text{Ni}_2\text{O}_3$	31	0	0

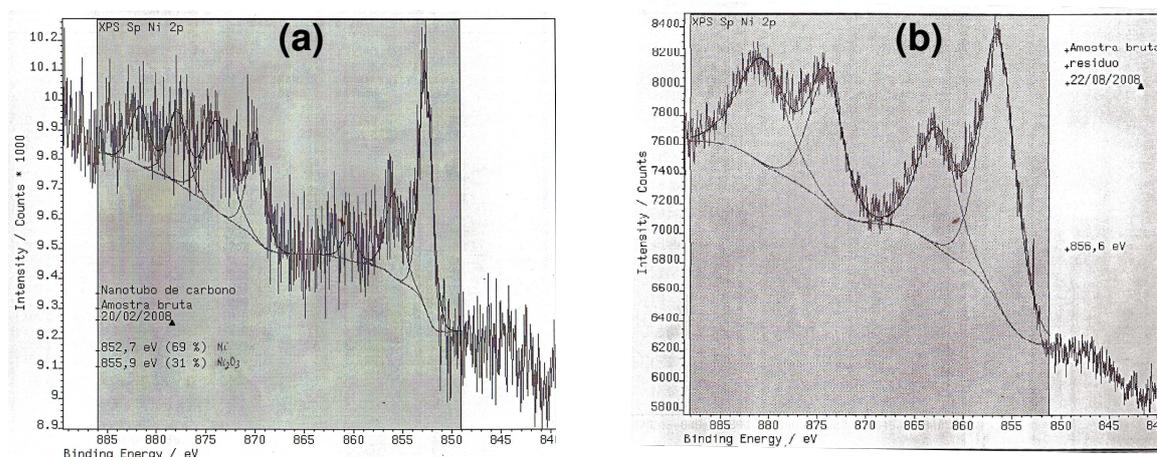


Figura 36. Espectro de XPS na região de fotoemissão do níquel do Ni 2p<sub>3/2</sub> ajustados por combinação de funções gaussianas e lorentzianas para amostras (a) bruta, (b) resíduo após a análise TG da amostra bruta.

### Região do sinal C 1s

As energias de ligação (EL) do carbono foram estudadas numa faixa de energia entre 283 e 292 eV. A área integrada referente às diversas contribuições ao sinal de fotoemissão na região de C 1s foram identificadas por meio de ajustes de funções gaussianas e lorentzianas.

A figura 37 apresenta os espectros de fotoemissão nas bordas do C 1s, juntamente com os ajustes obtidos, para a amostra bruta, amostras processadas pelos protocolos I e II, bem como para a amostra processada pelo protocolo II e submetida ao recozimento em argônio por 2h.

O pico dominante com energia de ligação de ligação de 284,6 eV é típico de carbonos gráficos e é atribuído à ligação carbono-carbono de sistemas  $\pi$  com alto grau de deslocalização, como no grafite (Yang *et al.*, 2005). Nestes sistemas o carbono tem hibridização  $sp^2$ , sendo muitas vezes este sinal usado para identificar a presença de carbono  $sp^2$  em materiais de carbono (Chu & Li, 2006; Okpalugo *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2005). O espectro XPS de uma amostra ideal de SWNT's livre de impurezas, defeitos e funcionalidades, deveria apresentar um único pico C1s estreito, levemente assimétrico e posicionado em um valor muito próximo à energia de ligação C-C do grafite (KOVTYUKHOVA. *et al.*, 2003;). A presença de uma cauda com contribuições na direção de maior energia indica a existência de carbono oxidado no material (KOVTYUKHOVA. *et al.*, 2003).

Para uma amostra bruta de SWNT produzida pelo processo de arco elétrico, que apresenta uma mistura de carbono amorfo, material grafitico e catalisadores metálicos, o sinal na região do sinal C1s em geral apresenta várias componentes, relacionadas à presença de carbonos formando sistemas  $\pi$  conjugados (carbono  $sp^2$ ) com alto e baixo grau de delocalização eletrônica (Yang *et al.*, 2005, Zhang *et al.*, 2008), radicais contendo carbono  $sp^3$  e carbonos ligados a grupos oxigenados, atingindo o valor máximo em  $\sim 289$  eV nos carbonos do grupo carboxila (-COOH), onde os átomos de carbono estão na situação de mais alto estado de oxidação possível para o elemento (KOVTYUKHOVA *et al.*, 2003).

A análise do espectro XPS de alta resolução na região do C1s da amostra bruta (figura 37 (a)), permitiu distinguir oito componentes, relacionados a carbonos em diferentes ambientes químicos, discriminados a seguir:

1. **EL = 284,6 eV:** ligação C=C (carbono  $sp^2$ ) em sistemas  $\pi$  conjugados extensos (alta delocalização de elétrons  $\pi$ ) (Yang *et al.*, 2005);
2. **EL = 285,6 eV:** ligação C=C (carbono  $sp^2$ ) em sistemas conjugados defeituosos (a presença de carbonos  $sp^3$  nos pontos de defeitos interrompe a conjugação e desloca a energia de ligação para maiores valores; nos pontos de defeitos aparecem estados eletrônicos localizados que diminuem a extensão da delocalização) (Yang *et al.*, 2005);
3. **EL = 286,7 eV:** este sinal pode ser atribuído tanto a grupos C-OH (álcool), como a carbono  $sp^3$  presentes em radicais alifáticos ligados aos nanotubos (KOVTYUKHOVA. *et al.*, 2003, Zhang *et al.*, 2008);
4. **EL = 287,8 eV:** atribuído a grupos -C=O (aldeído) (KOVTYUKHOVA. *et al.*, 2003); este sinal pode ser atribuído também ao pico satélite *shake-up* causado pela transição eletrônica  $\pi-\pi^*$  referente ao pico de fotoemissão de 285,6 eV (Zhang *et al.*, 2008);
5. **EL = 289,0 eV:** atribuído a grupos -O-C=O (carboxila) (KOVTYUKHOVA. *et al.*, 2003, Zhang *et al.*, 2008);
6. **EL = 290,1 eV:** não foi atribuído
7. **EL = 291,2 eV:** picos satélites *shake-up* causado pela transição eletrônica  $\pi-\pi^*$  referente ao pico de fotoemissão de 284,6 eV. O satélite “*shake-up*” surge devido aos fotoelétrons

que perderam a sua energia cinética devido à transição do elétron da banda de valência (nível  $\pi$ ) para a camada de condução (nível  $-\pi^*$ ). A existência deste pico indica alto grau de delocalização eletrônica. (Zhang *et al.*, 2008)

8. Um sinal em energia menor, **EL = 283,5 eV**, característico de carbeto metálico, identificado como  $\text{Ni}_3\text{C}$ . (LAIDANI *et al.*, 1998; *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy Physical Electronics, Inc. Minnesota, USA, 2000*)

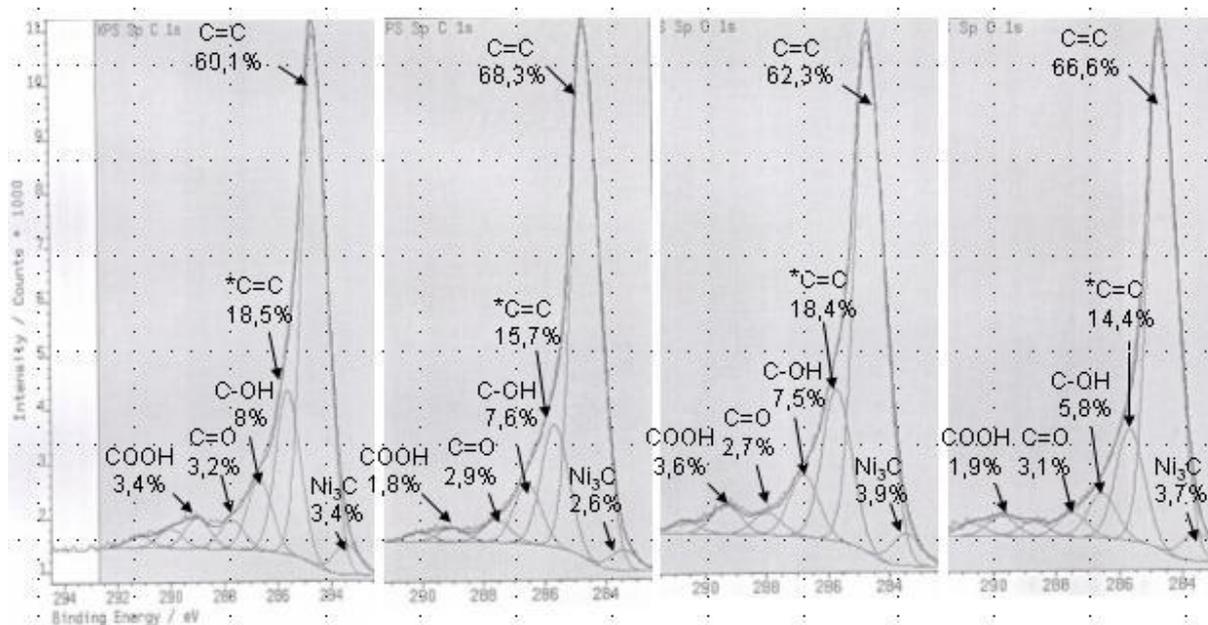


Figura 37. Espectros XPS obtidos na região de fotoemissão do carbono C1s (intervalo de energia entre 283 a 291 eV), ajustados por combinação de funções gaussianas e lorentzianas para amostras (a) bruta, (b) processada pelo protocolo I, (c) processada pelo protocolo II e (d) processada pelo protocolo II e submetida ao recozimento sob argônio por 2h.

O mesmo tipo de análise foi feita para as demais amostras e os resultados estão sumarizados na tabela 6. Comparando-se esses resultados verifica-se que houve uma redução na quantidade relativa de domínios contendo sistema conjugado com defeitos pontuais de carbono  $\text{sp}^3$  (doravante referido como carbono  $\text{sp}^3$ ) em relação aos domínios contendo sistema conjugados extensos (doravante referido simplesmente como carbono  $\text{sp}^2$ ) após a realização do protocolo de purificação I. Este resultado pode ser interpretado como uma diminuição líquida da concentração de sítios defeituosos no material devido à total remoção do carbono amorfo. O aumento da razão  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  é acompanhada da redução da contribuição de grupos carboxilas (COOH) e de carbeto metálico.

Após o protocolo II, observa-se uma diminuição da razão  $sp^2/sp^3$ , acompanhado de uma redução significativa da componente associada aos grupos carbonila (C=O), mantendo mais ou menos constante a contribuição relativa dos grupos carboxilas (COOH). Esta diminuição da razão  $sp^2/sp^3$  é uma prova de que defeitos foram adicionados aos carbonos presentes nesta amostra em relação à amostra obtida no protocolo I. Como o material contém além dos SWNT's, outras formas de carbono, não é possível afirmar onde estes defeitos foram introduzidos. Entretanto, como comprovado pela análise termogravimétrica houve introdução de defeitos nas impurezas gráficas, as quais reduziram significativamente a temperatura de decomposição, é possível associar parte da diminuição da razão  $sp^2/sp^3$  à introdução de defeitos nestas impurezas. Observa-se também um aumento do componente associada ao carvão metálico. Este resultado pode estar relacionado a uma maior exposição desta fase com a eliminação de camadas gráficas sobre camadas de carvão, ou pela formação de mais fase carvão pela reação do carvão de níquel metálico com o carbono do revestimento gráfico durante os tratamentos térmicos realizados no material. Sabe-se que o carvão de níquel pode ser formado por reação entre carbono e níquel metálico em temperaturas bem inferiores a 400 °C em atmosfera livre de O<sub>2</sub> (NISHIJO *et al.*, 2006). Esta condição pode ser atendida dentro de nanopartículas com revestimentos gráficos com muitas camadas.

Tabela 6. Porcentagem relativa das componentes obtidas a partir do ajuste do sinal XPS na região do C1s para as amostras de SWNT's bruta, purificadas e da amostra submetida ao recozimento em argônio.

<i>Pico</i>	<i>Energia de Ligação (eV)</i>	<i>Atribuição</i>	<i>Amostra Bruta (%)</i>	<i>Purificada protocolo I (%)</i>	<i>Purificada Protocolo II (%)</i>	<i>Após recozimento sob Ar (%)</i>
1	284,6	C=C em sistemas conjugados extensos	60,1	68,3	62,3	66,6
2	285,6	C=C em sistemas conjugados com defeitos $sp^3$	18,5	15,7	18,4	14,4
3	286,7	-C-OH (álcool)	8,0	7,6	7,5	5,8
4	287,8	C=O	3,2	2,9	2,7	3,1
5	289,0	COOH	3,4	1,8	3,6	1,9
6	290,1	Não identificado	2,2	1,2	1,6	1,7
7	291,2	Pico satélite shake-up de C1	1,3	-	-	-
8	283,5	Ni <sub>3</sub> C	3,4	2,6	3,9	3,7
	<b>Razão*</b>					
	<b><math>sp^2/sp^3</math></b>		3,2	4,4	3,4	4,6

\* Razão em % atômicas dos Carbonos C1/C2

Após o recozimento sob argônio, observa-se novamente um aumento da razão  $sp^2/sp^3$ , acompanhado de significativa redução das contribuições referentes a carbonos oxidados, demonstrando que este recurso pode ser utilizado para resgatar a integridade da estrutura superficial dos SWNT's, com a eliminação de defeitos e dos grupos funcionais oxigenados. Observou-se também neste caso um aumento da contribuição associada ao  $Ni_3C$ .

#### 4.3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman tanto para a amostra bruta quanto para o material processado quimicamente. Essa técnica serve tanto no monitoramento da qualidade estrutural dos nanotubos quanto da ocorrência de transferência de cargas entre os tubos e os grupos funcionais aderidos ou adsorvidos em suas paredes.

O espectro Raman nas regiões do modo de respiração radial (*RBM*) e bandas *D* e *G* para as amostras bruta e purificadas pelos protocolos I e II podem ser visualizados na figura 38. Esses espectros foram coletados com a energia do laser de excitação de 2,41 eV em ressonância com a transição eletrônica de tubos semicondutores de diâmetro em torno de 1,4nm, diâmetro médio de amostras sintetizadas por arco-elétrico. De fato, observa-se que o pico mais intenso na região do modo de respiração radial em  $\sim 178\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a tubos de diâmetro nesta faixa, ao aplicarmos a equação:  $d_t = 248/\omega_{RBM}$ , (JORIO *et al.*, 2004) onde  $d_t$  é o diâmetro do tubo em nm e  $\omega_{RBM}$  , o deslocamento Raman em  $\text{cm}^{-1}$ .

Nota-se que a intensidade do modo *RBM* cai para as amostras purificadas. Isto pode ser um indício da ocorrência de protonação dos tubos após os processos de purificação. Em ambos os protocolos, uma etapa final de queima em ar foi realizada a 390 °C por 90 min com a intenção tanto de decompor fragmentos de material carbônico desordenado gerados nos refluxos ácidos, quanto de eliminar os prótons adsorvidos durante os refluxos. Considerando que a baixa intensidade do sinal *RBM* nas amostras purificadas está associada à protonação dos tubos, verifica-se que o tratamento térmico final não foi eficiente para removê-la nas paredes dos tubos.

Em relação à banda  $G$ , não foram observados deslocamentos nos valores das componentes longitudinal ( $G^+$ ) e transversal ( $G^-$ ) nos espectros das amostras purificadas em relação aos valores encontrados para a amostra bruta. Isto é uma forte evidência de que grupos retiradores de elétrons, tais como carbonila, carboxila e hidroxila, não foram adicionados aos tubos em grande extensão (BARROS *et al.*, 2005). Este resultado está em concordância com os resultados obtidos na análise XPS que registrou, na verdade, uma diminuição da concentração destes grupos nas amostras purificadas. O fato de que a integridade dos nanotubos não foi alterada em grande extensão com os tratamentos de purificação reforça a idéia de que o aumento observado pela análise XPS da razão  $sp^2/sp^3$  na amostra tratada pelo protocolo II está associado com a introdução de defeitos nas impurezas gráficas remanescentes no material.

O modo associado à desordem (banda  $D$ ) origina-se de carbonos defeituosos e/ou funcionalizados, ou seja, contendo carbonos  $sp^3$ . Para amostras relativamente puras de nanotubos de carbono, o grau de desordem na estrutura de um  $NTC$  pode ser estimado através da razão entre as intensidades relativas das bandas  $D$  e  $G$  ( $I_D/I_G$ ). Quanto menor o valor da razão  $I_D/I_G$ , maior o grau de grafitação, ou seja, menor é a concentração de defeitos estruturais nos tubos. Todavia, como o carbono amorfo e as nanopartículas gráficas apresentam, em geral, maior quantidade de carbonos  $sp^3$ , estes contaminantes contribuem muito mais para a intensidade da banda  $D$  do que os nanotubos de maneira que, neste caso, a razão  $I_D/I_G$  fornece informações mais relacionadas à pureza da amostra de nanotubos (JORIO *et al.*, 2004). Os valores de  $I_D/I_G$  das amostras bruta e purificadas estão mostrados nos espectros da figura 38.

Em relação à amostra bruta (0,08), após a realização do protocolo I, observou-se uma diminuição da razão  $I_D/I_G$  para 0,05, a qual foi associada à remoção de carbono amorfo. A redução da largura da linha da banda  $G$  em relação a amostra bruta também foi observado em função da remoção do carbono amorfo de acordo com os resultados da análise térmica e XPS. No caso da amostra purificada pelo protocolo II, a razão  $I_D/I_G$  aumentou para 0,11, assim como um pequeno aumento da largura da banda  $G^+$  foi observado. Esse resultado sugere a formação de defeitos ou funcionalização provavelmente nas impurezas gráficas, em concordância com os resultados de TG e XPS.

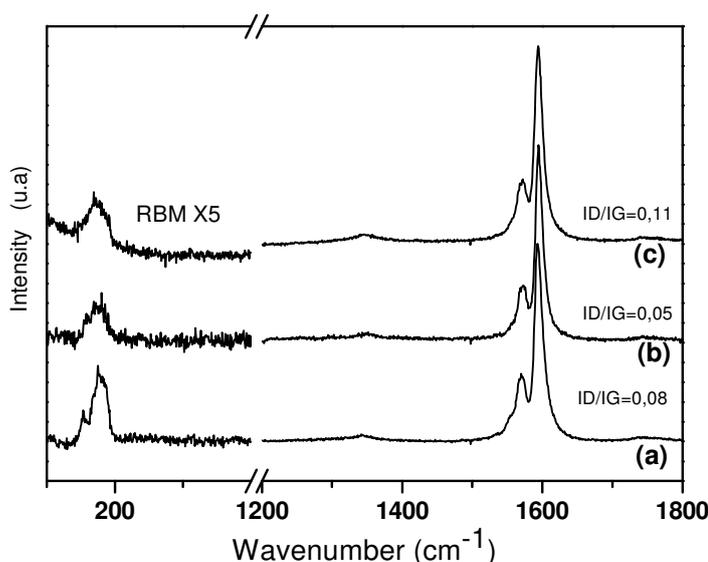


Figura 38. Espectros Raman nas regiões do modo de respiração radial (RBM) (100 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) e das bandas D e G (1300 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ ) para a amostra bruta (a) e purificadas (b) e (c).

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA FUNCIONALIZADA POR REAÇÃO COM NaOH UTILIZANDO TBAH COMO CATALISADOR DE TRANSFERÊNCIA DE FASE

##### 4.4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A figura 39 mostra espectros de *FTIR* das amostras de nanotubos de carbono bruta, modificados quimicamente pelos protocolos I e II e pela reação utilizando catálise por transferência de fase. A interpretação do espectro das bandas observada no espectro *FTIR* neste caso não é trivial devido à diversidade de materiais de carbono nas amostras que pode levar a interpretações errôneas.

As regiões de maior interesse são aquelas onde aparecem os modos vibracionais de 1º ordem dos SWNT's, associados ao estiramento ( $\sim 1586 \text{ cm}^{-1}$ ) e deformação da ligação C=C ( $\sim 805 \text{ cm}^{-1}$ ) nos nanotubos de carbono (WEBER *et al.*, 2000). Estas bandas são observadas em todos os espectros, entretanto, após o protocolo II, verifica-se um aumento relativo das intensidades dessas bandas que pode ser explicado por uma maior exposição da superfície do tubo após a remoção do carbono amorfo e parte das impurezas gráficas.

Em todas as amostras foi também observado um duplete em aproximadamente  $2900\text{ cm}^{-1}$  característico dos modos de estiramento da ligação C-H em compostos alifáticos (KIM, *et al.*, 2007, LEACH *et al.*, 1992).

Após o procedimento de modificação química em solução de TBAH fortemente alcalina, verificou-se o surgimento de uma banda larga em  $\sim 3410\text{ cm}^{-1}$ , associada ao modo de estiramento da ligação O-H característico de grupos hidroxila, comprovando que estas funcionalidades foram adicionadas aos carbonos presentes no material. Como a amostra tratada com TBAH contém apenas cerca de 50% de SWNT's não é possível, entretanto, apenas com esta análise, afirmar que a funcionalização ocorreu nos nanotubos. A caracterização desta amostra pelas demais técnicas não pôde ser feita em tempo hábil para a conclusão desta dissertação e será motivo para trabalhos futuros.

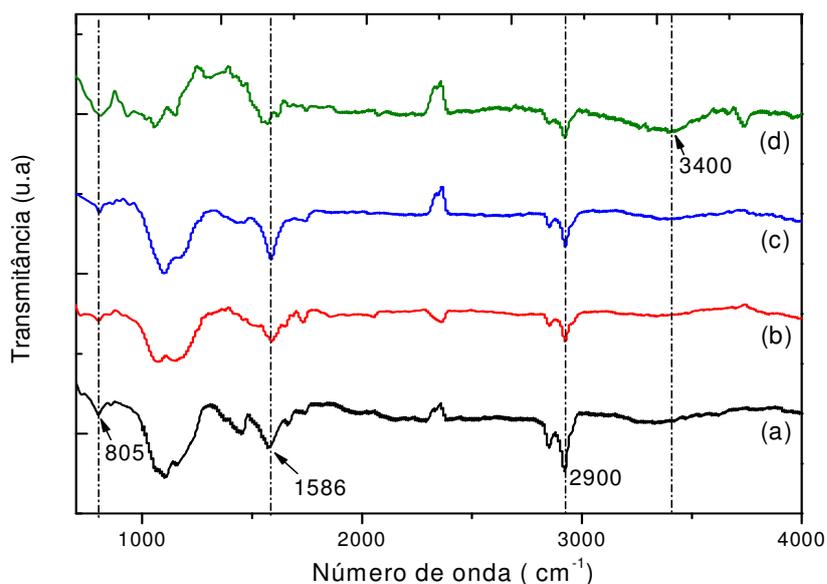


Figura 39. Espectros FTIR (800- 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) após correção de linha de base para as amostras (a) bruta, (b) purificado pelo protocolo I, (c) purificada pelo protocolo II e (d) funcionalizada com TBAH/NaOH.

---

#### 4.5 TESTES DE DISPERSABILIDADE

A figura 40 mostra os resultados de ensaios qualitativos da dispersão em diferentes tipos de solventes da amostra de SWNT's bruta, da amostra funcionalizada com NaOH/TBAH e da amostra purificada pelo protocolo II e tratada sob argônio puro (referida doravante como amostra anelada). Antes de discutir os resultados, gostaria de chamar a atenção de que esta amostra funcionalizada foi obtida tratando-se a amostra anelada em solução de NaOH/TBAH.

Os ensaios realizados demonstraram o comportamento distinto das diferentes amostras frente aos solventes testados. Como era de se esperar, devido à grande quantidade de impurezas de carbono presentes no material, a amostra bruta apresentou boa dispersabilidade na maioria dos solventes investigados.

Verificou-se que a amostra tratada com *NaOH/TBAH* e que não contém carbono amorfo também apresentou boa dispersabilidade frente a quase todos os solventes testados (figura 40b), com exceção da acetona, diclorometano e hexano. Em relação à amostra bruta, observou-se uma pequena diminuição na dispersabilidade da amostra funcionalizada em água, acentuada diminuição da dispersabilidade em acetona e um aumento da dispersabilidade tolueno. Estes fatos podem ser associados à presença de grupos hidroxílicos nesta amostra, conforme comprovado pela medida de *FTIR*, facilitando sua dispersabilidade através de interações intermoleculares como dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio. No caso da água, devido à hidrofiliidade do carbono, uma quantidade maior de grupos hidroxila certamente é necessária para garantir maior dispersabilidade.

Não foi possível correlacionar a dispersabilidade das amostras às constantes dielétricas dos solventes utilizados, uma vez que a amostra apresentou dispersabilidades próximas em solventes com constantes dielétricas bem distintas. Dessa forma esse parâmetro por si só não pode explicar o comportamento observado na dispersão.

A eficiência do tratamento térmico sob argônio puro para retirar as funcionalidades presentes no material foi evidenciada pelo comportamento desta amostra nos ensaios de dispersão. Diferentemente da amostra bruta e funcionalizada, a amostra submetida a *annealing* sob argônio não pôde ser dispersada na maioria dos solventes investigados(figura 40c) .



Figura 40. Teste qualitativo de solubilidade de amostra bruta e anelada de SWNT's em diferentes tipos de solventes **1**) água ( $\epsilon = 78$ ), **2**) DMF ( $\epsilon = 37$ ), **3**) acetona ( $\epsilon = 21$ ), **4**) isopropanol ( $\epsilon = 20$ ), **5**) diclorometano ( $\epsilon = 8,9$ ), **6**) THF ( $\epsilon = 7,6$ ), **7**) clorofórmio ( $\epsilon = 4,8$ ), **8**) tolueno ( $\epsilon = 2,4$ ), **9**) benzeno ( $\epsilon = 2,3$ ) e **10**) hexano ( $\epsilon = 1,9$ ), após uma semana.

Os resultados referentes à segunda batelada de testes de dispersabilidade podem ser observados na figura 41 (condições experimentais descritas no tópico 3.2.2). Nestes ensaios foram investigadas as amostras bruta, purificada pelo protocolo II e purificada pelo protocolo II, seguida de funcionalização com grupos hidroxílas.

Nas condições nas quais este teste foi realizado, verificou-se que a amostra purificada pelo protocolo II apresentou baixa dispersabilidade em água, contrapondo ao comportamento observado para a amostra bruta. Este resultado demonstra de um lado que a dispersabilidade observada para a amostra bruta deve-se à dispersão de carbono amorfo e que, por outro lado, não houve introdução de funcionalidades, como grupos carboxilas, por exemplo, durante o processo de purificação com HCl de maneira a torná-lo solúvel em água, como tem sido observado nos tratamentos feitos com ácido nítrico. Todavia, a amostra purificada pelo protocolo II apresentou melhor dispersabilidade em isopropanol, diclorometano e clorofórmio, indicando que houve modificação química em alguma extensão dos carbonos presentes.

Comparando a dispersabilidade da amostra purificada antes e após a funcionalização em NaOH/TBAH, observou-se uma nítida mudança de comportamento. A amostra funcionalizada apresentou um aumento significativo da dispersabilidade frente a quase todos os solventes testados, com exceção do hexano, no qual não houve nenhuma dispersão. Os melhores resultados foram observados para o diclorometano e THF. Destacamos também a boa dispersabilidade em água e nos solventes contendo grupos aminas e hidroxilas. Estes resultados comprovam que houve uma forte modificação química da amostra após a reação com NaOH, usando o hidróxido de tetrabutilamônio como agente de transferência de carga. Embora não tenha sido possível caracterizar a extensão da modificação química que ocorreu exclusivamente nos SWNT's, devido à presença de alto teor de impurezas de carbono na amostra, este resultado motiva a realização de novos estudos empregando esta rota de funcionalização.



Figura 41. Teste qualitativo de solubilidade de amostra de SWNT's bruta, purificada pelo protocolo II e funcionalizada em diferentes tipos de solventes **1**) água ( $\epsilon = 78$ ), **2**) DMF ( $\epsilon = 37$ ), **3**) etanol ( $\epsilon = 24,3$ ), **4**) acetona ( $\epsilon = 21$ ), **5**) isopropanol ( $\epsilon = 20$ ), **6**) diclorometano ( $\epsilon = 8,9$ ) **7**) THF ( $\epsilon = 7,6$ ), **8**) clorofórmio ( $\epsilon = 4,8$ ), **9**) Metanol ( $\epsilon = 4,0$ ) e **10**) Tolueno ( $\epsilon = 2,4$ ), **11**) hexano ( $\epsilon = 9$ ), após uma semana.

Os estudos referentes às propriedades de dispersabilidade de amostras de nanotubos de carbono quimicamente tratadas não foram totalmente concluídos e continuam em andamento.

---

## CAPÍTULO V – DISCUSSÃO FINAL E CONCLUSÕES

A maior parte deste trabalho foi dedicada ao estudo da purificação de uma amostra comercial de nanotubos de carbono produzida pelo método de arco-elétrico a partir de grafite contendo catalisadores Ni/Y (4at%:1at%) pela empresa americana *Carbolex, Inc.* e disponibilizada pela companhia *Aldrich-Sigma*. O trabalho teve também como objetivos investigar a eficiência de uma rota alternativa de funcionalização, baseada na reações catalisada por agente de transferência de fase, para introdução de grupos hidroxilas (-OH) e a dispersabilidade das amostras bruta, purificada e funcionalizada em diferentes solventes.

Estudou-se uma rota de purificação mais branda do que as normalmente empregadas, baseada na combinação de etapas de oxidação em fase gasosa, seguidas de tratamento em solução de ácido clorídrico (HCl), com o objetivo de danificar minimamente as paredes dos NTC's e evitar a introdução de funcionalidades, o que dificultaria a análise da funcionalização intencional a ser realizada na etapa seguinte.

Inicialmente, a amostra bruta foi analisada por várias técnicas. Verificou-se que a amostra possui grande quantidade de impurezas, apresentando alto teor de impurezas metálicas (42 at% de Ni, ou 59% em massa de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), além de carbono amorfo (34% em massa) e nanoesferas gráficas com diferentes graus de grafitação. A separação entre o teor de SWNT's e o teor total de impurezas gráficas na amostra bruta não pôde ser feita por análise da curva termogravimétrica diferencial (DTG), devido à superposição das faixas de decomposição destas espécies. Verificou-se, contudo, que 23% em massa da amostra bruta é constituída por carbonos gráfiticos organizados, os quais se decompõem acima de 500°C. Destes, 9% apresentam alto grau de grafitação, queimando a temperaturas próximas a 700°C. Por microscopia eletrônica de transmissão (MET), observou-se que a maior parte das nanopartículas metálicas está encapsulada em multicamadas gráficas, recobertas ainda por carbono amorfo. Parte do metal, entretanto, pôde ser analisada por XPS que indicou a existência de Ni na forma metálica (69%) e na forma de óxido de Ni (III), Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (31%).

---

Dois protocolos de purificação foram investigados. No protocolo I, a amostra foi submetida a dois tratamentos térmicos de oxidação (225 e 275 °C), seguidos por refluxo em solução de HCl 1:1, e no protocolo II, uma etapa adicional de refluxo em ácido foi realizada, logo após a primeira queima em argônio com 5% de oxigênio. Ambos os protocolos foram precedidos por uma etapa comum de extração de fulerenos em tolueno e tiveram uma queima final a 390 °C por 90 min, para eliminação de substâncias adsorvidas e fragmentos carbônicos gerados nos refluxos ácidos.

Houve redução considerável do teor metálico após os processos de purificação, avaliado por TG, atingindo os valores de 15 e 10 at% de Ni, após os protocolos I e II, respectivamente. Os metais Ni e Y não foram detectados por XPS nas amostras purificadas, entretanto, foram detectados por esta técnica nos resíduos obtidos nas análises termogravimétricas, indicando que todo o material metálico remanescente nas duas amostras purificadas encontra-se encapsulado. O fato de ter se verificado uma redução no teor de Ni na amostra purificada pelo protocolo II em relação ao protocolo I, é um indicativo de que a estratégia de combinar duas oxidações em argônio com dois refluxos em ácidos (protocolo II) permitiu romper parte dos revestimentos gráfiticos e expor as nanopartículas metálicas ao ataque ácido.

Quanto à presença de carbonos não desejados, observou-se por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e TG/DTG que, embora os dois protocolos tenham sido eficientes para retirar todo o carbono amorfo, parte das nanoesferas de carbono permaneceu nas amostras. Foram vistos, contudo, por MET, vários anéis gráfiticos vazios, comprovando que o tratamento multietapas permitiu romper a camada de carbono para o ataque ácido das nanopartículas metálicas. Na amostra purificada pelo protocolo I foram distinguidas por análises TG/DTG quatro contribuições distintas de perda de massa, sendo que 6% em massa do material carbônico sofreram decomposição acima de 600°C. Após o protocolo II, não foram mais observados carbonos com alto grau de grafitação nas medidas de TG/DTG, indicando que o método foi eficiente para modificar a superfície destas nanopartículas. Todos os carbonos passaram a se decompor em temperaturas abaixo de 500 °C, sendo que apenas duas contribuições distintas de perda de massa foram observadas. A perda ocorrendo numa faixa maior de temperaturas e com taxa máxima de decomposição em 423 °C, correspondendo a 48% da massa total

---

de carbono, foi atribuída à decomposição das impurezas gráficas, enquanto que a perda mais estreita e com pico em 468 °C, correspondendo a 52% da massa total de carbono, foi atribuída à decomposição dos SWNT's.

A análise dos materiais por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) indicou que houve um aumento na razão de carbonos  $sp^2/sp^3$  ao final do protocolo I, em relação à amostra bruta, que foi associada à eliminação de carbono amorfo, material de natureza gráfica que possui alta concentração de defeitos. Após o protocolo II, observou-se uma diminuição da razão  $sp^2/sp^3$ , que foi associada à introdução de defeitos nas impurezas gráficas. Houve redução significativa da concentração de grupos carbonila (C=O), mantendo mais ou menos constante a contribuição relativa dos grupos carboxilas (COOH).

Não foi detectada por espectroscopia Raman a presença de grupos retiradores de carga, tais como carboxilas e hidroxilas, após os protocolos de purificação empregados, sugerindo que não houve adição destas funcionalidades em grande extensão. Observou-se, contudo, que houve uma diminuição da intensidade do sinal do espalhamento Raman devido aos modos de respiração radial (RBM), a qual foi associada à protonação do nanotubos durante os tratamentos ácidos. Este resultado indica que a queima final a 390 °C/90 min não foi eficiente para promover a desprotonação dos tubos. Após o protocolo II, houve um aumento da razão entre as intensidades das bandas D e G, o qual foi associado à introdução de defeitos e/ ou a possível funcionalização das impurezas de carbono ainda presentes na amostra, com base nos resultados obtidos por *TG/DTG e XPS*.

A análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com a identificação do aparecimento de uma banda em  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ , aponta um caminho alternativo de obtenção de nanotubos funcionalizados com grupos hidroxilas, baseado em reações com bases fortes, catalisadas por agentes de transferência de fase. Outros estudos devem ser feitos, entretanto, para consolidar a eficiência desse método, pois devido ao alto teor de impurezas carbônicas na amostra, não foi possível afirmar que a funcionalização ocorre nos nanotubos. A amostra purificada pelo protocolo II e funcionalizada com *NaOH/TBAH* apresentou um aumento significativo da dispersabilidade frente a quase todos os solventes testados, com exceção do hexano, no qual não houve nenhuma dispersão.

---

Os melhores resultados foram observados para o diclorometano e *THF*. Esta amostra mostrou também boa dispersabilidade em água e nos solventes contendo grupos aminas e hidroxilas. Estes resultados comprovam que houve modificação química na superfície da amostra. Embora não tenha sido possível caracterizar a extensão dessa modificação química nos *SWNT's*, devido à presença de alto teor de impurezas de carbono na amostra, este resultado motiva a realização de novos estudos empregando esta rota de funcionalização.

Não foi possível correlacionar a dispersabilidade das amostras às constantes dielétricas dos solventes utilizados, uma vez que as amostras apresentaram dispersabilidades próximas em solventes com constantes dielétricas bem distintas. Dessa forma esse parâmetro por si só não pode explicar o comportamento observado na dispersão.

A eficiência do tratamento térmico sob argônio puro para retirar as funcionalidades presentes no material foi evidenciada pelo comportamento desta amostra nos ensaios de dispersão. Diferentemente da amostra bruta e funcionalizada, a amostra submetida a recozimento sob argônio não pôde ser dispersada na maioria dos solventes investigados.

Os resultados deste estudo alertam para a necessidade de se utilizar amostras com alto grau de pureza e com controle de funcionalidades nos estudos de funcionalização e dispersão de nanotubos de carbono.

---

## APÊNDICE A - APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS

### A.1 CONFERÊNCIAS NACIONAIS

- **RIBEIRO, H.** *Processing of the properties of Buckypapers for applications of Aerospace Composite. 1º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em nanotubos de Carbono. Rio de Janeiro. 2006.*
- **RIBEIRO, H.** *Purificação de nanotubos de carbono produzidos por arco elétrico. Encontro do Instituto de Nanotecnologia. Juiz de Fora. 2007.*

### A.2 CONFERÊNCIAS INTERNACIONAIS

- **RIBEIRO, H.** Daniel M. Andrada, José C. da Silva, Clascídia A. Furtado, Adelina P. Santos *Effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation on the surfactant-assisted dispersion of carbon nanotubes. Eighth International Conference on the Science and Application of Nanotubes NT07- Ouro Preto, 2007.*
- **LACERDA. K.** Thiago N Leite ; valdirene S.T. Peressinotto ; **RIBEIRO, H.** ; Adelina Pinheiro Santos ; clascídea A. Furtado . *PROCESSING AND PROPERTY INVESTIGATION OF SINGLE AND MULTI-WALLED CARBON NANOTUBE BUCKYPAPERS FOR COMPOSITE APPLICATION. In: Eighth International Conference on the Science and Application of Nanotubes NT07 - Ouro Preto, 2007.*
- **RIBEIRO, H.** Clascídia A. Furtado, Adelina P. Santos *Purification and characterization of carbon nanotubes produced by the arc-discharge method. 2008. In: International Meeting on the Chemistry of Nanotubes. Science and Applications, 2008, Zaragoza- Spain.*
- **M. C. SCHNITZLER,** H. Ribeiro, S.D.F. Brandão. C. Fantini, C.A. Furtado and A. P. Santos. *Soft purification of single- Walled carbon nanotubes produced by the arc- discharge method. NANO-2008. 9<sup>th</sup> International Conference on Nanostructured Materials. June 2008. Rio de Janeiro- Brasil.*

---

---

## VI - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- AIPING Y.; Bekyarova E.; Itkis M. E.; Fakhrutdinov, D.; Webster, R.; Haddon, R. C. Application of Centrifugation to the large-scale purification of electric Arc-produced single-walled carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v.128, p. 9902-9908, 2006.
- AMKREUTZ, M.; Jungnickel, G.; Seifert, G.; Kohler, T.; Frauenheim, T. *New Diamond Front. Carbon Technology*. 2001, 11, 207. AREPALLI et al.; **Carbon**, v. 42, p. 1783-1791, 2004.
- ANDRADA. M.D. Funcionalização de nanotubos de carbono com grupos contendo Nitrogênio e enxofre. Dissertação de mestrado. CDTN. Agosto de 2007.
- ARAUJO, P.T. Dissertação de mestrado, Determinação de propriedades ópticas de nanotubos de carbono usando espectroscopia Raman dissonante. Departamento de Física- UFMG, 2005.
- AUSMAN, K. D.; Piner, R.; Lourie, O.; Ruoff, R. S.; Korobov, M. Organic solvent dispersions of single-walled carbon nanotubes: Toward solutions of pristine nanotubes, **The Journal of Physical Chemistry. B** v.104, p. 8911, 2000.
- BACHILO, S.; Strano, M. S.; Kittrell, C.; Hauge, R. H., Smalley, R. E., Weisman, R. B., "Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes" **Science**, v. 298, p. 2361-2366, 2002.
- BAHR, J. L.; Kosynkin, Y. J D.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M. **Journal of the American Chemical Society**. 2001, 123, 6536. (b) Kooi, S. E.; Schlecht, U.; Burghard, M.; Kern, K. **Angew. Chem.**, v. 41, p. 1353. Int. Ed. 2002.
- BAHR, J. L.; Mickelson, E. T.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, **Journal of Materials Chemistry communications**. v.193, 2001.
- BAHR. J. L.; Mickelson, E. T., Bronikowski M. J., Smalley, R. E., James M. T. Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents? **Chemistry Communication**, p. 193–194, 2001.
- BAIRERLE . R. J. Fagan.; Mota, S. B. R., Silva A. J.; Fazzio, A. **Physical Review B: Condens. Matter Material. Physical**. v.64, p. 85413, 2001.
- BANDOW, S. R., Richter, A.M.; Bandow,E.; Chase, S.; Thess, A.; Smalley, R.E; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S . **Journal. Physical Chemistry. B**, v. 101(44), p.1997,2001
- BANDOW, S.; Rao, A.M.; Williams, K.A.; Thess, A.; Smalley, R.E.; Eklund, P.C. Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration, **Journal of Physical Chemistry B**, v.101, n.44, p.8839 - 8842, 1997.
- BANDOW, S.; Takizawa, M., Hirahara, K., Yudasaka, M.; Iijima, S. "Raman scattering study of double-wall carbon nanotubes derived from the chains of fullerenes in single-wall carbon nanotubes", **Physical Chemistry Letters** v. 337, 2001.
- BANDOW. S.; Asaka, S.; Zhao, X., Ando Y. Purification and magnetic properties of carbon nanotubes, **Applied. Physics. A**. v. 67, p. 23–27, 1998.

- 
- BANERJEE S. & WONG S. S. Rational Sidewall Functionalization and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Solution-Phase Ozonolysis. **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, p.12144-12151, 2002.
- BANERJEE, S.; Benny-H.T.; Wong, S. S. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes, **Advanced Materials**, v.17, n.1, p.17-29, 2005.
- BANERJEE, S.; Wong, S. S. Rational sidewall functionalization and purification of single-walled carbon nanotubes by solution-phase ozonolysis. **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, n.47, p.12144-12151, 2002.
- BARROS, E. B.; A.G.S. Filho.; Lemos, V., J. Mendes F.; Fagan, S.B.; Herbst, M.H.; Rosolend, J.M.; Luengoe, C.A.; G, HuberfJ. Charge transfer effects in acid treated single-wall carbon nanotubes, **Carbon**, v.43, n.12, p.2495-2500, 2005.
- BETHUNE, D.S.; Kiang, C. H.; Devries, M.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, **Nature**, v. 363, p. 605–607, 1993.
- BEZRYADIN, A.; Lau, C. N.; Tinkham, M. **Nature** (London) v. 404, p. 971, 2000.
- BONARD, J.M.; Stora, T.; Salvétat, J.-P.; Maier, F.; Stöckli, T.; Duschl, C.; Forro, L.; W. A.; Châtelain, H. A., Purification and size-selection of carbon nanotubes, **Advanced Materials**, v.9, p. 827, 1997.
- BOROWIAK-PALEN, E.; Pichler, T.; Liua, X., Knupfer, M.; Graffa, A., Jost, O.; Pomped, W.; Kalenczuk, R. J.; Finka, J. Reduced diameter distribution of single-wall carbon nanotubes by selective oxidation. **Chemical Physics Letters**, v.363, n.5-6, p.567-572, 2002.
- BRONIKOWSKI, M. J., Willis, P.A.; Colbert, D.T.; Smith, K.A.; Smalley, R.E. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: a parametric study. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 19, n. 4, p. 1800-1805, 2001.
- BURGHARD, M.; Krstic V.; Duesberg, G. S.; Philipp, G.; Muster, J.; Roth S.; Journet, C.; Bernier, P. Carbon SWNTs as wires and structural templates between nanoelectrodes. **Synthetic Metals**, v.103, n.1-3, p.2540-2542, 1999.
- CAI, L.; BAHR, J. L.; YAO Y.; TOUR, J. M. Ozonation of single-walled carbon nanotubes and their assemblies on rigid self-assembled monolayers. **Chemistry of Materials**, v.14, n.10, p.4235 - 4241, 2002.
- CHARLIER, X.; Roche, B.S. Electronic and transport properties of nanotubes. **Reviews Of Modern Physics** v.79, p. 677-732, 2007.
- CHEN, X., Gao, X. P., Zhang, H., Zhou, Z., Hu, W. K., Pang, G. L., Zhu, H. Y., Yan, T. Y.; Song, D. Y. Preparation and electrochemical hydrogen storage of boron nitride nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109 (23), p. 11525-11529, 2005.
- CHEN, Z.; THIEL, W.; HIRSCH, A. Reactivity of the convex and concave surfaces of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) towards addition reactions: dependence on the carbon-atom pyramidalization. **Journal Chemical and Physical Chemistry**, v. 4, n.1, p. 93 – 97, 2003.

- 
- CHIANG, I.; Brinson, B. E.; . Huang, A. Y.; Willis, P. A.; Bronikowski, M. J.; Margrave, J. L.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H. Purification and characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process), **Journal of Physical Chemistry B**, v.105, n.35, p.8297 - 8301, 2001.
- CHIANG, W.; Brinson, B.E.; Smalley, R.E.; Margrave, J.L.; Hauge, R. H.; Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 1157-1161, 2001.
- CHOI, H.J.; Jisoon, I.; Steven, G. L.; Cohen, M.L. Defects, Quasibound States, and Quantum Conductance in Metallic Carbon Nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 84, p. 2917, 2000.
- CHU, P. K., Li, L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films, **Materials Chemistry and Physics**, v. 96, p. 253-277, 2006.
- CLAYE, A.; Rahman, S.; Fischer, J. E.; Sirenko A.; . Sumanasekera, G. U.; Eklund, P. C. In situ Raman scattering studies of alkali-doped single wall carbon nanotubes, **Chemical Physics Letters**, v.333, n.1-2, p.16-22, 2001.
- COLEMAN J, Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko,Y. K. A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites **Carbon**, v. 44,p. 1624-1652, 2006
- COLEMAN, J. N.; Fleming, A.; Maier, S.; O'Flaherty, S.; Minett, A.F.; Hutzler, M. S.; Blau, S.; **J. Physical. Chemistry. B** v.108, p. 3446, 2004
- CUESTA A.; Dhamelincourt P.; Laureyns J.; Martínez, A.; Tascón J. M. D.; Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials, **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, p. 2875-2879, 1998.
- CUI, J.B.; Burghard, M.; Kern, K. Reversible sidewall osmylation of individual carbon nanotubes. **Nano Letters**, v.3, n.5, p.613 - 615, 2003.
- DAI, H; Rinzler, A. G.; Thess, A.; Nikolaev, P.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. Single-wall carbon nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide, **Chemical Physics Letters**, v. 260, p. 471- 475, 1996.
- DALTON, A. B.; Stephan, C.; Coleman, J. N.; McCarthy, B.; Ajayan, P. M.; Lefrant, S.; Bernier, P.; Blau, W. J.; Byrne, H. J. J. Absorption Spectrum of Highly Pure and Soluble Single-walled Carbon Nanotubes **Physical. Chemistry. B**, v 104, p. 10012, 2000.
- DATTA, K.; Banerjee, M.; Seal, B. K.; Mukherjee, A.K. Ground state EDA complex formation between [60] fullerene and a series of polynuclear aromatic hydrocarbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 2, p.531, 2000.
- DILLON, A.C.; Gennetty, T.; Parilla,P.A.; Alleman,J.L.; Jones K.M.; Heben M.J. Evaluating the Purity of Single-Wall Nanotube Materials. **Advanced Materials** p. 1999,
- DOVBESHKO, G. I.; Dovbeshko, G. I.; Repnytska, O. P.; Obraztsova, E. D.; Shtogun Y. V. DNA interaction whith single walled carbon nanotubes, **Chemical Physics Lettes**, v 372, p. 432, 2003.

- 
- DRESSELHAUS M. S.; Dresselhaus G.; Avouris Ph. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications (Springer-Verlag, Berlin, 2001), Vol.80 em Springer Series in Topics in Appl. Phys.; R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, **Physical Properties of Carbon Nanotubes** (Imperial College Press, London, 1998).
- DRESSELHAUS, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C.; Editors. **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**, 1996.
- DRESSELHAUS, M.S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. Physics of carbon nanotubes, **Carbon**, v.33, n.7, p.883-89,1995.
- DUESBERG, S. G.; Muster, J.; Byrne H. J.; Roth, S.; Burghard, M. Towards processing of carbon nanotubes for technical applications, *Applied Physica A*, v.69, p.269-274, 1999.
- DUESBERG, G. S.; Krstic, J. M.; V., . Burghard, M.; Roth, S.; Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes, **Applied Physica A**, v. 67, p. 117–119, 1998.
- EBBESEN, T. W.; Ajayan, P. M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. **Nature**, v.358, p.220, 1992.
- EBBESEN, T.W.; Ajayan, P. M.; Hiura, H.; Tanigaki, K. "Purification of nanotubes", **Nature**, v. 367,p. 519, 1994.
- EKLUND P. C; Holden J. M.; Jishi R. A. Vibrational modes of carbon nanotubes; Spectroscopy and theory. **Carbon**, v.33, p.959-972, 1995.
- FAGAN, S. B.; J. R. Antônio.; Mota R.; Baierle, R.J.; Fazzio, A. Functionalization of carbon nanotubes through the chemical binding of atoms and molecules. *Physical Review B*, 2003 **B**, v. 67, p. 033405, 2003.
- FAGAN, S. B.; Mota, R.; Silva, R.J.; A. Fazzio. An ab initio study of manganese atoms and wires interacting with carbon nanotubes. **Journal Physics Condensed Matter**, v.16 , p 3647-3661, 2004.
- FAGAN, S.B.; Veloso, M.V.; Souza F. A.; Mendes, J. F.; Mota, R.; Ab initio study of covalently functionalized carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 430, p.71-74, 2006
- FAGAN, S.B; Filho, A. G. Funcionalização de Nanotubos de Carbono, **Química Nova**, vol. 30,n.6. 2007.
- FAN Y.W.; Burghard, M.; Kern, K.Chemical Defect Decoration of Carbon Nanotubes, **Advanced Materials**, v.14, p.130-133, 2002.
- FANTINI, C.; Jorio, A.; Santos, A.P.; Peressinotto V.S.; Pimenta M.A.. Characterization of DNA-wrapped carbon nanotubes by resonance Raman and optical absorption spectroscopies, **Chemical Physics Letters**, v.439, p.138–142, 2007.
- FANTINI. C.; Peressinotto, V. S. T.; . Plentz, F, A.; Filho. G. S.; Furtado, C.; Santos, A. P. Evaluating the light emission efficiency of single-wall carbon nanotubes wrapped with different surfactants, a ser submetido.
- FARKAS, E.; Elizabeth A.; Chen, Z.; Rinzler, A. G. Length sorting cut single wall carbon nanotubes by high performance liquid chromatography, **Chemical Physics Letters**, v.363, n.1-2, p.111-116, 2002.
- FIGUEIREDO, J. L.; Pereira, M.; Freitas, A.; Órfão, J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons, **Carbon**, v.37, n.9, p.1379-1389, 1999.

- 
- FREIMAN S.; Stephanie H.; Kalman M.; S. Arepalli. Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes. **National Institute of Standards and Technology Publication**. 960-19 March 2008.
- FU, K. F.; Huang, W. J.; Lin, Y.; Zhang, D. H.; Hanks, T. W.; Rao, A. M.; Sun, Y. P. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, p. 457, 2002
- FUHRER M.; J. Nygård.; L. Shih.; M. Forero.; Young-Gui Yoon.; M. S. C. Mazzoni.; Hyoung Joon Choi.; Jisoon Ihm.; Steven G. Louie.; A. Zettl.; Paul L. McEuen. Crossed Nanotube Junctions **Science** Vol. 288. no. 5465, p. 494 – 497, 2000.
- FURTADO, C. A. Derivatization of Hydroxyl Groups Attached to Carbon Nanotube Surface. In: **International conference on the science and application of nanotubes**, P.163, 2004, Mexico. Proceedings.
- FURTADO, C.A.; Kim, U. J.; Gutierrez H. R.; Pan, L.; Dickey, E. C.; Eklund, P. C. Debundling and dissolution of single-walled carbon nanotubes in amide solvents, **Journal of American Chemistry Society**, v.126, n.19, p.6095 - 6105, 2004.
- GAJEWSKI, S.; Maneck, H.E.; Knoll U.; Neubert, D.; Dorfel, I.; R. Mach.; Strauss, B.; J.F. Friedrich, **Diam. Relat. Mater** v. 12, p. 816, 2003.
- GIORDANI, S.; Bergin, S. D.; Nicolosi V.; Lebedkin; S.; Kappes M. M.; Blau, W. J.; Coleman J. N. Debundling of Single-Walled Nanotubes by Dilution: Observation of Large Populations of Individual Nanotubes in Amide Solvent Dispersions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.110, p.15708, 2006.
- GOZZY, D.; LATINI, A.; LAZZARINI, L. Chemical Differentiation of Carbon Nanotubes in a Carbonaceous Matrix, **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 4126-4134, 2008.
- GU, Z.; Peng, H.; Hauge R. H.; Smalley, R. E.; Margrave, J. L. Cutting Single-Wall Carbon Nanotubes through Fluorination, **Nano Letters**, v.2, p.1009-1013, 2002.
- GUO, T.; P. Nikolaev.; Thess, A.; Colbert, D.T.; Smalley, R.E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. **Chemical Physics Letters**, v.243, p.49-54, 1995.
- HADDON R.C.; Sippel J.; Rinzler A.G.; Papadimitrakopoulos, F. Purification and Separation of Carbon Nanotubes, **MRS Buletin**, april, p. 252-259, 2004.
- HAGEN, A; A.; Hertel, T. Quantitative Analysis of Optical Spectra from Individual Single-Wall Carbon Nanotubes, **Nano Letters**, v. 3, n. 3, p. 383-388, 2003.
- HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. new one-dimensional conductors: graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v.68, p.1579-1581, 1992.
- HAMON, M.A.; Hu H.; Bhowmik P.; Niyogi S.; Zhao, B.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v.347, n.1-3, p.8-12, 2001.
- HAMON, MA.; Itkis M.E, Niyogi, S.; Alvaraez, T.; Kuper, C.; Menon, M.; Haddon, R.C. Effect of Rehybridização the Eletronic Struture of Single-Walled Carbon Nanotubes, **Journal of American Chemical Society**, v.123,pg 11292-11293. 2001.
- HARE , J.P., Kioto H.W., Taylor, R., **Physics Letters**, ,vols. 4-5, p. 394, 1991.

- 
- HELLER, D.; Heller D. A.; Jeng.; E. S.; Yeung, T-K.; Martinez, B. M.; Moll, A. E.; Gastala, J. B.; Strano M. S. Optical Detection of DNA Conformational Polymorphism on Single-Walled Carbon Nanotubes. **Science**. v.311 p.508- 511,2006.
- HERBST, M. H.; MACEDO, M. I. F.; ROCCO, A.M. Technology of carbon nanotubes: trends and perspectives of a multidisciplinary area. **Química Nova**, v.27, n.6, p.986-992, 2004.
- HERCULES, N.G. Studies of Nickel-Tungsten-Alumina Catalysts by X-Ray Photoelectron Spectroscopy, **Journal of Physical Chemistry**, v. 80, p. 2094-2102, 1976.
- HIRSCH, A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes, **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n.11, p.1853–1859, 2002.
- HOLZINGER, M.; Vostrowsky, O.; Hirsch, A.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Weiss R.; Jellen F. Sidewall functionalization of carbon nanotubes. **Angewandte Chemie International Edition**, v.40, n.21, p.4002-4005, 2001.
- HOLZINGER.M.; Hirsch, A.; Bernier, P.; Duesberg, G. S.; Burghard, M. A new purification method for single-wall carbon nanotubes Application. **Physics. A**, v. 70, p. 599–602, 2000.
- HOU, P.; Chang Liu, Yu Tong, Shitao Xu, Min Liu, Huiming Cheng. Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method. **Journal of Materials Research**, v.16, n.9, p.2526-2529, 2001.
- HU, H.; Zhao, B.; Itkis, M.; Eand, R.; Haddon C. Nitric acide purification of single-walled carbon nanotubes. **Journal Physical and Chemistry B**, v. 107 , n.50, p.13838 -13842, 2003.
- HUANG, H.; Huang H.; Marie, J.; Kajiura, H.; Masafumi Ata. Improved oxidation resistance of single-walled carbon nanotubes produced by arc discharge in a bowl-like cathode. **Nano Letters**, v.2, n.10, p.1117 - 1119, 2002.
- HUANG, S.; DAÍ L. Plasma etching for purification and controlled opening of aligned carbon nanotubes. **Journal of Physical and Chemistry B**, v.106, n.14, p.3543 - 3545, 2002.
- HUGHES, M. E.; Brandin, E.; Golovchenco, J. A.; Optical Absorption of DNA-Carbon Nanotube Structures. **Nano Letters**, v. 7, n. 5, p. 1191-1194, 2007.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v.354, n.6348, p.56-58, 1991.
- ITKIS, M.E; Perea, D. E.; Jung, R.; Niyogi, S., Haddon, R. C. Comparison of Analytical Techniques for Purity Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes, **Journal American Chemistry Society**, v 127, n.10, p. 3439-3448,2005.
- IVANOV, V.; Nagy, J. B.; Lambin, P.; Lucas, A.; Zhang X. B.; Zhang,X. F.; Bernaerts, D.; Van Tendeloo G. ; Amelinckx ; Van Landuttj. The study of carbon nanotubules produced by catalytic method. **Chemical Physics Letters**, v.223, n.4, p.329-335, 1994.
- JEFFREY, L.; Mickelson, E. T.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E. and James M. Tour. Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes inorganic solvents? **Chemistry Communication** , p. 193-194, 2001.

- 
- JORIO, A.; Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. Determination of nanotubes properties by Raman spectroscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v.362, p.15, 2004.
- JORIO, A.; Capaz, R.B.; Samsonidze, G.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S.; Jiang, N.; Kobayashi, J.; Grüneis, A.; Saito, R. Resonance Raman spectroscopy ( $n,m$ )-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes. **Physics Review B** 71, p. 075401, 2005.
- JORIO, A.; Paulo T. A.; Doorn, S. K.; Maruyama, S.; Chacham, H.; Pimenta, M.A. The Kataura plot over broad energy and diameter ranges. **Physics Status Solid B**, v.234, p.3117-3122, 2006.
- JOSELEVICH, E.; Dai, H., Liu, J.; Hata K.; Windle, A. H. Carbon Nanotube Synthesis and Organization. In: Jorio, A.; Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G. (Eds.) Carbon Nanotubes: **Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications** (Springer-Verlag, Berlin), 2008.
- JOURNET, C.; Bernier, P. Production of carbon nanotubes. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v.67, n.1, p.1-9, 1998.
- KAJIURA, H.; Tsutsuia, S.; Huang, H.; Murakami, Y. High-quality single-walled carbon nanotubes from arc-produced soot, **Chemical Physics Letters**, v.364, n.5-6, p.586-592, 2002.
- KAM, N. W.; O'Connell, M.; Wisdom, J.A.; Dai, H. Carbon nanotubes as multifunctional biological transporters and near-infrared agents for selective cancer cell destruction. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, n. 33, p. 11600-11605, 2005.
- KATAURA, H.; Kumazawa, H.; Maniwa, Y.; Umezawa, I.; Suzukic, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y. Optical properties of single-wall carbon nanotubes **Synthetic Metals**, v. 103, p.2555, 1999.
- Kato, H.; Suenaga, K.; Mikawa, M.; Okumura, M.; Miwa, N.; Yashiro, A.; Fujimura, H.; Mizuno, A.; Nishida, Y.; Kobayashi, K.; Shinohara, H. Syntheses and EELS characterization of water-soluble multi-hydroxyl Gd@C<sub>82</sub> fullerenols, **Chemical Physics Letters**, v. 324, p. 255-259, 2000.
- KIM, D. S.; Nepal, D.; Geckeler, K. E. Individualization of single-walled carbon nanotubes: is the solvent important? **Small**, v.1, n.11, p.1117-1124, 2005.
- KIM, H.S.; Kim, B-K.; Jin, H.; Lee, J. Fabrication of n-type single-walled carbon nanotubes field effect transistors by Al decoration In: **International conference on the science and application of carbon nanotubes**, 2007, Ouro Preto. Proceedings. P241, F05, 2007.
- KIM, U. J.; Liu, X.; Furtado, C. A.; Chen, G.; Gutierrez, H. R.; Saito, R.; Jiang, J.; Dresselhaus, M. S.; Eklund, P. C. Infrared-Active Vibrational Modes of Single-Walled Carbon Nanotubes **Physical Review Letters** v. 95, p. 15740, 2005.
- KIM, J.U.; Liu, X.M.; Furtado, A.C.; Chen, G.; Saito, R.; Jiang, J.; Dresselhaus, M.S.; Eklund, P.C. Infrared-Active Vibrational Modes of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Physics Review Letters**, v 95, p. 15740, 2005.

- 
- KITIYANAN, B.; Alvarez, W. E.; Harwell, J. H.; Resasco, D. E. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts, **Chemical Physics Letters**, v. 317, p. 497–503, 2000.
- KONG J.; Franklin, N.R.; Zhou, C.; Chapline, M.C.; Peng, S.; Cho, K.; Dai, H.J. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. **Science**, 287, 622 2000.
- KONG, J.; Chapline, M. G.; Dai, H. J. Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors. **Adv. Mater**, v 13, p.1384-1386, 2001.
- KOVTYUKHOVA, N.; Mallouk, T.E. Ultrathin Anisotropic Films Assembled from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes and Amine Polymers. **Journal Physical and Chemistry B**, v.20 p.5.9, 2004.
- KROTO, H. W. C60: buckminsterfullerene. **Nature**, v.318, n.6042, p.162-163, 1985.
- KRUPKE, R.; Hennrich, F.; Hampe, O.; Kappes, M. M. J. Near infrared absorbance of single-walled carbon nanotubes dispersed in dimethylformamide. **J. Physical Chemistry. B**, v 107(24), p.5667-5669, 2003.
- KUDIN, K. N.; Bettinger, H. F.; Scuseria, G. E. The Thermochemistry of Fluorinated Single Wall Carbon Nanotubes **Phys. Rev. B**, 63, 5413. (b) Bettinger, H. F.; Kudin, K. N.; Scuseria, G. E. **Journal American Chemical Society**, v. 123, p. 12849-12856, 2001
- KUHLMANN U.; Jantoljak, H.; Pfänder, N.; Bernier, P.; Journet, C.; Thomsen, C. Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes, **Chemical Physics Letters**, v.294, p.237-240, 1998.
- KUKOVECZ, A.; Kramberger, C.; Holzinger, M.; Kuzmany, H.; Schalko, J.; Mannsberger, M.; Hirsch, A. On the stacking behavior of functionalized single-wall carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, n.25, p.6374 - 6380, 2002.
- KUKOVECZ, A.; Pichler, T.; Pfeiffer, R.; Kramberger, C.; Kuzmany, H. Diameter selective doping of single wall carbon nanotubes. **Physical Chemistry**, v.5, p.582, 2003.
- LAIDANI, N.; Calliari, L.; Speranza, G.; Micheli, V.; Galvanetto, E. Mechanical and structural properties of Ni-C films obtained by RF sputtering, **Surface and Coatings Technology**, v. 100-101, p. 116-124, 1998.
- LANDI, B. J.; Ruf, H. J.; Worman, J. J.; Raffaele, R. P. Effects of Alkyl Amide Solvents on the Dispersion of Single Wall Carbon Nanotubes **Physical Chemistry B**, v. 108, p. 17089, 2004.
- LANDI, B.J.; Cress, C.D.; Evans, C.M.; Raffaele, R.P. Thermal Oxidation Profiling of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Chemical Mater**, v. 17 (26), p. 6819–6834, 2005.
- LANDINI, D.; Maia, F.; Montanari.; Phase-transfer catalyzed reactions, **Chemistry and Materials Science** v. 101, p. 147-200, 2006.
- LAXMINARAYANA, K.; Jalili, N.; **Text. Res. J.** 2005, 75, 670.
- LEACH, S.; Vervloet, M.; Despres, A.; Breheret, E.; Hare, J.P.; Dennis, T.J.; Kroto, H.W.; Taylor, R.; Walton, D.R.M. **Chemical Physics**, v. 160, p. 451, 1992.
- LEE, C.J.; Kim, D.W.; Lee, T.J.; Choi, Y.C.; Park, Y.S.; Lee, W.H.; Choi, W.B.; Lee, N.S.; Park, G-S.; Kim, J.M. Synthesis of aligned carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition. **Chemical**

---

**Physics Letters**, v. 312, p.461-468, 1999.

LI X.; Niu, J.; Zhang, J.; Li, H.; Liu, Z. Labeling the Defects of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Titanium Dioxide Nanoparticles, **Journal of Physical Chemistry B**, v.107, p.2453–2458, 2003.

Li, J.; Lu, Y.; Cinke, M.; Han, J.; Meyyappan, M.; **Nano Letters** 2003, 3, 929

LI, Y.L.; YU, Y.D.; LIANG, Y. A novel method for synthesis of carbon nanotubes: low temperature solid pyrolysis. **Journal of Materials Research**, v.12, n.7, p.1678-1680, 1997.

LIU, J.; M. J. Casavant; M. Cox; D. A. Walters; P. Boul, W. Lu.; A. J. Rimberg; K. A. Smith.; D. T. Colbert, R. E. Smalley. Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates. **Chemical Physics Letters**, v.303, p.125-129, 1999.

LIU, J.; Rinzler, A.G.; Dai, H.; Hafner, J.H.; Bradley, R.K.; Boul, P.J.; Lu, A.; Iverson, T.; Shelimov, K.; Huffman, C.B.; Rodriguez, M.F.; Shon, H.-Y.; Lee, T.R.; Colbert, D.T.; Smalley, R.E. Fullerene Pipes, **Science**, v. 280, 1253-1256, 1998.

LUCCHESI M. A. ; Marzorati, L. Catálise de transferência de fase , **Química Nova**, v. 23(5) 2000.

MA J.; Wang, J. N. Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes by a Highly Efficient and Nondestructive Approach, **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 2895–2902, 2008.

MAEDA, Y.; Kimura, S.; Hirashima, Y.; Kanda, M.; Lian, Y. F.; Wakahara, T.; Akasaka, T.; Hasegawa, T.; Tokumoto, H.; Shimizu, T.; Kataura, H.; Miyauchi, Y.; Maruyama, S.; Kobayashi, K.; Nagase, S. J. Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles in Nonaqueous Solution **Physical Chemistry B**. v.108 (48), p. 18395–18397, 2004.

MARTINEZ, M. T.; Callejas, M.A.; Benito, A.M.; Cochet, M.; Seeger, T.; Anson, A.; Schreiber, J.; Gordon, C.; Marhic, C.; Chauvet, O.; Fierro, J.L.G.; Maser, W.K. Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalisation, **Carbon**, v.41, p.2247, 2003.

MARTÍNEZ, M. T.; Callejas, M.A.; Benito, A.M.; Cochet, M.; Seeger, T.; Anson, A.; Schreiber, J.; Gordon, C.; Marhic, C.; Chauvet, O.; Maser, W.K. Modifications of single-wall carbon nanotubes upon oxidative purification treatments. **Nanotechnology**, v. 14, p. 691–695, 2003.

McCARTHY, B.; Coleman, J. N.; Curran, S. A.; Dalton, A. B.; Davey, A. P.; Konya, Z.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Blau, W. J. **Materials Science Letters** v. 19, p. 2239, 2000.

MICKELSON, E. T.; Huffman, C. B.; Rinzler, A.G.; Smalley, R. E., Hauge, R.H.; Margrave, J.L.; **Chemical Physical Letters**. 1998. 296,188.

MIYATA, Y.; Kataura, M.H. “Selective Oxidation of Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes by Hydrogen Peroxide”, **Journal Physical Chemistry B**, v.110, p.25-29, 2006.

MONTHIOUX, M.; Smith, B.W.; Burteaux, B.; Claye, A.; Fischer, J.E.; Luzzi, D.E. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation. **Carbon**, v. 39, n. 8, p. 1251–1272, 2001.

- 
- MOON, J. M.; Moon, J-M.; Hyeok, K.; Lee, Y.H.; Soo, Y.; Bae, D.J.; Park, G-S. High-yield purification process of single walled carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v.105, n. 24, p. 5677, 2001.
- MOORE C.; Strano, M.S.; Haroz, E.H.; Hauge, R.H.; Smalley, R.E. Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants. **Nano Letter**, v.3 (10), p. 1379 -1382, 2003.
- MURPHY, R.; Coleman, J. N.; Cadek, M.; McCarthy, B.; Bent, M.; Drury, A.; Barklie, R. C.; Blau, W. J. J. High Yield, Non-destructive Purification and Quantification Method for Carbon Nanotubes **Journal of Physical Chemistry B**. v. 106, p.3087 – 3091, 2002.
- NAGAKURA. S. Study of metallic carbides by electron diffraction part IV. Cobalt carbides, *Journal Physical Society* ,v.16 (6): 1213-9, 1961
- NATH, S.; Pal, H.; Palit, D.K.; Sapre, A.V.; Mittal, J.P.; **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 101, 1998.
- NG, K.T.; HERCULES, D. M. Studies of Nickel-Tungsten-Alumina Catalysts by X-Ray Photoelectron Spectroscopy, **Journal of Physical Chemistry**, v. 80, p. 2094-2102, 1976.
- NIYOGI, S., Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, M.E.; Haddon R. C. ; Chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1105, 2002.
- NIYOGI, S., Zhao,B.; Hu,H.;Itkis, M.E.; Mark A.; Hamon.; Bhowmik,P.; Meier,S.M.; Haddon,R.C Chromatographic purification of soluble Single-Walled carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v.123, n. 4, p. 733-734, 2001.
- O'CONNELL, M.; Ezra E.; Eibergen & Doorn, S.K. Chiral selectivity in the charge-transfer bleaching of single-walled carbon-nanotube spectra. **Nature Materials**, v 4, p. 412 -418, 2005.
- O'CONNELL .M. J.; Bachilo,S.M.; Huffman,C.B.; Moore,V.C.; Strano,M.S.; Haroz,E.H.; Rialon, K.L.; Boul,P.J.; Noon,H.W.; Kittrell,C.; Ma,J.; Hauge,R.H.; Weisman, R.B.; Smalley,R.E. "Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes", **Science**, 298, 593-596, 2002.
- O'CONNELL, M. J.; Boul, P.; Ericson, L. M.; Huffman, C.; Wang, Y. H.; Haroz, E.; Kuper, C.; Tour, J.; Ausman, K. D.; Smalley, R. E. **Chemical Physics Letter** , v.342, p.265, 2001.
- O'Connell, P. B.; Ericson,L.M.; Huffman, C.; Wang, Y.; Haroz, E.; Kuper,C.; Tour,J.; Ausman, K.D.; Smalley, R.E. Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping, **Chemical Physics Letter**, v 342, p. 265-271, 2001.
- OKPALUGO, T. I. T.; Papalontantinou, P.; Murphy, H.; Mclaughlin, J.; Brown, N. M. D. Oxidative functionalization of carbon nanotubes in atmospheric pressure filamentary dielectric barrier discharge (APDBD), **Carbon**, v. 43, p. 2951-2959, 2005.
- PAN, H., FENG Y. P.; LIN J. Y. Ab initio study of OH-functionalized single-wall carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 70, p. 245425-1-245425-5, 2004.
- PARK T-J., Banerjee, S.; Tirandai H-B.; Wong, S.S. Purification strategies and purity visualization techniques for single-walled carbon nanotubes, **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 141-154, 2006.
- PARK, S.; Srivastava, D.; Cho, K. Generalized chemical reactivity of curved surfaces: carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 3, n.9, p. 1273-1277, 2003.

- 
- PENG. Y.; Liu, H. Effects of oxidation by hydrogen peroxide on the Structures of multiwalled carbon nanotubes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, p. 6483 – 6488, 2006.
- PETIT, P. C.; Bernier, P.J. Tuning and monitoring the electronic structure of carbon nanotubes, **Chemical Physics Letters**, v. 305, p. 370-374, 1999.
- POPOV, V.N. **New Journal of Physics**, 6, 17 (2004)
- PRATO. M.; Kostarelos, K.; Bianco, A. Functionalized Carbon Nanotubes in Drug Design and Discovery, **Accounts of Chemical Research**, v. 41, p. 60-68, 2008.
- PRIYA. B. R, Byrne, H.J. Investigation of sodium dodecyl benzene sulfonate assisted dispersion and debundling of single-wall carbon nanotubes, **Journal of Physical Chemical. C**, v. 112, p. 332-337, 2008.
- QIN, L.C.; Iijima, S. Fibrilliform growth of carbon nanotubes. **Materials Letters**, v. 30, n. 4, p. 311-314, 1997.
- RAMESH, S.; Ericson, L. M.; Davis, V. A.; Saini, R. K.; Kittrell, C.; Pasquali, M.; Billups, W. E.; Adams, W.; Hauge, R. H., Smalley, R. E.. Dissolution Of Pristine Single Walled Carbon Nanotubes In Superacids By Direct Protonation. **S. Journal of Physical Chemistry B**, v.108, p. 8794-8798, 2004.
- RAO, A. M.; Chen, J.; Richter, E.; Schlecht, U.; Eklund, P.C.; Haddon, R.C.; Venkateswaran, U.D.; Kwon, Y-K.; Tománek, D. Effect of van der Waals interactions on the Raman modes in single walled carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v.86, n.17, p. 3895-3898, 2001.
- RINZLER, A. G.; Liu, J.; Dai, H.; Nikolaev, P.; Huffman, C.B.; Rodríguez, J.F.; Boul, P.J.; Lu, A.H.; Heymann, D.; Colbert, D.T.; Lee, R.S.; Fischer, J.E.; Rao, A.M.; Eklund, P.C.; Smalley, R.E. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v 67, n1, p.29-37, 1998.
- ROSEN, R.; Simendinger, W.; Debbault, C.; Shimoda, H.; Fleming, L.; Stoner, B.; Zhou, O. Application of carbon nanotubes as electrodes in gas discharge tubes. **Applications Physics. Letter**, v.76, p. 1668, 2000.
- S. PENG, Cho, K. Chemical Control of Nanotube Electronics, **Nanotechnology**, v. 11, p. 57, 2000.
- SAITO R. Physical properties of carbon nanotubes. London: Imperial College Press, 1.ed. Imperial College Press: London, p. 259, 1998.
- Samsonidze, G-E.G.; Saito, R.; Jorio, A.; Pimenta, M. A.; Filho, A. G. S.; Grüneis, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3 (6) , p. 431-458, 2003.
- SBAI K.; Sbai K.; Rahmani A.; Chadli H.; Bantignies J.-L.; Hermet P.; Sauvajol J.-L. Infrared spectroscopy of single-walled carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 25, p. 12388-12393, 2006.
- SCOTT P. S., Campbell, R.L.; Silber, H.B Solution and Solid State Interactions of C60 with Substituted Anilines **Journal of Physical Chemistry**, vol. 99, p. 5274, 1995
- SHELIMOV, K. B.; Esenaliev, R.O.; Rinzler, A.G.; Huffman, C.B.; Smalley, R.E. Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. **Chemical Physics Letters**, v. 282, n. 5-6, p. 429-434, 1998.
- SHUNJI, B.; Rao, A.M.; Williams, K.A.; Thess, A.; Smalley, R.E.; Eklund, P.C. **Journal of Physical**

---

**Chemistry. B** v.101, p.8839-8842, 1997.

SMITH, B.; LUZZI, D. Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes: a path to large scale synthesis **Chemical Physics Letters** v.321, p. 169-174, 2000.

SOUZA F.A. G.; Jorio A.; Samsonidze G. ; Dresselhaus G. ; Pimenta M. A. ; Dresselhaus M. S. ; Swan Anna K.; Ünlü, M. S.; Goldberg B. B. ; Saito R. ; Competing spring constant versus double resonance effects on the properties of dispersive modes in isolated single-wall carbon nanotubes, **Physical Review B**, v. 67, p. 035427-1- 035427-7, 2003.

STAR, A.; Stoddart, J. F.; Steuerman, D.; Diehl, M.; Boukai, A.; Wong, E. W.; Yang, X.; Chung, S. W.; Choi, H.; Heath, J. R. **Angew. Chem., Int. Ed.** v. 40, p. 1721, 2001.

STARKS . Phase-Transfer catalysis, Chapman & Hall. New York, **1994**.

STRANO, M. S.; Dyke, C.A.; Usrey, M.L.; Barone, P.W.; Allen, M.J.; Shan, H.; Kittrell, C.; Hauge, R.H.; Tour, J.M.; Smalley, R.E. Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization. **Science**, v. 301, p. 1519–1522, 2003.

TAE-JIN P.; Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T.; Wong, S.S. Purification strategies and purity visualization techniques for single-walled carbon nanotubes. **Journal of Materials Chemistry** v.16, p.141-154, 2006.

TERRONES, M. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. **International Materials Reviews**, v. 49, n. 6, p. 325-377, 2004.

TERRONES, M.; Grobert, N.; Terrones, H.; Synthetic routes to Nanoscale BxCyNz architectures, **Carbon** v. 40, p.1665- 1684, 2002.

THESS, A.; LEE, R.; Nikolaev, P.; Dai, P.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kin, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseira, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley. R.; Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, **Science**, v. 273, p. 483-487, 1996.

THOSTENSON. E. T.; Ren, Z. F.; Chou, T. W.; Fracture Mechanisms in Carbon Nanotube-Reinforced **Composites. Fracture of Nano and Engineering Materials and Structures**. B, p. 95-96, 2006.

TRIGUEIRO, J. P. C.; Silva, G. G.; Lavall, R. L.; Furtado C. A.; Oliveira, S., Ferlauto, A. S.; Lacerda, R. G.; Ladeira, L. O.; Liu J. W.; Frost R. L.; George G. A., Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.7, p. 3477-3486, 2007.

TSANG. S.C.; Chen, Y.K. P.; Harris J.F.; Green, L.M. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes, **Nature**, v. 372, p. 159-162, 1994.

TUNISTRA, F.; Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite, **The Journal of Chemical Physics**, v.53, p. 1126-1130, 1970.

UMEK, P.; Vrbanic, D.; Remskar, M.; Mertelj, T.; Venturini, P.; Pejovnik, S.; Mihailovic, D. An effective surfactant-free isolation procedure for single-wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 40 (14), p. 2581-2585, 2002.

VAISMAN, H. D.; Marom, W.G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes, macromoléculas,

---

**Advances in Colloid and Interface Science**, v. 128, p. 37– 46, 2006.

VELOSO, M. V.; Filho, A. G.; Mendes F. J.; Fagan, Solange B.; Mota, R.; **Chemical Physics Letters** v. 430, p. 71, 2006.

VIEIRA, H. S.; Andrada, D. M.; Mendonça, R.; Santos, A.P.; Martins, M.D.; Macedo, W.A.A.; Gorgulho, H.F.; Pimenta, L.P.S.; Moreira, R.L.; Jorio, A.; Pimenta, M.A.; Furtado, C.A. Decarboxylation of Oxidized SWNTs, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.7, p.1-10, 2007.

WEBER, S.E.; Talapatra, S.; Journet, C.; Zambano, A.; Migone, A. D. Determination of the binding energy of methane on single-walled carbon nanotubes bundles. **Physical Review B**, v.61, n19, p.13150-13154, 2000.

WONG, S. S., Joselevich, E.; Woolley, A. T.; Cheung, C. Li; Lieber C. M. Covalently functionalized nanotubes as nanometer sized probes in chemistry and biology. **Nature**, v. 394, p.52-54, 1998.

YANG, D.-Q., Rochette, J.-F., Sacher, E. Controlled chemical functionalization of multiwalled carbon nanotubes by kiloelectronvolt argon ion treatment an air exposure. **Langmuir**, v. 21, p. 8539-8545, 2005.

YASUMITSU M.; Maniwa, Y.; Kataura, H. Selective oxidation of semiconducting single-wall carbon nanotubes by hydrogen peroxide. **Physical Chemistry Letter**, v. 110, p. 25-29, 2006.

YOON, Y.J.; Baik H. K. Catalytic growth mechanism of carbon nanofibers through chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 10, p. 1214-1217, 2001.

YUHUANG, W.; Wang, Y.; Shan, H.; Hauge, R.H.; Pasquali, M.; Smalley, R.E. A highly selective, one-pot purification method for single-walled carbon nanotubes. **Physical Chemistry**, v.111, p. 1249 -1252, 2007.

YUMURA, M. **Materials Research Society** . Symp. Proc. Novel Forms of Carbon II , 1994, 349, 321.

YUNG, P. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2006, 45, 6483-6488.

ZHANG, G., Sun, S., Yang, D.-Q., Dodelet, J.-P., Sacher, E. The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> treatment, **Carbon**, v. 46, p. 196-205, 2008.

ZHANG, J., Zou, H.; Qing, Q.; Yang, Y.; Li, Q.; Liu, Z.; Guo, X.; Du, Z. Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 16, p. 3712-3718, 2003.

ZHANG, Y.; Dai, H. J. Formation of metal nanowires on suspended single-walled carbon nanotubes. **Applications Physics Letter**, v. 77 (19), 2000.

ZHAO, B.; Hu, H.; Niyogi, S.; Itkis, M.E.; Hamon, M.A.; Bhowmik, P.; Meier, M.S.; Haddon, R.C. Chromatographic purification and properties of soluble single-walled carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 47, p. 11673-11677, 2001.

ZHAO, C.; Lijun, J.; Huiju, L.; Guangjun, H.; Shimin, Z.; Mingshu, Y.; Zhenzhong, Y. Functionalized carbon nanotubes containing isocyanate groups. **Journal of Solid State Chemistry**, v.177, n.12, p.4394-4398, 2004.

ZHAO, J.; Park, H.; Han, J.P.; Lu, J. P.; Electronic Properties of Carbon Nanotubes with Covalent Sidewall Functionalization. **Physical Chemistry. B**, v.108, p. 4227-4230 ,2004.

---

ZHAO. B.; Hu,H.; Niyogi,S.; Itkis,E.M.; Hamon, M.A.; Bhowmik,P.;Meier, M.S.; Haddon,R.C. Chromatographic Purification and Properties of Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes, **Journal Americam Chemical Society**, v. 123, p. 11673-11677, 2001.

ZIMMERMAN, J. L; Bradley, R.K.; Huffman,C.B.; Hauge,R.H.; Margrave, J.L. Gas-Phase Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes, **Chemical Mater.** V. 12, p. 1361-1366, 2000.

ZUJIN S.; LIAN, Y.; LIAO, F.; ZHOU, X.; GU, Z.; ZHANG, Y.; IJIMA S. Purification of single-wall carbon nanotubes. **Solid State Communications**, v.122, p. 35-37, 1999.

ZUJIN. S.; Liana,Y.; Liaoa, F.; Zhoua, X.;Gua,Z.; Zhangb,Y.; Iijima, S. **Solid State Communications** . v. 112, p. 35-37, 1999

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)