

2. NANOTUBOS DE CARBONO.

2.1 Estrutura Cristalina e Propriedades

Desde a primeira publicação a respeito dos nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT, do inglês *multi wall carbon nanotubes*) por Iijima [4], inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas com este material, pelo fato de apresentar melhores propriedades físicas comparados com os materiais já conhecidos. Existem dois tipos de CNTs: de parede simples e de parede múltipla. Os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT, do inglês *single wall carbon nanotubes*) podem ser considerados como uma folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica, cuja cavidade interna é oca. Os nanotubos de múltipla parede estão compostos por vários nanotubos de paredes simples dispostos em forma concêntrica (Figura 2.1).

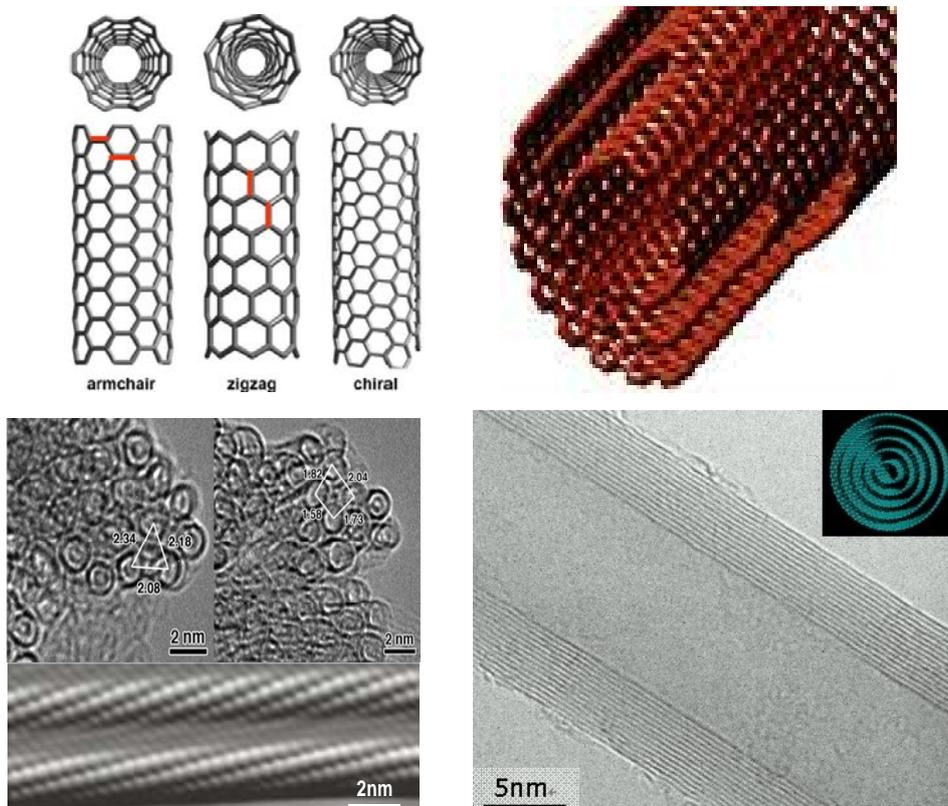


Figura 2. 1 Esquema dos nanotubos de carbono de parede simples (esquerda) e de múltipla parede (direita). Na parte inferior são apresentados micrografias por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e força atômica (AFM) para os SWCNT e TEM para MWCNTs [16].

Na folha de grafeno os átomos de carbono estão organizados na forma hexagonal, ligados entre si na configuração sp^2 . Este tipo de ligação confere boas propriedades mecânicas, por exemplo, modulo de Young na ordem de 1 TPa e limite de escoamento entre 30 e 70 GPa [7]. Dependendo da forma como é enrolada a folha de grafeno, chamado de ângulo *chiral* (figura 2.2), os CNTs podem apresentar propriedades eletrônicas interessantes, podendo ser condutores ou semicondutores. Fato que permite sua aplicação em dispositivos eletrônicos [6]. Os nanotubos de parede simples têm diâmetros de poucos nanômetros (< 3-4 nm) com comprimentos de poucos micrometros. Já os nanotubos de parede múltipla são estruturas mais complexas por terem vários nanotubos compondo sua estrutura. Em geral são considerados condutores metálicos. Seus diâmetros podem variar desde poucas unidades até dezenas de nanômetros, com comprimentos na ordem de dezenas de micrometros, mas podendo chegar à ordem de milímetros.

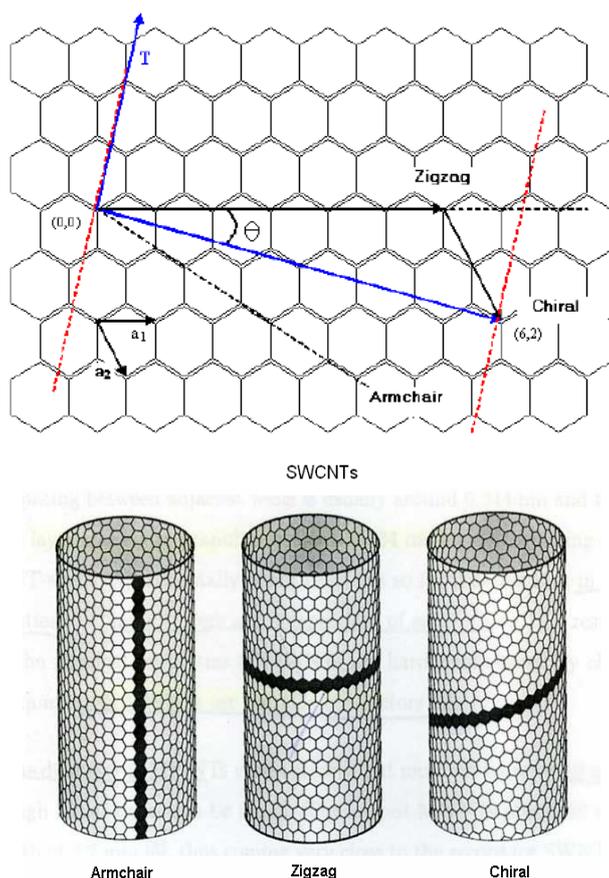


Figura 2.2 Esquema da geometria dos nanotubos de parede simples enrolando a folha de grafeno segundo os vetores de rede e angulo chiral [17].

Como é observado na figura 2.2 cada nanotubo é especificado pelo vetor *chiral* correspondente à direção de enrolamento da folha de grafeno. O vetor

chiral (C_h) pode ser representado por números inteiros (n, m) onde: $C_h = na_1 + ma_2$, e onde a_1 e a_2 são os vetores base da célula unitária do grafeno, sendo que:

Nanotubo chiral	$n \neq m$	$\vec{C}_h (n,m)$	$0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$
Nanotubo Armchair	$n = m$	$\vec{C}_h (n,n)$	$\theta = 30^\circ$
Nanotubo zigzag	$m = 0$	$\vec{C}_h (n,0)$	$\theta = 0^\circ$

O diâmetro do tubo depende dos valores de (n,m) sendo que:

$$d = L / \pi = |\vec{C}_h| / \pi = a(\sqrt{n^2 + m^2 + nm}) / \pi \quad (2-1)$$

Onde a é o parâmetro da rede hexagonal $a = \sqrt{3}a_0 = 2,49 \text{ \AA}$ e $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$ que corresponde a ligação C-C. Em resumo, pode se estabelecer que os nanotubos “armchair” são formados quando $n=m$ e os “zigzag” quando n ou $m = 0$. Todos os nanotubos “armchair” e nanotubos cujo valor $m-n$ é múltiplo de três são metálicos, os demais serão semicondutores [18].

Os nanotubos de carbono de parede múltipla são estruturas mais complexas devido à interação de vários tubos dispostos concêntricamente. O espaçamento entre os tubos (0,34nm) é similar ao espaçamento interplanar do grafite (0,335nm). Essa diferença se deve à curvatura dos nanotubos assim como às forças de Van der Waals. A configuração dos tubos concêntricos impõe restrições no seu diâmetro, mas não no seu ângulo *chiral*, podendo alternar-se as camadas entre condutores e semicondutores metálicos [19]. Por outro lado, vários estudos tentam entender como é o transporte eletrônico neste tipo de nanotubos já que resultados indicam que o transporte se dá pelas camadas mais externas, mas também se considera a presença de sub-bandas de energia com espaçamento muito próximo entre elas, de tal forma que podem ser preenchidas, por exemplo, por efeitos térmicos [20]. Modificando os MWCNTs com um ataque ácido, como será descrito nas próximas seções, suas pontas podem ficar expostas o que permitiria, por exemplo, que suas camadas internas fiquem expostas. Deste modo, ao entrar em contato com a matriz de um nanocompósito, as camadas internas do CNT também ajudariam na condução eletrônica.

A tabela 1, apresenta as principais propriedades dos CNTs, comparadas com outros materiais.

Tabela 2.1. Comparação de distintas propriedades dos CNTs comparados com outros materiais [21,22,23].

Propriedades/Materiais	CNTs	Fibras de Carbono	Aço AISI/SAE 1020	Cu eletrolítico UNSC 110000
E (GPa)	1250	250 – 400	210	130
σ (GPa)	11 - 63	2.2 – 2.7	0.38	0.2
Alongamento %	Aprox 20 -30%	1.5%	25%	48%
ρ g/cm ³	1.33 – 2.7	1.75	7.85	8.95
Resistividade *	0.005 $\mu\Omega$ -m – 10m Ω -m	0.4 $\mu\Omega$ -m	0.7 $\mu\Omega$ -m	0.017 $\mu\Omega$ -m
Condutividade térmica (W/m-K) 25 °C	2-3000 MWCNT 6000 SWCNT	50	53	400
Razão de aspecto: Longitude/ diâmetro	\approx 100 para MWCNT, 500 SWCNT			
Preço €/ gr	100 – 1000	100	0.0019	0.0042

* Dados da resistividade elétrica avaliados a temperatura ambiente.

As aplicações dos nanotubos de carbono são inúmeras. Entre as principais temos: nanocompósitos, dispositivos semicondutores, pontas de prova em microscópios de força atômica e como fonte de emissão de elétrons em microscópios eletrônicos, sensores, fontes de radiação, dispositivos para conversão de energia e sistemas de entrega de medicamentos na área médica [8,9,10].

2.2

Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

Uma das características dos CNTs é ser hidrofóbico o que dificulta seu contato com soluções líquidas especialmente as que contêm metais. Materiais com tensão superficial γ menor que 100-200 mJ/m² (Cs, Rb) normalmente molham os CNTs (figura 2.3), enquanto, materiais com tensão superficial maior não os molharão espontaneamente [14]. Como exemplo podemos citar o cobre ($\gamma=1430\text{mJ/m}^2$) Pb, Ga, Te, Fe, Ni, Co. Somando este fato a sua facilidade para se

aglomerar devido a sua alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro) e às forças de Van der Waals, a sua incorporação como reforço em diferentes materiais é um caso complexo, especialmente em matrizes cerâmicas e metálicas.

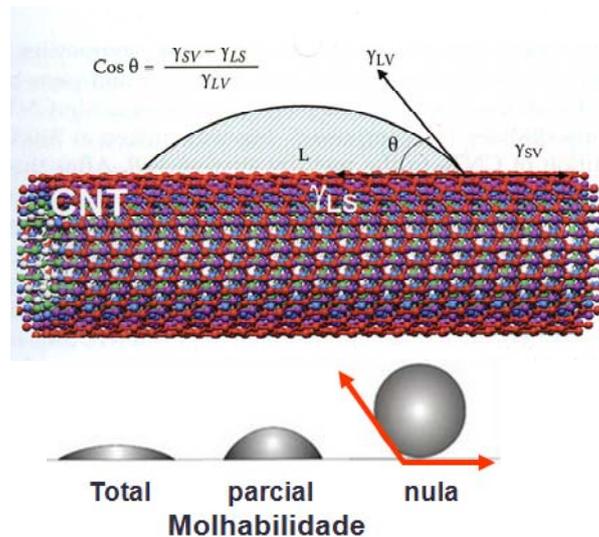


Figura 2.3. Esquema da molhabilidade de um sólido por um líquido observando o ângulo de contato assim como a tensão superficial entre as diferentes fases [14].

O modo experimental para quantificar a molhabilidade é através do ângulo de contato θ . Associando a energia livre de superfície à tensão superficial, a condição de equilíbrio é atingida quando:

$$\gamma_{s/g} = \gamma_{s/l} \gamma_{l/g} \cos \theta \quad (2-2)$$

onde $\gamma_{s/g}$ é a tensão superficial na interface sólido-gás, $\gamma_{s/l}$ é a tensão superficial na interface sólido-líquido e $\gamma_{l/g}$ é a tensão superficial na interface líquido-gás.

Quando θ tende a zero temos molhabilidade total; se θ tende a 180° molhabilidade nula.

A funcionalização é uma etapa prévia da síntese de nanocompósitos, aplicada geralmente para mudar algumas características dos CNTs, como sua hidrofobicidade, permitindo que eles formem soluções estáveis dispersando nanotubos em soluções aquosas e não aquosas (solventes orgânicos) quando é usado ultrassom para tal fim. Os vários tipos de grupos superficiais que são formados ou estruturas moleculares orgânicas adicionadas durante a funcionalização nas paredes dos CNTs permitem também que precursores de metais em solução sejam mais acessíveis a sua superfície, resultando em maior deposição ou decoração, melhorando a interface CNT-metal.

Existem vários tipos de funcionalização, classificadas como covalente, quando são utilizados métodos que fazem com que o nanotubo reaja

quimicamente, criando defeitos ou adesão molecular covalente (oxidação por ataque com ácidos) ou como não covalente, quando são usadas moléculas que são aderidas em sua superfície sem causar modificações nas ligações químicas e defeitos estruturais nos CNTs, como por exemplo os surfactantes, polímeros sintéticos e biomoléculas.

Outro tipo de funcionalização promissora é a dopagem dos nanotubos durante sua síntese. Adicionando de forma controlada átomos na estrutura dos CNTs, dopagens tipo $-p$ e $-n$ são feitas para modificar suas propriedades eletrônicas. Os átomos comumente utilizados para esse tipo de funcionalização são: fósforo, boro e nitrogênio [18,20].

2.2.1 Funcionalização não Covalente

A funcionalização não covalente envolve adsorção. Vários tipos de moléculas anfífilas (surfactantes) são usados por ter componentes hidrofóbicos e aromáticos, que interagem com as paredes dos CNTs por interações hidrofóbicas e/ou interações eletrônicas π - π . O outro componente, hidrofílico (carregado eletricamente ou não), interage com água [24].

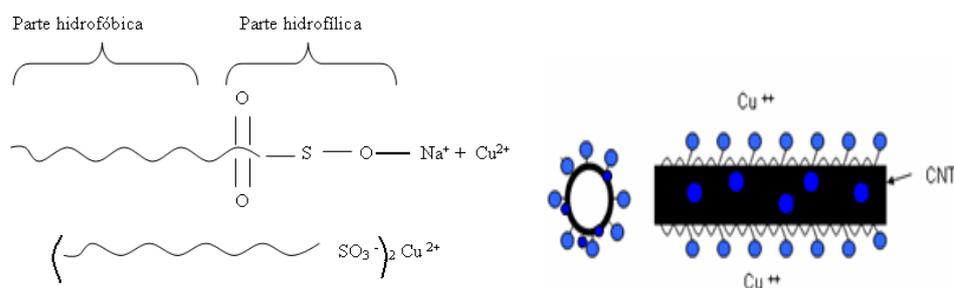


Figura 2.4. Esquema das partes constitutivas de um surfactante SDS, dodecil sulfonato de sódio (figura esquerda) e sua possível interação com íons metálicos de cobre [25].

A dispersão dos CNTs usando surfactantes é dependente do tempo de agitação, assim como da relação massa surfactante / massa nanotubos. O surfactante mais usado é o SDS (Figura 2.4) tipo aniônico (dodecil benceno sulfonato de sódio) onde as moléculas do SDS podem exercer uma força localizada para dispersar os MWCNTs devido à aplicação do ultrassom. Os MWCNTs são cobertos com uma camada de poucos nanômetros de surfactante.

Jonrong Yu et al. [26], estabeleceram que para uma dispersão efetiva, a mínima relação entre surfactante e MWCNT é 1,5:1. Além disso, estabeleceram usando espectroscopia por infravermelho que a máxima concentração de MWCNTs que pode ser homogeneamente dispersa em solução aquosa é da ordem de 1.4% em massa.

Jinwei et al. [27] produziram nanocompósitos SiO₂-CNTs usando surfactantes catiônicos, como “brometo de amônio cetymetil” (C16TMAV), aniônicos, como o ácido poli-acrilico (PAA), e não iônico, como C16EO. Os mecanismos de dispersão incluem efeitos de repulsão elétrica, sendo que os surfactantes de caráter catiônico tiveram melhor desempenho na dispersão dos CNTs.

Um dos problemas encontrados ao usar surfactantes é a possível instabilidade das soluções por longos períodos de tempo. Funcionalização não covalente usando biomoléculas como “chitosan” e ADN tem demonstrado grande efetividade na separação de nanotubos com diferentes estruturas eletrônicas por cromatografia de troca iônica e conferindo estabilidade nas soluções aquosas na ordem de 2 a 4 meses [28,29].

2.2.2 Funcionalização Covalente

A funcionalização covalente para CNTs pode ser descrita por três aproximações chamadas: química ativada termicamente, modificação eletroquímica e funcionalização fotoquímica [15].

Funcionalização química ativada termicamente. O processo de oxidação dos CNT envolve extensivo tratamento de ultrassom em ácido nítrico e sulfúrico concentrados. As drásticas condições levam a abrir as pontas e formação de buracos nas paredes e as oxida com a liberação de dióxido de carbono. Possíveis modificações ou alterações deste processo incluem prévio ataque com ácido e posterior incorporação de outras moléculas mediante reações de adição nas paredes, possibilitando assim o acoplamento direto de grupos funcionais nos átomos conjugados π . Com estes processos geralmente só se atinge 10% da funcionalização dos átomos das paredes dos nanotubos. Uma variante é a

substituição em nanotubos fluorinados, onde os átomos de flúor podem ser trocados usando reações de substituição nucleofílicas (álcool, aminas, reagentes gringard, componentes de alquil lítio). Como resultado, 15% dos átomos de C das paredes foram funcionalizados.

CNTs em bulk modificados eletroquimicamente. Ocorre via acoplamento eletroquímico de sais aromáticas “diazonium” e resíduos fenólicos. Com este procedimento foi obtido 5% de funcionalização. O acoplamento de “diazonium” causa incremento na resistência elétrica dos CNT assim como o incremento de defeitos, como foi observado usando espectroscopia Raman. O incremento na resistência pode ser atribuído à dopagem tipo n sobre a oxidação do grupo amina, reduzindo assim a concentração de buracos nos tubos tipo p.

Funcionalização fotoquímica. Foto-irradiação tem sido usada para gerar espécies reativas como “nitrenes”. Um componente ácido é utilizado como o precursor de “nitrene”. Apenas um relato com este método tem sido satisfatório, onde pesquisadores usaram OsO₄ (tetraóxido de ósmio) sob radiação ultra violeta. Como resultado, aumentou-se a resistência elétrica dos nanotubos.

O método mais usado na produção de nanocompósitos é a oxidação das paredes dos nanotubos usando ataque químico com ácidos devido à sua fácil aplicação. No entanto, neste processo os nanotubos são submetidos a condições severas, que causam defeitos, além da perda de material (eficiência do processo). Isto deve-se ao fato de o processo utilizar lavagens sucessivas e filtragem para separação dos nanotubos da solução.

Com a oxidação são gerados grupos funcionais tipo carboxílicos (-COOH), onde o átomo de carbono do COOH é ligado covalentemente com os átomos de carbono da superfície dos nanotubos. Através de reações de substituição de enlaces duplos e outras reações (figura 2.5), poderia-se deslocar o grupo OH permitindo o acoplamento de outro tipo de moléculas mais complexas, como ligações amida, ester, fluorinização, etc. [29].

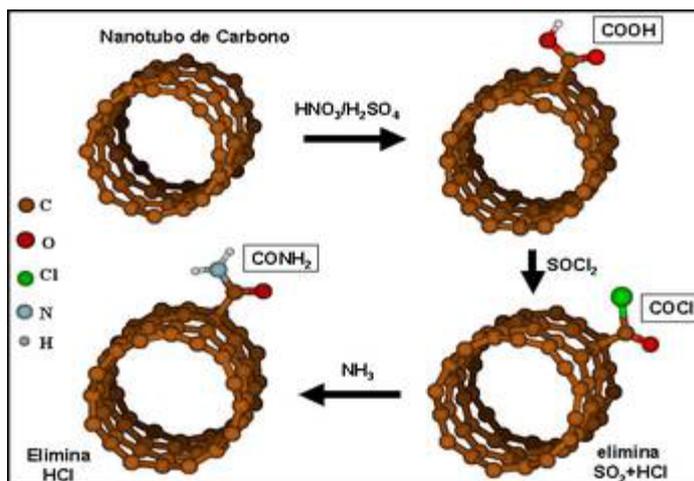


Figura 2.5. Esquema da formação de grupos funcionais carboxílicos por ataque químico e possível substituição com outros grupos funcionais [29].

Outro tipo de grupos funcionais hidroxílicos também são formados: os carbonílicos. A presença de grupos carboxílicos reduz as forças de Van der Waals o qual facilita a sua separação dos nanotubos. Em geral, processos de oxidação que utilizam gases incrementam os grupos hidroxílicos e carbonílicos, enquanto os de oxidação, que utilizam solução líquida, aumentam os tipos carboxílicos. Nos primeiros se obtém uma melhor separação dos nanotubos, enquanto no segundo se observa uma melhor incorporação de moléculas ou nanopartículas em sua superfície [30].

Os ácidos comumente usados são HNO_3 , KMNO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 e gases como o ozônio (O_3). Uma das variáveis a medir é a extensão da superfície oxidada, uma vez que o principal objetivo é criar grupos funcionais que incrementem a troca iônica e que sirvam como pontos de ancoramento de estruturas moleculares ou nanopartículas.

Kevin A. Wepasnick et al [31] mediram com XPS (espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X) o nível de oxidação da superfície, que variou de 0,9% para nanotubos como produzidos, até 10,2% para nanotubos tratados com mistura de ácidos nítrico e sulfúrico. Os demais ácidos apresentaram valores intermediários. Esses resultados indicariam que esta mistura de ácidos foi mais eficiente para gerar principalmente grupos carboxílicos. Por outro lado existe grande controvérsia entre as condições do tratamento, especialmente do tempo de ataque e concentração dos ácidos, já que dessas variáveis depende não só a formação de grupos funcionais, como também a criação de defeitos que podem prejudicar os CNTs. Por exemplo, Yu-Chun Chiang et al [30] usaram uma mistura

de 4M de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ a qual se mostrou ótima quando os CNTs foram tratados por 24 horas. Tempos menores de ataque químico iguais a 12h [32], 8 h [33] e 6 h [34] foram relatados respectivamente como as melhores condições de funcionalização sem afetar consideravelmente os CNTs. No entanto, problemas como encurtamento, diminuição na estabilidade térmica e cristalinidade foram observados.

As diferentes etapas que acontecem no ataque com ácidos podem ser resumidas no esquema da figura 2.6. Ao adicionar os MWCNTs numa solução ácida os pontos que vão reagir primeiro são os sítios ativos. As drásticas condições levam a abrir as pontas e formação de buracos nas paredes [35]. Podem existir locais com defeitos e desordem na superfície dos MWCNTs, podendo haver lugares com carbono amorfo. Esses lugares possuem maior energia e são locais específicos onde a funcionalização acontece com maior facilidade [36,37]. Essa reatividade química nas pontas é consequência da presença de defeitos como anéis pentagonais.

Nos defeitos formados é promitente a oxidação das paredes e formação dos grupos funcionais (reações de adição) com liberação de dióxido de carbono. Em geral, reações de adição às ligações duplas carbono-carbono causam a transformação da hibridização de sp^2 para sp^3 , a qual é associada com a mudança geométrica de uma ligação local trigonal-planar para tetraédrica. Esse processo é mais pronunciado nas pontas devido a sua curvatura, em comparação com as paredes, a qual possui menor curvatura em uma direção só [37]. Outros tipos de defeitos apresentados são o curvamento, o encurtamento dos nanotubos, e os efeitos topológicos como rotações de ligações e rotações de “Stones-Wales”. As rotações “Stones Wales” são compostas por dois pares de anéis pentagonais (5) e heptagonais (7), que se denota como defeito 7-5-5-7. Esse tipo de defeito incrementa a curvatura, enquanto as reações de adição são favorecidas nesses pontos. G. Maurin et al [35], observaram que ao ser usado somente com ácido nítrico os efeitos de dobramento e encurtamento foram minimizados.

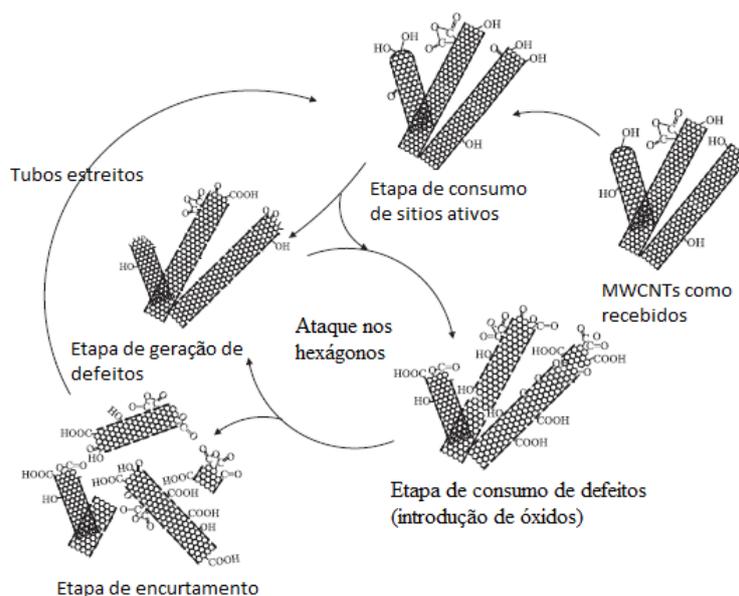


Figura 2.6. Esquema das diferentes etapas que acontecem no ataque com ácidos. Criação de defeitos, sítios ativos, incorporação de grupos funcionais e encurtamento são apresentados durante a oxidação.

Funcionalização com micro-ondas. Uma nova alternativa é o uso de micro-ondas no processo de ataque com ácidos. Este é frequentemente mais eficiente por necessitar menos tempo para gerar grupos funcionais, envolver condições de reação menos severas (baixa temperatura, pouca quantidade e concentração de ácido, ausência de agitação), assim como por ajudar na eliminação de partículas de catalisadores com maior eficiência comparada com técnicas convencionais. [38,39,40,41]. A temperatura atingida pelos CNTs neste processo está relacionada com a potência usada no equipamento. Potências da ordem de 400 W e 1200 W produzem temperaturas que variam de 135 °C até 287 °C, para um tempo de aplicação de 10 min. A baixa temperatura pode ser um fator crítico pois pode estar eliminando os grupos funcionais criados durante a oxidação [42].

Possíveis desvantagens da funcionalização covalente: Além dos defeitos mencionados anteriormente como abertura das pontas, encurtamento, dobramento e descontinuidade nas paredes, a funcionalização covalente poderia afetar as propriedades eletrônicas mudando, por exemplo, o caráter metálico de alguns nanotubos para semicondutores [43,44]. Resultados contrários foram obtidos por Bijay P tripathi et al [45] que usaram CNTs funcionalizados com ácido sulfônico para aplicações de membranas em células de hidrogênio. A funcionalização com

este tipo de ácido melhorou a condutividade dos CNTs, além de dar estabilidade mecânica na membrana quando formavam-se bolhas.

As propriedades mecânicas dos CNTs poderiam diminuir gradualmente, como foi reportado por Z.Q. Zhang et al [46] que usaram simulação dinâmica molecular. A resistência mecânica, ductilidade e módulo de elasticidade são sensíveis com a funcionalização, pois são controladas por ruptura local de ligações. Diminuição no módulo de elasticidade entre 4% e 6% foi relatado para alto grau de funcionalização, após atingir 15%.

2.3 Dispersão de CNTs Usando Ultrassom

Ultrassom é amplamente usado para dispersar CNTs em soluções líquidas. O tipo de equipamento que está sendo mais usado é o de ponteira. Ao aplicar ultrassom com ponteira, uma grande força cortante esfolia os aglomerados de nanotubos por cavitação, onde ocorre um processo de formação, crescimento e colapso de bolhas de ar. A eficiência do processo de cavitação é dependente de muitos parâmetros como tipo de solvente, pressão de vapor, viscosidade e tensão superficial, além de parâmetros do ultrassom como frequência, intensidade e tempo de agitação. Estes últimos governam o processo de dispersão, como foi reportado por Qiaohuan Cheng et al [53]. Eles determinaram que a partir de certo tempo de agitação e potência aplicada à dispersão atinge um patamar e praticamente se mantém constante, como é observado na figura 2.7.

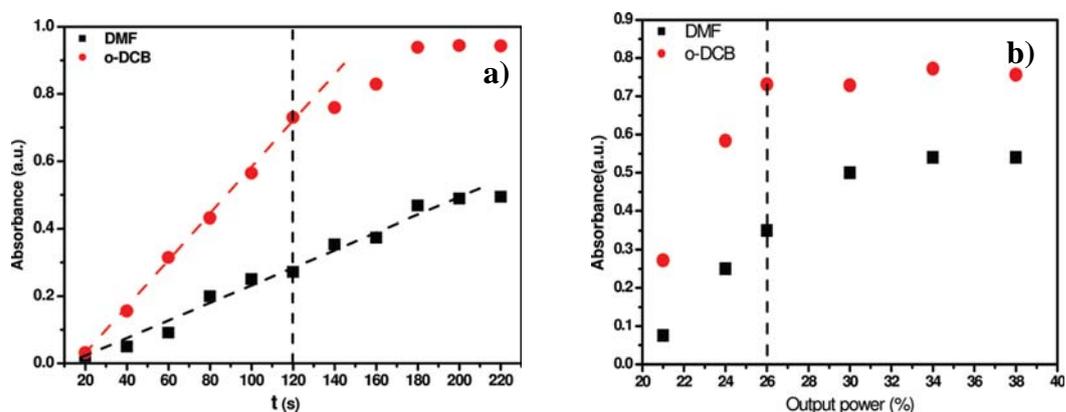


Figura 2.7. a) Absorbância em função do tempo de ultrassom de 0.04 mg/mL de SWCNTs em solventes o-diclorobenzeno (o-DCB) e dimetil formaldeído (DMF). b) Influência da amplitude da potência de ultrassom na dispersão. Observa-se nos dois gráficos que a partir de certo valor atinge um patamar de dispersão máxima dado pelo valor de absorbância.

O ultrassom convencional poderia não ser eficiente para separação dos CNTs. Quando eles são adicionados num meio líquido em forma aglomerada, uma camada de ar cobre os aglomerados. Devido à natureza de onda do ultrassom, a onda incidente transportada num meio líquido pode ser amortecida na interface gás/líquido, a qual faz com que inicialmente o processo não seja eficiente para dispersão [47]. Por outro lado, evidência significativa de fragmentação dos nanotubos devido a ultrassom de ponta (frequência 42kHz por 15 min) foi reportado por E.A. Zaragoza-Contreras et al [48].

Outra variável importante na separação dos CNTs é o tipo de solução que vai ser usado para dispersão. Geralmente quando eles são previamente funcionalizados, utiliza-se água. No entanto, soluções orgânicas como acetona, tolueno, cloroformo, tetrahidrofurano, têm se mostrado mais adequadas, especialmente quando vão ser sintetizados nanocompósitos de matriz polimérica [49, 50, 51,52].

Outros tipos de solvente como as bases de Lewis sem hidrogênio ligado como dimetilformamida (DMF), *N-methylpyrrolidone* (NMP), *hexamethylphosphoramide* (HMPA) e *dimethylsulfoxide* (DMSO), os quais possuem pares de elétrons doadores e baixos parâmetros de ligação com hidrogênio, têm mostrado a capacidade de produzir soluções estáveis. Outros estudos indicam que solvente tipo amida (*alkyl* amida) é mais favorável devido a que são sistemas π altamente polarizados com ótima geometria (apropriado comprimento de ligação e ângulos). Solventes tipos *ortho-diclorobenzene* (o-DCB) e *monochlorobenzene* (MCB) têm sido eficazes devido à similaridade entre as moléculas aromáticas do solvente com as paredes do nanotubo [53].