



CENTRO UNIVERSITÁRIO FRANCISCANO
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA E EXTENSÃO
ÁREA DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS
Curso de Mestrado em Nanociências

ANDRÉ LUÍS DA ROSA SEIXAS

PURIFICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Santa Maria, RS

2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

ANDRÉ LUÍS DA ROSA SEIXAS

PURIFICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Dissertação de Mestrado realizada sob a orientação do Professor Dr. Sergio Roberto Mortari, apresentada ao Curso de Mestrado em Nanociências do Centro Universitário Franciscano de Santa Maria como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Nanociências.

Orientador: Prof. Dr. **SERGIO ROBERTO MORTARI**

Santa Maria, RS

2010

*Dedico este trabalho a toda minha família, em especial aos meus pais,
Luís Antonio e Fátima Rosiara,
E a todos que me incentivaram a trilhar esta conquista,
Em especial aos que pela força e lição me fizeram acreditar que é possível crescer e
sonhar quando pensamos grande.*

AGRADECIMENTOS

Dedico meus agradecimentos a todos que de alguma forma colaboraram com a realização deste trabalho:

- A Deus, por todas as oportunidades que me foram dadas;
- Aos colegas de graduação e pós-graduação da UNIFRA, pelo incentivo, troca de saberes e amizade;
- Aos professores do Mestrado em Nanociências, que colaboraram na minha formação acadêmica;
- À UNIFRA, pelo apoio financeiro durante minha formação;
- Aos meus familiares, pelo apoio nas minhas decisões, em especial meus pais, irmãos, avós, tios e tias;
- À minha noiva Andréia, pelo apoio e compreensão;
- Ao Prof. Dr. Sergio Roberto Mortari, pela orientação, tolerância, paciência, amizade, ensinamentos e pelas contribuições decisivas na elaboração deste trabalho;
- Ao prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores, do departamento de química da UFSM, pela disposição de equipamentos para a realização deste trabalho;
- À Fabiane Regina Bartz, doutoranda em química da UFSM, pela ajuda nos procedimentos químicos de análise;
- Ao Prof. Dr. Antônio Gomes Filho, do departamento de física da UFC, ao Prof. Dr. Vladimir Lavayen, do departamento de química da UTFSM – Chile, à Prof^a. Dr^a. Jacqueline Arguello da Silva, da UNIFRA e ao Msc Luciano Trevisan, pelas contribuições referentes às caracterizações.

RESUMO

Nanotubos de Carbono (NTC) são obtidos pelo enrolamento de uma ou várias folhas do grafeno, em dimensões nanométricas formando um tubo de paredes simples (SWNTC) ou de parede múltiplas (MWNTC). As propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e mecânicas fazem dos nanotubos de carbono materiais fascinantes e atrativos para muitas aplicações, principalmente no campo da nanotecnologia. No processo de síntese, junto aos NTC formados, encontram-se resíduos de catalisador, fuligem e fulerenos. Assim, este trabalho teve por objetivo avaliar procedimento de purificação de NTC, utilizando oxidação com ácido nítrico e clorídrico (concentrados e diluídos) com aquecimento por irradiação com micro-ondas. A cada 100 mg de amostra foram adicionados 6 mL de ácido, em tubos de quartzo. Após, as amostras foram irradiadas por 0, 10, 20, 40 e 60 minutos, numa potência de 1400W (Multiwave 3000[®], Anton Paar, Graz, Áustria). Nas soluções finais, níquel e lantânio foram determinados pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Para avaliar a eliminação das impurezas carbonáceas e integridade dos NTC utilizou-se as técnicas de espectroscopia Raman, análise térmica gravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura. Melhores extrações de Ni e La foram obtidas quando se utilizou HNO₃ concentrado com 10 minutos de irradiação, eliminando as impurezas carbonáceas sem comprometimento na estrutura do NTC.

Palavras chave: Nanotubos de Carbono, Purificação, Irradiação de Micro-ondas

ABSTRACT

Carbon Nanotubes (CNT) are obtained by the folding of one or many graphene leaves, in nanometric dimensions resulting in one tube of simple walls (SWNTC) or multiple walls (MWNTC). The electric, magnetic, optic and mechanic properties make the carbon nanotubes more fascinating and attractive to many applications, mainly in the nanotechnology area. In the synthesis process, with the NTCs formed, there are catalyst residues, soot and fullerenes. Thus, this paper had as aim to evaluate the NTC purification process, using oxidation with nitric and chloride acids (concentrated and diluted) with heating by microwave. In each 100mg sample, they were added 6mL of acid, in quartz tubes. After, the samples were irradiated for 0,10,20,40 and 60 minutes, in a 1400W potency (Multiwave 3000[®], Paar, Graz, Austria). In the final solutions, nickel and lanthanum were determined by the spectrometry technique of optical emission with inductively coupled plasma (ICP-OES). In order to evaluate the carbonacea impurity elimination and the NTCs integrity, it was used the Raman spectroscopy technique, gravimetric thermal analysis, transmission electronic microscopy and scanning electronic microscopy. Better La and Ni extraction were obtained when it was used HNO₃, concentrated with 10 minutes irradiation, eliminating the carbonacea impurities without commitment in the NTC structure.

Keywords: Carbon Nanotubes, Purification, Microwave Irradiation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação das estruturas do: (a) grafite. (b) diamante. (c) fulereno. (d) Nanotubo de carbono de múltiplas camadas.....	16
Figura 2	Estrutura do grafeno.....	17
Figura 3	(a) NTC de parede simples, (b) NTC de paredes múltiplas.....	17
Figura 4	Representação esquemática do aparato de deposição química de vapor CVD	21
Figura 5	Esquema de um sistema para a produção de NTC em ablação por laser.....	24
Figura 6	(a) forno comercial de micro-ondas (b) rotor para os frascos de quartzo.....	44
Figura 7	Amostras de NTC: a) após a irradiação de micro-ondas; b) na filtração e c) secagem em estufa.....	49
Figura 8	Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.....	51
Figura 9	Valores encontrados para Níquel, nos diversos tempos de irradiação de micro-ondas.....	54
Figura 10	Valores encontrados para Lantânio, nos diversos tempos de irradiação de micro-ondas.....	54
Figura 11	Espectro Raman da amostra NTC 15 (multiparedes), sem o procedimento de purificação proposto neste trabalho.....	56
Figura 12	Espectros Raman das amostras purificadas sob irradiação de micro-ondas com HNO ₃	56
Figura 13	Espectros Raman das amostras purificadas sob irradiação de micro-ondas com HCl.....	57
Figura 14	Espectros Raman das amostras purificadas sob irradiação de micro-ondas:.....	58
Figura 15	Termograma da amostra 2A (MWNTC).....	61
Figura 16:	Termograma da amostra 2B (MWNTC).....	61
Figura 17	Termograma da amostra 4B (MWNTC).....	62
Figura 18	Imagem de MET da amostra NTC 15, aumento de 50000 vezes.....	63
Figura 19	Imagem de MET da amostra NTC 15, aumento de 85000 vezes.....	64
Figura 20	Imagem de MET da amostra 2A. Aumento de 85000 vezes.....	65
Figura 21	Imagem de MET da amostra 2A. Aumento de 50000 vezes.....	65
Figura 22	Imagem de MET da amostra 2A. Aumento de 30000 vezes.....	66
Figura 23	Imagem de MET da amostra 2B. Aumento de 50000 vezes.....	67
Figura 24	Imagem de MET da amostra 6A. Aumento de 85000 vezes.....	68
Figura 25	Imagem de MEV da amostra 1A. Com microscópio operando a 20 KeV.....	69
Figura 26	Imagem de MEV da amostra 1A. Mostrando em detalhe o suporte onde os NTC foram crescidos.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E TERMOS:

AFM: microscopia de força atômica, do inglês *Atomic Force Microscopy*

C60 : Fullerenos

CNT: nanotubos de carbono, do inglês *Carbon Nanotubes*;

CVD: deposição química de vapor, do inglês *Chemical Vapor Deposition*

EDS: espectroscopia dispersiva de raio X, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*

FAAS: espectrometria de absorção atômica em chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

ICP MS: espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy*

ICP OES: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*

MIC: combustão iniciada por micro-ondas, do inglês *Microwave Induced Combustion*

MWNTC: nanotubos de carbono de parede múltipla, do inglês *Multi-Wall Carbon Nanotube*

NAA: análise por ativação neutrônica, do inglês *Neutron Activation Analysis*

SEM: microscopia eletrônica de varredura, do inglês *Scanning Electron Microscope*

SWNTC: nanotubos de carbono de parede simples, do inglês *Single Wall Carbon Nanotube*

TEM: microscopia eletrônica de transmissão, do inglês *Transmission Electron Microscopy*

TGA: análise térmica gravimétrica, do inglês *Thermo Gravimetric Analysis*

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Parâmetros operacionais utilizados para as determinações por ICP OES....	45
Tabela 2	Certificado de análise da amostra de MWNTC utilizada neste trabalho.....	47
Tabela 3	Procedimento de purificação NTC, utilizando radiação de micro-ondas.....	48
Tabela 4	Resíduos metálicos de catalisador, NTC 15 valor de referência.....	53
Tabela 5	Largura de pico, razão I_G/I_D e distância média entre os defeitos para as amostras de NTC de parede múltipla.....	59

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	12
2.	REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
2.1	CARBONO.....	15
2.1.1	Formas Alotrópicas do Carbono.....	15
2.2	NANOTUBOS DE CARBONO.....	17
2.2.1	Propriedades dos Nanotubos de Carbono.....	18
2.3	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	20
2.3.1	Deposição Química de Vapor (CVD).....	20
2.3.2	Ablação por laser.....	23
2.3.3	Descarga de Arco Elétrico.....	25
2.4	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	26
2.5	MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO...	28
2.5.1	Oxidação Química.....	29
2.5.2	Oxidação em Fase Líquida.....	30
2.5.3	Oxidação por gases.....	32
2.5.4	Oxidação Eletroquímica.....	34
2.5.5	Purificação por processo físico.....	35
2.5.5.1	Filtração.....	35
2.5.5.2	Centrifugação.....	36
2.5.6	Funcionalização.....	37
2.5.7	Tratamento Térmico.....	37
2.5.8	Métodos Físico-Químicos.....	38
2.5.9	Microfiltração.....	38
2.5.10	Sonicação.....	39
2.5.11	Extração.....	40
2.5.12	Purificação Utilizando Micro-ondas.....	41
2.6	OBJETIVOS.....	43
3	METODOLOGIA.....	44
3.1	INSTRUMENTAÇÃO.....	44

3.1.1	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES).....	45
3.1.2	Espectroscopia Raman.....	45
3.1.3	Análise Térmica Gravimétrica (TG)	46
3.1.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	46
3.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
3.2	REAGENTES.....	46
3.3	AMOSTRA.....	47
3.4	Procedimentos de purificação de MWNTC empregando irradiação de micro-ondas.....	48
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
4.1	Espectrometria de Emissão Óptica com plasma indutivamente acoplado.....	52
4.2	Espectroscopia Raman.....	55
4.3	Análise Térmica Gravimétrica.....	60
4.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	62
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	68
5	CONCLUSÃO.....	70
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

1 - INTRODUÇÃO

Em 1991, Sumio Iijima demonstrou pela primeira vez a existência de estruturas tubulares de carbono, que foram, mais tarde, denominadas nanotubos de carbono - NTC (IIJIMA, 1991). Esta descoberta, juntamente com os fulerenos (KROTO *et al.*, 1985) deram origem a estudos que estão inseridos no que hoje se denomina nanociências. Estes novos materiais apresentam grande número de possibilidades em aplicações tecnológicas, devido às suas propriedades magnéticas, ópticas, mecânicas e alta condutividade elétrica (HUCZKO, 2002).

Com as propriedades apresentadas pelos NTC e a grande perspectiva de aplicações, já foram desenvolvidos uma variedade de procedimentos para a sua síntese, que podem ser de paredes simples (SWNTC) ou de paredes múltiplas (MWNTC), com o objetivo de obter estruturas livres de defeitos e com alta pureza. Os métodos mais comuns para a produção de NTC são: Deposição Química de Vapor (CVD), Descarga por Arco Elétrico e Ablação por Laser.

A funcionalização dos SWNTC, através de suas paredes ou por encapsulamento, tem sido vista como uma forma de utilização potencial na nanotecnologia com interesse químico e biológico. No momento, os nanotubos são principalmente um desafio para os laboratórios de pesquisa, pois não faltam perguntas a respeito das possibilidades de uso, sobre como eles reagem e variam quando combinados com outros materiais e, ainda como garantir a síntese dos próprios nanotubos de maneira eficiente, com menos impurezas, a baixo custo e em larga escala. Toda nova tecnologia traz um receio inicial, ninguém sabe com antecedência se o que está sendo feito irá apresentar resultados satisfatórios sem causar problemas futuros (COCCO, 2008). As condições de crescimento são diferentes e complexas para estas formas de síntese, porém tais métodos apresentam alguns pontos em comum na preparação de NTC: os catalisadores que geralmente são metais de transição ou misturas deles, passam a ser utilizados como guias na formação dos NTC. Cada técnica parece possuir uma mistura ideal, sendo o níquel, o cobalto, o ferro e o cobre os elementos mais empregados (FERREIRA, 2003). Com isso, ao final da síntese, além dos NTC formados, também são encontrados carbono amorfo, fulerenos e resíduos metálicos do catalisador. Disto é imprescindível uma etapa de purificação do material obtido e a

quantificação dos metais (como resíduo do catalisador ou como contaminante) (WANG, 2007).

Em estudos realizados *in vivo* quando ratos são expostos por via respiratória a SWNTC contendo contaminantes como Ni, Y, Al, Cu, Mo, Zn e Co, apresentam respostas inflamatórias nos pulmões, levando a aumento da infecção e a declínios na função pulmonar (KAGAN *et al.*, 2005). Segundo LAM, *et al.*, (2004) foi detectada por eles perda de peso corporal, característica observada por desenvolverem fibrose, granulomas intersticial e estresse oxidativo, independentemente dos NTC e da quantidade de impureza contida no tubo.

Vários métodos de purificação estão sendo desenvolvidos, porém a remoção das impurezas com alta seletividade é um desafio devido à reatividade dos NTC. Alguns métodos utilizam elevadas temperaturas e oxidação da matriz carbônica com ácido nítrico (HNO₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Já o ácido clorídrico (HCl) é utilizado para solubilização de metais presentes (WANG, 2007). Porém, deve-se estar atento ao risco dos NTC serem consumidos durante o processo de oxidação.

A purificação dos MWNTC, produzidos por via catalítica, é comumente feita em duas etapas: a) separação dos NTC do metal e do suporte ; b) eliminação do carbono amorfo.

Na primeira etapa pode ser utilizado um ácido mineral HNO₃, HF ou HCl. A segunda etapa compreende a oxidação do material carbonoso ao ar em temperaturas elevadas ou pela oxidação com KMnO₄ em solução ácida, seguida de lavagem com água deionizada e filtração (HERBST e ROCCO, 2004). Neste sentido, o uso de aquecimento por irradiação de micro-ondas apresenta vantagens, em relação ao aquecimento convencional pela redução do tempo, através do aumento da temperatura mantendo ainda uma pressão constante (KO *et al.*, 2005; MACKENZIE *et al.*, 2009).

No que se refere à caracterização de nanotubos de carbono, entre as técnicas empregadas, citam-se: Análise Termogravimétrica, Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectrometria de Absorção Atômica, Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, entre outras.

O tema escolhido para este trabalho, sobre purificação de NTC, se deve ao fato de

que estes nanomateriais estão sendo produzidos em grande escala e empregados em diversos setores. Por exemplo, após sua formação, mesmo sendo purificados e caracterizados, os NTC não ficam 100% puros, restando assim alguns contaminantes. Isto tem uma implicação direta no uso destes materiais. Segundo KAGAN *et al.*. (2005) quando se utiliza ferro ou níquel como catalisador, o produto formado pode conter em torno de 40% e 25% do peso total de ferro e níquel, respectivamente. Os metais de transição catalisam o estresse oxidativo nas células, nos tecidos, e nos biofluidos. Conseqüentemente, as respostas inflamatórias causadas pela presença combinada dos NTC com os metais podem ser particularmente prejudiciais, dando um falso positivo ou falso negativo.

Assim, esse trabalho teve como objetivo principal utilizar meio ácido (nítrico e clorídrico) e aquecimento com irradiação de micro-ondas, utilizando diferentes tempos de irradiação (0, 10, 20, 40 e 60 minutos) e concentrações ácidas (concentrado e diluído 1:1 em água) para purificar NTC diminuindo o tempo e melhorando este processo. Após a caracterização das amostras de NTC pelas técnicas de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, espectroscopia Raman, análise térmica gravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura. Pela caracterização pode-se observar se o procedimento foi eficiente (eliminação de carbono amorfo, resíduos de catalisador) assim como se o tratamento não provocou danos à estrutura do NTC.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo apresentaremos as bases teóricas sobre síntese, purificação e caracterização de Nanotubos de Carbono (NTC), dando maior ênfase à etapa de purificação, objeto de estudo deste trabalho.

2.1 CARBONO

O termo carbono vem do latim *Carbone* (carvão), e é um elemento químico e de extrema importância, sendo o sexto elemento em abundância no universo e presente nas principais fontes de energia utilizadas atualmente e a base para a química orgânica e das diversas formas de vida.

Existem quase 10 milhões de compostos de carbono, sendo vários destes essenciais para os processos orgânicos. Este elemento possui número atômico (Z) = 6. No orbital $1s^2$ são encontrados os elétrons fortemente ligados. Os elétrons restantes ocupam os orbitais $2s^2 2p^2$, chamados elétrons de valência. Por estas características, o carbono apresenta três possíveis hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 (LEE, 1976).

2.1.1 Formas Alotrópicas do Carbono

Em relação às suas ligações químicas, quando os seus átomos se ligam entre si o carbono se apresenta em diferentes formas estáveis, em diferentes condições de temperatura e pressão, como por exemplo, a grafite e o diamante. Atualmente são conhecidas quatro formas alotrópicas do carbono: a grafite, o diamante, os fulerenos e os nanotubos de carbono. Suas estruturas são mostradas na Figura 1.

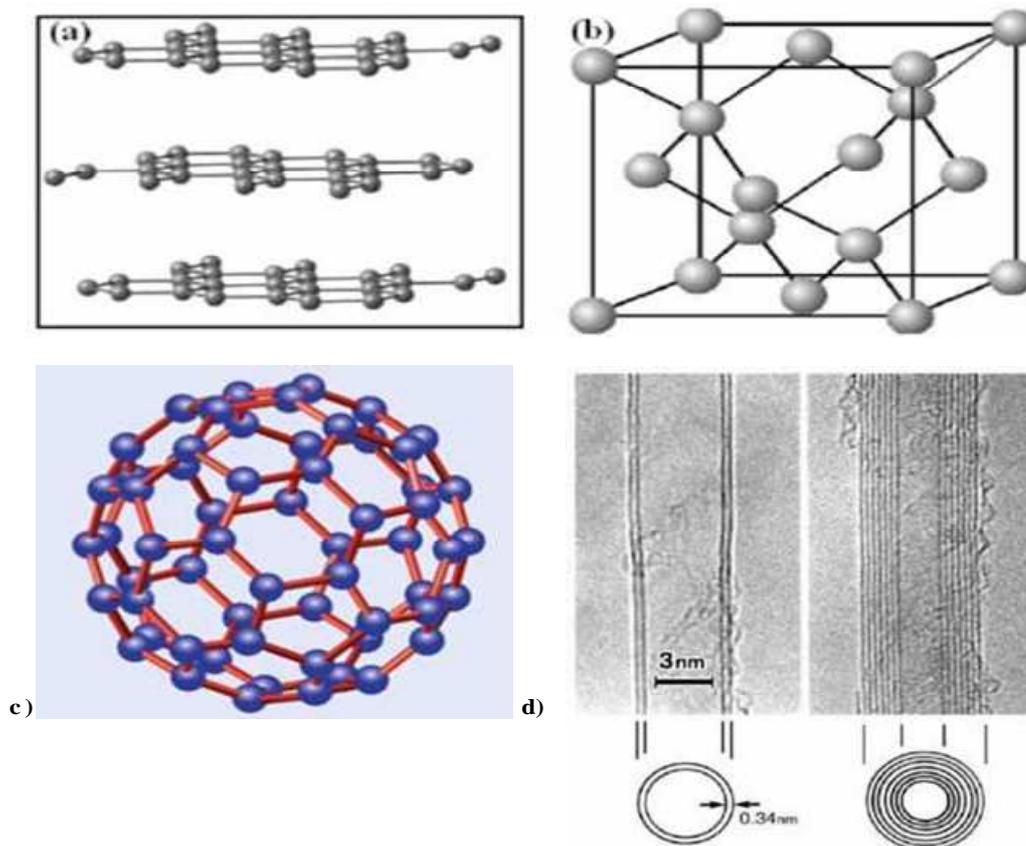


Figura 1: Representação das estruturas da(o): (a) grafite. (b) diamante. (SCHUCH *et al.*, 2007) (c) fulereno (adaptado de CASTRO NETO *et al.*, 2009). (d) Nanotubo de carbono de múltiplas camadas (IJIMA, 1991).

No ano de 1985, foram sintetizados os primeiros fulerenos, moléculas ocas de carbono contendo anéis pentagonais e hexagonais mais conhecidos como C_{60} , onde as ligações atômicas se organizam em superfícies curvas semelhantes a uma bola de futebol (KROTO *et al.*, 1985).

Alguns anos mais tarde, em 1991, Sumio Iijima (IJIMA, 1991) obteve por pirólise de grafite, em plasma, sob atmosfera controlada por gás Hélio, os Nanotubos de Carbono (NTC), que são nanoestruturas em forma de tubo com diâmetro da ordem nanômetros e comprimento de alguns micrômetros.

Posteriormente GEIM *et al.*, (2004) obtiveram pelo processo de esfoliação mecânica, a forma termodinamicamente estável chamada de grafeno, que é um único plano

de átomos de carbono, ou seja, uma estrutura do tipo 2D. Sua estrutura é mostrada na Figura 2.

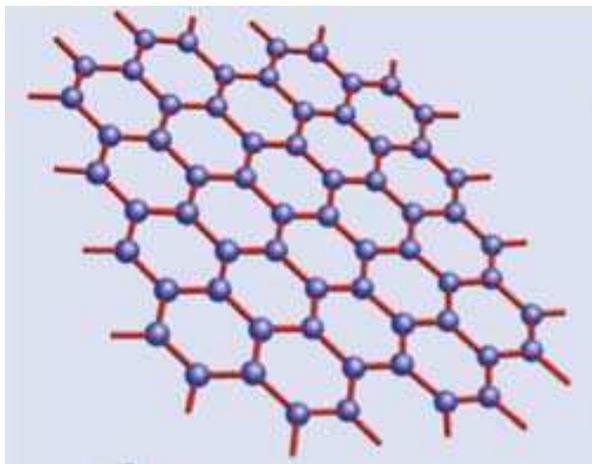


Figura 2: Estrutura do grafeno. Adaptado de CASTRO NETO *et al.*, (2009).

2.2 NANOTUBOS DE CARBONO

Os NTC são em sua maioria formados de ligações covalentes (C – C), ligações que também ocorrem nas camadas de grafite e no grafeno, apresentando hidridização sp^2 , formando arranjos hexagonais de carbono. Dividem-se basicamente em dois grupos: os NTC de parede simples (Figura 3a), com apenas uma folha de grafeno enrolada e, os NTC de múltiplas paredes (Figura 3b), constituídos de vários cilindros de grafeno, com espaços entre eles de 0,34 a 0,36 nm (RAO *et al.*, 2001).

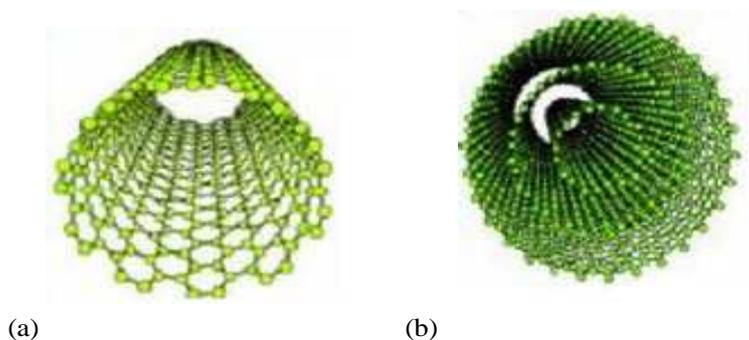


Figura 3: (a) NTC de parede simples, (b) NTC de paredes múltiplas. Adaptado de DRESSELHAUS *et al.*, (1998).

2.2.1 Propriedades dos Nanotubos de Carbono

Dependendo de suas propriedades estruturais, eletrônicas, físicas e químicas, os NTC podem ser sensíveis ao ambiente em que eles se encontram, havendo um grande interesse na sua funcionalização (inserção de radicais na estrutura do nanotubo por ligações covalentes ou não covalentes, ou ainda interações tipo Van der Waals), aumentando as características de solubilidade (KLUMPP *et al.*, 2006).

Com estas características os NTC apresentam um grande potencial de aplicações em diversas áreas da tecnologia, devido principalmente à alta condutividade elétrica, magnética, óptica e mecânica que estão diretamente relacionadas com os seus parâmetros geométricos. Pesquisas com este novo material vem crescendo em todo o mundo, pelas suas diversas aplicações, como em displays de tela plana, na obtenção de membranas para filtros e sensores, aditivos de polímeros e músculos artificiais, são os materiais mais resistentes da atualidade por serem extremamente elásticos. Portanto são materiais com ótimo potencial em aplicações mecânicas como pontas em microscópios de sonda, nanopinças e ainda apresentam espaços ocos no centro, podendo assim ser um lugar em potencial para armazenar ou aprisionar moléculas e realizar reações químicas como suporte de fármacos e catalisadores (HUCZKO *et al.*, 2002).

KUO e LIN (2009) encontraram uma possível aplicação para os NTC, como filtro para remoção de metais tóxicos (íon cádmio) de efluentes de indústrias. Para isso estudaram o efeito de absorção do cádmio (Cd^{+2}) pelo MWNTC, em seu estado inicial, com H_2SO_4 e com H_2SO_4 mais KMnO_4 , todos com irradiação de micro-ondas. Este processo inseriu grupos carboxila e hidroxila na superfície dos MWNTC. O processo que apresentou melhor resultado foi o que utilizou irradiação de micro-ondas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$, pois gerou superfícies com cargas eletrostáticas negativas, aumentando a absorção do Ca^{+2} nos NTC.

Outra aplicação para os NTC foi apresentada por UPADHYAYULA *et al.*, (2009) para o tratamento de águas superficiais, que está cada vez mais difícil devido a possível presença de contaminantes tóxicos, os quais os tratamentos convencionais não conseguem retirar. Como alternativa, os NTC foram estudados principalmente por apresentarem uma alta capacidade de absorção e remoção de contaminantes biológicos (bactérias, vírus,

toxinas). Esta capacidade é atribuída principalmente à sua grande área superficial que pode ser facilmente agregada pelos contaminantes biológicos, assim como pela presença de mesoporos (diâmetro de 2 a 50 nm). Os NTC podem auxiliar no sistema de tratamento de água e efluentes, principalmente como filtros, membranas ou agregados a outros meios para remoção de contaminantes químicos orgânicos e/ou inorgânicos. Não se sabe ainda o impacto da exposição humana e do meio ambiente, mas sabe-se que a perda de NTC para o ambiente, neste processo, é muito baixa (UPADHYAYULA *et al.*, 2009).

Em um trabalho apresentado por ZANG *et al.*, (2009) demonstraram que os MWNTC tratados preliminarmente com etilenodiamina têm grande potencial para a extração de alguns íons metálicos. Para isto eles utilizaram MWNTC modificados com etilenodiamina, pois, apresentam como característica mais importante uma alta seletividade para estes íons metálicos, além de que a união da etilenodiamina com os MWNTC ser facilmente realizada. A caracterização da modificação superficial foi realizada com base em Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e análise elementar. A separação e as condições de pré-concentração dos analitos foram otimizadas, incluindo o valor do pH, o tempo de agitação, o caudal da amostra e volume, a condição de eluição e os íons interferentes. A capacidade máxima de absorção, nas melhores condições, foi de 39,58, 28,69 e 54,48 mg.g⁻¹ para cromo (III), ferro (III) e chumbo (II), respectivamente. O método foi validado utilizando material de referência certificado.

Como são inúmeras as aplicações destes materiais, as pesquisas preocupam-se em desenvolver rotas de síntese mais eficientes, com maior pureza, com baixo custo e em larga escala (COCCO, 2008).

2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

As condições de crescimento de NTC são diferentes e complexas, existindo diversos métodos estudados e testados, com uma proporção muito grande de pedidos de patentes industriais. Os métodos principais e mais utilizados para a síntese de NTC são: a descarga de arco elétrico (IIJIMA, 1991), a ablação por laser (YAKOBSON e SMALLEY, 1997), e a deposição química de vapor (CVD) (ANDREWS *et al.*, 1999; LYU *et al.*, 2003).

Os métodos de descarga de arco elétrico e evaporação a laser são classificados como métodos de reação de alta temperatura ($> 3000^{\circ}\text{C}$) e curto tempo de reação, onde se utiliza uma fonte de carbono sólida. Já o método por Deposição Química de Vapor (CVD) se difere dos anteriores pela utilização de temperaturas mais baixas ($600\text{-}1100^{\circ}\text{C}$), longos tempos de reação (tipicamente minutos a horas) e utilização de uma fonte de carbono no estado gasoso.

2.3.1 Deposição Química de Vapor (CVD)

Em geral, o crescimento dos NTC por CVD requer a utilização de um catalisador (geralmente metais de transição como Fe, Co, e Ni) e um precursor de carbono (geralmente um hidrocarboneto, na forma de vapor ou gás). Hidrocarbonetos como metano (CH_4), acetileno (C_2H_2) e propileno (C_3H_6), são fontes de carbono utilizadas no processo por deposição química de vapor (REYHANI *et al.*, 2007; LYU *et al.*, 2003; HUANG *et al.*, 2003). De acordo com esta forma de crescimento, o hidrocarboneto gasoso decompõe-se na superfície da partícula metálica. Os fragmentos de carbono dissolvem-se na partícula metálica e este carbono dissolvido entra através da partícula ou por sua superfície, precipitando do outro lado. O filamento cresce ficando na base ou na superfície do catalisador. Este processo acontece em temperaturas bem elevadas. A Figura 4 mostra, em forma de esquema, a produção de NTC por CVD.

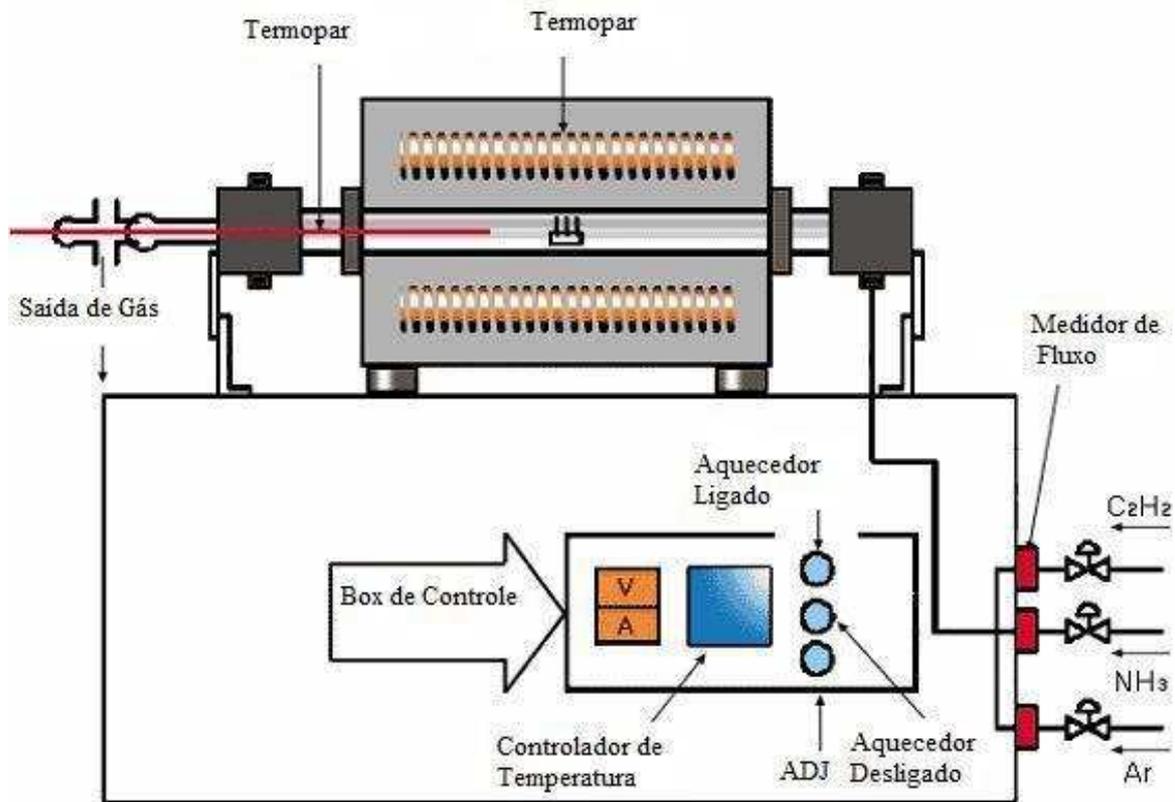


Figura 4: Representação esquemática do aparato de deposição química de vapor CVD. Adaptado de DAENEM *et al.*, (2003).

Um dos fatores importantes para o crescimento dos NTC é uma boa preparação dos catalisadores. Eles podem ser gerados antes do processo ou preparados sobre um substrato (base para crescimento dos NTC), ambos em dimensões nanométricas, segundo XU e PACEY (2001). Existem modelos de crescimento que foram relatados por alguns autores como XU e PACEY (2001) onde o hidrocarboneto é decomposto sobre a lateral superficial da partícula metálica e os átomos de carbono se difundem através dela, assim estas partículas serão o suporte para o crescimento dos NTC. Também estas partículas podem ser divididas em duas, sendo que uma fica no substrato e a outra na ponta dos NTC (CHEN *et al.*, 2004b). Os tipos de crescimento dependem das interações das partículas metálicas e a superfície do substrato. Assim quando a interação é forte, as partículas ficam na base dos NTC ou fixas no substrato, caso contrário, são levadas para a ponta dos NTC (XU e PACEY, 2001).

Segundo ANDREWS *et al.*, (1999) o método de CVD tem alto rendimento, produz

NTC com maior teor de pureza e ainda consegue um crescimento seletivo, ou seja, parâmetros que quando observados e controlados são eficientes, versáteis e tecnologicamente compatíveis, sendo este um dos métodos de síntese de maior aplicação. (REYHANI *et al.*, 2007). A produção de NTC por CVD com aquecimento térmico é um método simples e de baixo custo. O catalisador usado irá determinar, em sua grande maioria, qual vai ser a morfologia do NTC sintetizados (diâmetro e espessura das paredes).

REYHANI *et al.*, (2007) produziram MWNTC por CVD, utilizando como catalisadores Pd (paládio), Ni (níquel) e bicamada de Ni e Pd, todos na forma de nano filmes - os de Ni (com espessuras de 10 e 20 nm), Pd (com espessura de 10 nm) e a bicamada de Pd e Ni (com espessura de 5 e 10 nm, respectivamente) em ambiente redutor de NH_3 . Esta mistura foi colocada em um forno, com temperatura em torno de 940°C , onde o gás metano, com alta pureza, era introduzido para crescer os MWNTC. Os autores estudaram a taxa de crescimento, diâmetro, a morfologia e a estrutura dos NTC crescidos sobre os catalisadores. As amostras obtidas foram caracterizadas pelas técnicas de MEV e espectroscopia Ramam, as quais mostraram que os NTC crescidos nos filmes de Ni com 10 nm produziram maior quantidade de MWNTC, em comparação com os de 20 nm.

Estudos realizados por ANDREWS *et al.*, (1999) demonstraram que é possível a produção de nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNTC), altamente alinhados e com alto grau de pureza por esse método. Utilizaram a decomposição catalítica de uma mistura de xileno e ferroceno a 650°C . Esta produção foi realizada em um forno de dois estágios, com zonas de pré-aquecimento e pirólise. Na pirólise existia um substrato para o depósito dos NTC, na parte do pré-aquecimento o xileno e o ferroceno volatilizavam e foram carregados por um fluxo de ar e H_2 para a zona da reação. Assim os NTC eram formados pela decomposição do vapor do xileno sobre as partículas de ferro depositado sobre um substrato de quartzo. A maioria dos tubos apresentou nanopartículas de ferro em suas extremidades, oriundas do catalisador no processo de crescimento.

No entanto, HUANG *et al.*, (2003) produziram NTC por decomposição de propileno em nanoaglomerados de catalisadores de $\text{Fe-Mo-Al}_2\text{O}_3$, com uma relação de 9:1:5. O Fe e o Mo foram usados como componentes catalíticos, enquanto o óxido de alumínio foi o catalisador carreador. O produto de síntese foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), sendo constituído de MWNTC e resíduos dos

catalisadores.

CHEN *et al.*, (2004b) utilizaram C₂H₄ (etileno) como precursor e nanopartículas catalíticas de cobalto depositadas em um suporte de silício (Si). Estes autores obtiveram uma espessura de cobalto de 7,5 nm (catalisador). A vazão de NH₃ utilizada foi de 18 mL/minutos e de H₂ de 2 mL/minutos, numa temperatura de 600°C. O processo resultou na formação de NTC de alta qualidade estrutural. Por este método é possível produzir NTC de maior pureza se comparado com a técnica de ablação por laser e descarga por arco, mas é preciso controlar muito bem os seguintes parâmetros: temperatura, pressão, quantidade e forma do catalisador. Mesmo assim, este processo necessita da pirólise da grafite, que gera elementos indesejáveis como carbono amorfo e resíduos metálicos dos catalisadores, necessitando assim uma etapa subsequente de purificação (WANG *et al.*, 2007).

2.3.2 Ablação por laser

Este método pode ser usado para síntese de MWNTC pela vaporização da grafite, através da irradiação direta de laser, na presença de uma atmosfera pré-estabelecida (GOU *et al.*, 1995). Utiliza-se um bastão sólido de grafite (d=1,25 cm) e vaporiza-se o carbono em um fluxo de Hélio ou Argônio com velocidades variando de 0,2 – 2 cm/s e pressão constante de 500 torr. A temperatura pode variar de 1200 a 4000 °C.

Neste procedimento o bastão da grafite é colocado no interior de um tubo de quartzo, que posteriormente é fechado e evacuado (<10 torr), elevando a temperatura a aproximadamente 1200 °C. Após o tubo ser preenchido com gás inerte, o alvo de carbono é focalizado com lentes que fornecem *sports* de 3-6 mm. O laser é acionado varrendo a superfície da grafite, mantendo-a lisa e uniforme, sem movimentar a grafite. O fluxo de gás transporta as formas de carbono geradas, depositando-as na superfície do coletor, conforme mostra a Figura 5.

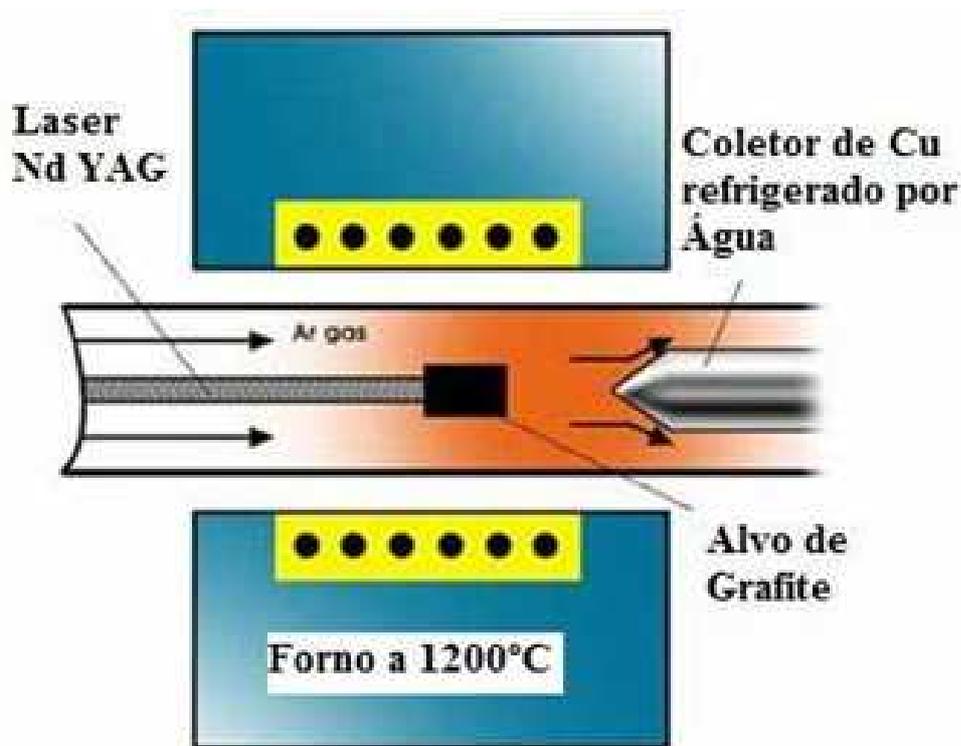


Figura 5: Esquema de um sistema para a produção de NTC em ablação por laser. Adaptado de DAENEM *et al.*, (2003).

Neste processo a grafite pura deve ser submetida à ablação, gerando assim MWNTC de 4 a 24 cilindros, com comprimento superior a 300 nm. Melhor qualidade e rendimento obtém-se quando se utiliza temperatura de 1.200 °C. Se reduzir a temperatura para 900°C muitos defeitos nas paredes dos NTC serão observados, e diminuindo ainda mais a temperatura para 200 °C, não se observa a presença de NTC (GOU *et al.*, 1995).

Segundo THESS *et al.*, (1996) para gerar SWNTC é necessário adicionar metais de transição como dopantes à grafite. Nestas condições também são formados subprodutos como fulerenos e carbono amorfo, necessitando purificação do material formado. Como observado por GOU *et al.*, (1995) e FERREIRA (2003) no processo de ablação a laser, o diâmetro dos tubos e rendimento dependem de inúmeros fatores, entre eles: geometria do fluxo próximo do alvo de grafite, tipo de catalisador, temperatura do forno, comprimento de onda do laser, potência, pressão, tipo de gás e campo elétrico.

2.3.3 Descarga de Arco Elétrico

Este método para produção de NTC é baseado em uma descarga elétrica gerada entre dois eletrodos de grafite, mantidos a uma distância (menor que 1 mm um do outro) para que a corrente passe e gere um plasma entre eles, sublimando a grafite que, logo depois, é condensada na forma de uma fuligem que contém os NTC (FERREIRA, 2003). O processo tradicional ocorre em uma câmara de aço selada, podendo conter gás inerte ou não, gerando uma temperatura no plasma entre os eletrodos próxima dos 4000 °C. Assim, a grafite é sublimada do eletrodo positivo (cátodo) e depositado no eletrodo negativo (ânodo) e também nas paredes da câmara. Este material depositado contém em sua maioria MWNTC, mas também pode conter SWNTC, fulerenos e carbono amorfo, conforme variações de alguns fatores do método. Para manter o plasma constante, um dos eletrodos, o ânodo, deve ser continuamente movimentado na direção do cátodo para assim manter a distância entre eles constante.

Segundo FERREIRA (2003), o que mais influencia na qualidade, rendimento e distribuição do diâmetro dos NTC são fatores como a rotação do ânodo, a natureza do gás inerte, a temperatura, a pressão, o tipo do eletrodo, a natureza da corrente elétrica e, quando presente, o catalisador. IJIMA (1991), utilizou este método e produziu os primeiros NTC, em condições experimentais semelhantes às condições de síntese dos primeiros fulerenos (C₆₀), mas utilizando na câmara uma pressão menor e um gás inerte diferente do utilizado anteriormente por KROTO *et al.*, (1985). Para produzir SWNTC por esta técnica, deve-se dopar a grafite do cátodo com metais (2% de Fe, Ni ou Co). Assim IJIMA e ICHIHASHI (1993) observaram que partículas de ferro servem como catalisadores heterogêneos, na fase de vapor, para o crescimento e formação dos SWNTC. Neste procedimento os autores produziram tubos com diâmetro de aproximadamente 1 nm e o comprimento variou de 500 nm até mais de 10 microns. No entanto, segundo BETHUME *et al.*, (1993) o catalisador de maior importância na formação dos SWNTC é o cobalto (Co) e o processo de nucleação específico pode ser o responsável pela alta uniformidade dos diâmetros dos tubos.

Para produzir MWNTC e SWNTC simultaneamente usando descarga de arco elétrico MARTHUR *et al.*, (2007) utilizaram como catalisador, no ânodo de grafite, Ni e Co, e o cátodo de grafite puro. Consumiram 6 cm (comprimento) do eletrodo em 30

minutos, realizando diversos movimentos neste cátodo para ter quantidade suficiente de material em ambos os depósitos (câmara e cátodo) e obtiveram cerca de 5 a 8 g de depósito com este procedimento. Observaram uma taxa de crescimento de 40:60 (câmara:cátodo). Utilizaram as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia Raman e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a caracterização dos nanotubos formados. Observou-se a presença de feixes de SWNTC, carbono amorfo e partículas dos catalisadores na amostra que se depositou na câmara. Nas estruturas alinhadas ao longo do cátodo foram encontrados predominantemente MWNTC com diâmetro externo variando de 20 a 25 nm. As análises mostraram que para produção por descarga de arco elétrico de MWNTC, não é necessário utilizar o catalisador no seu crescimento. No depósito do cátodo, onde foram encontrados os MWNTC, não foram observadas impurezas metálicas nos NTC, mas, no depósito da câmara, foram observadas impurezas com cerca de 36% de catalisador (aproximadamente 18,2% de Ni e 18,8% de Co).

2.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os métodos mais utilizados para caracterização dos NTC são: A espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A espectroscopia de espelhamento Raman como relatado por LOBO, *et al.* (2005) é uma técnica para caracterizar materiais carbonosos por identificar os tipos de ligações e fornecer informações quanto à desordem da rede cristalina. Por apresentar recursos de microfocalização, as investigações são bem precisas conseguindo identificar as diferentes formas cristalinas e amorfas que compõem as amostras. Os espectros exibem picos característicos na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível e infravermelho. Em geral, a posição da banda G tende a ser a mesma para os diversos comprimentos de onda, por ser um processo de primeira ordem, enquanto as bandas D e D' têm suas posições deslocadas para números de ondas menores, devido ao processo de dupla ressonância. É possível e fácil identificar se um determinado material carbonoso é amorfo ou cristalino por espectroscopia Raman, principalmente pelas formas das bandas. Por este

motivo quanto mais larga a linha do espectro Raman, mais material amorfo vai apresentar.

Segundo JORIO *et al.*, (2003) quando se analisa MWNTC, encontra-se um pico de intensidade da banda G quando a frequência encontra-se próxima de 1582 cm^{-1} , mas se deve observar o tamanho aproximado dos MWNTC, porque, se forem de variados tamanhos, pequenos ou muito grandes, não apresentam grande clareza no pico; os tubos de pequeno diâmetro apresentam características associadas que, às vezes, podem ser observadas quando se estabelece uma boa condição, mas não é o resultado normal. O pico de maior frequência ($\sim 1618 \text{ Raman Shift/cm}^{-1}$) é típico de materiais defeituosos, portanto, nas amostras de MWNTC de boa qualidade deve ser menor. Considerando que a divisão do $G^+ - G^-$ é grande para os tubos de pequeno diâmetro, esta dupla banda de cisão do pico G para MWNTC de grande diâmetro é pequena por causa da distribuição de diâmetro e, portanto, a predominante característica da banda G apresenta uma fraca característica assimétrica, com um pico que aparece na frequência de grafite $1580 \text{ Raman Shift/cm}^{-1}$. Essas propriedades dificultam a observação do sinal Raman de MWNTC em comparação com o sinal da grafite.

A técnica de análise termogravimétrica (TGA) permite medir a quantidade de carbono presente na amostra, pela perda de massa com o aumento da temperatura. Isto torna a técnica adequada para identificar indiretamente as concentrações de catalisador restante na amostra (resíduo que não queima). Mas, não é uma boa maneira de distinguir as diferentes formas de carbono, carbono amorfo, nanotubos de carbono ou grafite. Cada estrutura de carbono queima em temperaturas ligeiramente diferentes. A temperatura pode ser afetada pela densidade, pela área superficial do material, pela presença de metais e pela taxa de aquecimento (LIMA *et al.*, 2007).

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi a primeira técnica utilizada para a caracterização de NTC e seu fundamento é quando um feixe de elétrons atinge a superfície da amostra, alguns tipos de sinais podem ser gerados. Estes sinais podem ser adsorvidos ou transmitidos e alguns passam através da amostra, sem sofrerem nenhum tipo de interação com o material e assim não são desviados (elétrons transmitidos). Outros sofrem desvio com perda de energia (transmitidos e desviados) e ainda outros sofrem desvio sem perda de energia (transmitidos e inelasticamente desviados). No entanto, o principal problema desta técnica para NTC é a pequena dimensão da amostra, geralmente

da ordem dos $10^{-12} - 10^{-13}$ g, fornecendo informações específicas de um pequeno local e é preciso caracterizar a microestrutura e ainda determinar a estrutura cristalina, composição química, quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases. (LIMA *et al.*, 2007).

No entanto com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) que apresenta profundidade de foco permitindo assim analisar, com grandes aumentos, superfícies irregulares. Assim, a imagem observada é a projeção da espessura do material, diferente ao observado numa superfície. Portanto, são observados linhas, áreas e volume, podendo ocorrer superposição.

2.5 MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

A pureza dos nanotubos de carbono é de extrema importância, principalmente por limitar as suas aplicações. Assim, cada método de síntese produz um nanotubo específico juntamente com carbono amorfo, pequenos fulerenos (C_{60}) e resíduos de catalisador. Estes resíduos de síntese geralmente ficam incorporados aos NTC, influenciando nas suas propriedades.

Para se obter NTC com maior grau de pureza, a literatura apresenta diversos experimentos de purificação. Basicamente, estes métodos podem ser classificados em três categorias: métodos físicos, métodos químicos e uma combinação de ambos. Muitos destes são demorados e caros, alguns autores como HOU *et al.*, (2008) afirmam que é possível controlar a estrutura desejada para os NTC. Selecionando os métodos apropriados para isto, é preciso entender as características, etapas e combinação de cada método de purificação. A oxidação química é eficaz em eliminar o carbono amorfo, em adicionar estruturas funcionais, e em cortar e/ou abrir os NTC; o tratamento através de ácido inorgânico pode ser eficaz para remover as partículas metálicas, solubilizando-as. O tratamento físico é capaz de remover as partículas do metal, classificando os NTC pelo comprimento ou condutibilidade e, em certa medida, separando as partículas carbonáceas pelo tamanho. Em princípio, este método não exige a oxidação, protegendo NTC de algum dano em sua estrutura. Entretanto, o método físico é sempre demorado e menos eficaz. O terceiro tipo da purificação combina os métodos da purificação física e química. Este método pode apresentar um bom rendimento e uma alta qualidade dos NTC após a purificação. (HOU *et*

al., 2008).

LEE *et al.*, (2008) utilizaram um plasma de argônio em pressão atmosférica misturado com água para purificar MWNTC, sendo os radicais hidroxila OH[°] as principais espécies reativas de oxigênio no plasma. As mudanças estruturais nos MWNTC foram monitoradas por espectroscopia Raman, sendo assim, as variações de intensidade observadas nas bandas D e G e dispersões de posição foram atribuídas às desordens estruturais da superfície dos MWNTC. Realizaram estudos de microscopia eletrônica de transmissão (MEV) e análise termo gravimétrica (TGA), provando que o plasma OH em pressão atmosférica é eficaz para remover as impurezas, mas, que defeitos podem aparecer nas paredes dos MWNTC durante o tratamento com plasma. Tornando-se assim uma alternativa para remoção de impurezas sem usar solventes ou substâncias tóxicas, levando a um caminho econômico e ecológico para purificação de MWNTC.

2.5.1 Oxidação Química

As impurezas carbonáceas formadas juntamente com NTC são principalmente carbono amorfo e fulereno. Comparadas com o NTC, estas impurezas são mais susceptíveis a oxidação. A elevada atividade oxidativa demonstrada pelo carbono amorfo é devido à presença de mais ligações de oscilação e defeitos estruturais que tendem a ser oxidados facilmente. Entretanto a reatividade elevada das paredes dos NTC pode ser atribuída a sua grande curvatura e anéis hexagonais do carbono (CHANG e BARD ;1991; e COLBERT *et al.*, 1994). Sendo assim, a purificação por oxidação química é baseada na idéia da oxidação seletiva, onde as impurezas carbonáceas são oxidadas mais rapidamente do que os NTC.

Geralmente, a oxidação química inclui a oxidação na fase de gás (que usam o ar atmosférico, o O₂, o Cl₂, a H₂O, etc.), a oxidação na fase líquida (tratamento e refluxo ácido) e a oxidação eletroquímica. As desvantagens deste método são que, frequentemente, abre ou corta os NTC, danifica a estrutura e a superfície e introduz grupos funcionais oxigenados (-OH, -C=O e -COOH) nos NTC. Em consequência, aumenta a reatividade dos NTC (BANERJEE *et al.*, 2005 e NIYOGI *et al.*, 2002).

TAN *et al.*, (2008) purificaram SWNTC produzido por descarga de arco através de oxidação gasosa, embalaram grânulos de zircônia com diâmetros de 1,5 e 10 milímetros

juntamente com SWNTC dentro de um tubo de quartzo vertical para melhorar o fluxo de ar. A diminuição do tamanho das esferas e uma forte oxidação levaram a perda de peso de 10%. Um tratamento posterior HNO_3 foi utilizado para melhorar ainda mais a pureza dos SWNTC. As análises realizadas por análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Raman, mostraram que os SWNTC purificados tiveram um rendimento de 26%, uma quantidade de impurezas metálicas de 7% e um grau de pureza para os SWNTC de 83%.

2.5.2 Oxidação em Fase Líquida

A purificação na fase líquida remove simultaneamente o carbono amorfo e os resíduos de catalisador. Os íons dissolvidos em solução podem atacar uniformemente as amostras sintetizadas, selecionando o tipo de oxidante e tendo um controle preciso nas condições do tratamento, sendo possível obter NTC de alta pureza com bom rendimento. Os oxidantes de uso geral incluem o HNO_3 e o KMnO_4 , tendo o H_2O_2 como agente auxiliar. Também é comum o uso de misturas destes reagentes com HCl , ou mistura de H_2SO_4 , HNO_3 e NaOH . Os defeitos gerados por este método estão associados ao aparecimento de grupos funcionais e, em alguns casos, a destruição da estrutura dos NTC (incluindo o corte e a abertura NTC). O ácido nítrico é o reagente mais usado para purificar SWNTC pelo seu moderado poder de oxidação, ele não é capaz de remover o metal dos catalisadores e as impurezas secundárias da produção, mas é suficiente para remover carbono amorfo (SUZUKI *et al.*, 2007).

DUJARDIN *et al.*,(1998) utilizaram ácido nítrico concentrado para purificar SWNTC, sintetizado por ablação a laser. As amostras de SWNTC foram sonicadas com ácido nítrico concentrado por alguns minutos, e refluxadas sob agitação magnética por 4 horas a uma temperatura de 120-130 $^\circ\text{C}$. O rendimento alcançou 30-50 % e a quantidade de metal caiu para 1 a 2 %. Um problema que os autores tiveram foi que a taxa da permeação, durante a filtração, era muito baixa, uma vez que os SWNT agrupados obstruíam a membrana do filtro. Isto dificulta a purificação de NTC em grande escala. RINZLER *et al.*, (1998) resolveram este problema adotando a filtração por fluxo cruzado (alimentador contínuo). Para superar esta limitação, a purificação em fase líquida (que remove

simultaneamente o carbono amorfo e o metal do catalisador) foi desenvolvida.

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2), quando em meio ácido é um oxidante suave, barato e ambientalmente correto. A desvantagem é que, sozinho, ele não remove partículas do metal. Necessita ser utilizado junto a um ácido, geralmente o HCl.

A purificação em grande escala, incluindo um primeiro tratamento de refluxo na solução com H_2O_2 e lavando-se então com HCl, foi descrita por ZHAO *et al.*, (2006) e SUZUKI *et al.*, (2007) onde seus resultados experimentais mostraram que o tamanho de partículas do catalisador (ferro) tem uma grande influência na oxidação do carbono amorfo. WANG *et al.*, (2007) combinaram dois tratamentos (oxidação do carbono amorfo com H_2O_2 e remoção de partículas do metal com HCl) em um único procedimento, simplificando o processo. Assim, as impurezas de ferro revestidas por carbono foram dissolvidas pela reação com uma mistura aquosa de H_2O_2 e de HCl, em uma temperatura de 40-70 C° por 4-8 horas. Com este tratamento, houve aumento no rendimento e na pureza dos NTC. O mecanismo deste processo pode ser explicado pelas partículas do Fe que atuam como um catalisador, produzindo radicais hidroxil OH° (proveniente do H_2O_2), um oxidante mais poderoso do que o peróxido de hidrogênio. Então, o HCl dissolve as nanopartículas de ferro deixando-as expostas. O ferro exposto libera íons ferrosos em consequência da dissolução das partículas do Fe na solução ácida. Os íons ferrosos difundem rapidamente na solução ácida, desse modo eliminando a precipitação do ferro e do hidróxido do ferro e seu efeito catalítico não desejado. Consequentemente, confinando o efeito catalítico à vizinhança das nanopartículas de ferro que revestem os NTC, elevando a seletividade em remover as partículas de ferro e de carbono amorfo, causando poucos danos aos NTC. (WANG *et al.*, 2007).

COLOMER *et al.*, (1999) apresentaram um método eficaz para remoção de carbono amorfo de MWNTC, utilizando refluxo com $KMnO_4$, em meio ácido e em baixa temperatura (80 C°). Segundo os autores, o carbono amorfo foi removido em mais de 60%. Pelas imagens de MET, os NTC purificados indicaram que todos os agregados de carbono amorfo haviam sido removidos e a extremidade dos NTC estavam abertas.

ZHANG *et al.*, (2003) investigaram o efeito de $KMnO_4$ em meio básico para a purificação de SWNTC. Neste meio o $KMnO_4$ é um oxidante mais moderado do que em meio ácido. A solução não abre o tubo eficazmente, e, se for utilizado uma concentração

alta, pode atacar as paredes dos NTC e gerar alguns grupos funcionais. O problema deste processo é que etapas adicionais são necessárias para remover o MnO_2 gerado durante a oxidação. É importante remover as impurezas de carbono e convertê-las em produtos solúveis ou temporários. Deste ponto de vista, o $KMnO_4$ parece ser o pior dos agentes para oxidação.

LI *et al.*, (2004) compararam a eficiência de purificação quando utiliza-se soluções de H_2SO_4/HNO_3 concentrado (3: 1) e HNO_3 diluído (6 mol.l^{-1}). Obtiveram imagens típicas com TEM dos SWNTC purificados depois dos diferentes tratamentos e, observando as imagens, concluíram que H_2SO_4/HNO_3 concentrado (3: 1) apresenta-se mais eficaz do que o ácido nítrico diluído para remover as impurezas. Além disso, com uma pureza de 98% dos SWNTC com um rendimento de 40 %, num tempo de 2 horas de refluxo.

A oxidação de fase líquida é um processo contínuo para eliminar impurezas em uma grande escala e se espera que ela possa ser amplamente utilizada para diversas aplicações no futuro. Este método conduz frequentemente o aumento da atividade química e a solubilidade dos NTC para os solventes orgânicos. Assim modificando o potencial das amostras e o efeito de superfície para melhorar suas propriedades físicas e químicas visando aplicações específicas. O inconveniente desta purificação é o possível dano causado no NTC, não remover as partículas grandes de grafita, e leva a perda de muitos SWNTC de pequeno diâmetro. Portanto, é muito difícil se obter SWNTC com elevado grau de pureza, rendimento e sem causar danos à estrutura do nanotubo de carbono, usando somente a oxidação em fase líquida.

2.5.3 Oxidação por gases

Esta técnica está baseada na purificação dos NTC pela oxidação das impurezas carbonáceas, em temperaturas que variam entre 225 a 760°C , sob uma atmosfera oxidante. Os oxidantes de uso geral incluem o ar atmosférico; uma mistura de Cl_2 , H_2O e HCl ; uma mistura de Ar , O_2 , e H_2O ; ou ainda uma mistura de O_2 , SF_6 .

Oxidação em alta temperatura com ar atmosférico é um meio muito utilizado para purificar MWNTC produzidos pelo método descarga em arco, por eles serem livres de resíduos metálicos de catalisador e terem poucos defeitos nas paredes. Utilizando esta

metodologia, PARK *et al.*, (2001) obtiveram bons rendimentos (35%) quando giravam o tubo de quartzo em que a amostra foi colocada para expor totalmente o NTC e impurezas carbonáceas ao ar. O tempo foi de 40 minutos, atingindo uma temperatura de 760 C°.

ZIMMERMAN *et al.*, (2000) combinaram bromo com uma posterior oxidação seletiva de oxigênio por 3 dias a 530°C. O procedimento utilizado para remover as impurezas foi uma mistura constituída por uma parte de água, uma parte de cloro gasoso e uma parte de cloreto de hidrogênio. Apresentou um rendimento de SWNTC de 15% do peso inicial numa pureza de 90%, mostrando que as impurezas carbonáceas foram removidas. Concluíram que o cloreto de hidrogênio foi o responsável pela proteção dos sítios reativos dos NTC, evitando a destruição dos tubos. No entanto, este método é utilizado apenas para pequenas quantidades de amostra e os gases gerados no processo são tóxicos e explosivos, limitando seu uso prático.

Nanotubos de carbono (SWNTC em particular) possuem partículas no seu interior e o próprio material impede que o gás oxidante entre em contato. Para obter NTC de alta pureza, a quantidade de amostra a ser purificada deve ser limitada (dez a cem miligramas). Consequentemente, alguns métodos são necessários para propiciar que o gás oxidante entre em contato com toda a amostra de NTC.

Esta técnica de purificação por oxidação pode ser combinada com outras técnicas e assim melhorar a eficiência da purificação, por exemplo, como relatado por TAN *et al.*, (2008). Eles purificaram SWNTC produzido por descarga de arco através de oxidação gasosa, embalaram grânulos de zircônia com diâmetros de 1,5 e 10 milímetros juntamente com SWNTC dentro de um tubo de quartzo vertical para melhorar o fluxo de ar e a uniformidade e, assim, aumentando a superfície exposta da amostra durante a oxidação térmica ao ar. A diminuição do tamanho das esferas e uma forte oxidação levaram a perda de peso inicial de 10%. Num tratamento posterior, HNO₃ foi utilizado para melhorar ainda mais a pureza dos SWNTC. As caracterizações (TGA, MEV, MET e Raman) mostraram que os SWNTC purificados tiveram um rendimento de 26%, uma quantidade de impurezas metálicas de 7% e um grau de pureza para os SWNTC de 83%. Esta pureza não foi muito elevada, mas a técnica apresenta uma opção para purificar SWNTC em grande escala.

2.5.4 Oxidação Eletroquímica

Acredita-se que NTC com poucos defeitos devem apresentar uma resistência a oxidação eletroquímica maior do que as impurezas de carbono. FANG *et al.*, (2004) pesquisaram o comportamento de amostras de SWNTC sintetizadas por descarga em arco, utilizando oxidação por voltametria cíclica, em solução do KOH. O carbono amorfo presente no interior da amostra de SWNTC sem purificação foi removido eficazmente pela oxidação por voltametria cíclica, confirmado pelas observações nas imagens de MET. A remoção do carbono amorfo conduziu à exposição das nanopartículas de metal, facilitando a eliminação das impurezas de metal pela lavagem subsequente com HCl. O pico de transferência de elétrons das reações eletroquímicas e das impurezas de Fe e de Ni podem ser considerados como uma indicação da quantidade de carbono amorfo removido.

A oxidação eletroquímica, descrita por FANG *et al.*, (2004) e citada acima foi estudada utilizando uma solução de KOH, assim precisa de outro tratamento, com ácido, para retirada das partículas de metal, tornando a purificação mais complexa. No entanto, YU *et al.*, (2006) relataram a purificação ultrarrápida e completa de MWNTC utilizando oxidação eletroquímica em solução ácida. As amostras verticalmente alinhadas de nanotubos de parede múltipla (com estrutura de espinha) foram crescidas em uma rede de microfiltros de carbono por CVD. A oxidação eletroquímica foi realizada em uma solução aquosa de 57% H₂SO₄ na temperatura ambiente. As imagens de MEV e de MET antes e depois da purificação mostraram que as pontas dos NTC estavam abertas, e os metais encapsulados haviam sido removidos durante a oxidação eletroquímica. O resultado obtido por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado mostrou que 98,8% de Ni foram removidos após a oxidação eletroquímica em meio ácido. Os autores também pesquisaram várias soluções de eletrólitos para a abertura eletroquímica das pontas dos NTC, em temperatura ambiente. Os autores ainda relataram que em soluções aquosas neutras ou básicas, a oxidação eletroquímica não provoca a abertura nas pontas dos NTC. Há necessidade de manter a orientação vertical, pois facilita as aplicações dos NTC, como em eletrodos de célula combustível, plataformas de sensores, nanoreatores e outras aplicações.

2.5.5 Purificação por processo físico

Os procedimentos de purificação utilizando métodos físicos são importantes por não utilizar oxidantes e, assim, não alterar as propriedades de superfície e estruturais dos NTC. A estrutura e as propriedades físicas dos NTC, tais como o tamanho, solubilidade, e magnetismo, são diferentes das impurezas. Estas diferenças permitem separar NTC das impurezas por meio de processos físicos como a filtração, a centrifugação e o uso de temperatura elevada. A principal característica destes métodos é de ser um tratamento não destrutivo e não oxidativo. Outra característica é que a purificação da amostra é realizada em solução, exigindo que a amostra esteja bem dispersa nas soluções. Assim, o uso de sonicação e de tensoativos são frequentemente usados.

2.5.5.1 Filtração

A purificação por filtração está baseada nas diferenças do tamanho, prolongamento e solubilidade dos SWNTC, nanosólidos de carbono, partículas metálicas, carbono amorfo e fulerenos. As partículas de pequeno tamanho e as solúveis, na solução, podem ser separadas por filtração e retiradas, assim permanecem somente os SWNTC mais compridos. O carbono amorfo e os fulerenos podem ser dissolvidos em alguns solventes orgânicos, tais como dissulfeto de carbono e tolueno. As partículas de impurezas são menores do que os poros do filtro e fluem para fora juntamente com a solução durante a filtração, as grandes partículas de impureza e pequenas aderidas nas paredes dos NTC podem continuar presente. Um problema desta técnica é que os NTC e as partículas maiores se depositam no filtro, obstruindo-o muito facilmente, tornando a filtração muito lenta e difícil.

Para ter um melhor rendimento é indispensável uma suspensão estável dos NTC, para isso o uso de técnicas que impeçam depósitos e agregações durante a filtração é extremamente importante. Geralmente são utilizados surfactantes e radiação de ultrassom para se obter uma suspensão estável de NTC.

BONARD *et al.*, (1997) utilizaram filtração auxiliada por ultrassom na purificação de MWNTC. A amostra foi dispersa em água com dodecil sulfato de sódio (SDS),

formando uma suspensão coloidal estabilizada. Esta suspensão foi filtrada em um funil grande, para permitir a sonicação. Para aumentar o rendimento da separação, foram realizadas filtrações sucessivas até alcançar a pureza desejada.

Em procedimento semelhante SHELIMOV *et al.*, (1998) purificaram SWNTC e obtiveram uma pureza de 90% (observada por Microscópio Eletrônico) e um rendimento de 30-70 % do peso.

BANDOW *et al.*, (1997) desenvolveram um processo da purificação que consiste na filtração e após microfiltração, sob pressão (~2 atmosfera), em atmosfera de nitrogênio, para separar nanosólidos de carbono, nanopartículas de metal, carbono amorfo e fulerenos dos SWNTC. A microfiltração foi repetida três vezes para minimizar a quantidade de nanosólidos de carbono e resíduos de partículas metálicas. Usando esta técnica, aproximadamente 84% do peso inicial de SWNTC purificados, 10% do peso inicial de nanosólidos de carbono e 6% do peso inicial de extrato CS₂ foram separados. Os SWNTC usados foram produzidos por ablação a laser, apresentando um rendimento de 80-90% na amostra purificada. Este tipo de purificação é demorada e as partículas de carbono amorfo agregadas nas paredes do tubo não são totalmente removidas.

2.5.5.2 Centrifugação

A centrifugação utiliza a ação da gravidade sobre as partículas, incluindo as macromoléculas da suspensão, uma vez que, partículas de massas diferentes podem estar presentes em um aglomerado de NTC. Assim, a centrifugação pode igualmente separar o carbono amorfo e as nanopartículas de carbono por estes apresentarem dispersão e estabilidade diferentes. Segundo YU *et al.*, (2006) o carbono amorfo, os SWNTC, e as nanopartículas de carbono em meios aquosos, apresentam as estabilidades diferentes que resultaram das cargas de superfícies diferentes, geradas pelo tratamento ácido anteriormente utilizado.

2.5.6 Funcionalização

O princípio desta etapa da purificação é introduzir grupos funcionais na superfície dos NTC, conferindo aos nanotubos maior solubilidade. Sendo mais solúveis, outras técnicas de purificação são beneficiadas, podendo apresentar melhores resultados como, por exemplo, a filtração.

YUDASAKA *et al.*, (2000) misturaram SWNTC não purificados com solução de monoclorobenzeno e polimetilmetacrilato a 2%. A mistura foi homogeneizada através de radiação ultrassônica com posterior filtração. O monoclorobenzeno foi removido por evaporação (150C°) e o polimetilacrilato foi removido pela queima com oxigênio a 350 C°. As estruturas foram caracterizadas por (MEV, MET, MFA e Raman) e observaram que houve aumento da solubilidade dos SWNTC.

2.5.7 Tratamento Térmico

Para algumas aplicações dos NTC, como por exemplo, seu uso em materiais biológicos é de extrema importância a remoção das partículas metálicas do catalisador. Mas, é complicado fazer isto somente pela lavagem ácida, porque a maioria das partículas metálicas encontra-se enroladas por camadas do carbono. As propriedades físicas do carbono e dos metais são diferentes em temperaturas altas (>1400 C°) sob a atmosfera inerte ou sob vácuo elevado. É conhecido que a grafite é estável mesmo a 3000 °C. Consequentemente, acredita-se que o recozimento em alta temperatura pode ser eficaz para remover as partículas de metal.

LAMBERT *et al.*,(1994) removeram as partículas metálicas do catalisador de SWNTC aquecendo os NTC a uma temperatura maior que a de evaporação do metal (1800°C). Os resultados mostraram um bom método para eliminar resíduos de catalisador, obtendo pureza maior que 90% (partículas metálicas). Segundo KOSHIO *et al.*, (2007) em pesquisas posteriores foi observado que esse recozimento em temperatura maior que 1400 °C pode mudar a estrutura dos NTC (MWNTC a DWNTC). O recozimento rápido em alta temperatura dos NTC é um dos métodos mais eficientes para remover as partículas de metal das pontas dos NTC, aumenta a força mecânica, a estabilidade térmica dos NTC e também afeta as propriedades de transporte eletrônico.

O inconveniente deste método é que as impurezas carbonáceas continuam existindo

e se tornam mais difíceis de remover porque ocorre a grafitação. Esta técnica deve ser usada após a eliminação de partículas carbonáceas ou quando as impurezas de carbono amorfo não interfiram na eventual aplicação destes NTC.

2.5.8 Métodos Físico-Químicos

Como já foi discutido anteriormente, existem diversos métodos de purificação que são eficazes em remover o carbono amorfo e carbonos poliméricos. No entanto, não removem as impurezas metálicas e grafite existente nos NTC. Como exemplo pode-se citar a oxidação gasosa. Para remover as partículas metálicas e carbonáceas, utiliza-se a oxidação em fase líquida que utiliza um oxidante, que geralmente danifica ou destrói os NTC.

Para remover impurezas carbonáceas ou metálicas, uma boa alternativa são as purificações de natureza física, mas com o inconveniente que as partículas de metal encapsuladas permanecem. Por estes motivos, para conseguir o nível de pureza desejado e com um número menor de perda possível de NTC, há uma tendência de se utilizar a união de métodos físicos e químicos.

Um método novo de purificação foi apresentado por CHUNGCHAMROENKIT *et al.*, (2008). Eles removeram resíduos do catalisador e purificaram os SWNTC, sintetizados por CVD, utilizando uma solução de NaOH concentrado para dissolver o suporte de sílica proveniente do catalisador e a flotação para recuperar e concentrar mais o carbono após o pré-tratamento com NaOH. Para alcançar uma alta eficiência de remoção da flotação utilizaram 30 mg/L de surfactante e um tempo de sonicação de 3h (para dissolução da sílica), resultou um máximo de carbono de 78%, enquanto que a seletividade para SWNTC nas amostras foi de 71%.

2.5.9 Microfiltração

BANDOW *et al.*,(1998) purificaram SWNTC, produzidos por ablação a laser, combinando microfiltração e oxidação. Os autores utilizaram um procedimento comum de microfiltração para remover as partículas maiores. Os SWNTC obtidos foram posteriormente oxidados no ar por 20 minutos a 450°C para remover as nanopartículas sólidas aderidas nas paredes dos SWNTC. Após deixaram em contato com HCl

concentrado por 1-2 dias, na temperatura ambiente para remover partículas metálicas, obtendo pureza maior que 90%.

KIM *et al.*,(2005) modificaram este procedimento com o intuito de remover as partículas metálicas antes da oxidação, utilizando a filtração magnética. Investigaram a eficiência da filtração magnética sozinha e a combinação com tratamentos baseado em produtos químicos ou recozimento por oxidação. Utilizando somente a filtração magnética, o índice do catalisador foi reduzido de 11,7 para 3,7 % do peso (resultado melhor do que obtido nas amostras tratadas por oxidação).

Utilizando a purificação química e magnética juntas, o índice de partículas metálicas do catalisador foi reduzido a 0,3 % do peso. Portanto, ao observar estes resultados, os autores concluíram que a filtração magnética mostra-se uma boa ferramenta para remover as partículas metálicas do catalisador, e assim produzindo NTC de alta qualidade e rendimento.

2.5.10 Sonicação

Segundo NEPAL *et al.*,(2005), a ultrassonicação é considerada eficaz para dispersar os NTC, assim como dispersar o carbono amorfo e as impurezas aderidas nas paredes dos NTC, isso em meio de solventes adequados. Durante a ultrassonicação, as moléculas de solventes interagem com o NTC, conforme as condições de temperatura e pressão solubilizando-os e melhorando a eficácia na purificação.

HOU *et al.*, (2001) testaram um método de purificação combinando ultrassonicação e oxidação no ar. O problema foi a remoção das partículas de grafite, oriundas da quebra dos bastões de grafite, na produção de NTC pelo método de descarga em arco elétrico. O uso de ultrassonicação em meio alcoólico (álcool etílico) se mostrou eficaz na remoção das partículas de grafite (sonicação por 5 minutos com 5 repetições). Após o material livre de grafite foi oxidado e mergulhado em HCl para remover as partículas metálicas. Imagens de TEM e espectros de Raman confirmaram a eficiência do método.

LI *et al.*,(2000) utilizaram um procedimento com vários passos para purificar SWNTC, produzidos por CVD. O procedimento inclui lavagem ácida, ultrassonicação e congelamento em nitrogênio líquido. Os resultados obtidos apresentaram uma pureza de 95% (EDS e MEV) com um rendimento de aproximadamente 40% do peso inicial, sem

destruir os SWNTC.

WANG *et al.*,(2006) desenvolveram um procedimento contendo três etapas para purificar e cortar SWNTC sintetizados por CVD. Primeiramente os SWNTC foram refluxados em HNO₃ 2,6 mol/L para remover as partículas metálicas, posteriormente as amostras foram sonicadas em solução ácida (4:1 H₂SO₄:H₂O₂ concentrados) para limpar as paredes e cortar os SWNTC e, por último, sofreram tratamento térmico em atmosfera de NH₃ para remover as impurezas de carbono e tentar corrigir os defeitos estruturais.

Um processo simples e eficaz para purificar SWNTC foi desenvolvido por CHO *et al.*,(2009), após a produção por descarga de arco. Duas etapas de purificação foram aplicadas: primeiro a filtração ultrassônica utilizando uma solução aquosa de ácido e SWNTC e a segunda, tratamento térmico a 430°C por 1h em atmosfera de N₂. O processo removeu as impurezas metálicas e de carbono, se mostrou um processo não destrutivo e rápido (5 horas). Utilizando 1 g de SWNTC, o rendimento foi de 150 mg com pureza de 98,1% em peso, com uma perda total de 80%. Os nanotubos foram observados por MEV, MET, TGA, difratometria de raios X e espectroscopia Raman. O método mostrou-se um processo alternativo para purificação em grande escala.

2.5.11 Extração

Esta técnica é eficaz para remover as partículas metálicas segundo ZHANG *et al.*, (2006). As amostras de MWNTC com aproximadamente 20-50 nanômetros e alguns microns de comprimento foram recozidas a 2600C° por 60 minutos. O produto contendo os MWNTC foi sonicado em uma solução dispersante 710 (copolímero básico do uretano) com a intenção de remover partículas carbonáceas. Os agentes de dispersão têm uma estrutura com dois componentes: um que escora os grupos e que podem se fixar fortemente nas superfícies da partícula, e o outro utilizado para repelir os outros polímeros. Consequentemente as diferenças entre as partículas e MWNTC se refletem no potencial de interação entre os dois que é grande, assim as partículas tem menor potencial de interação entre duas moléculas. Este fato foi importante para a separação eficaz das partículas carbonáceas e MWNTC ao escolher o polímero certo e na concentração apropriada (por exemplo, 0,04-0,1% do peso para o agente de dispersão 710).

Este método se mostrou eficaz e não destruiu os MWNTC, apresentando uma pureza de aproximadamente 90% do peso inicial. Ainda pode beneficiar a estrutura dos NTC, podendo ser de grande importância quando se querem explorar as propriedades mecânicas e elétricas, que são muito importantes em várias aplicações.

2.5.12 Purificação utilizando Micro-ondas

No espectro eletromagnético a região de micro-ondas abrange frequências entre 300 MHz a 30 GHz sendo que a maioria dos sistemas de micro-ondas opera em frequências designadas entre 900 MHz a 2,45 GHz. No entanto, as reações irradiadas por micro-ondas indicam que a maioria das reações é dependente de fonte de calor. Por esse motivo a purificação utilizando micro-ondas está sendo muito estudada pelos pesquisadores, principalmente em conjunto com outros procedimentos. Acredita-se que acontece um aquecimento concentrado diretamente nas partículas metálicas, aumentando assim a dissolução destas. Ainda não se tem estudos que comprove qual é o comportamento dos metais em escala nanométrica sob radiação de micro-ondas.

HARUTYUNYAN *et al.*,(2002) foram os primeiros pesquisadores a utilizarem micro-ondas em procedimento de purificação de NTC. Eles relataram um mecanismo de purificação por micro-ondas no ar pelo aquecimento rápido e localizado que acontece nas nanopartículas metálicas aderidas a parede dos NTC. Posteriormente, permite o acesso do ácido com mais facilidade. O tratamento contendo ácido inorgânico juntamente com micro-ondas é uma alternativa eficaz para a remoção de partículas metálicas e foi relatado por CHEN *et al.*,(2004a) e o princípio deste método é de que os ácidos inorgânicos tais como o HNO_3 , o HCl , e o H_2SO_4 podem rapidamente absorver a energia de micro-ondas e assim dissolver os metais com muita eficiência, sem causar danos estruturais nas paredes dos NTC, em um curto período de tempo. Como já discutido HNO_3 e H_2O_2 , assim como os tratamentos com ácidos inorgânicos auxiliados por micro-ondas podem remover as partículas metálicas muito bem, mas tem dificuldades em remover as partículas carbonáceas devido à suavidade da sua oxidação. Para destruir as impurezas carbonáceas, oxidantes de maior força devem ser usados como, por exemplo, misturas de ácidos, KMnO_4 e oxidação em altas temperaturas.

Dependendo da frequência de micro-ondas, a profundidade de penetração pode

exigir que as camadas dos NTC sejam muito finas, levando a uma dependência da frequência do aparelho utilizado. Segundo ROBERTS *et al.*, (1995), as mudanças de frequência efetuarão um superaquecimento localizado, que é a provável fonte da eficácia do processo de purificação utilizando este tipo de radiação.

Segundo KO *et al.*, (2005), uma ótima técnica para purificar MWNTC é utilizar o aquecimento assistido por micro-ondas dos MWNTC juntamente com 5 ml de ácido nítrico, em sistema fechado durante 30 minutos, a uma temperatura de 160°C. Essa temperatura mostrou ser a melhor, porque em 180°C já acontece a destruição dos NTC. As amostras foram observadas por MEV e MET. As imagens confirmaram que os NTC estavam intactos. A observação realizada por TGA Diferencial demonstrou a diminuição relativa das impurezas metálicas. Na análise dos espectros Raman, estes mostraram que os picos dos NTC purificados a 160°C tem menor área de base e maior altura, fato que prova que os NTC não apresentam desordem estrutural.

LIU e HARRIS (2008) pesquisaram a digestão ácida assistida por micro-ondas para purificar MWNTC, sintetizados em um leito fluidizado por deposição química de vapor, utilizando alumina como catalisador. Variaram os tempos de exposição 10, 20 ou 30 min, temperatura 120, 180 ou 230°C e os ácidos nítrico (12,8 mol/L) e sulfúrico (4,4 mol/L). Os resultados obtidos por TGA mostraram a melhor pureza para as amostras tratadas a 230°C com ácido sulfúrico por 30 min. As análises de espectroscopia Raman sugere que esta técnica é eficaz para remover o carbono amorfo, partículas metálicas do catalisador e ainda ajuda a diminuir os defeitos da parede externa do MWNTC.

VIGOLO *et al.*, (2009) purificaram SWNTC, produzidos por descarga de arco, utilizando três etapas: a primeira foi a oxidação seca com o ar a 365°C por 90 min. Numa vazão de CaCl₂ de 100 ml/min. (utilizada para remoção do carbono amorfo e dos SWNTC defeituosos). No entanto, os SWNTC se mostraram sensíveis à oxidação diminuindo a sua quantidade. Isto limita esta purificação, porém consegue uma eficiente oxidação de partículas do catalisado. Esta etapa se mostrou muito eficiente para oxidação das impurezas catalíticas como Níquel e Ítrio, que posteriormente podem ser facilmente solubilizadas em refluxo de ácido clorídrico (HCl) por 24 h (segunda etapa). A terceira etapa foi realizada em alta temperatura: 1100°C e 1400°C por 1 h. para remover os grupos funcionais introduzidos na superfície durante as duas etapas anteriores, que são principalmente

carboxilas, hidroxilas e grupos carbonílicos. Apresentando um rendimento médio de 15% do peso após a purificação.

2.6 OBJETIVOS

Purificar NTC em meio ácido (nítrico e clorídrico) com diferentes concentrações ácidas (concentrado e diluído 1:1 em água) utilizando aquecimento com irradiação de micro-ondas, durante diferentes tempos de irradiação (0, 10, 20, 40 e 60 minutos).

Caracterizar as amostras de NTC para observar se o procedimento foi eficiente (eliminação de carbono amorfo, resíduos de catalisador) assim como se o tratamento não provocou danos à estrutura do NTC.

3. METODOLOGIA

O preparo das amostras e determinação dos metais foram realizados, em parte, no laboratório de espectrometria atômica do departamento de química da Universidade Federal de Santa Maria.

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

Para a purificação das amostras de nanotubos de carbono empregando irradiação com micro-ondas, foi utilizado um forno comercial *Multiwave 3000*[®] (Microwave Sample Preparation System, Anton Paar, Graz, Áustria) equipado com oito frascos de quartzo com capacidade para 80 mL cada, temperatura máxima de 280 °C e pressão máxima de 80 bar. O sistema possui sensores capazes de efetuar a medida e o controle da temperatura e da pressão em tempo real. Também possui controladores de tempo e potência irradiada durante todo processo. A Figura 6, mostra o forno de micro-ondas e o rotor com os frascos de quartzo utilizados.

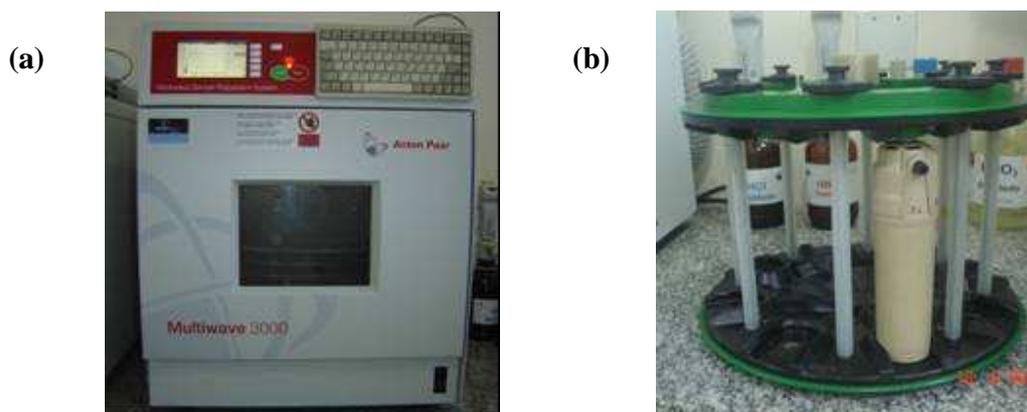


Figura 6: (a) forno comercial de micro-ondas *Multiwave 3000*[®]
(b) rotor para os frascos de quartzo.

Na caracterização das amostras, antes e após o procedimento de purificação foram utilizados os seguintes equipamentos:

3.1.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

As determinações dos resíduos metálicos de catalisador (níquel e lantânio) foram feitas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), marca SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS, modelo Spectro Ciros CCD (www.spectro.com), equipado com uma câmara de nebulização duplo passo tipo *scott* e nebulizador pneumático (do tipo *cross flow*). A Tabela 1 apresenta os parâmetros operacionais utilizados neste trabalho, os quais foram utilizados conforme recomendações do fabricante.

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

Potência (W)	1300
Radiofrequência (MHz)	27
Vazão de Argônio Principal (l min ⁻¹)	14,0
Vazão de Argônio Auxiliar (l min ⁻¹)	1,0
Vazão de Nebulização (l min ⁻¹)	1,0
Nebulizador	Tipo Cross Flow
Elementos (λ / nm)	
Ni	231,604
La	408,672

3.1.2 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram obtidos pelo equipamento JOBIN YVON, modelo T64000 com retroespalhamento ou back-scattering (www.jobinyvon.com). Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente com energia 2,33 eV com potencia do laser baixa, na linha de 533nm e resolução de 1 cm⁻¹. Estes espectros foram realizados no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza.

3.1.3 Análise Térmica Gravimétrica (TG)

O equipamento utilizado para esta caracterização foi marca METTLER TOLEDO, modelo TGA/SDTA 851 (www.mt.com). A faixa de temperatura foi de 50 – 900 °C com aquecimento de 5°C por minuto, em atmosfera de ar sintético. As análises de TG foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre.

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de MET foram realizadas no Departamento de Física da *Universidad Técnica Federico Santa Maria*, UTFSM, Valparaíso/ Chile. O equipamento utilizado foi marca ZEISS modelo EH-900 Electron Microscope (www.zeiss.com), 80 kv.

3.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a microscopia eletrônica de varredura foi utilizado o equipamento marca JEOL, modelo JSM-6360LV (www.jeol.com), operando a 20 KeV. As imagens foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas/SP.

3.2 REAGENTES

A água utilizada foi previamente destilada e deionizada em coluna de troca iônica convencional e, posteriormente, purificada em sistema Milli-Q[®] (Ultrapure Water Purification System, Milipore, Bedford, EUA), apresentando resistividade final de 18,2 MΩ cm. O ácido nítrico e clorídrico concentrado de grau P.A. (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram bidestilados em sistema de sub-ebulição (Milestone, modelo duoPur 2.01E, Sorisole, Itália).

As soluções de calibração utilizadas na técnica de ICP OES foram preparadas a partir de solução de referência multi-elementar Spex Certi Prep CLMS-2 (Metuchen, EUA) e/ou Merck IV (Damstadt, Alemanha). Oxigênio, com pureza 99,9991% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado na etapa de pressurização dos frascos de quartzo.

3.3 AMOSTRA

Todos os dados gerados neste trabalho foram obtidos de uma única amostra de nanotubo de carbono de parede múltipla. Esta amostra foi adquirida no comércio com as seguintes especificações: pureza > 95%, diâmetro externo 20 - 40 nm, diâmetro interno 5 - 10 nm, comprimento 5 - 15 μm . Esta amostra foi previamente caracterizada pelo fabricante, através das técnicas de espectrometria de difração de raios-X, espectroscopia Raman e/ou por análise térmica gravimétrica. A Tabela 2 apresenta o certificado de análise, fornecido pelo fabricante.

Tabela 2: Certificado de análise da amostra de MWNTC utilizada neste trabalho. Dados fornecidos pelo fabricante.

Componente	Quantidade (%)
MWNTC	95-98
carbono amorfo	< 3
níquel	0,12
lantânio	0,06
silicatos	0,02

3.4 Procedimentos de purificação de MWNTC empregando radiação de micro-ondas

Para a purificação da amostra de NTC empregando radiação micro-ondas 100 mg de amostra foram pesados e transferidos para os frascos de quartzo. Após, 6 ml de diferentes ácidos foram adicionados (HNO_3 : 8 mol.l^{-1} e 16 mol.l^{-1} e HCl : 6 mol.l^{-1} e 12 mol.l^{-1}). A Tabela 3 apresenta o procedimento utilizado.

Tabela 3: Procedimento de purificação de nanotubos de carbono, utilizando radiação de micro-ondas (100 mg de amostra, 6,0 ml de ácido, taxa de aumento de pressão: 3 bar s^{-1} ; temperatura máx: 280°C; pressão máx: 80 bar).

Amostra	Ácido	Concentração (mol.l^{-1})	Tempo de Irradiação (min)	Potência (W)
1a	nítrico	16	0	0
2a	nítrico	16	10	1400
3a	nítrico	16	20	1400
4a	nítrico	16	40	1400
5a	nítrico	16	60	1400
1b	nítrico	8	0	0
2b	nítrico	8	10	1400
3b	nítrico	8	20	1400
4b	nítrico	8	40	1400
5b	nítrico	8	60	1400
6a	clorídrico	12	0	0
7a	clorídrico	12	10	1400
8a	clorídrico	12	20	1400
9a	clorídrico	12	40	1400
10a	clorídrico	12	60	1400
6b	clorídrico	6	0	0
7b	clorídrico	6	10	1400
8b	clorídrico	6	20	1400
9b	clorídrico	6	40	1400
10b	clorídrico	6	60	1400

A literatura descreve o uso de ácidos concentrados ou diluídos. A partir disso optou-se em usar estas duas concentrações (concentrado e diluído 50%) a preocupação maior era de que, com uma alta pressão e temperatura elevada apresentada pela metodologia proposta, os ácidos concentrados alterassem as propriedades estruturais dos NTC. Disso, além de ácidos concentrados também se utilizou soluções ácidas diluídas.

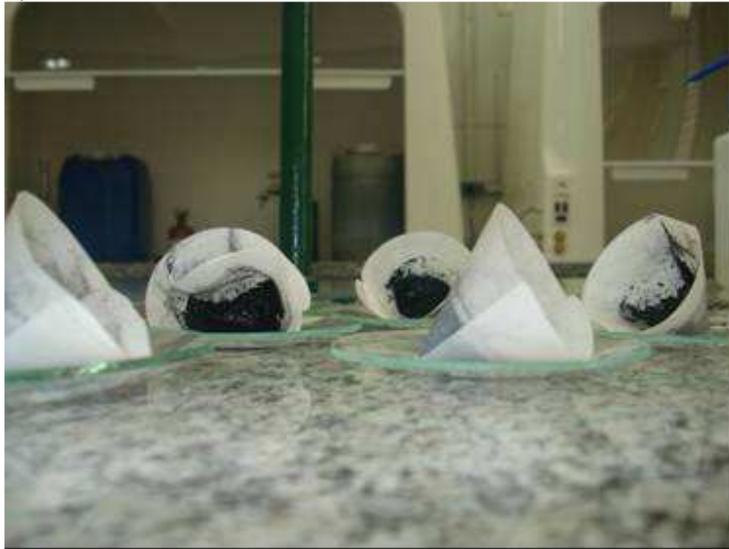
Após o procedimento de purificação dos NTC em micro-ondas, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo, marca SARTORIUS (www.sartorius.com) e lavadas com água, cerca de 100 ml, para retirar o excesso de ácido.

Após, este material foi rinsado com 20 ml de álcool etílico e levado para estufa para secagem (3 horas a 75°C). As Figuras 7a, 7b e 7c, abaixo mostram esta parte do procedimento.

a)



b)



c)



Figura 7: Amostras de NTC a) após a irradiação de micro-ondas; b) na filtração e c) secagem em estufa.

Abaixo (Figura 8) são apresentadas em forma de fluxograma as etapas do procedimento.

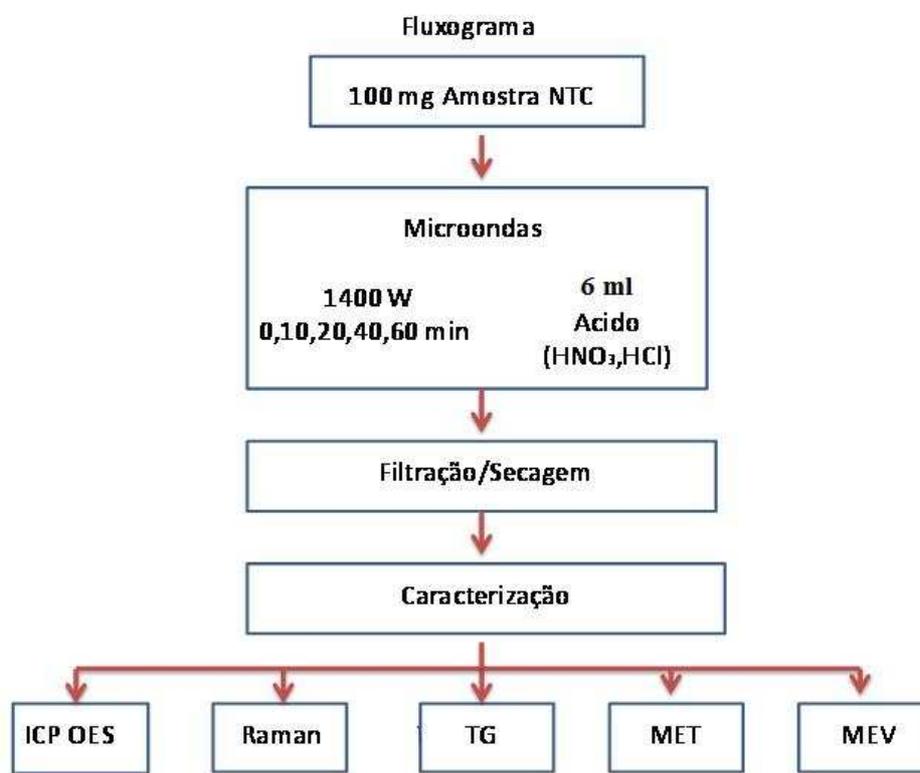


Figura 8: Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.

3.5 Análises Estatísticas dos Resultados

Neste trabalho, as metodologias estatísticas dos dados incluem análise descritiva de variáveis como média, desvio padrão, coeficiente de variação e análise de variância (ANOVA), considerando-se níveis de significância de 0,05.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação e discussão dos resultados abordarão as técnicas instrumentais utilizadas na caracterização dos NTC no intuito de verificar se o procedimento de purificação, pela irradiação de micro-ondas, alterou ou não as propriedades dos NTC e, se os NTC foram purificados. Assim, este item foi subdividido em 5 partes: espectrometria de emissão óptica (item 4.1), espectroscopia Raman (item 4.2), análise térmica gravimétrica (item 4.3), microscopia eletrônica de varredura (item 4.4) e microscopia eletrônica de transmissão (item 4.5).

Na nossa discussão, sempre tomaremos como referência o NTC 15, amostra original, sem procedimento de purificação apresentado por este estudo (conforme adquirido e purificado pelo fabricante).

4.1 Espectrometria de Emissão Óptica

Esta técnica é amplamente empregada para a determinação de metais, em diversas amostras, por ser uma técnica que permite a determinação de baixas concentrações do analito, ser multielementar e robusta.

Para obtermos um valor, como referência, a amostra (NTC 15) foi submetida a uma análise por ativação neutrônica (NAA), através de um reator nuclear IEA-R1, no Instituto de Pesquisa Energética e Nuclear – IPEN, São Paulo/SP. O valor obtido para lantânio foi de $72 \pm 2 \mu\text{g.g}^{-1}$. Para níquel a determinação por ativação neutrônica não foi possível, então utilizou-se procedimento de fusão (3 horas, 550°C), segundo LAM *et al.*, (2004) para níquel o valor de referência obtido para o NTC 15 foi de $3648 \pm 69 \mu\text{g.g}^{-1}$.

As concentrações de níquel e lantânio, elementos utilizados como catalisadores na síntese dos NTC, após o procedimento de purificação utilizando micro-ondas são mostrados na Tabela 4 e nas Figuras 9 e 10.

Tabela 4: Resíduos metálicos de catalisador, determinados por ICP OES, n=3. NTC 15 valor de referência.

Amostra	Ni ($\mu\text{g. g}^{-1}$)	La ($\mu\text{g. g}^{-1}$)
1a	420 \pm 4	57 \pm 2
2a	3736 \pm 115	71 \pm 2
3a	3980 \pm 71	72 \pm 3
4a	3705 \pm 95	60 \pm 1
5a	3714 \pm 205	65 \pm 1
6a	397 \pm 15	51 \pm 1
7a	844 \pm 136	55 \pm 1
8a	1153 \pm 85	61 \pm 1
9a	983 \pm 43	63 \pm 1
10a	1136 \pm 97	64 \pm 1
1b	414 \pm 15	66 \pm 1
2b	3001 \pm 42	64 \pm 1
3b	3346 \pm 164	70 \pm 1
4b	3621 \pm 64	75 \pm 1
5b	3655 \pm 133	65 \pm 1
6b	336 \pm 16	54 \pm 1
7b	887 \pm 85	60 \pm 1
8b	1103 \pm 65	58 \pm 1
9b	1106 \pm 156	59 \pm 1
10b	1096 \pm 108	69 \pm 1
NTC 15	3648 \pm 69	72 \pm 2

Se compararmos os dados da Tabela 2, onde é caracterizada a amostra de NTC, e os valores da Tabela 4 percebe-se que o valor informado para Ni pelo fabricante 0,12% é em média 3 vezes menor, que o determinado neste trabalho 0,36%. Dados semelhantes foram encontrados por COCCO (2008).

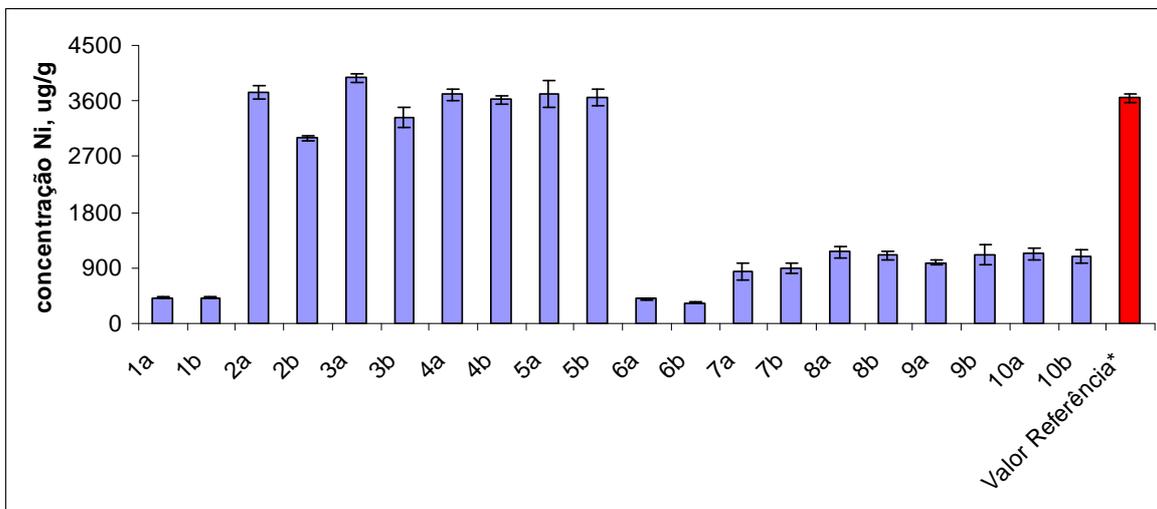


Figura 9: Valores encontrados para Níquel, nos diversos tempos de irradiação de micro-ondas. Barra em vermelho: valor de referência (procedimento de fusão). Determinações por ICP OES, n=3.

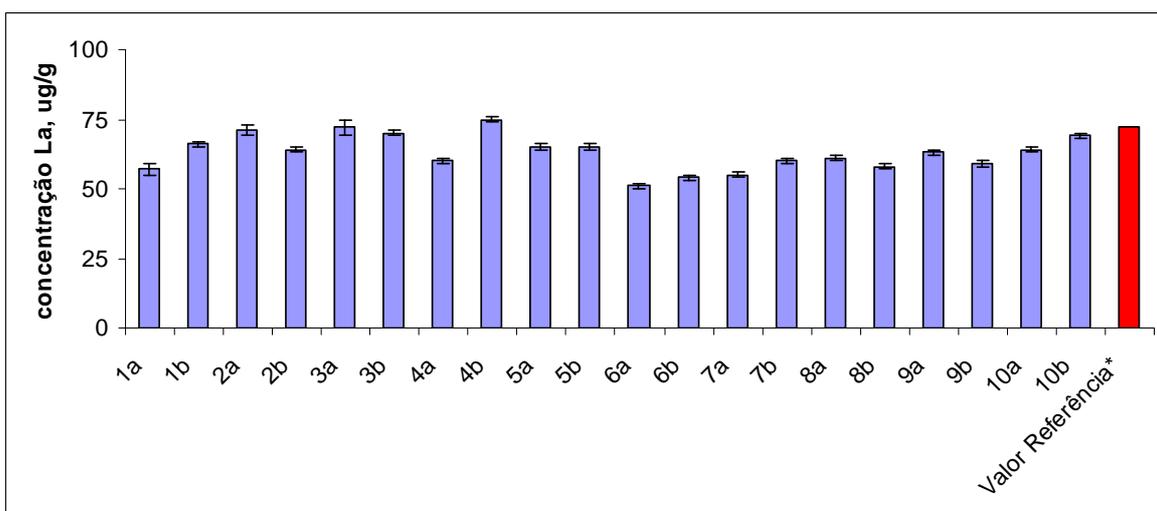


Figura 10: Valores encontrados para Lantânio, nos diversos tempos de irradiação de micro-ondas. Barra em vermelho: valor de referência (NAA). Determinações por ICP OES, n=3.

Pela Tabela 4 e Figuras 9 e 10 verifica-se que o elemento Ni, sem irradiação de micro-ondas pouco é extraído da amostra, tanto com ácido nítrico quanto com ácido clorídrico. Também é visível que o ácido clorídrico não extrai o Ni do NTC, mesmo após 60 minutos de irradiação a 1400W, temperatura de 280°C e pressão de 80 bar. Já ao se utilizar o ácido nítrico, o níquel é extraído na totalidade em 10 minutos de irradiação de

micro-ondas, quando o ácido utilizado foi concentrado e, não houve recuperação quando foi utilizado ácido nítrico diluído (8 mol.l^{-1}).

Para lantânio melhores resultados, em comparação com o valor de referência, foram obtidos quando se utilizou os ácidos nítrico e clorídrico concentrados, com no mínimo 10 minutos de irradiação de micro-ondas.

4.2 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman é usada com bastante eficiência para a caracterização rápida de NTC. Ela é considerada uma ferramenta muito poderosa por permitir a determinação de parâmetros estruturais, ou seja, os índices (n,m) e consequentemente o diâmetro e a quiralidade. Os resultados dessa técnica também nos informam a natureza eletrônica dos nanotubos, ou seja, se os nanotubos ressonantes são metálicos ou semicondutores (JORIO *et al.*, 2003, DRESSELHAUS *et al.*, 2006). Através da observação dos picos de duas bandas chamadas de Banda D e Banda G.

A banda D está associada a defeitos na estrutura cristalina e com a presença de carbono amorfo, indicando a desordem dos átomos de carbono com hibridização sp^2 . Esse modo é dispersivo, ou seja, sua frequência depende da energia do laser e é observada no intervalo de $1300 - 1400 \text{ cm}^{-1}$. Já a banda G (picos em $1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$) é um pico associado à grafite e é relativo aos estiramentos C-C tangentes à superfície dos tubos. Este modo reflete a integridade estrutural das ligações sp^2 dos átomos de carbono do nanotubo. Estas bandas podem ser visualizadas no espectro Raman da amostra NTC 15 (Figura 11).

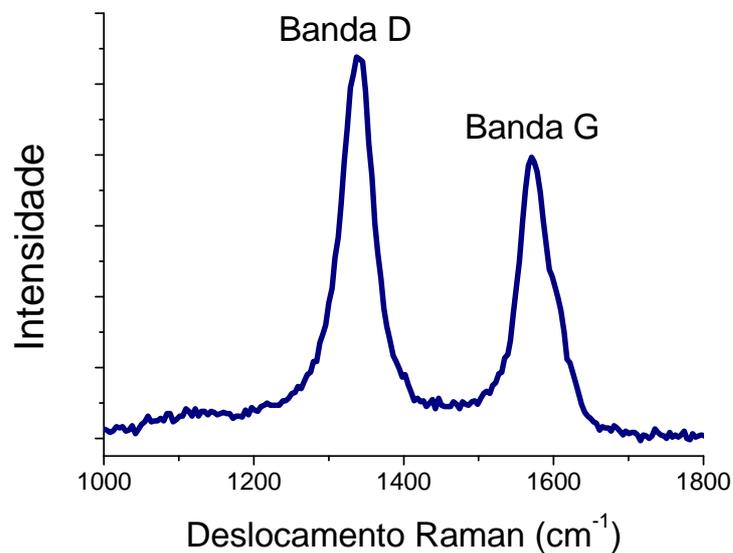


Figura 11: Espectro Raman da amostra NTC 15 (multiparedes), sem o procedimento de purificação proposto neste trabalho. Linha de laser em 532 nm, energia 2,33 eV. Banda D (1342 cm^{-1}) e Banda G (1572 cm^{-1}).

A seguir serão apresentados os espectros Raman das amostras purificadas sob irradiação com micro-ondas (vide procedimento Tabela 3, no item 3.5 – página 47). Os espectros são mostrados em função do ácido utilizado na purificação, conforme mostram as Figuras 12, 13 e todos os espectros sobrepostos são mostrados na Figura 14.

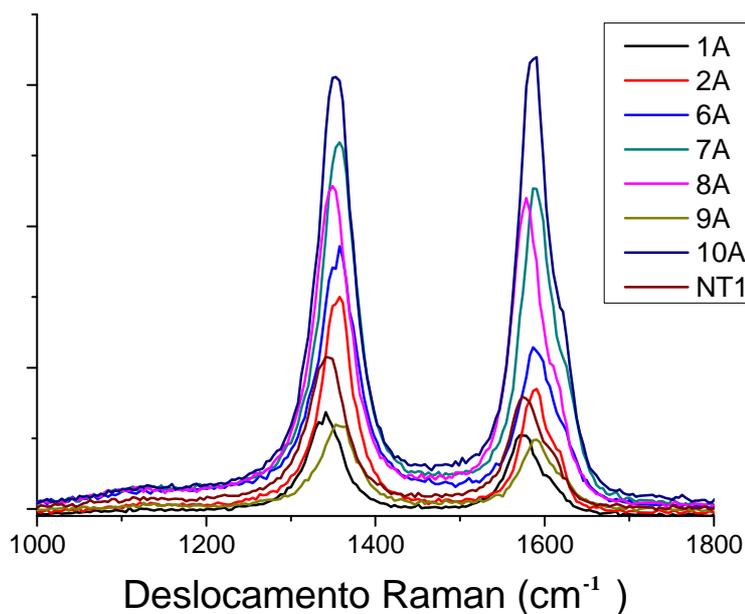


Figura 12: Espectros Raman das amostras purificadas sob irradiação de micro-ondas com HNO_3 16 mol.l^{-1} (1A, 2A) e em HNO_3 8 mol.l^{-1} (6A, 7A, 8A, 9A e 10A). Potencia de micro-ondas 1400W. Amostras 1A e 6A sem irradiação. Amostra 2A e 7A 10 min, 8A 20 min, 9A 40 min e 10A 60 min de irradiação. Amostra NTC 15 sem tratamento de purificação. Linha de Laser utilizada 532 nm , energia 2,33 eV.

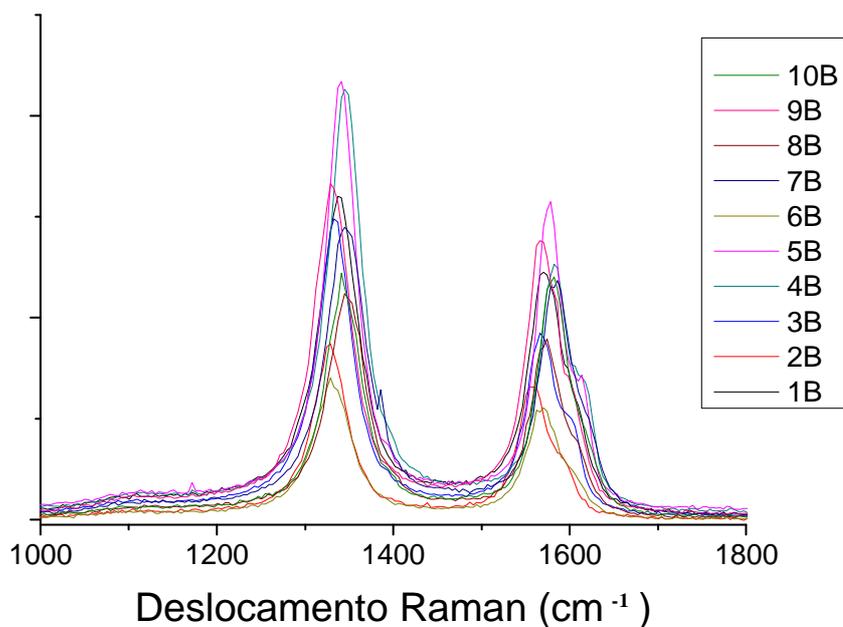


Figura 13: Espectros Raman das amostras purificadas sob irradiação de micro-ondas com HCl 12 mol.l^{-1} (1B, 2B, 3B, 4B e 5B) e em HCl 6 mol.l^{-1} (6B, 7B, 8B, 9B e 10B). Potencia de micro-ondas 1400W. Amostras 1B e 6B sem irradiação. Amostra 2B e 7B 10 min, 3B e 8B 20 min, 4B e 9B 40 min e 5B e 10B 60 min de irradiação. Linha de Laser utilizada 532 nm, energia 2,33 eV.

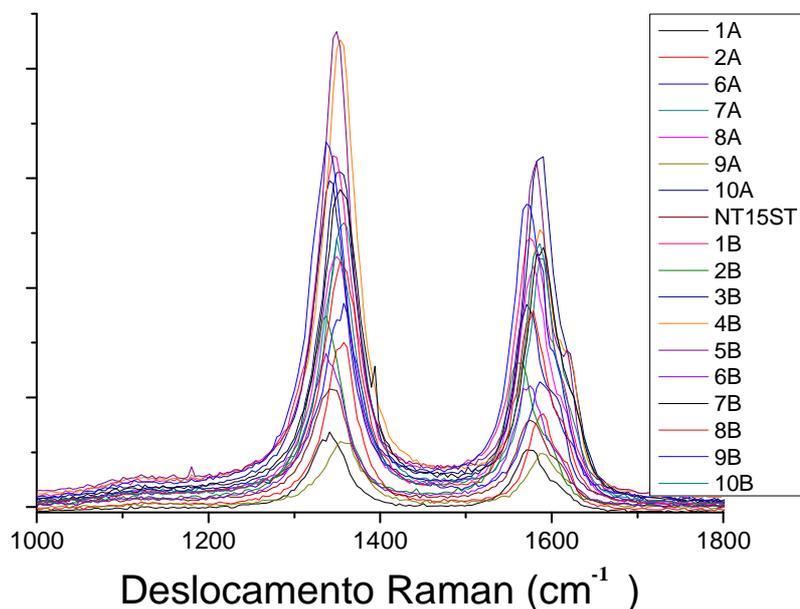


Figura 14: Espectros Raman das amostras purificadas sob irradiação de micro-ondas: com HNO_3 16 mol.l^{-1} (1A, 2A), HNO_3 8 mol.l^{-1} (6A, 7A, 8A, 9A e 10A), HCl 12 mol.l^{-1} (1B, 2B, 3B, 4B e 5B) e em HCl 6 mol.l^{-1} (6B, 7B, 8B, 9B e 10B). Amostras 1A, 6A, 1B e 6B sem irradiação. Amostras 2A, 7A, 2B e 7B com 10 min; 8A, 3B e 8B com 20 min; 9A, 4B e 9B com 40 min; 10A, 5B e 10B com 60 minutos de irradiação. Amostra NTC 15 sem tratamento de purificação. Potência de micro-ondas 1400W. Linha de Laser utilizada 532 nm.

Pelos espectros Raman apresentados acima (Figuras 12, 13 e 14) pode-se verificar que o procedimento de purificação proposto neste estudo não interferiu na estrutura do NTC de forma significativa. O tipo de ácido utilizado, a concentração (concentrado ou diluído) utilizada e o tempo de irradiação de micro-ondas também não alteraram a estrutura do NTC, quando comparamos ao NTC 15.

Quanto a largura dos picos (Banda D e Banda G) podemos dizer que não houve uma mudança significativa, conforme mostram os gráficos nas Figuras acima e confirmados pelos ajustes realizados nos espectros. Os valores são mostrados na Tabela 5.

O tratamento com ácidos leva à funcionalização no NTC. Neste sentido a literatura diz que, no caso do nanomaterial ter carbono amorfo na superfície, provavelmente a funcionalização será neste carbono, deixando a estrutura do tubo intacta (SHAO *et al.*, 2007). Quando a funcionalização ocorrer de fato nas paredes do NTC, irá introduzir defeitos no NTC. Isto ocorre, devido a incorporação do grupo funcional na estrutura do tubo leva a uma mudança de ligação sp^2 para sp^3 (LIU *et al.*, 2007). Nesta situação a razão I_G/I_D

(espectro Raman) é reduzida (MACKENZIE *et al.*, 2009). Os resultados obtidos neste trabalho mostram que as razões I_G/I_D (mostrados na Tabela 5) sofreram uma pequena redução, indicando uma possível funcionalização nas amostras. Pelos valores da razão I_G/I_D verifica-se uma maior redução em meio de ácido clorídrico do que em ácido nítrico – em relação à amostra NTC 15.

Tabela 5: Largura de pico, razão I_G/I_D e distância média entre os defeitos para as amostras de NTC de parede múltipla. Banda D = 1342 Deslocamento Raman (cm^{-1}) e Banda G = 1572 Deslocamento Raman (cm^{-1}). Coeficiente de determinação (r^2) sempre maior que 0,995.

Amostra	Largura de Pico (nm)		I_G/I_D	La = Distância entre Defeitos (nm)
	Banda D	Banda G		
NTC 15	50,16	45,66	0,91	11,46
1A	45,87	41,91	0,91	12,86
2A	41,69	34,77	0,83	8,10
6A	53,29	48,48	0,91	9,71
7A	48,94	41,57	0,85	12,81
8A	49,86	42,79	0,86	13,81
9A	48,34	43,68	0,90	12,64
10A	47,74	41,35	0,87	15,22
1B	53,40	45,39	0,85	11,35
2B	46,20	39,05	0,85	11,67
3B	47,89	42,62	0,89	9,81
4B	46,35	40,92	0,88	8,47
5B	41,24	35,63	0,86	10,81
6B	48,66	44,18	0,91	12,67
7B	53,44	44,30	0,83	11,02
8B	50,29	43,97	0,87	11,68
9B	49,18	43,24	0,88	12,49
10B	48,04	38,89	0,81	14,74

Para o cálculo da distância entre os defeitos (L_a), utilizou-se a equação descrita por (CANÇADO, *et al.*, 2006) onde os autores calcularam o tamanho do cristalito de um nanografite. Como os nanotubos são bem compridos, da ordem de microns, o tamanho L_a é aqui considerado como a distância média entre defeitos no nanotubo de carbono. A equação usada é:

$$L_a(\text{nm}) = (2,4 \times 10^{-10})(\lambda_{\text{laser}})^4 (I_D / I_G)^{-1}$$

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas com a linha de laser (λ) em 532 nm (2,33 eV) e, na equação I_D e I_G correspondem a área integrada para as bandas D (1342 cm^{-1}) e G (1572 cm^{-1}), respectivamente.

Pela largura dos picos, a média ($n = 10$) para a banda D foi de $48,26 \pm 3,47$ com desvio padrão relativo de 7,20 %. Na banda G média ($n = 10$) de $41,92 \pm 3,41$ e desvio padrão relativo de 8,12%. Isto nos indica que os defeitos não aumentaram com o aumento do tempo de irradiação de micro-ondas, ou seja, o procedimento proposto não aumentou o número de defeitos nos tubos. Estas médias, quando comparadas com os picos para a amostra NTC 15, que não foi submetida ao procedimento de purificação, estatisticamente são iguais (tratamento estatístico utilizado foi análise de variância – ANOVA).

A distância entre os defeitos (L_a) também não teve alterações significativas. Porém verifica-se que as amostras 10A e 10B, submetidas a um tempo de 60 minutos de irradiação, tiveram um aumento nas distâncias entre os defeitos, como se o meio (280°C , 80 bar) “soldasse” os NTC, eliminando assim os defeitos.

4.3 Análise Térmica Gravimétrica

Esta técnica nos permite verificar a presença de carbono amorfo na amostra, pela perda de massa com o aumento da temperatura bem como verificar a presença de partículas metálicas do catalisador. Sabe-se que cada estrutura de carbono queima em uma determinada faixa de temperatura (LIMA *et al.*, 2007), por exemplo, a temperatura de combustão para carbono amorfo é de 250 a 300°C , de 300 a 350°C para grafeno e 400 a 450°C para NTC com defeitos e de 590 a 650°C para MWNTC. A massa resultante é considerada óxidos metálicos (acima de 800°C). As Figuras 15, 16 e 17 mostram os termogramas das amostras 2A, 2B e 4B.

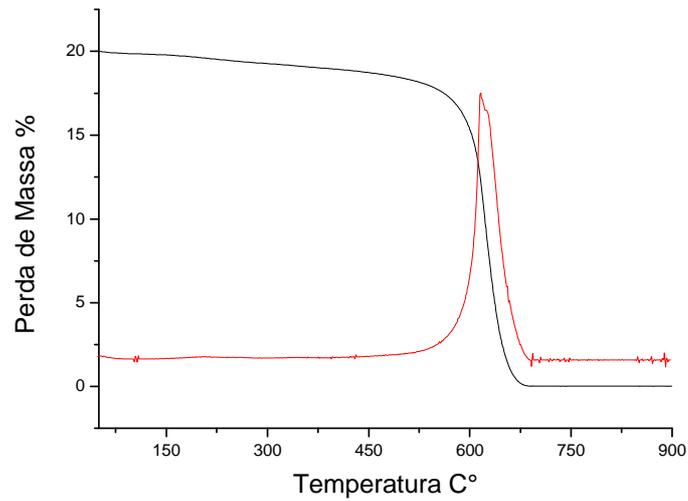


Figura 15: Termograma da amostra 2A (MWNTC). Faixa de temperatura de 50 – 900 °C com aquecimento de 5°C por minuto, em atmosfera de ar sintético. Em vermelho, derivada da curva.

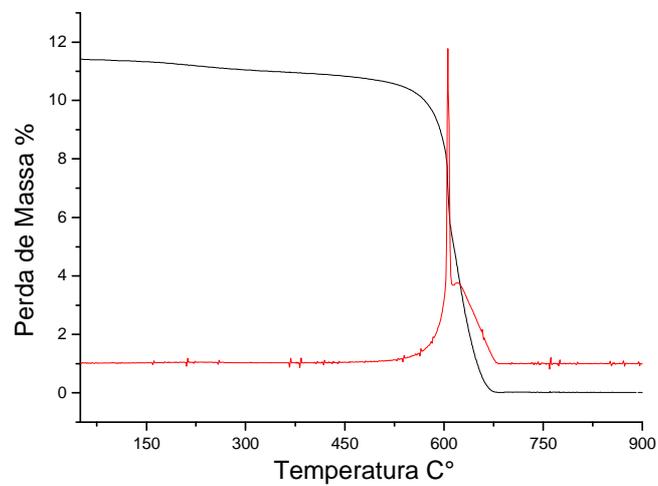


Figura 16: Termograma da amostra 2B (MWNTC). Faixa de temperatura de 50 – 900 °C com aquecimento de 5°C por minuto, em atmosfera de ar sintético. Em vermelho, derivada da curva.

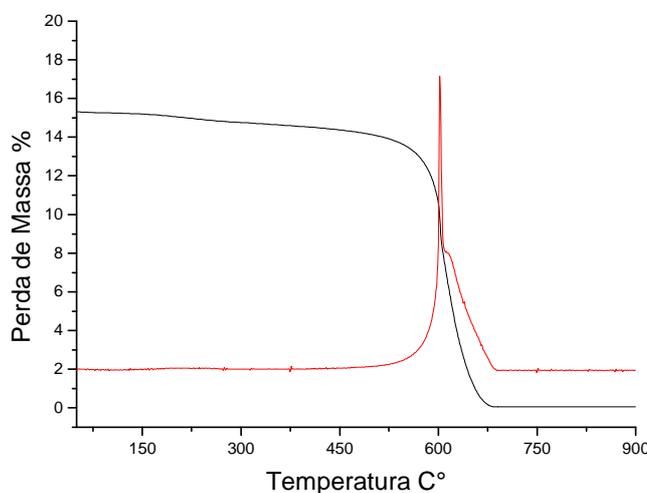


Figura 17: Termograma da amostra 4B (MWNTC). Faixa de temperatura de 50 – 900 °C com aquecimento de 5°C por minuto, em atmosfera de ar sintético. Em vermelho, derivada da curva.

Pelos termogramas acima, verifica-se a presença de SWNTC e MWNTC com perda de massa entre 500 e 650°C. A temperatura de oxidação das amostras carbonáceas foi determinada pelo ponto de máxima taxa de perda de massa da curva de TG, mostrada no máximo da derivada da curva de ATG. Esta temperatura, em ambos os termogramas foi em $615 \pm 2^\circ\text{C}$. A temperatura de oxidação fornecida pelo fabricante foi de 628°C , indicando que o procedimento de purificação utilizado reduziu a quantidade de material carbonáceo, provavelmente carbono amorfo.

Para as demais amostras, com outros tempos de irradiação de micro-ondas, os termogramas até o momento não foram processados (equipamento em manutenção).

4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A seguir serão apresentadas as imagens dos NTC obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão. Primeiramente serão apresentadas as imagens obtidas da amostra de NTC 15 (Figura 18 e Figura 19). Esta amostra não foi submetida ao tratamento de purificação proposto neste trabalho, servindo de referência para avaliar o procedimento. Observa-se a variação nos diâmetros existentes nos NTC antes do tratamento (entre 0,042 -

0,076 μm) assim como é possível notar a presença de carbono amorfo (no canto inferior esquerdo da imagem) mostrada na Figura 18.

Na Figura 19 verifica-se a presença de estruturas na forma de bambu, bastante comum em MWNTC, que podem ser rearranjos que ocorreram durante a síntese do nanomaterial.

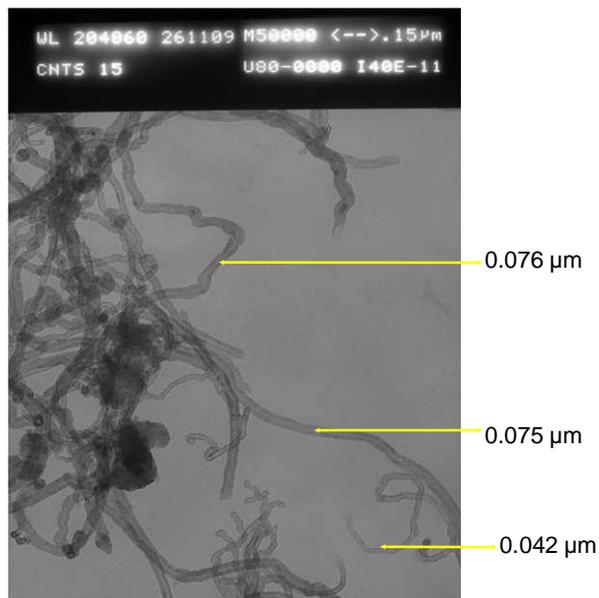


Figura 18: Imagem de MET da amostra NTC 15, aumento de 50000 vezes.

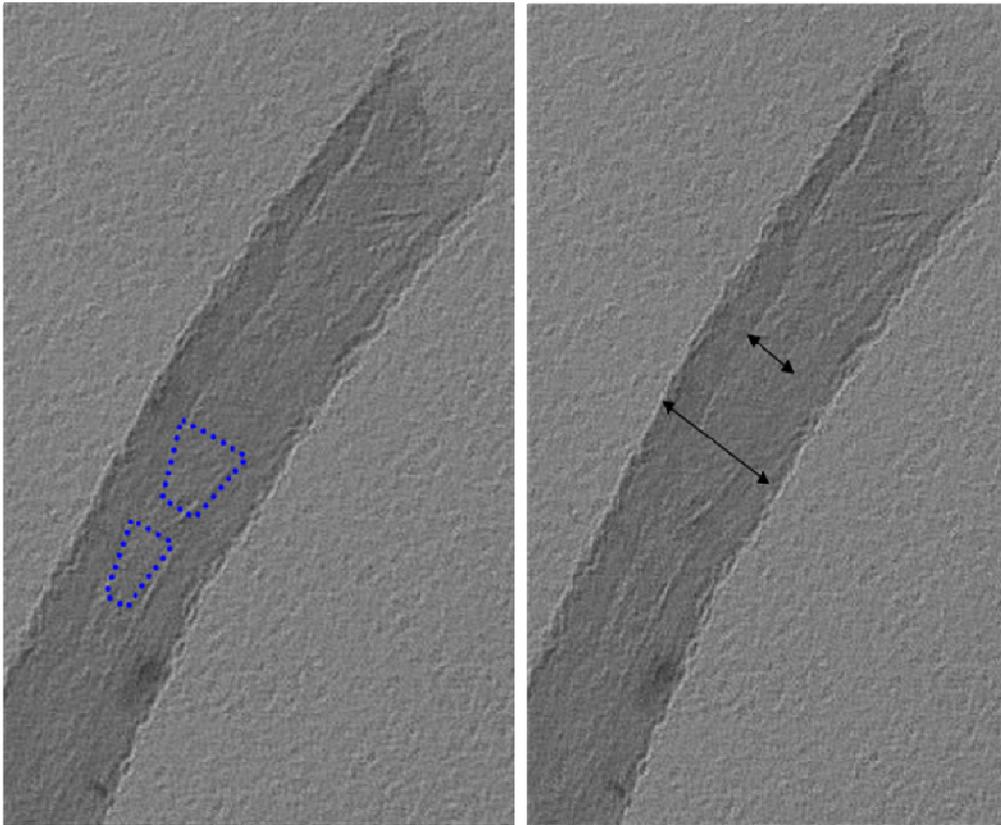


Figura 19: Imagem de MET da amostra NTC 15, aumento de 85000 vezes.

As imagens das Figuras 20 e 21 referem-se a amostra 2A. A Figura 20 mostra a presença de estrutura em bambu. Esta estrutura já foi visualizada na amostra NTC 15 (Figura 19), portanto, provavelmente não tenha sido originada no processo de purificação empregado. Na Figura 21 podemos observar NTC com diâmetros variando de 0,073 μm até 0,088 μm . Estes valores levam a crer que o procedimento utilizado eliminou NTC ou outros materiais presentes de menor diâmetro. Não há evidência da presença de carbono amorfo.

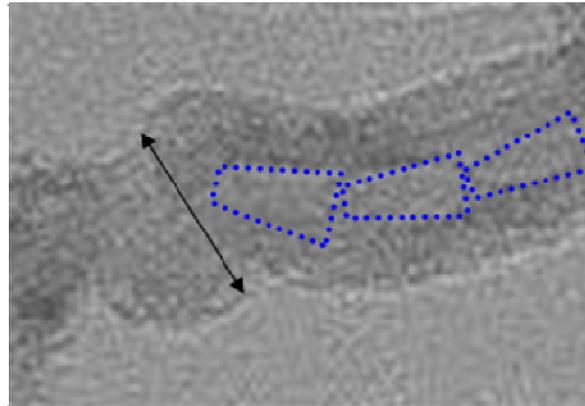


Figura 20: Imagem de MET da amostra 2A. Aumento de 85000 vezes.

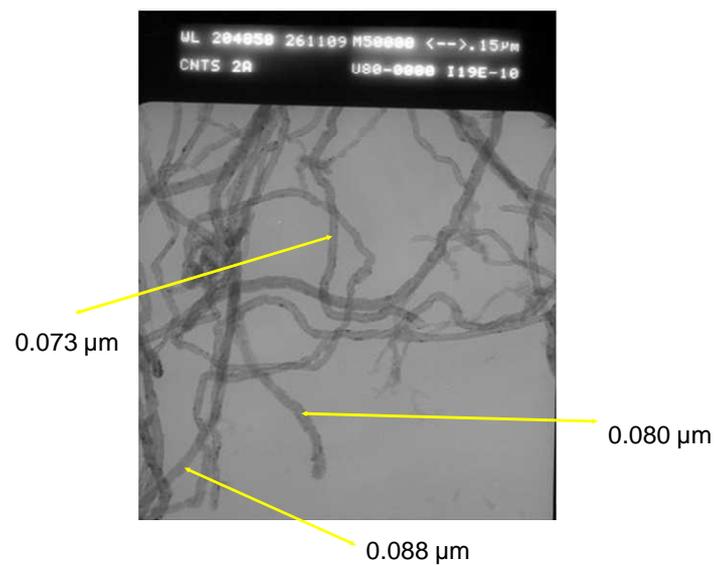


Figura 21: Imagem de MET da amostra 2A. Aumento de 50000 vezes.

Na imagem da Figura 22 foram posicionadas setas, nas cores preta e vermelha. Nos locais com seta preta podemos observar pontos de rearranjos ou quebras nos NTC. Já as setas na cor vermelha evidenciam a presença de NTC de pequeno diâmetro ou de parede simples. Outra observação refere-se ao aglomerado de NTC (parte superior da imagem).

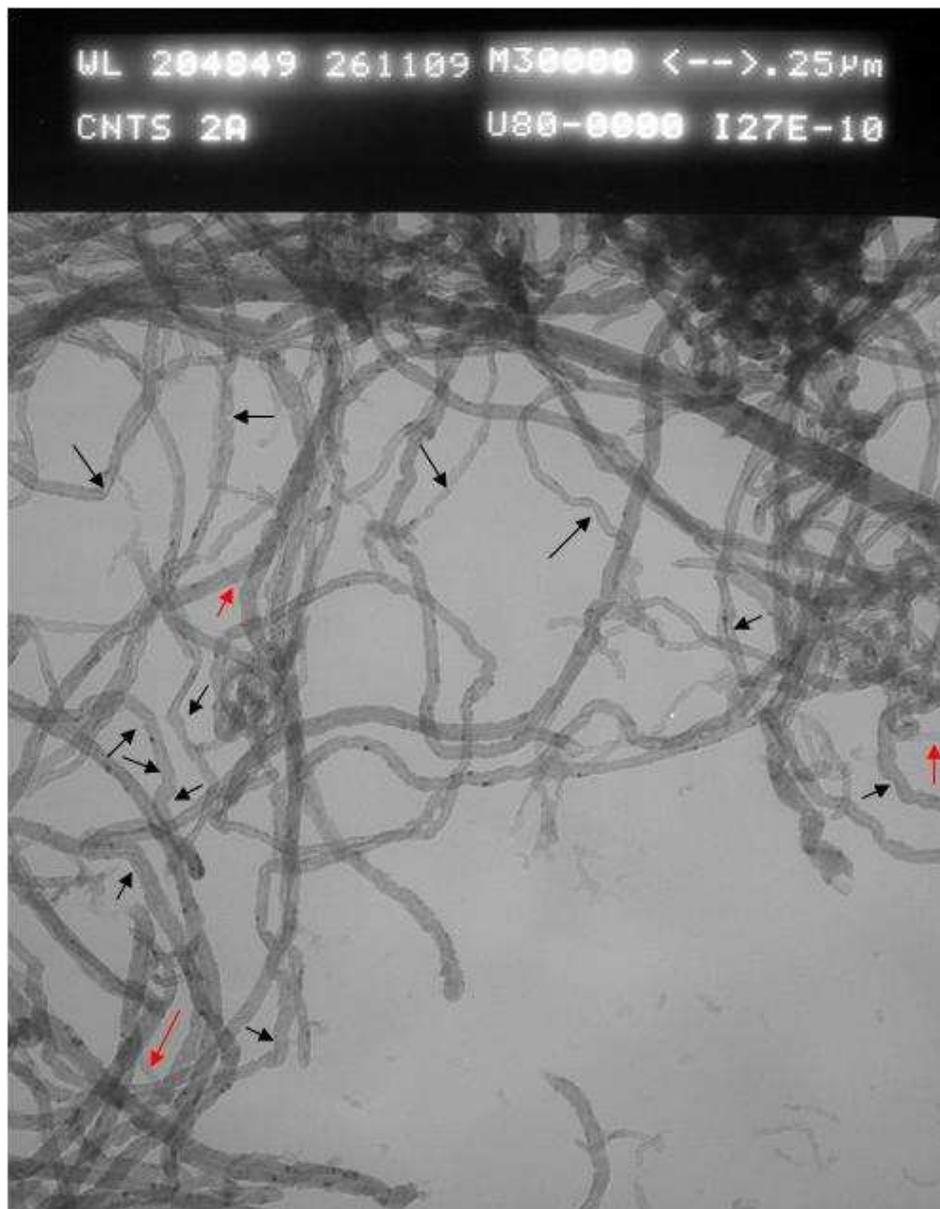


Figura 22: Imagem de MET da amostra 2A. Aumento de 30000 vezes.

A Figura 23 mostra a integridade da amostra, submetida a irradiação de micro-ondas (1400W) por 10 minutos, pressão de 80 bar e 280°C, utilizando ácido clorídrico concentrado. Percebe-se nesta imagem a presença de pontos pretos, indicando a presença de partículas metálicas (resíduos de catalisador). Os diâmetros encontrados foram de 0,082 µm a 0,115 µm de espessura. Chama atenção na imagem a boa dispersão e pequena quantidade de defeitos ou rearranjos dos NTC.

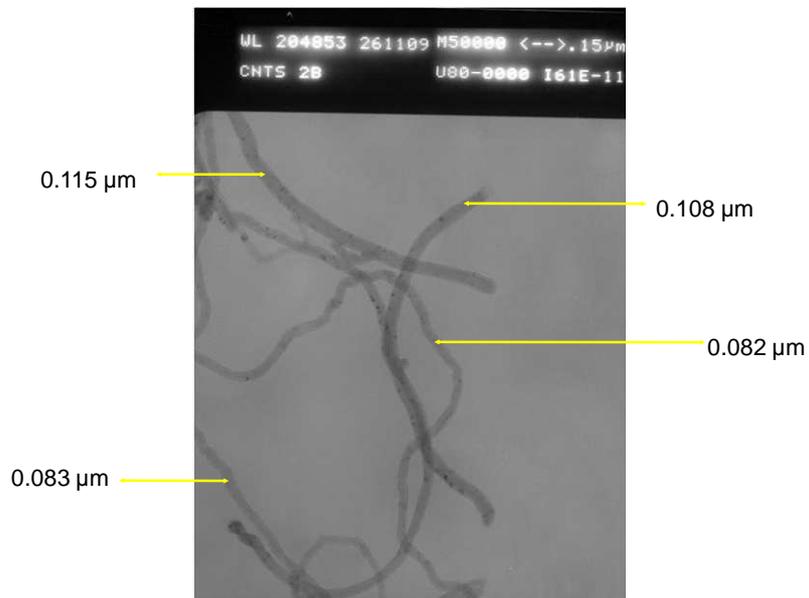


Figura 23: Imagem de MET da amostra 2B. Aumento de 50000 vezes.

A imagem da Figura 24 nos mostra o NTC 15 lavado com ácido clorídrico concentrado, sem irradiação de micro-ondas. Percebe-se a presença de partículas metálicas (pontos pretos) assim como alguns defeitos.

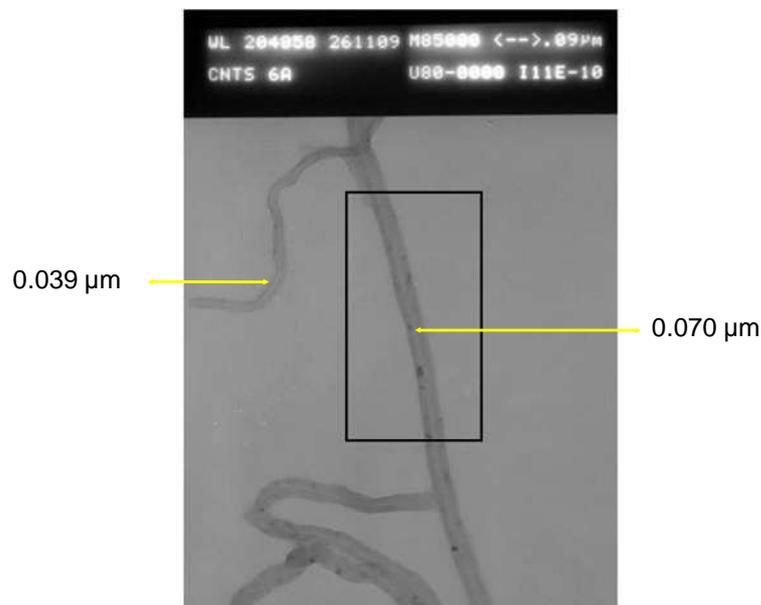


Figura 24: Imagem de MET da amostra 6A. Aumento de 85000 vezes.

Pelas imagens de MET, não se percebe o picotamento dos tubos, ou seja, o procedimento de purificação adotado, embora agressivo, não cortou os NTC. Alguns tubos curtos que são vistos nas imagens, já estavam presentes na amostra original (sem o uso de irradiação de micro-ondas).

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV é um equipamento que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. As imagens apresentada nas Figuras 25 e 26 foram obtidas da amostra 1A e mostra a presença de NTC ligados a partículas de sílica, onde os NTC cresceram. O detalhe deste suporte pode ser visto na Figura 26.

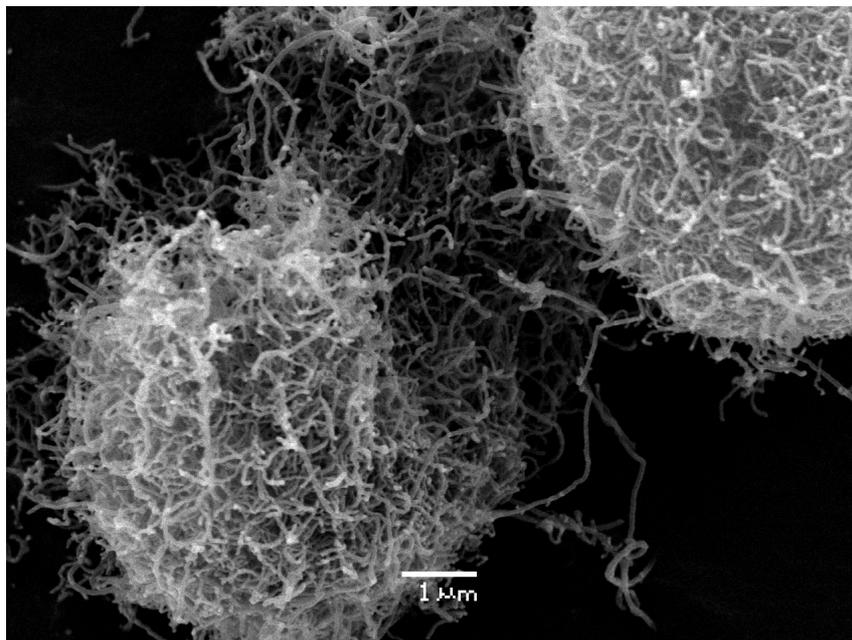


Figura 25: Imagem de MEV da amostra 1A, com microscópio operando a 20 KeV.

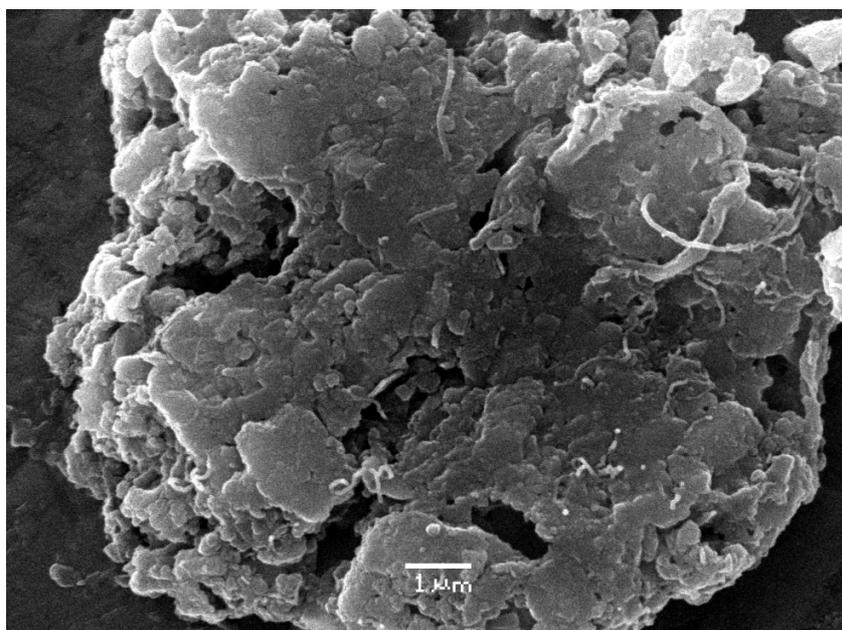


Figura 26: Imagem de MEV da amostra 1A, mostrando em detalhe o suporte onde os NTC foram crescidos.

5. CONCLUSÃO

Pelos resultados obtidos no estudo de purificação de nanotubos de carbono, utilizando aquecimento com irradiação de micro-ondas em meio ácido, é possível inferir as seguintes conclusões:

Quanto ao ácido utilizado – o ácido nítrico foi mais eficiente na remoção dos metais do que o ácido clorídrico. O uso de ácido nítrico concentrado (16 mol.l^{-1}) apresentou uma maior eficiência de remoção dos metais do que em solução diluída (8 mol.l^{-1});

Quanto ao tempo de irradiação de micro-ondas – para esta avaliação foi preciso estar atento à integridade do NTC. O procedimento adotado utiliza frascos hermeticamente fechados e com o aquecimento, atinge altas temperaturas (280°C) produzindo altas pressões (80 bar) sob a amostra e ainda, num meio ácido. Neste cenário, num tempo de 10 minutos de irradiação, tanto níquel quanto lantânio foram extraídos, quando ácido nítrico concentrado foi utilizado. Neste tempo de irradiação, materiais carbonáceos foram eliminados sem comprometimento na estrutura do NTC;

Quanto às técnicas de caracterização utilizadas – na síntese e purificação de materiais nanoestruturados, como os NTC a caracterização assume um papel de extrema importância, pois é a partir delas que estes materiais terão suas aplicações. A técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado é apropriada para a determinação das partículas metálicas, presentes nos NTC. Dados fornecidos pelas técnicas de espectroscopia Raman, análise térmica gravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura nos mostram a integridade dos NTC com eliminação das partículas carbonáceas.

Conclui-se que a metodologia proposta contribui para a obtenção de NTC com alta pureza, também apresenta como vantagem purificar sem alterar as propriedades estruturais do NTC permitindo a utilização deste material em sistemas que requerem NTC com esta característica, como sistemas biológicos, componentes elétricos, etc., os melhores resultados (NTC com maior pureza e com estrutura íntegra) são obtidos quando se utiliza aquecimento com irradiação de micro-ondas (sistema fechado, potência de 1400W, pressão 80 bar, temperatura 280°C) em meio de ácido nítrico concentrado, num tempo de irradiação de 10 minutos.

Trabalhos Futuros: A utilização do emprego de ultra-son para a purificação de nanotubos de carbono.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

BANDOW, S.; ASAKA, S.; ZHAO, X.; ANDO, Y. **Purification and magnetic properties of carbon nanotubes.** Appl Phys A; 67(1):23-7, 1998.

BANDOW, S.; RAO, A. M.; WILLIAMS, K. A.; THESS, A.; SMALLEY, R. E.; EKLUND, P. C.; **Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration.** J Phys Chem B, 101(44):8839-42, 1997.

BANERJEE, S.; HEMRAJ-BENNY, T.; WONG, S.S. **Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotube.** Adv Mater; 17(1):17-29, 2005.

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

BONARD, J. M.; STORA, T.; SALVETAT, J. P.; MAIER, F.; STOCKLI, T.; DUSCHL, C.; *et al.*, **Purification and size-selection of carbon nanotubes.** Adv Mater; 9(10):827-31, 1997.

CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. **The electronic properties of graphene.** REVIEWS OF MODERN PHYSICS, VOLUME 81, Janeiro-Março 2009.

CHANG, H. P.; BARD, A. J. **Scanning tunneling microscopy studies of carbon oxygen reactions on highly oriented pyrolytic-graphite.** J Am Chem Soc; 113(15):5588-96, 1991.

CHEN, C. M.; CHEN, M.; LEU, F. C.; HSU, S. Y.; WANG, S. C.; SHI, S. C.; *et al.* **Purification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method.** Diam Relat Mater, 13(4-8):1182-6, 2004a.

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

CHO, H. G.; KIM, S. W.; LIM, H. J.; YUN, C. H.; LEE, H. S.; PARK, C. R. **A simple and highly effective process for the purification of single-walled carbon nanotubes synthesized with arc-discharge.** CARBON, Vol.47, 3544-3549, 2009.

CHUNGCHAMROENKIT, P.; CHAVADEJ, S.; YANATATSANEEJIT, U.; KITIYANAN, B. **Residue catalyst support removal and purification of carbon**

nanotubes by NaOH leaching and froth flotation. Separation and Purification Technology, Vol. 60, 206–214, 2008.

CANÇADO L.G.; TAKAI, K.; ENOKI, T.; ENDO, M.; KIM Y. A.; MIZUSAKI, H.; JORIO, A.; COELHO, L. N.; MAGALHÃES-PANIAGO, R.; PIMENTA M. A. **General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman Spectroscopy.** Applied Physics Letters, V. 88, 163106; 2006.

COCCO, C. R. **Determinação de Resíduos de Catalisadores em Nanotubos de Carbono.** 2008. 80 f. Dissertação, Apresentada ao Mestrado de Nanociências da UNIFRA. 2008.

COLBERT, D. T.; ZHANG, J.; MCCLURE, S. M.; NIKOLAEV, P.; CHEN, Z.; HAFNER, J. H.; *et al.* **Growth and sintering of fullerene nanotubes.** Science; 266(5188):1218–22, 1994.

COLOMER, J. F.; PIEDIGROSSO, P.; FONSECA, A.; NAGY, J. B. **Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis.** Synthetic Met; 103(1-3):2482–3, 1999.

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

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

DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; PIMENTA, M. A. **Ressonance Raman Spectroscopy in One-dimensional Carbon Materials.** Anais da Academia Brasileira de Ciências, 78(3), 423-439, 2006.

DUJARDIN, E.; EBBESEN, T. W.; KRISHNAN, A.; TREACY, M. M. J. **Purification of single-shell nanotubes.** Adv Mater; 10(8):611–3, 1998.

FANG, H.T.; LIU, C. G.; LIU, C.; LI, F.; LIU, M.; CHENG, H. M. **Purification of single-wall carbon nanotubes by electrochemical oxidation.** Chem Mater, 16(26):5744–50, 2004.

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

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.** Science, vol. 306, 666-669, 2004.

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

243, 49-54, 1995.

HARUTYUNYAN, A. R.; *et al.* **Purification of single-wall carbon nanotubes by selective microwave heating of catalyst particles**, Journal of Physical Chemistry B, 106 (34) 8671–8675, 2002.

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

HOU, P. -X.; LIU, C.; CHENG, H. -M. **Purification of carbon nanotubes**; Carbon. vol. 46, 2003–2025, 2008.

HOU, P. X.; LIU, C.; TONG, Y.; XU, S. T.; LIU, M.; CHENG, H. M. **Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc discharge method**. J Mater Res; 16(9):2526–9, 2001.

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

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

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

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

JORIO, A.; PIMENTA, M. A.; SOUZA FILHO, A. G.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering**. New Journal of Physics 5, 139.1–139.17, 2003.

KAGAN, V. E.; BAVIR, H.; SHVEDONA, A. A.; **Nanomedicine and nanotoxicology: two sides of the same coin**, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine 1, 313– 316, 2005.

KIM, Y.; LUZZI, D. E. **Purification of pulsed laser synthesized single wall carbon nanotubes by magnetic filtration**. J Phys Chem B; 109(35):16636–43, 2005.

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

KO, F.- H.; LEE, C.- Y.; KO, C.- J.; CHU, T.- C. **Purification of multi-walled carbon nanotubes through microwave heating of nitric acid in a closed vessel**. Carbon, vol.43 727-733, 2005.

KOSHIO, A.; YUDASAKA, M.; IJIMA, S. **Disappearance of inner tubes and generation of double-wall carbon nanotubes from highly dense multiwall carbon nanotubes by heat treatment.** J Phys Chem C; 111(1):10–12, 2007.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O' BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. **C60 Buckminsterfullerene.** Nature, Vol. 318, n°14, 162-163, 1985.

KUO, C.- Y.; LIN, H.- Y. **Adsorption of aqueous cadmin(II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment.** Desalination. Vol. 249, 792-796, 2009.

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

LAMBERT, J. M. ; AJAYAN, P. M. ; BERNIER, P. ; PLANEIX, J. M.; **Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes.** Chem Phys Lett, 226(3–4):364–71, 1994.

LEE, J. D. Fundamentos da química inorgânica, São Paulo, SP : Edgard Blücher, 1976.

LEE, S.; PENG, Jr-W.; LIU, C.- H. **Raman study of carbon nanotube purification using atmospheric pressure plasma.** Carbon, Vol. 46, 2124–2132, 2008.

LI, F.; CHENG, H. M.; XING, Y. T.; TAN, P. H.; SU, G. **Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of hydrocarbons.** Carbon; 38(14):2041–5, 2000.

LI, Y.; ZHANG, X. B.; LUO, J. H.; HUANG, W. Z.; CHENG, J. P.; LUO, Z. Q.; et al.. **Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments.** Nanotechnology; 15(11):1645–9, 2004.

LIMA, M. D.; ANDRADE, M. J.; SKÁKALOVÁ, V.; BERGMANN, C. P.; ROTH, S. **Dynamic percolation of carbon nanotubes in liquid medium.** J. Mater. Chem., V. 17, 4846–4853, 2007.

LIU J.; ZUBIRI, M. R.; VIGOLO, B.; DOSSOT, M.; FORT, Y.; EHRHARDT, J. C.; McRAE, E. **Efficient microwave-assisted radical functionalization of single-walled carbon nanotubes.** Carbon, 45, 885-891, 2007.

LIU, J.; HARRIS, A. **Microwave-assisted acid digestion of alumina-supported carbon nanotubes.** Separation and Purification Technology, Vol. 62, 602–608, 2008.

LYU, S. C.; LUI, B. C.; LEE, T. J.; LIU, Z. Y.; YANG, C. W.; PARK, C. Y.; LEE, C. J. **Syntesis of high-quality single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of**

C₂H₂. Vol. 6, 734-735, 2003.

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

MACKENZIE K., DUNENS, O., HARRIS, A. T., **A review of carbon nanotube purification by microwave assisted acid digestion**. Separation and Purification Technology, 66, 209-222, 2009.

NEPAL, D.; KIM, D. S.; GECKELER, K. E. **A facile and rapid purification method for single-walled carbon nanotubes**. Carbon; 43(3):660-662, 2005.

NIYOGI, S.; HAMON, M. A.; HU, H.; ZHAO, B.; BHOWMIK, P.; SEN, R.; *et al.* **Chemistry of single-walled carbon nanotubes**. Acc Chem Res; 35(12):1105-13, 2002.

PARK, Y. S.; CHOI, Y. C.; KIM, K. S.; CHUNG, D. C.; BAE, D. J.; NA, K. H.; *et al.* **High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing**. Carbon, 39(5):655-61, 2001.

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

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

RINZLER, A. G.; LIU, J.; DAÍ, H.; NIKOLAEV, P.; HUFFMAN, C. B.; RODRIGUEZ-MACIAS, F.; *et al.* **Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization**. Appl Phys A; 67(1):29-37, 1998.

ROBERTS, J. A.; *et al.* **Electromagnetic wave properties of polymer blends of single wall carbon nanotubes using a resonant microwave cavity as a probe**, Journal of Applied Physics (8) (2004) 4352-4356, 1995.

SCHUCH, F. F.; BEVILAQUA, R. C. A.; FAGAN, S. B. **Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Nanotubos de Carbono e Aplicação Como Carreadores de Fármacos**. Disc. Scientia. Série: Ciências Naturais e Tecnológicas, S. Maria, v. 8, n. 1, p. 95-105, 2007.

SHAO, L.; TOBIAS, G.; SALZMANN, C. G.; BALLESTEROS, B.; HONG, Y. S.; CROSSLEY, A.; DAVIS, B. G.; GREEN, L. H.; **Removal of amorphous carbon for the efficient sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes**. Chemical Communications, 47, 5090-5092, 2007.

SHELIMOV, K.B., ESENALIEV, R. O., RINZLER, A. G., HUFFMAN, C. B.,

SMALLEY, R. E. **Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration.** Chem Phys Lett; 282(5-6):429–34, 1998.

SUZUKI, T.; SUHAMA, K.; ZHAO, X. L.; INOUE, S.; NISHIKAWA, N.; ANDO, Y.; **Purification of single-wall carbon nanotubes produced by arc plasma jet method.** Diam Relat Mater, 16(4-7):1116–20, 2007.

TAN, S. H.; GOAKA, J. C.; HONGA, S. C.; LEE, N.; **Purification of single-walled carbon nanotubes using a fixed bed reactor packed with zirconia beads.** Carbon, Vol.46(2), 245–254, 2008

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

UPADHYAYULA, V. K. K.; DENG, S.; MITCHELL, M. C.; SMITH, G. B. **Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review.** Science of the Total Environment, Vol.408, 1–13, 2009.

VIGOLO, B.; HÉROLD, C.; MARÊCHÉ, J. –F.; GHANGAJA, J.; GULAS, M.; NORMAND, F. L.; ALMAIRAC, R.; ALVAREZ, L.; BANTIGNIES, J. –L. **A comprehensive scenario for commonly used purification procedures of arc-discharge asproduced single-walled carbon nanotubes.** Carbon (2009), doi: 10.1016/j.carbon.2009.10.044

WANG, Y. H.; SHAN, H. W.; HAUGE, R. H.; PASQUALI, M.; SMALLEY, R. E. **A highly selective, one-pot purification method for single-walled carbon nanotubes.** J Phys Chem B, 111(6):1249–52, 2007

WANG, Y.; GAO, L.; SUN, J.; LIU, Y. Q.; ZHENG, S.; KAJIURA, H. **An integrated route for purification, cutting and dispersion of single-walled carbon nanotubes.** Chem Phys Lett; 432(1-3):205–8, 2006.

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

YAKOBSON, B. I.; SMALLEY, R. E.; **Fullerene Nanotubes: C1,000,000 and Beyond.** American Scientist, Vol. 85, 324, 1997.

YU, A. P.; BEKYAROVA, E.; ITKIS, M. E.; FAKHRUTDINOV, D.; WEBSTER, R.; HADDON, R. C.; **Application of centrifugation to the large-scale purification of electric arc-produced single-walled carbon nanotubes.** J Am Chem Soc; 128(30):9902–8, 2006.

YUDASAKA, M.; ZHANG, M.; JABS, C.; IJIMA, S.; **Effect of an organic polymer in purification and cutting of single-wall carbon nanotubes.** Applied Physics A Materials, Vol.71, 449–451, 2000.

ZANG, Z.; HU, Z.; LI, Z.; HE, Q.; CHANG, X. **Synthesis, characterization and application of ethylenediamine-modified multiwalled carbon nanotubes for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions.** Journal of Hazardous Materials, Vol.172, 958–963, 2009.

ZHANG, H.; SUN, C. H.; LI, F.; LI, H. X.; CHENG, H. M. **Purification of multiwalled carbon nanotubes by annealing and extraction based on the difference in van der waals potential.** J Phys Chem B; 110(19):9477–81, 2006.

ZHANG, J.; ZOU, H. L.; QING, Q.; YANG, Y. L.; LI, Q. W.; LIU, Z. F.; et al.. **Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes.** J Phys Chem B; 107(16):3712–8, 2003.

ZHAO, X. L.; OHKOHCHI, M.; INOUE, S.; SUZUKI, T.; KADOYA, T.; ANDO, Y. **Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes prepared by electric arc discharge.** Diam Relat Mater, 15(4-8):1098–102, 2006.

ZIMMERMAN, J. L.; BRADLEY, R. K.; HUFFMAN, C. B.; HAUGE, R. H.; MARGRAVE, J. L. **Gas-phase purification of single-wall carbon nanotubes.** Chem Mater; 12(5):1361–6, 2000.

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](#)