



Rafaella Oliveira do Nascimento

**FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE SIMPLES
COM CALCOGÊNIOS: PREPARAÇÃO DE CARBONO-SELENO E TIO-
NANOTUBOS**

Santa Maria, RS

2008

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Rafaella Oliveira do Nascimento

**FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE SIMPLES
COM CALCOGÊNIOS: PREPARAÇÃO DE CARBONO-SELENO E TIO-
NANOTUBOS**

Dissertação de Mestrado realizada sob a orientação da Prof. Dr. Oscar E. D. Rodrigues, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências em preenchimento dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Nanociências.

Orientador: Dr. Oscar E. D. Rodrigues

Santa Maria, RS

2008

Rafaella Oliveira do Nascimento

**FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE SIMPLES
COM CALCOGÊNIOS: PREPARAÇÃO DE SELENO E TIO CARBONANOTUBOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências- Área de Ciências Naturais e Tecnológicas, do Centro Universitário Franciscano, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Nanociências.

Prof. Dr. Oscar E.D. Rodrigues
Centro Universitário Franciscano-UNIFRA
Orientador

Prof. Dr. Josué Mendes Filho
Departamento de Física - UFC

Prof. Dr. Antônio Luiz Braga
Departamento de Química – UFSM.
Aprovada em 01 de agosto de 2008.

Dedico este trabalho aos meus pais, Helena e Ismael, por terem sido fonte de incentivo, apoio incondicional e irrestrito, além de exemplo diário de perseverança, amor e amizade. Fica aqui a minha profunda gratidão e reconhecimento por todos os esforços que vocês fizeram por mim ao longo de todas as nossas caminhadas.

Obrigada por terem sonhado junto comigo e acreditado que poderia dar certo.

À memória da minha querida avó Maria Antunes. Seu exemplo de determinação, amor e coragem contribuirão sempre na minha formação.

Obrigada por ter me ensinado a ver além das coisas.

Aos Professores Josué Mendes Filho e Antônio
Gomes Souza Filho. Este trabalho é fruto de toda a confiança que vocês
depositaram em mim desde o início. Obrigada pela oportunidade de trabalhar no
grupo desde a iniciação científica e principalmente pelo apoio durante o período
de realização desta dissertação.

AGRADECIMENTOS

-À Deus, por todas as oportunidades concedidas.

-Ao Prof. Dr. Oscar E.D.Rodrigues, muito obrigada pelo exemplo, apoio, paciência e amizade com os quais orientou este trabalho. Obrigada pelos conselhos, e principalmente pela enorme contribuição na minha formação acadêmica e profissional. Agradeço sobretudo por ter ajudado esta cearense em todas as horas, desde às mais engraçadas no laboratório às mais difíceis.

-À Prof(a). Dra. Solange B. Fagan, muito obrigada por toda amizade e apoio. Obrigada por ter acreditado no meu trabalho.

-Ao prof. Dr.Vladimir Lavayen por todas as valiosas sugestões na correção desta dissertação.

-Ao Prof. Dr. Antônio Luiz Braga por ter permitido a realização de alguns experimentos no seu laboratório.

-Aos professores M. Endo e Y. A. Kim da Universidade de Shiunshu no Japão pelas amostras de HiPCO e pelas medidas de TEM e XPS.

-Ao professor Luiz Orlando Ladeira, do Departamento de Física da UFMG, pelas amostras de nanotubos de parede simples.

-Aos professores do corpo docente deste Mestrado, em especial aos professores Solange B. Fagan, Helmoz Appelt, Marta P. Alves, e Sérgio Mortari por terem me dado a chance de colaborar em outros trabalhos.

-À todos os companheiros de trabalho do Laboratório de Ensino e Síntese Orgânica, Cláudio, Enelise, Diego, Elisiane, Mariana, Mariane. A Compreensão e a parceria de vocês foi decisiva. Agradeço de forma muito especial ao meu amigo “SUPER-CLÁUDIO”, pela imensa capacidade de ajudar, de fazer rir e aconselhar.

-À todo o pessoal do LabSelen pela parceria.

-Às secretárias do Mestrado Lidiane e Valdirene, por todo o apoio e prestatividade.

-À todos os meus colegas do mestrado.

-Aos amigos Luciana, Isabel, Carmen, Liliane, Luciano, Diego, Dalila, Estevan, Lauro, Oscar, Mara, Felipe, Ione e Ivanir. Obrigada pela acolhida, pela amizade em todas as horas e por terem amenizado a saudade que distância traz. Obrigada por serem mais chegados do que irmãos e terem sido um pouco minha família aqui.

-À D. Emília, Sr. Eni e Ana Carolina. Obrigada por toda a amizade e acolhida.

-À D. Lourdes, por toda a amizade e companheirismo.

-À minha querida irmã Sara, e à Célia. Obrigada por todo o carinho.

-À toda a minha família que ficou nas terras de Alencar. Obrigada pela amizade, apoio, orações e torcida. Tia Luizinha, Suzana, Patty, Eduardo, Tia Francine, Pedro Henrique, Luzinete, e todos os meus sobrinhos e sobrinha querida; vocês moram no meu coração.

-À todos os amigos que deixei lá no Ceará e aos que também partiram, Aline, Thiago, Giordano, Júlio, Fábio, Aldenir, Gildênia, Jeanny e Júnior. Obrigada por terem compreendido a minha ausência e por terem torcido para que tudo desse certo.

-Aos amigos Eduardo Bedê, Gilberto, Francisco e Arian por terem me ajudado em todas as medidas de Raman.

-Aos amigos Eduardo Girão, Acrísio, e Nádia pela parceria lá Física.

-À Celina C. Pinheiro, por toda a amizade e carinho.

-Aos novos amigos e amigas que encontrei aqui no RS, Francisco, Renato, Graciela, HÉlvio e Ribas.

-À todos os funcionários desta instituição, pela contribuição no funcionamento deste estabelecimento de ensino.

Há escolas que são gaiolas e há escolas que são asas.

Escolas que são gaiolas existem para que os pássaros desaprendam a arte do vôo. Pássaros engaiolados são pássaros sob controle. Engaiolados, o seu dono pode levá-los para onde quiser. Pássaros engaiolados sempre têm um dono. Deixaram de ser pássaros. Porque a essência dos pássaros é o vôo.

Escolas que são asas não amam pássaros engaiolados. O que elas amam são pássaros em vôo. Existem para dar aos pássaros coragem para voar. Ensinar o vôo, isso elas não podem fazer, porque o vôo já nasce dentro dos pássaros. O vôo não pode ser ensinado. Só pode ser encorajado.

Rubem Alves

RESUMO

Dissertação de Mestrado

Mestrado Acadêmico em Nanociências

Centro Universitário Franciscano-UNIFRA

FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE SIMPLES COM CALCOGÊNIOS: PREPARAÇÃO DE CARBONO-SELENO E TIO- NANOTUBOS

AUTORA: RAFAELLA OLIVEIRA DO NASCIMENTO

ORIENTADOR: OSCAR ENDRIGO DORNELES RODRIGUES

Santa Maria, 01 de agosto de 2008.

Este trabalho apresenta um novo método de funcionalização de nanotubos de carbono de parede simples (SWNT). Através do uso de agentes organometálicos e hidretos, foi realizada a formação de um ânion na superfície dos nanotubos, gerando espécies nucleofílicas destes compostos. Posteriormente, as amostras foram tratadas selênio e enxofre elementar, gerando uma nova série de nanoestruturas híbridas funcionalizadas com estes compostos. Para as estruturas envolvendo selênio, foi realizada a preparação de inéditos nanocabos coaxiais contendo nanotubos de carbono internos e nanofios de selênio externamente recobrimo estas estruturas. Para as funcionalizações envolvendo enxofre, foi realizada a preparação de novas estruturas inéditas na literatura contendo grupamentos tióis ligados diretamente nos nanotubos de carbono. Os resultados mostraram que a metodologia é eficiente para a funcionalização de nanotubos de carbono com calcogênios, Se e S. As análises por espectroscopia Raman ressonante apontam que as funcionalizações nos nanotubos geram transferência de carga entre os átomos de carbono e os calcogênios, sendo que nas funcionalizações com Se, esse fenômeno é mais seletivo para nanotubos semicondutores. Esses resultados comprovam que as nanoestruturas obtidas, principalmente as de selênio podem ser aplicadas no campo da fotônica. Os nanotubos obtidos com tiol podem, no futuro, ser usados na adsorção de nanopartículas de ouro ou de moléculas de fármacos através de ligações dissulfeto.

Palavras-chave: nanotubos de carbono, nanofios , selênio, enxofre.

ABSTRACT

Dissertação de Mestrado

Mestrado Acadêmico em Nanociências

Centro Universitário Franciscano-UNIFRA

SINGLE WALL CARBON NANOTUBES (SWCNT) FUNCTIONALIZATION WITH CALCOGENES: PREPARATION OF CARBON-SELENIUM AND THIOL- NANOTUBES

AUTORA: RAFAELLA OLIVEIRA DO NASCIMENTO

ORIENTADOR: OSCAR ENDRIGO DORNELES RODRIGUES

Santa Maria, 01 de agosto de 2008.

This work shows new synthetic methodologies to functionalized single wall carbon nanotubes (SWNT). Organometallic, and hydrides reagents were used to generate an anionic surface in the carbon nanotubes; as a result the formation of nucleophilic's systems. Further down, treatment with elemental selenium or sulphur was used to generate new hybrids nanostructures. Coaxial nanowires were prepared using the selenium nanostructures as cover with carbon nanotubes as core on it. New functionalized compounds based of sulphur were successfully prepared; Worthwhile, novelty structures based of thiol-carbon interactions were detected. The results showed that the methodology employed produced an efficient synthetic path to have functionalized selenium and sulphur carbon nanotubes. Raman Resonant spectroscopy shows a transfer charge among the carbon, and chalcogenides atoms. Nonetheless this phenomenon is more selective, and intense in functionalized semiconductor selenium carbon nanotubes. Those results probed that selenium functionalized products have potential applications in the photonic field. Nonetheless thiol carbon nanotubes functionalized products could be used as absorbent agent drugs of gold, and silver nanoparticles or in conjugation with, due to the presence of disulphate bonds.

Keywords: carbon nanotubes, nanowires, selenium, sulphur

LISTA DE FIGURAS E ESQUEMAS

FIGURA 1: Nanopartículas de Au e Ag.

FIGURA 2: (a) Nanocápsulas com fármaco disperso no interior do núcleo oleoso. (b) Nanocápsulas com fármaco disperso na parede polimérica. (c) e (d) Nanoesferas.

FIGURA 3: (a) Formação do orbital sp^3 (b) Orbitais hibridizados formando quatro ligações σ .

FIGURA 4: (a) Formação do orbital sp^2 e p_{puro} . (b) Formação de ligações σ e π

FIGURA 5: (a) Formação dos orbitais do tipo sp . (b) Formação das ligações com orbitais do tipo sp .

FIGURA 6: Exemplo da estrutura cristalina de grafite vista de lado.

FIGURA 7: Exemplo do arranjo cristalino do diamante.

FIGURA 8: (a) Fulereo- C_{60} , (b) Esquema dos níveis de energia permitidos aos elétrons do fulereo.

FIGURA 9: Exemplo de um plano de grafeno se enrolando.

FIGURA 10: Representação esquemática dos níveis de energia dos NTC.

FIGURA 11: (a) nanotubo de parede simples. (b) nanotubo de paredes múltiplas. (c) nanotubo de parede dupla.

FIGURA 12: (a) Representação do plano de grafeno com vetor quiral C e ângulo quiral θ . (b) Modelo de SWCNT quiral. (c) Modelo de SWCNT *zigzag*. (d) Modelo de SWCNT *armchair*.

FIGURA 13: (a) diagrama de bandas dos NTC semicondutor com *band gap* muito pequeno. (b) diagrama de bandas de NTC metálicos. (c) diagrama de bandas de NTC semicondutores.

FIGURA 14: Representação esquemática da câmara de descarga por arco.

FIGURA 15: Nanotubos de múltiplas paredes: parede dupla e com sete paredes.

FIGURA 16: Desenho esquemático do forno usado na ablação por laser.

FIGURA 17: Representação esquemática do aparato experimental usado no método de CVD.

FIGURA 18: representação das formas de crescimento do tipo “topo” e do tipo “raiz”.

FIGURA 19: (a) Nanotubo disperso em SDS e PVP. (b) nanotubos encapsulados por SDS sem PVP. (c) camada de solvatação da água.

FIGURA 20: Representação esquemática de um sensor biológico de insulina.

FIGURA 21: Nanotubos carboxilados com interação de Van Der Waals com a molécula de água.

FIGURA 22: Selênio hexagonal

FIGURA 23: Nanofios de Se hexagonal.

FIGURA 24: (a) Nanofios de selênio obtidos por sonicação. (b) Nanofios de selênio obtidos sem sonicação.

FIGURA 25: (a) Clusters de nanofios de Se que foram crescidos num suporte polimérico. (b) Nanotubos de Se preparados em etilenoglicol.

FIGURA 26: Espectro Raman do *t*-Se.

FIGURA 27: Espectro Raman dos modos vibracionais ativos dos nanofios de selênio formados a partir do ácido selenioso.

FIGURA 28: Espectro Raman dos nanofios de selênio formados a partir do Se⁰ e LiAlH₄.

FIGURA 29: Espectro Raman na região de 100-500 cm⁻¹ dos nanofios de Se (Se-CNT) suportados em HiPCO obtidos com BuLi.

FIGURA 30: Espectro Raman na região entre 1200-1700 cm⁻¹. Banda G dos nanotubos usados na síntese de nanofios de Se com BuLi.

FIGURA 31: Espectro Raman dos nanofios de Se (Se-CNT) suportados em HiPCO obtidos com LiAlH₄.

FIGURA 32: Banda G dos nanotubos usados na síntese de nanofios de Se com LiAlH₄.

FIGURA 33: Espectro Raman dos nanofios de Se (Se-CNT) suportados em HiPCO obtidos a partir do ácido selenioso.

FIGURA 34: Banda G dos nanotubos usados na síntese de nanofios de selênio com ácido selenioso.

FIGURA 35: Espectro Raman do modo RBM dos nanotubos funcionalizados com tiol.

FIGURA 36: Banda G dos nanotubos funcionalizados com tiol.

FIGURA 37: XPS espectros dos orbitais **(a)** C1s, **(b)** Se 3d_{5/2}.

FIGURA 38: (a) nanocabos Se-CNT obtidos com BuLi. (b) nanopartículas de Se ancoradas nos nanotubos.

FIGURA 39: Representação esquemática da imagem **a** da figura 38.

ESQUEMA 1: Carboxilação dos nanotubos. $i = \text{H}_2\text{SO}_4; \text{HNO}_3$.

ESQUEMA 2: Reação de fluorinação. $i = \text{HF}; \text{N}_2$.

ESQUEMA 3: Formação do Cloreto de ácido. $i = \text{SOCl}_2$.

ESQUEMA 4: Geração de Carbânions.

ESQUEMA 5: Formação de nanofios de Se a partir do ácido selenioso.

ESQUEMA 6: Representação esquemática de NTC-Se-(Se)_n-Se-NTC.

ESQUEMA 7: Representação esquemática da formação de carbânions na superfície dos nanotubos a partir do butil-lítio.

ESQUEMA 8: Representação esquemática da formação de carbânions na superfície dos CNT a partir do LiAlH₄.

ESQUEMA 9: Síntese de nanofios de selênio a partir do Se⁰.

ESQUEMA 10: Síntese de nanofios de selênio, suportados em nanotubos, a partir do Se⁰ utilizando BuLi.

ESQUEMA 11: síntese de nanofios de selênio, suportados em nanotubos, a partir do Se⁰ utilizando LiAlH₄ como agente redutor. $i = \text{LiAlH}_4, \text{Se}^0$

ESQUEMA 12: Síntese de nanofios de selênio, suportados em nanotubos, a partir do ácido selenioso. $i = \text{H}_2\text{SeO}_3; \text{N}_2\text{H}_4$.

ESQUEMA 13:Funcionalização de CNT com S usando LiAlH_4 como agente redutor.

ESQUEMA 14:Funcionalização de CNT com S usando BuLi como agente redutor.

LISTA DE ABREVIATURAS E TERMOS

NTC: Nanotubos de Carbono.

SWCNT-*single wall carbon nanotubes*: Nanotubos de Parede Simples.

MWCNT-*multi wall carbon nanotube*: Nanotubos de Parede Múltipla.

DWCNT-*double wall carbon nanotubes*: Nanotubos de Parede Dupla.

CVD: Deposição Química de Vapor.

SDS: Dodecil Sulfato de Sódio

PVP: Polivinil Pirrolidona

BUNDLE: Termo utilizado como referência ao agregado de nanotubos.

PMMA: Polimetilmetaacrilato.

GRAFTING: Construção de cadeias poliméricas nas paredes dos nanotubos.

AFM: Microscopia de Força Atômica.

***t*-Se:** Selênio trigonal.

***a*-Se:** Selênio amorfo.

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura.

TEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão.

XDR: Difração de Raios -X.

Se⁰: Selênio elementar.

HIPCO: Nanotubos de carbono de parede simples obtido com altas pressões de monóxido de carbono.

S⁰: Enxofre elementar.

HRTEM: Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

TO: Modo transversal óptico.

RBM: Modo respiratório radial.

Pristina: Nanotubos de carbono em sua forma elementar sem nenhuma funcionalização.

Se-NTC: Nanocabos compostos de selênio e nanotubos de carbono.[

BuLi: n-Butil-lítio.

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons excitados de raios-X

FFT: Transformada rápida de Fourier.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. NANOCIÊNCIAS.....	24
3. CARBONO.....	26
3.1. HIBRIDIZAÇÃO DO CARBONO.....	26
3.1.1. Hibridização sp^3	26
3.1.2. Hibridização sp^2	28
3.1.3. Hibridização sp	29
3.2. FORMAS ALOTRÓPICAS DO CARBONO	31
3.2.1. Grafite e grafeno	32
3.2.2. Diamante.....	32
3.2.3. Fullerenos.....	33
3.2.4. Nanotubos de carbono	34
4. NANOTUBOS DE CARBONO PROPRIEDADES E APLICAÇÕES	36
4.1. PROPRIEDADES DOS NANOTUBOS (NTC)	36
4.1.1. Propriedades estruturais.....	36
4.1.2. Propriedades eletrônicas	39
4.2. MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOTUBOS.....	40
4.2.1. Descarga por arco.....	40
4.2.2. Ablação por laser.....	42
4.2.3. Deposição química de vapor.....	43
4.3. FORMAS DE CRESCIMENTO.....	44
4.4. TÉCNICAS DE PURIFICAÇÃO	45
4.5. FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO	46
4.5.1. Funcionalizações não-covalentes	46
4.5.2. Funcionalizações covalentes	48
4.5.2(a). Oxidação.....	48
4.5.2(b). Halogenação	49
4.5.2(c). Geração de carbânions na parede dos NTC.....	50

4.6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	51
5. SELÊNIO	53
5.1. NANOFIOS E NANOTUBOS DE SELÊNIO	54
5.1.1. NANOFIOS DE SELÊNIO HEXAGONAL	54
5.1.2. Nanofios de selênio trigonal (<i>t</i> - Se).....	55
5.2. SÍNTESE DE NANOFIOS DE SELÊNIO TRIGONAL (<i>T</i> -SE).....	56
5.3. CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE SELÊNIO.....	57
5.3.1. Microscopia Eletrônica.....	58
5.3.2. Difração de raios-x.....	58
5.3.3. Espectroscopia Raman ressonante	59
6. MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
7. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	61
7.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE	62
7.1.1. Nanofios de Selênio a partir do ácido selenioso	63
7.1.2. Nanofios de Selênio a partir de Se ⁰ e LiAlH ₄	64
7.1.3. Nanofios de Selênio suportados em HiPCO obtidos a partir de Se ⁰ e Butil-Lítio.....	66
7.1.4. Nanofios de Selênio suportados em HiPCO obtidos a partir de Se ⁰ e LiAlH ₄	70
7.1.5. Nanofios de Selênio suportados em HiPCO obtidos a partir do ácido Selenioso.....	73
7.1.6. Funcionalização de Nanotubos de Carbono com S ⁰	77
7.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	81
7.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	83
8. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	86
9. BIBLIOGRAFIA	88
ANEXO-A.....	99
6. MATERIAIS E MÉTODOS.....	100
6.1. MATERIAIS.....	100
6.1.1. Vidrarias	100
6.1.2. Equipamentos.....	100
6.1.2(a) Ultrassom de banho	100
6.1.2(b) Bomba de alto-vácuo	101
6.1.3. Reagentes e Solventes	101
6.2. MÉTODOS	102
6.2.1. Espectroscopia Raman Ressonante	102
6.2.2. Difração de Raios-X.....	102

6.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (HRTEM).....	102
6.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	103
6.3.1. Síntese de Nanofios de Selênio	103
6.3.1.(a) Síntese de Nanofios de Selênio a partir do ácido selenioso (366).....	103
6.3.1.(b) Síntese de Nanofios de Selênio com LiAlH_4 (364).....	103
6.3.1.(c) Síntese de Nanofios de Selênio a partir do Ácido Selenioso suportados em nanotubos do tipo HiPCO (367).....	104
6.3.1.(d) Síntese de Nanofios de Selênio com HiPCO e Butil-Lítio (343 e 317).....	104
6.3.5.(e) Síntese de Nanofios de Selênio com HiPCO e LiAlH_4 (361)	105
6.3.2. Funcionalização de NTC com Enxofre.	105
6.3.2.(a) Preparação de Tióis-nanotubos com LiAlH_4	105
6.3.2.(b) Preparação de Tióis-nanotubos com <i>n</i> - butil-lítio	106

1. INTRODUÇÃO

O carbono é um dos elementos químicos mais fascinantes conhecidos pelo homem e um dos mais abundantes da natureza. A grande quantidade de moléculas formadas por este elemento e as características peculiares de cada classe de moléculas, é responsável por um ramo de estudo da Química denominada Química Orgânica.

A habilidade do átomo de carbono de formar ligações com outros átomos diferentes e também com ele mesmo, é responsável pelo grande número de estruturas formadas por este elemento, que podem apresentar diferentes geometrias, hibridizações e complexidades.

Inicialmente imaginava-se que o carbono formava apenas duas estruturas cristalinas, o grafite e o diamante. No entanto, em 1985, dois químicos demonstraram a existência de fulerenos [1], estruturas de carbono ocas com o formato de uma bola de futebol. A seguir, em 1991, Iijima [2] demonstrou pela primeira vez ao mundo 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. Os produtos formados a partir desses estudos com aplicações em alguma área são veiculados pela nanotecnologia.

Desde a sua descoberta, os nanotubos de carbono têm despertado grande interesse devido às suas características singulares. Os nanotubos podem ser classificados como sistemas unidimensionais, descritos a partir de alguns folhas de grafite (grafeno) dispostas na forma de cilindros concêntricos. A estrutura eletrônica dos nanotubos depende da direção do enrolamento das folhas de grafeno. Os nanotubos apresentam baixa reatividade, sendo classificados desta forma como estáveis. Assim, alterações em suas propriedades físicas e químicas dependem de processos de funcionalização, que consistem de técnicas que permitem desde a adsorção física de moléculas na superfície dos NTC à formação de ligações covalentes entre os átomos de carbono componentes dos nanotubos e átomos de outros compostos químicos.

O selênio é um dos elementos que apresenta a formação de nanoestruturas bem definidas. Os nanofios de selênio são estruturas unidimensionais maciças formados por átomos de selênio hexagonal ou trigonal.

Desta forma, idealizamos a formação de nanoestruturas híbridas formadas por nanotubos de carbono e nanofios de selênio.

Neste trabalho, realizamos o desenvolvimento de novas metodologias de funcionalização de nanotubos de carbono a partir do uso de espécies organometálicas e de

hidretos metálicos, levando a formação de cargas negativas na parede do tubo. Os carbânions assim obtidos foram tratados com enxofre e selênio elementar, levando a formação de uma nova e inédita classe de compostos. Ainda, foi desenvolvida uma nova metodologia para a obtenção de nanofios de selênio, empregando uma fonte mais barata deste elemento (Selênio elementar), frente as metodologias convencionais.

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

No capítulo 2, esta descrita uma introdução sobre nanociências. No capítulo 3, descrevemos o átomo de carbono, com suas formas alotrópicas e hibridizações. O capítulo 4, consiste na descrição dos nanotubos de carbono, suas propriedades e funcionalizações. No capítulo 5, descrevemos o átomo de selênio e as técnicas de obtenção dos nanofios de Se. O capítulo 6, consiste no procedimento experimental realizado para obtenção das amostras e os métodos de análise. No capítulo 7, apresentamos os resultados encontrados com as técnicas de espectroscopia Raman ressonante e microscopia eletrônica de transmissão de alta eficiência (HRTEM). Por fim, no capítulo 8, apresentamos as conclusões deste trabalho.

2. NANOCIÊNCIAS

Desde a descoberta das primeiras estruturas de proporções nanométricas como os fulerenos [1] e os nanotubos de carbono [2], o homem foi apresentado a novas possibilidades de desenvolvimento científico e tecnológico.

A nanociência enquanto ramo do conhecimento responsável pela obtenção, caracterização e aplicação das chamadas nanoestruturas, é composta por grupos de estudos multidisciplinares que atuam em diferentes áreas do conhecimento como na investigação das propriedades elementares, físicas e químicas, dos nanomateriais; no desenvolvimento de novos métodos de síntese e funcionalização de nanoestruturas; na aplicação de sistemas nanoestruturados em liberação controlada de fármacos; no desenvolvimento de novos dispositivos eletroeletrônicos e nos estudos relacionados à toxicidade potencial desses materiais e dos impactos ambientais ocasionados pelo seu uso.

Assim, a nanociência por suas peculiaridades engloba grupos de estruturas que são classificadas como carbonáceas (nanotubos, fulerenos, grafeno), ou do tipo tubulares inorgânicas e nanopartículas. Entre estas últimas, podemos destacar as nanopartículas inorgânicas (Au, Ag, Se), figura 1, além de nanocápsulas e nanoesferas, figura 2.

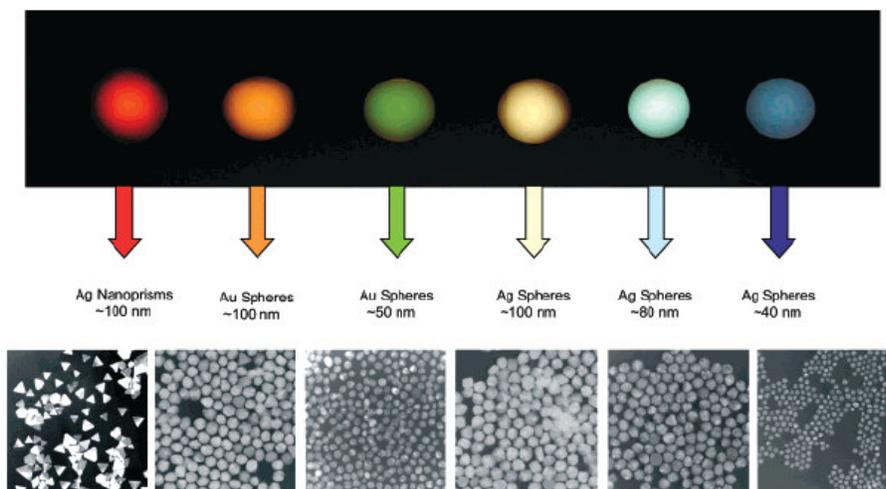


Figura 1: Nanopartículas de Au e Ag.(adaptado de [3]).

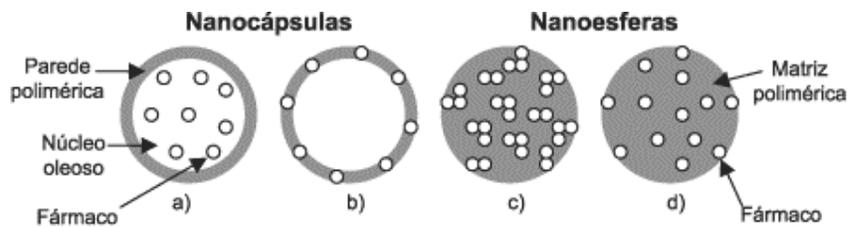


Figura 2: (a) Nanocápsulas com fármaco disperso no interior do núcleo oleoso.

(b) Nanocápsulas com fármaco disperso na parede polimérica.

(c) e (d) Nanoesferas. (adaptado de [4]).

3. CARBONO

O átomo de carbono, desde a sua descoberta, tem-se mostrado um dos elementos químicos mais versáteis conhecido pela humanidade. Tal elemento é largamente encontrado em jazidas de minerais, em fontes energéticas como bacias de petróleo, gás natural e jazidas de carvão; o carbono pode ainda ser encontrado em meteoritos, no sol e em outros planetas. O carbono é também um dos elementos químicos constituinte da maioria das moléculas presentes no seres vivos, compondo aminoácidos, proteínas, polissacarídeos, lipídeos, dentre outros.

No campo da Química, o carbono possui um ramo de estudo particular denominado Química Orgânica, que trata dos compostos formados por este elemento, estudando as propriedades físicas e químicas das moléculas orgânicas.

Quanto à sua disposição na tabela periódica, o carbono pertence ao grupo 4A, apresenta caráter não-metálico e é tetravalente, com distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$. Os dois elétrons da primeira camada que ocupam o orbital s são classificados como elétrons internos e não participam das ligações químicas desse átomo. Os quatro elétrons da camada de valência podem ser combinados, formando orbitais híbridos que permitem ao carbono formar até quatro ligações idênticas.

3.1. HIBRIDIZAÇÃO DO CARBONO

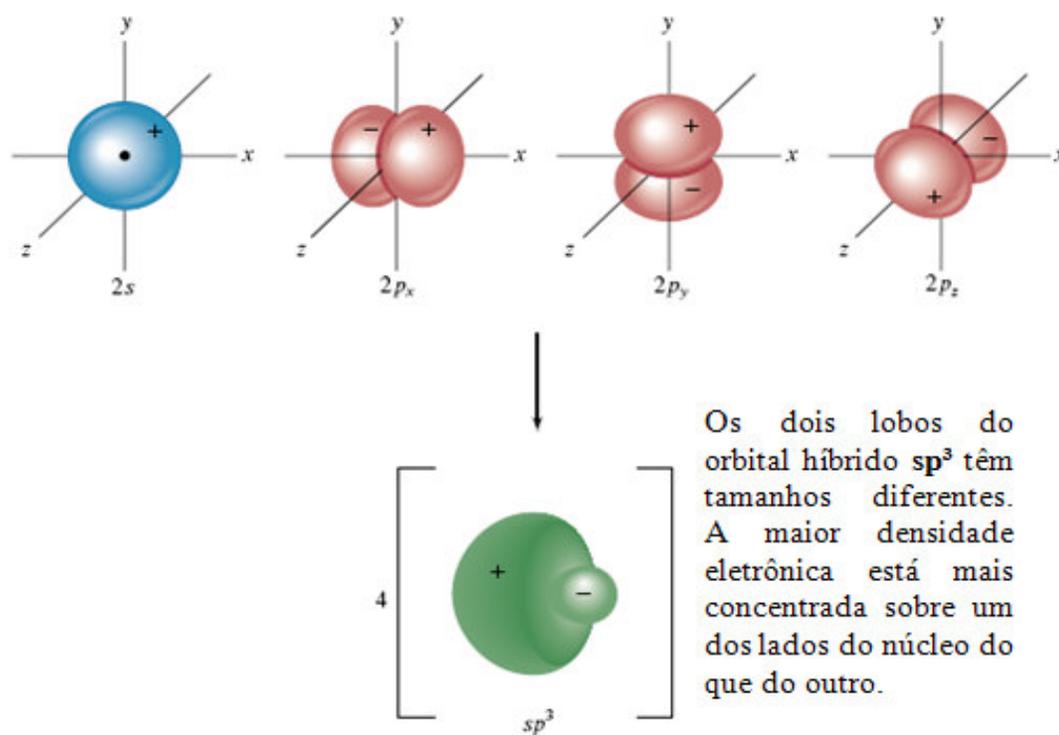
O átomo de carbono pode realizar a redistribuição dos seus elétrons da camada de valência, levando à formação de diferentes sistemas de orbitais híbridos, conforme descritos abaixo:

3.1.1. Hibridização sp^3

Os orbitais do tipo sp^3 são formados quando os orbitais s e os componentes do orbital **p** (p_x , p_y , p_z) adquirem a mesma energia atingindo o denominado estado excitado; nesta situação ocorre a sobreposição das funções de onda desses orbitais de forma construtiva, o que gera quatro novos orbitais híbridos idênticos, passando o átomo a um estado hibridizado,

figura 3a. Tal combinação possibilita a formação de quatro ligações idênticas do tipo σ pelo átomo de carbono, figura 3b.

(a)



(b)

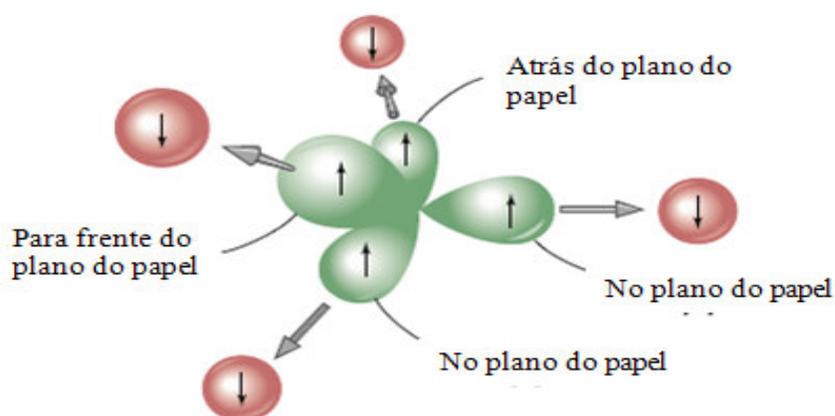
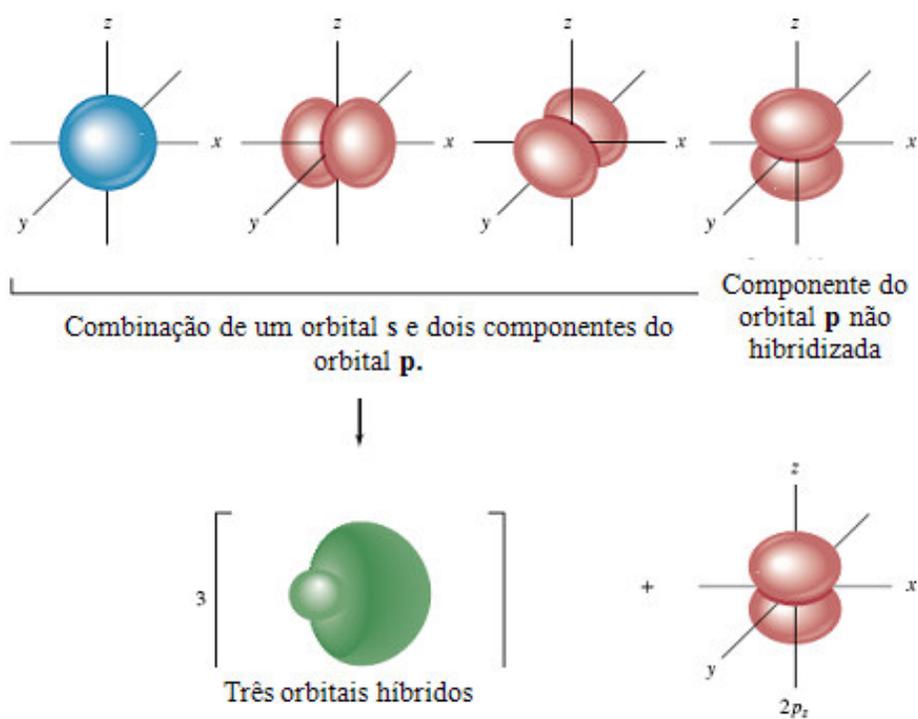


Figura 3: (a) Formação do orbital sp^3 (b) Orbitais hibridizados formando quatro ligações σ . (adaptado de [5]).

3.1.2. Hibridização sp^2

Os orbitais do tipo sp^2 formam-se quando ocorre a sobreposição construtiva entre as funções de onda do orbital s e de apenas dois componentes do orbital p , figura 4a. Esses três novos orbitais hibridizados são responsáveis pela formação das ligações do tipo σ . O outro componente do orbital p que não participou do processo de hibridização é então denominado de p_{puro} . Este orbital é responsável pela formação das ligações do tipo π , figura 4b.

(a)



(b)

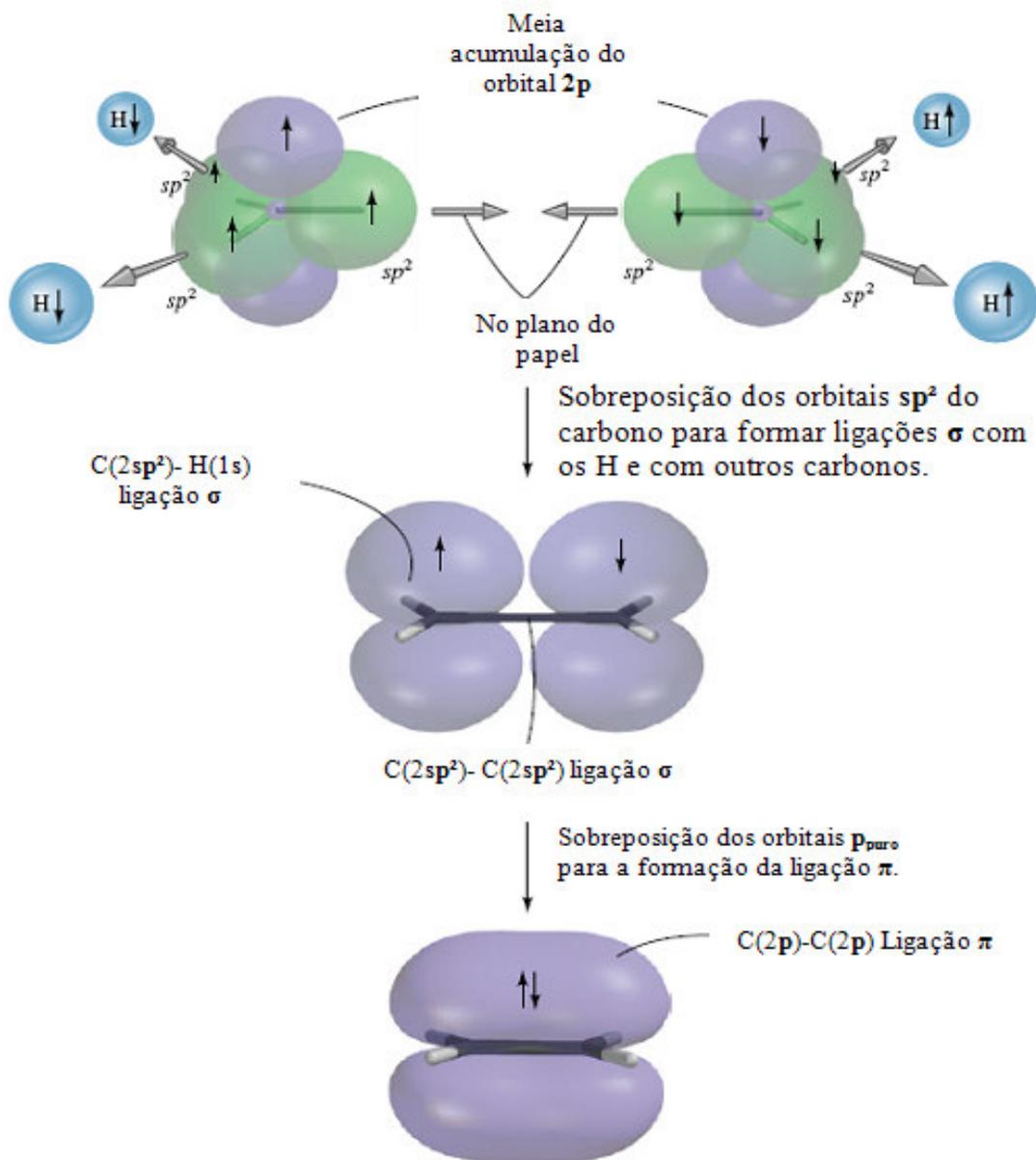


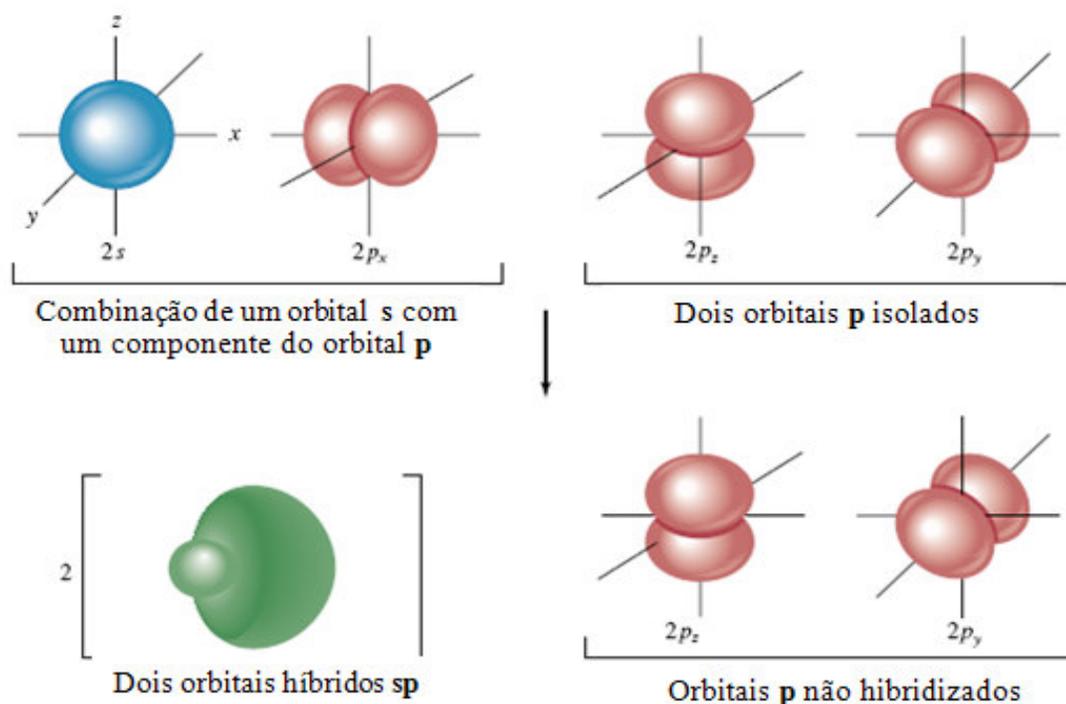
Figura 4: (a) Formação do orbital sp^2 e p_{puro} . (b) Formação de ligações σ e π . (adaptado de [5]).

3.1.3. Hibridização sp

A formação dos orbitais híbridos do tipo sp ocorre quando apenas um dos componentes do orbital p tem sua função de onda sobreposta de forma construtiva com a

função de onda do orbital s , figura 5a. Essa hibridização permite aos átomos de carbono formar apenas duas ligações do tipo σ . Os dois outros componentes do orbital p que não foram hibridizados formam dois orbitais p_{puro} que possibilitam ao átomo de carbono formar duas ligações do tipo π , figura 5b.

(a)



(b)

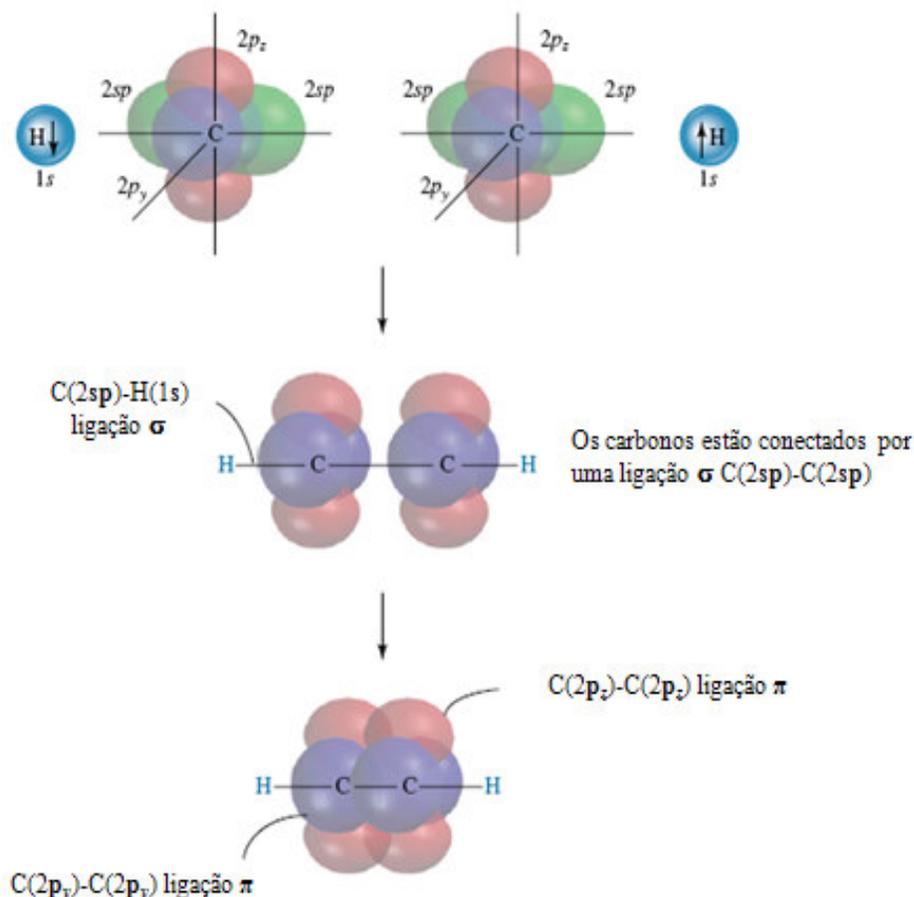


Figura 5: (a) Formação dos orbitais do tipo sp . (b) Formação das ligações com orbitais do tipo sp . (adaptado de [5]).

3.2. FORMAS ALOTRÓPICAS DO CARBONO

A alotropia é um fenômeno que caracteriza a capacidade de um átomo apresentar várias formas cristalinas. A alotropia é responsável pelas diferenças físicas existentes entre cristais compostos de um único tipo de átomo. Os exemplos mais clássicos de alotropia são encontrados no fósforo com as estruturas monoclinicas e ortorrômbicas e no carbono com os carbonos do tipo grafite e do tipo diamante.

Inicialmente, achava-se que apenas o grafite, o diamante e o carbono amorfo eram as únicas formas possíveis de se encontrar o carbono não ligado a outros átomos diferentes. Em 1985, com o anúncio feito por Kroto e Smalley em trabalhos independentes, o mundo foi

apresentado aos fulerenos [1]. A partir desta descoberta, novas nanoestruturas de carbono foram sendo pesquisadas.

Todas as formas alotrópicas do carbono serão apresentadas a seguir.

3.2.1. Grafite e grafeno

O cristal de grafite é uma das formas mais abundantes e estáveis do carbono. Ele é constituído por um arranjo hexagonal plano, figura 6, formado pelos átomos de carbono. Neste tipo de cristal, cada átomo de carbono encontra-se ligado a três outros átomos de carbono. Nesta constituição o carbono apresenta hibridização do tipo sp^2 e a distância de ligação entre os carbonos de um mesmo plano é igual a $1,42\text{Å}$. Na constituição do grafite existe ainda a sobreposição de planos hexagonais que estão interligados através de interações de Van der Waals oriundas dos elétrons π disponíveis nos átomos. Estas ligações fracas são da ordem de $3,35\text{Å}$. O grafite é classificado como um condutor devido à mobilidade dos elétrons π entre os planos dos cristal.

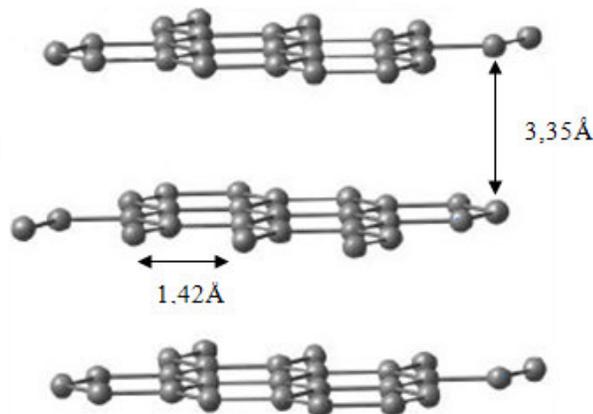


Figura 6: Exemplo da estrutura cristalina de grafite vista de lado.

O grafeno pode ser entendido como uma estrutura do tipo **2D**, composto por um único plano de grafite. O grafeno foi isolado pelo grupo de André Geim [6b]. Em seus estudos noticiou-se o isolamento de um único plano de grafite através da esfoliação mecânica do grafite.

3.2.2. Diamante

O diamante é outra forma alotrópica do carbono. Nesta constituição, cada átomo de carbono liga-se a outros quatro tetra-coordenados formando ligações fortes (C-C) com

ângulos de $109,5^\circ$ que é uma característica da hibridização sp^3 . No modelo cristalino formado a distância entre cada átomo é da ordem de $1,54\text{Å}$, figura 7. Esse arranjo cristalino confere ao diamante alta dureza, caráter isolante e densidade maior do que o grafite. Devido às suas ligações σ do tipo sp^3 - sp^3 , a reatividade do diamante é muito baixa, quando comparada à do grafite ou à do C amorfo.

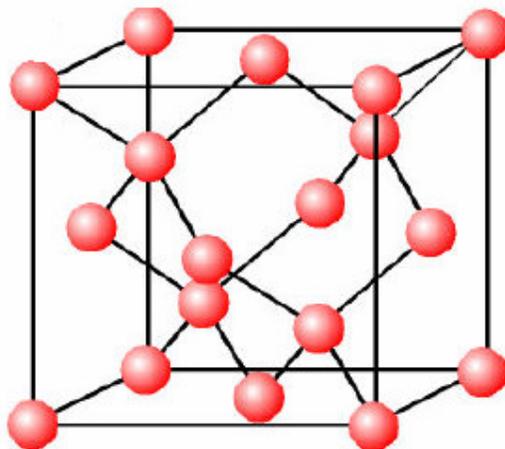


Figura 7: Exemplo do arranjo cristalino do diamante.

3.2.3. Fullerenos

Os fullerenos são uma das formas alotrópicas do carbono e foram descobertos por Kroto e Smalley, em estudos independentes no ano de 1985 [1]. Os fullerenos foram sintetizados a partir da vaporização a laser do grafite, e esperava-se com isso que as estruturas obtidas tivessem espectro semelhante ao da poeira interestelar. No entanto, tais estudos provaram a existência de uma nova classe de estruturas elementares de carbono, compostas por anéis pentagonais e hexagonais semelhantes aos do grafite e apresentavam hibridização do tipo sp^2 . Os átomos estavam dispostos de forma distorcida, onde diversos carbonos se inclinavam sobre si e formavam uma superfície fechada, figura 8a. Devido às suas dimensões nanométricas nas três coordenadas dos eixos xyz , os fullerenos são conhecidos como *pontos quânticos* e apresentam poucos níveis de energia permitidos para os seus elétrons, figura 8b, sendo um bom exemplo de material do tipo **0D**. Esses níveis restritos são definidos pelo confinamento quântico do tipo poço potencial de parede infinita [6a].

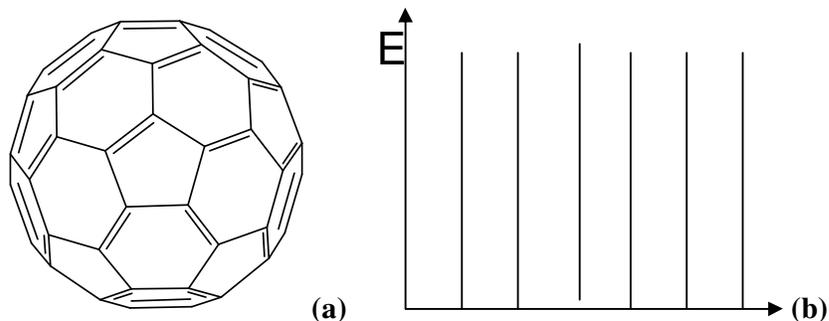


Figura 8:(a) Fulereo- C_{60} , (b) Esquema dos níveis de energia permitidos aos elétrons do fulereo. (adaptado de [6a]).

3.2.4. Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) são uma das novas estruturas alotrópicas do carbono, junto com os fulerenos e o grafeno que apresentam proporções nanométricas.

Os nanotubos de carbono são caracterizados por serem uma folha de grafite enrolada na forma cilíndrica, com diâmetros de aproximadamente 1nm, figura 9, ou várias folhas enroladas em torno uma das outras formando cilindros concêntricos com espaçamento de 0,34-0,36nm. Este espaçamento é levemente superior à distância interplanar do grafite. A força motriz que provoca a formação dos NTC é atribuída à instabilidade do grafite em dimensões de poucos nanômetros. Tal instabilidade é ocasionada pela alta energia das ligações erráticas (*dangling bonds*) presentes nos átomos periféricos. O fechamento da folha de grafite na estrutura tubular é suficiente para sanar os problemas da instabilidade.

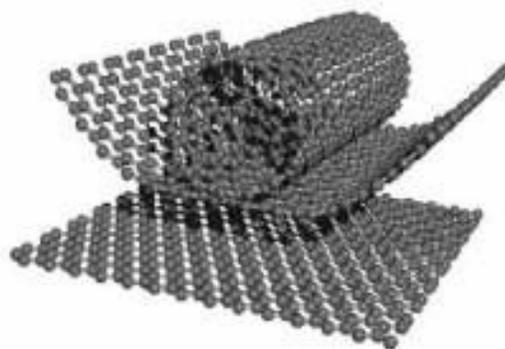


Figura 9: Exemplo de um plano de grafeno se enrolando. (adaptado de [9].)

No tocante à sua dimensionalidade, os nanotubos são classificados como *fiões quânticos*, porque apresentam dimensões nanométricas em duas coordenadas dos eixos xyz ,

sendo que a outra coordenada não apresenta tal confinamento dando ao nanotubo comprimento infinito em relação à sua altura e à sua largura. Devido a essa característica os nanotubos apresentam níveis de energia mais flexíveis do que os encontrados nos fulerenos, figura 10, e são classificados como materiais do tipo **1D** [6].

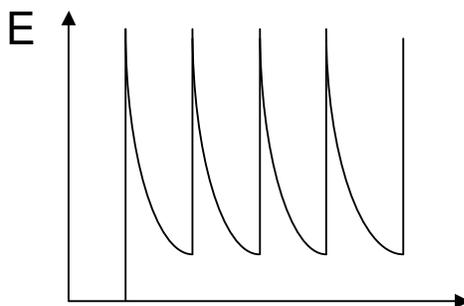


Figura 10: Representação esquemática dos níveis de energia dos NTC. (adaptado de [6a]).

4. NANOTUBOS DE CARBONO PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

Os nanotubos de carbono podem ser divididos em dois grandes grupos; os de parede simples (SWCNT-*single wall carbon nanotubes*), figura 11a, ou de parede múltipla (MWCNT-*multi wall carbon nanotube*) [7], figura 11b, e há ainda um tipo especial de nanotubo formado por apenas duas folhas de grafite que se sobrepõem em cilindros concêntricos. Estes são os nanotubos de parede dupla (DWCNT- *double wall carbon nanotubes*), figura 11(c).

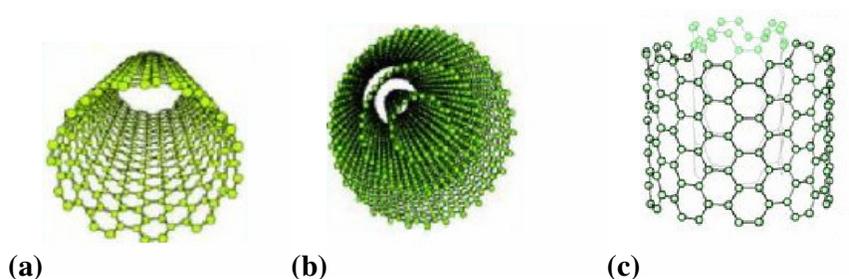


Figura 11: (a) nanotubo de parede simples. (b) nanotubo de paredes múltiplas. (c) nanotubo de parede dupla. (adaptado de [7]).

4.1. PROPRIEDADES DOS NANOTUBOS (NTC)

Os nanotubos de carbono (NTC) apresentam muitas propriedades. Estas podem ser divididas em estruturais, eletrônicas, químicas e de superfície.

A seguir iremos abordar as propriedades estruturais e eletrônicas. Daremos enfoque também à solubilidade dos nanotubos.

4.1.1. Propriedades estruturais

Os SWCNT apresentam diferentes formas de enrolamento, pois existem várias direções nas quais as folhas de grafite podem se enrolar, figura 12a. Assim, os NTC são definidos por um vetor e um ângulo quiral [6]. O vetor quiral \mathbf{C} é definido por:

$$C = na_1 + ma_2 \text{ (EQ.01)}$$

Onde \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são vetores unitários do retículo do grafeno, \mathbf{n} e \mathbf{m} são números inteiros aplicados na direção xy na camada do grafeno. A relação entre os dois vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 e o parâmetro de rede a é definido pela equação 2.

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}.a_{c-c} = \sqrt{3}.(1.42) = 2.46\text{\AA} \text{ (EQ.02)}$$

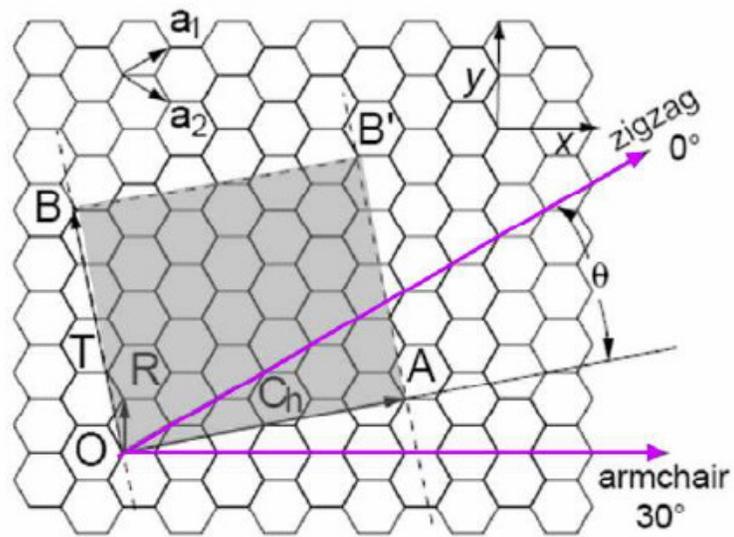
Onde a_{c-c} é a distância da ligação carbono-carbono da folha de grafite.

O módulo do vetor quiral \mathbf{C} mede o comprimento da circunferência de uma seção reta no tubo, daí define-se que o diâmetro do tubo é dado em função do parâmetro de rede a e os índices inteiros \mathbf{n} e \mathbf{m} , equação 3.

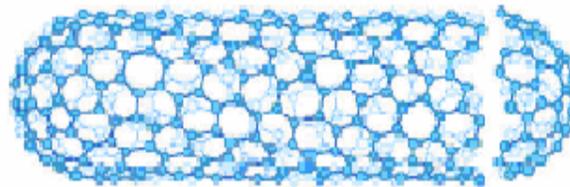
$$d_t = \frac{|\vec{C}|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \text{ (EQ.03)}$$

O ângulo quiral θ dos NTC é definido como o menor ângulo entre o vetor quiral e os vetores de base da rede do grafeno, equação 4.

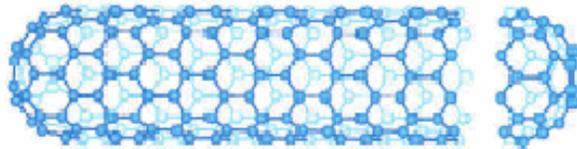
$$\cos \theta = \frac{\vec{C} \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \text{ (EQ.04)}$$



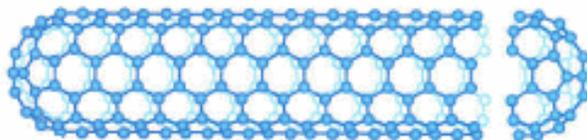
(a)



(12b-quiral)



(12c-zigzag)



(12d-armchair)

Figura 12: (a) Representação do plano de grafeno com vetor quiral C e ângulo quiral θ . (b) Modelo de SWCNT quiral. (c) Modelo de SWCNT *zigzag*. (d) Modelo de SWCNT *armchair*.
(adaptado de [8]).

O vetor quiral \mathbf{C} conecta dois sítios cristalograficamente ativos equivalentes sobre a camada $2\mathbf{D}$ do grafeno. O ângulo quiral é definido como o ângulo em relação à direção *zigzag*. Cada combinação de pares (\mathbf{n}, \mathbf{m}) gera uma forma distinta da camada de grafite se enrolar, o que dá origem NTC com quiralidades diferentes. Quando, $\mathbf{n} = \mathbf{m} \neq \mathbf{0}$, o tubo do tipo *armchair* é formado. Já quando existe a combinação $\mathbf{n} \neq \mathbf{0}$ e $\mathbf{m} = \mathbf{0}$, temos a formação de um tubo do tipo *zigzag*. Nas demais combinações de valores de \mathbf{n} e \mathbf{m} há a formação de nanotubos quirais. Nos nanotubos do tipo quiral, a direção do vetor quiral é diferente daquelas dos eixos de simetria, o que com que os o átomos equivalentes da cela unitária fiquem alinhados numa espiral ao longo do tubo. Uma gama de combinações de \mathbf{n} , \mathbf{m} e θ são encontradas, isto faz com que não haja um método de síntese específico para formação apenas de um tipo de NTC. No que se refere a nanotubos do tipo MWCNT, pode-se encontrar em um único espécime desse grupo, tubos do tipo *zigzag*, quiral, e *armchair* [9].

4.1.2. Propriedades eletrônicas

Os nanotubos de parede simples (SWCNT) apresentam propriedades mecânicas e eletrônicas excepcionais que são diretamente influenciadas pela quiralidade do nanotubo, pois a forma como a folha de grafite se enrola determina se o nanotubo será metálico, semicondutor com *band gap* pequeno ou não. Isto ocorre devido a proximidade das bandas de valência e condução. Nanotubos com $\mathbf{n} - \mathbf{m} = 3k$, onde k é um número inteiro e diferente de zero, tem caráter semicondutor com *band gap* muito pequeno, figura 13a. Os nanotubos do tipo *armchair* são metálicos, figura 13b, enquanto que os outros nanotubos são classificados como semicondutores, figura 13c, [10].

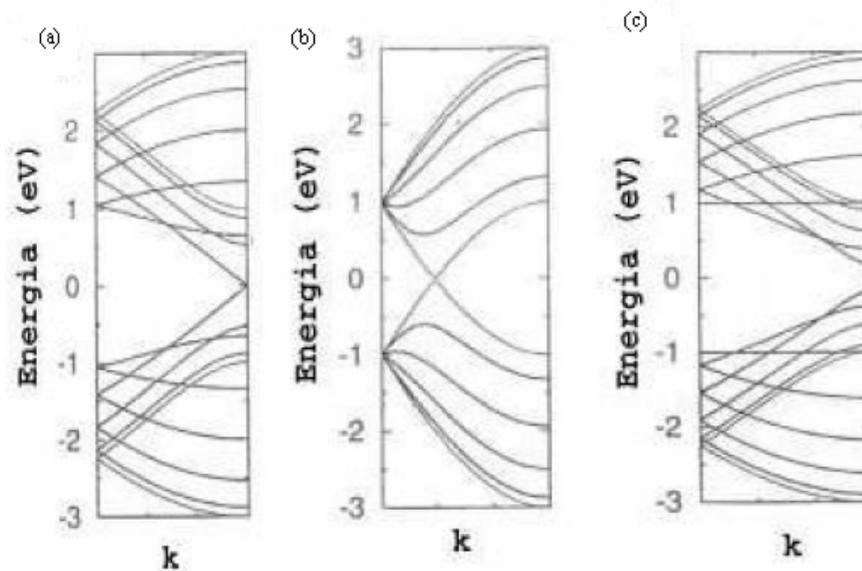


Figura 13: (a) diagrama de bandas dos NTC semicondutor com *band gap* muito pequeno. (b) diagrama de bandas de NTC metálicos. (c) diagrama de bandas de NTC semicondutores. (adaptado de [10]).

4.2. MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOTUBOS

Os métodos de síntese dos nanotubos mais amplamente utilizados são: descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor (CVD). Os dois primeiros métodos utilizam a vaporização do carbono a partir de um precursor sólido, normalmente grafite de alta pureza, e deposição dos nanotubos formados numa extremidade mais fria da câmara. A temperatura necessária para a vaporização está entre 3000-4000°C que é próxima à temperatura de fusão do grafite. Já o método de CVD utiliza temperaturas abaixo de 1000°C e utiliza como fonte de carbono um hidrocarboneto de alta pureza e um metal como catalisador.

4.2.1. Descarga por arco

O método de descarga por arco é amplamente empregado na síntese de nanotubos de carbono. Este método está baseado em uma descarga por arco elétrico gerado entre dois eletrodos de grafite cilíndricos com diâmetro entre 6-10mm localizados no interior de uma câmara selada com gás inerte, figura 14 [12]. Os dois eletrodos de grafite encontram-se separados por uma distância mínima inferior a 1mm, para que a corrente elétrica passe e gere

um plasma entre eles. A temperatura entre os eletrodos é próxima dos 4000°C e, neste sistema, o grafite é sublimado do eletrodo positivo (cátodo) e depositada no eletrodo negativo (ânodo) ou nas paredes da câmara. O material depositado contém nanotubos, normalmente do tipo MWCNT. 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.

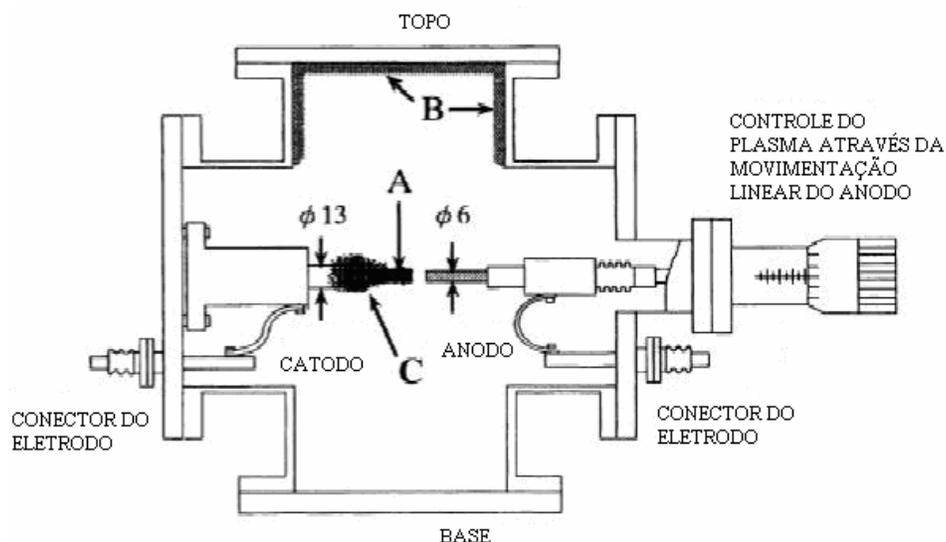


Figura 14: Representação esquemática da câmara de descarga por arco. (adaptado de [13]).

O método de descarga por arco foi o primeiro método empregado para obter nanotubos. Após a síntese dos fulerenos; ele foi usado por Iijima [1] para a obtenção dos primeiros nanotubos registrados, figura 15. As condições reacionais eram semelhantes às usadas na síntese de fulerenos, porém a pressão no interior da câmara era menor (100 torr). O gás utilizado na síntese foi o argônio e o material obtido era composto por vários cilindros concêntricos com variações nos diâmetros internos e externos e também um número diferente de paredes.

A técnica de descarga por arco também pode ser empregada para obtenção de nanotubos de parede simples. Para tal finalidade, o grafite do cátodo deve ser dopado com metais catalisadores como níquel ou ferro. Um dos subprodutos desta síntese são fulerenos do tipo C₆₀.

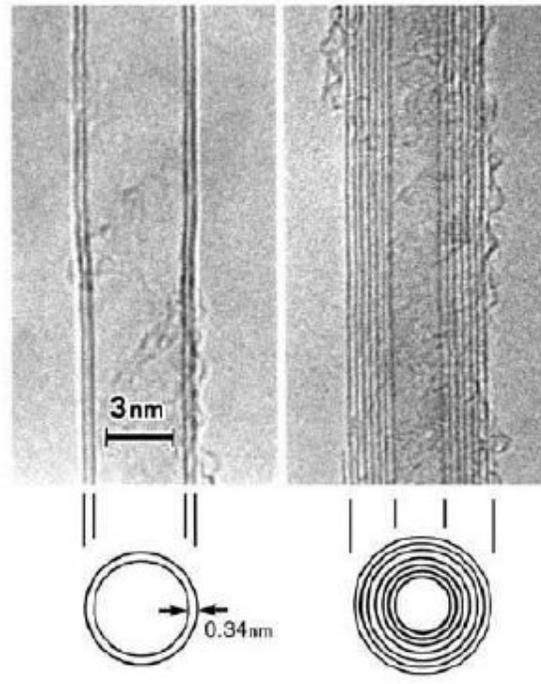


Figura 15: Nanotubos de múltiplas paredes: parede dupla e com sete paredes. (adaptado de [2]).

4.2.2. Ablação por laser

Esta técnica também é usada para a síntese de nanotubos e tem em comum com o método de descarga por arco, o fato de utilizar altas temperaturas. No método de ablação por laser, o grafite é vaporizado através da irradiação direta de laser sobre o grafite na presença de atmosfera inerte, figura 16. Este método foi ainda o primeiro a ser empregado na síntese de fullerenos na fase gasosa[14].

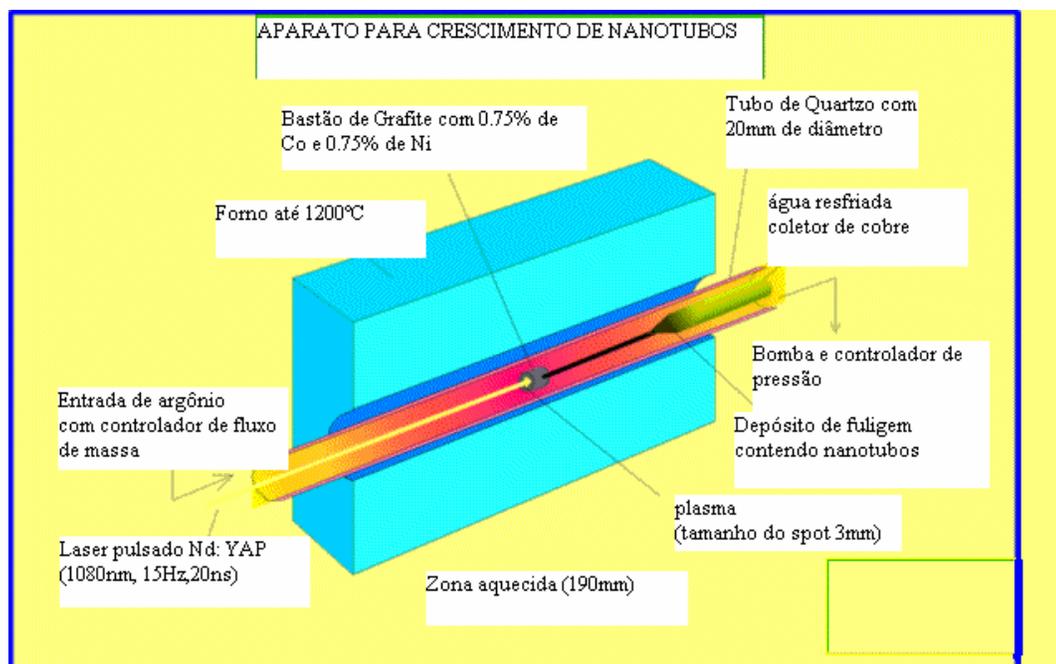


Figura 16: Desenho esquemático do forno usado na ablação por laser. (adaptado de [15]).

No método de ablação por laser o grafite é irradiado por uma fonte de laser e o carbono é vaporizado em um fluxo de gás inerte (hélio ou argônio) com velocidade entre 0,2-2cm/s. A pressão usada nesta técnica está em torno de 500torr. Na realização da técnica, o grafite é colocado no interior de um tubo de quartzo, este é fechado e evacuado (<10torr) e a temperatura é elevada a~1200°C. O tubo de quartzo é preenchido com gás inerte e o alvo é focalizado com lentes que fornecem *spots* de 3-6mm. 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 os espécimes de carbono gerados, depositando-os na superfície do coletor.

O grafite puro gera nanotubos de paredes múltiplas enquanto que os nanotubos de parede simples são gerados quando metais de transição são adicionados como dopantes ao grafite [15]. Nestas condições também são formados como subprodutos o carbono amorfo e os fulerenos.

4.2.3. Deposição química de vapor

O método de deposição química de vapor (CVD) é um dos mais utilizados, principalmente no Brasil, devido às condições experimentais serem de um custo inferior à dos

outros métodos descritos. O controle dos elementos envolvidos também é mais simples e, sobretudo as condições térmicas requeridas estão abaixo dos 1000°C.

O método tem como princípio a reação de decomposição de um gás ou vapor precursor contendo carbono na presença de um catalisador metálico e atmosfera inerte. Os nanotubos crescidos são oriundos dos átomos de carbono presentes no precursor orgânico decomposto [16-18]. O catalisador metálico é gerado um pouco antes do processo (*in situ*) ou pode ser suportado sobre um substrato [19-20].

Nesta técnica, o catalisador metálico é colocado num suporte cerâmico que é levado a um tubo de quartzo envolvido por um forno tubular, figura 17, com temperatura próxima de 950°C. O tubo é fechado e a atmosfera é saturada com argônio. A seguir, hidrogênio é bombeado para o interior do tubo para reduzir os óxidos metálicos à partículas metálicas que servirão de guia para os dois tipos de crescimento de nanotubo. Após essa etapa, a fonte de carbono é decomposta no interior do tubo de quartzo e os nanotubos são formados na superfície dos catalisadores.

Na atualidade Lu e colaboradores descreveram uma adaptação da técnica de CVD usando matrizes mesoporosas do tipo SBA-15 nucleadas com ferro [21].

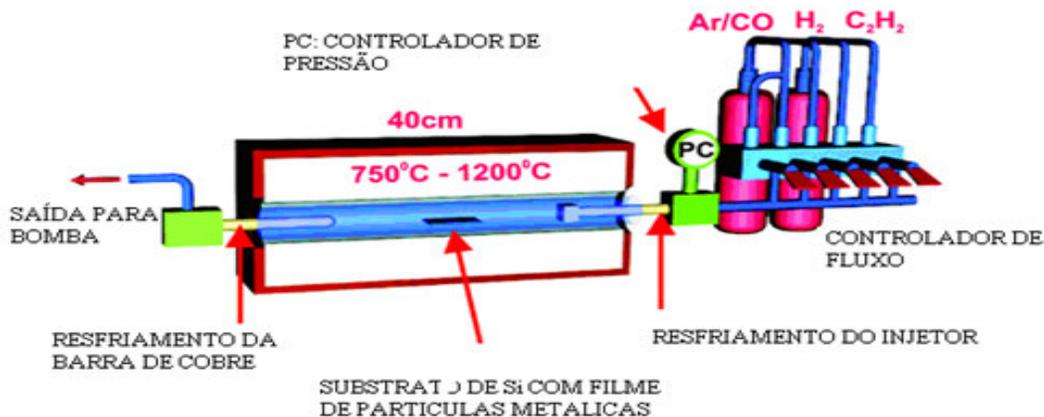


Figura 17: Representação esquemática do aparato experimental usado no método de CVD.

(adaptado de [17]).

4.3. FORMAS DE CRESCIMENTO

Duas teorias de crescimento de NTC são amplamente descritas [22-23]. Nelas há a formação de nanopartículas de metal, supersaturadas de carbono, advindas da condensação do metal vaporizado. A supersaturação das nanoestruturas ocorre quando há decomposição e

posterior absorção de estruturas de carbono na superfície da fase líquida e dissolução no metal (ablação por laser e descarga por arco). Quando a temperatura do sistema é reduzida, há a segregação entre o carbono e o metal. A partir daí quanto mais o sistema é resfriado maior é a segregação e as estruturas de carbono passam a ligar-se a fim de reduzir o efeito das ligações erráticas até então minimizado pela presença da partícula de metal catalisador. Como o metal é um ponto de estabilização das ligações erráticas, alguns nanotubos apresentam o crescimento descrito como de “raiz”, pois os NTC crescem a partir do catalisador. Quando as partículas de catalisador apresentam um tamanho muito reduzido (~1nm) os nanotubos crescem com a partícula metálica em seu topo. Tal tipo de crescimento é chamado de “topo”, figura18.

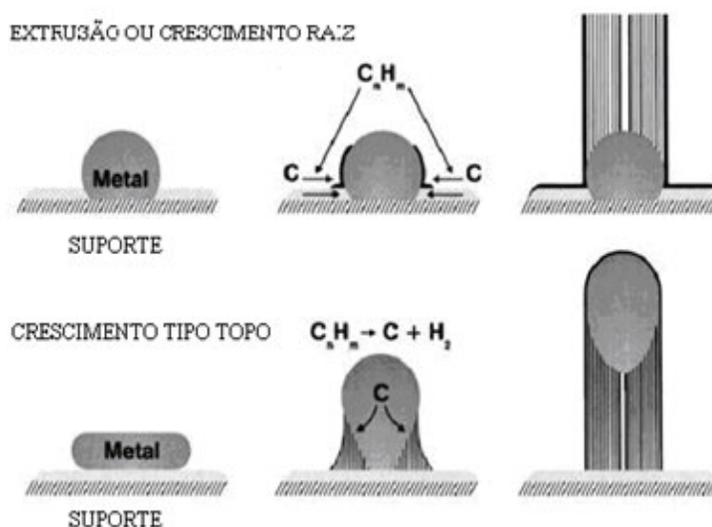


Figura 18: representação das formas de crescimento do tipo “topo” e do tipo “raiz”.
(adaptado de [23]).

4.4. TÉCNICAS DE PURIFICAÇÃO

Devido ao fato de todas as técnicas de síntese descritas apresentarem a formação de subprodutos [24] e muitos tubos formados ainda apresentarem defeitos ao longo de sua estrutura faz-se necessário o uso de métodos de purificação efetivos que removam ao máximo partículas catalisadoras [25], carbono amorfo [26] e nanopartículas de metal complexadas com carbono [27].

Um dos primeiros passos da purificação dos NTC está relacionado à eliminação do

carbono amorfo dessas amostras. O processo é feito com a utilização de estufa à vácuo com temperatura próxima dos 450°C. A remoção dos catalisadores metálicos não complexados é feita em sua grande parte com o emprego de HCl diluído num sistema de extração tipo soxleth. A termogravimetria é constantemente empregada para monitorar a qualidade dos nanotubos obtidos [28] pós-síntese e para avaliar a eficiência dos métodos de purificação. Uma parte dos contaminantes metálicos é eliminada, porém a porção complexada com partículas carbonáceas fica inerte aos tratamentos térmicos e ácidos, sendo hoje um dos grandes desafios ao uso dos nanotubos. Com isso várias técnicas estão em desenvolvimento para a aplicação direta neste fim. Técnicas como GPC, centrifugação dentre outras, são amplamente explorados com o intuito de solucionar tal problema [29-34].

4.5. FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

A funcionalização dos NTC vem recebendo atualmente um destaque bastante acentuado, pois através das técnicas envolvidas, pode modificar drasticamente as propriedades, como solubilidade, reatividade e propriedades eletrônicas. Assim, a funcionalização destas nanoestruturas está diretamente relacionada com as aplicações desejadas para esses sistemas.

Dentre os objetivos das várias técnicas de funcionalização de NTC destaca-se o de viabilizar a aplicação de NTC em sistemas que dependem diretamente da neutralização das *interações tubo a tubo*, caracterizadas como interações de Van der Waals, responsáveis pela alta hidrofobicidade destes, o que dificulta a sua aplicação principalmente em meio biológicos. Segundo *Prato* e colaboradores [11], a neutralização dessas forças de interação é decisiva para a aplicação dos nanotubos em sistemas biológicos pois, para tal finalidade os NTC devem ser solúveis em água para que a sua biocompatibilidade seja estudada.

Os métodos de funcionalização podem ser divididos em dois grandes grupos: não-covalente e -covalentes. A seguir iremos abordar separadamente estes processos de funcionalização.

4.5.1. Funcionalizações não-covalentes

A funcionalização dos NTC pode ser feita inicialmente através da neutralização física das interações de Van der Walls, entre os tubos, com uso de surfactantes [35], peptídeos [36-

37], polissacarídeos [38], e ácidos nucleicos [39].

Estas funcionalizações nos NTC influenciam diretamente na sua solubilidade, pois quando dispersos por arranjos micelares, figura 19, os nanotubos podem ser usados em meio aquoso e com o tempo a concentração de NTC nessas soluções pode sofrer decaimento ocasionado pela liberação natural das micelas ou de sua mudança conformacional.

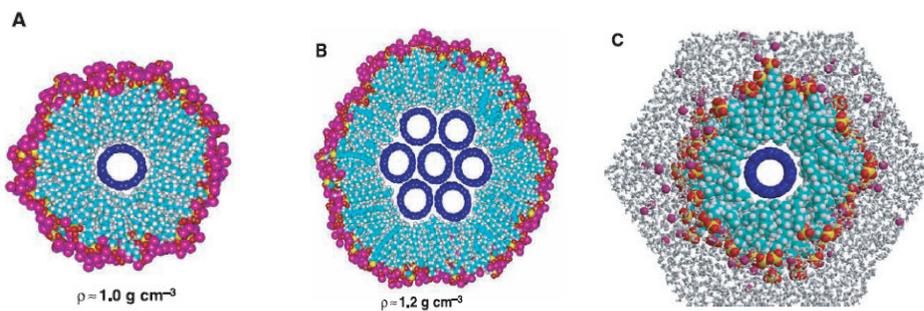


Figura 19: (a) Nanotubo disperso em SDS e PVP. (b) nanotubos encapsulados por SDS sem PVP. (c) camada de solvatação da água. Figuras retiradas de [40].

Esse tipo de funcionalização é considerado um método de interação físico e preserva as propriedades eletrônicas e a aromaticidade dos nanotubos. Este processo facilita a aplicação dos NTC como biosensores (figura 20) pois possibilita uma série de substituintes podem ser ligados covalentemente as paredes dos nanotubos de carbono [40].

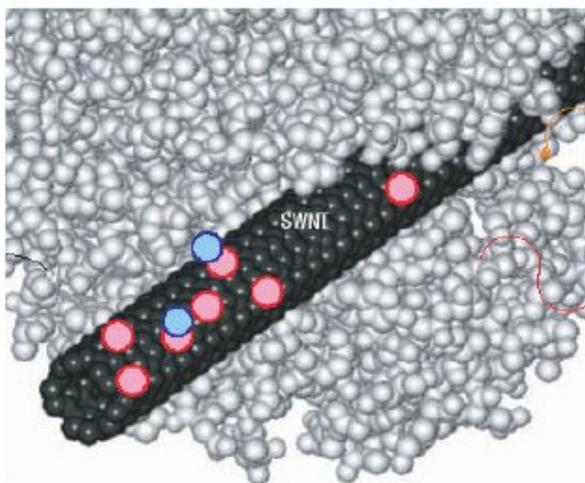


Figura 20: Representação esquemática de um sensor biológico de insulina. (retirado de [41]).

4.5.2. Funcionalizações covalentes

A funcionalização através de ligações covalentes geradas na superfície dos NTC ocorre principalmente nas regiões de curvatura que apresentam maior reatividade ocasionada pela tensão a que os carbonos constituintes estão sujeitos. A partir dessa funcionalização inicial, os NTC podem ter ligadas às suas paredes, uma infinidade de moléculas que vão desde aminas à polímeros sintéticos ou naturais [42-44].

As novas ligações covalentes modificam de forma intrínseca a solubilidade dos NTC. No caso de uma reação de carboxilação, por exemplo, os espécimes passam a solúveis em água devido às interações de hidrogênio geradas pelo grupo carboxila gerado na parede do tubo, figura 21. Tais funcionalizações alteram também a estrutura eletrônica dos nanotubos fazendo com que estes passem de semicondutor a um semicondutor de gap quase nulo, [8,50].

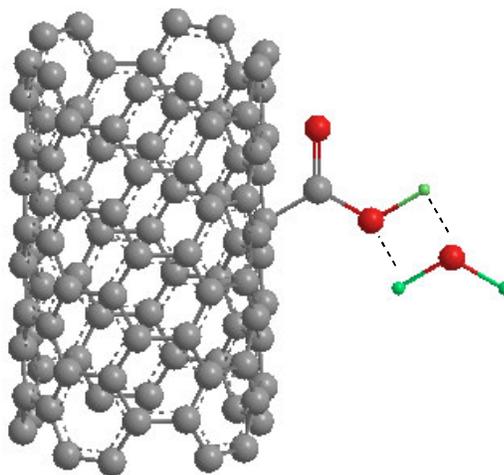


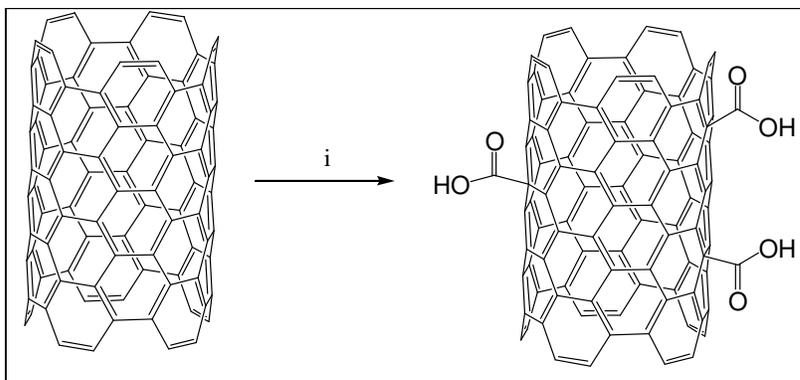
Figura 21: Nanotubos carboxilados com interação de Van Der Waals com a molécula de água.

A seguir iremos discutir algumas técnicas de funcionalizações covalentes de nanotubos de carbono.

4.5.2(a). Oxidação

Na funcionalização oxidativa dos NTC, uma das técnicas mais empregadas foi descrita por *Ramanathan* e colaboradores [45]. Nesse trabalho os autores descrevem a oxidação de nanotubos através da carboxilação feita com uma mistura de H_2SO_4 e HNO_3 (3:1) concentrados. Também é utilizada a sonicação durante a reação para aumentar a penetração

da mistura dos ácidos no *bundle* de nanotubos. As condições reacionais são apresentadas no esquema 1.

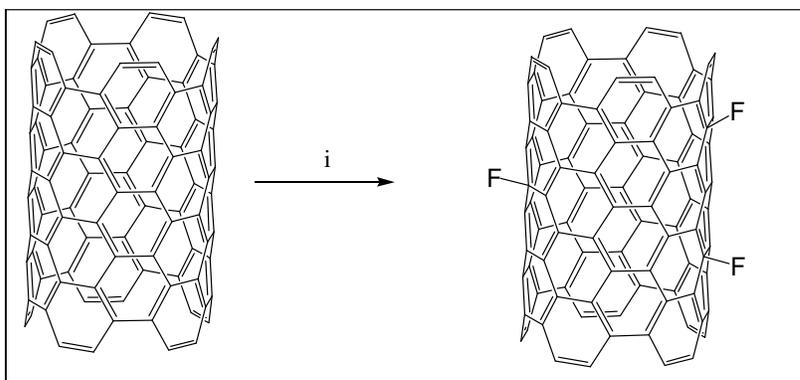


Esquema 1: Carboxilação dos nanotubos. $i := \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$.

4.5.2(b). Halogenação

As reações de halogenação nos nanotubos de carbono podem ocorrer com a formação direta de ligação entre o átomo de carbono e o átomo de halogênio, ou através da formação de um haleto de ácido.

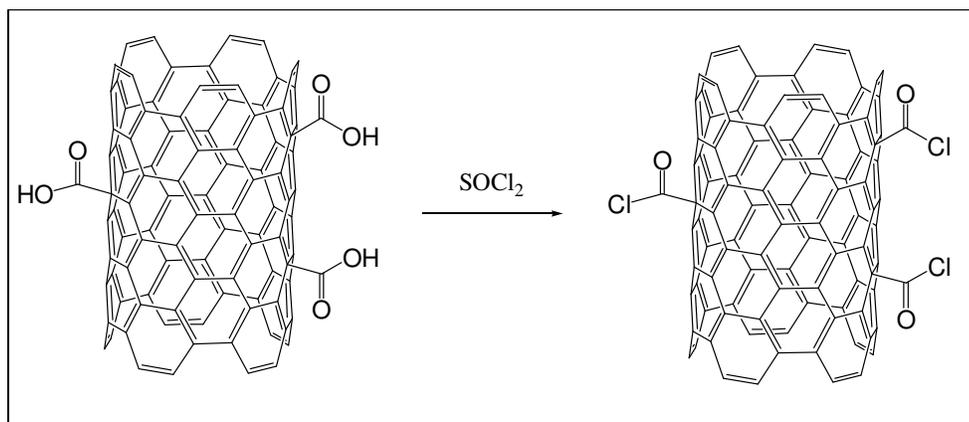
Zhang e colaboradores [46] descrevem a fluorinação de nanotubos como método de purificação e como precursor para a reação de adição de cadeias carbônicas com grupos hidroxil terminais. A fluorinação pode ser entendida com a reação entre os nanotubos e o ácido fluorídrico sob atmosfera inerte, conforme o esquema 2.



Esquema 2: Reação de fluorinação. $i = \text{HF}; \text{N}_2$.

Gao e colaboradores, descrevem a funcionalização de NTC com cloreto de ácido, a

partir da reação dos tubos carboxilados com cloreto de tionila [47]. Esta reação é feita sem a presença de atmosfera inerte e é um dos passos reacionais mais importantes para funcionalização dos nanotubos com outros grupos tais como aminas, álcoois e algumas cadeias poliméricas como a do polimetilmetaacrilato (**PMMA**). A formação do cloreto de ácido descrita pelos autores encontra-se no esquema 3.

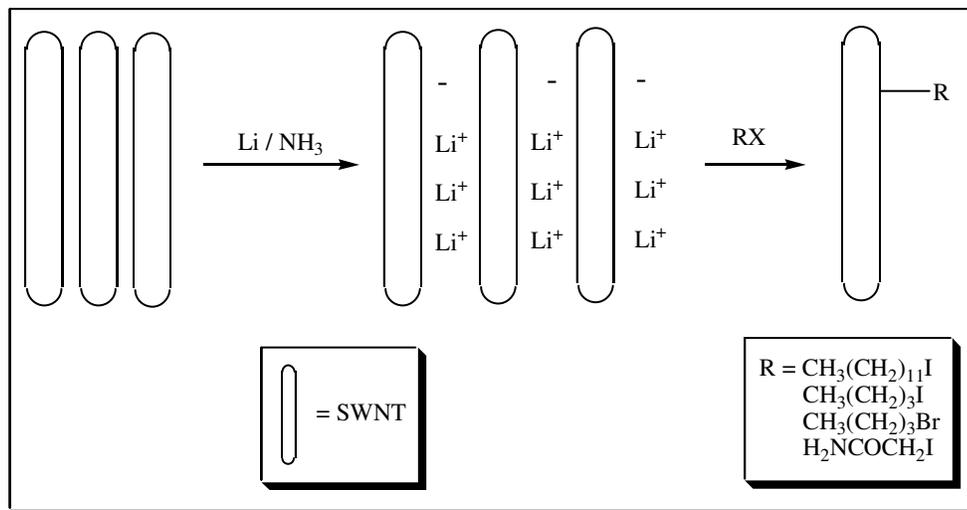


Esquema 3: Formação do Cloreto de ácido. $i = \text{SOCl}_2$.

4.5.2(c). Geração de carbânions na parede dos NTC.

Outro tipo de funcionalização que é bastante utilizada para nanotubos de parede simples é aquela que utiliza organolítio e hidretos como fonte geradora de carbânions na superfície dos nanotubos.

Billups e colaboradores descrevem o uso de Li^0/NH_3 para a formação de carbânions nos CNT [48] para posterior adição de cadeias carbônicas, conforme esquema 4.



Esquema 4: Geração de Carbânions. (retirado de [48]).

Ryu e colaboradores descrevem o uso de *n*-Butil-lítio como fonte geradora de carbânion nos CNT [49]. Após a formação dos carbânions, os autores relatam a aplicação dessas nanoestruturas na técnica conhecida como *grafting* de polímeros [49-50].

4.6. PERSPECTIVAS FUTURAS

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, carreadores de moléculas orgânicas ou fármacos, emissores de elétrons para televisores, pontas de AFM. Os nanotubos quando misturados a outros materiais, modificam dramaticamente suas propriedades mecânicas [51] o que faz com os mesmos sejam usados na engenharia, como dopantes de concreto e ligas metálicas, conferindo-lhes alta tração e grande flexibilidade.

As nanopartículas, devido às suas dimensões, possuem a capacidade de transpor as barreiras biológicas e físicas a que estão sujeitos os fármacos administrados pelos métodos convencionais. Assim, os nanotubos de parede simples, quando funcionalizados, podem ser usados na liberação controlada de fármacos porque também conferem, em muitos casos, um efeito amplificador da ação do medicamento e podem servir de molécula guia para atingir alvos biológicos [52]. A funcionalização covalente deste tipo de nanotubo pode permitir o uso direto destes em sistemas biológicos complexos onde o transporte simples por outras nanoestruturas como lipossomas não se mostra muito eficiente [53]. Outro ponto importante

no uso dos nanotubos de carbono funcionalizados, está na combinação desses nanosistemas com um recobrimento por nanocápsulas, nas chamadas terapias inteligentes [54]. Esta associação levanta a possibilidade de formação de vacinas geradas *in vitro* a partir da entrada desses nanosistemas nas células contaminadas [55].

Outra aplicação dos NTC está no desenvolvimento de novos métodos diagnóstico que podem ser grandes aliados inclusive na detecção de tumores em seu estágio inicial, pois quando devidamente funcionalizados com moléculas que possuem afinidade por esse tipo de célula, os NTC podem auxiliar a marcar de forma mais eficiente a região do tumor devido à sua capilaridade.

5. SELÊNIO

O selênio foi descoberto em 1817 por J.J. Berzelius e, embora o primeiro composto organo-selênio, etil-selenol, tenha sido descrito em 1847 por F. Wohler e C. Siemens, o emprego eficiente desse elemento em química orgânica só foi realizado décadas mais tarde. Em 1929, foi concedida a primeira patente sobre o uso de dióxido de selênio como oxidante em síntese orgânica. Somente a partir de 1970, quando foi realizada a síntese de alcenos através da decomposição de selenóxidos utilizando condições extremamente brandas, pode-se afirmar que a química de organoselênio tornou-se mais empregada em síntese orgânica [56]. Desde então, o desenvolvimento de novos compostos organoselênio e o uso de dióxido de selênio em síntese orgânica têm se tornado popular. Em 1957, foi descoberto que o selênio é um elemento fundamental nos animais. Biólogos realizaram investigações sobre as suas propriedades e descobriram que a *glutathione peroxidase*, uma enzima mamária, contém resíduos de seleniocisteína em seus sítios ativos. Desde então, tem crescido, também, o interesse da enzimologia e da química bioorgânica do selênio.

Do ponto de vista da química orgânica, moléculas contendo oxigênio e enxofre são muito mais conhecidas e estudadas. Uma grande variedade de compostos organo-selênio vem sendo preparada, mostrando propriedades similares aos seus análogos de enxofre. Selênio e enxofre têm valores aproximados de raio atômico e eletronegatividade (2,44 e 2,48 respectivamente), dando a eles reatividades similares. Moléculas que contêm selênio são, algumas vezes, mais sensíveis a determinados processos e, assim, menos estáveis que seus análogos de enxofre e oxigênio, além de apresentarem geralmente odor bastante forte e muitas vezes alguma toxicidade. A energia de uma ligação carbono-selênio (243 kJ.mol^{-1}) é menor que uma ligação carbono-enxofre (272 kJ.mol^{-1}) e carbono-oxigênio (356 kJ.mol^{-1}). As energias de ligação calcogênio-hidrogênio também crescem nesta ordem [57].

Apesar destas similaridades entre moléculas contendo enxofre e seus análogos com selênio, existem algumas características singulares que conferem a compostos organo-selênio propriedades bastante versáteis. Eles podem ser usados como nucleófilos, eletrófilos e em reações radicalares. Devido a essas características, vários métodos baseados na química de selênio vêm sendo desenvolvidos em química orgânica.

Atualmente, o selênio vem recebendo uma grande atenção da comunidade científica principalmente devido às propriedades biológicas que moléculas contendo este átomo

apresentam. Atividade antitumoral, antioxidante, antibactericida, antihipertensiva e antiviral são algumas destas propriedades [58-59].

Em termos de propriedades de materiais, selênio metálico apresenta supercondutividade a temperaturas abaixo de 6.7 K, alta fotocondutividade ($8 \times 10^4 S cm^{-1}$) e uma alta reatividade química com uma série de compostos, que podem converter selênio em outros materiais como ZnSe e CdSe. Devido a isso, selênio tem uma ampla aplicação em vários campos, como eletrônico, magnético, mecânico e em propriedades químicas de nanoestruturas como quantum dots e nanofios [60].

No campo dos materiais unidimensionais **1D**, as estruturas de selênio merecem muita atenção por causa de suas aplicações potenciais na nanoeletrônica, optoeletrônica, eletromecânica.

5.1. NANOFIOS E NANOTUBOS DE SELÊNIO

Nos tópicos abaixo discutiremos a formação de nanofios de selênio hexagonal e trigonal.

5.1.1. NANOFIOS DE SELÊNIO HEXAGONAL

O selênio hexagonal pode ser encontrado na forma de nanofios. Vários métodos têm sido descritos na literatura para obtenção de Se hexagonal com confinamento 1D. A maioria destes métodos como a ablação por laser [61], crescimento catalítico [62], solução fase [63-64], método de redução [65] inclui uma rotina química de alto custo. Ren e colaboradores reportam a obtenção de nanofios de selênio hexagonal utilizando o método de crescimento em fase vapor através da evaporação térmica do selênio em pó utilizando catalisadores de silício [61].

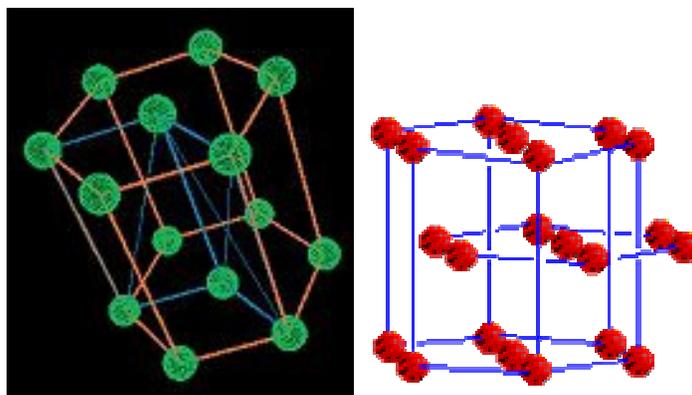


Figura 22: Selênio hexagonal

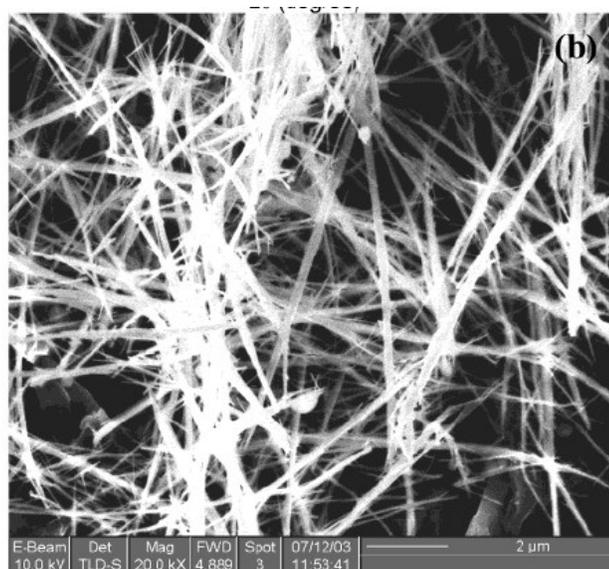


Figura 23. Nanofios de Se hexagonal. Retirada de [61].

5.1.2. Nanofios de selênio trigonal (*t*-Se)

O selênio trigonal (*t*-Se) possui uma notável organização cristalina que pode ser entendida como cadeias espirais infinitas de ligações covalentes entre os átomos de Se. A anisotropia do Se faz com que esse seja um candidato natural para a geração de nanoestruturas do tipo **1D** sem a necessidade de templates ou surfactantes que induzam ou guiem o crescimento anisotrópico.

A formação de novas nanoestruturas a partir de calcogênios cria uma série de novas aplicações para esses materiais e abre espaço para a melhoria das aplicações existentes do selênio. Essas aplicações são resultantes do confinamento quântico dos átomos de Se.

Os processos de sínteses de estruturas **1D** de Se, em sua maioria, envolvem pelo menos algumas dessas etapas: longos períodos de crescimento, elevadas temperaturas, altas pressões, baixo rendimento ou a presença de núcleos heterogêneos.

5.2. SÍNTESE DE NANOFIOS DE SELÊNIO TRIGONAL (*T*-SE)

Vários métodos têm sido utilizados para a obtenção de selênio trigonal e nanoestruturas desse tipo de Se. Lickes e colaboradores [66] descrevem a síntese de cabos modelados de hidrosóis de Se através da nucleação heterogênea sobre núcleos de prata. Loiseau e Pascard [67] reportam a obtenção de nanoestruturas de Se através do preenchimento de nanotubos com Se fundido. Gao e colaboradores [68] demonstraram a obtenção de Se monoclinico usando o método de solução-fase. Moura e colaboradores [69] descreveram a utilização do citocromo C_3 na formação de nanofios de Se policristalino. Xia e colaboradores [70-71] apresentaram uma rota de formação de nanofios de *t*-Se através do método sólido-solução-sólido. Neste trabalho eles demonstraram ainda a influência do tipo de solvente e do uso da sonicação na morfologia dos nanofios de *t*-Se. Nesta última técnica os nanofios de selênio trigonal (*t*-Se) são obtidos através da transição de colóides de selênio amorfo (a-Se) para superfícies de *t*-Se nanocristalinas através de um melhoramento do processo de Ostwald. O método descrito elimina ainda a necessidade de altas pressões e altas temperaturas. Através do uso da sonicação, os autores relatam a obtenção de nanofios de *t*-Se de alta qualidade e com padrão monocristalino (figura 24).

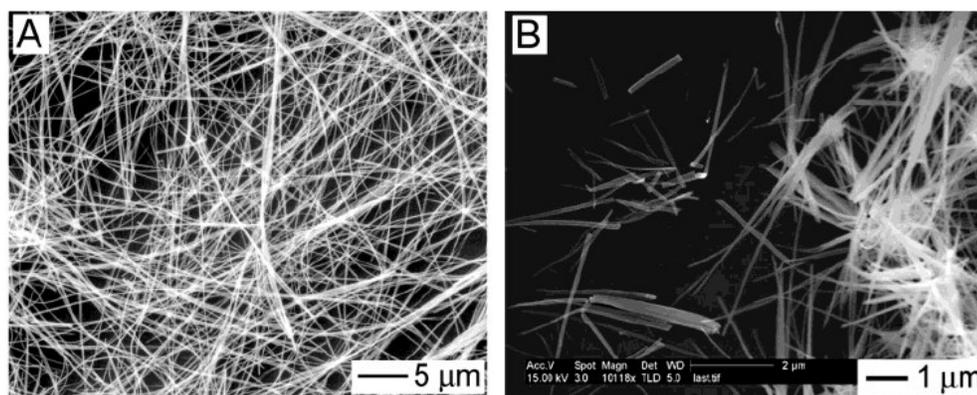
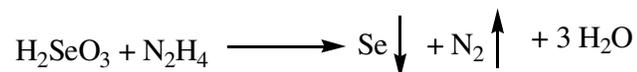


Figura 24: (a) Nanofios de selênio obtidos por sonicação. (b) Nanofios de selênio obtidos sem sonicação. (Imagens de [72]).

Na grande maioria dos métodos descritos, os autores usam como fonte de selênio o ácido selenioso e uma hidrazina que pode estar dissolvida em água, etilenoglicol ou outros solventes. A reação desses dois compostos gera a precipitação de selênio elementar e formação de nitrogênio gasoso e água como descrito no esquema 5.



Esquema 5: Formação de nanofios de Se a partir do ácido selenioso. (Retirado de [70]).

Xia descreve em seu trabalho que o selênio obtido nessa reação é o selênio amorfo (*a*-Se), este é obtido a partir da adição dos reagentes sob constante agitação magnética à 0°C. A formação dos nanofios de selênio dá-se com a adição do selênio amorfo a um solvente e sonicação por aproximadamente 25s. Após esse ciclo a solução é estocada em recipiente protegida da luz para que ocorra o crescimento dos nanofios. Neste estudo Xia constatou ainda a ultrasonicação não deve ser utilizada, pois, influencia diretamente na nucleação heterogênea e no tamanho dos núcleos de Se formados. As temperaturas elevadas (e por longo período de tempo) oriundas da ultrasonicação não produzem mudanças efetivas nas misturas reacionais. Sabe-se que soluções que são inicialmente sonicadas à 0°C, o aumento da energia no sistema induz implosões. Nesses sistemas o efeito no diâmetro final dos nanofios de *t*-Se é negligenciado. Nos meios reacionais que apresentam temperatura inicial igual à ambiente e esta é elevada acima dos 60°C, os produtos reacionais são agregados de Se e nanofios de Se relativamente pequenos.

Alguns métodos de obtenção de nanofios de *t*-Se são semelhantes às aplicadas para a formação de nanotubos de selênio. Li e colaboradores [73] reportam a fabricação de nanotubos e nanofios de Se usando o processo de sonicação. Xie e colaboradores [74] reportam a fabricação de nanofios de Se com vários solventes sob condições solvotérmicas. Mais recentemente Yang e seu grupo [75] noticiaram a obtenção de nanofios e nanotubos de selênio a partir do método de sonicação combinado com o processo hidrotérmico. Neste trabalho os autores relatam que o tamanho das partículas de *t*-Se obtidas pelo processo hidrotérmico é um fator determinante para a formação de nanotubos e nanofios de selênio. Nessa técnica a sonicação é aplicada diretamente para produzir nanotubos de Se. Nela o *a*-Se obtido é primeiramente convertido em *t*-Se unidimensional.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE SELÊNIO

A caracterização do *t*-Se é feita principalmente através das técnicas de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e de transmissão (TEM) [72], difração de raios-X (XDR) [73] e espectroscopia Raman ressonante [73].

5.3.1. Microscopia Eletrônica

Na caracterização via microscopia, as amostras podem estar suportadas em um molde como descrito por Xia e colaboradores (figura 25-a) ou dispersas em um solvente como no trabalho de Xumei e colaboradores (figura 25-b).

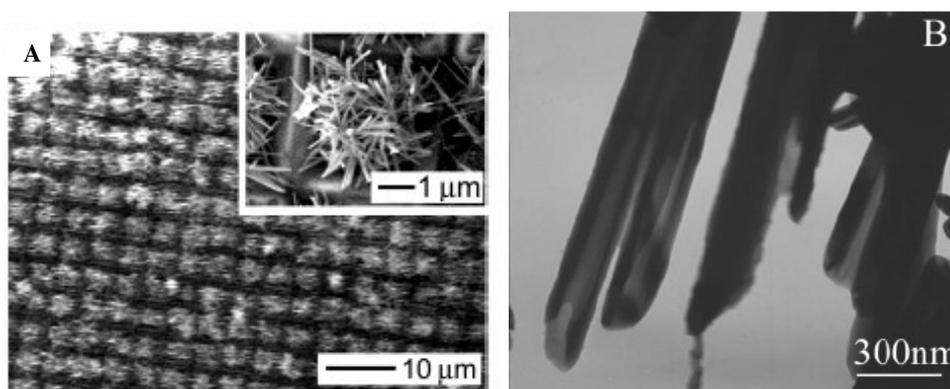


Figura 25: (a) Clusters de nanofios de Se que foram crescidos num suporte polimérico. (b) Nanotubos de Se preparados em etilenoglicol. (Retirado de [72]).

5.3.2. Difração de raios-x

A caracterização por difração de raios-X é utilizada para detectar a presença de uma ou mais fases cristalinas do selênio nas amostras. A técnica de XDR também pode ser usada para acompanhar (monitorar) a cinética reacional e, em estudos com solvatação térmica ou sonicação, determinar a influência dessas técnicas na obtenção de *t*-Se.

5.3.3. Espectroscopia Raman ressonante

A espectroscopia Raman ressonante é usada para estudar as nanoestruturas de Se e identificar picos característicos das formas de Se. De acordo com a literatura, os picos em 436 e 460 cm^{-1} (figura 27) são característicos do espectro de segunda ordem do *t*-Se, enquanto que os picos próximos às regiões de 256 e 264 cm^{-1} são atribuídos ao selênio monoclinico. O pico na região de 233 cm^{-1} (figura 27) é característico do modo de estiramento, *stretching mode*, da estrutura da cadeia que só existe no *t*-Se. Esse pico é caracterizado como modo **A1**. Já o pico na região de 145 cm^{-1} (figura 26) representa o modo do fônon óptico transversal, também conhecido como modo **E** de inclinação da ligação.

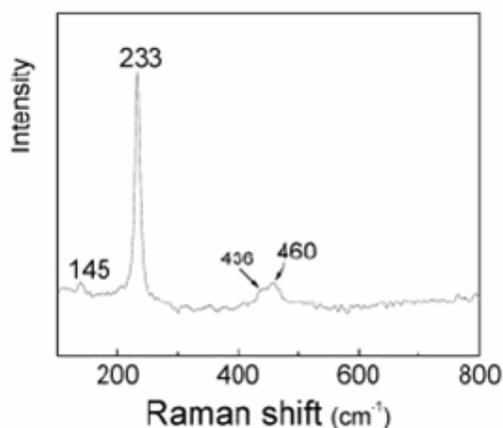


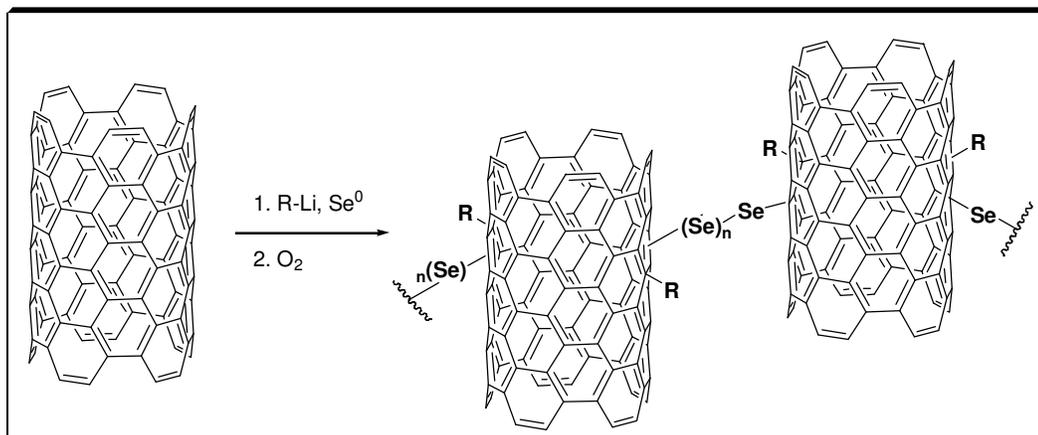
Figura 26: Espectro Raman do *t*-Se. (Retirado de [73]).

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo encontra-se na íntegra nos anexos desta dissertação.

7. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

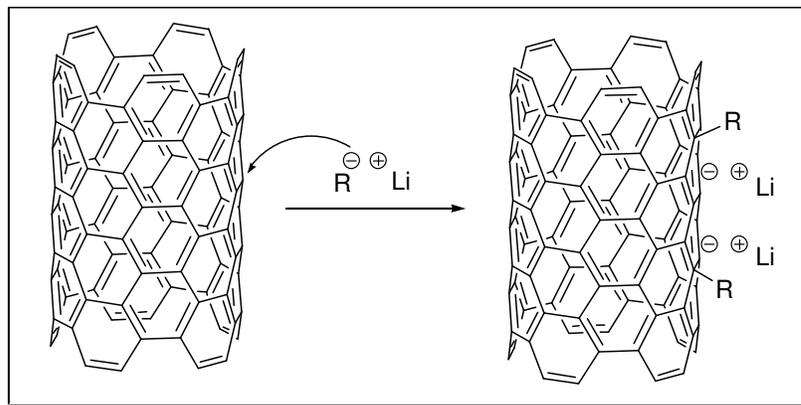
No desenvolvimento deste trabalho buscou-se novas rotas de síntese de nanofios de selênio empregando selênio elementar (Se^0) como fonte alternativa ao ácido selenioso. Adicionalmente, foi realizada a preparação de nanofios de Se suportados em nanotubos de carbono do tipo HiPCO, conforme o esquema 6.



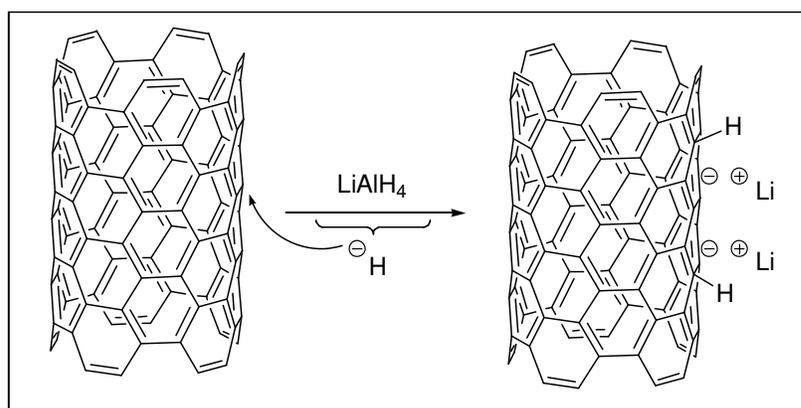
Esquema 6: Representação esquemática de NTC-Se-(Se)_n-Se-NTC.

A funcionalização de NTC com enxofre para a formação de grupos tióis na parede dos nanotubos também foi uma área explorada neste trabalho. Novas rotas de funcionalização de NTC através da geração de carbânions na parede dos nanotubos para posterior reação com enxofre elementar (S^0) foram testadas neste estudo. Esses carbânions produzidos são intermediários reacionais promissores que abrem inúmeras opções quanto aos átomos e grupos funcionais a serem conectados aos nanotubos, possibilitando a formação de novos nanosistemas híbridos.

O mecanismo de formação dos carbânions na parede dos nanotubos encontra-se descrito nos esquemas 7 e 8.



Esquema 7: Representação esquemática da formação de carbânions na superfície dos nanotubos a partir do butil-lítio.



Esquema 8: Representação esquemática da formação de carbânions na superfície dos CNT a partir do LiAlH_4 .

Feito o esclarecimento prévio do mecanismo de formação dos carbânions na superfície dos nanotubos de carbono, fundamental para as funcionalizações com Se° e S° , passaremos a apresentação dos resultados obtidos com a espectroscopia Raman ressonante e com a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).

7.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE

Todas as análises com espectroscopia Raman foram realizadas no Grupo de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará sob a supervisão dos professores Dr. Antônio Gomes Souza Filho e Dr. Josué Mendes Filho.

7.1.1. Nanofios de Selênio a partir do ácido selenioso

Esta síntese de nanofios de selênio a partir do ácido selenioso, seguiu o mesmo procedimento descrito na literatura como representado pelo esquema 5. Aqui novamente reproduzido.



Esquema 5: Formação de nanofios de Se a partir do ácido selenioso. (Retirado de [70]).

A análise Raman dessa amostra está representada no gráfico abaixo:

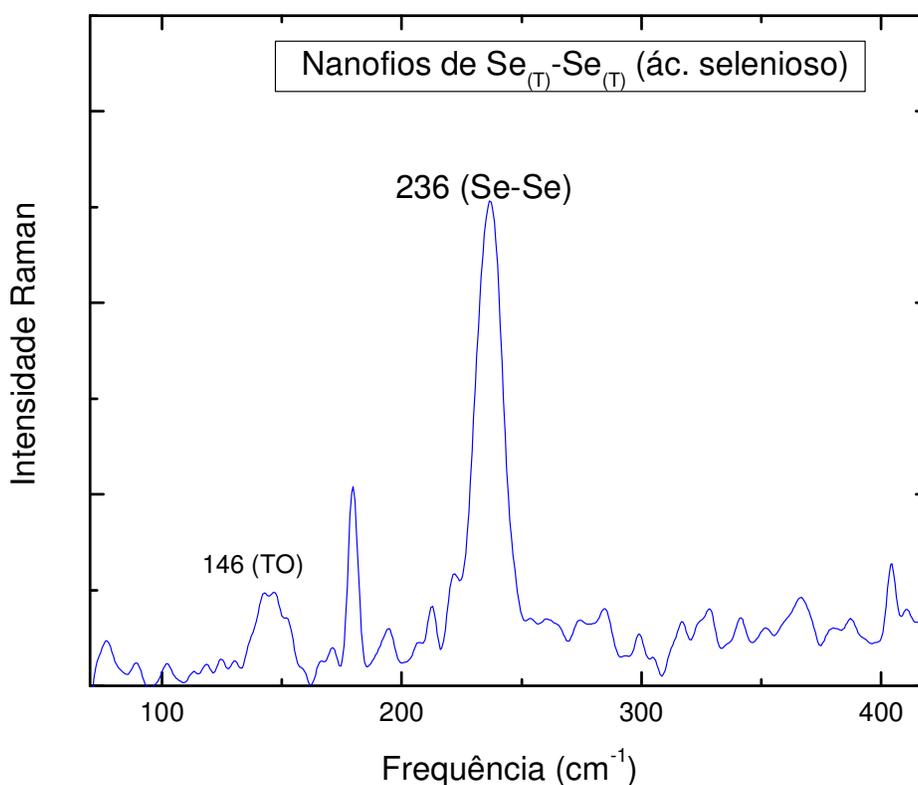


Figura 27: Espectro Raman dos modos vibracionais ativos dos nanofios de selênio formados a partir do ácido selenioso.

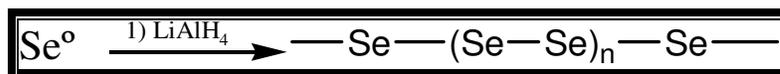
Apesar de uma linha de base ruidosa, o espectro da amostra mostrou um pico principal na região de 236cm^{-1} , característico do estiramento *Se-Se*. Esse pico indica que a

cadeia dos nanofios é formada por selênio trigonal, conforme descrito na literatura [73]. A análise mostra ainda a presença de um pico na região de 146cm^{-1} característico do modo transversal óptico (TO) da cadeia. Os resultados obtidos são compatíveis com os descritos por Li e colaboradores [73], indicando que as amostras sintetizadas são de nanofios de selênio trigonal.

7.1.2. Nanofios de Selênio a partir de Se^0 e LiAlH_4

A síntese de nanofios de selênio com Se^0 e LiAlH_4 foi uma nova rota reacional desenvolvida neste trabalho, com o intuito de reduzir os custos de obtenção dessas amostras, tendo em vista que para tal se utilizou uma fonte de selênio mais barata (o Se^0) que o ácido selenioso.

A metodologia desenvolvida para a obtenção desses nanofios encontra-se descrita no esquema 9.



Esquema 9: Síntese de nanofios de selênio a partir do Se^0 .

A análise Raman dessa amostra foi realizada nas mesmas condições da análise feita com os nanofios de Se obtidos do ácido selenioso. A figura 28 mostra o espectro Raman obtido.

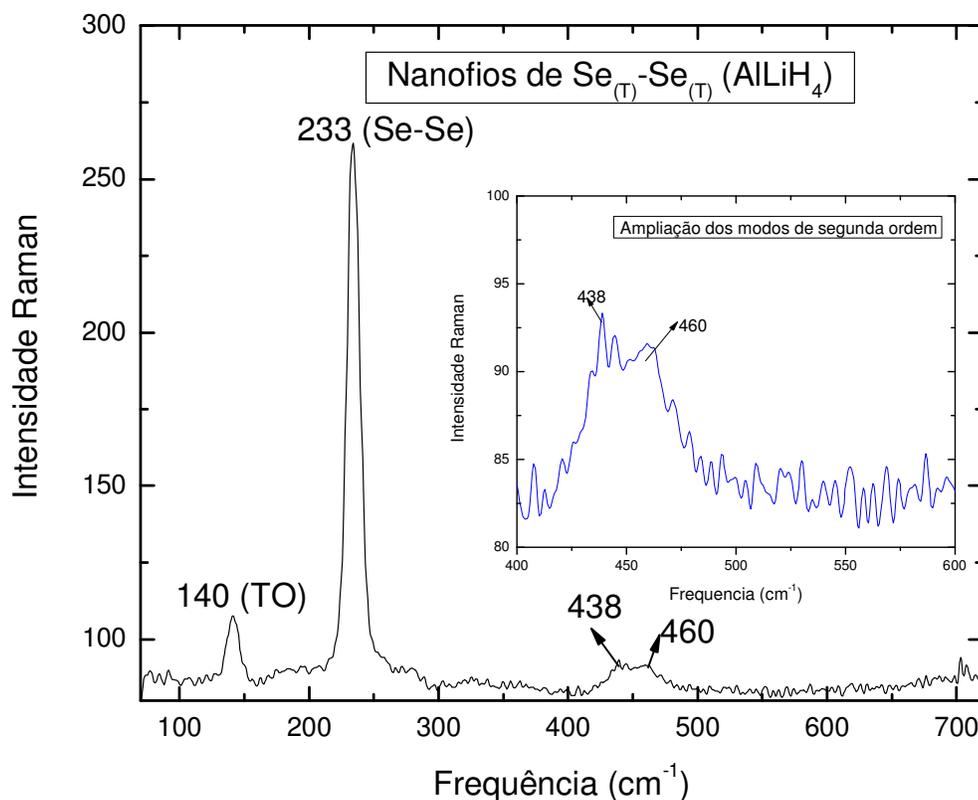


Figura 28: Espectro Raman dos nanofios de selênio formados a partir do Se⁰ e LiAlH₄.

O espectro dessa amostra mostrou um pico localizado em 233cm⁻¹ muito próximo ao da região característica do estiramento *Se-Se*. Assim, pode-se concluir que esse pico é representativo do modo *Se-Se*. O pico indica ainda que a cadeia dos nanofios é formada por selênio trigonal, conforme descrito na literatura [73] e reproduzido neste trabalho. A análise mostra ainda a presença de um pico na região de 140cm⁻¹ que é atribuído ao modo transversal óptico (TO) da cadeia. Os modos de segunda ordem da cadeia foram encontrados em 438 e 460 cm⁻¹. Os deslocamentos encontrados nos principais picos representativos dos modos de estiramento e TO, sugerem que há densidade eletrônica na superfície desses nanofios, muito provavelmente oriundas de nanopartículas de selênio formadas paralelamente durante a reação. O estudo prévio dessas amostras sugere que os resultados obtidos são compatíveis com os descritos por Li e colaboradores [73], indicando que as amostras sintetizadas são de nanofios de selênio trigonal. No entanto análises de microscopia eletrônica e difração de

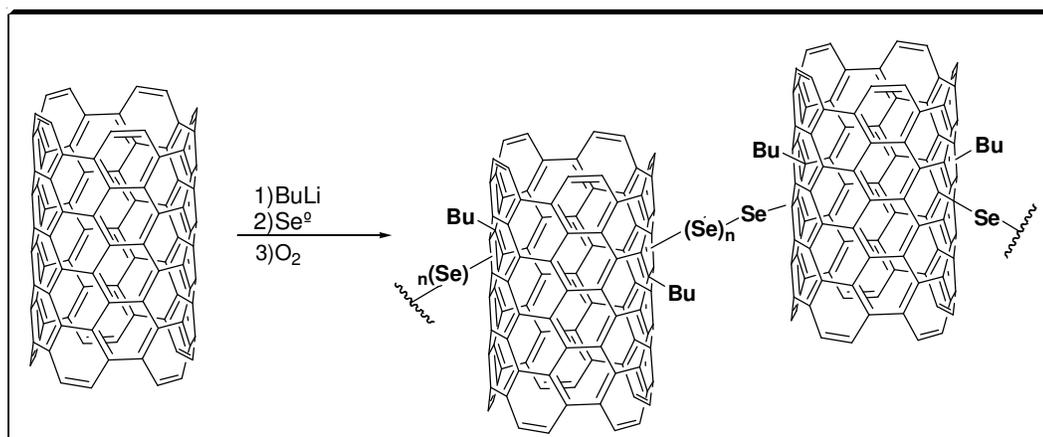
raios-X são necessárias para a total elucidação da presença ou não de partículas doadoras de carga na superfície desses nanofios.

7.1.3. Nanofios de Selênio suportados em HiPCO obtidos a partir de Se^0 e Butil-Lítio.

A síntese de nanofios de selênio suportados em nanotubos de carbono do tipo HiPCO foi uma metodologia desenvolvida neste trabalho na qual empregou-se um *n*-Butil-lítio para a geração de carbânions na parede do nanotubo.

Foram realizadas duas sínteses conforme descrito no esquema 10. As sínteses foram diferenciadas pelo fato de se ter utilizado na primeira (síntese 317) HiPCO na sua forma de *pellets*; e na segunda síntese, (denominada de 343) o HiPCO pulverizado.

A espectroscopia Raman dessas amostras está representada nas figuras a seguir. A análise do espectro foi realizada considerando duas regiões: i) a região do modo RBM e ii) das bandas G e D, conforme descrito previamente.



Esquema 10: Síntese de nanofios de selênio, suportados em nanotubos, a partir do Se^0 utilizando BuLi.

O modo RBM dessas amostras e os picos característicos do selênio trigonal encontram-se na figura 29.

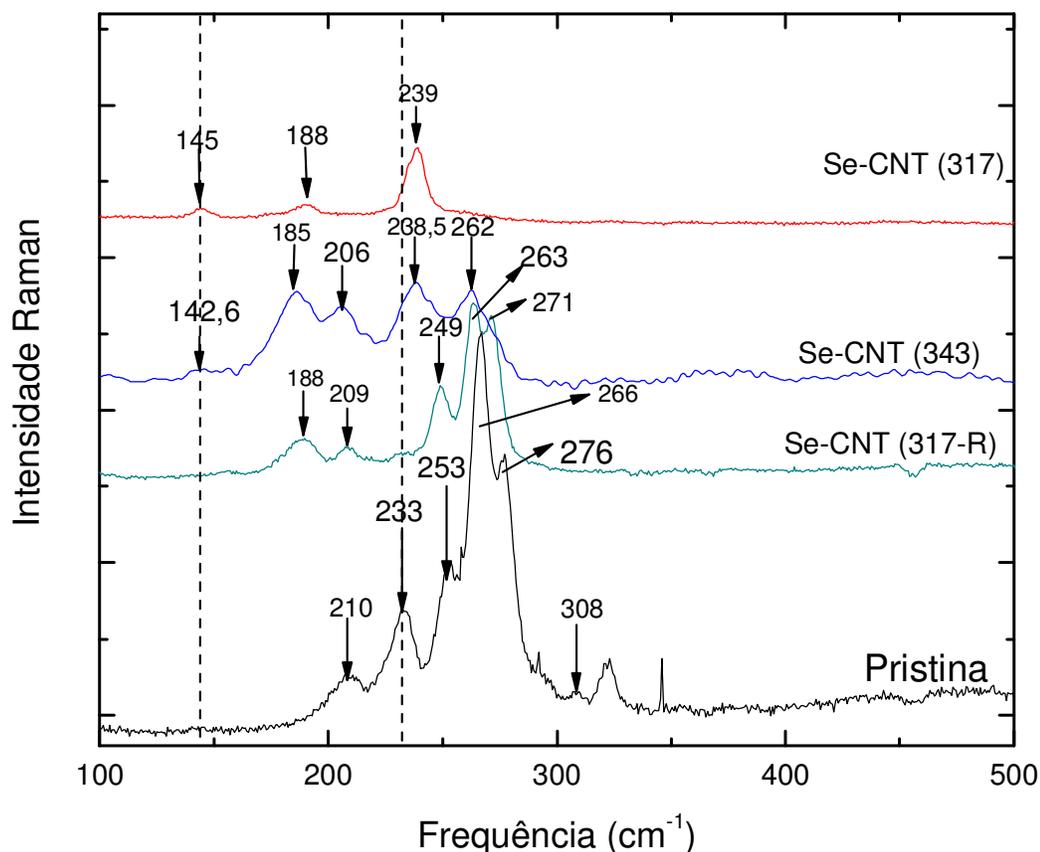


Figura 29: Espectro Raman na região de 100-500 cm^{-1} dos nanofios de Se (Se-CNT) suportados em HiPCO obtidos com BuLi.

O espectro Raman do modo RBM da síntese denominada **317** mostrou uma completa inibição dos modos RBM do nanotubo HiPCO utilizado, sugerindo que os nanofios formados podem ter imobilizado os nanotubos de carbono tanto externa como internamente.

O espectro mostra ainda a presença de apenas três picos, dois deles (145 e 239 cm^{-1}) na região característica do Se(*t*). O pico em 188 cm^{-1} indica a presença de nanotubos das famílias $2n+m=29$ que antes não eram ressonantes no espectro Raman. O espectro da amostra de HiPCO puro, linha preta, mostra a presença apenas de nanotubos das famílias metálicas $2n+m=21$ e 24; com exceção apenas do pico em 308 cm^{-1} que é relatado como oriundo de nanotubos metálicos (7,4) ou nanotubos semicondutores (6,5). A diferença entre o espectro do HiPCO puro (Pristina), e esta amostra indica que a interação com o Se causa um aumento de

aproximadamente 100meV nas energias das transições eletrônicas dos nanotubos. Estes resultados sugerem que os nanofios de selênio preferencialmente se formam sobre os nanotubos semicondutores.

O espectro Raman do resíduo da amostra **317**, linha verde, mostra picos característicos do *t*-Se, região próxima de 140cm⁻¹, e mostra que os picos compreendidos entre 200 e 300 cm⁻¹, característicos do HiPCO, tiveram seus sinais na escala diminuídos de 1-4 cm⁻¹, quando comparados com a amostra pristina. Este dado sugere que há uma transferência de carga negativa oriunda do tratamento com o butil-lítio. O decréscimo observado, não afeta intensamente as energias de transição ópticas desses nanotubos presentes no resíduo. O pico observado em 188 cm⁻¹ é característico da interação Se-NTC e indica que nanotubos da família $2n+m=29$ entram em ressonância com o tratamento com o BuLi.

Uma conclusão muito importante pode ser levantada a partir desses resultados, o organolítio empregado nesta síntese forma efetivamente carbânions na superfície dos nanotubos, intermediário fundamental para interação dos NTC com o Se.

O espectro Raman da amostra **343**, linha azul, obtida a partir da mesma metodologia com BuLi, no entanto com a utilização de nanotubos do tipo HiPCO pulverizados; apresenta apenas 5 picos. Quatro deles entre 140 e 240 cm⁻¹ característicos da região de *t*-Se. O deslocamento do pico do HiPCO de 233cm⁻¹ para 238,5cm⁻¹ na amostra **343** sugere que há transferência de carga entre os NTC e os nanofios de Se. O pico em 185 cm⁻¹ sugere a presença de nanotubos das famílias $2n+m=29$, compatível com os resultados obtidos na análise da amostra **317**. O espectro mostra ainda que nesta síntese, não ocorreu a total inibição dos modos dos NTC; essa afirmação é comprovada com a presença de picos na região de 206 cm⁻¹ e 262 cm⁻¹. Os picos nessas regiões sugerem que, assim como na amostra **317-R**, há um decréscimo na escala dos sinais característicos do pristina e que ainda existem espécies de carbânions na amostra. Estes resultados indicam que a amostra obtida pode não ser homogênea.

As bandas G e D dos nanotubos destas amostras encontram-se na figura **30**.

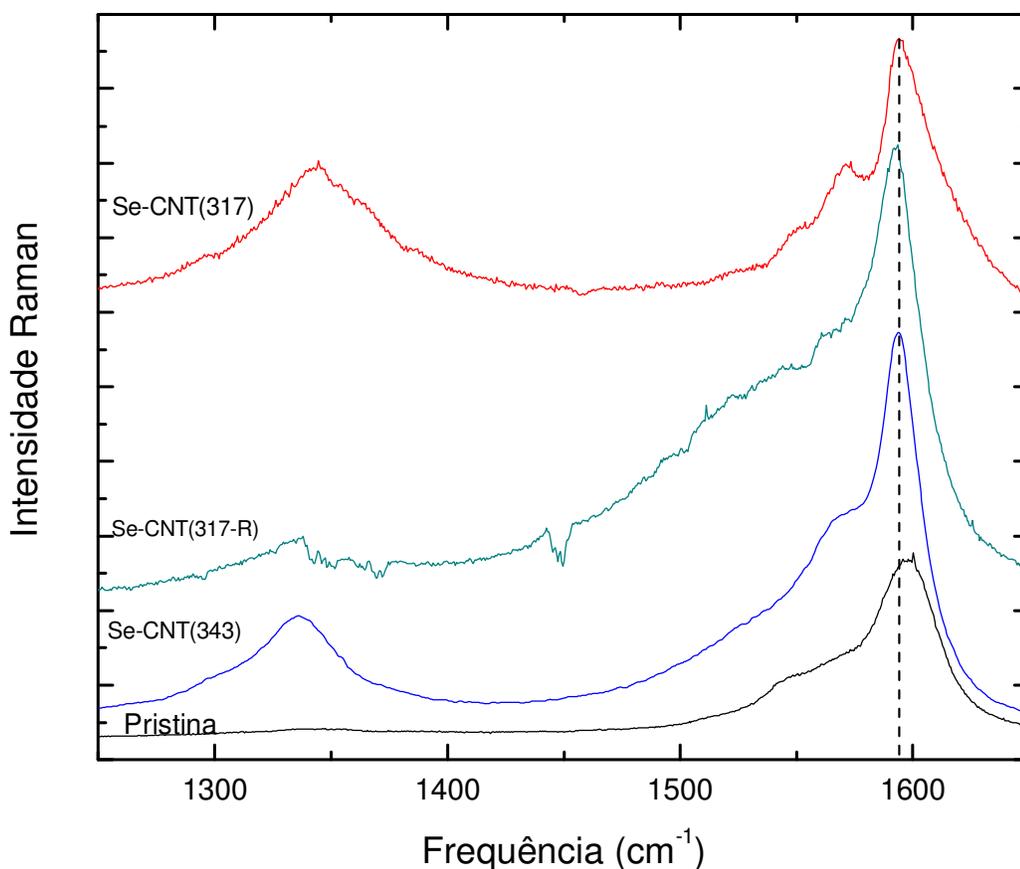


Figura 30: Espectro Raman na região entre 1200-1700 cm^{-1} . Banda G dos nanotubos usados na síntese de nanofios de Se com BuLi.

O espectro Raman das bandas G e D revelou deslocamentos nos picos correspondentes à banda G dos nanotubos componentes das amostras Se-NTC (**317**, **317-R** e **343**) quando comparados ao pico dos nanotubos puros (**pristina**).

No espectro Raman da amostra **317** observa-se um pico de alta intensidade em 1596cm^{-1} que é atribuído ao pico G^+ . Este mesmo sinal é observado na amostra **343**, deslocado para 1594cm^{-1} . Já na amostra **317-R** esse mesmo pico encontra-se em 1592cm^{-1} . Esse aumento indica que há transferência de carga negativa para os nanotubos na amostra **317-R**. Já nas amostras **317** e **343**, os deslocamentos indicam que a carga negativa que foi gerada na superfície dos nanotubos é redirecionada para os átomos de selênio. Também é importante observar que o espectro da amostra **317-R** é característico de nanotubos metálicos,

enquanto que os espectros das amostras **317** e **343** são característicos de nanotubos semicondutores. Essa afirmação é validada com a presença do pico correspondente à banda G⁻, observada em 1571 e 1567 cm⁻¹, respectivamente.

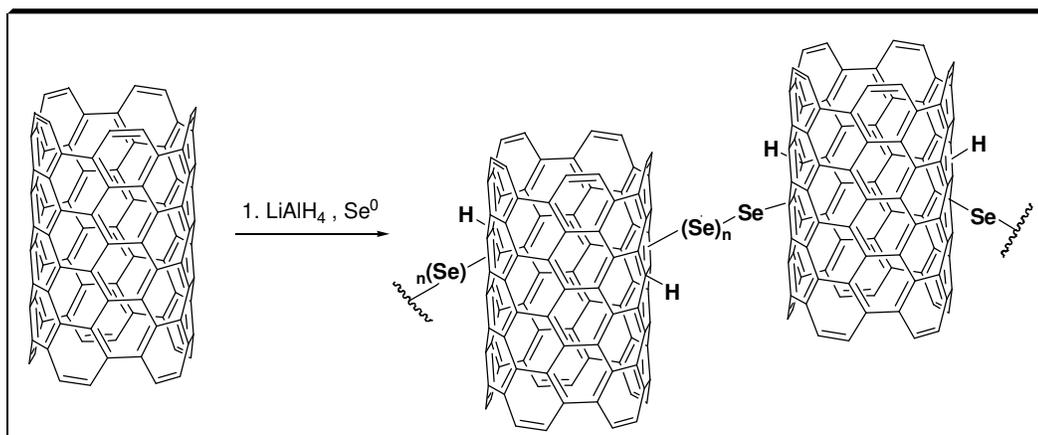
O espectro da banda D que é indicativo de desordens na parede do tubo (funcionalizações covalentes por exemplo) nos nanotubos, é praticamente nulo na amostra de HiPCO puro. Na amostra **317-R**, esse sinal apresenta baixa intensidade, indicando que a formação de nanofios de selênio nessa amostra não foi muito eficiente. Nas amostras **317** e **343**, é possível observar uma alta intensidade nos picos correspondentes à banda D em 1343 e 1336 cm⁻¹, respectivamente. A presença desses picos indica que algumas ligações foram introduzidas nas paredes dos tubos.

7.1.4. Nanofios de Selênio suportados em HiPCO obtidos a partir de Se⁰ e LiAlH₄.

A síntese de nanofios de selênio suportados em nanotubos do tipo HiPCO foi uma metodologia desenvolvida neste trabalho a fim de comparar a eficiência dos agentes redutores empregados na geração de carbânions. Nesta metodologia usou-se LiAlH₄ como agente redutor. A síntese realizada segue a metodologia representada no esquema **11**.

A fonte de HiPCO utilizada foi previamente pulverizada. A amostra obtida ao final da reação recebeu a denominação de **361**.

Os resultados de espectroscopia Raman dessas amostras estão representados nas figuras **32** e **33**. A análise foi separada em duas regiões: *i*) a região do modo RBM, *ii*) das bandas G e D, conforme descrito previamente.



Esquema 11: síntese de nanofios de selênio, suportados em nanotubos, a partir do Se⁰ utilizando LiAlH₄ como agente redutor. *i* = LiAlH₄, Se⁰

O espectro Raman do modo RBM dos nanotubos utilizados nessa amostra, e os modos do selênio trigonal encontram-se na figura 31.

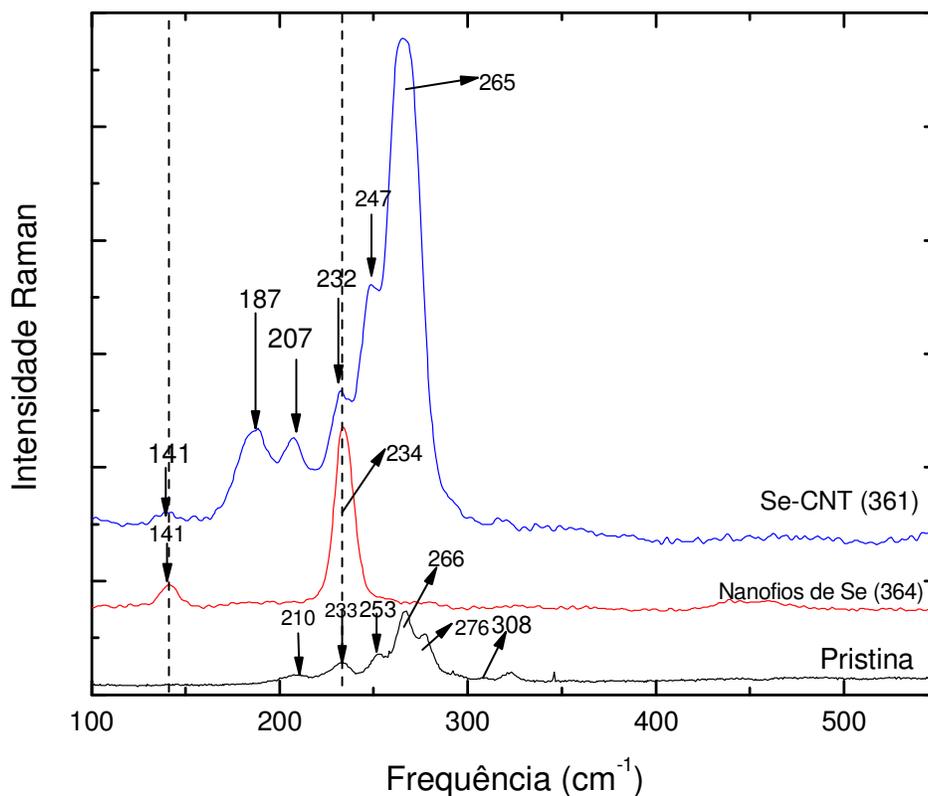


Figura 31: Espectro Raman dos nanofios de Se (Se-NTC) suportados em HiPCO obtidos com LiAlH_4 .

O espectro Raman do modo RBM da síntese denominada **361** mostrou inibição parcial dos modos RBM do nanotubo HiPCO utilizado.

O espectro da amostra **361**, linha azul, apresenta os dois picos mais característicos dos nanofios de selênio; o pico correspondente ao modo TO, 141 cm^{-1} , e ao estiramento Se-Se , 232 cm^{-1} . Esses picos indicam que a cadeia de selênio é composta por *t*-Se. Esses resultados são compatíveis com os obtidos na síntese de nanofios de selênio com LiAlH_4 , pois os sinais são os mesmos encontrados nessa amostra, **364**, linha vermelha.

É possível identificar ainda que há uma diminuição de $1-4\text{ cm}^{-1}$ nos picos correspondentes aos nanotubos, indicando que há transferência de carga para os nanotubos. O pico em 188 cm^{-1} indica a presença de nanotubos das famílias $2n+m=29$, formadas por nanotubos semicondutores. Este resultado é compatível com o encontrado quando da síntese com BuLi.

As bandas G e D dos nanotubos presentes nesta síntese encontram-se na figura 32.

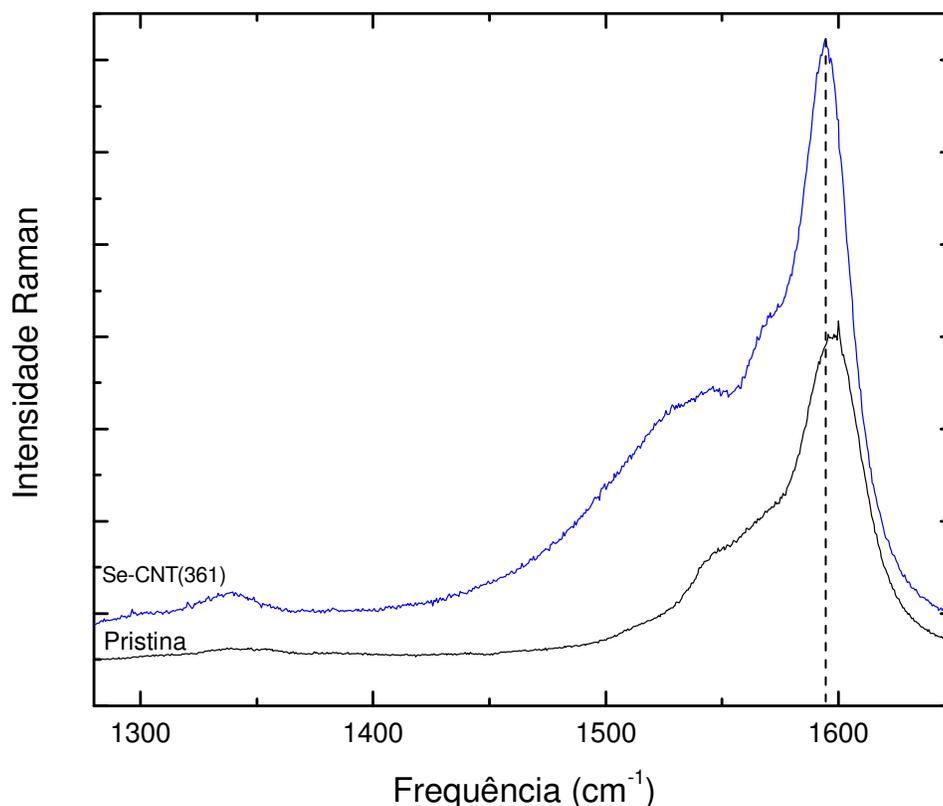


Figura 32: Banda G dos nanotubos usados na síntese de nanofios de Se com LiAlH_4 .

O espectro Raman das bandas G e D apresentou deslocamento no pico correspondente à banda G dos nanotubos presentes na amostra de Se-NTC (**361**) quando comparados ao pico dos nanotubos puros (**pristina**).

No espectro da amostra **361** observa-se um pico de alta intensidade em 1594 cm^{-1} que é atribuído ao pico G^+ . Este sinal é observado em 1596 cm^{-1} na primeira amostra obtida com a BuLi (**317**), sendo que essa mesma banda G^+ é encontrada na mesma região de

1594 cm^{-1} na segunda amostra obtida com BuLi e HiPCO pulverizado, **343**. Esses resultados implicam que há uma uniformidade nas amostras obtidas com HiPCO pulverizado, mesmo quando muda-se o agente redutor da reação. A presença dos picos em regiões muito próximas do espectro reforça a teoria de que os deslocamentos indicam que a carga negativa gerada na superfície dos nanotubos é redirecionada para os átomos de selênio. Na síntese do Se-CNT com LiAlH_4 o espectro também apresenta características de presença de nanotubos semicondutores, devido à presença do pico em 1570 cm^{-1} que é pertencente à banda G^- .

Na síntese em questão, **361**, pode-se observar a presença do pico correspondente à banda D em 1338 cm^{-1} , esse resultado é compatível com o encontrados nas amostras sintetizadas com BuLi e principalmente com a amostra obtida com HiPCO pulverizado que tem a banda D com sinal em 1336 cm^{-1} .

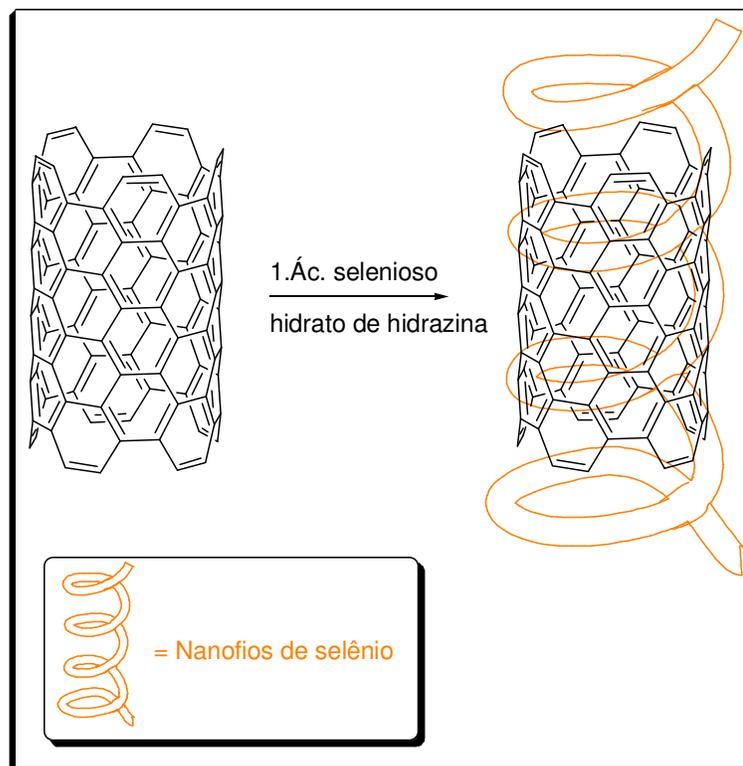
7.1.5. Nanofios de Selênio suportados em HiPCO obtidos a partir do ácido Selenioso.

Neste trabalho, buscou-se ainda a criação de nanofios de Se suportados em HiPCO a partir do ácido selenioso, para que se tivesse uma fonte de comparação com as sínteses que apresentam a formação de carbânions como intermediários reacionais. A idéia básica era tentar elucidar a forma de interação entre os nanotubos e os nanofios de selênio, se esta ocorria apenas como uma interação não covalente, com adsorção dos nanofios de Se na superfície externa dos nanotubos, como no trabalho descrito por *Fagan* e colaboradores usando cálculos de primeiros princípios [78] ou se esta interação ocorria também de forma covalente, e em algumas superfícies internas dos nanotubos, devido à presença dos carbânions. Assim, com o uso do ácido selenioso podemos formar nanofios de selênio suportados em nanotubos sem ter de gerar carbânions na parede dos nanotubos, e usar essas amostras como fonte de comparação com as demais.

A metodologia empregada nessa síntese encontra-se descrita no esquema **12**.

A fonte de HiPCO utilizada na síntese foi previamente pulverizada. A amostra obtida ao final da reação recebeu a denominação de **367**.

Os resultados de espectroscopia Raman dessa amostra estão ilustrados nas figuras a seguir. A análise foi separada em duas regiões: *i*) a região do modo RBM, *ii*) das bandas G e D, conforme descrito previamente.



Esquema 12: Síntese de nanofios de selênio, suportados em nanotubos, a partir do ácido selenioso. $i = \text{H}_2\text{SeO}_3; \text{N}_2\text{H}_4$.

O modo RBM dos nanotubos contidos nessa amostra e os picos característicos do selênio trigonal encontram-se na figura 33.

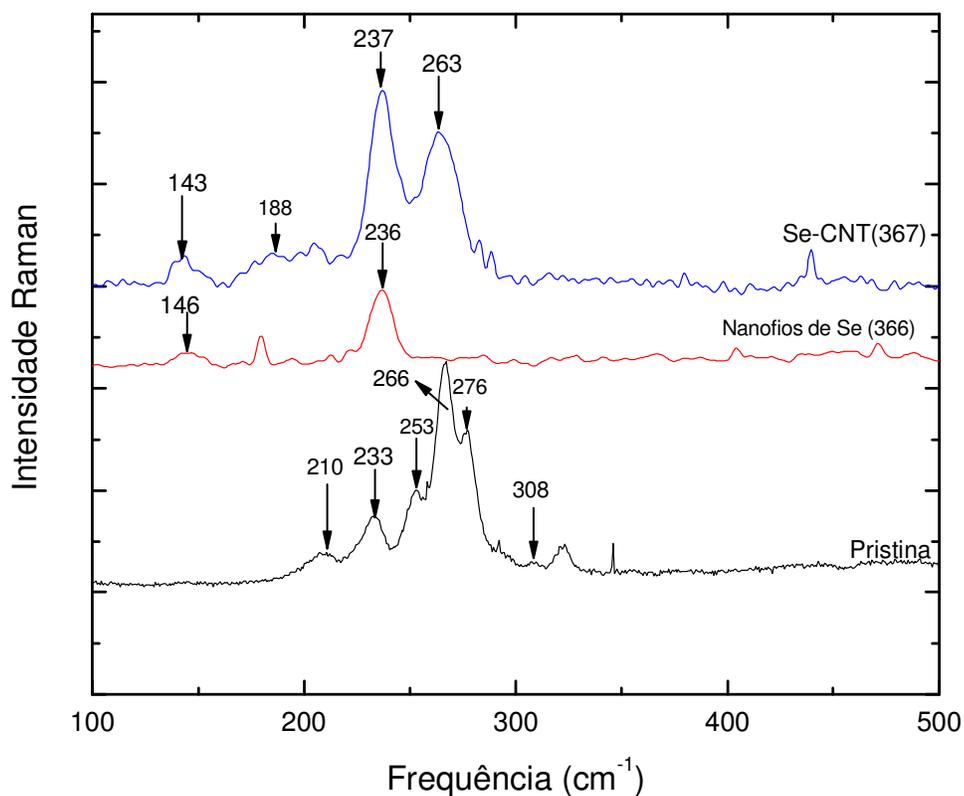


Figura 33: Espectro Raman dos nanofios de Se suportados em HiPCO obtidos a partir do ácido selenioso.

O espectro Raman do modo RBM da síntese denominada **367**, linha azul, mostrou inibição parcial dos modos RBM do nanotubo HiPCO utilizado, sugerindo que os nanofios formados interagem com os nanotubos de carbono.

O espectro mostra a presença de apenas quatro picos, dois característicos dos nanofios de $Se(t)$, como representados pelo espectro da amostra **366**, linha vermelha, que é formada apenas por nanofios de selênio gerados a partir do ácido selenioso. O deslocamento do pico do HiPCO de 233cm^{-1} para 237cm^{-1} na amostra **367**, sugere que há transferência de carga entre os CNT e os nanofios de Se. O pico em 188cm^{-1} indica a presença de nanotubos das famílias $2n+m=29$, nanotubos semicondutores. Este espectro difere do encontrado para o HiPCO puro, linha preta, onde se determina apenas a presença de nanotubos das famílias metálicas $2n+m=21$ e 24 ; com exceção apenas do pico em 308cm^{-1} que é relatado como

oriundo de nanotubos metálicos (7,4) ou nanotubos semicondutores (6,5); como havia sido descrito anteriormente. A diferença entre o espectro do HiPCO puro (Pristina), e esta amostra indica que a interação com o Se causa um aumento nas energias de transições eletrônicas dos nanotubos de carbono. Estes resultados validam a teoria de que os nanofios de selênio preferem se formar sobre nanotubos semicondutores.

As bandas G e D dos nanotubos presentes nessa síntese encontram-se na figura 34.

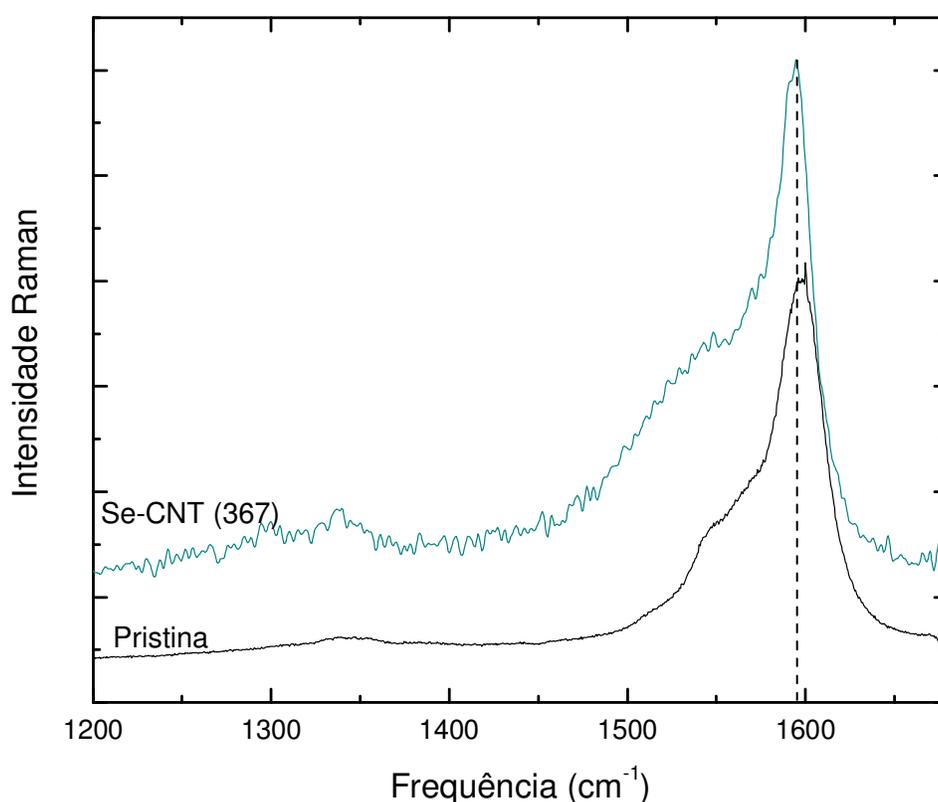


Figura 34: Banda G dos nanotubos usados na síntese de nanofios de selênio com ácido selenioso.

No espectro da amostra **367**, linha verde, observa-se um pico em 1595cm^{-1} que é atribuído ao pico G^+ . Este sinal é observado na região de 1590 cm^{-1} , sendo compatível com as observações das demais sínteses de nanofios de selênio suportados em nanotubos do tipo HiPCO. Com a análise do espectro da amostra em questão não é possível identificar a

dispersão dos nanotubos de carbono pelos nanofios de selênio. A largura de linha da Banda G, superior a 20 cm^{-1} sugere apenas que esses NTC permanecem agregados entre si através das interações de Van der Waals. E o deslocamento desse pico quando comparado com o sinal da banda G dos nanotubos puros, pristina, encontrado próximo de 1599 cm^{-1} , sugere que há uma interação entre os NTC e os nanofios de selênio dessa amostra através de transferência de carga.

No espectro desta síntese não é possível definir com clareza a presença do pico correspondente à banda G.

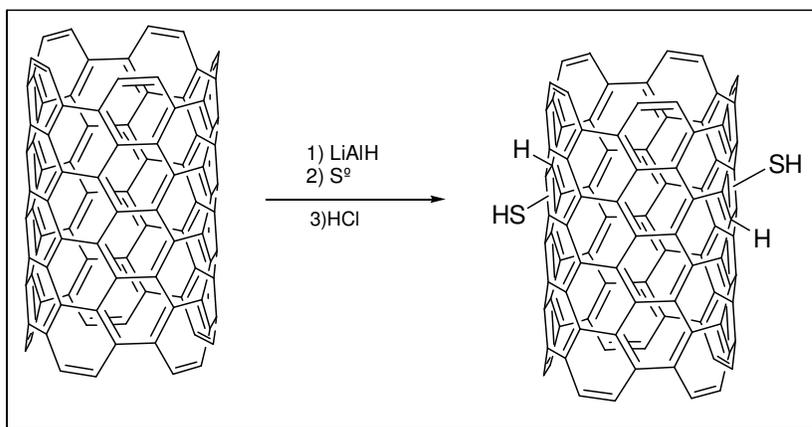
O espectro da banda D da amostra, **367**, está caracterizado pela presença do pico em 1338 cm^{-1} . Este sinal próximo de 1335 cm^{-1} é semelhante aos encontrados nas amostras sintetizadas com BuLi e LiAlH_4 .

7.1.6. Funcionalização de Nanotubos de Carbono com S°

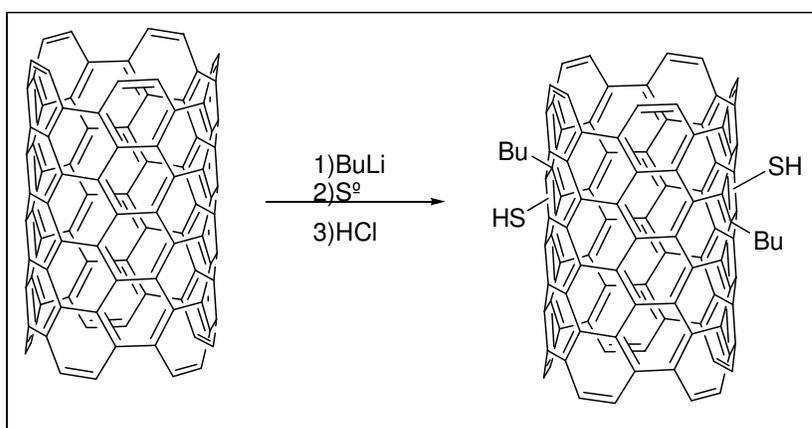
A funcionalização de nanotubos de carbono com funções do tipo tiol foi outra área explorada neste trabalho. Buscava-se com isso testar a versatilidade das metodologias geradoras de carbânions com pelo menos mais um calcogênio. Assim, devido à grande aplicabilidade da função tiol, escolheu-se o enxofre como fonte eletrofílica.

Os nanotubos utilizados nas sínteses foram doados pelo Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Os SWCNT foram obtidos por arco elétrico e purificados por lixiviação ácida na instituição de origem. Foram realizadas duas sínteses conforme descrito nos esquemas **13** e **14**. A diferença entre as duas sínteses está no agente redutor empregado para a formação de carbânions. Na primeira síntese, denominada **325**, usou-se o LiAlH_4 como agente redutor. Na segunda síntese, denominada **362**, usou-se o BuLi como fonte geradora de carbânions.

A análise por espectroscopia Raman ressonante foi separada em duas regiões; a primeira característica do modo RBM dos nanotubos, a segunda onde estão as regiões das bandas G e D.



Esquema 13:Funcionalização de CNT com S usando LiAlH₄ como agente redutor.



Esquema 14:Funcionalização de CNT com S usando BuLi como agente redutor.

O modo RBM dos nanotubos funcionalizados encontra-se na figura 35.

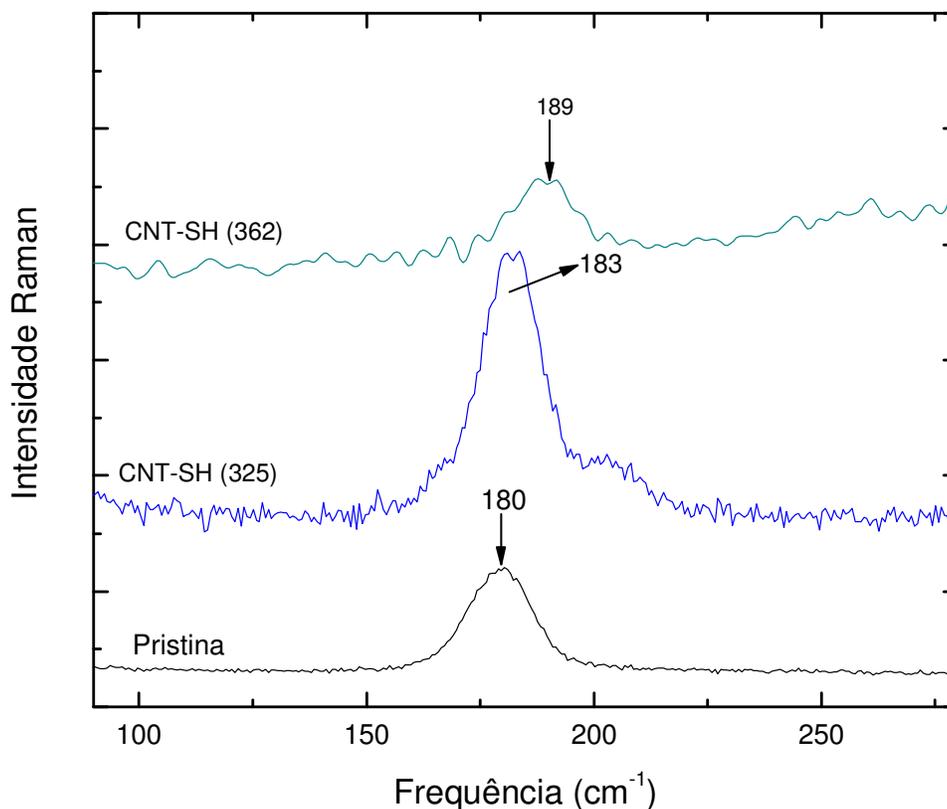


Figura 35: Espectro Raman do modo RBM dos nanotubos funcionalizados com tiol.

O espectro Raman do modo RBM dos nanotubos presentes na síntese denominada **325** (onde se empregou LiAlH_4 como agente redutor), linha azul, apresentou um pico em 183cm^{-1} , deslocado em 3cm^{-1} quando comparado com sinal dos nanotubos puros (**pristina**), linha preta. Esse deslocamento indica que há transferência de carga entre os átomos de carbono dos nanotubos e os átomos de enxofre. Como esse deslocamento está relacionado com um aumento na escala, existe a possibilidade da transferência de carga ocorrer do carbono para o enxofre; teoria essa também suportada no fato do enxofre ser um elemento mais eletronegativo que o carbono.

O espectro Raman do modo RBM dos nanotubos presentes na amostra obtida da síntese **362** (preparada com o uso de BuLi como agente redutor), linha verde, apresentou um pico em 189cm^{-1} , deslocamento de 9cm^{-1} na região do sinal original do pristina para essa linha de luz. Esse deslocamento tem comportamento semelhante ao encontrado na amostra

produzida com LiAlH_4 , **325**, no entanto observa-se que o deslocamento é muito mais intenso com uma diferença de 6 cm^{-1} entre os sinais das amostras produzidas. Esse resultado sugere que a transferência de carga entre o carbono e o enxofre presente nas funções tióis desta amostra é muito maior que a encontrada na síntese com LiAlH_4 . Levanta-se com isso a possibilidade de ter ocorrido uma maior formação de funções tiol com o uso do BuLi como catalisador para a formação de carbânions.

O espectro da banda G dos nanotubos funcionalizados com enxofre encontram-se na figura **36**.

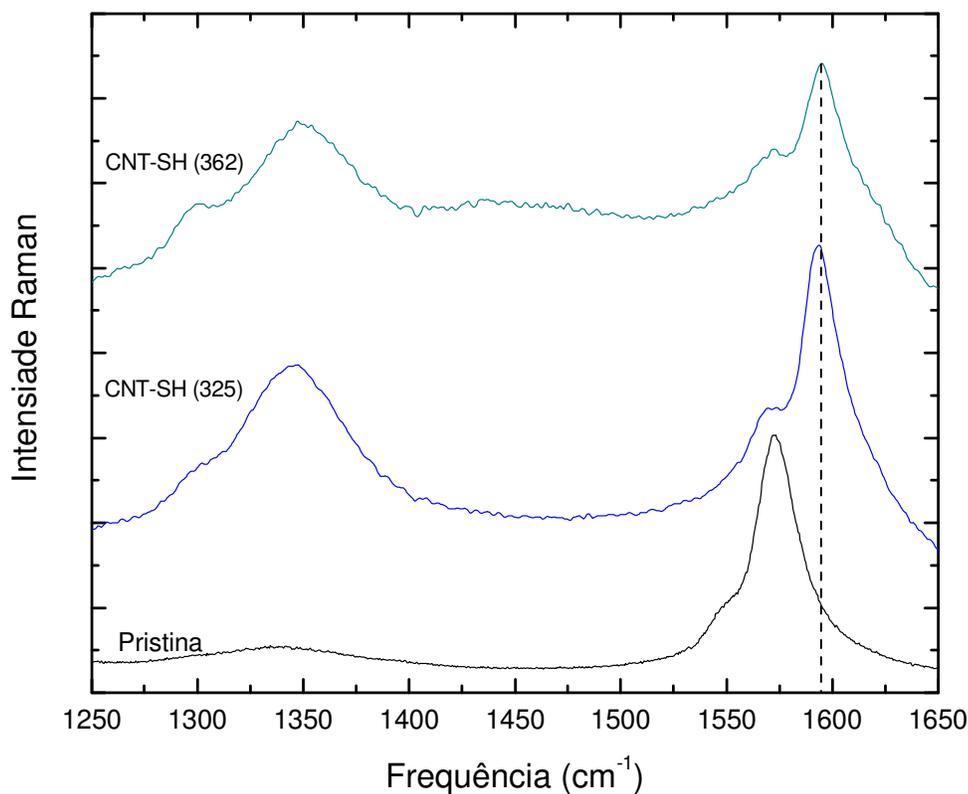


Figura 36: Banda G dos nanotubos funcionalizados com tiol.

O espectro das amostras apresenta um deslocamento da banda G de pelo menos 20 cm^{-1} do sinal original dos nanotubos puros (**pristina**). Esse deslocamento implica que os nanotubos estão perdendo carga para o átomo com o que estabeleceram ligação ou interação. Como a função tiol, apresenta o átomo de enxofre que muito mais eletronegativo que o

carbono, confirma-se a teoria de que há transferência de carga com essa funcionalização e que a mesma ocorre na direção do enxofre.

A banda D dessas amostras apresenta-se intensa, sendo que no tubo tipo **pristina** ela é praticamente nula. Esse aumento na intensidade indica que os nanotubos estão interagindo de forma efetiva com outras estruturas, átomos ou íons, no caso das funcionalizações realizadas, a presença da banda D é um indício que a funcionalização C-S é do tipo covalente, indício este comprovado pelos sinais observados na região dos modos do tiol.

7.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS EM RAIOS-X

Para confirmar a síntese dos nanocabos de selênio e carbono, como também para compreender o processo de interação entre os feixes de nanotubos de carbono e a casca de selênio, utilizamos também a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados de raios-X nas amostras **317** e **317-R**.

Os resultados encontrados nesta análise são apresentados na figura abaixo.

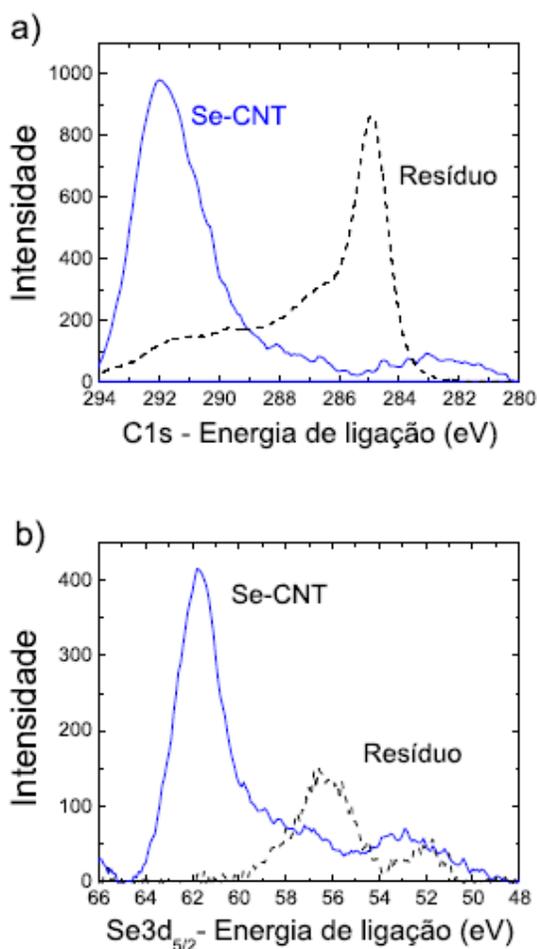


Figura 37: XPS espectros dos orbitais (a) C1s, (b) Se 3d_{5/2}.

Os espectros de XPS da figura 37 mostram as energias de ligação dos orbitais C1s, Se_{3d_{5/2}}, respectivamente. A ausência de um pico próximo de 285 eV para o orbital C1s (que é característica da ligação C=C) indica que o espectro (C1s) é originado da oxidação de carbono amorfo cobrindo a superfície dos nanocabos de selênio-carbono. Podemos observar na figura 38(b) que o pico da energia de ligação para o orbital Se_{3d_{5/2}} mostrado acima em aproximadamente 61 eV é característica de óxido de selênio. Este resultado indica também que existe uma camada de óxido de selênio cobrindo os nanocabos de Se-NTC juntamente com carbono amorfo. A alta intensidade Raman da banda D tem contribuições de carbono amorfo que cobre os nanocabos o que é consistente com as medidas de XPS.

7.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

O crescimento dos nanocabos de selênio-carbono, realizado através da metodologia denominada **317** foi estudado através de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HR-TEM), figura **38**.

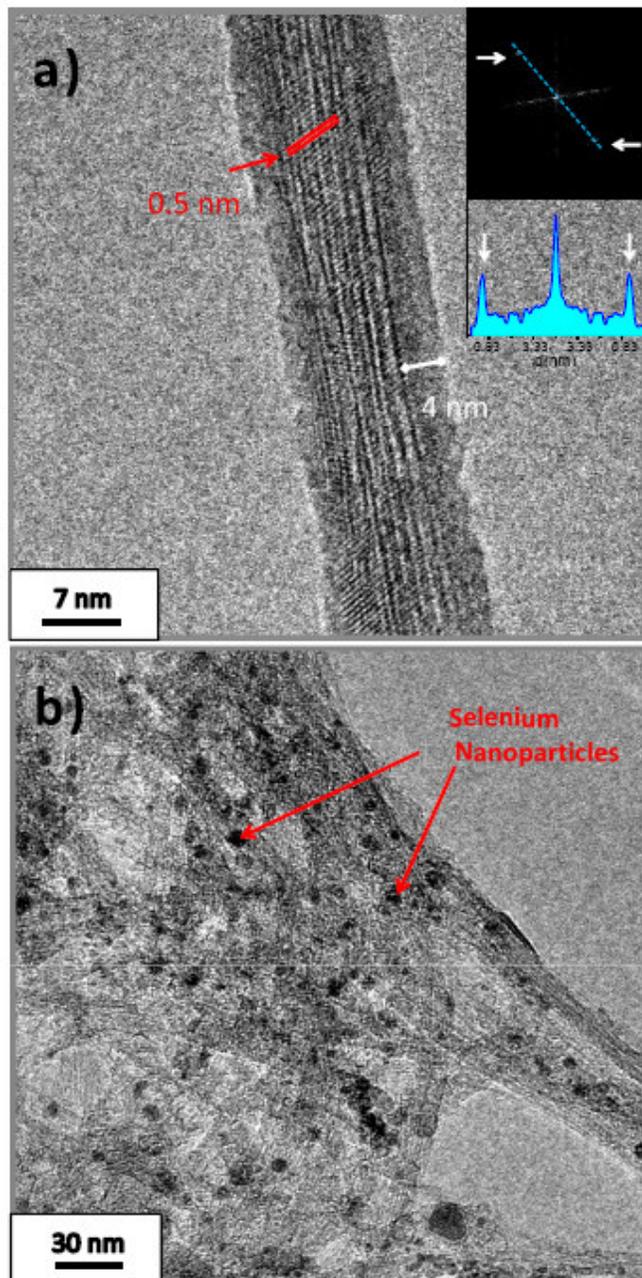


Figura 38: (a) nanocabos Se-CNT obtidos com BuLi.
(b) nanopartículas de Se ancoradas nos nanotubos.

A figura (a) mostra imagens de nanotubos em feixes cobertos por uma camada de selênio cristalino. A presença da estrutura cristalina do selênio pode ser vista nas imagens HR-TEM pelo espaçamento entre as franjas que apresentam a mesma distância, linha vermelha. As distâncias entre as franjas é de aproximadamente 0,5nm e correspondem exatamente a direção [001] do selênio trigonal. Outra confirmação da cristalinidade da estrutura pode ser observada na figura, parte superior, que mostra a Transformada Rápida de Fourier (FFT) destas imagens e perfil da intensidade ao longo da direção perpendicular das franjas. As setas brancas destacam a periodicidade das franjas. A intensidade e a largura destes picos sugerem que a que a estrutura cristalina de selênio cobre os CNT em feixes com um comprimento da ordem 60nm.

A imagem a, obtida pela microscopia pode ser entendida como sendo um pequeno grupo de nanotubos, recoberto por uma camada de nanofios de selênio.

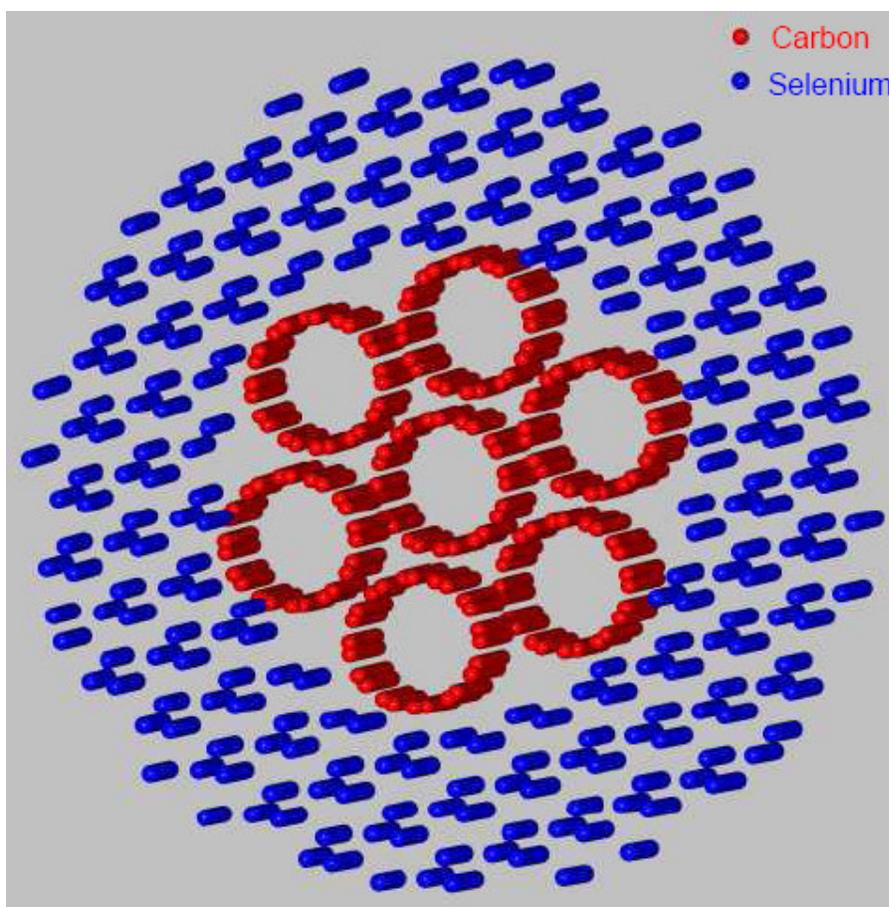


Figura 39: Representação esquemática da imagem a da figura 38.

A figura **(b)**, representa a amostra denominada resíduo da síntese **317**. Nesta figura nenhuma estrutura cristalina de selênio foi encontrada recobrando os nanotubos de carbono. É possível observar uma pequena quantidade de nanopartículas de selênio ancoradas nos nanotubos. Esse resultado é consistente com os resultados obtidos pela espectroscopia Raman ressonante para essa amostras, onde já se previa a formação de uma pequena quantidade de selênio trigonal.

8. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Devido às propriedades singulares dos nanotubos de carbono, estes vem sendo intensamente estudados visando aplicações em diversos campos. A funcionalização dos nanotubos, vem surgindo como uma etapa chave para a preparação de novos materiais, visando aplicá-los nos mais variados campos de interesse humano. Os nanotubos vêm sendo estudados para o uso em transporte e detecção de moléculas e outros sistemas biológicos como vírus além do aprimoramento de alguns testes biológicos já implementados como o *ELISA*. Em contrapartida ao surgimento dos nanotubos, outras nanoestruturas vêm sendo descobertas e investigadas pelos pesquisadores. O selênio corresponde a um dos elementos que vem despertando a atenção de diversos grupos de pesquisa e tem aparecido como uma classe bastante promissora. Suas aplicações podem variar desde sistemas que empreguem suas propriedades eletrônicas até sistemas biológicos, onde este elemento está presente em uma série de moléculas bioativas.

Assim sendo, a presente dissertação objetivou desenvolver novas metodologias de funcionalização de nanotubos de carbono através da formação de ligações covalentes com átomos de calcogênios como o Selênio e Enxofre, visando a obtenção de novos sistemas envolvendo nanotubos de carbono e calcogênios. Novas estratégias de obtenção de nanofios de selênio a partir de uma fonte de selênio mais barata como o Se^0 foram pesquisadas. Após essa etapa, procuramos formar nanoestruturas híbridas compostas por Se-NTC.

Nossos resultados mostram que o novo método de obtenção de nanofios de selênio, utilizando LiAlH_4 e Se^0 é tão eficiente quanto o método já descrito na literatura, também reproduzido neste trabalho. Assim, observamos a formação de nanofios de selênio, compostos apenas pela espécie trigonal deste elemento. Os resultados mostraram ainda que as metodologias descritas neste trabalho para a funcionalização de nanotubos de carbono, são eficientes na formação de carbânions na superfície dos nanotubos. Os carbânions formados ligam-se de forma covalente aos átomos de calcogênio, gerando nanotubos funcionalizados com calcogênios em sua superfície.

A

Os resultados mostraram ainda que as metodologias empregadas produzem nanocabos coaxiais (Se-NTC) inéditos na literatura. O nanocabo obtido demonstraram uma seletividade com relação ao tipo de nanotubo, onde pode-se verificar a preferência entre os nanotubos de carbono semicondutores em comparação aos nanotubos metálicos.

A microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM) demonstrou a formação de nanocabos, evidenciando a possibilidade de aplicação de novos sistemas híbridos inéditos na literatura no desenvolvimento de sistemas nanotecnológicos.

9. BIBLIOGRAFIA

[1] KROTO, H.W., HEATH, J.R., O'BRIEN, S.C., CURL, R.F., SMALLEY, R.E., *C₆₀- buckminsterfullerene*. Nature **318**, 162 (1985).

[2] IJIMA, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature **354**, 56 (1991).

[3] ROSI, N.L., MIRKIN, C.A., *Nanostructures in biodiagnostics*. Chemical Reviews, **105**, 1547 (2005).

[4] ALVES, M.P., *Formas farmacêuticas plásticas contendo nanocápsulas, nanoesferas e nanoemulsões de nimesulida: desenvolvimento, caracterização e avaliação da permeação cutânea in vitro*. 2006. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

[5] CAREY, F. A., *Organic Chemistry*, Mc-Graw-Hill, Charlottesville (2000).

[6] (a) DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., EKLUND, P.C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, New York (1996). (b) NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K., MOROZOV, S.V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONS, S.V., GRIGORIEVA, I.V., FIRSOV, A.A., Science **306**, 666 (2004)..

[7] DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., SUGIHARA, K., SPAIN, I. L., GOLDBERG, H. A., *Graphite Fibers and Filaments*, Springer-Velag, Berlin (1998).

[8] FERREIRA, O.P., *Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização*. Monografia apresentada como Exame de Qualificação de Doutorado do IQ-Unicamp (2003).

[9] SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M.S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London (1998).

[10] BAUGHMAN, R.H., ZAKHIDOV, A.A., DE HEER, W.A., *Carbon Nanotubes – the route toward applications*. Science, **297**, 787 (2002).

[11] KLUMPP, C., KOSTARELOS, K., PRATO, M., BIANCO, A., *Functionalized Carbon Nanotubes as Emerging Nanovectors for the Delivery of Therapeutics*. Biochimica et Biophysica Acta, **1758**, 404 (2005).

[12] REN, Z.F., HUANG, Z.P., XU, J.W., WANG, J.H., BUSH, P., SIEGAL, M.P., PROVENCIO, P.N., *Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes in glass*. Science, 282, 1105 (1998).

[13] JOUNERT, C., BERNIER, P., *Production of Carbon Nanotubes*. Appl. Phys.A, **67**, 1 (1998)

[14] GOU, T., NIKOLAEV, P., RINZLER, A., TAMÁNEK, D., COLBERT, D.T., SMALLEY, R.E., *Self – assembly of Tubular Fullerenes*. J. Phys. Chem., **99**, vol.27, 10694 (1995).

[15] GOU, T., NIKOLAEV, P., THESS, A., COLBERT, D.T., SMALLEY, R.E., *Catalytic Growth of Single-Walled Nanotubes by Laser Vaporization*. Chem. Phys. Lett., **243**, 49 (1995)

[16] SEN, R., GOVINDARAJ, A., RAO, C.N.R., *Carbon Nanotube by Metallocene Route*. Chem. Phys. Lett., **267**, 276 (1997).

[17] ANDREWS, R., JACQUES, 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*. Chem. Phys. Lett., **303**, n°5-6, 467 (1999).

[18] CHENG, H.M., LI, F., BROWN, S.D.M., PIMENTA, M.A., MARUCCI, A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., *Bulk Morphology and Diameter Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes Synthesized by Catalytic Decomposition of Hydrocarbons*. Chem. Phys. Lett. **289**, 602 (1998).

[19] PEIEDIGROSSO, P., KONYA, Z., COLOMER, J.F., FONSECA, A., TENDELOO, G.V., NAGY, J.B., *Production of Differently Shaped Multi-Walled Carbon Nanotubes Using Various Cobalt Supported Catalysts*. Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 163 (2000).

[20] ZHANG, L., TAN, Y., RESASCO, D.E., *Controlling the Growth of Vertically Oriented Single-Walled Carbon Nanotubes by Varying the Density of Co-Mo Catalyst Particles*. Chem. Phys. Lett. **422**, 198 (2006).

[21] LU, A.H., SCHMIDT, W., TATAR, S.D., SPLIETHORFF, B., POPP, J., KIEFER, W., SCHUTH, F., *Formation of Amorphous Carbon Nanotubes on Ordered Mesoporous Silica Support*. Carbon, **43**, 1778 (2005).

[22] IJIMA, S., AJAYAN, P.M., ICHIHASHI, T., *Growth Model for Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., **69**, n°21, 3100 (1992).

[23] 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*. Chem, Phys, Lett. **315**, 25 (1999).

[24] KIM, J.S., KIM, G.H., KIM, C-II., *Synthesis and Purification of Single-Walled Nanotubes by Methane Decomposition Over Iron- Supported Catalysts*. J.Vac. Sci. Technol., **A24** (4), 1314 (2006).

[25] ENGEL-HERBERT, R., PFORTE, H., HESJEDAL, T., *CVD Synthesis and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Silica-Supported Metal Catalysts*. Mat. Lett. (2006). doi:10.1016/j.matlet.2006.10.004.

[26] TOBIAS, G., SHAO, L. SALZMANN, C.G., HUH,Y., GREEN, M.L.H., *Purification and Opening Carbon Nanotubes Using Steam*. J. Phys. Chem. B, **110**, 22318, (2006).

[27] WANG, Y., SHAN, H., HAUGE, R.H., PASQUALLI, M., SMALLEY, R.E., *A High Selective, One-Pot Purification Method of Single-Walled Carbon Nanotubes*. J. Phys. Chem. B Lett., **111**, 1249 (2007).

[28] WANG, Y., GAO, L., SUN, J., LIU, Y., ZENGH, S., KAJIURA, H., LI, Y., NODA, K., *An Integrated Route for Purification, Cutting and Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Chem. Phys. Lett. **432**, 205, (2006).

[29] ARNOLD, M.S., STUPP, S.I., HERSAM, M.C., *Enrichment of Single-Walled Carbon Nanotubes by Diameter in Density Gradients*. Nano Lett., **5**, 713, (2005).

[30] DYKE, C.A., STEWART, M.P., TOUR, J.M., *Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes on Silica Gel. Materials Morphology and Raman Excitation wavelength Affect data Interpretation.* J. Am. Chem. Soc., **127**, 4497, (2005).

[31] GEORGAKILAS,V., VOULGARIS, D., VAZQUEZ, E., PRATO, M., GULDI, D.M., KUKOVECZ, A., KUZMANY, H. *Purification of HiPCO Carbon Nanotubes via Organic Functionalization,* J. Am. Chem. Soc. **124**, 14318, (2002).

[32] ZHAO, B., HU, H., NIYOGI, S., ITKIS, M.E., HAMON, M.A., BHOWMIK, P. MEIER, M.S., HADDON, R.C., *Chromatographic Purification and Properties of Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes,* J. Am. Chem. Soc. **123** 11673, (2001).

[33] NIYOGI, S., HU, H., HAMON, M.A., BHOWMIK, P., ZHAO, B., ROZENZHAK, S.M., CHEN, J., ITKIS, M.E., MEIER, M.S., HADDON, R.C., *Chromatographic Purification of Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes (s-SWNTs)* J. Am. Chem. Soc. **123** 733, (2001).

[34] TANG, B.Z., XU, H., *Preparation, Alignment, and Optical Properties of Soluble Poly(phenylacetylene)-Wrapped Carbon Nanotubes,* Macromolecules, **32** 2569, (1999).

[35] O'CONNELL, M. J., BOUL, P., ERICSON, L. M., HUFFMAN, C., WANG, Y. H., HAROZ, E., KUPER, C., TOUR, J. M., AUSMAN, K. D., SMALLEY, R. E. Chem. Phys. Lett., **342**, 265, (2001).

[36] RICHARD, C., BALAVOINE, F., MIOSKOWSKI, C., SCHULTZ, P., EBBESEN, T.W., *Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes*, Science **300**, 775, (2003).

[37] WANG, S., DELDUCO, D.F., LUSTIG, S.R., WANG, H., PARKER, K.N., RIZZO, N.W., SUBRAMONEY, S., JAGOTA, A., HUMPHREYS, E.S., CHUNG, S.-Y., CHIANG, Y.-M., *Peptides With Selective Affinity for Carbon Nanotubes*, Nat. Mater., **2**, 196,(2003).

[38] DOHI, H., KIKUCHI, S., KUWAHARA, S., SUGAI, T., SHINOHARA, H. *Synthesis and Spectroscopic Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes Wrapped by Glycoconjugate Polymer with Bioactive Sugars*. Chem. Phys. Lett. (2006). doi: **10.1016/j.cplett.2006.06.053**

[39] ZHENG, M., JAGOTA, A., SEMKE, E.D., DINER, B.A., MCLEAN, R.S., LUSTIG, S.R., RICHARDSON, R.E., TASSI, N.G., *DNA-assisted Dispersion and Separation of Carbon Nanotubes*, Nat. Mater. **2**, 338,(2003).

[40] O'CONNELL, M.J., BACHILO, S.M., HUFFMAN, C.B., MOORE, V.C., STRANO, M.S., HAROZ, E. H., RIALON, K. L., BOUL, P. J., NOON, W.H., KITTRELL, C., MA J., HAUGE, R.H., WEISMAN, R. B., SMALLEY, R.E., *Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science, **279**, 593, (2002).

[41] BARONE, P.W., BAIK, S., HELLER, D.A., STRANO, M. S., *Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes*. Nature Nanomaterials, **4**, 86, (2005).

[42] ISLAM, M.F., ROJAS, E., BERGEY, D.M., JOHNSON, A.T., YODH, A.G., *High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water*. Nano Lett., **3** 269,(2003).

[43] MOORE, V.C., STRANO, M.S., HAROZ, E.H., HAUGE, R.H., SMALLEY, R.E., SCHMIDT, J TALMON, Y., *Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants*. Nano Lett., **3**, 1379, (2003).

[44] SHVARTZMAN, C.R., ROTH, E. N., ROZEN, R.Y., BASKARAN, E., SZLEIFER, I., KALISMAN, Y.L., *Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Presence of Polymers: The Role of Molecular and Colloidal Length Scales*. J. Am. Chem. Soc., **126**, 14850,(2004).

[45] RAMANATHAN, T., FISHER, F. T., RUOFF, R. S., BRINSON, L.C., *Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems*. Chem. Mater., **17**, 1290, (2005).

[46] ZHANG, L., KINY, V.U., PENG, H., ZHU, J., LOBO, R.F.M., MARGRAVE, J.L., KHABASHESKU, V.N., *Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Hydroxyl Group-Terminated Moieties*. Chem. Mater., **16**, 2055, (2004).

[47] KONG, H., GAO, C., YAN, D., *Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Atom Transfer Radical Polymerization and Defunctionalization of the Products*. Macromolecules, **37**, 4022, (2004).

[48] LIANG, F., SADANA, A.K., PEERA, A., CHATTOPADHYAY, J., GU, Z., HAUGE, R.H., BILLUPS, W.E., *A Convenient Route to Functionalized Carbon Nanotubes*. Nano Letters, **4**, n° 7, 1257, (2004).

[49] VISWANATHAN, G., CHAKRAPANI, N., YANG, H., WEI, B., CHUNG, H., CHO, K., RYU, C.Y., AJAYAN, P. M., *Single-Step in Situ Synthesis of Polymer-Grafted Single-Wall Nanotube Composites*. J. Am. Chem. Soc., **125**, 9258, (2003).

[50] TASIS, D., TAGMATARCHIS, N., BIANCO, A., PRATO, M., *Chemistry of Carbon Nanotubes*. Chem. Rev., **106**, 1105, (2006).

[51] WORSLEY, K.A., MOONOOSAWMY, K.R., KRUSE, P., *Long-Range Periodicity in Carbon Nanotube Sidewall Functionalization*. Nano Letters, **4**, n° 8, 1541, (2004).

[52] YANG, W., THORDARSON, P., GOODING, J.J., RINGER, S.P., BRAET, F., *Carbon nanotubes for biological and biomedical applications*. Nanotechnology **18**, 412001, (2007).

[53] TABATA, Y., MURAKAMI, Y., IKADA, Y., *Photodynamic Effect of Polyethylene Glycol-Modified Fullerene on Tumor*. Jpn. J. Cancer Res., **88**, 1108, (1997).

[54] LIU, Z., CAI, W., HE, L., NAKAYAMA, N., CHEN, K., SUN, X., CHEN, X.Y., DAI, H., *In Vivo Biodistribution and Highly Efficient Tumour Targeting of Carbon Nanotubes in Mice*. Nature Nanotechnology, **170**, 1, (2006).

[55]. MONTEIRO-RIVIERE, N.A, INMAN, A. O., WANG, Y.Y., NEMANICH, R. J., *Surfactant effects on carbon nanotube interactions with human keratinocytes*. Nanomedicine, **1**, 293, (2005).

[56] JONES, D. N.; MUNDY, D.; WHITEHOUSE, R. D., Chem. Commun. **86**, (1970).

[57] PAULMIER, C., *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, (1986).

[58] MUGESH, G.; DU MONT, W-W.; SIES, H., Chem. Rev. **101**, 2125, (2001).

[59] NOGUEIRA, C. W.; ZENI, G.; ROCHA, J. B. T., Chem. Rev. **104**, 6255, (2004).

[60] VISWANATHAN, G.; CHAKRAPANI, N.; YANG, H.; WEI, B.; CHUNG, H.; CHO, K.; RYU, C. Y.; AJAYAN, P. M., J. Am. Chem. Soc., **125**, 9258, (2003).

[61] REN, L., ZHANG, H., TAN, P., CHEN, Y., ZHANG, Z., CHANG, Y., XU, J., YANG, F., YU, D., *Hexagonal Selenium Nanowires Synthesized via Vapor-Phase Growth*. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 4627, (2004).

[62] MAYERS, B., JIANG, X. SUNDERLAND, D., CATTLE, B., XIA, Y., *Hollow Nanostructures of Platinum with Controllable Dimensions Can Be Synthesized by Templating Against Selenium Nanowires and Colloids*. *JACS Communications*. **125**, 13364, (2003).

[63] GATES, B.; MAYERS, B.; CATTLE, B.; XIA, Y. N., *Adv. Funct. Mater.* **12**, 219, (2002).

[64] ABDELOUAS, A.; GONG, W. L.; LUTZE, W.; SHELNUTT, J. A.; FRANCO, R.; MOURA, I., Chem. Mater., **12**, 1510, (2000).

[65] IBRAGIMOV, N. I.; ABUTALIBOVA, Z. M.; AGAEV, V. G., Thin Solid Films **359**, 125, (2000).

[66] LICKES, J.-P.; DUMONT, F.; BUSS-HERMAN, C., Colloids Surf. **118**, 167, (1996).

[67] LOISEAU, A.; PASCARD, H., Chem. Phys. Lett. **256**, 246. (1996).

[68] GAO, X.; GAO, T.; ZHANG, L., J. Mater. Chem., **13**, 6, (2003).

[69] ABDELOUAS, A.; GONG, W. L.; LUTZE, W.; SHELNUTT, J. A.; FRANCO, R.; MOURA, I., Chem. Mater. **12**, 1510, (2000).

[70] GATES, B. YIN, Y.; XIA, Y., J. Am. Chem. Soc. **122**, 12582, (2000).

[71] GATES, B.; MAYERS, B.; GROSSMAN, A.; XIA, Y., Adv. Mater. **14**, 1749, (2002).

[72] MAYERS, B.T., LIU, K., SUNDERLAND, D., XIA, Y., *Sonochemical Synthesis of Trigonal Selenium Nanowires*. Chem. Mater. **15**, 3852, (2003).

[73] LI, X., LI, Y., LI, S., ZHOU, W., CHU, H., CHEN, W., LI, I. L., TANG, Z., *Single Crystalline Trigonal Selenium Nanotubes and Nanowires Synthesized by Sonochemical Process*. *Crystal Growth e Design*, **5**, n°3, 911, (2005).

[74] CAO, X.; XIE, Y.; LI, L., *Adv. Mater.* **15** (22), 1914(2003).

[75] ZHANG, H.; YANG, D.; JI, Y.; MA, X.; QUE, D., *J. Phys. Chem. B* **108**, 1179, (2004).

[76] PERRIN, D., ARMAREGO, W.L., *Purification of Laboratory Chemicals*. Pergamon Press, **4^{ed.}**. Nova York, 1996.

[77] FLETCHER, M.C., VIVONI, A., MOORE, M.M., LUI, J., J. CALDWELL, PROKES, S.M., GLEMBOCKI, O., HOSTEN, C.M., *NIR-FT-SERS of 400-trimethylsilylethylsulfanyl-4,40-di- (phenyleneethynylene)benzenethiol on Au nanospheres*. *Surface Science*, **602**, 1614, (2008).

[78] BERGOLI, R., FAGAN, S.B., ZANELLA, I., *Selênio Interagindo com Nanotubos de Carbono via uma Abordagem de Primeiros Princípios*. XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. (2008)

ANEXO-A***Capítulo 6: Materiais e Métodos***

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1. MATERIAIS

Todos os equipamentos, vidrarias e reagentes utilizados na obtenção das amostras deste trabalho experimental estão apresentados nos tópicos abaixo.

6.1.1. Vidrarias

Todas as vidrarias utilizadas para a execução deste trabalho encontram-se listadas abaixo:

- Balões de uma boca *Hermex* de 50mL e 100mL.
- Balões de duas bocas *Hermex* de 25mL, 50mL e 100mL.
- Tubos secantes
- Kitassatos *Hermex* 250mL.
- Funil de Bucher.
- Olivas
- Conexões para linha de argônio.
- Termômetros

6.1.2. Equipamentos

Todos os equipamentos usados neste trabalho encontram-se especificados abaixo.

6.1.2(a) Ultrassom de banho

O banho de ultrassom é uma técnica muito eficaz para a realização de reações envolvendo sistemas heterogêneos. Tendo em vista as forças de interação dos nanotubos de carbono e o uso de nanotubos do tipo HiPCO, empregou-se esta abordagem que é mais eficiente para este tipo de sistema do que a agitação magnética tradicional. O uso do ultrassom permite a abertura do *bundles* de nanotubos possibilitando a penetração de solventes e dos

reagentes necessários às funcionalizações [40; 50]. Assim utilizou-se um ultrassom de banho da.UNIQUE, modelo USC 1800, potência 120Watts.

6.1.2(b) Bomba de alto-vácuo

Para a remoção dos resíduos de solventes foi utilizada uma bomba de alto-vácuo Vacuumbrand modelo RD 4, 4,3m³/h.

6.1.3. Reagentes e Solventes

Os reagentes usados neste trabalho foram comprados da Sigma-Aldrich. As amostras nanoestruturadas de partida, bem como amostras de Se e S, foram doadas por outras instituições de ensino, colaboradoras do Centro Universitário Franciscano.

A seguir temos a lista de amostras e reagentes.

_Nanotubos de carbono (CNT) fornecidos pelo Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG.

_Nanotubos do tipo HiPCO fornecidos pelo grupo do prof. Dr. M. Endo da *Faculdade de Engenharia, Shinshu University, Wakasato, Nagano-shi, Japão.*

_Se^o fornecido pelo LabSelen, Universidade Federal de Santa Maria -UFSM.

_S^o fornecido pelo LabSelen, Universidade Federal de Santa Maria- UFSM.

_Ácido Selenioso (Aldrich)

_Butil-lítio sob hexano (1,6M) (Aldrich)

_LiAlH₄ (Aldrich)

_H₂N₂H₂ (Aldrich)

Os solventes foram purificados e secos antes de serem utilizados, conforme descrito na literatura [76]. Os solventes utilizados são THF SECO e Benzeno SECO e etanol.

_THF SECO:

O THF foi refluxado sob KOH por 48 horas e destilado. Após esse processo, o THF foi refluxado sob sódio metálico, utilizando como indicador a benzofenona e imediatamente destilado antes do uso.

_Benzeno SECO:

O benzeno foi destilado, acondicionado em um recipiente âmbar seco. A este recipiente foram adicionadas folhas de sódio metálico.

Outros solventes como etanol foram usados sem tratamento prévio.

6.2. MÉTODOS

A seguir serão descritos os métodos de análise das nanoestruturas obtidas.

6.2.1. Espectroscopia Raman Ressonante

Os espectros Raman foram obtidos a partir de micro-Raman operando com laser de argônio com $E_{laser} = 2,41\text{eV}$, com objetiva de 100x. A potencia de irradiação nas amostras foi de aproximadamente 0.1mW devido à amostra ser queimada com uma potência maior do laser. Todas as medidas Raman foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará-UFC.

A análise concentrou-se nas seguintes regiões:

-100-500 cm^{-1}

* Região característica do modo respiratório radial RBM dos nanotubos de carbono (400cm^{-1}); e dos sinais característicos dos nanofios de selênio trigonal.

-1100-2000 cm^{-1}

* Região das bandas G e D dos nanotubos, e das bandas das ligações do tipo tiol nos nanotubos.

6.2.2. Difração de Raios-X

As medidas de XPS foram realizadas na Universidade de Shiunshu no grupo do Prof. M. Endo, no Japão. Foi usado um espectrômetro MultiLab 2000 usando a linha de raios-X $K\alpha$ de Mg como fonte (1253,6 eV).

6.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (HRTEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão, HRTEM, foram obtidas com um equipamento do tipo JEOL2010FEF. Também foi utilizado um equipamento de microscopia de varredura de campo de emissão (FE-SEM) com um equipamento do tipo JSM6335Fs.

6.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

6.3.1. Síntese de Nanofios de Selênio

Neste trabalho foram preparadas amostras de nanofios de selênio a partir de duas fontes de selênio diferentes, o ácido selenioso [70] e Se^0 . Nas sínteses com Se^0 foram utilizados organólítio e LiAlH_4 , buscando assim novas rotas de obtenção dos nanofios de selênio.

Buscou-se ainda a formação dos nanofios de Se como cadeias imobilizadoras internas de nanotubos de carbono, na tentativa de se obter sistemas híbridos utilizáveis no campo da eletrônica.

Nos tópicos a seguir são descritas as etapas experimentais dessas sínteses.

6.3.1.(a) Síntese de Nanofios de Selênio a partir do ácido selenioso (366).

Em um balão de uma boca, sob banho de ultrassom, adicionou-se 35mL de etanol, 9,9mmóis de ácido selenioso (1,2897g) e 111,46mmóis de hidrato de hidrazina (3,567g). Deixou-se o sistema sob ultrassom e atmosfera ambiente por quatro horas. A seguir a amostra foi filtrada à vácuo com membrana de acetato de celulose. A amostra retida na membrana foi recolhida e seca com bomba de alto-vácuo.

Esta síntese foi denominada de **366** e submetida a análise por espectroscopia Raman ressonante.

6.3.1.(b) Síntese de Nanofios de Selênio com LiAlH_4 (364)

Em um balão de duas bocas sob argônio, adicionou-se 30mL de Benzeno seco, 6,6 mmóis de LiAlH_4 (0,254g) e 6,0mmóis de Se° (0,454g). O sistema foi deixado por três horas sob banho de ultrassom. Após, borbulhou-se oxigênio para o interior do sistema overnight. Ao final desse período a amostra foi lavada com água deionizada para retirada de sais e filtrada à vácuo com membrana de acetato de celulose. A amostra retida na membrana foi recolhida seca com bomba de alto-vácuo.

Esta síntese foi denominada **364** e submetida a análise por espectroscopia Raman ressonante.

6.3.1.(c) Síntese de Nanofios de Selênio a partir do Ácido Selenioso suportados em nanotubos do tipo HiPCO (367).

Em um balão de uma boca, sob banho de ultrassom, adicionou-se 35mL de etanol, 0,041g de nanotubos do tipo HiPCO previamente pulverizados, 1,2897g de ácido selenioso e 3,567g de hidrazina. Deixou-se o sistema sob ultrassom e atmosfera ambiente por quatro horas. A seguir a amostra foi filtrada à vácuo com membrana de acetato de celulose. A amostra retida na membrana foi recolhida e seca com bomba de alto-vácuo.

Esta síntese foi denominada de **367** e submetida a análise por espectroscopia Raman ressonante.

6.3.1.(d) Síntese de Nanofios de Selênio com HiPCO e Butil-Lítio (343 e 317)

Em um balão de duas bocas sob argônio, adicionou-se 35mL de Benzeno seco e 0,016g de nanotubos do tipo HiPCO previamente pulverizados. O sistema foi deixado por três horas sob banho de ultrassom. Após esse período, adicionou-se 6,8mmóis de butil-lítio (Sol.1,6M em hexano) e deixou-se o sistema sob ultrassom por adicionais duas horas. Ao final desse ciclo, adicionou-se 6,0mmóis de Se° (0,454g) e o sistema foi deixado sob ultrassom por adicionais três horas. Após, borbulhou-se oxigênio para o interior do sistema overnight. Ao final desse período a amostra foi lavada com água deionizada e filtrada à vácuo com membrana de acetato de celulose. A amostra retida na membrana foi recolhida e seca com bomba de alto-vácuo.

Esta síntese foi denominada de **343** e submetida a análise por espectroscopia Raman ressonante.

Uma síntese semelhante foi realizada previamente, no entanto os nanotubos adicionados não estavam pulverizados e verificou-se ao final da síntese a formação de resíduo com todas as características de nanotubos do tipo HiPCO. A amostra, denominada de **317**, e o resíduo (**317-R**) foram submetidos a análise por espectroscopia Raman ressonante e Microscopia Eletrônica de Transmissão (HTEM).

6.3.5.(e) Síntese de Nanofios de Selênio com HiPCO e LiAlH₄ (361)

Em um balão de duas bocas sob argônio, adicionou-se 35mL de Benzeno seco e 0,015g de nanotubos do tipo HiPCO previamente pulverizados. O sistema foi deixado por uma hora sob banho de ultrassom. Após esse período, adicionou-se 6,6mmóis de LiAlH₄ (0,254g) e deixou-se o sistema sob ultrassom por adicionais duas horas. Ao final desse ciclo, adicionou-se ao sistema 6,0mmóis de Se^o (0,454g) e após o sistema foi deixado sob ultrassom por adicionais três horas. Em seguida, borbulhou-se oxigênio para o interior do sistema overnight. Ao final desse período a amostra foi lavada com água deionizada e filtrada à vácuo com membrana de acetato de celulose. A amostra retida na membrana foi recolhida e seca com bomba de alto-vácuo.

Esta síntese foi denominada de **361** e submetida a análise por espectroscopia Raman ressonante.

6.3.2. Funcionalização de NTC com Enxofre.

Numa outra etapa deste trabalho funcionalizou-se nanotubos de carbono (CNT) com enxofre, para obtenção de funções do tipo tiol na parede dos CNT. Esse tipo de amostra é empregada, por muitos grupos [50], para a adsorção de nanopartículas de ouro, gerando nanoestruturas híbridas versáteis que têm sido testadas inclusive como componentes de novos testes *Elisa* [11; 50].

6.3.2.(a) Preparação de Tióis-nanotubos com LiAlH₄

Em um balão de duas bocas sob argônio, adicionou-se 25mL de THF seco e 0,020g de nanotubos obtidos por arco elétrico e previamente purificados. A esse sistema adicionou-se 6,6mmóis de LiAlH_4 (0,254g) e deixou-se o sistema sob ultrasom por duas horas. Ao final deste período, adicionou-se 6,0mmóis de S° e deixou-se o sistema sob ultrasom por adicionais três horas. Em seguida, retirou-se o argônio e adicionou-se 21mmóis de HCl concentrado. O sistema foi posto sob ultrasom por 10 minutos. Após a amostra foi filtrada à vácuo com membrana de acetato de celulose. A amostra retida na membrana foi recolhida e seca com bomba de alto-vácuo.

Esta síntese foi denominada de **325** e submetida a análise por espectroscopia Raman ressonante.

6.3.2.(b) Preparação de Tióis-nanotubos com *n*- butil-lítio

Em um balão de duas bocas sob argônio, adicionou-se 25mL de THF seco e 0,020g de nanotubos obtidos por arco elétrico e previamente purificados. A esse sistema adicionou-se 4,8mmóis de *n*-butil-lítio e deixou-se o sistema sob ultrasom por duas horas. Ao final deste período, adicionou-se ao sistema 6,0mmóis de S° e deixou-se sob ultrasom por adicionais três horas. Em seguida, retirou-se o argônio do sistema e adicionou-se 21mmóis de HCl concentrado. O sistema foi posto sob ultrasom por 10 minutos. Após a amostra foi filtrada à vácuo com membrana de acetato de celulose. A amostra retida na membrana foi recolhida e seca com bomba de alto-vácuo.

Esta síntese foi denominada de **362** e submetida a análise por espectroscopia Raman ressonante.

ANEXO-B

Publicação Relacionada ao Trabalho

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](#)