



**PRÓ-REITORIA DE PÓS - GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**ÁREA DE CIÊNCIAS NATURAIS E TECNOLÓGICAS**  
**Curso de Mestrado Acadêmico em Nanociências**

**CARMEM REGINA COCCO**

**DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE CATALISADORES EM  
NANOTUBOS DE CARBONO**

Santa Maria, RS 2008

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**CARMEM REGINA COCCO**

**DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE CATALISADORES EM  
NANOTUBOS DE CARBONO**

Dissertação de Mestrado realizada sob a orientação do Professor Doutor Sergio Roberto Mortari, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências em preenchimento dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Nanociências.

Orientador: SERGIO ROBERTO MORTARI

Co-orientador: ÉRICO MARLON DE MORAES FLORES

Santa Maria, RS 2008

**CENTRO UNIVERSITÁRIO FRANCISCANO  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
CURSO DE MESTRADO ACADEMICO EM NANOCIÊNCIAS**

A COMISSÃO EXAMINADORA, ABAIXO-ASSINADA, APROVA A DISSERTAÇÃO:

**DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE CATALISADORES EM  
NANOTUBOS DE CARBONO**

Elaborada por:

CARMEM REGINA COCCO

COMISSÃO EXAMINADORA

---

Edson Luiz Seibert (URI - Santo Ângelo)

---

Valderi Luiz Dressler (UFSM)

---

Sergio Roberto Mortari (UNIFRA)

Santa Maria, 18 novembro de 2008

---

**Dedico este Trabalho:**

A toda minha família, em especial aos meus pais **Generino e Maricia** pelo grande incentivo na decisão do início desta caminhada. Mas de forma especial ao eterno e grande amor da minha vida, **Ricardo Cocco**, com você aprendi que caminho nenhum é longo demais.

Obrigado por me ensinar a ver a vida como a gente quer que ela seja.

## AGRADECIMENTOS

Foram muitos, os que me ajudaram a concluir este trabalho.

Meus sinceros agradecimentos...

... aos meus pais, Generino e Maricia, vocês são e sempre serão o meu maior exemplo de luta, persistência, coragem, dinamismo; vocês me ensinaram a superar todas as dificuldades e jamais desistir...obrigada. Aos meus irmãos Tarcisio, Claudia e Cleusa pelo incentivo e palavras de carinho.

... a Maria Magdalena e família, pelo apoio, incentivo e conforto nos momentos de incertezas e dificuldades. Agradeço por acreditarem em mim e pela motivação que sempre encontrei em vocês nestes anos;

... ao grande amor da minha vida, meu esposo Ricardo Cocco. Obrigado por tudo o que tem me proporcionado ao longo destes anos, você me ensina e mostra o quanto é bom viver. Obrigada pelo amor, paciência, compreensão, durante essa caminhada. Tenho certeza de que sempre seremos felizes e teremos muitos sonhos ainda a realizarmos juntos.

... ao meu orientador professor Sérgio Roberto Mortari que com sua inestimável sabedoria me ensinou a estudar e pensar como pesquisadora, pela amizade, pela paciência, compreensão e pelas contribuições decisivas na elaboração deste trabalho;

...ao meu co-orientador Érico Marlon de Moraes Flores, pela importante contribuição, para a realização de toda a parte experimental desse trabalho, pela ajuda financeira para a aquisição das amostras de nanotubos de carbono, meu muito obrigado.

...ao Laboratório de Espectrometria Atômica da Universidade Federal de Santa Maria, pelos materiais e equipamentos disponibilizados;

...a doutoranda Fabiane Bartz pela ajuda, compreensão, paciência e pela amizade; sem você esta pesquisa não teria sido realizada;

...a Mariane Bueno pelo incentivo e pelas escutas de constantes dias de lamurias;

...a Unifra pela estrutura e pelo apoio financeiro;

...a todos os colegas do mestrado em Nanociência pela amizade e carinho, em especial a Isabel Roggia.

...aos professores do curso do mestrado em nanociências pelo companheirismo e compreensão.

... a todos que, de uma forma ou outra, contribuíram para que este momento de sonho se tornasse realidade.

Segundo a mitologia grega, Dédalo e seu filho Ícaro estavam presos na ilha de Creta por ordem do rei Minos. Dédalo, genial arquiteto, sussurrou ao filho: “A fuga pode ser impedida por mar e por terra, mas não pelo ar e pelo céu”. E continuou: “Os homens não têm asas, mas nós as construiremos, então poderemos voar”. Ícaro achou demasiadamente ousado o plano do pai, mas se convenceu de que o desafio era a única saída para a liberdade. Providenciaram, então, dois pares de asas, feitas de penas atadas com fios de linho e cobertas com camadas de cera. Dédalo recomendou a Ícaro que não voasse muito rente ao mar nem muito perto do sol. No entanto, o filho, deslumbrado com a beleza do firmamento, aproximou-se temerariamente do sol, e o calor acabou derretendo-lhes as asas. Ícaro caiu nas águas do mar e morreu. Seu pai, porém, conseguiu voar até a ilha mais próxima. Do uso da pedra lascada na Pré-história à sofisticadíssima sociedade informatizada de hoje, constatamos que, como em tudo que é humano, a tecnologia não escapa da ambigüidade. Da tragédia de Ícaro, que não levou em conta a precariedade técnica das asas, à detonação das bombas atômicas sobre Hiroxima e Nagasáqui, a tecnologia sempre mostrou que não é isenta de distorções, perigos e manipulação pelo poder. Ela tanto pode estar a serviço da vida como da morte. De Dédalo a Santos Dumont passou-se vinte e cinco séculos de desafios. Por fim, o mito torna-se realidade:

O HOMEM SUPERA OS PÁSSAROS. MAS ESTES NUNCA TRANSPORTARAM BOMBAS EM SUAS ASAS.

(FLORIANI, Dimas. Para Filosofar. São Paulo: Scipione, 2000, p.225)

## **RESUMO**

### **Determinação de Resíduos de Catalisadores em Nanotubos de Carbono**

Nanotubos de Carbono (NTC) possuem diversas aplicações tecnológicas, devido as suas propriedades elétricas e elevada resistência mecânica. Após a síntese, na etapa de purificação, impurezas como resíduos de catalisadores remanescentes podem alterar as propriedades do material. Os NTC são materiais de difícil decomposição, onde, mesmo utilizando ácidos concentrados em sistemas a alta temperatura e pressão, não são obtidos resultados satisfatórios quanto a destruição total da amostra, proporcionando um comprometimento na etapa de determinação d metais. No presente trabalho, foi utilizado o procedimento de combustão iniciada por microondas (MIC) para a decomposição de NTC e posterior determinação de metais (Fe, Ni, Co, Ca e La) por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). O produto da combustão foi absorvido em soluções apropriadas (Água, HNO<sub>3</sub> e HCl) e conduzido para a determinação dos metais. Melhores resultados foram obtidos quando HCl concentrado foi utilizado como solução absorvedora. Para os NTC estudados, mesmo sendo purificados, altas concentrações de catalisadores (0,01 a 2,7%) foram encontrados.

**Palavras-Chave: nanotubos de carbono, metais, MIC, ICP OES**

## **ABSTRACT**

### **Determination of residues of metal catalysts in carbon nanotubes**

Carbon nanotubes have several technological applications, due to their electrical characteristics and high mechanical resistance. After the synthesis, in the stage of purification, impurities such as residues of metal catalysts can change the characteristics of the material. Carbon nanotubes (CNT) are materials of difficult decomposition, in which, even though using acids in systems in high temperature and pressure, we don't get good results in relation to the total destruction of the sample, creating a compromising in the next stage, the determination of the metals. In this work, we used the method of microwave induced combustion (MIC) for the decomposition of CNT and determination of metals (Fe, Ni, Co, Ca and La) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The product of the combustion was absorbed in adequate solutions (water, HNO<sub>3</sub> and HCl) and taken to the determination of the metals. Better results were gotten when the concentrated HCl was used as an absorbing solution. For the carbon nanotubes analyzed, even though purified, high concentrations of metal catalysts (from 0.01 to 2.7%) were found.

**Keywords: Carbon nanotubes, metals, MIC, ICP OES.**

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1:** Representação de uma folha de grafite que origina um nanotubo de carbono

**Figura 2:** (a) Nanotubo de parede simples. (b) nanotubo de paredes múltiplas.

**Figura 3:** Representação esquemática do aparato de decomposição química de vapor, para a produção de NTC.

**Figura 4:** Representação das formas de crescimento do “tipo topo” e do “tipo “raiz”.

**Figura 5:** Representação esquemática do método descarga por arco elétrico.

**Figura 6:** Representação esquemática do método ablação a laser.

**Figura 7:** (a) forno comercial de microondas *Multiwave 3000*<sup>®</sup> (b) rotor com frasco de decomposição.

**Figura 8:** Suporte de quartzo empregado na combustão iniciada por microondas e amostra de NTC após a etapa de prensagem.

**Figura 9:** Procedimento de decomposição das amostras de NTC por combustão iniciada por microondas.

**Figura 10:** Amostra de NTC (100 mg) após decomposição por via úmida em meio ácido com aquecimento por radiação de microondas.

**Figura 11:** Amostra de NTC decomposta por MIC sem a presença de solução absorvedora no frasco. Coloração marrom avermelhada típica de óxido de ferro.

**Figura 12:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl 25%, C= HCl 50%, D= HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

**Figura 13:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl 25%, C= HCl 50%, D= HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

**Figura 14:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl 50%, C= HCl concentrado e D= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

**Figura 15:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HNO<sub>3</sub> 50%, C= HCl concentrado, D= HCl 50% e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

**Figura 16:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HNO<sub>3</sub> 50%, C= HCl concentrado, D= HCl 50% e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

**Figura 17:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl 25%, C= HCl 50%, D= HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

**Figura 18:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl 25%, C= HCl 50%, D= HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

**Figura 19:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl 25%, C= HCl 50%, D= HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

**Figura 20:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl 25%, C= HCl 50%, D= HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

**Figura 21:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> 50%, B= HNO<sub>3</sub> concentrado, C= HCl 50%, D= HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

**Figura 22:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> 50%, B= HNO<sub>3</sub> concentrado, C= HCl 50%, D= HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

**Figura 23:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl 25%, C= HCl 50%, D= HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

**Figura 24:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl concentrado e C= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

**Figura 25:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl 25%, C= HCl 50%, D= HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

**Figura 26:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl 25%, C= HCl 50%, D= HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

**Figura 27:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl concentrado e C= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

## **LISTA DE ABREVIATURAS E TERMOS**

**AFM:** Atomic Force Microscopy

**C<sub>60</sub> :** Fullerenos

**CSCNT:** “Cup-Stacked” Carbon Nanotubes; Multi-Walled Carbon Nanotubes like a cup

**CVD:** Chemical Vapor Deposition

**EDAX:** Energy Dispersive X-Ray Spectrometry

**EDS:** Energy Dispersive Spectroscopy

**EDS:** Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy

**FAAS:** Flame Atomic Absorption Spectrometry

**ICP MS:** Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy

**ICP OES:** Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectroscopy

**ITO:** Indium-Tin Oxide

**LEDS:** Light-Emitting Diode

**MIC:** Microwave Induced Combustion

**MIT:** Massachusetts Institute of Technology- Estados Unidos

**MWNT:** Multi-Wall Carbon Nanotube

**NTC:** Nanotubes of carbon

**SEM:** Scanning Electron Microscope

**STM:** Scanning Tunneling Microscope

**SWNT:** Single Wall Carbon Nanotube

**TEM:** Transmission Electron Microscopy

**TGA:** Thermo Gravimetric Analysis

**XPS:** X-Ray Photoelectron Spectroscopy

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1:** Parâmetros operacionais utilizados para as determinações por ICP OES.

**Tabela 2:** Informações sobre a concentração residual de catalisador, especificada pelos fabricantes, nas amostras de NTC.

**Tabela 3:** Programa de aquecimento utilizado no procedimento de combustão iniciada por microondas.

**Tabela 4:** Teste de recuperação realizado, para avaliar a exatidão do método.

**Tabela 5:** Concentração de metais em amostras de NTC, decomposição por MIC, solução absorvedora Água, determinação pela técnica ICP OES. Valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , n=3.

**Tabela 6:** Concentração de metais em amostras de NTC, decomposição por MIC, solução absorvedora  $\text{HNO}_3$ , determinação pela técnica ICP OES. Valores em  $\mu\text{g/g}$ , n=3.

**Tabela 7:** Concentração de metais em amostras de NTC, decomposição por MIC, solução absorvedora  $\text{HCl}$ , determinação pela técnica ICP OES. Valores em  $\mu\text{g/g}$ , n=3.

**Tabela 8:** Teste de Recuperação para amostras de NTC, utilizando MIC para a decomposição das amostras e determinação dos metais por ICP OES. Valores em  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , n = 3.

**Tabela 9:** Valores em concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) para os metais avaliados nos NTC investigados. Solução absorvedora para Ca =  $\text{HCl}$  50% (v/v) e para La, Co, Ni e Fe =  $\text{HCl}$  concentrado.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	15
2 REFERENCIAL TEÓRICO .....	17
2.1 NANOTUBOS DE CARBONO .....	17
2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO .....	19
2.2.1 Deposição Química de Vapor .....	19
2.2.2 Descarga por Arco Elétrico .....	23
2.2.3 Ablação por Laser .....	25
2.3 MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO .....	27
2.4 TOXICIDADE DOS NANOTUBOS DE CARBONO .....	33
2.5 APLICAÇÕES DOS NANOTUBOS DE CARBONO .....	37
2.6 PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS .....	43
2.7 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS DE ANÁLISE .....	47
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	50
3.1 INSTRUMENTAÇÃO .....	50
3.2 REAGENTES .....	52
3.3 MATERIAIS DIVERSOS .....	52
3.4 AMOSTRAS .....	53
3.5 PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS POR PIRÓLISE .....	53
3.6 PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS EMPREGANDO RADIAÇÃO MICROONDAS .....	54
3.7 PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS .....	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	56
4.1 PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS POR PIRÓLISE .....	56
4.2 PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS POR DIGESTÃO EMPREGANDO RADIAÇÃO MICROONDAS .....	56
4.3 PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS (MIC) .....	57
4.3.1 Uso de água purificada como solução absorvedora .....	59
4.3.2 Uso de ácido nítrico como solução absorvedora .....	59
4.3.3 Uso de ácido clorídrico como solução absorvedora .....	60

4.4 TESTE DE RECUPERAÇÃO.....	62
4.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO.....	62
4.6 DISCUSSÃO .....	62
5 CONCLUSÃO .....	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

## 1 INTRODUÇÃO

O carbono é um dos elementos químicos mais interessantes conhecidos pelo homem e um dos mais abundantes da natureza. A habilidade do átomo de carbono de formar ligações com outros átomos e também com ele mesmo, é responsável pelo grande número de estruturas formadas por este elemento, que podem apresentar diferentes geometrias, hibridizações e complexidades. Quando átomos de carbono se ligam entre si, a partir da síntese sob diferentes condições de temperatura e pressão, compostos com estruturas e propriedades inteiramente distintas podem ser gerados.

Em 1985, foram sintetizados os fulerenos, mais conhecidos como  $C_{60}$ , (KROTO et al., 1985), a partir desta síntese houve um incentivo na busca de novas estruturas. Em 1991, Sumio Iijima, demonstrou pela primeira vez a existência de estruturas tubulares de carbono que denominou de nanotubos de carbono (NTC). Estas descobertas deram origem a estudos que estão inseridos no que hoje se denomina nanociências. Estes apresentam grande número de possibilidades em aplicações tecnológicas, devido as suas propriedades magnéticas, ópticas, mecânicas e alta condutividade elétrica (HUCZKO, 2002).

Com as excelentes propriedades apresentadas pelos mesmos e a grande perspectiva de aplicações, já foram desenvolvidos uma variedade de sínteses (JOURNET et al., 1998, IJIMA et al., 1993; ANDREWS et al., 1999; YAKOBSON et al., 1997) e métodos de purificação (DAENEM et al., 2003) para nanotubos de paredes simples (SWNT: do inglês single – wall nanotubes) e para os nanotubos de paredes múltiplas (MWNT: do inglês multi – wall nanotubes), com o objetivo de obter estruturas livres de defeitos e com alta pureza. Metais de transição podem ser utilizados como catalisadores no crescimento de nanotubos, sendo o cobalto (Co), níquel (Ni), ferro (Fe) e misturas deles com outros metais como alumínio (Al), tungstênio (W) ou molibdênio (Mo) são utilizados com mais frequência (CHATTOPADHYAY et al., 2002). Conseqüentemente os produtos da síntese podem conter metais catalisadores e outras impurezas carbonáceas, como carbono amorfo e múltiplas camadas de carbono nanoencapsuladas (HUANG et al., 2003). A presença de impurezas pode influenciar as propriedades dos NTC influenciando nas propriedades dos nanomateriais, disto propriedades intrínsecas e excelentes como a alta pureza dos NTC é exigida. Portanto consideráveis problemas permanecem em todas as técnicas de purificação. Uma parte dos contaminantes metálicos é eliminada, porém a porção complexada com partículas carbonáceas fica inerte aos tratamentos térmicos e ácidos, no qual hoje é um dos grandes desafios do uso

dos nanotubos, sendo que em muitas aplicações praticas os traços de metais catalisadores são mais prejudiciais que impurezas carbonáceas (HUANG et al., 2003).

Propomos avaliar a pureza de NTC frente à presença de resíduos de catalisador (Fe, Ni, Co, La, Ca), enfatizando o quanto é importante ter um certificado de pureza dos produtos comercializados. As amostras de NTC (parede simples e múltiplas) foram decompostas em recipientes fechados com combustão iniciada por microondas (MIC) e os metais determinados pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

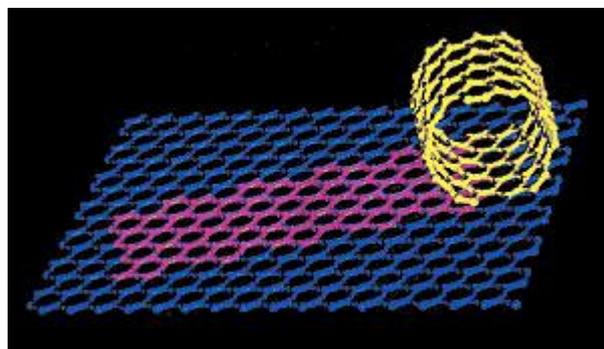
Quanto à organização desta dissertação, podemos dividi-la como segue abaixo:

No item dois, é descrita uma abordagem breve dos trabalhos publicados sobre o tema proposto, passando pelos métodos de obtenção e purificação dos NTC, toxicidade e aplicações, assim como procedimento de preparo de amostras e técnicas instrumentais de análise para a determinação de contaminantes inorgânicos. No item três, descrevemos os materiais e métodos utilizados para este trabalho. No item quatro são apresentados os resultados encontrados (concentração dos catalisadores) nos NTC investigados juntamente com as conclusões deste trabalho.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 NANOTUBOS DE CARBONO

O carbono é um elemento diferenciado, sobretudo, em relação às suas ligações químicas. Quando átomos de carbono se ligam entre si, com diferentes condições de temperatura e pressão, compostos com estruturas e propriedades inteiramente distintas podem ser gerados, como é o caso da grafite e do diamante. Tudo depende da natureza da ligação entre dois carbonos adjacentes (FERREIRA, 2003). Em 1985, foram sintetizados os fulerenos, mais conhecidos como  $C_{60}$ , onde as ligações atômicas estão organizadas em superfícies curvas semelhantes a uma bola de futebol (KROTO et al., 1985). A partir da síntese destas estruturas houve um incentivo na busca de novas estruturas. Em 1991, Sumio Iijima, apresentou os nanotubos de carbono (NTC), obtidos pelo processo de pirólise de grafite, em plasma, sob atmosfera controlada por hélio. São nanoestruturas cilíndricas com diâmetro da ordem de poucos nanômetros e comprimento da ordem de micrômetros. Caracterizam-se pelo enrolamento de uma ou várias folhas de grafeno, de forma concêntrica, em dimensões nanométricas com cavidade interna oca, (Figura 1). A força motriz para a formação de nanoestruturas fechadas de carbono tem sido atribuída à instabilidade da grafite em dimensões de poucos nanômetros, provocada pela alta energia das ligações erráticas em átomos periféricos (AJAYAN et al., 1999). O fechamento da folha de grafite na estrutura tubular é suficiente para sanar os problemas da instabilidade.



**Figura 1:** Representação de uma folha de grafite que origina um nanotubo de carbono.

Basicamente, os NTC são formados por ligações covalentes (C – C), como nas camadas da grafite e do grafeno, apresentando hibridização nominal  $sp^2$  formando arranjos hexagonais de carbono. Estes podem ser divididos em dois grupos: os NTC de camada única ou parede simples que são constituídos por apenas uma folha de grafeno enrolada, e os nanotubos de paredes múltiplas que são constituídos de vários cilindros concêntricos de grafeno, espaçados de 0,34 a 0,36 nm um do outro (RAO et al., 2001), conforme Figura 2.



**Figura 2:** (a) nanotubo de parede simples, (b) nanotubo de paredes múltiplas, (adaptado de DRESSELHAUS et al., 1998).

Dependendo de sua forma estrutural, podem possuir diferentes propriedades eletrônicas: os SWNT podem apresentar comportamento metálico ou semi-condutor, enquanto os MWNT somente semi-condutores (KLUMPP et al., 2006). Apresenta grande número de possibilidades em aplicações tecnológicas, devido as suas propriedades como a alta condutividade elétrica, magnéticas, ópticas e mecânicas. Os nanotubos de carbono já são utilizados como pontas de elétrons para *displays* de tela plana, pontas pra microscopia de sonda, estocagem para gás, suporte para catalisadores, na obtenção de membranas para filtração, aditivos para polímeros, sensores, nanopinças, músculos artificiais, entre outros (HUCZKO, 2002).

Também a funcionalização dos NTC tem sido vista como uma forma de utilização em potencial na nanotecnologia, com interesse químico e biológico. Dependendo do tipo de funcionalização (covalente ou não covalente ou interações tipo Van der Waals) podem aumentar as características de solubilidade. Como consequência um amplo campo de aplicações surge incluindo o uso de NTC como sistema carreadores de fármacos, suporte para adesão de lipossacarídeos (KLUMPP et al., 2006), entre outros.

No momento, os nanotubos ainda são um desafio para os laboratórios de pesquisa, pois não faltam perguntas a respeito das possibilidades de uso, sobre como ele reage e varia quando combinado com outros materiais e, ainda como garantir a síntese dos próprios nanotubos de maneira eficiente, com menos impurezas, a baixo custo e em larga escala. Toda

nova tecnologia traz um receio inicial, ninguém sabe com antecedência se o que está sendo feito é bom ou ruim.

Com a grande aplicabilidade dos mesmos, vários métodos para sua obtenção, já foram desenvolvidos, sendo os principais: a descarga por arco (IIJIMA, 1991; BETHUME, e IIJIMA et al., 1993), a ablação por laser (YAKOBSON et al., 1997) e a deposição química de vapor (CVD)(ANDREWS et al., 1999; LYU et al., 2003).

As condições de crescimento são diferentes e complexas para estas formas de síntese, e estes métodos apresentam alguns pontos em comum na preparação dos NTC: os catalisadores que, geralmente são metais de transição ou misturas deles, e utilizados como guias na formação dos NTC (CHEN et al., 2004). Cada método de síntese parece possuir uma mistura ótima, e os elementos mais empregados são o níquel, o cobalto, o ferro e o cobre (FERREIRA, 2003). Com isso, ao final da síntese, além dos NTC formados, também são encontrados carbono amorfo, fulerenos e resíduos metálicos do catalisador. Disto é imprescindível uma etapa de purificação do material obtido (BOROWIAK-PALEN et al., 2002; FERREIRA, 2003).

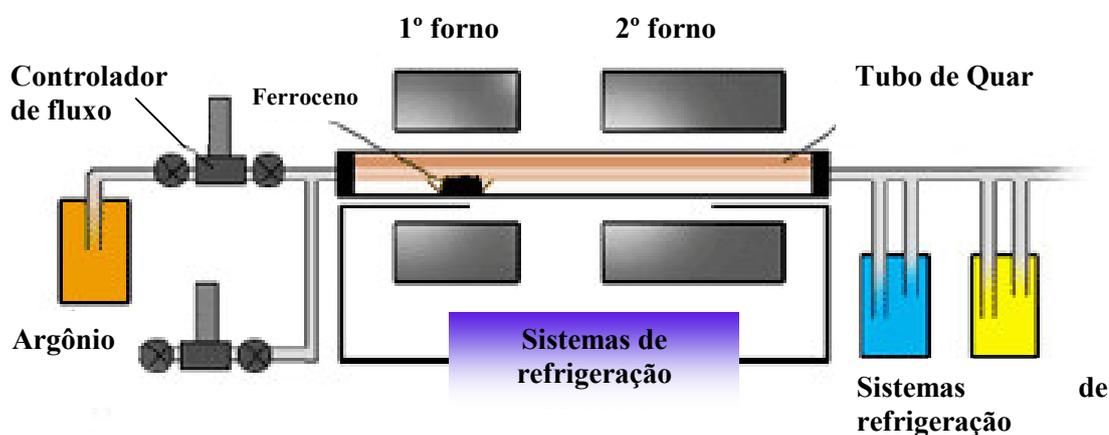
## **2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO**

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas por Iijima, (1991) e em seguida a síntese de nanotubos de carbono de paredes simples por Iijima et al, (1993) e Bethume e colaboradores (1993), os nanotubos tornaram-se promissores, levando a aplicações especiais como estocagem de energia, sonda de microscopia de força atômica, transistor na microeletrônica, displays (CHEN et al., 2004), opto eletrônicos e na biomedicina (REYHANI et al., 2007), devido a suas perfeitas estruturas exibindo propriedades físicas e químicas únicas. Como citado, vários métodos de síntese de nanotubos de SWNT e MWNT têm sido desenvolvidos. Porém os métodos mais comuns serão descritos a seguir.

### **2.2.1 Deposição Química de Vapor**

O método de deposição química de vapor (CVD) é um dos mais utilizados, devido às condições experimentais serem de um custo inferior à dos outros métodos descritos, além de se poder ter um maior controle dos elementos envolvidos e, sobretudo as condições térmicas requeridas que estão abaixo dos 1000 °C. O método CVD envolve a reação de decomposição

de um vapor ou gás precursor, contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte. Gases como o metano ( $\text{CH}_4$ ), (REYHANI et al., 2007), acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) (LYU et al., 2003), propileno ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) (HUANG et al., 2003) e líquido como o xileno ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ) (ANDREWS et al., 1999), são algumas fontes de carbono utilizadas no processo por deposição química de vapor. Os NTC são nucleados e crescidos pelos átomos de carbono advindos da decomposição do hidrocarboneto. O processo acontece a altas temperaturas, onde o metal catalisador se aglutina em nanopartículas separadas, que servem como centros de crescimento, ficando na fase ou no topo dos nanotubos (MENEZES, 2008). A figura 3 ilustra o esquema do método por CVD.

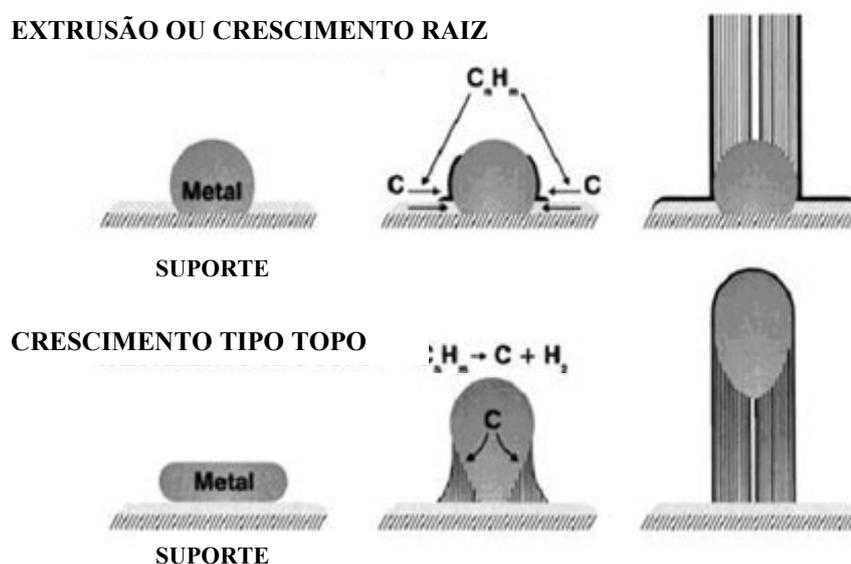


**Figura 3:** Representação esquemática do aparato de decomposição química de vapor (CVD), para a produção de NTC (adaptado de DAENEM et al., 2003).

O grande segredo do crescimento dos nanotubos é uma boa preparação das partículas catalisadoras. Nesta técnica, o catalisador metálico pode ser gerado um pouco antes do processo (*in situ*) ou pode ser suportado sobre um substrato, os quais devem possuir diâmetros nanométricos e estarem distribuídos uniformemente sobre o substrato (XU et al., 2001). Diferentes mecanismos de crescimentos têm sido propostos, tais como “tipo topo” e “tipo raiz”, para interpretar o crescimento dos nanotubos. No modelo “tipo topo”, assume-se que o hidrocarboneto se decompõe sobre a parte superior da superfície de uma partícula metálica para formar átomos de carbono e hidrogênio e, em seguida, os átomos de carbono se difundem através dela ou sobre sua superfície, até que finalmente se depositam sobre a superfície inferior, formando os nanotubos. As partículas ficam nas pontas dos NTC durante o crescimento. Quando as partículas de catalisador apresentam um tamanho muito reduzido ( $\sim 1$

nm) os nanotubos crescem com a partícula metálica em seu topo. Tal tipo de crescimento é chamado de “topo” (NASCIMENTO, 2008).

No modelo “tipo raiz”, um hidrocarboneto é decomposto sobre a superfície lateral da partícula metálica e os átomos de carbono se difundem através delas, formando os nanotubos na parte superior da superfície do metal. Neste caso, a partícula metálica permanece como um suporte para o nanotubos (ANDREWS et al., 1999; XU et al., 2001). Veja com detalhes as formas de crescimento dos NTC na Figura 4.



**Figura 4:** Representação das formas de crescimento do “tipo topo” e do “tipo raiz”. (Adaptado de SINNOTT et al., 1999).

Alguns autores como Chen e colaboradores (2004B), observaram que a partícula se divide em duas, onde uma parte delas fica no substrato e a outra na ponta. Os diferentes tipos de mecanismos de crescimento são dependentes das interações entre as partículas metálicas e a superfície do substrato. Quando a interação é fraca, as partículas metálicas podem se separar do substrato e serem levadas para as pontas dos nanotubos, caso contrário às partículas permanecem fixas ao substrato (XU et al., 2001).

O método de CVD possui muitas vantagens em relação a outros, pois pode sintetizar nanotubos com alta pureza, alto rendimento, crescimento seletivo e alto alinhamento (ANDREWS et al., 1999). Este método oferece rotas, nos quais os principais parâmetros são mais fáceis de serem controlados. Sendo eficiente, versátil e tecnologicamente compatível com importantes processos de preparação de nanomateriais (REYHANI et al., 2007).

Segundo Reyhani e colaboradores (2007) a produção por CVD com aquecimento térmico é preferida pela simplicidade e baixo custo, sendo perfeitamente adequado à produção de nanomateriais para aplicações industriais. Por CVD é importante levar em conta que o tipo, a composição e a espessura da camada do catalisador têm um forte efeito no diâmetro, na taxa de crescimento, na espessura das paredes, na morfologia e na microestrutura dos nanotubos. Em seu trabalho, Reyhani e colaboradores (2007) utilizaram o método de obtenção de nanotubos de carbono por CVD para obtenção de MWNT. Utilizaram uma mistura de Pd e Ni, no qual, filmes de níquel de 5 nm e 10 nm e paládio de 10 nm foram separadamente depositados num substrato de SiO<sub>2</sub>/Si por pulverização catódica em pressão de 5 mTorr, numa potência considerada em torno de 20 a 25 W. Esta mistura catalítica foi colocada num forno tubular, com temperatura em torno de 940 °C, onde o gás precursor (metano) com alta pureza foi introduzido para o crescimento dos NTC.

Andrews e colaboradores (1999) produziram MWNT altamente alinhados e com alto grau de pureza por esse método, através da decomposição catalítica de uma mistura de xileno e ferroceno a 650 °C (o ferroceno tem se mostrado uma boa fonte para produção de partículas de Fe como catalisador para o crescimento dos NTC) (ANDREWS et al., 1999). As sínteses foram realizadas em um forno de dois estágios com zonas de pré-aquecimento e pirólise, conforme Figura 3. A zona de pirólise possuía um substrato para o depósito dos nanotubos de carbono. Já na zona de pré-aquecimento o xileno e o ferroceno foram volatilizados e carregados pelo fluxo de Ar e H<sub>2</sub> para a região da reação. Os NTC são formados pela reação de decomposição do vapor do xileno sobre as partículas de Fe depositados *in situ* sobre um substrato de quartzo. A maioria dos tubos apresentou nanopartículas de Fe em suas extremidades, oriundas do catalisador no processo de crescimento.

Já Huang e colaboradores (2003) produziram NTC pela decomposição de propileno em nanoaglomerados de catalisadores de Fe-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O Fe e o Mo foram usados como componentes catalíticos, enquanto o óxido de alumínio foi o catalisador carreador. A relação do Fe para o Mo e para o Al foi de 9:1:5. O produto obtido tinha, além dos MWNT, resíduos de catalisador (Fe-Mo e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) os quais foram observados pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Para produzir MWNT por CVD, Chen e colaboradores (2004 B) utilizaram uma mistura de gases precursores de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. Nanopartículas catalíticas de cobalto foram depositadas em um *wafér* de Silício (Si). A espessura do catalisador de cobalto foi de 7,5 nm. A vazão de gás utilizado de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> foi de 18 sccm e 2 sccm respectivamente. A temperatura utilizada no processo foi de 600 °C, obtendo-se nanotubos com alta qualidade estrutural.

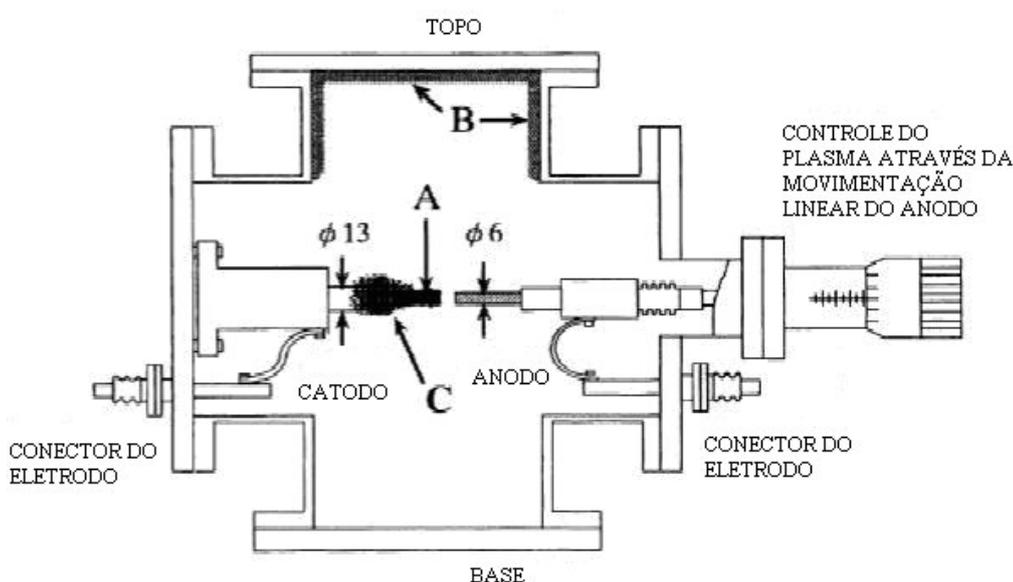
Veríssimo e colaboradores (2008) estudaram o crescimento dos NTC a partir do método por CVD. Avaliaram o gás precursor e a influência de partículas catalíticas de níquel. Foram feitos filmes de Ni com 6 nm de espessura, depositados sobre substratos de Si e estes foram pré-tratados a 500 °C e a 700 °C. O pré-tratamento térmico dos filmes de Ni a diferentes temperaturas resultaram na formação de partículas metálicas com cristalinidade e morfologia variadas (essas diferenças resultam na formação de diferentes nanoestruturas de carbono). Foi observado um crescimento mais controlado de nanotubos de carbono para amostras de catalisador pré-tratadas a 700 °C. Foram utilizados gases precursores ( $\text{CH}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) a temperaturas que variaram de 700 a 950 °C para o crescimento. Amostras preparadas com metano por trinta minutos a diferentes temperaturas de crescimento mostraram elevada densidade de nanotubos de carbono nas bordas do substrato. Quando usaram acetileno por um minuto de nucleação, foi verificado crescimento semelhante ao metano num tempo de trinta minutos e ocorreu formação dos nanotubos sobre todo o substrato. Foi observado que o tempo de nucleação dos nanotubos nas partículas metálicas do catalisador são diferentes ao longo do substrato. O metano por apresentar maior reatividade “envenena” as partículas no centro do substrato, impedindo o crescimento dos nanotubos de carbono. Assim a possibilidade de controlar os diversos parâmetros da técnica por CVD, faz deste um importante método de preparação de NTC.

Como visto, as nanoestruturas dos NTC produzidos por CVD são dependentes de parâmetros do processo, como por exemplo: temperatura, pressão, quantidade do precursor, forma e diâmetro das partículas do catalisador. Através desse método é possível controlar estes parâmetros, produzindo nanotubos de maior pureza, quando comparado com as técnicas de ablação por laser e descarga por arco (FERREIRA, 2003). Mesmo assim, esse processo necessita da pirólise da grafite, trazendo consigo a produção paralela de carbono amorfo e a presença inevitável de partículas metálicas oriundas dos catalisadores. Assim, se faz necessário uma etapa de purificação dos nanotubos formados (HERBST et al., 2004 e WANG et al., 2007).

### 2.2.2 Descarga por Arco Elétrico

O método descarga por arco elétrico para a produção de NTC está baseado em uma descarga elétrica gerada entre dois eletrodos de grafite, que são mantidos a uma pequena distância um do outro ( $< 1$  mm), para que a corrente passe e gere um plasma entre eles

(FERREIRA, 2003), aquecendo a grafite que logo depois é condensado na forma de fuligem que contem os NTC (MENEZES, 2008). O processo ocorre em uma câmara de aço selada, geralmente contendo um gás inerte. A temperatura do plasma entre os eletrodos é próxima dos 4000 °C e, neste sistema, a grafite é sublimada do eletrodo positivo (cátodo) e depositada no eletrodo negativo (ânodo) ou nas paredes da câmara. O material depositado contém nanotubos, normalmente do tipo MWNT. A fim de manter o plasma, os eletrodos são continuamente movimentados com o intuito de manter a distância entre os mesmos. O ânodo é movimentado continuamente na direção do cátodo.



**Figura 5:** Representação esquemática do método descarga por arco elétrico (adaptado de JOURNET et al., 1998). A = eletrodo de grafite; B = depósitos de NTC na parede da câmara; C = local de crescimento dos NTC no eletrodo de grafite.

Nesse método, variáveis como: tipo do eletrodo, efeito da natureza do gás inerte, pressão, temperatura, natureza da corrente elétrica, rotação do ânodo e catalisadores podem influenciar na qualidade, rendimento e distribuição de diâmetros dos NTC (FERREIRA, 2003). Este método foi utilizado na obtenção dos primeiros NTC registrados (Iijima, 1991); (Bethume et al., 1993); (Iijima et al., 1993). A condição experimental utilizada por Iijima em 1991 assemelhava-se as condições de síntese dos fulerenos ( $C_{60}$ ), porém a pressão usada na câmara era menor e o gás inerte utilizado foi o argônio. Os tubos obtidos apresentavam vários cilindros concêntricos (os MWNT) com variações nos números de paredes e no diâmetro interno e externo. Entretanto o rendimento foi pequeno, provavelmente pela produção paralela

de outras morfologias durante a síntese. A técnica de descarga por arco também pode ser empregada para obtenção de SWNT. Neste sentido dopando a grafite do cátodo com metais (2% de Fe, Ni ou Co), Iijima e colaboradores e Bethume e colaboradores (1993) obtiveram SWNT isolados ou na forma de feixes. Para Bethume e colaboradores (1993) o catalisador (Co) utilizado tem papel importante na formação dos SWNT e sugere que o processo de nucleação específico pode ser responsável pela alta uniformidade dos diâmetros dos tubos. Já para Iijima e colaborador (1993) partículas de Fe servem como catalisadores heterogêneos na fase de vapor para o crescimento e formação dos nanotubos de paredes simples. Os diâmetros dos nanotubos apresentaram aproximadamente 1 nm, tanto os isolados como os agrupados e o comprimento variou de 500 nm até mais de 10  $\mu\text{m}$ .

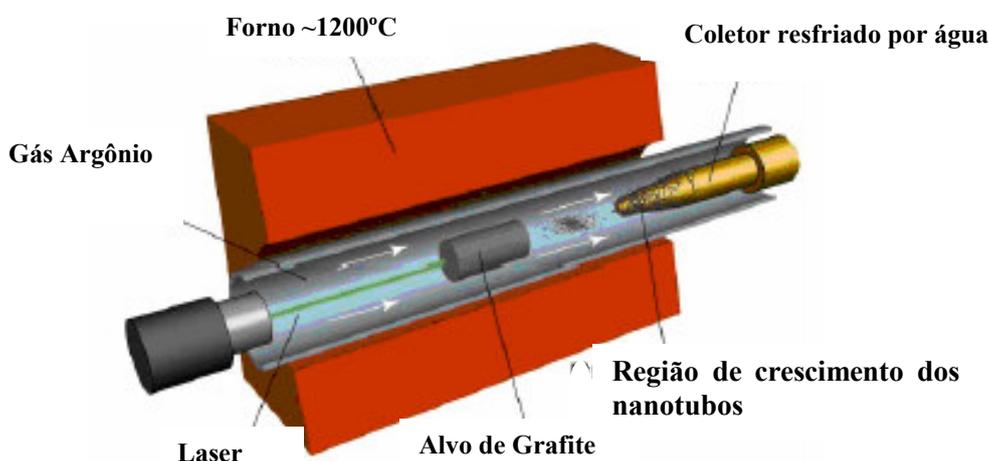
Em seu trabalho Marthur e colaboradores (2007) conseguiram produzir MWNT simultaneamente junto com SWNT, usando processo de descarga em arco elétrico. Os compostos inorgânicos utilizados como catalisadores foram o Ni e Co, sendo esses empregados no ânodo e a grafite aplicada pura no cátodo. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) revelou a presença de feixes de SWNT, juntamente com carbono amorfo e partículas catalíticas (ou catalisador encapsulado em nanocamadas de grafite), depositadas na câmara. Microestruturas alinhadas ao longo do cátodo, também foram encontradas. Essas microestruturas exibidas eram MWNT, apresentando diâmetro externo que variavam de 20 a 25 nm. Espectros Ramam confirmaram a presença dessas duas nanoestruturas de carbono. Pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi confirmado que o depósito no cátodo predominantemente continha MWNT. Vários movimentos semelhantes no cátodo foram realizados a fim de coletar quantidades suficientes de ambos os depósitos. Com um consumo de 6 cm do comprimento do eletrodo em 30 minutos foram obtidos cerca de 5 a 8 g de depósitos ( NTC, carbono amorfo, etc.) por movimento, com uma taxa de crescimento de 40:60 (câmara : cátodo). Segundo os autores MWNT não requerem catalisadores para o crescimento na descarga por arco. Análises das amostras por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), mostraram que o depósito não continha qualquer impureza metálica, enquanto o depósito na câmara continha cerca de 36% de catalisador (cerca de 18,2% de Ni e 18,8% de Co).

### 2.2.3 Ablação por Laser

O método de ablação por laser pode ser usado para a síntese de NTC. Neste método a grafite é vaporizada através da irradiação direta de laser sobre a grafite na presença de

atmosfera inerte (GUO et al., 1995A). O carbono é vaporizado da superfície de um bastão sólido de grafite ( $d = 1,25 \text{ cm}$ ), em um fluxo de hélio ou argônio de velocidade de  $0,2 - 2 \text{ cm/s}$  e pressão de 500 torr. Geralmente a temperatura necessária para a vaporização pode variar de  $1200$  a  $4000 \text{ }^\circ\text{C}$  que é próxima à temperatura de fusão do grafite.

Neste procedimento, a grafite é colocada no interior de um tubo de quartzo, que é fechado e evacuado ( $<10 \text{ torr}$ ) e a temperatura é elevada a  $\sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . O tubo de quartzo é preenchido com gás inerte e o alvo é focalizado com lentes que fornecem *spots* de  $3-6 \text{ mm}$ . O laser é acionado e varre toda a superfície de grafite, mantendo a mesma lisa e uniforme, dispensando movimentação do grafite. O fluxo de gás arrasta as espécies de carbono geradas, depositando-as na superfície do coletor (Figura 6).



**Figura 6:** Representação esquemática do método ablação a laser (adaptado de YAKOBSON et al., 1997).

O método de ablação a laser também produz nanotubos SWNT e MWNT. Os nanotubos de parede múltiplas podem ser produzidos, quando grafite pura é submetida à ablação (GUO et al., 1995 B). Os tubos obtidos por esse grupo apresentaram de 4 a 24 cilindros e comprimento superior a  $300 \text{ nm}$  apresentando alto rendimento e qualidade a  $1.200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quando a temperatura do forno foi reduzida a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  as paredes dos tubos apresentaram muitos defeitos estruturais e quando a temperatura foi de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , nenhum tubo foi observado. A grafite pura gera nanotubos de paredes múltiplas enquanto que os nanotubos de parede simples são gerados quando metais de transição são adicionados como dopantes ao grafite. Nestas condições também são formados como subprodutos o carbono amorfo e os fulerenos

(THESS et al., 1996; GUO et al., 1995A), levando a necessidade de uma etapa de purificação (FERREIRA, 2003).

Segundo Borowiak-Palen (2002) nanotubos de paredes simples foram produzidos por esse método com altos rendimentos (cerca de 70%), porém, partículas catalíticas como Ni e Co foram identificados como contaminantes. Estes catalisadores foram identificados pela técnica de espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), os quais faziam parte de cerca de 31% do peso total da amostra. Porém a forma de como a amostra de nanotubo de carbono foi preparada para a identificação destas impurezas não foi detalhada. Por ablação a laser, o diâmetro dos nanotubos bem como o rendimento é fortemente influenciado pela temperatura do processo. Com baixas temperaturas há pouco rendimento na formação de SWNT e MWNT.

O rendimento depende de vários fatores como: campo elétrico (GUO et al., 1995), tipo do catalisador, potência, comprimento da onda do laser, temperatura do forno, pressão, tipo do gás e geometria do fluxo próximo do alvo de grafite (FERREIRA, 2003).

### **2.3 MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO**

Uma das principais dificuldades que se tem na pesquisa e mesmo na utilização dos nanotubos de carbono está relacionada à questão de sua pureza. Os diferentes métodos de síntese fazem uso de diversos tipos de catalisadores, geralmente metálicos, que, via de regra, ficam incorporados ao produto final. Outro aspecto comum a estes materiais é a presença de nanotubos com diferentes características (e grau de incorporação dos resíduos do catalisador) e outros materiais carbonáceos, como, por exemplo, carbono amorfo, o que certamente tem implicações sobre suas propriedades. Na tentativa de obter nanotubos com grau maior de pureza, vários procedimentos de purificação são apresentados na literatura (DAENEN et al., 2003). Porém, grande parte deles, além de apresentarem altos custos, consomem tempo considerável. Estes procedimentos passam por tratamentos térmicos em temperaturas geralmente inferiores a 400 °C, por tratamentos com ácidos fortes, (o ácido clorídrico, o ácido nítrico entre outros). Enquanto os tratamentos térmicos visam geralmente à eliminação dos carbonos amorfos, os tratamentos ácidos buscam a eliminação dos resíduos dos catalisadores. A necessidade de uma discussão mais detalhada a respeito da purificação desses nanomateriais é importante devido às enormes potencialidades colocadas para este grupo de materiais.

Uma variedade de sínteses e métodos de purificação foi desenvolvida para SWNT e MWNT, com o objetivo de atingirem estruturas livres de defeitos e com alta qualidade, necessitando, antes de serem usados, possuir alta pureza. A maioria das aplicações com NTC requer o material com mínimo de resíduos metálicos (WANG et al., 2007). Geralmente os NTC apresentam metais e outras impurezas carbonáceas, como carbono amorfo, fulerenos, que são formados e aderidos ao tubo junto ao seu crescimento. Os nanotubos poderão ter seu uso limitado para muitas aplicações, quando apresentarem pequenas quantidades de metais residuais no tubo e também quando apresentarem defeitos ao longo das camadas. Defeitos dentro dos MWNT podem reduzir propriedades, tais como propriedades elétricas (CHEN et al., 2004 A). A presença de impurezas tem significativa influência nas propriedades dos NTC. Após sua síntese são caracterizados e purificados, mas ainda assim não ficam 100% puros, restando contaminantes em sua estrutura. Mesmo assim, são utilizados em setores produtivos e de pesquisa, sem se ter um conhecimento profundo de sua constituição e sua toxicidade. Para muitas aplicações práticas, traços dos metais catalisadores são mais prejudiciais que as demais impurezas e até mesmo que o NTC (HUANG et al., 2003). A purificação pode alterar várias propriedades dos nanotubos como o comprimento, pureza, grau de agregação, estrutura das camadas e a superfície, também comprometendo sua aplicabilidade (HELLAND et al., 2007).

Entre os métodos de purificação de NTC, citam-se o tratamento com ácidos, a oxidação, o anelamento, a ultrassonicação, a purificação magnética, a cromatografia e a micro filtração. Todos visam à eliminação de impurezas (DAENEM et al., 2003). Devido à forma estrutural dos nanotubos as impurezas estão presas na estrutura do corpo dos nanotubos e muitas vezes as técnicas usadas não conseguem na totalidade as remover.

Wang e colaboradores (2007) usaram tratamento a ácidos da matriz carbônica com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  para remoção dos metais presentes. Porém alguns nanotubos de carbono podem ser consumidos durante a oxidação, quando  $\text{H}_2\text{O}_2$  for usado. Os ácidos alteram a estrutura dos nanotubos, podendo levar até a sua destruição (HUANG et al., 2003). Um método de oxidação depende de muitos fatores, como tipo do metal catalisador, tempo de oxidação, agente oxidante e temperatura. Segundo Huang e colaboradores (2003) os trabalhos tem foco na remoção de impurezas metálicas por tratamento ácido e térmico. MWNT foram obtidos com pureza superior a 96%, quando tratados com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  a  $3 \text{ mol L}^{-1}$ . Sabe-se que altas temperaturas e baixas pressões são eficientes para a remoção dos metais (KRUG, 2008). Geralmente, no tratamento com ácido, a superfície do metal deve ser exposta por oxidação ou sonicação, por isso o uso em conjunto de oxidação e sonicação são empregados.

O uso de ultrassom aplicado a NTC, desagrega os feixes de nanotubos da fuligem, porém não remove as nanopartículas do catalisador ou carbono amorfo. A remoção destas nanopartículas exige tratamentos oxidativos específicos para cada tipo de catalisador, utilizado na produção de SWNT (ROMEIRO et al., 2002).

Os métodos analíticos para verificar a estrutura dos NTC, após a purificação, são importantes também para determinar a qualidade e pureza, porém, impurezas permanecem presentes mesmo após a utilização de métodos de purificação. Métodos físicos como filtração e centrifugação também não são eficientes para a remoção das impurezas (HUANG et al., 2003).

Chattopadhyay e colaboradores (2002) purificaram SWNT com completa eliminação das impurezas metálicas (Ni e Co) retidas entre os feixes dos tubos, usando tratamento ácido com uma mistura de  $\text{HNO}_3$  e HF 1:1 e surfactante (Triton-X 100). Análise de energia dispersiva de raios-X (EDAX) confirmou a purificação. O tratamento ácido se sucedeu da seguinte forma: foram pesados 50 mg de SWNT não purificados (Tubes@rice) e sonicados por cinco horas em misturas ácidas de  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ;  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  e  $\text{HF}$ . Em todas as misturas foram usadas surfactantes (Triton-X 100). Anelamento a  $1.100\text{ }^\circ\text{C}$  foi realizado para eliminar um número de imperfeições estruturais e químicas associados com os SWNT. Este anelamento foi realizado em um contínuo fluxo de Ar (99% pureza) durante um período de 10 horas, para assegurar que as impurezas carbonáceas restantes fossem eliminadas, após tratamento com ácido. A mistura de  $\text{HNO}_3$  e HF com surfactante mostrou-se mais eficiente na remoção das impurezas metálicas. O ácido fluorídrico apresenta melhor capacidade de envolver os SWNT (cálculos teóricos sugeriram que nanotubos de pequenos diâmetros tem uma interação favorável com o ácido fluorídrico, proporcionando acesso do ácido entre os feixes de SWNT e, portanto, maior acesso às impurezas metálicas), sendo um fator chave para a eliminação das impurezas catalíticas. Além disso, a sonicação conjugada com um ácido oxidante (como o ácido nítrico) facilita a remoção do catalisador via a abertura das pontas dos SWNT. Também, a presença do surfactante melhora significativamente a dispersão dos feixes dos SWNT na mistura ácida, o que possibilita a eliminação das impurezas metálicas aprisionadas entre os feixes dos SWNT. O uso da técnica de espectroscopia Raman indica que a forma estrutural dos nanotubos de carbono não foi comprometida com o tratamento de purificação com sonicação, HF/ $\text{HNO}_3$  mais o surfactante.

Já Huang e colaboradores (2003) propuseram o procedimento a vácuo para purificar MWNT em altas temperaturas e baixas pressão. A maior pressão utilizada foi de  $10^{-3}$  Pa para que as amostras não fossem oxidadas e as impurezas fossem facilmente evaporadas. Para

comparar, foi usado ácido clorídrico, nítrico e uma mistura deles. Os MWNT apresentavam cerca de 90% de pureza restando após a purificação cerca de 10% de impurezas (catalisador metálico de Fe-Mo-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Análises termogravimétricas confirmaram que através do processo de purificação por anelamento a vácuo, a 2000 °C por 5 horas a pureza aumentou de 89% para 99,9%. O metal foi eliminado devido à sublimação do Fe-Mo e do componente carreador  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pressupõem-se que exposto à altas pressão e altas temperaturas o metal e partículas de óxidos de metais são convertidos em vapor e eliminados. Segundo os autores, o aquecimento acima da temperatura de evaporação do metal, não iria remover o metal encapsulado dentro dos NTC. Mas foi conseguida a eliminação quase que completa do metal encapsulado por anelamento (em torno de 2000 °C). Este é um dos poucos trabalhos encontrado na literatura que mostra que altas temperaturas são eficientes para a remoção de óxido metálico ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Isso deve ocorrer porque a baixas pressões, a temperatura de evaporação de partículas metálicas diminui e óxidos podem ser reduzidos, o que indica alta porcentagem de remoção dos catalisadores. Mas nem todo método é eficiente e, portanto, camadas de carbono foram removidas após o tratamento a vácuo e ao aquecimento, além do que os NTC apresentaram suas pontas abertas e defeitos em seu corpo. Segundo os autores, esses defeitos caracterizam o meio de escape de vapor do metal e dos óxidos metálicos para a purificação. Pode ser considerado um método eficiente para a purificação, porém as qualidades estruturais e morfológicas dos nanotubos ficam comprometidas.

Um método considerado bom por Wang e colaboradores (2007) para a produção de SWNT com alta qualidade é o processo por HiPco (processo a altas pressões com CO). Porém a produção desse material conta com aproximadamente 35% de impurezas do seu peso total, consistindo em nanopartículas de ferro, inclusas nas camadas do carbono. Existem métodos de purificação em que é explorado a fase gasosa para oxidação como o  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  ou vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  a elevadas temperaturas, ou a oxidantes químicos como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{KMnO}_4$ . Esses processos agridem severamente os nanotubos produzidos por HiPco. Para purificar os SWNT de HiPco estes foram, aquecidos levemente a temperaturas de 40 a 70 °C em uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e HCl. As impurezas metálicas (Fe) foram lentamente dissolvidas. Este processo engloba oxidação do material inicial com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e remoção do metal catalisador com HCl. Porém, nesse processo, nem todas as impurezas são removidas devido às camadas do carbono. O maior problema encontrado nesse processo é que os SWNT são consumidos pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , resultando num baixo rendimento (em alguns casos abaixo de 1%). Não se sabe exatamente como a  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode quebrar as camadas de carbono. Porém a maioria das camadas de carbono que apresentam nanopartículas de ferro não são perfeitamente grafitizadas. Os autores

acreditam que o peróxido de hidrogênio pode penetrar nas superfícies através das imperfeições e combinar-se com o ferro incluso para promover a decomposição das camadas de carbono.

Os pesquisadores Hong e colaboradores (2006) purificaram MWNT produzidos a partir da decomposição catalítica do metano. Foram usados como catalisadores, para o crescimento dos tubos, os óxidos inorgânicos NiO/TiO<sub>2</sub>. Processos como refluxo com ácido/oxidação química e refluxo a ácido/oxidação com O<sub>2</sub> foram comparados. Primeiramente 0,5 g de MWNT foi refluxado em ácido por 6 horas (HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram comparados na remoção das impurezas sob iguais condições). Após os MWNT serem tratados primeiramente com ácidos, foram em seguida, oxidados quimicamente. A oxidação ao ar foi feita em um forno a 350 °C por 2 horas. A oxidação química foi feita usando KMnO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 80 °C por 1 hora e então separados da solução química usando microfiltração. Testes adicionais foram realizados elevando a temperatura. Análise termogravimétrica (TGA) foi usada para identificar a pureza das amostras. Quando purificados por refluxo com HNO<sub>3</sub>, seguido por oxidação química usando KMnO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> observou-se que os MWNT começaram a ser oxidados a 450 °C e completamente a 650 °C. A faixa de temperatura o percentual do peso da amostra reduziu de 95 para 75%, mostrando que a amostra continha somente 20% de nanotubos. Segundo os autores a temperatura em que os nanotubos começaram a ser oxidados é menor do que a temperatura de síntese do mesmos (500 °C) isto se deve ao metal catalisador estar nos MWNT e assim aumentar a taxa de combustão, reduzindo a temperatura de combustão/oxidação. Quando foi usado refluxo com HNO<sub>3</sub> seguido por oxidação ao ar, não ocorreu perda de peso até a uma temperatura de 400 °C, indicando que a amostra estava livre de carbono amorfo. Acima dessa temperatura os nanotubos começaram a ser oxidados (500°C). Mesmo assim, esse método mostrou-se melhor que a oxidação química resultando em torno de 84% de pureza nas amostras. Também foi realizada oxidação a ar, seguida por refluxo com ácido nítrico e re-oxidação ao ar, para abrirem as pontas dos nanotubos e expor os óxidos metálicos a solvatação com o ácido. Nestas condições, acima de 500 °C a amostra começou a ser oxidada, levando a perda total da amostra de 92%, a 850 °C, restando uma quantidade de resíduos de 8% atribuído aos catalisadores NiO/TiO<sub>2</sub>. Quando usada oxidação ao ar seguido por refluxo com ácido sulfúrico e re-oxidação ao ar, atingindo a temperatura de 850 °C os nanotubos foram parcialmente destruídos e a quantia de resíduos do catalisador medido foi de 0,01%, obtendo-se MWNT com pureza de 99,9%, conferindo ao H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> maior eficiência para dissolver os metais catalisadores quando comparado ao HNO<sub>3</sub>.

Um sistema de digestão por microondas também foi proposto para a purificação dos MWNT. Neste procedimento, Chen e colaboradores (2004A) colocaram a amostra de MWNT em um tubo de digestão com uma mistura 1:1 de  $\text{HNO}_3$  5 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{HCl}$  5 mol  $\text{L}^{-1}$  por 20 minutos, com uma potência de 100 W. Uma segunda etapa foi realizada a 210 °C por 30 minutos. Pelo sistema de microondas, os ácidos inorgânicos absorvem o calor e a energia e rapidamente dissolvem os metais. O tempo envolvido no processo, para essas duas etapas, foi menor do que 1 hora. Segundo os autores, os métodos de purificação para remover os catalisadores com ácidos demoram até 24 horas, causando rupturas nas paredes dos tubos, quando não leva a oxidação. Com esse método foi verificado que a quantidade de catalisadores foi reduzida de 30 para 5,15% do peso da amostra, não ocorrendo danos aos tubos devido ao tempo e a temperatura usada no processo.

Teixeira e colaboradores (2007) realizaram estudos de purificação em amostras de SWNT sintetizados no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG. As amostras foram produzidas pelo método por CVD utilizando-se catalisador Fe/Mo, suportados em óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) e como fonte de carbono o etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). As impurezas foram avaliadas nesses nanotubos por análise térmica (teor total), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), fluorescência de raios X (XRF) e microanálise por espectroscopia de dispersão de energia (EDS). A caracterização da composição da amostra bruta revelou cerca de 50% de impurezas com a presença de C, Mg, Fe e Mo, além de traços de Ca, Ti e Zn. Para a purificação foram usados quatro diferentes procedimentos: 1) as amostras foram colocadas em  $\text{HCl}$  6 mol  $\text{L}^{-1}$  por quatro horas sobre refluxo; 2) amostras de nanotubos foram colocadas por quatro horas em  $\text{HCl}$  6 mol  $\text{L}^{-1}$  e em seguida por mais oito horas sob refluxo; 3) foram tratadas com  $\text{HCl}$  6 mol  $\text{L}^{-1}$  por duas horas sob banho de ultrassom; 4) finalmente a purificação foi realizada com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  (1:1) por quatro horas sob refluxo. Após o tratamento constataram que o  $\text{MgO}$  foi facilmente eliminado por tratamentos ácidos. Análises por difração de raios-X mostrou que os tratamentos foram eficazes na remoção dos óxidos de Fe, mas não dos carbetos de Fe e Mo ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Quando as amostras brutas e purificadas foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), apenas um pequeno sinal de Fe e nenhum de Mo foram identificados. Isto foi indicio de que as partículas metálicas estavam encapsuladas por multicamadas gráficas, dificultando o ataque ácido e sua remoção. A purificação dessas amostras de nanotubos preparadas com o sistema de Fe-Mo/ $\text{MgO}$  foi realizada por esses autores os quais constataram que o Mg é facilmente eliminado por tratamentos ácidos, porém os resíduos de Fe e Mo persistiram devido a formação de carbetos estáveis, encapsulados em multicamadas de grafite.

Marthur e colaboradores (2007) purificaram NTC produzidos pelo método de descarga por arco elétrico. Foram usados como catalisadores Co/Ni impregnados no ânodo para o crescimento das nanoestruturas. Os MWNT foram produzidos livres de impurezas (eles não requerem uso de catalisadores para seu crescimento, na descarga por arco) e os SWNT continham aproximadamente 36% do seu peso em catalisador, confirmado pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. O tratamento de purificação envolveu o uso de HCl e HNO<sub>3</sub>, sonicação e refluxo, além de oxidação ao ar ou combinação desta com subsequente etapa com ácido. Usaram 0,5 g de amostra de SWNT. Uma substancial perda de peso foi observada em torno de 350 °C, o que corresponde à oxidação do material carbonoso (carbono amorfo), porém essa perda de peso continuou até 400 °C o que reduziu em 30% do peso da amostra. Cerca de 24 a 36% do peso total do material restante consiste de partículas de Ni e Co ou óxidos desses. Os resultados confirmaram que a maioria das partículas catalisadoras presentes no depósito da câmara, estão encapsuladas e impermeáveis para a dissolução por ácidos. Então, primeiramente oxidaram as amostras, de modo que o ácido pudesse interagir com o metal catalisador e dissolvê-los em seus nitratos metálicos. Por isso, utilizaram oxidação ao ar com temperaturas de até 350 °C para garantir o mínimo de perda de nanotubos. A temperatura foi mantida a 350 °C e varias amostras foram aquecidas isotermicamente por diferentes tempos (0,5, 1, 3, 6 e 9 horas), observando máxima perda de peso (30%) após 6 h de oxidação com remoção de carbono amorfo e perdas de nanocamadas de grafite. Após esse tempo de oxidação, cada amostra foi tratada com HCl sobre refluxo e submetidas a análise termogravimétrica. As amostras oxidadas por mais tempo (3 a 6h) seguidas por refluxo tiveram remoção significativa dos catalisadores, permanecendo na amostra purificada ainda cerca de 3% de catalisador.

## **2.4 TOXICIDADE DOS NANOTUBOS DE CARBONO**

A nanotecnologia trouxe junto com suas descobertas, novos materiais com propriedades químicas e físicas especiais. O crescente uso no campo de aplicações, como nos ambientes de trabalho e no meio ambiente, associados à exposição a partículas nanométricas levam a cuidados especiais referentes à nanotecnologia. Uma questão a ser compreendida é a interação de nanotubos com sistemas de produção e com sistemas biológicos. No último caso, a toxicidade seria creditada intrinsecamente aos nanotubos ou às impurezas que o acompanham. Tal questão, ainda não tem resposta satisfatória, o que aponta para a

necessidade de estudos nos dois sentidos: purificação/caracterização e interação com sistemas biológicos e meios de produção de nanoprodutos sem que se deixe de considerar, é claro, o meio ambiente.

Mas mesmo assim os NTC vem ganhando cada vez mais espaço, por apresentarem diferentes formas de reatividades, o que abre um leque vasto para aplicações. Dentre alguns parâmetros que afetam sua reatividade, estão à ordem estrutural, vacâncias e índices de impurezas (MENEZES, 2008).

Por serem similares em tamanhos à muitas espécies biológicas, podem ser usados com sucesso em implantes biomédicos, biosensores, veiculação de vacinas (FILHO et al., 2007) e novos biomateriais (MENEZES, 2008). Porém primeiramente é importante conhecer sua compatibilidade e suas funcionalidades biológicas. Uma vez que os nanotubos mostram-se totalmente hidrofóbicos (LAM et al., 2004), a principal dificuldade no uso em aplicações químicas, biológicas e medicinais é sua falta de interação (baixa solubilidade em solventes aquosos) (MENEZES, 2008).

Há poucos estudos encontrados relacionados aos efeitos citotóxicológicos dos NTC no organismo e ao meio ambiente. Frequentemente a metodologia para análise e as características dos nanotubos, não são especificadas, o que torna difícil de analisar e comparar um estudo ao outro. A principal rota de exposições as nanopartículas são na forma de poluição do ar, sendo a exposição por vias respiratória as que são consideradas mais patogênicas (MENEZES, 2008). Muitos estudos *in vivo* e *in vitro* sobre a toxicidade desses nanomateriais já foram desenvolvidos (KAGAN et al., 2005; 2006; PULSKAMP et al., 2007; LAM et al., 2004; BOTTINI et al., 2006; HELLAND et al., 2007; HUANG et al., 2003).

Quanto aos efeitos causados por exposição via respiratória, alguns pesquisadores como Lam e colaboradores (2004), Kagan e colaboradores (2005), Wang e colaboradores (2004), mostraram estudos realizados *in vivo*, no qual ratos foram expostos a SWNT que continham em sua estrutura contaminantes como Ni, Y, Al, Cu, Mo, Zn e Co. Como resultado, respostas inflamatórias nos pulmões, levando a declínios na função pulmonar e aumento susceptível a infecção foram observados (KAGAN et al., 2005). Lam e colaboradores (2004) detectaram perda de peso corporal, sendo estas caracterizadas por desenvolverem granulomas intersticial, fibrose e estresse oxidativo, independentemente do nanotubo de carbono e da quantidade de impureza contida no tubo.

Partículas com tamanho de 2,5 µm podem atingir os alvéolos dos pulmões, realizando interações com células alveolares e macrófagos (PULSKAMP et al., 2007). As partículas em escala nanodimensionais tem seus efeitos inerentes realçados em virtude da relação área de

superfície/massa mais elevada, uma vez que uma grande área de superfície dá a partícula maior área de contato com a membrana celular (MENEZES, 2008; KAGAN et al., 2005). A toxicidade dos nanotubos pode estar relacionada com o metal oriundo do catalisador utilizado no processo de síntese, freqüentemente o Fe e o Ni (PULSKAMP et al., 2007). Metais de transição, principalmente esses citados acima, são particularmente efetivos como catalisadores no estresse oxidativo das células, tecidos e biofluidos. Respostas inflamatórias causadas pela combinação da presença de nanotubos com o metal podem ser prejudiciais, gerando elementos oxidativos que podem interagir com o metal danificando reservas antioxidantes e induzir danos em macromoléculas (KAGAN et al., 2005).

Wang e colaboradores (2004) realizaram o estudo da toxicidade com SWNT hidrolizados com átomos radioativos de  $^{125}\text{I}$  em ratos. Os SWNT comportaram-se como pequenas moléculas, passando facilmente através de um número de compartimentos acumulando-se em todo corpo, principalmente nos ossos (exceto no cérebro). Este comportamento biológico dos nanotubos de carbono funcionalizado com iodo é comparado a pequenas moléculas e são removidas do sangue através da excreção renal. Como visto nesse caso, a funcionalização dos nanotubos tem se mostrado eficiente para o reconhecimento dos macrófagos (KAGAN et al., 2006).

Em seu trabalho Kagan e colaboradores (2005) observaram que nanotubos de carbono sem funcionalização não são efetivamente reconhecidos pelos macrófagos. Provavelmente a fagocitose não é envolvida no processo de eliminação dos nanotubos. Segundo Menezes (2008), as nanopartículas também estão sendo introduzidas em cremes epidermais, filtros solares, e estão sendo projetadas também aplicações terapêuticas e diagnósticos, o que resulta em exposição ao trato digestivo e possivelmente a corrente sanguínea. Caso ocorra falta de reconhecimento pelos macrófagos dos nanotubos, a penetração na circulação sistêmica pode ser relevante, podendo exercer efeitos extracelulares, resultando em acúmulo, nos pulmões e disseminação nos tecidos incluindo danos cardiovasculares e lesões cerebrais. Nanotubos funcionalizados podem estar associados ao engulfamento e interações com macrófagos, levando a eliminação do organismo (PULSKAMP et al., 2007). Já para Menezes (2008) a funcionalização tem sido utilizada para administrar o problema da insolubilidade em meio aquoso, permitindo a ligação de moléculas biológicas em sua estrutura. A hidrofobicidade dos nanotubos de carbono pode fazer com que moléculas como vitaminas interajam mais fortemente com SWNT do que com moléculas de solvente, como no caso a água. Essas propriedades suscitam o interesse de usar nanotubos de carbono como veículos para transporte de fármacos e também para aumentar o reconhecimento pelos macrófagos,

evitando relação entre efeitos tóxicos na saúde e suas aplicações no campo da nanomedicina (KAGAN et al., 2005).

Alguns estudos *in vitro* em relação à toxicidade também já foram realizados (BOTTINI et al., 2006; PULSKAMP et al., 2007; KAGAN et al., 2006). Pulskamp e colaboradores (2007) realizaram estudos com células epiteliais alveolares humanas, com o intuito de analisar a influência das impurezas metálicas nas respostas inflamatórias. Alguns metais com Co, Cu, Ni, Fe e Mo foram detectados nas amostras de SWNT. Porém, a forma de como os metais foi detectada não foi citada. Neste trabalho, os autores concluíram que os nanotubos induziram nas células estresse oxidativo, levando conseqüentemente a peroxidação dos lipídios, diminuição das reservas anti-oxidantes e diminuição nos níveis celulares, que provavelmente devem-se as impurezas. Segundo esses autores, se os nanotubos de carbono forem inalados e entrarem em contato com a pele, riscos de efeitos tóxicos dependerão fortemente do tipo do metal, do tamanho das nanopartículas e conseqüentemente da superfície. Já Helland e colaboradores (2007) relataram que SWNT de HiPco contendo Fe em contato com cultura de queratinócitos levaram a presença resultante de radicais livres, com redução da vitamina E, bem como, também, do aumento da peroxidação. Porém as interações células-nanotubos e a penetração dos mesmos ainda não são entendidas corretamente.

MWNT oxidados são bem mais tóxicos que outras formas de carbono (BOTTINI et al., 2006). Estudos sobre respostas citotxicológicas em linfócitos T de humanos foram estudados por Bottini e colaboradores (2006). Foram observados que os nanotubos de carbono oxidados aumentam a toxicidade por poderem se dispersar mais facilmente em soluções aquosas, com isso, conseguem alcançar maiores concentrações nas células. As respostas toxicológicas observadas dos linfócitos T em contato com os nanotubos oxidados foi a inibição de respostas imunes, além de poderem conduzir mudanças na expressão dos genes e aumento no metabolismo.

No meio ambiente, os NTC também podem ser tóxicos (HELLAND et al., 2007). Segundo esse pesquisador e seu grupo, as operações de limpeza dos centros de produções podem levar a emissão de nanotubos ao ambiente, já que a mesma é realizada usualmente usando solvente, pincéis, tecidos e esponjas, que são descartadas após o uso, levando esses resíduos a efluentes, que se tornam fontes de liberação para o ambiente. Processos físicos e químicos no ambiente podem alterar as propriedades dos nanotubos, como a radiação ultravioleta, por exemplo. Como não são biodegradáveis e insolúveis em água, podem acumular-se ao longo da cadeia alimentar. Segundo Helland et al., (2007), em organismos vivos e vegetais, sua absorção, distribuição, metabolismo, excreção e toxicidade, dependem

das características físicas e químicas inerentes (ex. funcionalização, revestimento, comprimento e estado de aglomeração), influenciadas por condições ambientais externas (produção, uso, eliminação).

O que se sabe até agora, é que os NTC possuem toxicidade *in vitro* e *in vivo* basicamente em pulmões de ratos, mas os riscos exatos para a saúde humana ainda são desconhecidos. Menos ainda se sabe sobre os efeitos potenciais dos sub-produtos e rejeitos derivados de seu processo de fabricação. O que se pode fazer é o desenvolvimento de filtros industriais adequados, evitando que esses produtos cheguem ao meio ambiente. Outra possibilidade é o desenvolvimento de novas formas de produção de NTC, através de processos que gerem menos toxinas e tubos com alta pureza e grau de perfeição estrutural. O importante também seria ter técnicas adequadas que pudessem caracterizar os componentes estruturais com grande precisão, pois só assim sua aplicabilidade em vários campos, principalmente da nanomedicina e da nanoeletrônica, onde qualquer impureza estrutural pode modificar ou dar respostas poucas satisfatórias não ficariam comprometidas. Dessa forma se poderia evitar parte da toxicidade causada por esse grupo de nanomateriais.

## **2.5 APLICAÇÕES DOS NANOTUBOS DE CARBONO**

As propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e mecânicas fazem com que os nanotubos sejam usados na confecção de diferentes tipos de dispositivos, como sensores de gases ou biológicos (FILHO et al., 2007; LUQUE et al., 2006), carreadores de moléculas orgânicas ou fármacos, emissores de elétrons para televisores, pontas de microscopia de força atômica, entre outros. Os nanotubos, quando misturados a outros materiais, modificam suas propriedades mecânicas, o que faz com que os mesmos sejam usados na engenharia, como dopantes de concreto e ligas metálicas (NASCIMENTO, 2008), suporte para catalisadores, na obtenção de membranas para filtração, aditivos para polímeros, nanopinças, músculos artificiais, (HUCZKO, 2002).

Por apresentarem características de flexibilidade, os nanotubos também podem ser usados em instrumentos de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de tunelamento. As vantagens é que melhoram a resolução em comparação com o silício convencional, devido não apresentar falhas na superfície devido à sua elasticidade. Por terem estruturas cilíndricas, geométricas, ocas e diâmetros em escala nanométrica, tem sido cogitado

o uso NTC para estocagem de líquidos ou gases em seu interior, através do efeito da capilaridade (DAENEM et al., 2003).

Quando modificados quimicamente por funcionalização (inserção de grupos funcionais), eles podem ser usados como sondas moleculares, com potencial para aplicação química e biológica, além de poderem ser usados na liberação controlada de fármacos. Em muitos casos, apresentam um efeito amplificador da ação do medicamento, além de servirem de moléculas guias para atingirem alvos biológicos (NASCIMENTO, 2008). Quando agregados em feixes, os SWNT podem ser usados como atuadores eletromecânicos, mimetizando o mecanismo natural presente nos músculos. Também podem atuar como sensores químicos miniaturizados, que quando expostos a ambientes contendo  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  ou  $\text{O}_2$ , ocorre mudanças na resistência elétrica (DAENEM et al., 2003). Sistemas para a remoção dos óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) das emissões originadas pela queima de combustíveis fósseis é um tema atual e requer atenção devido à questão ambiental envolvida. O adequado seria encontrar adsorventes que possam liberar NO, seja pelo aumento da temperatura, seja pela diminuição da pressão para conversão em  $\text{N}_2$ .

Recentemente tem sido produzido nanotubos de carbono “cup-stacked” (CSCNT), que estruturalmente constam de múltiplas camadas de grafeno arranjados em forma de cone. Devido suas características estruturais específicas (físicas e mecânicas) e custo de produção inferior aos da síntese do SWNTC e MWNT, os CSCNT mostram excelente potencial para remoção de contaminantes de correntes gasosas. Schirmer e colaboradores (2007) testaram a capacidade de adsorção desses nanotubos de carbono, onde dois dos compostos orgânicos mais emitidos em efluentes gasosos industriais, o tolueno e o fenol, foram usados como os adsorbatos gasosos. Os autores utilizaram carvão ativado (Carbotrap), um adsorvente fornecido pela Supelco com aplicação típica em análise laboratorial, como parâmetro de referência na avaliação do desempenho dos nanotubos. Também, nanotubos de carbono do tipo “cup-stacked” sintetizados pelo Departamento de Química da Universidade de São Paulo (USP/Ribeirão Preto), utilizando o carbotrap como suporte para o crescimento, a fim de que ambos os adsorventes tivessem características físicas semelhantes (granulometria). Para a geração das atmosferas padrão (1, 5, 20, 35 ppm de cada analito – tolueno e fenol) foi utilizado o método estático de diluição, onde uma alíquota contendo o analito foi injetada no interior de um saco de Tedlar (câmara flexível) com o auxílio de uma seringa de 2  $\mu\text{L}$ . O procedimento de coleta sobre cada tubo com o adsorbato consiste na passagem dos compostos através dos cartuchos adsorventes mediante inserção do ar (do interior do saco). Foi observado melhor desempenho de adsorção dos nanotubos de carbono em comparação ao

carvão ativado, provavelmente, pela sua forma estrutural, tronco-piramidal, com sítios de adsorção em suas superfícies interna e externa. O formato tubular dos nanotubos e as extremidades abertas facilita o acesso do adsorbato aos sítios internos, todos dotados de elevada energia de ligação. Acredita-se que é por isso a clara vantagem na adsorção do (fenol e tolueno, independente da concentração trabalhada. Os nanotubos foram capazes de reter em média 67% a mais de adsorbato que o carvão ativado (Carbotrap).

Os NTC são ótimos candidatos para aplicações estruturais levando-se em conta sua rigidez. Podem ser utilizados, em compósitos que exigem reforços e alta resistência, baixo peso e alto desempenho. Isso já tem levado a reforçarem plásticos, compósitos condutores, produtos esportivos (como em raquetes de tênis), entre outros (DAENEM et al., 2003; AJAYAN et al., 2007). Em longo prazo acredita-se que os compósitos de nanotubos podem ser usados no setor de estocagem de energias e no setor aeroespacial, por apresentarem alta resistência a tensões e a temperaturas, além de serem extremamente leves. O principal problema nos materiais compósitos é criar uma boa interface entre os nanotubos e a matriz polimérica, devido aos dois apresentarem quase a mesma cadeia polimérica e pelos nanotubos apresentarem baixa solubilidade em muitos solventes e polímeros (AJAYAN et al., 2007). Os NTC podem ser usados como compósitos estruturais poliméricos, aumentando a tenacidade dos compósitos por absorverem energia durante seu comportamento elástico, além da baixa densidade apresentada pelos mesmos. Podem, contudo, aumentar substancialmente a capacidade dos compósitos na absorção de impactos (SUHR, et al., 2006). Segundo SUHR e colaboradores (2006) alguns polímeros podem apresentar propriedades anti-vibração quando operam a temperaturas mais elevadas. Isso os torna perfeitos para aplicações espaciais, onde as temperaturas variam centenas de graus. Também poderão servir para a construção de diafragmas de alto-falantes, ajudando a melhorar a qualidade do som por meio da redução do ruído associado com elevados níveis de sons graves.

Adicionar funcionalidades aos tecidos é uma outra área de grande interesse da nanotecnologia. Os polímeros condutores representam uma classe de materiais com características interessantes para potencial aplicações na nanotecnologia. Estes podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, ótico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos. Dentre os polímeros condutores, a polianilina têm recebido grande atenção pela sua estabilidade química em condições ambientais e facilidade de polimerização. Segundo um estudo realizado por Panhuis e colaboradores (2007) a combinação desses polímeros com SWNT leva a um significativo avanço nas propriedades mecânicas e elétricas desses

compósitos. No entanto, o desafio seria incorporar nanotubos em tecidos sem que os mesmos perdessem suas funcionalidades.

Para isso foram utilizados SWNT produzidos pela decomposição de gás carbônico (método HiPCo) onde esses foram dispersos por sonicação em solução aquosa com polianilina sulfonada (Poli (2metoxianilina-5-acido sulfônico)) - (PMAS) em pH 2,9. Foi usado material têxtil constituído de 95% de lã, 4,5% de nylon e 0,5% lycra. O processo pelo qual foram incorporados os nanotubos de carbono nos tecidos foi por tingimento, o qual consistiu na imersão dos tecidos na solução do polímero polianilina-SWNT por quatro horas a 90 °C. Também foram tingidos os tecidos somente em solução do polímero polianilina para comparar os resultados.

Após tingir com polianilina ou com polianilina - SWNT mudanças nas cores de branca para marrom foram observados, indicando que houve incorporação desses polímeros junto com o tecido. Entretanto, isso não foi o suficiente para indicar que os NTC foram incorporados junto ao tecido. Para tanto, imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) indicou que as fibras dos tecidos foram uniformemente revestidas por polianilina - SWNT. Espectroscopia Ramam também confirmou a presença dos nanotubos nos tecidos tingidos com essa associação.

A maior intenção desses autores seria verificar a diferença de condutividade, capacitância e resistência desses tecidos tingidos. Foram observadas significativas diferenças, onde, compósitos tingidos com polianilina-SWNT apresentaram sua resistência diminuída em até quatro vezes comparada aos compósitos tingidos com polianilina somente. A diminuição da resistência (quanto mais baixa a resistividade mais facilmente o material permite a passagem de uma carga elétrica) caracteriza um aumento da condutividade, no qual é atribuída a elevada capacidade de condutividade dos nanotubos (transporte elétrico) comparada à polianilina. Mesmo com a resistência diminuída os tecidos mantiveram seu comportamento convencional. Quando foi verificada a capacitância (capacidade de armazenamento de carga elétrica) foi observado que os tecidos com SWNT apresentaram duas vezes mais aumento na capacitância comparado aos tingidos com polianilina. Esse aumento é atribuído a excelente capacidade de armazenagem de energia elétrica dos nanotubos de carbono, tipicamente conhecido. Com isso Panhuis e colaboradores (2007) demonstraram que materiais têxteis, contendo nanotubos de carbono podem aumentar a condutividade e a capacitância, mantendo o comportamento original do tecido.

Utilizando MWNT Snider e colaboradores (2008), fabricaram eletrodos para serem utilizados em um aparelho chamado microfisiômetro. Este aparelho monitora as condições de

uma célula viva, medindo variações no seu metabolismo. Este biochip (microfisiômetro) é capaz de medir a quantidade de insulina que uma célula está produzindo. Esta quantidade de insulina produzida pela célula, e que fica armazenada no compartimento do biochip, pode ser determinada em função da corrente elétrica que flui pelos eletrodos. Como os nanotubos podem ser condutores de eletricidade, este eletrodo opera facilmente mesmo nos níveis de pH característico das células vivas, já que as medições exigiam que a célula ficasse a um nível de pH acima daquela que permite que ela funcione normalmente. Este biochip poderá ser usado para determinar a saúde das células que serão utilizadas nos transplantes.

Com as inúmeras propriedades de aplicações dos nanotubos, Hou e colaboradores (2007) desenvolveram uma espécie de tinta inteligente, composta de várias camadas de polímeros, com nanotubos de carbono dispersos em várias camadas. As propriedades elétricas das camadas oriundas dos nanotubos transformam a tinta em um sensor multiuso, capaz de monitorar as estruturas sem a necessidade de um exame físico. A tinta inteligente serve para qualquer estrutura metálica, como aviões e navios, além de pontes e edifícios, podendo-se monitorar trincas e corrosão. Esta tinta também é chamada de pele para metais. Cada camada da pele artificial consegue medir algo diferente. Uma testa o pH da estrutura, que se altera quando há corrosão. Outra camada registra trincas quebrando-se junto com o metal, da mesma forma que a tinta de uma casa não esconde a trinca que está acontecendo na parede. É possível fixar nas bordas da tinta inteligente eletrodos, que por sua vez são conectados a um microprocessador autônomo. Para realizar a inspeção, basta aplicar uma tensão elétrica sobre a tinta. A corrosão e as trincas alteram a resistência elétrica nas camadas de polímeros e nanotubos. O microprocessador então cria um mapa bidimensional dessa resistência. O mapa é tão preciso que permite a localização de micro-fissuras e pontos de corrosão microscópicos, que ainda não podem ser visualizados pelo olho humano. Como resultado, a ação corretiva pode começar antes que haja qualquer risco para a estrutura.

Nanotubos de carbonos também estão sendo usados para a fabricação de membranas. Estas, feitas com nanotubos de carbono e silício, poderão, além de inúmeras outras aplicações, ser uma forma mais eficiente de realizar a dessalinização da água ou até mesmo, poderam funcionar como uma espécie de membrana celular, que é responsável por regular o tráfego de substâncias para o interior e o exterior das células, um elemento fundamental em todos os processos vitais. Neste último caso, segundo Fornasiero e colaboradores (2008), os canais dos nanotubos de carbono, utilizados na membrana artificial não são tão pequenos, medindo cerca de 1,6 nm, porém mostrando-se igualmente eficientes e seletivos. Os nanotubos de carbono, hidrofóbicos e com diâmetro muito pequeno, podem representar um modelo simplificado dos

canais das membranas. Os poros da membrana artificial, que medem 1,6 nm de diâmetro, rejeitam íons que compõem os sais comuns. Os sais são rejeitados devido à carga nas extremidades dos nanotubos de carbono, característica esta que é muito semelhante as membranas celulares naturais no qual apresentam a capacidade de reter determinados íons. Além da seletividade, as membranas de nanotubos de carbono oferecem um nível de permeabilidade muito mais elevado do que as membranas artificiais tradicionais, porque as moléculas passam muito rápido dentro dos nanotubos, devido à sua superfície sem saliências. Segundo Holt e colaboradores (2006), para a dessalinização da água, bilhões de nanotubos de carbonos ocos, cujas paredes têm apenas um átomo de espessura (SWNT), transformam-se nos poros da membrana. O resultado são poros tão finos que cada um deles permite a passagem simultânea de apenas seis moléculas de água, não permitindo a passagem de partículas maiores. A membrana foi construída preenchendo-se os espaços entre os nanotubos de carbono que foram alinhados com um material cerâmico. A superfície super lisa dos nanotubos de carbono permite que líquidos e gases fluam rapidamente através deles. Conforme os autores, as membranas de NTC poderão ser utilizadas para a dessalinização e desmineralização da água, pois o fluxo de água e gás que foi medido é de cem a dez mil vezes mais rápido do que o previsto pelos modelos clássicos. A remoção do sal da água do mar e de águas salobras hoje é feita pelo processo de osmose reversa, uma técnica que utiliza membranas menos permeáveis e altas pressões, o que torna sua operação muito cara. Quando totalmente desenvolvidas, as novas membranas super-permeáveis poderão reduzir os custos de energia no processo de dessalinização em até 75%, no entanto a sua chegada ao mercado ainda não está prevista.

Revestimentos transparentes condutores são requisitos essenciais para telas planas, diodos emissores de luz (LEDs) e células solares. Na tecnologia atual, são utilizados o óxido de índio-estanho (ITO), porém este apresenta diversas deficiências como fragilidade, produto caro pela falta de disponibilidade no mercado e baixa estabilidade. Para isso os SWNT apresentam excepcionais propriedades podendo substituir o material transparente condutor atual. Green e colaboradores (2008) desenvolveram filmes semitransparentes condutores coloridos que consistiam de SWNT metálicos monodispersados. Estes filmes condutores adquirem propriedades mecânicas, térmicas, químicas, ópticas e elétricas, podendo ser utilizados em uma infinidade de novos produtos de alta tecnologia, como eletrodos em telas planas sensíveis ao toque, LEDs e células solares. Esses filmes ou películas de nanotubos de carbono metálicos apresentam um aumento de dez vezes na condutividade elétrica, devendo isso a uma técnica conhecida como ultra centrifugação com gradiente de densidade, que

produz nanotubos com propriedades elétricas e ópticas mais uniformes, além de controlar o diâmetro dos tubos produzidos. Os filmes de nanotubos metálicos apresentam um aumento de dez vezes na condutibilidade elétrica, na flexibilidade mecânica e na capacidade de configurabilidade óptica, quando comparados aos filmes de índio-estanho em células solares e LEDs.

## 2.6 PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS

Visando a determinação de metais, nos mais diversos tipos de materiais, a preparação da amostra é a etapa mais crítica dentro de um protocolo analítico e envolve desde a simples diluição até a decomposição parcial ou total da amostra (AGAZZI, 2000). A grande maioria das técnicas analíticas utilizadas para determinações de elementos, requer que a amostra esteja na forma de uma solução aquosa (KRUG, 2008). Na decomposição ocorre à oxidação da matriz carbônica convertendo carbono em  $\text{CO}_2$  e hidrogênio em  $\text{H}_2\text{O}$ , e os demais elementos permanecem solubilizados na solução para a determinação. Os procedimentos de decomposição de amostra devem ser adequados às técnicas analíticas de determinação, de modo que os analitos de interesse devem estar completamente solubilizados. Um procedimento de decomposição deve ser rápido, simples, utilizar volumes mínimos de reagentes e permitir que as determinações posteriores sejam exatas. Geralmente, estes procedimentos dependem da natureza da amostra, do analito a ser determinado, da concentração que este se encontra, da técnica de detecção e também da precisão e exatidão requerida.

Podemos encontrar fontes de erros associadas à etapa de preparo das amostras, os quais limitam a exatidão que pode ser alcançada em uma análise. As principais fontes de erros podem ser pela dissolução incompleta da amostra, pelas perdas por volatilização dos analitos e/ou pela contaminação por meio de reagentes e/ou recipientes.

Os reagentes mais comuns utilizados para a decomposição das amostras são os ácidos minerais (ácido clorídrico, nítrico, sulfúrico, perclórico, fluorídrico) por si ou pela misturas de um ou mais ácidos. Normalmente, a adição de peróxido de hidrogênio a ácidos minerais aumenta a oxidação de materiais orgânicos presentes na amostra.

Entre os métodos gerais de decomposição de amostras, estão a fusão, o aquecimento com ácidos fortes em frascos abertos ou fechados, por aquecimento convencional ou

microondas. A seguir, uma breve descrição destes métodos será feita e uma ampla abordagem sobre o assunto pode ser encontrada no livro editado por Francisco José Krug (KRUG, 2008). No método de decomposição por fusão, a amostra é misturada com sal de metal alcalino, chamado fundente, e então a combinação (na proporção de 1:10 amostra:fundente) é levada à fusão (300 °C a 1000 °C), em cadinhos de platina, grafite ou outros, para formar um produto solúvel em água. Dentre os fundentes mais comuns cita-se o carbonato de sódio, pirossulfato de potássio e o metaborato de lítio. O método apresenta como desvantagem a possibilidade de introdução de contaminantes (pelo fundente) assim como perda de analito por volatilização.

Quando se utiliza sistema aberto para a decomposição, uma suspensão da amostra em ácido é aquecida (em uma chapa ou bloco de aquecimento) até que a dissolução seja considerada completa pelo total desaparecimento de uma fase sólida. A temperatura de decomposição é o ponto de ebulição do reagente ácido ou restrita ao material do recipiente utilizado (polipropileno, vidro, quartzo). Já o sistema fechado, para a decomposição de amostras, difere do sistema aberto pelo fato da amostra e o reagente ácido serem colocados em recipientes hermeticamente fechados e submetidos a aquecimento. Este método alia alta temperatura e pressão, que favorece a eficiência de decomposição da amostra. Sendo recipientes fechados, as perdas por volatilização são evitadas, e quantidades significativamente menores de reagentes podem ser empregados, reduzindo assim as interferências provocadas por contaminantes neles presentes

Atualmente o emprego de fornos de microondas na decomposição, tanto de amostras inorgânicas quanto orgânicas, tem constituído um importante meio de preparo de amostras, tanto em sistemas abertos quanto em sistemas fechados. Uma das maiores vantagens do aquecimento por microondas, comparada com métodos convencionais de aquecimento (chapa ou bloco de aquecimento) é a velocidade de aquecimento. Tipicamente, mesmo as decomposições por microondas de amostras difíceis podem ser realizadas em cinco a dez minutos. Isso se deve ao mecanismo pelo qual a energia é transferida para as moléculas da solução. No método convencional a transferência de calor ocorre por condução. Como os frascos utilizados em aquecimento por condução são pobres condutores, requer um tempo maior para se aquecerem e então transferir calor para a solução. Além disso, em decorrência da convecção no interior da solução, apenas uma pequena fração do líquido é mantida na temperatura do frasco e, portanto, no ponto de ebulição. Em contraste, a energia das microondas é transferida diretamente para todas as moléculas da solução quase simultaneamente sem o aquecimento do frasco. Desta forma, a temperatura de ebulição é alcançada em toda a solução muito rapidamente. Os recipientes utilizados devem ser

transparentes a microondas, sendo os mais utilizados os de quartzo ou politetrafluoretileno (PTFE), conhecido por Teflon<sup>®</sup> (SKOOG, 2007).

Sistema de aquecimento por microondas permite atingir temperaturas e pressões de até 280 °C e 80 bar. Segundo Flores e colaboradores (2007), a decomposição com sistemas fechados pressurizados tem sido o estado da arte para decomposição de amostras para a determinação de traços de elementos. Geralmente é usado o ácido nítrico para a decomposição das amostras, por ele ser adequado com as técnicas analíticas e por conseguir atingir altas temperaturas com sistemas pressurizados e alto poder de oxidação (300 °C são necessários para a completa destruição de algumas substâncias orgânicas). Além disso, recipientes feitos com PTFE ou outros contendo polímeros similares, não podem suportar tais condições de reações e, neste caso outros materiais devem ser usados, como por exemplo o quartzo.

Uma nova versão, desenvolvida por Flores e colaboradores (2004), a combustão iniciada por microondas (MIC) envolve a combustão da amostra orgânica, em recipientes de quartzo fechados, pressurizados com oxigênio e com posterior etapa de ignição iniciada por radiação microondas. Após a combustão, os gases são adsorvidos em uma solução adequada e uma etapa de refluxo, se necessária, pode ser aplicada a fim de garantir recuperações quantitativas dos analitos.

Na combustão a reação química normalmente envolve dois componentes, um combustível e um oxidante. A reação de combustão é baseada na decomposição de matrizes orgânicas pela reação do oxigênio a altas temperaturas ou por radicais de oxigênio com oxigênio excitado em plasmas. Poucos riscos de contaminação são esperados porque o oxigênio comercial é considerado puro com traços limitados de elementos. Após a combustão, os analitos podem geralmente ficar presentes na forma de componentes não-voláteis ou como componentes voláteis, no qual podem ser dissolvidos em soluções apropriadas antes da determinação analítica. O uso deste sistema foi empregado na decomposição de amostras biológicas (Flores et al, 2004), em elastômeros (Moraes et al, 2007), em carvão (FLORES et al., 2008), em coque de petróleo (MELLO et al., 2008) e, os autores relatam que o procedimento de combustão iniciada por microondas demonstra-se vantajoso para a decomposição de amostras orgânicas, por ser uma técnica relativamente simples, rápida, eficiente e segura. Além disso, o procedimento pode ser aplicado para diferentes tipos de amostras, sendo necessário a solução absorvedora usada com os analitos desejados. Contudo, o sistema possui como limitação a determinação de amostras líquidas e o alto custo de equipamento.

A decomposição de amostras de nanotubos de carbono é pouco referida na literatura, pelo fato de ser um tipo de material de difícil decomposição. Em trabalho referido na literatura, Lam e colaboradores (2004) avaliaram efeitos da toxicidade pulmonar dos NTC em cobaias. Neste estudo foi preciso conhecer a concentração de metais presentes. As amostras de nanotubos de carbono foram decompostas utilizando procedimento de fusão (550 °C por 3 horas) e encontraram, dos 70 elementos investigados apenas Fe, Ni, Y, Al, Cu, Mn, Zn e Co em concentrações mensuráveis, determinados pela técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICPMS).

Visando à determinação de metais e da pureza dos NTC, STRONG e colaboradores (2003), digeriram amostras de SWNT com água régia. Neste processo, nem toda a amostra foi digerida, restando resíduos pretos na solução. O metal em solução foi determinado pela técnica de ICP-MS e os resíduos foram secados e analisados por espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF). Após a purificação, houve uma redução significativa do catalisador utilizado (ferro) de 5,2% para 0,2%.

CUICUI e colaboradores (2008) determinaram impurezas metálicas em nanotubos de carbono. No estudo, os autores utilizaram quatro diferentes métodos de decomposição:

i) 10 a 20 mg de NTC foram colocadas em cadinhos e aquecidas em forno tipo mufla, em temperaturas que variaram de 350 a 750°C. As cinzas foram digeridas com ácido nítrico diluído a temperatura ambiente, para posterior determinação por ICP MS. Por este método os autores verificaram que a decomposição das amostras não ocorria de forma efetiva.

ii) digestão úmida com ácido nítrico concentrado em frascos fechados com e sem pressão. Também por este método foi verificado que restaram muito resíduos da amostra na solução.

iii) combinação dos dois métodos de decomposição, utilizados anteriormente. As amostras foram aquecidas a temperaturas que variaram de 250 a 750°C e em seguida as cinzas foram transferidas pra recipientes de PTFE usando ácido quente concentrado. Por este método foi obtido completa destruição da matriz dos NTC e completa dissolução das cinzas.

iv) emprego de aquecimento com radiação de microondas MARSV (CEM Corp., Matthews, NC). Neste processo mesmo com elevada quantidade ácida e grande tempo de decomposição, foi verificado que não ocorria uma efetiva decomposição, restando resíduos pretos na solução.

Para comparar os resultados, os autores determinaram Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, ZN e As por ICP-MS e pela técnica de análise por ativação neutrônica (NAA), por ser uma técnica que não necessita preparo das amostras, ou seja, a determinação é direta nas amostras de

NTC. Os resultados mostraram que, NAA é mais eficiente para determinação de metais em NTC, pelo fato de não necessitar preparo das amostras.

## 2.7 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS DE ANÁLISE

Visando a determinação de metais, nas mais diversas amostras, as técnicas analíticas para a determinação de elementos em nível de traços ( $0,01-100 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e ultratraços ( $< 0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) mais utilizadas são a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Apesar de todos os benefícios alcançados, nenhuma técnica analítica por si só resolve todos os problemas, levando-se em conta os diferentes tipos de matrizes.

A espectrometria de absorção atômica em chama é um método de determinação de elementos presentes na solução (na ordem de  $\text{mg.L}^{-1}$ ), que se baseia no fato de os átomos dos diferentes elementos absorverem energia a comprimentos de onda característicos. Segundo VOGEL (2002):

A quantidade de luz absorvida é proporcional ao número de átomos que estão no estado fundamental presentes na chama. Quando uma solução que contém um composto adequado do metal a ser investigado é introduzida em uma chama, os seguintes fenômenos ocorrem em rápida sucessão: 1) a evaporação do solvente com formação de resíduos sólidos. 2) a vaporização do resíduo provoca a dissociação em átomos no estado fundamental. 3) a excitação de alguns átomos pela energia térmica da chama, permite a emissão de energia radiante. O espectro de emissão consiste em raios oriundos dos átomos excitados ou íons.

A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) envolve métodos sem chama, mas envolve tubos ou bastões de grafite eletricamente aquecidos. Esse forno, conforme VOGEL (2002) consiste em:

Um cilindro de grafite oco colocado de modo que o feixe de radiação passe ao longo do eixo do cilindro. O tubo de grafite é rodeado por uma camisa de metal pela qual circula água. A camisa é separada do tubo do grafite por uma câmara de gás pela qual circula um gás inerte, normalmente o argônio. A amostra é introduzida no forno por uma micropipeta em uma abertura existente na camisa externa e um orifício no meio do tubo de grafite. Uma corrente elétrica aquece o cilindro até evaporar o solvente da solução com produção de átomos de metal.

Nesta técnica se obtém maior sensibilidade, com determinações na ordem de  $\text{ng.L}^{-1}$  (WELZ, 1999).

A técnica de ICP-OES, no que diz respeito a limite de detecção (utilizando equipamentos de última geração) é comparável a absorção atômica com forno de grafite, porém é uma técnica multielementar, podendo analisar vários elementos em uma única determinação. A amostra em solução, por meio da nebulização, transforma-se em aerossol o qual após desolvatação passa a partícula seca que, por volatilização-dissociação, vai para a forma de vapores atômicos–vapores iônicos, os quais são excitados na forma de átomos-íons. O mecanismo de excitação é colisional. A tendência dos elétrons excitados é de voltarem ao estado fundamental e ao fazerem-no, devolvem a energia de emissão, onde os comprimentos de onda são característicos de cada elemento, e a intensidade da linha do espectro de emissão é proporcional à concentração do elemento em determinação.

A Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) é uma técnica altamente sensível e seletiva para análise elementar e isotópica (MONTASER, 1998; NIU & HOUK, 1996). A partir de 1980, quando surgiram os primeiros instrumentos comerciais, expandiu-se rapidamente, tanto em relação ao número de usuários e aplicações quanto aos fabricantes e modelos, sendo hoje considerada uma técnica de rotina mundialmente conhecida (BEAUCHEMIN, 2002).

Em geral, o instrumento é constituído das seguintes partes básicas: o sistema de introdução de amostras, o plasma (ICP), operando em temperaturas de 6000 a 9000 K e mantido por um gerador de radiofrequência de 27 ou 40 MHz, a interface, o separador de massa, o detector e um sistema de aquisição de dados (OLESIK, 1991).

A técnica de ICP-MS fundamenta-se no uso das altas temperaturas do plasma para a geração de íons positivamente carregados. A amostra, tipicamente na forma líquida, é aspirada para o sistema de introdução de amostras, o qual consiste de uma câmara de nebulização e um nebulizador. O aerossol formado é introduzido no plasma, onde é vaporizado, atomizado e ionizado, sendo que a espécie de interesse é o íon na forma  $M^+$ , que posteriormente é separado e detectado em função de sua razão massa/carga ( $m/z$ ).

Para o funcionamento adequado do ICP-MS, é necessário que alguns parâmetros que influenciam na produção de íons, bem como na separação e detecção sejam rotineiramente avaliados e otimizados. Além da espécie  $M^+$ , outras espécies como  $MO^+$ ,  $MOH^+$  e  $M^{2+}$  podem ser formados no plasma (HOUK, 1992).

Influenciam na formação destas espécies a vazão do gás de nebulização, a potência da radiofrequência aplicada e o local de amostragem dos íons. Ainda, para que os íons  $M^+$

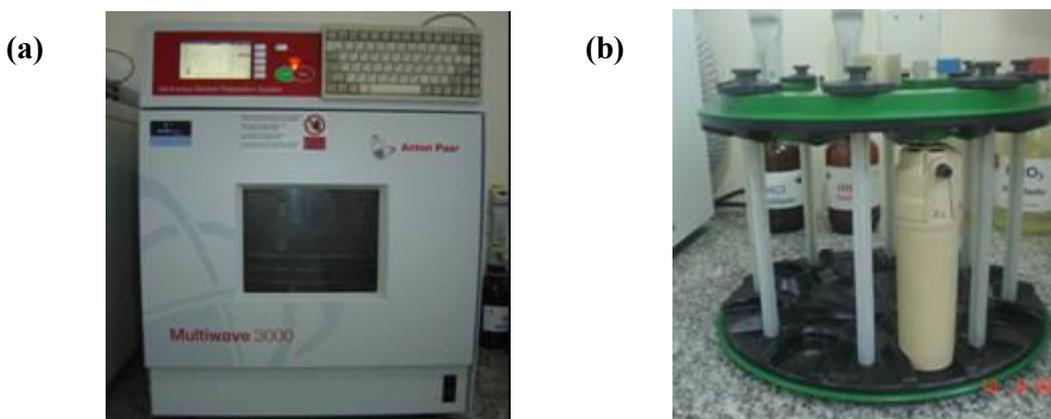
sejam conduzidos corretamente ao separador de massa, é necessária a otimização do potencial aplicado à lente iônica e à cela de reação. Uma vez que a separação de massa no quadrupolo é função da razão  $m/z$ , faz-se necessário ajustar os potenciais de corrente contínua (DC) e corrente alternada (AC ou RF) aplicados ao quadrupolo, além de sua resolução. Por fim, a otimização do detector envolve o ajuste do potencial DC aplicado em cada parte do detector de duplo estágio, analógico para sinais de elevada intensidade e pulso para sinais de baixa intensidade.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho, preparo das amostras e determinação dos metais foi realizada no Laboratório de Espectrometria Atômica do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

#### 3.1 INSTRUMENTAÇÃO

Para a decomposição das amostras de nanotubos de carbono por digestão empregando radiação microondas e por combustão iniciada por microondas, foi utilizado um forno comercial *Multiwave 3000*<sup>®</sup> (Microwave Sample Preparation System, Anton Paar, Graz, Áustria) equipado com oito frascos de quartzo com capacidade para 80 mL cada, temperatura máxima de 280 °C e pressão máxima de 80 bar. O sistema possui sensores capazes de efetuar a medida e o controle da temperatura e da pressão em tempo real. Também possui controladores de tempo e potência irradiada durante todo processo de decomposição. A Figura 7 mostra o forno de microondas e o rotor com os frascos de quartzo utilizados.



**Figura 7:** (a) forno comercial de microondas *Multiwave 3000*<sup>®</sup>  
(b) rotor com frasco de decomposição.

Para o procedimento de combustão iniciada por microondas ainda foram utilizados suportes de quartzo para o posicionamento da amostra (Figura 8) e discos de papel de filtro (15 mm de diâmetro, 15 mg) para auxiliar no processo de combustão.



**Figura 8:** Suporte de quartzo empregado na combustão iniciada por microondas e amostra de NTC após a etapa de prensagem.

No procedimento de decomposição de amostras por fusão foi utilizado forno tipo mufla marca Nova Ética (modelo 400/2ND300). Para a etapa de pesagem utilizou-se balança digital com resolução de 0,0001 g e capacidade máxima de 220 g, Shimadzu (mod AY 220, Kyoto, Japão) e para a preparação dos comprimidos foi utilizada uma prensa hidráulica marca Specac (Hydraulic Press 15 Ton, Orpington, Inglaterra).

As determinações foram feitas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*Spectro Analytical Instruments*, modelo Spectro Ciros CCD, equipado com uma câmara de nebulização duplo passo tipo *ccott* e nebulizador pneumático do tipo *croos flow, vita axial*). A Tabela 1 apresenta os parâmetros operacionais utilizados neste trabalho, os quais foram otimizados ou utilizados conforme recomendações do fabricante.

**Tabela 1:** Parâmetros operacionais utilizados para as determinações por ICP OES.

Potência (W)	1300
Radiofrequência (MHz)	27
Vazão de Argônio Principal (l min <sup>-1</sup> )	14,0
Vazão de Argônio Auxiliar (l min <sup>-1</sup> )	1,00
Vazão de Nebulização (l min <sup>-1</sup> )	1,00
Vazão da amostra (ml min <sup>-1</sup> )	2.00
Elementos ( $\lambda$ / nm)	
Fe	259,940
Ni	231,604
La	408,672
Co	228,616
Ca	396,847

### 3.2 REAGENTES

A água utilizada foi previamente destilada e deionizada em coluna de troca iônica convencional e, posteriormente, purificada em sistema Milli-Q<sup>®</sup> (Ultrapure Water Purification System, Milipore, Bedford, EUA), apresentando resistividade final de 18,2 M $\Omega$  cm. O ácido nítrico e clorídrico concentrado de grau P.A. (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram bidestilados em sistema de sub-ebulição (Milestone, modelo duoPur 2.01E, Sorisole, Itália). Nitrato de amônio de grau P.A. (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi utilizado como auxiliar do processo de combustão.

As soluções de calibração foram preparadas a partir de solução de referência multi-elementar Spex Certi Prep CLMS-2 (Metuchen, EUA) e/ou Merck IV (Darmstadt, Alemanha). Testes de recuperação foram feitos empregando soluções mono-elementares Titrisol (Merck, Darmstadt, Alemanha), preparadas com HNO<sub>3</sub> 2% (v/v).

Oxigênio, com pureza 99,9991% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado na etapa de pressurização dos frascos de quartzo.

### 3.3 MATERIAIS DIVERSOS

Toda a vidraria e material comum do laboratório foram lavados por imersão em HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) por, pelo menos, 24 horas e enxaguados com água purificada imediatamente após o

uso. No sistema proposto foram usados discos de papel filtro de baixo teor de cinzas de aproximadamente 15 mm de diâmetro. Estes papéis foram descontaminados por imersão em HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) em banho de ultra-som por 20 minutos sendo, posteriormente, lavados com água e secos em estufa a 50 °C.

### 3.4 AMOSTRAS

Foram utilizadas amostras de nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) e de parede múltipla (MWNT). As amostras de NTC de parede múltipla serão denominadas de A1, A2, A3, A4, A5, A6 e a amostra de NTC de parede simples de B. As amostras foram previamente caracterizadas pelos fabricantes, através das técnicas de espectrometria de difração de raio-X, espectroscopia Raman e/ou por análise térmica gravimétrica. A Tabela 2 apresenta os valores informados pelos fabricantes, da concentração residual de catalisadores nos NTC.

**Tabela 2:** Informações sobre a concentração residual de catalisador, especificada pelos fabricantes, nas amostras de NTC.

Nanotubo	Elemento ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )				
	Ca	Co	Fe	La	Ni
B	-	-	-	-	-
A1	280	-	730	-	-
A2	-	-	350	-	390
A3	-	-	-	600	1200
A4	-	-	-	600	1200
A5	-	-	-	600	1200
A6	-	-	1200	-	400

### 3.5 PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS POR PIRÓLISE

No procedimento de pirólise, 250 mg de amostra de NTC foram colocadas em um cadinho de platina e aquecidos por seis horas em forno tipo mufla a temperatura de 550°C.

### 3.6 PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS EMPREGANDO RADIAÇÃO MICROONDAS

Para a decomposição das amostras de NTC por digestão empregando radiação microondas, 100 mg de amostra foram pesados e transferidos para os frascos de quartzo. Após, 6 mL de diferentes soluções absorvedoras foram adicionados ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  (5,5 mL  $\text{HNO}_3$  + 0,5 mL  $\text{HCl}$ ). O programa de irradiação de microondas utilizado foi de 1000 W de potência, por 90 minutos. Um tempo de 20 minutos foi utilizado para o arrefecimento do sistema.

### 3.7 PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS

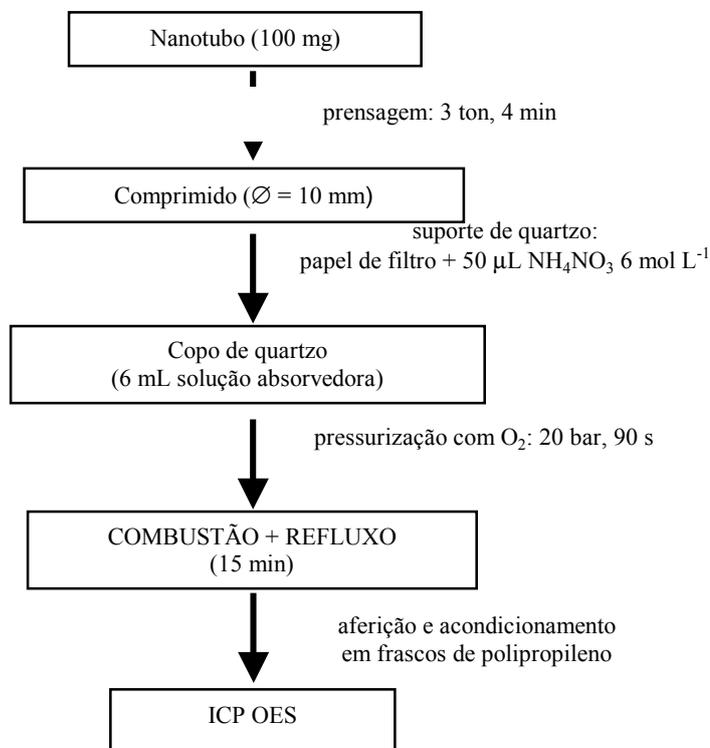
Para a decomposição das amostras por combustão iniciada por microondas, amostras de 100 mg de amostra foram pesadas e, com o auxílio de uma prensa hidráulica, foram preparados comprimidos de 10 mm ou 5 mm de diâmetro (Figura 8). Para a etapa de prensagem foi aplicado 3 toneladas durante 4 minutos. Os comprimidos foram então colocados no suporte de quartzo que continha um disco de papel de filtro de 15 mm de diâmetro cada. Subseqüentemente, foram adicionados 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$  no papel filtro e o suporte foi colocado no copo de quartzo do sistema de decomposição, contendo 6 mL de solução absorvedora (volume mínimo recomendado pelo fabricante). Os frascos foram pressurizados com oxigênio a uma pressão de 20 bar, durante 90 segundos. Após, os mesmos foram levados para o rotor do forno, sendo submetidos ao programa de combustão mostrado na Tabela 3. Após o término do programa foi feito o alívio da pressão interna dos frascos de quartzo e a solução foi transferida para frascos de polipropileno e aferidos a 40 mL com água purificada. Como solução absorvedora foram testadas: água,  $\text{HNO}_3$  concentrado,  $\text{HNO}_3$  50% v/v,  $\text{HCl}$  concentrado,  $\text{HCl}$  50% v/v e  $\text{HCl}$  25% v/v .

**Tabela 3:** Programa de aquecimento utilizado no procedimento de combustão iniciada por microondas.

Etapa	Potência (W)	Tempo (min)
Combustão*	1400	0,5
Refluxo*	1400	15
Arrefecimento	0	20

\*Taxa de aumento de pressão: 3 bar  $\text{s}^{-1}$ ; temperatura máx: 280°C; pressão máx: 80 bar

A seguir, a Figura 9 mostra o esquema do procedimento adotado para a decomposição das amostras de NTC com o uso de combustão iniciada por microondas.



**Figura 9:** Procedimento de decomposição das amostras de NTC por combustão iniciada por microondas.

Como não há materiais de referência certificados para a verificação da exatidão dos resultados para a determinação de metais em nanotubos de carbono, testes de recuperação foram realizados. Anterior ao processo de combustão, quantidade conhecida dos elementos em estudo foi adicionada, a partir de soluções mono-elementares de cada elemento, aos comprimidos de NTC, conforme Tabela 4.

**Tabela 4:** Teste de recuperação realizado, para avaliar a exatidão do método.

Nanotubo	Massa adicionada, µg (Massa do comprimido, mg)				
	Ca	Co	Fe	La	Ni
B		60 (10)			60 (10)
A1			280 (10)		
A2	15 (100)				
A5				10 (100)	

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1 PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS POR PIRÓLISE**

No processo de decomposição das amostras de NTC por pirólise, foi verificado que mesmo com elevado tempo (6 hs) de permanência do cadinho com a amostra no forno, não foi possível observar a decomposição, numa temperatura de 550 °C. Desta forma, a amostra não foi solubilizada para a posterior determinação por ICP-OES, sendo que material residual poderia afetar o desempenho do ICP OES, visto o elevado teor de material residual. Temperaturas maiores do que 550 °C não foram utilizadas no intuito de evitar perdas dos analitos por volatilização, embora LAN et al., (2004) obtiveram bons resultados utilizando a técnica de pirólise para a decomposição de NTC. O procedimento adotado foi aquecimento por 3 hs a 550 °C e as cinzas retomadas com HNO<sub>3</sub> concentrado a quente, com posterior determinação de 8 metais por ICP-MS.

### **4.2 PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS POR DIGESTÃO EMPREGANDO RADIAÇÃO MICROONDAS**

O procedimento de decomposição de NTC por via úmida em sistema fechado com aquecimento por radiação microondas foi realizado com diferentes ácidos. Inicialmente HNO<sub>3</sub>, HCl e uma mistura de HNO<sub>3</sub>/HCl, ambos concentrados, foi utilizada. No tempo de irradiação de microondas de 30 min, com potência de 1000 W, atingiu-se uma temperatura de 280 °C e uma pressão de 80 bar. Mesmo nestas condições, não houve a total decomposição da amostra (Figura 10). Resultados semelhantes foram observados quando o tempo de irradiação foi aumentado para 60 e 90 minutos.



**Figura 10:** Amostra de NTC (100 mg) após tratamento por via úmida em meio ácido com aquecimento por radiação de microondas.

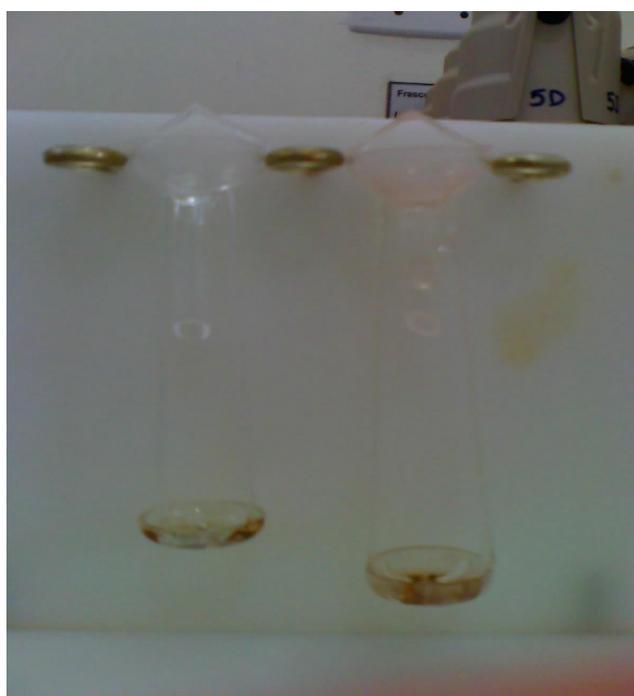
Geralmente em uma análise química, o preparo das amostras tem por objetivo a conversão da amostra sólida em uma solução, onde os analitos estão solubilizados. Isto se faz necessário pois as técnicas instrumentais de análise requerem a introdução das amostras em solução. Caso a amostra não seja decomposta na íntegra, resíduos da amostra podem afetar criticamente todo o processo de análise. Partículas grandes podem não atingir o plasma ou os elementos não são eficientemente convertidos em íons durante o curto tempo de residência no plasma. O tamanho de partícula ideal depende das características do sistema de introdução de amostra, do comportamento termoquímico das partículas e das propriedades do plasma, considerando-se processos de transferência de calor e tempo de residência. Além do mais, se estes resíduos fossem aspirados pelos capilares do equipamento de ICP-OES, estes poderiam obstruir o capilar e efeitos pronunciados sobre os processos nebulização e ionização poderiam ocorrer. Dessa forma, a técnica de decomposição em meio ácido, em sistema fechado, com aquecimento com radiação de microondas, com temperaturas na ordem de 280 °C com pressão de 80 bar, as amostras de NTC não foram decompostas na sua totalidade e este método foi abandonado neste trabalho.

#### **4.3 PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS**

Na decomposição das amostras de NTC por MIC, parâmetros como pressão de oxigênio, tipo e volume de solução absorvedora, tempo de irradiação de microondas, com ou

sem etapa de refluxo, são importantes e por isso avaliados previamente. Para o início do trabalho, estes parâmetros foram adaptados de Moraes et al., (2007).

Primeiramente foram realizados testes preliminares para a combustão das amostras sem o uso da solução absorvedora. Na Figura 11 temos uma amostra de NTC decomposta sem a presença de uma solução absorvedora no frasco de decomposição. Percebe-se uma coloração marrom avermelhada do resíduo da combustão no suporte de quartzo. Esta coloração é típica de óxido de ferro. A partir disso optou-se por utilizar uma solução absorvedora e o tempo de refluxo, visto da sua importância para a solubilização dos metais.



**Figura 11:** Amostra de NTC decomposta por MIC sem a presença de solução absorvedora no frasco. Coloração marrom avermelhada típica de óxido de ferro.

A solubilização dos metais adsorvidos ao suporte de quartzo, foi possível após uma etapa de refluxo. Nesta etapa, a pressão (80 bar) e o aumento de temperatura (280 °C) propiciam uma total combustão da amostra com solubilização dos analitos. Num tempo de refluxo de 15 minutos, obtiveram-se bons resultados. Sendo assim, a partir deste momento o tempo de refluxo empregado após a combustão, foi de 15 minutos.

Para a purificação destes materiais, métodos de oxidação química em fase líquida geralmente são empregados. Estes métodos utilizam  $\text{HNO}_3$  para remover carbono amorfo e  $\text{HCl}$  para solubilizar os metais presentes. Este tratamento é controlado para manter a integridade dos NTC (HOU, et al., 2008) assim os ácidos utilizados tem como função a

purificação, sem a destruição dos NTC formados. Contrariamente, na etapa de decomposição, se faz necessário a total destruição da amostra. Ao utilizarmos o sistema MIC, a destruição da amostra se dá pela combustão e a solução absorvedora terá o papel de solubilizar os metais que, em parte, ficaram adsorvidos ao sistema de quartzo (suporte e/ou recipiente). Neste trabalho, as soluções absorvedoras investigadas foram: água purificada, ácido nítrico (concentrado e a 50% v/v) e ácido clorídrico (concentrado, a 50% v/v e a 25% v/v). Estas soluções absorvedoras foram escolhidas por serem de baixo custo e possíveis de serem purificadas (evitando com isso contaminação nas amostras) e compatíveis com a técnica de ICP OES.

#### 4.3.1 Uso de água purificada como solução absorvedora

O uso de água pura como solução absorvedora foi testada pois todos os sais simples dos metais alcalinos e alguns metais alcalinos terrosos são solúveis em água. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

**Tabela 5:** Concentração de metais em amostras de NTC, decomposição por MIC, solução absorvedora Água, determinação pela técnica ICP OES. Valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ ,  $n=3$ .

	Co	Ni	Fe	Ca	La
B	3448±183	3449±510			
A1			45±2	35±1	
A2	8±1	586±87	19±1	134±2	
A3		1960±44			6325±427
A4		1800±443			1400±162
A5		738±61			27±1
A6		393±8	80±1		

#### 4.3.2 Uso de ácido nítrico como solução absorvedora

O  $\text{HNO}_3$  é um ácido forte e um forte agente oxidante. Com exceção dos gases nobres, ele poderia oxidar todos os metais, mas poucos são dissolvidos porque muitos elementos (exemplo Al, Cr, Ti) são passivados na presença do ácido (o ácido reage com o metal

formando um óxido insolúvel). Elementos como Ca, Mg e Fe são passivados pelo ácido concentrado, mas dissolvidos em soluções diluídas (KRUG, 2008). Neste sentido, testou-se como solução absorvedora o HNO<sub>3</sub> concentrado e diluído (50% v/v). A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos.

**Tabela 6:** Concentração de metais em amostras de NTC, decomposição por MIC, solução absorvedora HNO<sub>3</sub>, determinação pela técnica ICP OES. Valores em µg/g, n = 3.

	Co	Ni		Fe	Ca	La	
	**	*	**	**	**	*	**
B	6017±141	5947±88					
A1				9478±819	92±19		
A2	88±4	8346±282		705±16	132±4		
A3		5048±354	5316±246			10893±493	12041±516
A4		12029±673	13063±386			3777±103	4591±269
A5			3887±133				53±4
A6			1257±123	1022±217			

\* HNO<sub>3</sub> 50% (v/v) \*\* HNO<sub>3</sub> Concentrado.

#### 4.3.3 Uso de ácido clorídrico como solução absorvedora

O ácido clorídrico é um ácido forte, com propriedades complexantes redutoras, mas não apresenta propriedades oxidantes, além daquelas associadas ao íon H<sup>+</sup>. O íon cloreto forma complexos fortes com vários íons metálicos, especialmente Au<sup>3+</sup>, Tl<sup>3+</sup> e Hg<sup>2+</sup> e menos fortes com Fe<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup> e Sn<sup>4+</sup> (KRUG, 2008). O HCl é usado para dissolver a maioria dos metais mais eletropositivos que o hidrogênio, além de seus óxidos e hidróxidos. É também usado para dissolver boratos, carbonatos, sulfetos e fosfatos, assim como alguns silicatos. Para muitos metais e óxidos, o ácido clorídrico é um solvente mais eficiente que outros ácidos minerais oxidantes. Pelo descrito acima, investigou-se o HCl concentrado e diluído a 50% (v/v) e a 25% (v/v) como solução absorvedora. Na Tabela 7 os valores encontrados são apresentados.

**Tabela 7:** Concentração de metais em amostras de NTC, decomposição por MIC, solução absorvedora HCl, determinação pela técnica ICP OES. Valores em  $\mu\text{g/g}$ ,  $n = 3$ .

	Ca			La		
	*	**	***	*	**	***
A1	137±6	136±7	91±4			
A2	140±4	145±6	103±7			
A3					11275±339	11339±357
A4					4124±176	3633±134
A5				53±5	79±4	74±6

	Co			Ni			Fe		
	*	**	***	*	**	***	*	**	***
B	5834±70	6008±129	5949±276	5751±104	5854±191	6007±127			
A1							25017±1359	26196±1420	27001±2172
A2	90±3	91±5	103±7	7849±397	7750±365	8154±252	1459±78	2047±86	2797±138
A3					4895±257	4803±280			
A4					11358±662	12650±521			
A5				3390±170	3516±159	3782±135			
A6						2289±155			3215±107

\* HCl 25%(v/v)    \*\* HCl 50% (v/v)    \*\*\* HCl Concentrado

#### 4.4 TESTE DE RECUPERAÇÃO

Não havendo materiais de referência certificado de NTC, para avaliar a “exatidão” do procedimento adotado, visando a determinação dos metais, testes de recuperação foram realizados em amostras de NTC. As fortificações foram feitas nas amostras momentos antes da decomposição. No teste, recuperações de 96 % a 103 % foram obtidas, conforme dados apresentados na Tabela 8, mostrando a exatidão do método proposto.

**Tabela 8:** Teste de recuperação para amostras de NTC, utilizando MIC para a decomposição das amostras e determinação dos metais por ICP OES. Valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ ,  $n = 3$ .

Elemento/amostra	Presente	Adicionado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Medido	Recuperado %
Ni (B)	5889	6000	11653	96
Fe (A1)	27001	28000	53921	96
Co (B)	5952	6000	11892	99
Ca (A2)	142	150	296	103
La (A5)	74	100	173	99

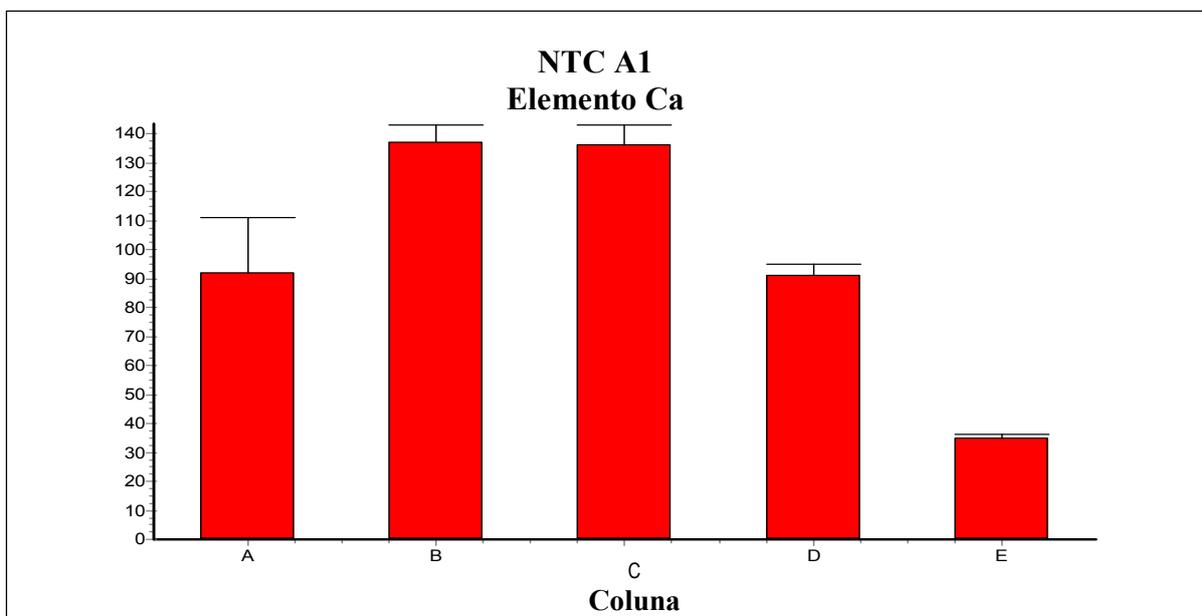
#### 4.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Os valores obtidos, conforme mostrados nas figuras abaixo foram avaliados pelo teste estatístico de Tukey, que compara grupos de resultados, neste caso se há diferença significativa entre as soluções absorvedoras utilizadas. Para isso, foi utilizado o programa GraphPad InStat (programa de livre acesso).

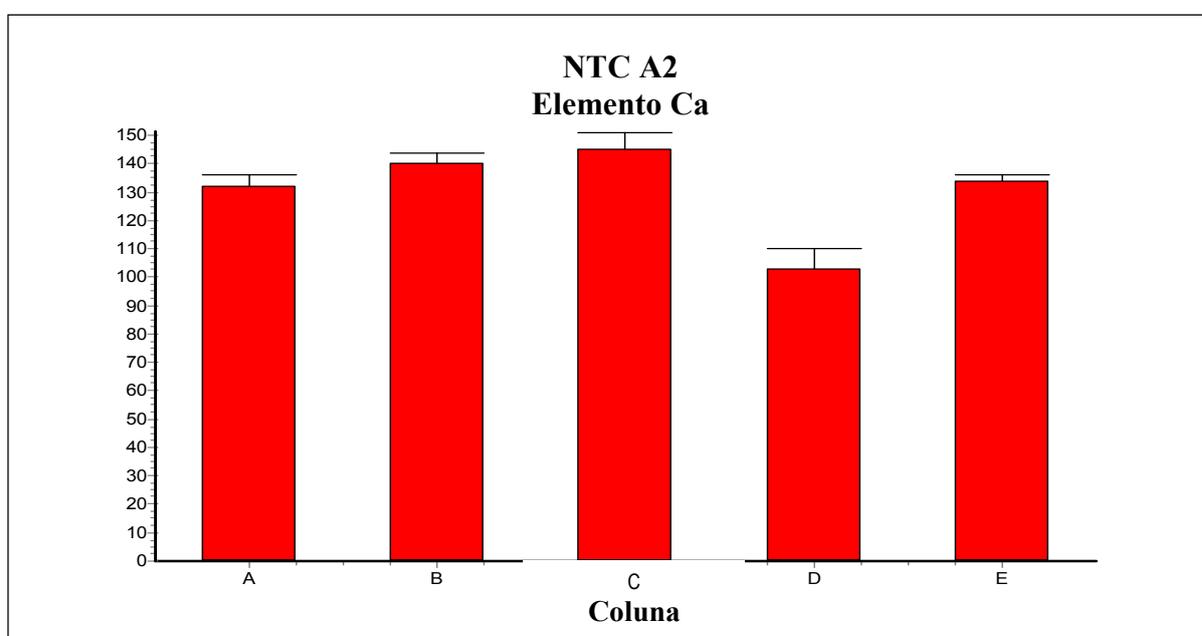
#### 4.6 DISCUSSÃO

Para todos os elementos e NTC avaliados, o uso de água como solução absorvedora levou os piores resultados, por isso são mostrados nas Figuras 12 a 27, mas não discutidos. Entre os ácidos avaliados, as variações se deram em função do metal investigado e da concentração do ácido.

O elemento cálcio, não é utilizado como catalisador no processo de síntese de NTC, encontra-se presente como contaminante. Provavelmente sua origem venha da neutralização do ácido, utilizado na purificação, com carbonato de cálcio. Pelas Figuras 12 e 13 verifica-se que, melhores resultados são obtidos quando se utiliza HCl diluído (25% v/v ou 50% v/v) como solução absorvedora.



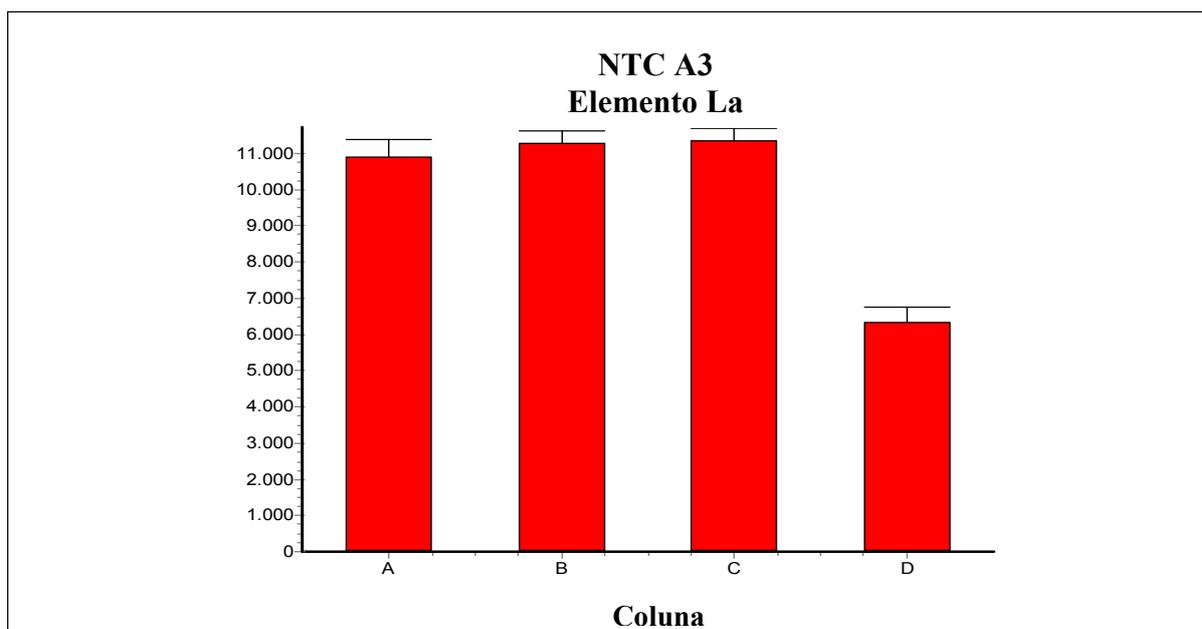
**Figura 12:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl 25%, C= HCl 50%, D= HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.



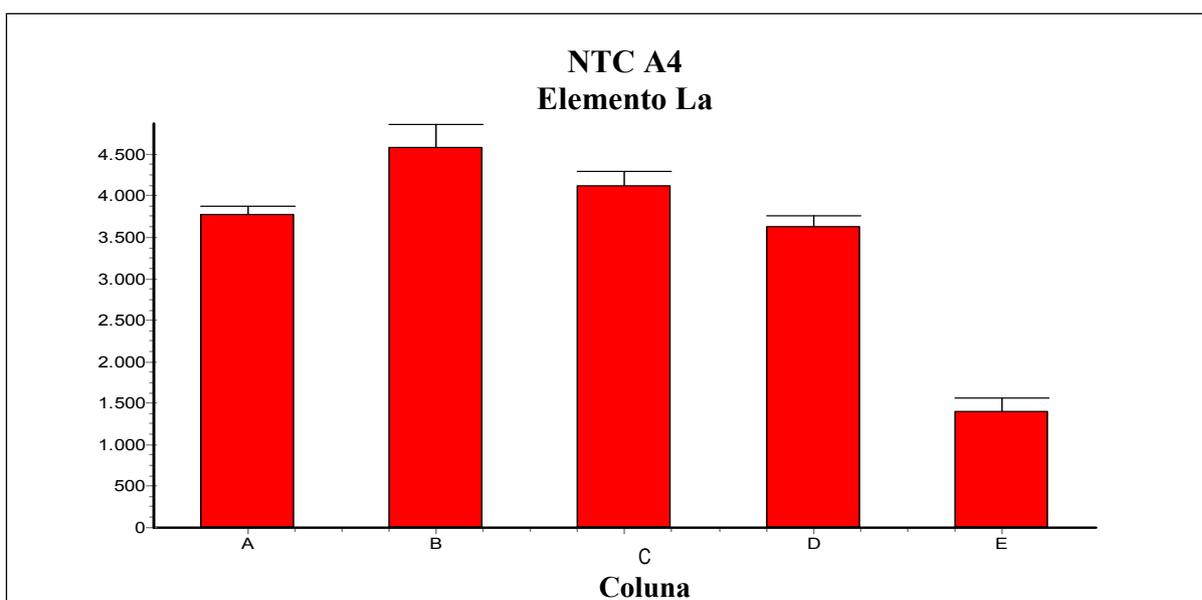
**Figura 13:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B = HCl 25%, C = HCl 50%, D = HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

Para amostra A1 e A2 encontrou-se (média dos valores encontrados com as soluções absorvedoras HCl 25% v/v e 50% v/v)  $136,5 \pm 1,0 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $142,5 \pm 3,5 \mu\text{g g}^{-1}$  de cálcio, respectivamente. A concentração de Ca dos NTC A1 equivale a 50% menor que a indicada pelo fabricante ( $280,0 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

Nas Figuras 14, 15 e 16 são apresentados os valores para o lantânio, utilizado como catalisador na síntese das amostras A3, A4 e A5.

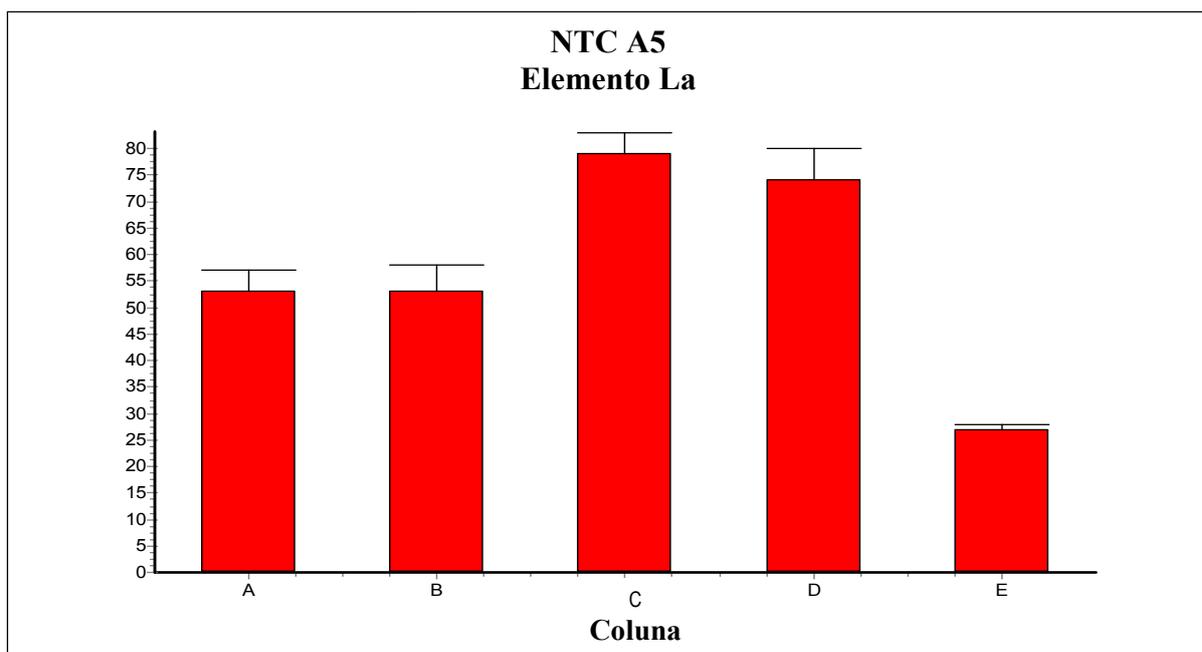


**Figura 14:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl 50%, C= HCl concentrado e D= H<sub>2</sub>O. Valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , n = 3.



**Figura 15:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HNO<sub>3</sub> 50%, C= HCl concentrado, D= HCl 50% e E= H<sub>2</sub>O. Valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , n = 3.

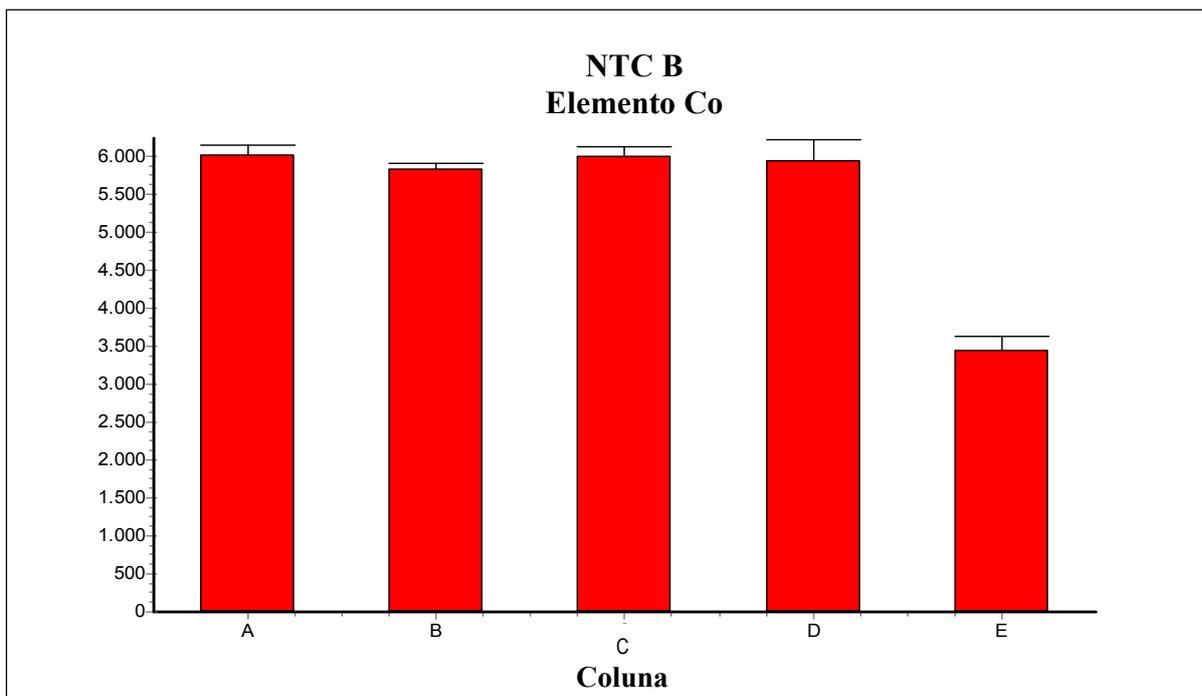
A solução absorvedora de HCl concentrado proporcionou melhores resultados para as amostras A3 e A4. Os valores encontrados de  $11339 \pm 357 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $3633 \pm 134 \mu\text{g g}^{-1}$  correspondem a 19 e 6 vezes maior que o indicado pelo fabricante ( $600 \mu\text{g g}^{-1}$ ), para os NTC A3 e A4, respectivamente. Já o NTC A5 apresenta uma concentração ( $74,0 \pm 6,0 \mu\text{g g}^{-1}$ ) 8 vezes menor que o indicado pelo fabricante ( $600 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Neste caso, acredita-se que o lantânio seja um contaminante e não catalisador.



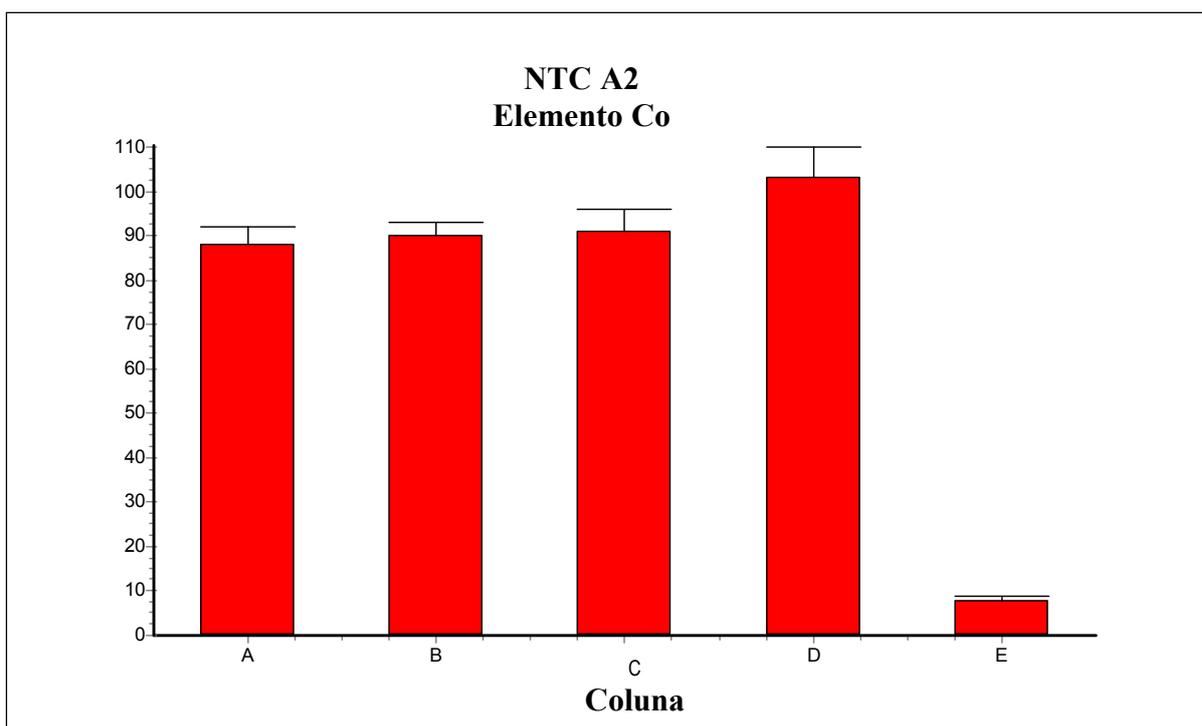
**Figura 16:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HNO<sub>3</sub> 50%, C= HCl concentrado, D= HCl 50% e E= H<sub>2</sub>O. Valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , n = 3.

Quando cobalto foi utilizado como catalisador, como nas amostras B e A2, não foi encontrada diferença significativa nos valores, quando se utiliza HNO<sub>3</sub> concentrado, HCl 25% v/v, HCl 50% v/v ou HCl concentrado. Os resultados são mostrados nas Figuras 17 e 18.

A concentração média (média da concentração de cobalto nas 4 soluções absorvedoras) foi de  $5952 \pm 84 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $93 \pm 7 \mu\text{g g}^{-1}$  para as amostras de NTC B e A2, respectivamente. Pela certificação de qualidade dos fabricantes, não constam valores para o elemento cobalto.



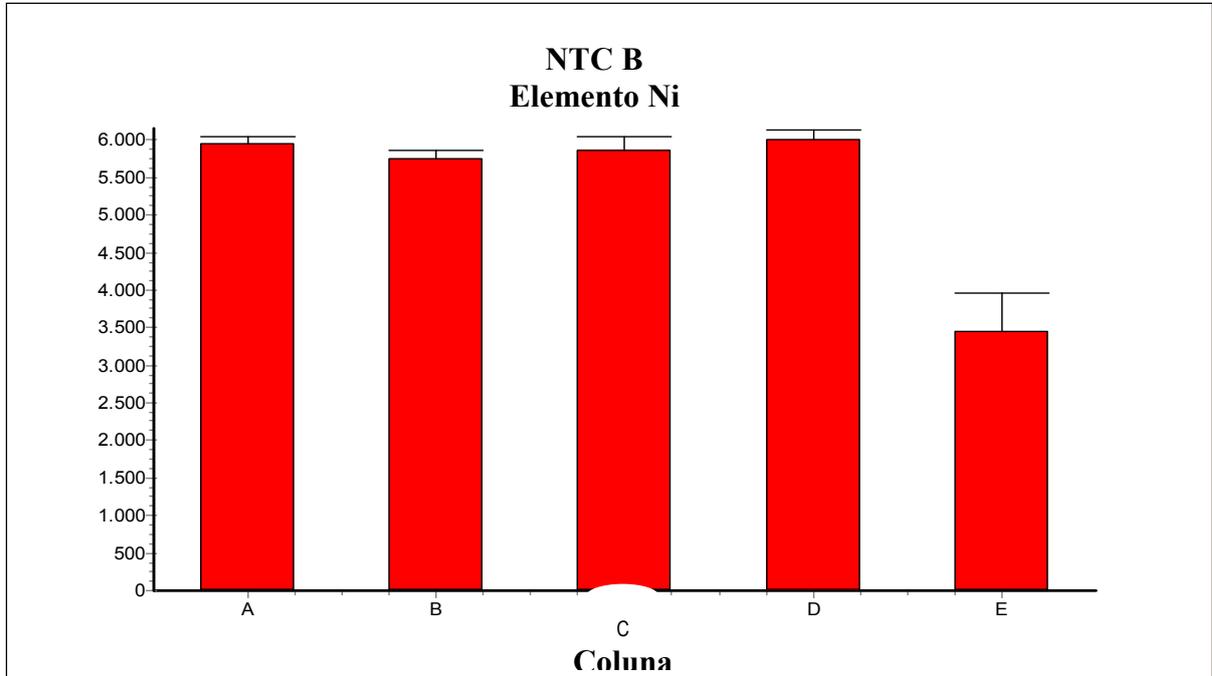
**Figura 17:** Soluções Absorvedoras: A = HNO<sub>3</sub> concentrado, B = HCl 25%, C = HCl 50%, D = HCl concentrado e E = H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.



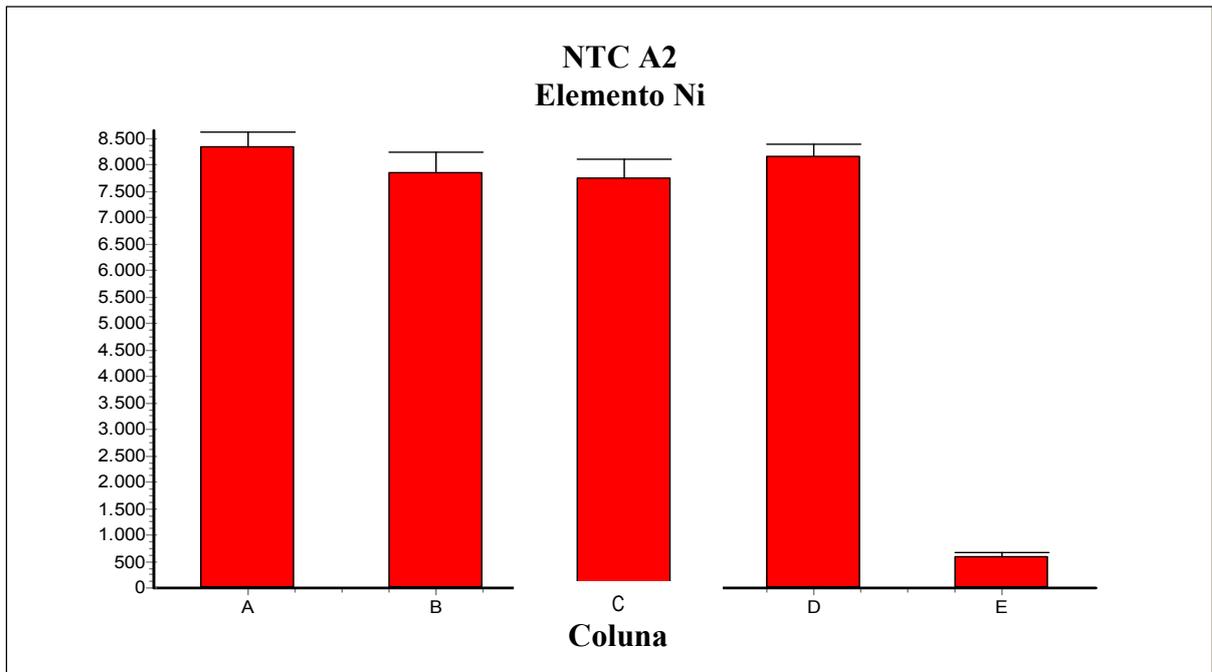
**Figura 18:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl 25%, C= HCl 50%, D= HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

Nos valores encontrados nas amostras B, A2, e A5 para o elemento níquel (Figuras 19, 20 e 23), não há diferença significativa quando se utilizou HNO<sub>3</sub> concentrado, HCl 25% v/v, HCl 50% v/v ou HCl concentrado como solução absorvedora. A média (média da concentração de níquel nas 4 soluções absorvedora) foi  $5889 \pm 111 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $8024 \pm 274 \mu\text{g g}^{-1}$

e  $3643 \pm 230 \mu\text{g g}^{-1}$  para as amostras B, A2 e A5 respectivamente. Segundo o fabricante das amostras A2 e A5, esses valores são 21 e 3 vezes maiores que o indicado ( $390 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $1200 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

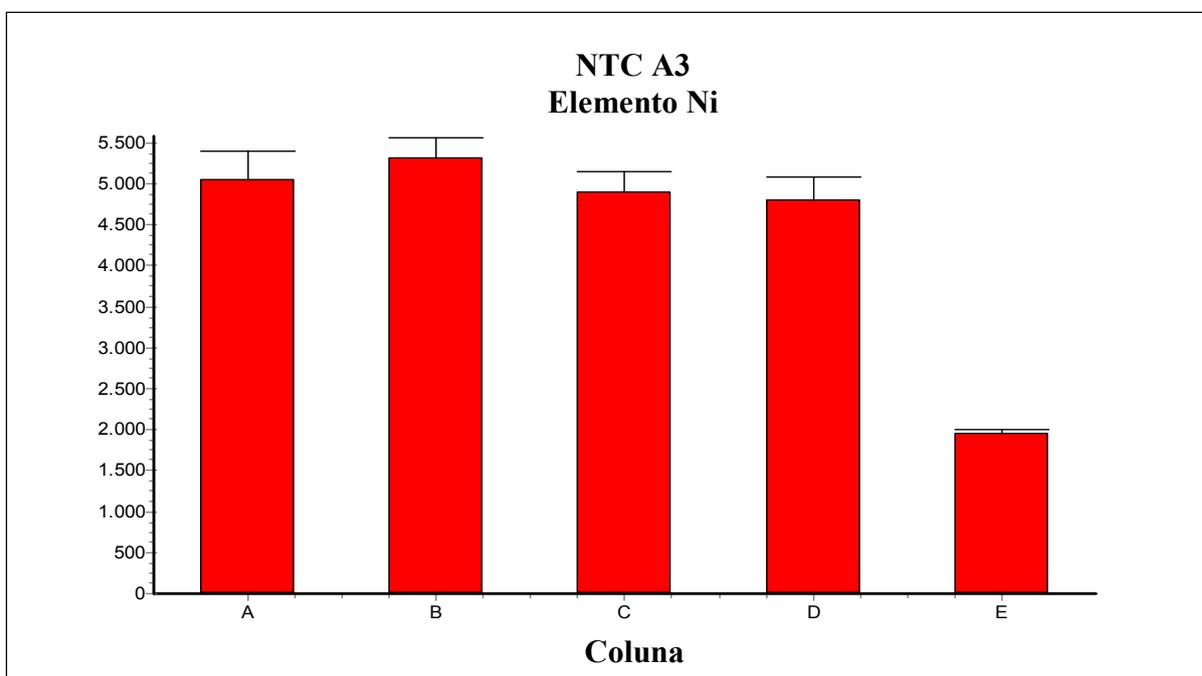


**Figura 19:** Soluções Absorvedoras: A=  $\text{HNO}_3$  concentrado, B=  $\text{HCl}$  25%, C=  $\text{HCl}$  50%, D=  $\text{HCl}$  concentrado e E=  $\text{H}_2\text{O}$ . Valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ ,  $n = 3$ .

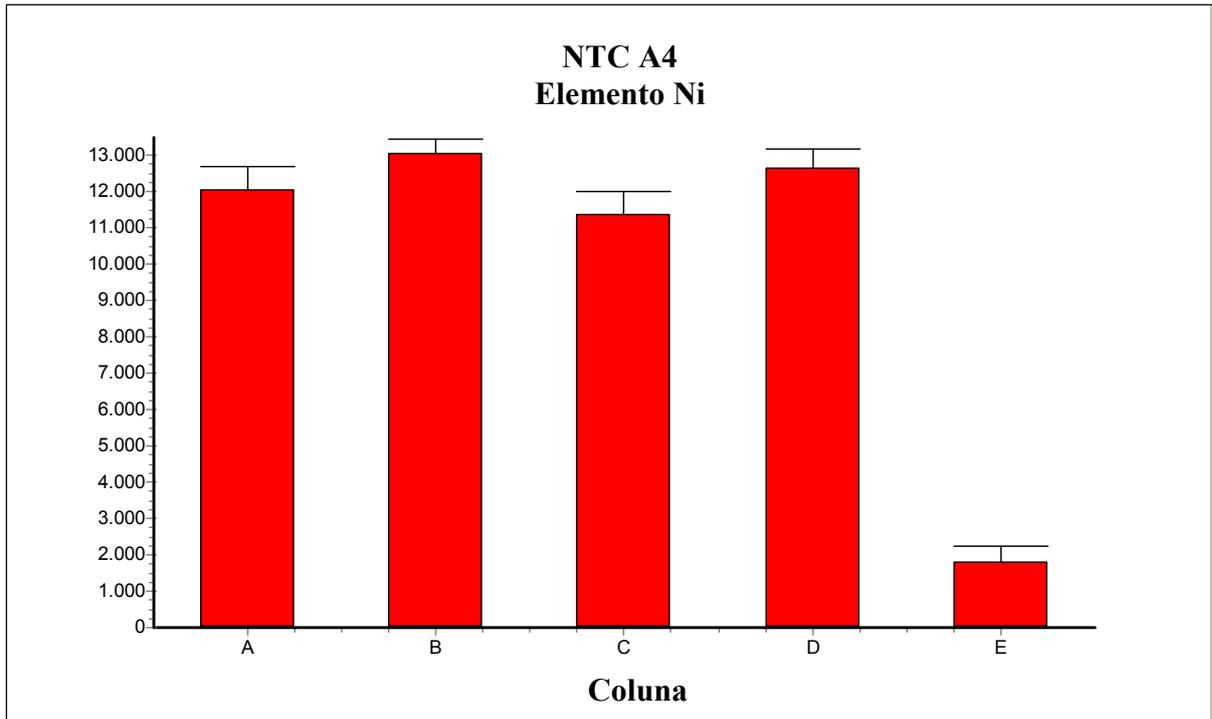


**Figura 20:** Soluções Absorvedoras: A=  $\text{HNO}_3$  concentrado, B=  $\text{HCl}$  25%, C=  $\text{HCl}$  50%, D=  $\text{HCl}$  concentrado e E=  $\text{H}_2\text{O}$ . Valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ ,  $n = 3$ .

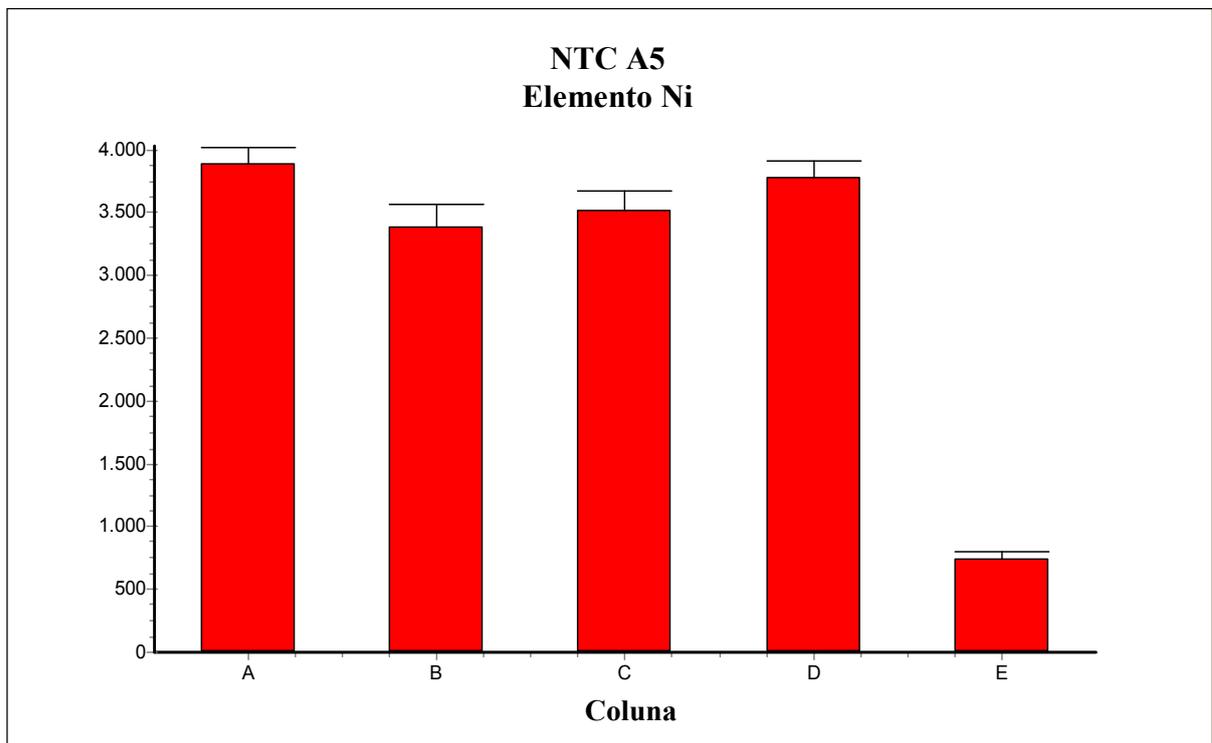
Para as amostras A3 e A4 as soluções absorvedoras avaliadas foram  $\text{HNO}_3$  50% v/v,  $\text{HNO}_3$  concentrado,  $\text{HCl}$  50% v/v e  $\text{HCl}$  concentrado (Figuras 21 e 22). Nestas amostras buscou-se informações sobre o uso de  $\text{HNO}_3$  diluído. Os valores, para níquel, foram significativamente iguais. A média dos valores encontrados quando utilizou-se estas soluções absorvedoras foram  $5015 \pm 224 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $12275 \pm 744 \mu\text{g g}^{-1}$  para as amostras A3 e A4, respectivamente. Já para a amostra de NTC A6 houve diferença significativa entre as soluções absorvedoras ( $\text{HNO}_3$  concentrado e  $\text{HCl}$  concentrado) sendo que, nesta amostra a melhor solução absorvedora foi  $\text{HCl}$  concentrado (Figura 24), com um valor de  $2289 \pm 155 \mu\text{g g}^{-1}$  de níquel, correspondendo a aproximadamente 6 vezes mais que o indicado pelo fabricante ( $400 \mu\text{g g}^{-1}$ ).



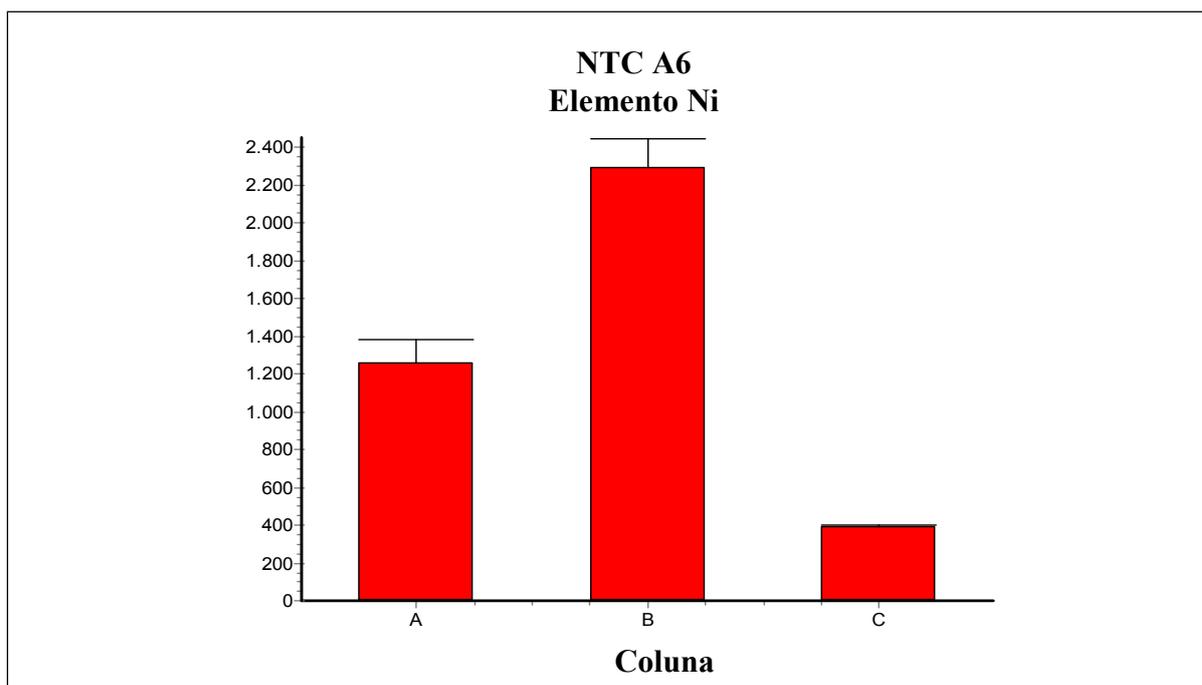
**Figura 21:** Soluções Absorvedoras: A=  $\text{HNO}_3$  50%, B=  $\text{HNO}_3$  concentrado, C=  $\text{HCl}$  50%, D=  $\text{HCl}$  concentrado e E=  $\text{H}_2\text{O}$ . Valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , n = 3.



**Figura 22:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> 50%, B= HNO<sub>3</sub> concentrado, C= HCl 50%, D= HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

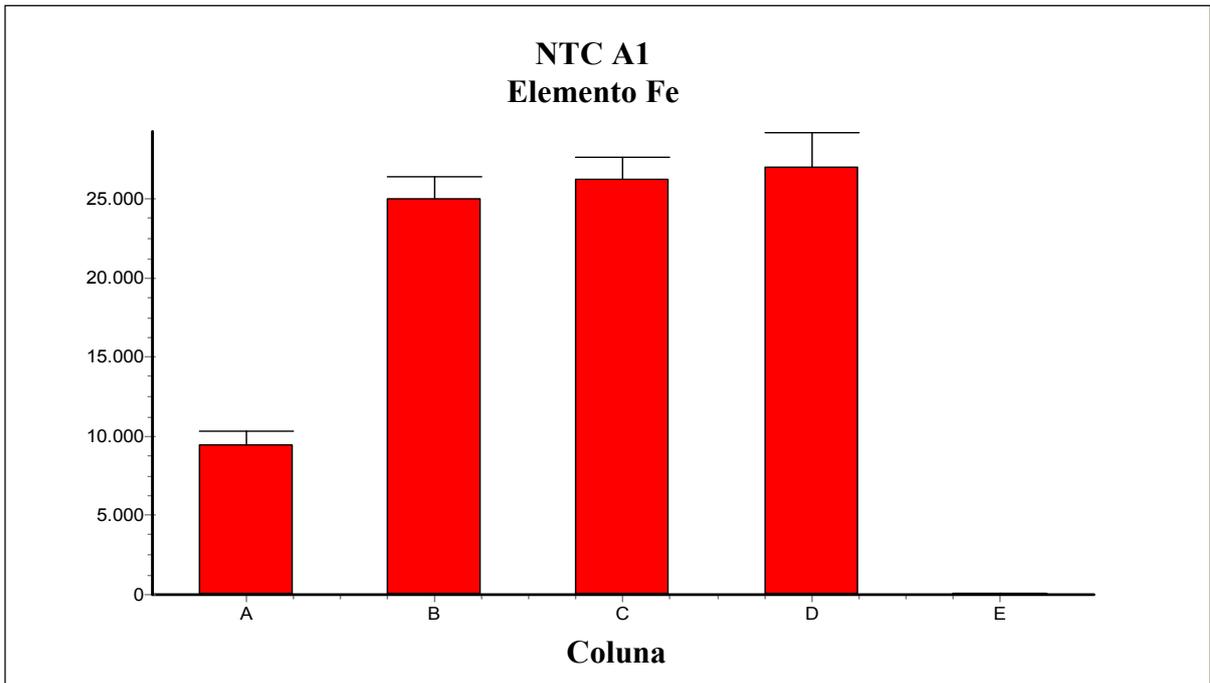


**Figura 23:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl 25%, C= HCl 50%, D= HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

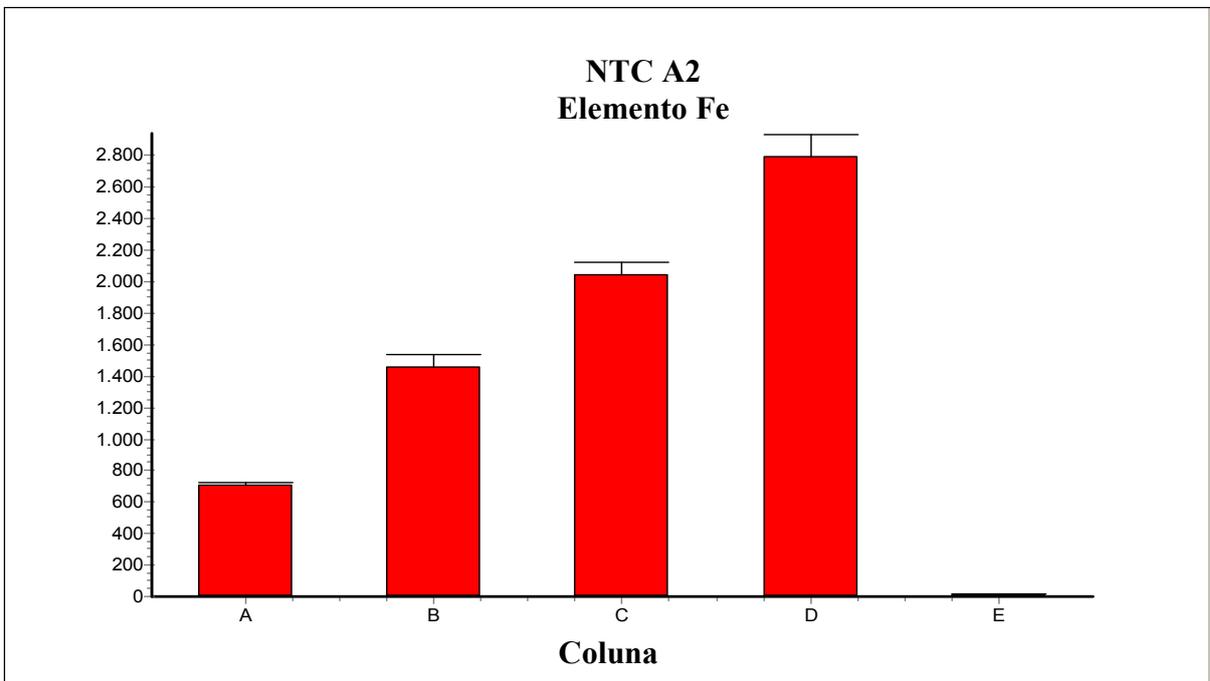


**Figura 24:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl concentrado e C= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.

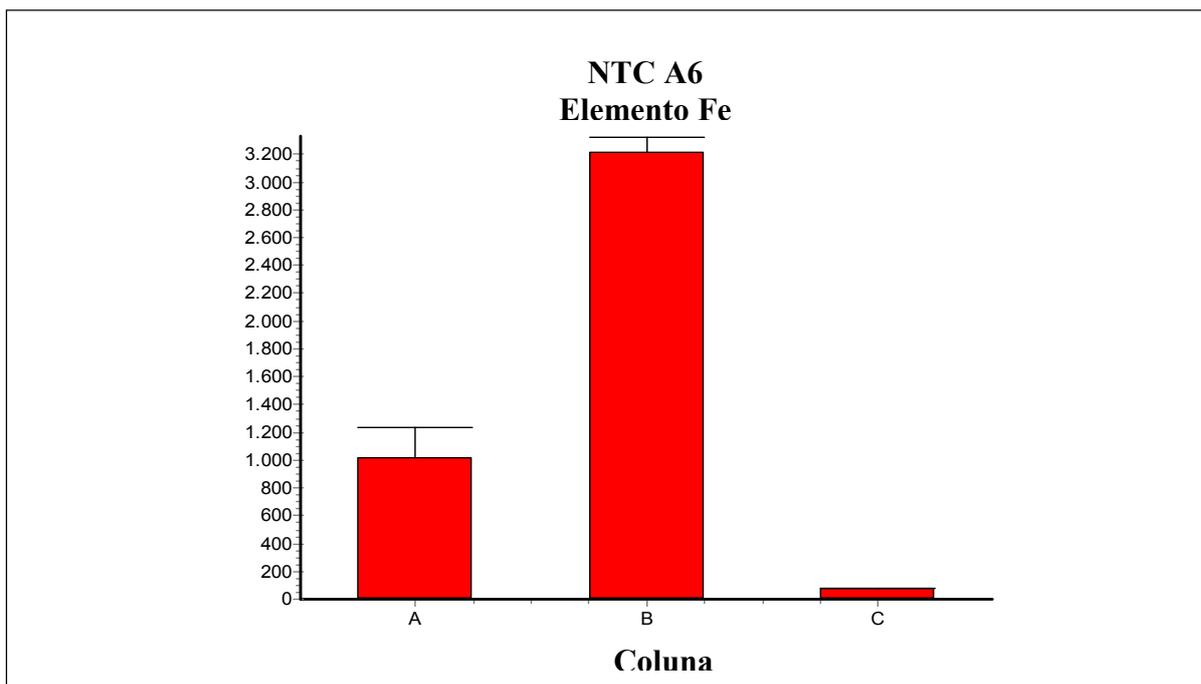
O ferro presente nos NTC pode ser proveniente do catalisador ou como constituinte da grafite utilizado (síntese por arco elétrico). Na síntese das amostras de NTC A1, A2 e A6 o método utilizado foi por deposição química de vapor, assim o resíduo de ferro presente é oriundo do catalisador utilizado. Entre as soluções absorvedoras utilizadas (HNO<sub>3</sub> concentrado, HCl 25%, HCl 50% e HCl concentrado) o HCl concentrado foi o que apresentou melhores resultados (já esperado pois o HCl dissolve óxidos de ferro facilmente). Baixos valores foram encontrados quando HNO<sub>3</sub> foi utilizado, uma vez que há uma passivação do ferro por este ácido. Essas diferenças são nítidas e podem ser observadas nas Figuras 25, 26 e 27. Na amostra A1 há uma concordância de valores frente às diluições do HCl, porém o mesmo não se repete para a amostra A2 e A6. Disto, os valores confiáveis para a determinação de ferro, em amostras de NTC, são obtidos quando se utiliza HCl concentrado como solução absorvedora. Os valores, em concentração de ferro, para as amostras de NTC A1, A2 e A6 encontrados foram:  $27001 \pm 2172 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $2797 \pm 138 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $3215 \pm 107 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. Os valores determinados correspondem a 37, 8 e 3 vezes maior que os informados pelo fabricante, para as amostras A1, A2 e A6, respectivamente.



**Figura 25:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl 25%, C= HCl 50%, D= HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.



**Figura 26:** Soluções Absorvedoras: A= HNO<sub>3</sub> concentrado, B= HCl 25%, C= HCl 50%, D= HCl concentrado e E= H<sub>2</sub>O. Valores em µg g<sup>-1</sup>, n = 3.



**Figura 27:** Soluções Absorvedoras: A=  $\text{HNO}_3$  concentrado, B=  $\text{HCl}$  concentrado e C=  $\text{H}_2\text{O}$ . Valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , n = 3.

A literatura aponta para a importância de se conhecer quali e quantitativamente os contaminantes presentes nos nanotubos de carbono. LAM e colaboradores (2006), investigando a toxicidade de NTC de parede simples nos pulmões de camundongos, concluíram que NTC que continham níquel levaram a uma maior taxa de mortalidade, assim como NTC que contém níquel são mais tóxicos que o quartzo, material já conhecido pela alta toxicidade aos pulmões. SHVEDOVA e colaboradores (2003) relatam seus estudos sobre a citotoxicidade dos NTC. As células expostas a NTC de parede simples resultaram em acelerado estresse oxidativo assim como alterações morfológicas. Os autores concluíram que estes efeitos foram causados pelo elevado nível de ferro presente nos NTC (aproximadamente 30%). SMART e colaboradores (2006) comentam sobre a importância de se conhecer os NTC em que se está trabalhando, pois os estudos não conclusivos ou contraditórios são predominantemente devido aos metais de transição presentes.

Em resumo, para a determinação de resíduos de catalisadores, por ICP OES, em nanotubos de carbono, resultados satisfatórios são obtidos quando as amostras são decompostas utilizando o procedimento de combustão iniciada por microondas com refluxo por 15 minutos, com as seguintes soluções absorvedoras: HCl diluído (50% v/v) para cálcio e HCl concentrado para lantânio, cobalto, níquel e ferro.

**Tabela 9:** Valores em concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) para os metais avaliados nos NTC investigados. Solução absorvedora para Ca, HCl 50% (v/v) e para La, Co, Ni e Fe, HCl concentrado.

NTC	Elemento ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )				
	Ca	Co	La	Ni	Fe
B		5952 ± 84		5889 ± 111	
A1	136 ± 1				27001 ± 2172
A2	142 ± 3	93 ± 7		8024 ± 274	2797 ± 138
A3			11339 ± 357	5015 ± 224	
A4			3633 ± 134	12275 ± 744	
A5			74 ± 6	3643 ± 230	
A6				2289 ± 155	3215 ± 107

A Tabela 9 apresenta os valores dos metais encontrados nos NTC investigados. Os valores de desvio padrão relativo foram sempre menores que 5%, com exceção ao ferro da amostra A1 (8%) e níquel nas amostras A4, A5 e A6 (6%). O limite de detecção (LD) da técnica de ICP OES, para os elementos investigados foi de  $50 \text{ ng.g}^{-1}$  e o coeficiente de correlação (R) foi sempre superior a 0,999.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo apontam para uma série de conclusões quanto à metodologia utilizada para a determinação de resíduos de catalisadores (Ca, La, Co, Ni e Fe) em amostras de nanotubos de carbono. O empenho maior foi no preparo das amostras uma vez que os NTC são materiais com alta resistência, a decomposição, a temperatura, a pressão e ao ataque por ácidos inorgânicos, mesmo quando se utiliza a combinação destes. Procedimento de pirólise (550 °C, 3 h) e de digestão em sistema fechado com aquecimento em microondas (HNO<sub>3</sub>, 280 °C, 80 bar) não decomporam os NTC na totalidade, permanecendo no recipiente resto de amostra na sua integridade. Quando se utilizou o procedimento de combustão iniciado com microondas, obteve-se a total destruição dos NTC, porém, em testes de recuperação os valores encontrados dos analitos eram sempre menores. Disto concluiu-se que era preciso uma etapa de refluxo (15 minutos) após a combustão. O refluxo dissolveu os metais adsorvidos no suporte e no recipiente do sistema MIC, transferindo-os para a solução. Entre as soluções absorvedoras investigadas, a água demonstrou não ser adequada para nenhum metal. Para cálcio, HCl diluído (25% v/v ou 50% v/v) foi o mais adequado. Para cobalto, tanto HNO<sub>3</sub> como HCl, diluídos ou concentrados, obteve se bons resultados. Quanto ao lantânio, ao níquel e ao ferro, a melhor solução absorvedora foi HCl concentrado. A técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) demonstrou ser adequada para a determinação dos analitos investigados, principalmente por apresentar larga faixa linear de resposta e ser uma técnica multielementar. Os valores encontrados para as amostras de NTC não conferem com os indicados pelos fabricantes, sendo encontrada concentrações em até 37 vezes superior, mesmo em NTC purificados, sendo a que a técnica de combustão iniciada por microondas mostrou-se adequada para a decomposição NTC.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGAZZI, A.; PIROLA, C. **Fundamentals, methods and future trends of environmental microware sample preparation.** Journal Microchemical, Vol. 67, nº1-3, 337-341, 2000.

AJAYAN, P. M.; TOUR, J. M. **Nanotubes from carbo.** Chemical Reviews Vol.99, 1787-1799, 1999.

AJAYAN, P. M.; TOUR, J. M. **Nanotube composites.** Nature, Vol. 447, 1066-1068, 2007.

ANDREWS, R.; JAQUES, D.; RAO, A. M. DERBYSHIRE, F.; QIAN, D.; FAN, X.; DICKEY, E. C.; CHEN, J. **Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization.** Chemical Physics Letters, Vol. 303, 467-474, 1999.

BEAUCHEMIN, D. **Inductively couple plasma mass spectrometry.** Analytical Chemistry Vol. 74, 2873-2894, 2002.

BETHUME, D. S.; KLANG, C.H.; VRLES, M. S de.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. **Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls.** Nature, Vol. 363, 605-607, 1993.

BOROWIAK-PALEN, E.; PICHLER, T.; LIU, X.; KNUPFER, M.; GRAFF, A.; JOST, O.; POMPE, W.; KALENCZUK, R. J.; FINK, J. **Reduced diameter distribution of single-wall carbon nanotubes by selective oxidation.** Chemical Physics Letters, Vol. 363, 567-572, 2002.

BOTTINI, M.; BRUCKNER, S.; KONSTANTINA, N.; BOTTINI, N.; BELLUCCI, S.; MAGRINI, A.; BERGAMASCHI, A.; MUSTELIN, T. **Multi-walled carbon nanotubes induce lymphocyte apoptosis.** Toxicology Letters, Vol. 160, 121-126, 2006.

CHATTOPADHYAY, D.; GALESKA, I.; PAPADIMITRAKOPOULOS, F. **Complete elimination of metal catalysts from single wall carbon nanotubes.** Carbon, Vol. 40, 985-988, 2002.

CHEN, C.; CHEN, M.; LEU, F.; HSU, S.; WANG, S.; SHI, S. **Purification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method.** Diamond and Related Materials, Vol. 13, 1182-1186, 2004A.

CHEN, X.; WANG, R.; Xu, J.; YU, D. **TEM investigation on the growth mechanism of carbon nanotubes synthesized by hot-filament chemical vapor deposition.** Micron Technology, Vol. 35, 455-460, 2004B.

CUICUI, G., FANG, L., WEI, L., YUFENG, L., CHUNYING, C., YANG, Q., XUEYING, M., BAI, L., ZHIFANG, C., YULIANG, Z. **Quantitative Analysis of Metal Impurities in Carbon nanotubes: Efficacy of Different Pretreatment Protocols for ICPMS Spectroscopy.** Analytical. Chemistry, Vol.80 (24), 9426-9434, 2008.

DAENEM, M.; FOUW, R. D.; HAMES, B.; JANSSEN, P. G. A.; SCHOUTEDEN, K.; VELD, M. A. J. **The Wondrous Word of Carbon Nanotubes 'a review of current carbon nanotubes technologies'**. Eindhoven University of Technology, 1-96, 2003.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SUGIHARA, K.; SPAIN, I. L., GOLDBERG, H. A. **Graphite Fibers and Filaments**. Springer-Vela, Berlin, 1998.

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

FILHO, A. G. S.; FAGAN, S. B. **Funcionalização de nanotubos de carbono**. Química Nova, Vol. 30, nº7, 1695-1703, 2007.

FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; PANIZ, J. N. G.; MEDEIROS, J. A.; KANAPP, G. **Microwave-Assisted Sample Combustion: A Technique for Sample Preparation in Trace Element Determination**. Analytical Chemistry, V.76, 3525-3529, 2004.

FLORES, É. M. de M.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F.; KANAPP, G. **Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels - A brief overview and recent applications**, Spectrochimica Acta Part B 62, 1051-1064, 2007.

FLORES, E. M. M.; MESCKO, M. F.; MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; KNAPP, G. **Determination of Halogens in Coal after Digestion Using the Microwave-Induced Combustion Technique**. Analytical Chemistry, Vol. 80(6), 1865-1870, 2008.

FORNASIERO, F.; PARK, H. G.; HOLT, J. K.; STADERMANN, M.; GRIGOROPOULOS, C. P.; NOY, A.; BAKAJIN, O. **Ion exclusion by sub-2-nm carbon nanotube pores**. Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol. 6, 1-6, 2008.

GOU, T.; NIKOLAEV, P.; RINZLER, A.; TAMÁNEK, D.; COLBERT, D.T.; SMALLEY, R.E. **Self – assembly of tubular fullerenes**. Journal of Chemical Physics, Vol. 99, Vol 27 10694-10697, 1995A.

GOU, T.; NIKOLAEV, P.; THESS, A.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E. **Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization**. Chemical Physics Letters, Vol. 243, 49-54, 1995B.

GREEN, A. A.; HERSAM, M. C. **Colored Semitransparent Conductive Coatings Consisting of Monodisperse Metallic Single-Walled carbon nanotubes**. Nano Letters, Vol. 8, nº 5, 1417-1422, 2008.

HELLAND, A.; WICK, P.; KOEHLER, A.; SCHMID, K.; SOM, C. **Reviewing the environmental and human health knowledge base of carbon nanotubes**. Journal Environmental Health perspectives, Vol. 115, 1125-1131, 2007.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M.; **Tecnologia dos Nanotubos de carbono: Tendências e Perspectivas de uma Área Multidisciplinar**. Química Nova, Vol. 27, nº 6, 986-992, 2004.

HOLT, J. K.; PARK, H. G.; WNG, Y.; STADERMANN, M.; ARTYUKHIN, A. B.; GRIGOROPOULOS, C. P.; NOY, A.; BAKAJIN, O. **Fast mass Transport Through Sub-2-Nanometer carbon Nanotubes**. *Science*, Vol. 312, 1034-1037, 2006.

HONG, K. B.; ISMAIL, A. A. B.; MAHAYUDDIN, M. E. B. M.; MOHAMED, A. R.; ZEIN, S. H. S. **Production of High Purity Multi-Walled Carbon Nanotubes from Catalytic Decomposition of Methane**. *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 15, 266-270, 2006.

HOUK, R. S.; JARVIS, K. E.; GRAY, A. L. **Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Blackie & Son, London, USA, 1992.

HOU, P-X.; LIU, C.; CHENG, H-M. **Purification of carbon nanotubes**. *Carbon*, DOI 10.1016/j.carbon.2008.09.009 in press, (2008).

HOU, T.; LOH, K. J.; LYNEH, J. P. **Spatial conductivity mapping of carbon nanotube composite thin films by electrical impedance tomography for sensing applications**. *Nanotechnology*, Vol. 18, 1-9, 2007.

HUANG, W.; WANG, Y.; LUO, G.; WEI, F. **99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high- temperature annealing**. *Carbon*, Vol. 41, 2585-2590, 2003.

HUCZKO, A. **Synthesis of aligned carbon nanotubes**. *Applied Physics A*, Vol. 74, 617-638, 2002.

IJIMA, S. **Helical microtubules of graphitic carbon**. *Nature*, Vol. 354, 56-58, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. **Single-Shell carbon nanotubes of 1-nm diameter**. *Nature*, Vol. 363, 603-605, 1993

JOURNET C., BERNIER, P. **Production of carbon nanotubes**. *Applied Physics A Materials*, Vol. 67, 1-9, 1998.

KAGAN, V. E.; TYURINA, Y. Y.; TYURIN, V. A.; KONDURU, N. V.; POTAPOVICH, A. I.; OSIPOV, A. N.; KISIN, E. R.; SCHWEGLER-BERRY, D.; MERCER, R.; CASTRANOVA, V.; SHVEDOVA, A. A. **Direct and indirect effects of single-wall carbon nanotubes on RAW 264.7 macrophages: Role of iron**. *Toxicology Letters*, Vol. 165, 88-100, 2006.

KAGAN, V. E.; BAYIR, H. B.; SHVEDOVA, A. A. **Nanomedicine and nanotoxicology: two sides of the same coin**. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, Vol. 1, 313- 316, 2005.

KLUMPP, C.; KOSTARELOS, K.; PRATO, M.; BIANCO, A. **Functionalized carbon nanotubes as emerging nanovectors for the delivery of therapeutics**. *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1758, 404-412, 2006.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. **C<sub>60</sub> Buckminsterfullerene**. *Nature*, Vol. 318, n°14, 162-163, 1985.

KRUG, J. F. **Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar.** Editado por Francisco José Krug, 1<sup>o</sup> Edição, Piracicaba/SP, 2008

LAM, C.; JAMES, J. T.; McCLUSKEY, R.; HUNTER, R. **Pulmonary Toxicity of Single-Wall carbon Nanotubes in Mice 7 and 90 Days After Intratracheal Instillation.** Toxicological Sciences, Vol. 77, 126-134; 2004.

LEE, J.D. **Química Inorgânica**, 3<sup>o</sup> Edição, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo/SP, 1980.

LUQUE, G. L.; FERREYRA, N. F.; RIVAS, G. A. **Glucose Biosensor Based on the Use of a Carbon Nanotube Paste Electrode Modified With Metallic Particles.** Microchimica Acta, Vol. 152, 277-283, 2006.

LYU, S. C.; LUI, B. C.; LEE, T. J.; LIU, Z. Y.; YANG, C. W.; PARK, C. Y.; LEE, C. J.; **Synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.** Vol. 6, 734-735, 2003.

MARTHUR, R. B.; SETH, S.; LAL, C.; RAO, R.; SINGH, B. P.; DHAMI, T. L.; RAO, A. M. **Co-synthesis, purification and characterization of single- and multi-walled carbon nanotubes using the electric arc method.** Carbon, V. 45, 132-140, 2007.

MELLO, P. A.; GIESBRECHT, C. K. ; ALENCAR, M. S.; MOREIRA, E. M.; PANIZ, J. N. G.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. **Determination of sulfur in petroleum coke combining closed vessel microwave-induced combustion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry.** Analytical Letters, Vol. 41, p. 1623-1632, 2008.

MENEZES, V. M. **Nanotubos de carbono interagindo com vitaminas B3 e C: um estudo de primeiros princípios.** 2008. 84f. Dissertação (Mestrado em Física)-Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

MONTASER, A. **Inductively coupled Plasma Mass Spectrometry**, New York : Wiley-VCH , 1998.

MORAES, D. P.; MESKO, M. F.; MELLO, P. A.; PANIZ, J. N. G.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M. **Application of microwave induced combustion in closed for carbon black-containing elastomers decomposition.** Spectrochimica Acta Part B 62, 1065-1071, 2007.

NASCIMENTO, R. O. **Funcionalização de nanotubos de carbono de parede simples com calcogênios: preparação de carbono-selênio e tio-nanotubos.**2008. 84f. Dissertação (Mestrado em Nanociências)-Curso de Pós-Graduação, Centro Universitário Franciscano, Santa Maria, 2008.

NIU, H.; HOUK, R. S. **Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry**, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Vol.51, 779-815, 1996.

OLESIK, J. **Elemental analysis using ICP-OES and ICP/MS: An evaluation and assessment of remaining problems.** Analytical Chemistry, Vol.63, 129-138, 1991.

PANHUIS, M.; WU, J.; ASHRAF, S. A.; WALLACE, G. G. **Conducting textiles from single-walled carbon nanotubes.** Synthetic Metals, Vol.157, 358-362, 2007.

PULSKAMP, K.; DIABATÈ, S.; KRUG, H. F. **Carbon nanotubes no sign of acute toxicity but induce intracellular reactive oxygen species in dependence on contaminants.** Toxicology Letters, Vol. 168, 58-74, 2007.

RAO, C. N. R; SATISHKUMAR, B. C; GOVINDARAJ, A; NATH, M. **Nanotubes.** Chemphyschem, Vol. 2, 78-105, 2001.

REYHANI, A.; MORTAZAVI, S. Z.; AKHAVAN, O.; MOSHFEGH, A. Z.; LAHOOTI, S. **Effect of Ni, Pd and Ni-Pd nano-islands on morphology and structure of multi-wall carbon nanotubes.** Applied Surface Science, Vol. 253, 8458-8462, 2007.

ROMEIRO, J. G. V.; LUENGO, C. A.; HUBER, J. G.; ROSOLEN, J. M. **Síntese de nanotubos de carbono de parede simples por sublimação de grafite em atmosfera de Hélio.** Química Nova, Vol. 25, No. 1, 59-61, 2002.

SCHIRMER, W. N.; LISBOA, H. M.; MOREIRA, R.; **Utilização de nanotubos de carbono “cup-stacked” na remoção de contaminantes orgânicos gasosos.** In: IV Congresso Brasileiro de Carbono, ( de 15 a 22 de novembro, Gramado/ RS 4p) 2007.

SHVEDOVA, A. A.; CASTRANOVA, V. **Exposure to carbon nanotube material: assessment of nanotube cytotoxicity using human keratinocyte cells.** J Toxicol Environ Health A, Vol. 66 (20), 1909–1926, 2003.

SNIDER, R. M.; CIOBANU, M.; RUE, A. E.; CLIFFEL, D. E. **A multiwalled carbon nanotube/dihydropyran composite film electrode for insulin detection in a microphytometer chamber.** Analytica Chimica Acta, Vol. 609, 44-52, 2008.

SINNOTT, S. B.; ANDREWS, R.; QIAN, D.; RAO, A. M.; MAO, Z.; DICKEY, E. C.; DERBYSHIRE, F. **Model of carbon nanotubes growth through chemical vapor deposition.** Chemical Physics Letters, Vol. 315, 25-30, 1999.

STRONG, K.; ANDERSON, D. P.; LAFDI, K.; KUHN, J. N. **Purification process for single-wall carbon nanotubes.** Carbon, Vol. 41, 1477-1488, 2003.

SUHR, J.; ZHANG, W.; AJAYAN, P. M.; KORATKAR, N. A. **Temperature-Activated Interfacial Friction Damping in Carbon Nanotube Polymer Composites.** Nano Letters, Vol. 6, 219-223, 2006.

SMART, S. K.; CASSADY, A. I.; LU, G.Q.; MARTIN, D.J. **The biocompatibility of carbon nanotubes.** Carbon, Vol. 44, 1034–1047, 2006.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica.** Editora Thomson, 8º EDIÇÃO, São Paulo, 2007.

TEIXEIRA, A. P. C.; ITO, A. S.; ARDISSON, J. D.; SILVA, E. E.; FERLAUTO, A. S.; LACERDA, R. G.; MENDONÇA, R.; MACEDO, W. A. A.; FURTADO, C. A.; LADEIRA, L. O.; SANTOS, A. P. **Caracterização de nanotubos de carbono purificados produzidos por decomposição de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> em catalizadores Fe-Mo/MgO.** Disponível em: <https://sec.sbq.org.br/cd29ra/resumos/T0918-2.pdf> acessado em 03 maio. 2008.

THESS, A.; LEE, R.; NIKOLAEV, P.; DAI, H.; PETIT, P.; ROBERT, J.; XU, C.; LEE, Y. H.; KIM, S. G.; RINZLER, A. G.; COLBERT, D. T.; SCUSERIA, G. E.; TOMANEK, D.; FISCHER, J.E.; SMALLEY, R. E. **Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes.** Science, Vol. 273, 483 – 487, 1996.

VERRISSIMO, C.; GOBBI, A. L.; MOSHKALEV, S. A. **Synthesis of carbon nanotubes directly over TEM grids aiming the study of nucleation and growth mechanisms.** Applied Surface Science, Vol. 254, 3890- 3895, 2008.

VOGEL, A. **Análise química quantitativa**, 6ed.,LTC, Rio de Janeiro, 2002

WELZ, B. **Atomic absorption spectrometry**, 3. ed. rev., Weinheim : Wiley-VCH , 1999.

WANG, H.; WANG, J.; DENG, X.; SUN, H.; SHI, Z.; GU, Z.; LIU, Y.; ZHAOC, Y. **Biodistribution of carbon single-wall carbon nanotubes in mice.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology. Vol.4, nº8, 1019-1023, 2004.

WANG, Y.; SHAN, H.; HAUGE, R. H.; PASQUALI, M.; SMALLEY, R. E. **A Highly Selective, One-Pot Purification Method for Single – walled Carbon Nanotubes.** The Journal of Physical Chemistry B Letters, Vol. 111, 1249-1252, 2007.

XU, X.; PACEY, P. D. **Interactions between actylene and carbon nanotubes at 893 and 1019K.** Vol. 39, 1835-1847, 2001.

YAKOBSON, B. I.; SMALLEY, R. E.; **Fullerene Nanotubes: C<sub>1,000,000</sub> and Beyond.** American Scientist, Vol. 85, 324, 1997.

# 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](#)