



Nádia Ferreira de Andrade

*Os efeitos da temperatura sobre a oxidação
de nanotubos de carbono*

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza, Julho de 2010



Nádia Ferreira de Andrade

*Os efeitos da temperatura sobre a oxidação
de nanotubos de carbono*

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Curso de Pós-Graduação em Física da Uni-
versidade Federal do Ceará como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Mes-
tre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Universidade Federal do Ceará

Fortaleza, Julho de 2010

Dedicatória

*Aos meus pais, Antônio e Otaciana,
minhas irmãs, Márcia e Tatiana e ao
meu noivo, Victor Yure, pelo apoio
e incentivo incondicional.*

Agradecimentos

À Deus, pelo dom da vida e por me proporcionar condições físicas e emocionais para lidar com as adversidades do cotidiano;

Aos meus pais, Antônio Nonato e Maria Otaciana, pelo grande amor prestado, pelos exemplos de garra, perseverança e fé que me foi passado e pelos ensinamentos que fizeram de mim o que sou hoje;

Às minhas duas queridas irmãs, Márcia e Tatiana, pelo carinho e amizade, pelos sábios conselhos e pelo auxílio sempre presente;

Ao meu amado, Victor Yure, por tantos anos de amizade, respeito, carinho e companheirismo, por ser meu grande incentivador e por vibrar comigo em todas as minhas conquistas;

Às minhas tias, Neide e Dora, por assumirem papel de mãe em muitas etapas da minha vida, por tantas demonstrações de carinho e afeto ministrados à mim e às minhas irmãs;

Aos meus cunhados Paulo César e Almeida pelos exemplos de conquistas alcançadas, pelas palavras de incentivo e por me mostrarem que podemos chegar bem mais longe do que imaginamos quando utilizamos os estudos como ponte;

Ao Professor Antônio Gomes de Souza Filho, pelos preciosos ensinamentos, pela confiança e incentivo, pelas oportunidades oferecidas e por me orientar desde a minha iniciação científica, sendo sempre tão sábio, paciente e compreensivo comigo;

Ao Professor Josué Mendes Filho, pela sua infinita disposição em ajudar, não medindo esforços para proporcionar a todos os estudantes condições de trabalho adequadas;

Ao Professor Oswaldo L. Alves, por ter me proporcionado a oportunidade de passar por um período de intenso aprendizado no LQES e por sempre ter se mostrado preocupado e atencioso comigo;

Ao casal Carolina e Marcelo, por me receberem em sua casa na minha estada em Campinas, pelos momentos tão agradáveis e descontraídos oferecidos, pela atenção e pelos

valerosos ensinamentos, tanto pessoais quanto profissionais;

Ao Diego Stéfani, pela infinita paciência, pelo incentivo e indispensável contribuição, por todo auxílio ministrado para com o desenvolvimento da minha dissertação e principalmente por ter se mostrado amigo em todos os momentos;

Aos estudantes e pesquisadores do LQES, Amauri, Carolina, Diego, Natália, Rafael, Rafaella, Renan, Victor e ao Paulinho, por me acolherem tão bem naquele laboratório e principalmente pelo auxílio prestado em todos os momentos em que precisei. Ter conhecido, poder ter trabalhado e trocado experiências com vocês foi uma das minhas grandes conquistas. A todas as amizades semeadas ali; ao casal Andrey e Ana Paula, por me aturarem sempre, pelas incontáveis caronas, pela preocupação com o meu conforto e por sempre estarem dispostos a me ajudar e ao casal Odair e Leilinha, pela amizade, pelas sugestões e pelo apoio durante todo esse período;

Ao Anderson, por ter sido meu grande amigo, pelos conselhos e pela companhia em inúmeros momentos. Aos amigos da licenciatura, Danilo, Nyla, Josivan e Iramilson;

Aos companheiros de estudo do bacharelado, Philipe, Euclides, Igor, Italo, Silvia, Alberto, Namor e Jorge André, pelas palavras de incentivo, pela acolhida e pelo carinho, pelos diversos momentos de discussões e pelas tantas vezes que tentamos aprender Física juntos;

A todos os colegas da graduação e do mestrado, César, Diego, Joelma, Robson, Rocicler, Rogelma, pela ajuda, pela convivência, pelo apoio e pelos momentos de descontração e amizade.

Aos meus professores da graduação e da pós, André Auto, Carlos Alberto, Eloneid, Euclimar, Giovanni, Jean Alex, Marcos Antônio, Marlúcia, Murilo, Wandemberg, Raimundo, Ramos, Renan, Paulo de Tarso e Parente por me ensinarem a me apaixonar pela Física, me auxiliando na dura jornada e pelos tantos incentivos que recebi de muitos deles;

Aos amigos do laboratório de Espectroscopia Raman, em especial ao Cleânio e ao Mano (Manoel), pelas conversas descontraídas e por estarem sempre dispostos a me ajudar. Ao Johnny, pela amizade e pela ajuda prestada na utilização dos equipamentos. Ao Tiago, pela atenção e disposição. Ao José Júnior, Yvonne e ao professor Eduardo Bedê pela ajuda com o MEV;

Aos companheiros da sala 01, Carlos, Ezequiel, Gustavo e Janete, pelas divertidas conversas e por proporcionarem um clima de trabalho descontraído e agradável. À Audilene pelas imagens disponibilizadas e pelas sugestões;

A todos que, de alguma maneira, prestaram apoio e torceram por mim;

Às secretárias do Departamento e da Pós-Graduação, Maria Creuza da Silva, Rejane Coelho, Ana Cleide Ferreira, Michele Ferreira, Vera Lúcia dos Santos e Luiza Barros por toda assistência prestada no que foi preciso;

Ao CNPq e ao programa CAPES-PROCAD (UFC-UNICAMP-UFF-UNIFRA) pelo suporte financeiro.

“Não há nada que seja maior evidência de insanidade, do que fazer a mesma coisa dia após dia e esperar resultados diferentes”

Albert Einstein

Resumo

Os nanotubos de carbono apresentam extraordinárias propriedades físico-químicas que têm sido exploradas para aplicações que vão desde a ciência de materiais até a biologia. No entanto, a maioria das aplicações requer modificações químicas dos nanotubos de modo a explorar ao máximo seu potencial. Neste contexto, o desenvolvimento de protocolos de tratamento e de purificação é muito importante. O objetivo deste estudo é contribuir para o entendimento de como a mudança de uma variável específica, a temperatura, afeta as propriedades físico-químicas dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTs) durante a purificação. Um grama (1g) de MWNTs (Ctube 100, CNT Co. Ltd., Incheon - Coréia do Sul) foram submetidos a um refluxo de ácido nítrico 9 mol/L por 12 horas em temperaturas de 25°C, 75°C, 125°C e 175°C. Após o refluxo, as amostras foram resfriadas em um banho térmico, filtradas em condições de vácuo com uma membrana de PTFE de 0,2 μm e lavadas com água deionizada até que o pH neutro do filtrado foi atingido. Por último, os MWNTs oxidados foram secos em vácuo durante 48 h. As técnicas utilizadas neste trabalho para a realização das caracterizações forneceram resultados que tratam desde características macro e de superfície até as associadas ao nível atômico. A estabilidade térmica foi analisada por meio de medidas de TGA, uma vez que muitos dos grupos funcionais criados no tratamento são termicamente instáveis. A oxidação resultante do tratamento introduz grupos polares na superfície dos MWNTs e assim cria a estabilidade eletrostática necessária para uma dispersão estável em meio aquoso. A estabilidade foi avaliada para cada amostra por meio de medidas de potencial zeta. A quantidade e o tipo de resíduos catalíticos presentes nas amostras antes e depois do tratamento foram analisados através de medidas de EDX e UV-VIS. Medidas de espectroscopia Raman Confocal permitiram a análise específica dos defeitos estruturais criados sobre a superfície dos tubos, em consequência do processo de oxidação. Constatou-se que os experimentos Raman devem ser realizados sobre muitos pontos para poder acessar as propriedades médias das amostras. A capacidade de adsorção da superfície de cada amostra após o tratamento foi inspecionada através de medidas de área superficial específica (método BET). Ao comparar os resultados de diferentes técnicas, foi possível acessar os efeitos da temperatura do tratamento sobre as propriedades físico-químicas relevantes, permitindo assim a obtenção de amostras bem caracterizadas que serão úteis para futuros estudos em áreas bio-relacionadas.

Abstract

Carbon nanotubes exhibit remarkable physico-chemical properties which have been exploited for applications ranging from materials science to biology. However, most of the applications requires the chemical modification of the nanotubes in order to exploit their maximum potential. In this context, the development of protocols for treatment and purification is very important. The purpose of this study is to contribute for the understand on how the change of a particular purification parameter, temperature, affects the physico-chemical properties of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) during the purification. One gram (1g) of MWNTs (Ctube 100, CNT Co. Ltd., Incheon - South Korea) were subjected to a reflux with nitric acid 9 mol/L for 12 hours at temperatures 25°C, 75°C, 125°C and 175°C. After refluxed, the samples were cooled down in a heat bath, filtered in vacuum condition using a PTFE membrane of 0,2 μ m and washed with deionized water until the neutral pH of the filtrate was reached. Afterwards, the oxidized MWCNTs were dried in vacuum for 48 h. The experimental techniques used in this work to perform the samples characterization provide results that allow to get information from macro and surface characteristics to those associated with the atomic level. Thermal stability was analyzed by TGA measurements, since many of the functional groups created during the treatment are thermally unstable. Oxidation resulting from treatment introduces polar groups on the surface of MWNTs thus creating the electrostatic stability required for a stable dispersion in aqueous medium. The stability was evaluated for each sample by zeta potential measurements. The amount and type of catalytic residues present in the samples before and after treatment were analyzed by means of EDX and UV-VIS. Techniques confocal Raman spectroscopy measurements allowed the specific analysis of the structural defects created on the surface of the tubes as a consequence of oxidation process. It was found that Raman experiments should be performed on may points of the sample in order to access their average properties. The adsorption capacity of the surface of each sample after treatment, were inspected through specific surface area measurements (BET method). By comparing the results of different techniques it was possible to access the effects of temperature on the treatment on the relevant physico-chemical properties thus allowing us to have well characterized samples that will be useful for further studies in biorelated areas.

Sumário

Lista de Figuras	p. xii
Lista de Tabelas	p. xvi
Introdução	p. 17
1 Visão Geral sobre os Nanotubos de Carbono	p. 20
1.1 As peculiaridades do elemento Carbono	p. 20
1.2 Nanotubos	p. 25
1.2.1 Estrutura atômica	p. 25
1.2.2 Estrutura Eletrônica	p. 28
1.2.3 Propriedades Vibracionais	p. 29
1.3 Síntese e purificação dos nanotubos	p. 30
1.3.1 Métodos de síntese	p. 30
1.3.2 Métodos de purificação	p. 33
2 Fundamentação Teórica	p. 35
2.1 Análise Termogravimétrica	p. 35
2.1.1 Aspectos Gerais	p. 35
2.1.2 Aparato Instrumental	p. 36
2.2 Potencial Zeta (ζ)	p. 38
2.2.1 A teoria da dupla camada elétrica	p. 38
2.2.2 Mobilidade eletroforética e o potencial ζ	p. 39

2.3	Espectroscopia Raman	p. 42
2.3.1	Aspectos Gerais	p. 42
2.3.2	Tratamento clássico e quântico do espalhamento Raman	p. 45
2.3.3	Microscopia Raman Confocal	p. 49
2.4	Área Superficial (BET)	p. 50
2.4.1	Aspectos Gerais do fenômeno da adsorção	p. 50
2.4.2	Isotermas de Adsorção	p. 51
2.4.3	Monocamada e Multicamada de adsorção	p. 51
2.4.4	Teoria Cinética para a descrição do modelo BET	p. 52
2.5	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	p. 57
2.6	Espectroscopia Eletrônica de Absorção UV/VIS	p. 61
3	Procedimentos Experimentais	p. 65
3.1	Preparação das amostras	p. 65
3.2	Análise Termogravimétrica	p. 67
3.3	Pesagem do Resíduo Metálico	p. 67
3.4	Análise dos eluídos ácidos utilizando espectroscopia UV-VIS	p. 69
3.5	Área Superficial (BET)	p. 70
3.6	Potencial Zeta (ζ)	p. 70
3.7	Medidas de EDX	p. 71
3.8	Microscopia Raman Confocal	p. 72
4	Caracterização das Amostras	p. 76
4.1	Análise Termogravimétrica	p. 76
4.2	Análise dos eluídos (Espectroscopia UV-VIS)	p. 80
4.3	Análise do Potencial Zeta (ζ)	p. 82
4.4	Análise da Área Superficial (BET)	p. 85

<i>Sumário</i>	xi
4.5 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X	p. 87
4.6 Espectroscopia Raman	p. 91
Considerações finais	p. 97
Referências	p. 101

Lista de Figuras

1	Imagem ilustrando os alótropos do carbono: diamante (a), grafite (b), grafeno (c), fulereno (d) e nanotubos (e).	p. 22
2	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de carbono mostrando a seção transversal de cada tubo obtido por Iijima. Da esquerda para a direita são identificados nanotubos com cinco, duas e sete paredes, respectivamente [1].	p. 24
3	Ilustração de um pedaço da folha de grafeno se enrolando para formar um nanotubo.	p. 25
4	(a) Representação de um nanotubo de carbono (4,2) desenrolado, com a identificação dos vetores que definem a célula unitária [15] e (b) especificação da distância entre dois átomos de carbono mais próximos, a_{c-c} , em um dos hexágonos da rede.	p. 26
5	Exemplos de nanotubos de carbono do tipo “armchair” (a), “zig-zag” (b) quirais (c) [15] e de múltiplas paredes (d) [20].	p. 28
6	Gráfico mostrando em vermelho a curva de TGA e em azul a respectiva curva derivada [56].	p. 36
7	Representação dos componentes de um equipamento de TGA na vizinhança do compartimento onde a amostra é depositada (a) e ilustração esquemática do protótipo de um forno comumente utilizado em análises térmicas, identificando suas partes constituintes, é mostrada em (b) [57].	p. 37
8	Representação esquemática da formação da dupla camada elétrica circundando uma partícula. Adaptado de [58].	p. 39
9	Ilustração de um sistema clássico de micro-eletroforese [60].	p. 41
10	Configuração de um Zetasizer Nano series, da Malvern instrumentos, para medidas de potencial zeta [58].	p. 42

11	Ilustração em diagrama de níveis mostrando possíveis configurações de espalhamento de luz.	p. 44
12	Representação de um espectro Raman típico [63].	p. 47
13	Ilustração esquemática da estrutura principal de um microscópio confocal [63].	p. 49
14	Isotermas de adsorção segundo a classificação de Brunauer [65].	p. 51
15	Ilustração mostrando a produção de raios-X em nível atômico [69].	p. 59
16	Visão geral de um microscópio eletrônico de varredura com um detector de EDX acoplado [70].	p. 60
17	Representação dos níveis eletrônicos de energia e suas possíveis transições.	p. 62
18	Representação das variáveis que determinam a lei de Beer-Lambert.	p. 63
19	Ilustração das três principais etapas do processo de purificação dos nanotubos de carbono. Em (a) o sistema está sujeito ao refluxo, em (b) a amostra passa pela etapa de lavagens com água deionizada e em (c) a umidade presente nas amostras é removida sob condições de vácuo.	p. 66
20	Imagem do equipamento utilizado para as medidas de TGA e DTG.	p. 67
21	Modelo da balança microanalítica AD-6 Perkin Elmer utilizada na pesagem do resíduo metálico. Precisão de $0,2\mu\text{g}$ [75].	p. 68
22	Modelo do espectrofotômetro Shimadzu UV-1659PC utilizado na realização das medidas de absorvância.	p. 69
23	Modelo do analisador de área superficial da Quantachrome utilizado nas medidas de BET.	p. 70
24	Modelo do ZetaSizer Nano da Malvern utilizado nas medidas de Potencial Zeta.	p. 71
25	Microscópio eletrônico de varredura, modelo VEGA MXU II, da TESCAN com um detector de raios-X acoplado onde as caracterizações das amostras foram realizadas.	p. 72
26	Ilustração mostrando o aparato utilizado nas medidas de espectroscopia Raman confocal.	p. 73

- 27 Espectro Raman com a identificação das regiões selecionadas para estudo da amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a 175°C p. 75
- 28 Curvas de TG das amostras. A curva na cor preta representa a amostra que não passou pelo tratamento. As curvas de cor vermelha, amarela, azul e verde representam as amostras tratadas com HNO_3 9M por 12 horas a 25°C , 75°C , 125°C e 175°C , respectivamente. p. 77
- 29 Análise DTG da amostra que não passou pelo tratamento e das amostras tratadas nas temperaturas de 25°C , 75°C , 125°C e 175°C p. 78
- 30 Histograma representando a quantidade percentual do resíduo metálico presente nas amostras tratadas em diferentes temperaturas. p. 79
- 31 Eluídos do ácido (a) controle, uma solução preparada de HNO_3 9M, (b) HNO_3 9M 12h 25°C , (c) HNO_3 9M 12h 75°C , (d) HNO_3 9M 12h 125°C e (e) HNO_3 9M 12h 175°C p. 80
- 32 Comportamento da absorvância dos eluídos de ácido em função da temperatura de tratamento das amostras medidas usando a lei de Beer para $\lambda = 400$ nm. p. 82
- 33 (a) Qualidade da dispersão das amostras em água deionizada e (b) comportamento do valor médio do potencial ζ para cada amostra versus os valores de temperatura utilizados no tratamento. p. 84
- 34 Medidas de área superficial em função da temperatura do tratamento das amostras. p. 86
- 35 Ajuste linear dos valores experimentais de P/P_0 . (a) amostra sem tratamento, (b) amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a 25°C , (c) amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a 75°C e (d) amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a 125°C e (e) amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a 175°C . p. 87
- 36 Espectro de EDX mostrando os constituintes presentes na amostra que não passou pelo tratamento ácido. p. 88
- 37 Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra de MWNT sem tratamento. p. 89
- 38 Representação percentual do aumento na quantidade de oxigênio em função da temperatura do tratamento. p. 90

- 39 Mapa Raman de uma região de $10\mu m \times 10\mu m$ obtido a partir dos valores de I_D/I_G para a amostra tratada a $175^\circ C$. Energia do LASER de 2,33 eV. p. 91
- 40 Espectro Raman mostrando as bandas D e G dos espectros médios da amostra sem tratamento e das amostras tratadas em $25^\circ C$, $75^\circ C$, $125^\circ C$ e $175^\circ C$ p. 92
- 41 Histograma dos valores de defeitos para (a) amostra sem tratamento, (b) amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a $25^\circ C$, (c) amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a $75^\circ C$, (d) amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a $125^\circ C$ e (e) amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a $175^\circ C$, com as respectivas quantidades estatísticas calculadas. p. 93
- 42 Valores I_D/I_G das amostras utilizando as duas metodologias descritas no texto. p. 94
- 43 Ilustração destacando o tamanho do cristalito L_a definido no contexto desta dissertação. p. 95

Lista de Tabelas

- 1 Valores dos picos da temperatura de decomposição (T_0) para a amostra que não passou pelo tratamento e para as amostras tratadas com HNO_3 9M por 12h a temperaturas de 25°C, 75°C, 125°C e 175°C. p. 79
- 2 Valores de potencial ζ das suspensões em água deionizada das amostras tratadas a diferentes temperaturas. p. 83
- 3 Quantidade percentual atômica dos elementos presentes para cada amostra. p. 89
- 4 Valores do tamanho do cristalito para as amostras tratadas a 25°C, 75°C, 125°C e 175°C. p. 96

Introdução

Pesquisas envolvendo materiais formados basicamente por átomos de carbono têm recebido grande enfoque e investimento há algumas décadas, de tal forma que confunde-se com o próprio desenvolvimento da ciência e tecnologia em geral. Dentre as diversas peculiaridades do elemento químico carbono, aquela que mais se destaca é a habilidade deste de formar diferentes ligações, o que propicia a formação de materiais com propriedades físicas e químicas extremamente variadas. Em meio às estruturas conhecidas que são formadas essencialmente por este elemento, os nanotubos de carbono apontam como um dos materiais que mais despertam interesse dos cientistas, tanto no contexto da pesquisa básica quanto aplicada.

Os nanotubos de carbono são estruturas simples cujos diâmetros são da ordem de um bilionésimo do metro, mas com comprimentos podendo chegar a centímetros. Eles têm recebido bastante atenção dos pesquisadores, pois são materiais modelo para a nanociência e nanotecnologia. A estrutura dos nanotubos de carbono foi resolvida pela primeira vez por Iijima [1], apesar de ter sido relatado alguns anos antes por Oberlin e Endo [2]. Os nanotubos estudados por Iijima em 1991 consistiam de tubos concêntricos com as paredes formadas por hexágonos similares às camadas do grafite. Em 1993, dois trabalhos independentes relataram, simultaneamente, a síntese dos nanotubos de carbono de parede única [3, 4]. Os nanotubos de carbono apresentam propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas muito interessantes [5]. Além disso, eles possuem propriedades físico-químicas fascinantes, determinadas pelo tamanho e morfologia dos tubos. São sistemas que podem ser classificados como unidimensionais em virtude da alta razão de aspecto, ou seja, o comprimento supera o diâmetro em várias ordens de grandeza.

Estas nanoestruturas são usadas como material de estudo em diferentes áreas do conhecimento. Por possuírem funções e características únicas, são materiais de elevado potencial para aplicações na eletrônica, engenharia e aplicações biomédicas [6, 7, 8, 9], sendo cotados como promissores componentes de reforço estrutural em compósitos [10, 11], retardantes de chama [12] e utilizados como transportadores de medicamentos, anticorpos

e genes [13, 14].

Os nanotubos de carbono na sua forma primitiva são estáveis, apresentando baixa reatividade e faz-se necessário, portanto, submeter estas nanoestruturas a tratamentos químicos que modifiquem suas propriedades físico-químicas para, posteriormente, utilizá-las nas mais variadas aplicações. Este processo de modificação é de fundamental importância, pois dele pode depender o sucesso ou fracasso da aplicabilidade. Fazendo-se um levantamento bibliográfico minucioso, observa-se que as principais técnicas utilizadas para a modificação estrutural dos nanotubos são iniciadas com tratamentos ácidos. O problema que surge neste contexto é a falta de comparabilidade e padrão nas descrições dos procedimentos em grande parte dos trabalhos relatados na literatura, tornando-se de grande importância um estudo detalhado das rotas químicas utilizadas, analisando de que forma as muitas variáveis do tratamento, como o tipo de ácido, a concentração, a temperatura, as condições de aquecimento e agitação influenciam no produto final da reação. Em busca de ampliar a compreensão e obter um maior controle da etapa de modificação estrutural dos nanotubos de carbono, foi elaborado neste trabalho um protocolo que visa analisar o efeito de uma variável específica do tratamento, a temperatura, nas diversas propriedades físico-químicas dos nanotubos.

O presente trabalho tem como objetivo contribuir em dois aspectos. O primeiro é o desenvolvimento de um protocolo de tratamento ácido para as amostras de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, sujeitas a diferentes condições de temperatura, mantendo-se fixa as outras variáveis do processo. O segundo é a compreensão de que forma, e até que ponto, a temperatura entra como variável significativa e determinante no tratamento, utilizando para isso diferentes técnicas físico-químicas de caracterização.

De acordo com as caracterizações, apresentamos nesta dissertação resultados que abordam desde características macro e superficiais até características associadas ao nível atômico. Estudou-se a estabilidade térmica das amostras de nanotubos de carbono modificadas, através da análise termogravimétrica, a suspensão dos tubos modificados em água deionizada, com a realização de medidas de potencial zeta, a quantidade e o tipo dos resíduos catalíticos presentes nas amostras antes e depois do tratamento, através das medidas de espectrometria de energia dispersiva de raios-X e de espectroscopia ultravioleta visível, além das modificações estruturais, através da microscopia Raman confocal e a capacidade de adsorção da superfície de cada amostra após o tratamento, com medidas de área superficial.

Esta dissertação está dividida em quatro capítulos, além desta introdução e da con-

clusão. No capítulo 1 é apresentada uma visão geral sobre os nanotubos de carbono, abordando os métodos de síntese, as rotas químicas de tratamento e as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais destes nanomateriais. No capítulo 2 são apresentadas as fundamentações teóricas das técnicas experimentais utilizadas para a realização das medidas. No capítulo 3 é realizada uma breve descrição dos procedimentos experimentais utilizados para a preparação das amostras, bem como para a realização das medidas e no capítulo 4 é apresentada uma discussão sobre os resultados obtidos, comparando e observando as diferenças encontradas para cada temperatura do tratamento. Por fim, esta dissertação se encerra com as conclusões e as perspectivas futuras para possíveis aplicações das amostras e das metodologias desenvolvidas neste trabalho.

1 Visão Geral sobre os Nanotubos de Carbono

Neste capítulo são apresentados alguns dos aspectos da estrutura atômica, eletrônica e vibracional dos nanotubos de carbono, além de destacar os principais métodos de síntese e de purificação comumente relatados na literatura.

1.1 As peculiaridades do elemento Carbono

O elemento carbono é de fundamental importância para a existência de toda a matéria viva da natureza. É o constituinte essencial de diversos compostos e sua presença é tão marcante que existe um ramo da química dedicado exclusivamente ao estudo dos compostos de carbono, a química orgânica. Sua presença na natureza se dá em grandes quantidades combinado com outros elementos e compostos, principalmente como carvão, petróleo e rochas calcárias.

Uma característica destacável deste elemento químico é o fato deste poder se combinar com outros elementos, podendo formar muitos tipos distintos de ligações de valência. Este fato decorre do fenômeno de hibridização dos orbitais atômicos, estando associado com as possíveis configurações dos estados eletrônicos do átomo.

O carbono possui seis elétrons, cuja configuração eletrônica, no estado fundamental, é $1s^2 2s^2 2p^2$. A primeira camada possui dois elétrons ligados fortemente ($1s^2$), os quais são comumente identificados como os elétrons do caroço e a segunda camada corresponde ao último nível de energia ocupado, sendo, portanto, identificada como a camada de valência. Existem quatro elétrons na camada de valência que estão fracamente ligados ocupando os orbitais $2s^2, 2p^2$. São exatamente os orbitais da camada de valência ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) os responsáveis pela formação das ligações covalentes que o carbono pode realizar. A diferença de energia entre os níveis $2s$ e $2p$ no carbono é pequena quando comparada com a energia de ligação das ligações químicas formadas por este elemento, portanto, na

tentativa de reforçar a energia de ligação do átomo de carbono com os átomos vizinhos, as funções de onda eletrônicas para estes quatro elétrons combinam entre si, mudando a ocupação dos orbitais atômicos $2s$ e $2p$ [15].

A hibridização do carbono pode ocorrer de três maneiras distintas, na forma sp , sp^2 e sp^3 . No caso da hibridização sp^3 , o orbital $2s$ e três orbitais $2p$ se combinam dando origem aos orbitais híbridos, sendo o número de orbitais híbridos iguais ao número de orbitais originais. Nesta hibridização os quatro orbitais híbridos possuem a mesma energia, energia esta maior que a do orbital s e menor que a do orbital p . Cada orbital sp^3 possui um elétron, o que possibilita cada um realizar uma ligação covalente. De forma sucinta é possível inferir que todo átomo de carbono que se encontrar ligado a quatro outros átomos ou grupo de átomos apenas por meio de ligações σ , terá hibridização sp^3 . Para a hibridização do tipo sp^2 , tem-se a combinação linear do orbital $2s$ e dois orbitais $2p$ ($2p_x$ e $2p_y$) ou ($2p_x$ e $2p_z$) ou ($2p_y$ e $2p_z$) do átomo de carbono. Os três orbitais híbridos sp^2 estão igualmente espaçados e o orbital $2p$ que não participou da hibridização, permanece perpendicular ao plano ocupado pelos orbitais híbridos. Todo átomo de carbono que formar uma ligação dupla apresentará hibridização sp^2 e o ângulo formado com quaisquer dois átomos ou grupos ligados a um deles será de 120° . Quando um orbital $2s$ é combinado a um dos orbitais $2p$ ($2p_x$ ou $2p_y$ ou $2p_z$), tem-se a formação de uma hibridização do tipo sp . O ângulo entre estes orbitais é de 180° e os outros dois orbitais $2p$ que não participaram da hibridização, encontram-se perpendiculares ao plano dos orbitais sp . Todo átomo de carbono que se liga a outros átomos por meio de duas ligações σ e duas π apresenta hibridização sp [16].

Esta capacidade de se ligar a diferentes átomos ou mesmo a outros átomos de carbono propicia a formação de materiais com propriedades físicas e químicas extremamente variadas. Na natureza este elemento químico é encontrado em diversas formas alotrópicas, seja na forma amorfa, das quais se destacam o negro de fumo, carvão comum e o coque [17] ou na forma cristalina, se manifestando como diamante, grafite, grafeno, fibras de carbono, fulerenos e nanotubos de carbono.

O diamante e a grafite são as formas alotrópicas mais importantes e intrigantes do carbono. Comparando-os é possível se ter um nítido exemplo de como materiais formados pelo mesmo constituinte químico, podem ser tão distintos quanto às suas propriedades. Esta diferença é unicamente resultante da forma em que se estabelecem as ligações entre os átomos. A grafite é um material reativo, muito usado como lubrificante sozinho ou disperso em óleo, enquanto que o diamante é um material extremamente inerte e duro, usado

como material de corte. No diamante cada átomo de carbono está ligado tetraedricamente a quatro átomos de carbono, já a grafite é constituída por camadas planas de átomos de carbono que são mantidas unidas por interações de Van der Waals, que são forças fracas [17]. Na grafite, apenas três dos elétrons de valência de cada átomo de carbono estão envolvidos na formação das ligações σ , utilizando orbitais híbridos sp^2 , o quarto elétron forma uma ligação π . Estes elétrons π estão deslocalizados por toda a camada, dando à grafite a capacidade de poder conduzir eletricidade dentro de uma mesma camada. Na Figura 1 o diamante, a grafite e as outras formas alotrópicas do carbono são mostradas.

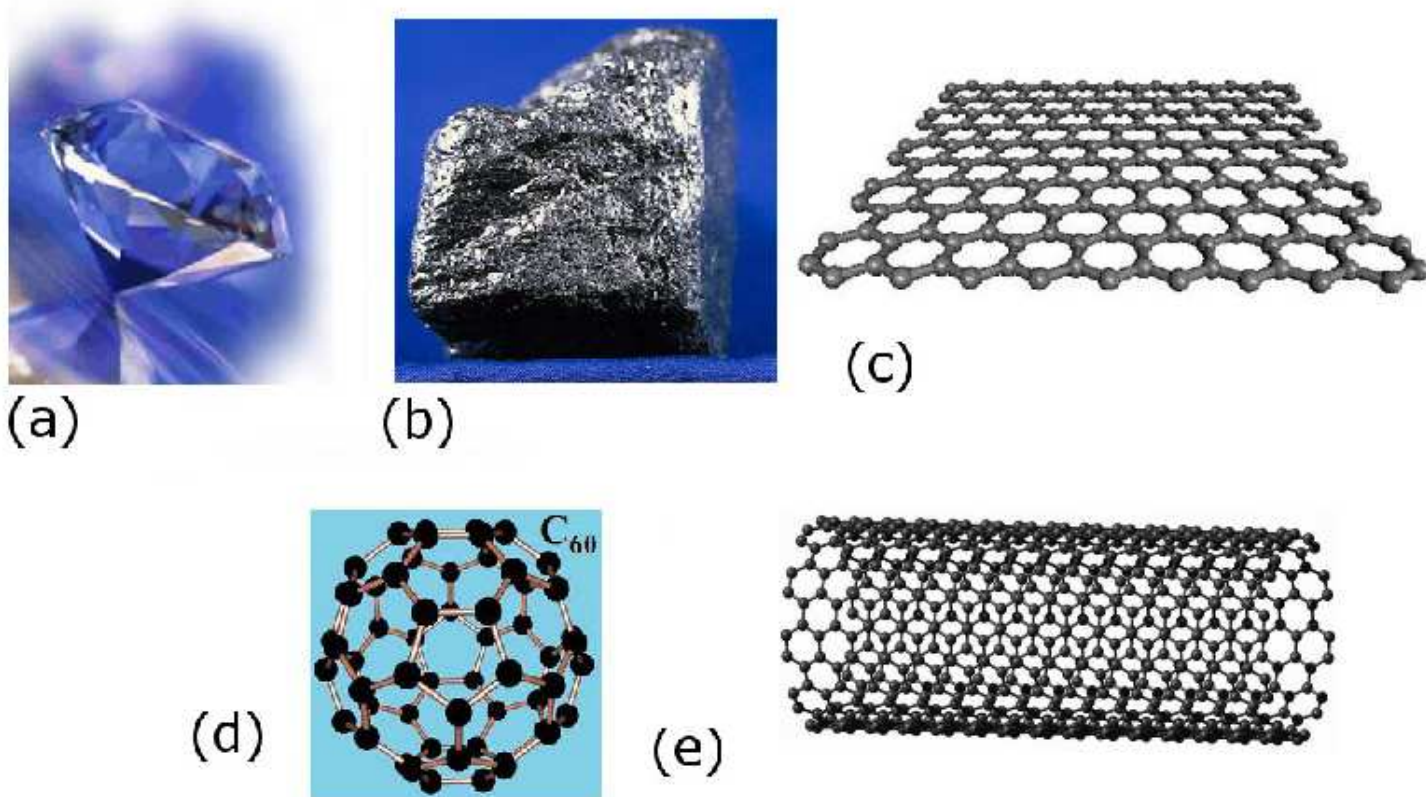


Figura 1: Imagem ilustrando os alótropos do carbono: diamante (a), grafite (b), grafeno (c), fulereno (d) e nanotubos (e).

O grafeno é constituído por uma folha planar de átomos de carbono extremamente fina, cuja espessura é de apenas um átomo. Cada camada consiste de uma estrutura cristalina hexagonal de átomos de carbono expostos sobre uma superfície plana com a forma similar à dos favos de mel de uma colméia. A partir das propriedades do grafeno, pode-se obter as propriedades da grafite, sendo a distância entre as folhas de grafeno consideravelmente maior que a menor distância entre dois átomos de carbono na mesma folha. No ano de 2004, um grupo de pesquisa da Universidade de Manchester no Reino

Unido, liderado por Andre Geim e Kostya Novoselov, isolou e estudou o grafeno pela primeira vez [18].

As fibras de carbono são os análogos macroscópicos dos nanotubos de carbono. O estímulo para a descoberta desta forma do carbono foi a busca por materiais com propriedades especiais. A primeira fibra de carbono foi utilizada como um filamento para um protótipo inicial da lâmpada elétrica, por Thomas A. Edison. Outras pesquisas sobre filamentos de carbono analisaram o seu crescimento a partir da deposição térmica de hidrocarbonetos. A partir de meados do século XX, a pesquisa sobre as fibras de carbono seguiu a necessidade da indústria, na busca por fibras mais fortes, leves e com propriedades mecânicas superiores [15]. Desde o início da década passada até os dias de hoje, é observada uma corrente comercialização das fibras de carbono para várias aplicações, conseqüência do grande volume de pesquisas sobre o controle do processo de síntese das fibras de carbono crescidas pelo método de deposição química a partir da fase vapor.

As outras duas formas alotrópicas cristalinas restantes são mais recentes comparadas às fibras de carbono. Os fulerenos foram sintetizados por Kroto e colaboradores em 1985 [19]. Na verdade, os experimentos que geraram a descoberta dos fulerenos não tinham exatamente esta intenção; estes cientistas estavam interessados em entender o mecanismo pelo qual moléculas constituídas de longas cadeias de carbono eram formadas no espaço interestelar. Para o procedimento experimental que ocasionou na produção e detecção da molécula de C_{60} , utilizou-se um laser pulsado sobre um disco de grafite, estando sujeitos a um fluxo de alta densidade de Hélio. Este fluxo era o responsável por vaporizar as espécies de carbono sobre a superfície do sólido de grafite. Os “clusters” de carbono resultantes foram expandidos em um feixe molecular supersônico, fotoionizados e detectados com um espectrômetro de massa. O C_{60} recebeu o nome de buckminsterfulereno pelos seus descobridores e foi identificado como uma molécula composta de 60 átomos de carbono, possuindo uma morfologia estrutural semelhante ao de uma bola de futebol. Pequenas quantidades de outros fulerenos semelhantes, como o C_{32} , C_{50} , C_{70} , C_{76} e C_{84} podem ser obtidos quando uma descarga elétrica gera faíscas entre eletrodos de grafite, em uma atmosfera inerte de argônio. A síntese dos fulerenos estimulou grande interesse nas estruturas acessíveis às folhas de carbono gráficas e em 1990 M. Dresselhaus conjecturou a possibilidade de se obter estruturas cilíndricas de carbono.

Em 1991, seis anos após a descoberta dos fulerenos, Sumio Iijima sintetizou e elucidou a estrutura dos nanotubos de carbono, usando um método similar ao usado para a síntese dos fulerenos [1]. As estruturas nanométricas obtidas foram crescidas sobre a extremi-

dade negativa de um eletrodo de carbono utilizado no método de descarga por arco. Os diâmetros obtidos variaram de 4 a 30 nm e o comprimento das estruturas era maior que $1\mu m$. A Figura 2 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanotubos de múltiplas camadas obtidos por Iijima em 1991. A nanoestrutura mais fina obtida consistia de apenas duas folhas de grafeno enroladas, com uma distância de 0,34 nm da parede do tubo externo para a parede do tubo interno e o menor diâmetro interno obtido foi de 2,2 nm .

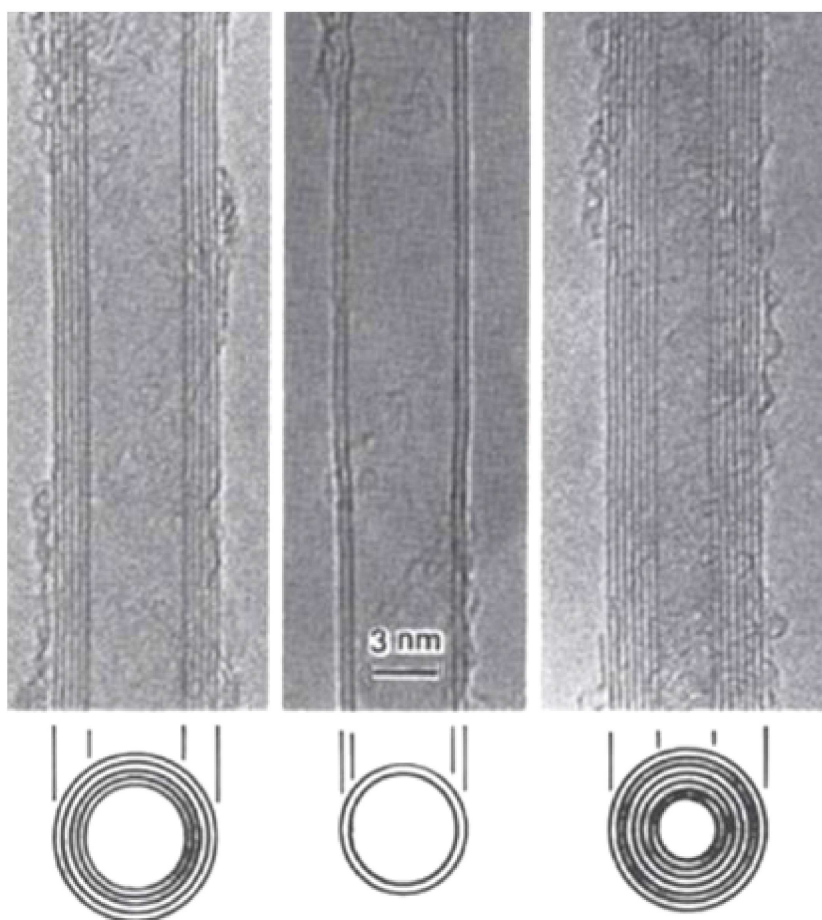


Figura 2: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de carbono mostrando a seção transversal de cada tubo obtido por Iijima. Da esquerda para a direita são identificados nanotubos com cinco, duas e sete paredes, respectivamente [1].

A formação de nanotubos de carbono de paredes simples (SWNTs) foi relatada na literatura por dois trabalhos independentes, um por Iijima e Ichihashi [3] e outro por Bethune e colaboradores [4]. Em ambos os casos a descoberta foi acidental, uma vez que SWNTs foram obtidos das tentativas fracassadas em produzir MWNTs preenchidos com metais de transição. Os nanotubos de carbono são conceitualmente formados a partir de uma camada de grafite que se enrola produzindo cilindros perfeitos. Existem várias possibilidades da camada de grafite se enrolar gerando uma grande variedade de tubos

com diferentes estruturas.

Uma representação esquemática da formação de um nanotubo de carbono é dada na Figura 3. Nesta imagem é possível observar um pedaço da folha de grafeno sendo enrolada, dando origem a um cilindro com um átomo de espessura.

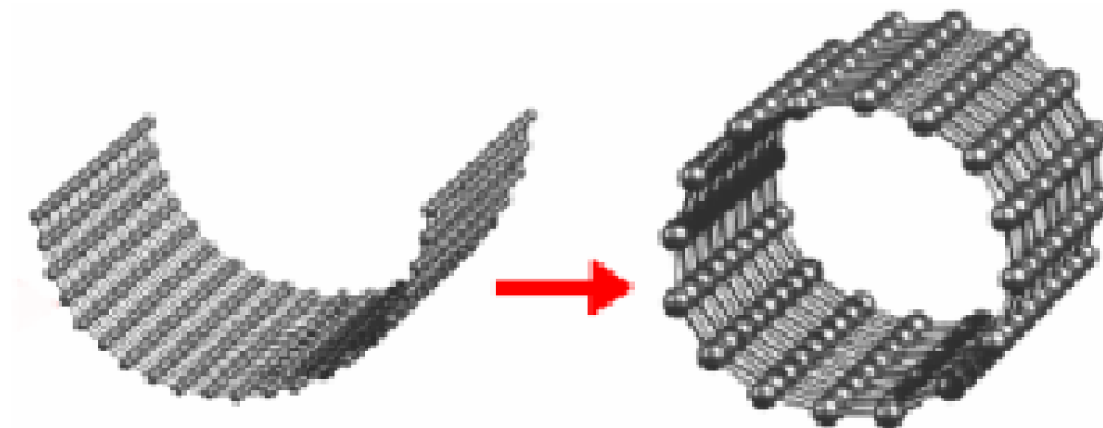


Figura 3: Ilustração de um pedaço da folha de grafeno se enrolando para formar um nanotubo.

1.2 Nanotubos

1.2.1 Estrutura atômica

As propriedades estruturais dos nanotubos de carbono são determinadas por um vetor quiral que determina o ângulo quiral e o diâmetro do tubo. O vetor quiral une dois pontos equivalentes da rede cristalina e o ângulo quiral dá a orientação do vetor quiral em relação à direção “zig-zag” da folha de grafeno. O diâmetro está relacionado com o comprimento do vetor quiral. Estes parâmetros são definidos sobre uma rede hexagonal bidimensional, conforme mostrado na Figura 4(a).

O vetor quiral \vec{C}_h é escrito como uma combinação linear dos vetores de base da rede do grafeno

$$\vec{C}_h = (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2), \quad (1.1)$$

onde n e m são números inteiros que obedecem à relação $0 \leq m \leq n$ devido à simetria da rede. Associado a cada par (n, m) existe uma possibilidade distinta para a camada de grafite se enrolar, originando nanotubos com diferentes quiralidades. Os vetores de base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 possuem mesmo módulo, sendo dado por

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}(a_{c-c}) = \sqrt{3}(1,42\text{\AA}) = 2,45\text{\AA}, \quad (1.2)$$

onde a_{c-c} é a distância da ligação carbono-carbono entre os primeiros vizinhos na folha de grafite (Figura 4(b)).

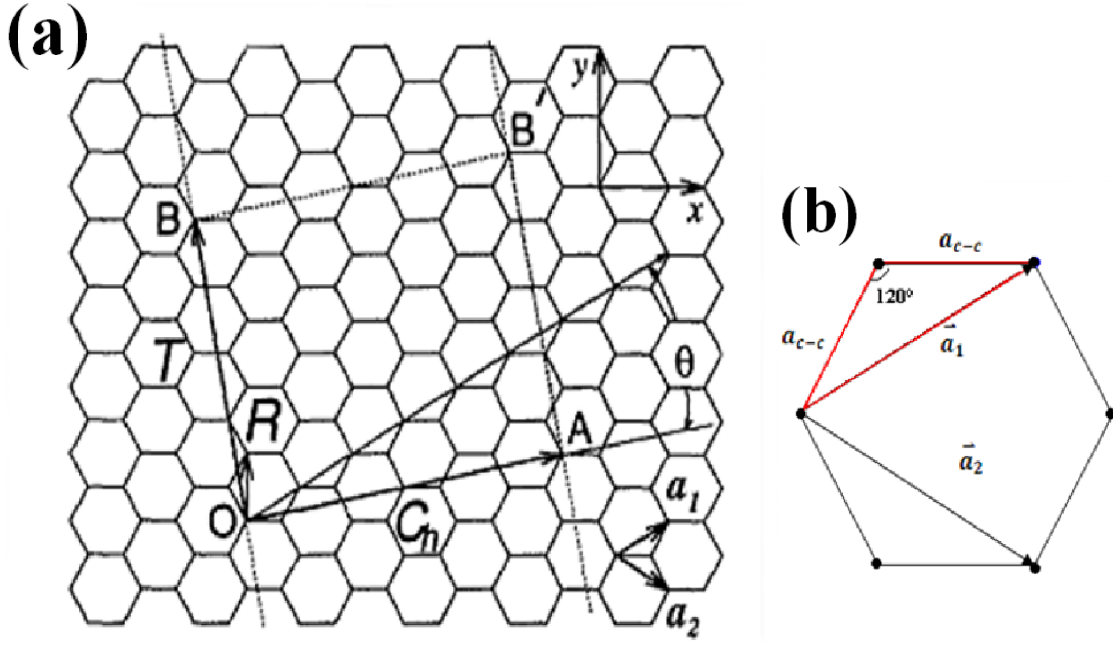


Figura 4: (a) Representação de um nanotubo de carbono (4,2) desenrolado, com a identificação dos vetores que definem a célula unitária [15] e (b) especificação da distância entre dois átomos de carbono mais próximos, a_{c-c} , em um dos hexágonos da rede.

O módulo dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 estão relacionados com a distância $C - C$, sendo dado por

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a = \sqrt{3}a_{c-c}. \quad (1.3)$$

Desprezando os efeitos de curvatura sobre os comprimentos das ligações, pode-se considerar, com boa aproximação, o diâmetro do tubo como sendo o comprimento da circunferência de uma seção reta no tubo

$$|\vec{C}| = 2\pi r = \pi(2r) = \pi d_t \quad (1.4)$$

$$d_t = \frac{|\vec{C}|}{\pi}. \quad (1.5)$$

Essa aproximação é válida para tubos com diâmetros maiores que 1 nm . Nos casos

onde os nanotubos possuem pequeno diâmetro não é possível utilizar esta equação, pois efeitos devido à curvatura do tubo são bem pronunciados e devem ser levados em conta.

O módulo do vetor quiral pode ser facilmente obtido usando álgebra vetorial elementar e é dado por

$$|\vec{C}| = a(\sqrt{n^2 + m^2 + mn}). \quad (1.6)$$

Substituindo $|\vec{C}|$ em d_t é possível reescrever o diâmetro em termos dos índices m e n :

$$d_t = \frac{|\vec{C}|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}{\pi}. \quad (1.7)$$

Quanto à quiralidade tem-se que, por definição, o ângulo quiral é o menor ângulo entre o vetor quiral e os vetores de base da rede do grafeno. Para identificar o ângulo quiral (θ) a definição de produto escalar é utilizada, analisando a projeção do vetor \vec{C} sobre o vetor unitário \vec{a}_1

$$\vec{C} \cdot \vec{a}_1 = |\vec{C}| |\vec{a}_1| \cos\theta \quad (1.8)$$

$$\cos\theta = \frac{(2n + m)}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}} \quad (1.9)$$

De acordo com a expressão acima para o ângulo quiral, algumas situações merecem destaque: i) quando n e m são iguais e diferentes de zero, tem-se $\theta = 30^\circ$, ii) quando n é diferente de zero e m assume o valor nulo, daí $\theta = 0$ e iii) para as demais combinações de m e n , tem-se $0 < \theta < 30^\circ$. Especialmente para os casos (i) e (ii) os tubos são classificados como “armchair” e “zig-zag”, respectivamente.

Do ponto de vista de simetria, os nanotubos de carbono são classificados como aquirais (“armchair” e “zigzag”) e quirais. Cada um destes possíveis tipos de nanotubo, bem como aqueles de múltiplas camadas, são ilustrados na Figura 5. Esta nomenclatura por si só já é suficientemente elucidativa, pois um objeto quiral é aquele em que sua imagem difere dele próprio, não podendo esta ser superposta ao objeto original, enquanto que um objeto é classificado como aquiral quando a sua imagem pode ser superposta ao objeto original.

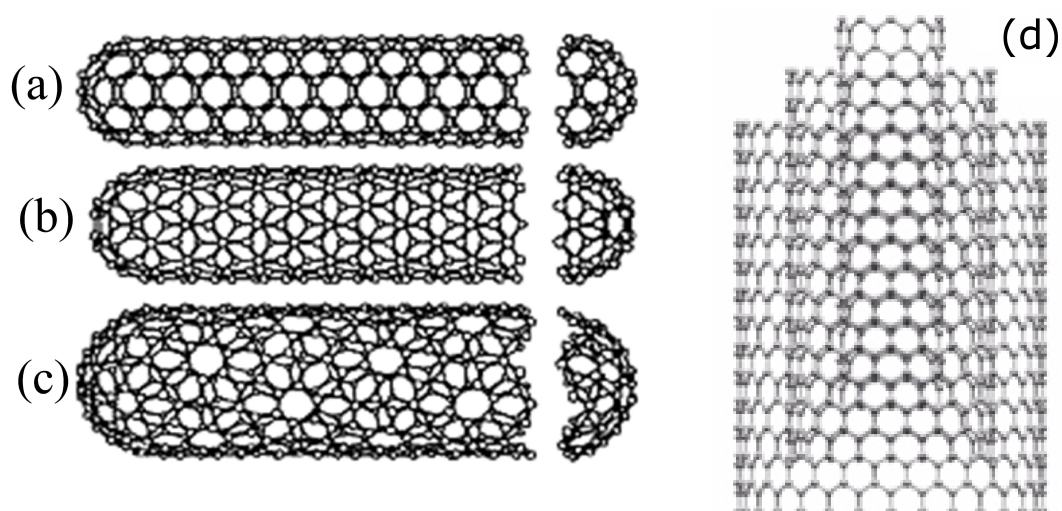


Figura 5: Exemplos de nanotubos de carbono do tipo “armchair” (a), “zig-zag” (b) quiral (c) [15] e de múltiplas paredes (d) [20].

1.2.2 Estrutura Eletrônica

Partindo da definição estrutural estabelecida para os nanotubos de carbono discutida na seção anterior é possível obter a estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono a partir de um cálculo simples usando o método “tight-binding” para os elétrons π dos átomos de carbono [15]. A estrutura eletrônica destes materiais é um aspecto importante que deve ser ressaltado. Os cálculos sugerem que, dependendo da maneira como os tubos são enrolados, as estruturas então obtidas podem possuir um comportamento metálico ou semicondutor, sendo que variações sutis na estrutura acarretam dramáticas mudanças nas propriedades eletrônicas. Essas propriedades foram confirmadas por diversas técnicas experimentais e são bem estabelecidas na literatura.

Com boa aproximação, as propriedades eletrônicas dos nanotubos podem ser obtidas a partir das propriedades eletrônicas da folha de grafeno, com restrições devido às condições de confinamento ao longo da circunferência, pois existe uma quantização dos comprimentos de onda associados à função de onda dos elétrons, só sendo permitidos comprimentos de onda com uma relação de número inteiro com o comprimento da circunferência do tubo. A curvatura da folha de grafeno influencia fortemente as propriedades eletrônicas, portanto, para tubos com diâmetro diminuto (menor que um nanômetro) modificações na estrutura eletrônica podem ocorrer em consequência de uma rehibridização dos estados σ e π provenientes de efeitos da acentuada curvatura [15].

Os nanotubos são classificados como do tipo metálicos, semicondutores ou semicon-

dutores com “band gap” pequeno, sendo esta classificação oriunda das propriedades de simetria do grafeno. Dado o par (n, m) que determinam a quiralidade do nanotubo, tem-se que quando $n - m$ for múltiplo de três o nanotubo será semicondutor de “gap” quase nulo, caso contrário será semicondutor e quando ocorrer o caso em que $n = m$ o nanotubo será metálico. Nos tubos metálicos há sempre estados de energia que cruzam o nível de Fermi, nos tubos semicondutores os estados eletrônicos apresentam um “gap” de energia diferente de zero, com valor inversamente proporcional ao diâmetro do tubo.

Os nanotubos de carbono representam uma ligação única entre o mundo molecular e o estado sólido, pois como conseqüência da quantização dos estados eletrônicos ao longo da circunferência do nanotubo, a densidade de estados apresenta máximos, fazendo com que o sistema unidimensional possua características quase moleculares [21].

1.2.3 Propriedades Vibracionais

As propriedades óticas e vibracionais são determinadas a partir da estrutura atômica dos nanotubos de carbono. No âmbito destas propriedades específicas, a espectroscopia Raman ressonante surge como a técnica mais utilizada no estudo tanto das amostras em feixes de SWNTs e MWNTs como isolados ou dispersos.

O espectro Raman dos nanotubos de carbono é obtido quando a energia do laser usado na excitação dos espectros é muito próxima à energia das transições eletrônicas entre as singularidades de van Hove nas bandas de valência e de condução. Este por sua vez é caracterizado por vários picos, com cada pico associado a diferentes fenômenos eletrônicos e vibracionais [22]. Os modos vibracionais mais estudados e que merecem destaque no espectro Raman dos nanotubos de carbono são o modo radial de respiração, a banda G e a banda D . O modo radial de respiração ocorre na faixa de pequenos números de onda e a partir do número de onda deste modo é possível obter o diâmetro do nanotubo. A banda G ocorre na faixa de 1400 a 1650 cm^{-1} e fornece informações sobre o caráter semicondutor ou metálico do tubo. Associado à quebra de simetria translacional do nanotubo surge a banda D , que é o modo originado da desordem estrutural. A análise deste modo permite estudar a presença de defeitos ou de possíveis ligações do tubo com moléculas.

Três fenômenos são amplamente estudados quando se analisa o espectro resultante da interação dos nanotubos de carbono com diferentes espécies químicas: o deslocamento em número de onda da banda G , a intensidade da banda D e a mudança nas freqüências desses dois modos. Os dois primeiros fenômenos dizem respeito às mudanças na estrutura eletrônica e o último diz respeito ao processo de transferência de carga entre os tubos e

as espécies químicas [21].

1.3 Síntese e purificação dos nanotubos

1.3.1 Métodos de síntese

As principais técnicas de síntese descritas na literatura se apresentam com condições experimentais que variam muito, gerando uma gama de tubos com diferentes características do ponto de vista quantitativo e qualitativo. Cada metodologia possui suas vantagens e desvantagens sendo constituída, geralmente, por uma fonte de átomos de carbono, uma etapa de aquecimento e em alguns casos a inserção de partículas de metal catalisador. Dentre os principais métodos de produção dos nanotubos de carbono destacam-se as técnicas de deposição química a partir da fase vapor, descarga por arco elétrico e ablação a laser. Dependendo da maneira na qual se processa o experimento, nanotubos de parede única ou múltiplas podem ser obtidos.

A técnica baseada na evaporação de um precursor de carbono a partir de uma descarga por arco elétrico é a mais amplamente utilizada na produção de nanotubos de carbono [23]. A configuração do aparato utilizado é simples, consiste de dois eletrodos de grafite onde se processa a transmissão de uma descarga elétrica, sob a influência de uma atmosfera inerte. Este processo de descarga é realizado no interior de uma câmara de aço, geralmente com um sistema de resfriamento com água acoplado. A elevada temperatura manifestada entre os dois eletrodos permite a sublimação do carbono e gera uma zona de plasma, com temperatura bastante elevada. Estes eletrodos por sua vez, funcionam como o ânodo e o cátodo e são sempre mantidos muito próximos um do outro. Para que a corrente seja mantida e para evitar flutuações no plasma é necessário manter constante a distância entre os dois eletrodos de grafite, para isso o cátodo é mantido fixo e o ânodo é movimentado a partir de um mecanismo de translação na direção do cátodo continuamente. Em decorrência do aquecimento, o ânodo é consumido e em concomitância um depósito contendo os nanotubos de carbono do tipo MWNTs é verificado na superfície do cátodo ou nas paredes da câmara [24]. Para que SWNTs sejam obtidos é necessário que grafite e uma mistura de metais catalisadores, como por exemplo; Fe, Co ou Ni sejam inseridos no ânodo [4, 3], com a mistura de metal e carbono sendo determinante na quantidade e na qualidade dos nanotubos assim obtidos.

As amostras de MWNTs e SWNTs comumente obtidas pelo método de descarga por arco contêm quantidades relevantes de subprodutos como carbono amorfo e carbono

poliedral (C_{20} , C_{60} , C_{70} , etc). Além destes, no caso dos nanotubos de parede única, é observada a presença de partículas de metal catalisador encapsuladas pelo carbono. A obtenção em larga escala dos nanotubos de carbono relatada na literatura, fazendo-se uso desta metodologia, foi realizada em 1992 para os tubos do tipo MWNTs [25] e em 1997 para os tubos do tipo SWNTs [26]. O método de descarga por arco tem a desvantagem de que, em geral, a quantidade de material que pode ser produzida é muito pequena e o material que é formado no depósito contém quantidades substanciais de nanopartículas com formas poliédricas [27]. Além disso, um ponto que entra em desfavor ao uso comercial desta técnica é a grande quantidade de energia necessária para a realização das sínteses, além do que um controle preciso sobre as variáveis do sistema é difícil de alcançar.

A ablação a laser utiliza como fonte de carbono um disco sólido de grafite que é utilizado como alvo para a incidência de um feixe de laser de alta potência, geralmente um laser pulsado, sob uma atmosfera inerte [28, 29, 30]. O carbono presente no alvo é vaporizado como consequência do aquecimento gerado pelo laser. Uma vez suspensos, estes átomos de carbono são arrastados por um fluxo de gás e posteriormente condensados sobre um suporte resfriado. Quando há a inserção de catalisadores no alvo de grafite, tais como Ni, Co, Pt, observa-se a formação de SWNTs [31, 32, 33], caso contrário, quando apenas grafite puro é submetido à ablação, observa-se a formação dos MWNTs [34].

O aparato experimental utilizado na técnica de ablação a laser consiste essencialmente de um tubo de quartzo instalado dentro de um forno tubular do qual é possível regular e controlar a temperatura. No meio deste tubo de quartzo é inserido o alvo de grafite, sendo posteriormente o tubo vedado e evacuado e a temperatura aumentada até 1200°C. É criada uma atmosfera inerte com o preenchimento de gás argônio ou hélio no tubo e um feixe de laser é irradiado sobre a amostra de grafite com o uso de uma lente circular para a focalização. A incidência se dá de tal forma que uma varredura sobre toda a superfície do alvo é obtida, desta forma a superfície de vaporização se mantém sempre com sua face lisa e uniforme. Com um fluxo constante de alta densidade mantido dentro do tubo de quartzo, as partículas evaporadas são levadas para um coletor de cobre resfriado com água, localizado em uma das extremidades no interior do tubo de quartzo, onde estes se condensam e os nanotubos são formados. Como produto da reação ocorrida no interior do forno, observa-se a presença de carbono amorfo, partículas de grafite, fulerenos, partículas encapsuladas de metal catalisador e nanotubos de carbono.

No caso da técnica de deposição química a partir da fase vapor, a fonte de carbono para a possível nucleação e crescimento dos nanotubos é um hidrocarboneto de elevada

pureza. Esta técnica já havia sido desenvolvida e utilizada há bastante tempo [35], mesmo antes da descoberta dos nanotubos de carbono. A utilização para a obtenção específica destas nanoestruturas só se deu em 1993 quando Yacamán e colaboradores sintetizaram nanotubos de carbono a partir da decomposição catalítica do acetileno sobre partículas de ferro [36]. A vantagem deste método de síntese reside no fato de que os principais parâmetros podem ser devidamente controlados, podendo resultar na síntese tanto de nanotubos de parede única como de paredes múltiplas.

O processo de produção de nanotubos de carbono a partir desta técnica envolve a decomposição química de um gás ou de uma mistura de gases que contenham átomos de carbono em sua composição, estando estes na presença de um catalisador metálico sob uma atmosfera inerte. Semelhante ao aparato experimental da técnica de ablação a laser, a deposição química a partir da fase vapor utiliza um forno de fluxo na pressão atmosférica com um tubo de quartzo no interior deste, onde um barquinho de cerâmica com o catalisador é depositado. O catalisador pode ser gerado “in situ” no processo ou ser suportado sobre o substrato. Os gases precursores de carbono comumente usados neste contexto são metano, monóxido de carbono e acetileno. A mistura de gases atravessa o tubo de quartzo, passando pelo catalisador ali depositado sujeito a uma faixa de temperatura a priori programada pelo forno. As ligações dos átomos de carbono na molécula são quebradas e este elemento é difundido na superfície do substrato, lugar a partir do qual os nanotubos de carbono são formados. Quando comparado com as outras técnicas, esta produz tubos de alta pureza. As formas estruturais do carbono obtidas por este método são; camadas de carbono amorfo sobre a superfície do catalisador, filamentos de carbono amorfo, camadas de grafite cobrindo as partículas de metal e nanotubos de carbono de paredes múltiplas normalmente com a camada externa coberta com carbono amorfo [23]. O processo de deposição química a vapor é a rota de síntese mais promissora para produzir de maneira econômica, grandes quantidades de nanotubos de carbono de alta pureza, já alcançando patamares em nível de centenas de toneladas por ano.

Diversas outras técnicas utilizadas para sintetizar nanotubos de carbono, apesar de menos comuns, também são descritas na literatura, como a produção a partir de um processo de eletrólise, o tratamento térmico de polímeros e a catálise “in situ” [23]. Com o método de eletrólise, apenas nanotubos de carbono de paredes múltiplas são gerados, sendo estes obtidos quando uma corrente elétrica é transmitida entre dois eletrodos de grafite que por sua vez encontram-se imersos em um sal iônico fundido. À medida que a reação se processa o cátodo é consumido e diferentes nanomateriais são identificados, dentre eles MWNTs [37]. Para a obtenção dos nanotubos a partir de polímeros é necessário

a utilização de rotas químicas com monômeros constituídos na sua grande maioria de átomos de carbono. O processo consiste basicamente na quebra das ligações entre os carbonos e os outros elementos constituintes do polímero através de tratamentos envolvendo sequenciais procedimentos de aquecimento. Os tubos obtidos e identificados a partir deste procedimento são na forma de cilindros de múltiplas camadas [38]. No caso do processo de catálise “in situ”, observa-se a produção tanto de nanotubos de múltiplas camadas como os de única camada, utilizando geralmente como material precursor um nanocompósito em pó constituído de óxido de metal [39].

1.3.2 Métodos de purificação

Em todas as metodologias de produção dos MWNTs e/ou SWNTs comumente descritas na literatura, observa-se no produto final da reação a presença de impurezas manifestadas em quantidades substanciais. Estes contaminantes são provenientes dos metais catalíticos residuais e de restos carbonáceos, incluindo subprodutos na forma de carbono amorfo e de nanopartículas de carbono convertidas em grafite. Faz-se necessário, portanto, a realização de um tratamento que elimine as estruturas indesejadas, purificando as amostras de nanotubos de carbono após o processo original de síntese. Os procedimentos oxidativos são freqüentemente utilizados como um passo inicial na remoção destas impurezas [40] e a técnica usualmente empregada envolve um refluxo das amostras pós-sintetizadas em ácido nítrico [30, 41, 42].

Existem muitos artigos na literatura com diferentes metodologias para a purificação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas e única em diferentes graus de oxidação, sendo as publicações para os SWNTs em bem maior quantidade do que para os MWNTs. Cada metodologia aplicada utiliza distintas condições experimentais. Um detalhe relevante em meio a tantas descrições é que para que um dado protocolo possa ser reproduzido, obtendo sempre os mesmos produtos, o procedimento experimental deve estar bem exposto e deve ser completamente seguido pelo experimentalista.

Diferentes rotas químicas de oxidação são amplamente estudadas para ambos, purificar [43] e melhorar a solubilidade dos nanotubos de carbono, utilizando-se de estratégias covalentes para a introdução de diferentes grupos funcionais sobre a superfície dos tubos [44]. Uma possível abordagem destinada à purificação consiste na aplicação de oxidações competitivas na fase gasosa [45, 46]. No entanto, devido à limitação na produção das amostras, a atenção é voltada para as oxidações em meio aquoso, mais freqüentemente, aplicando-se o uso de ácidos [47, 48, 49, 50]. Os agentes oxidantes habitualmente uti-

lizados são; o ácido nítrico, o ácido sulfúrico, uma mistura destes dois ou ainda fortes oxidantes, como peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio. Entre todos estes, o tratamento com o ácido nítrico é considerado como o fator comum na maioria dos métodos de purificação [51]. Estes tratamentos podem cortar o nanotubo de carbono, reduzir o seu comprimento, provocar a abertura das extremidades do tubo, diminuir o diâmetro dos nanotubos do tipo MWNT, bem como remover carbono amorfo e metais contaminantes. Além disso, eles introduzem defeitos químicos [52] criando grupos funcionais contendo oxigênio, especialmente hidroxila, carbonila e carboxilas sobre as extremidades e/ou diferentes posições ao longo do comprimento do tubo, sendo o número e a localização destes grupos diretamente dependente das condições de oxidação. Estes grupos funcionais fornecem estabilização eletrostática quando os CNTs estão dispersos em água ou outros solventes polares e são amplamente usados para possíveis futuras funcionalizações.

Os grupos de ácido carboxílico criados sobre as paredes laterais dos tubos são provavelmente os grupos funcionais mais extensivamente utilizados como âncoras para outras funcionalizações químicas, como por exemplo, através de processos de esterificação ou amidação [53]. Este procedimento abre possibilidades muito interessantes, pois viabiliza ancorar complexas moléculas, como aminoácidos e estruturas de DNA. Neste contexto, os nanotubos de carbono de paredes múltiplas apontam como os mais promissores, pois dentre outras coisas, sua produção industrial já alcançou toneladas por ano.

Basicamente, as rotas químicas utilizadas nos processos de funcionalização consistem em anexar grupos químicos à superfície do tubo através de ligações covalentes, sendo este simples processo a estratégia mais promissora utilizada para superar a baixa reatividade química dos nanotubos de carbono. Sabe-se que apenas uma minoria de moléculas e átomos pode interagir diretamente com as paredes dos tubos, devido à alta estabilidade presente na superfície destes materiais, daí a necessidade de utilização de rotas químicas bastante reativas. Esta baixa reatividade química dos nanotubos de carbono é devida à forte ligação covalente entre os átomos de carbono sobre a superfície do tubo [54], sendo o desemparelhamento dos orbitais π entre os carbonos adjacentes na superfície curva do tubo o fator que domina a reatividade química [21]. A funcionalização dos nanotubos de carbono é hoje uma área de pesquisa em crescente desenvolvimento, sendo um passo chave em várias aplicações, possibilitando o aumento da solubilidade, da reatividade, da processabilidade e também da biocompatibilidade dos nanotubos de carbono [55].

2 *Fundamentação Teórica*

Neste capítulo é apresentada uma breve explanação sobre o funcionamento e a aplicabilidade das técnicas experimentais empregadas para as medidas realizadas neste trabalho. Aspectos gerais e específicos são descritos para a termogravimetria, para a avaliação da área superficial e do potencial zeta, para a espectroscopia Raman e eletrônica de absorção, bem como para a espectrometria de energia dispersiva de raios-X.

2.1 *Análise Termogravimétrica*

2.1.1 *Aspectos Gerais*

TGA, do inglês “Thermo Gravimetric Analysis”, é uma das técnicas de análise térmica mais utilizada quando se procura estudar a composição e a estabilidade térmica de um material. A técnica da termogravimetria consiste na medida da variação em massa de uma dada substância como função do tempo ou da temperatura, estando esta sujeita a uma programação a priori controlada. A partir das reações ocorridas durante o aquecimento no tratamento térmico, as mudanças na massa e na energia podem ser identificadas e medidas de forma clara e precisa. Sob uma atmosfera escolhida, a massa da amostra é registrada como uma função da temperatura $f(T)$ de forma contínua, à medida que a temperatura da amostra aumenta linearmente com o tempo. A programação de aquecimento é monitorada por sensores de temperatura e os resultados são obtidos a partir de um termograma que registra a variação da massa versus a temperatura real da amostra.

Os componentes principais utilizados no estudo da termogravimetria consistem basicamente de um forno e uma balança. Estes componentes individuais são conhecidos da humanidade desde os primórdios da civilização, entretanto, a conexão entre estes dois objetos em um só processo, só se deu no século XIV com o estudo do refinamento do ouro. O desenvolvimento da termogravimetria atual por sua vez, só foi estabelecido com o surgimento da balança automática moderna, iniciada com a introdução da eletrobalança

em 1963 por Cahn e Schultz [56].

Os sistemas de aquisição de dados dos instrumentos experimentais mais modernos são capazes de fornecer, concomitantemente, as curvas de TGA e DTG. De forma elucidativa, na Figura 6 é esboçada uma curva típica de TGA e sua respectiva derivada.

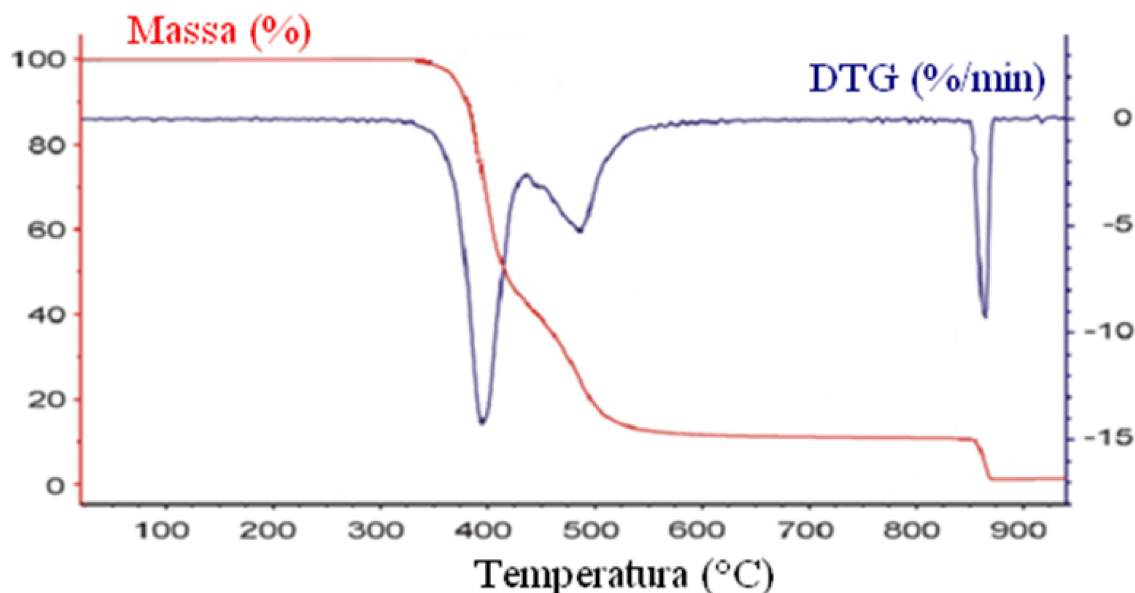


Figura 6: Gráfico mostrando em vermelho a curva de TGA e em azul a respectiva curva derivada [56].

2.1.2 Aparato Instrumental

Para a termogravimetria, a instrumentação consiste de uma microbalança analítica sensível com um termopar para o controle da temperatura, um forno para o aquecimento, um sistema de gás de purga que fornecerá uma atmosfera inerte e um computador a partir do qual o instrumento é controlado e é realizada a aquisição dos dados.

Os cadinhos podem ser de platina ou de cerâmica. Os cadinhos de platina são recomendados para a operação até 1000°C e os de cerâmica para amostras que reagem com a platina ou para uma operação que requer atingir temperaturas mais altas, de até 1500°C [57]. A escolha na utilização do cadinho deve ser fundamentada na faixa de temperatura máxima de exposição, na natureza da amostra, na sua quantidade e na sua reatividade.

A balança utilizada para este equipamento possui alta sensibilidade e pequenas flutuações térmicas, resultando em valores medidos com boa exatidão e precisão. A medida da massa é realizada de forma contínua à medida que a temperatura aumenta na faixa de aquecimento programada, a variação na massa do material causa uma deflexão do braço

que sustenta o suporte para a amostra, que é registrada e convertida em informação sobre a perda de massa. A Figura 7 mostra uma ilustração do compartimento onde a amostra a ser analisada é armazenada.

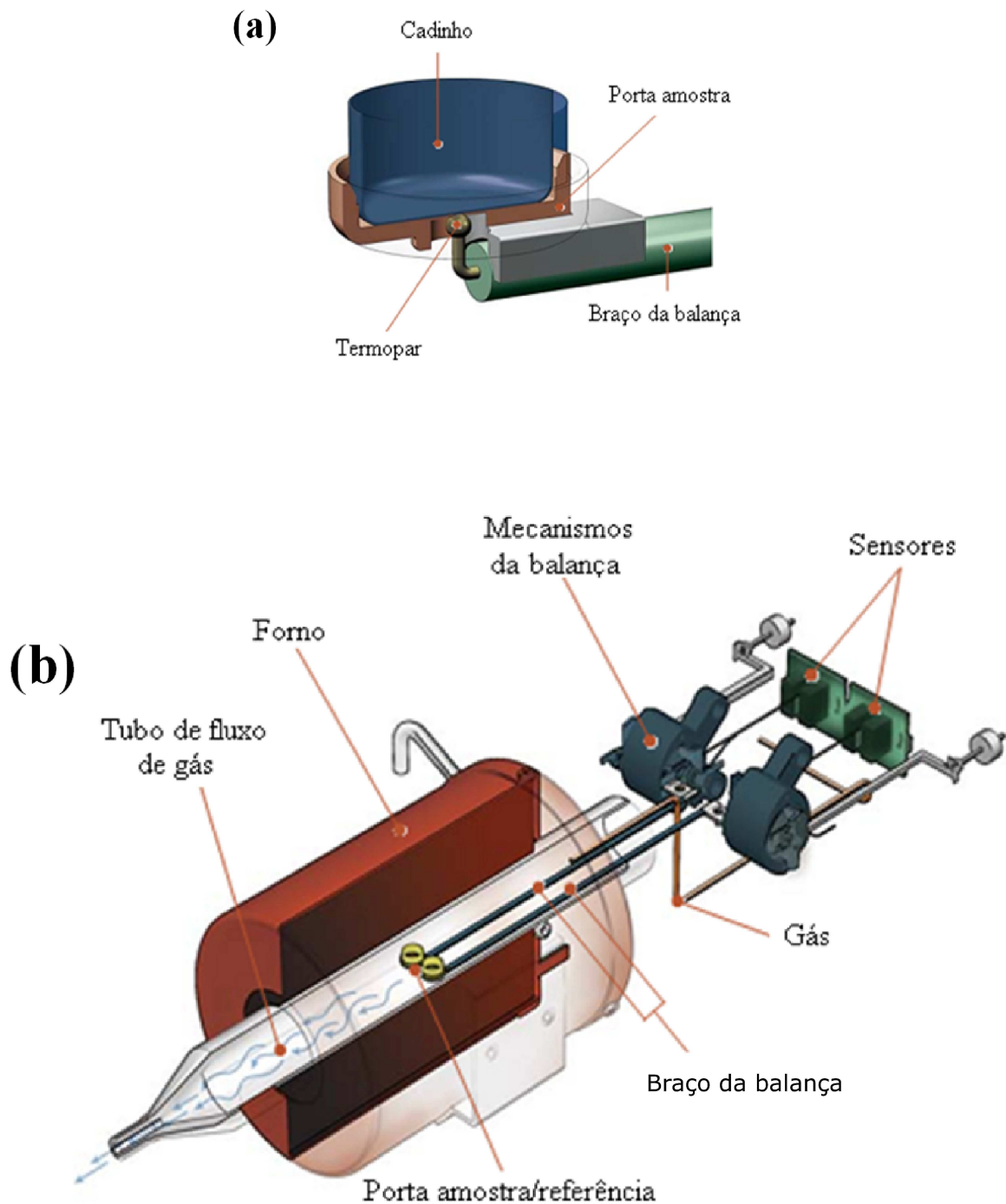


Figura 7: Representação dos componentes de um equipamento de TGA na vizinhança do compartimento onde a amostra é depositada (a) e ilustração esquemática do protótipo de um forno comumente utilizado em análises térmicas, identificando suas partes constituintes, é mostrada em (b) [57].

Existe uma grande variedade de fornos que podem operar em faixas de temperaturas específicas, dependendo de fatores como o projeto do forno, isolamento e a atmosfera que o envolve. A faixa de temperatura do forno e a velocidade de aquecimento podem ser controladas pelo operador. Esta temperatura por sua vez deve possuir um comportamento linear com respeito ao tempo para várias faixas de temperatura. Associado ao forno há um sistema de purga, cuja função é entregar o gás reativo ou inerte (N_2 , Ar) em relação ao material em estudo, criando a atmosfera necessária para a amostra reagir, e remover com eficiência os produtos da decomposição na zona da amostra.

2.2 Potencial Zeta (ζ)

2.2.1 A teoria da dupla camada elétrica

O princípio do potencial zeta é bastante utilizado quando se pretende estudar a estabilidade de partículas coloidais dispersas em diferentes sistemas líquidos. Esta nomenclatura está associada à habitual representação desta técnica pela letra minúscula do alfabeto grego, zeta (ζ). O potencial ζ não pode ser diretamente medido, sendo seu valor calculado a partir da mobilidade eletroforética e da aplicação de modelos teóricos.

O modelo descrito para a aplicação da teoria é baseado na formação de uma dupla camada elétrica em torno das partículas quando imersas em uma determinada solução. Cada partícula dispersa adquire uma carga de superfície que afetará a distribuição dos íons na região interfacial que a envolve, levando à formação de uma camada cuja configuração se diferencia do restante da solução. Como consequência desta distribuição, existirá próxima à superfície, um aumento na concentração dos íons de carga oposta à carga da partícula, acarretando a formação de uma dupla camada elétrica em torno da partícula, como ilustrado na Figura 8.

Se a partícula se move pela solução, seja por influência da força da gravidade ou pelo movimento aleatório devido aos choques com as moléculas do fluido, a camada formada também acompanha o movimento, como se fosse parte integrante da partícula. Esta dupla camada consiste de duas regiões; uma interna, onde os íons estão fortemente ligados e uma externa, onde a ligação é fraca e a distribuição dos íons é determinada pelo equilíbrio dos movimentos térmicos aleatórios e das forças eletrostáticas [58]. A primeira região é conhecida como camada de Stern e a segunda como camada difusa. Na camada difusa existe um contorno imaginário onde íons e partículas formam uma entidade estável; este contorno é o plano de deslizamento (Figura 8) e o potencial num ponto deste contorno,

que se move como parte da partícula, é o potencial zeta.

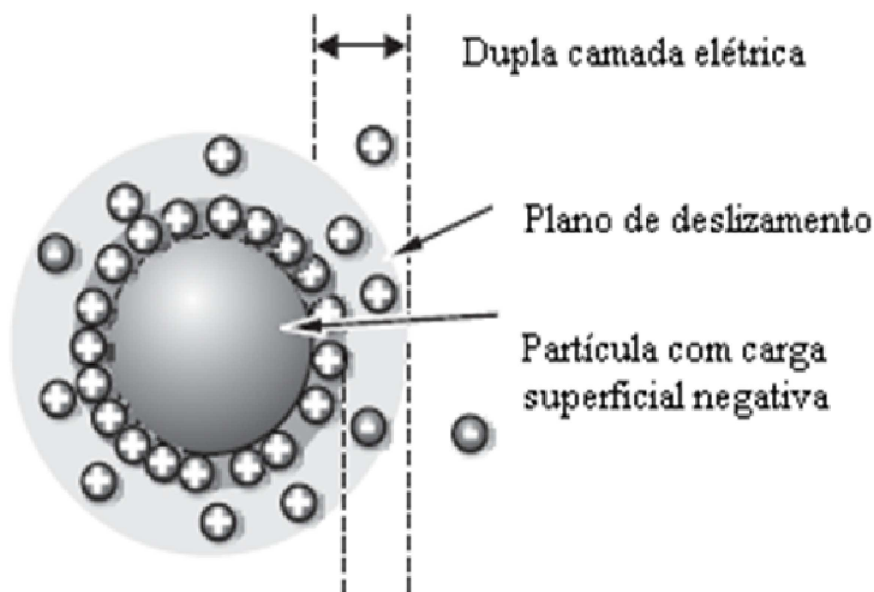


Figura 8: Representação esquemática da formação da dupla camada elétrica circundando uma partícula. Adaptado de [58].

A grande maioria das partículas que são postas em contato com determinados líquidos adquirem uma carga elétrica superficial, portanto, o potencial zeta é uma propriedade física importante e útil neste contexto, pois pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de diferentes sistemas. Partículas em suspensão com um elevado potencial zeta, seja positivo ou negativo, se repelem e, portanto não se observa a formação de aglomerados. Se, no entanto, as partículas suspensas possuem baixo valor de potencial zeta, a dispersão não resiste à agregação, pois não há forças suficientes para evitar que as partículas se juntem e formem os aglomerados. Em geral, suspensões com potencial zeta mais positivo do que + 30 mV ou mais negativo do que - 30 mV são consideradas estáveis, pois nestes casos as partículas nas dispersões sobrepujam a tendência natural de se agregar.

2.2.2 Mobilidade eletroforética e o potencial ζ

O potencial zeta é uma propriedade física que pode ser obtida a partir de fenômenos decorrentes da movimentação das partículas em relação ao meio em que estão dispersas. Neste contexto cinético é introduzida a eletroforese, que é um dos fenômenos mais avaliados quando se pretende realizar a medição do potencial zeta.

A eletroforese é um dos efeitos eletrocinéticos que ocorrem em consequência da existência de cargas elétricas na superfície das partículas, sendo definida como o movimento de

partículas carregadas, imersas em um líquido, sobre a influência de um campo elétrico externo. A velocidade eletroforética, ν_e (ms^{-1}), é a velocidade durante o fenômeno da eletroforese e a mobilidade eletroforética, v_E ($\text{m}^2\text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), é a magnitude da velocidade dividida pela magnitude da intensidade do campo elétrico. A mobilidade pode assumir valores positivos ou negativos; o primeiro caso ocorre quando as partículas se movem na direção do potencial mais baixo, o eletrodo negativo, e o segundo caso quando as partículas se movem na direção do potencial mais alto, o eletrodo positivo [59].

A configuração cinética do sistema, no qual se deseja medir o potencial ζ , é atingida com a aplicação de um campo elétrico através de um eletrólito. Sujeitas a este campo, as partículas carregadas eletricamente e suspensas na solução tendem a se deslocar na direção do eletrodo de carga oposta. Este movimento é dificultado pela existência de forças viscosas que atuam sobre as partículas e tendem a se opor a este deslocamento. Quando estas duas forças atuantes assumem mesmo valor em módulo, mesma direção e sentidos opostos, elas passam a atingir o equilíbrio e as partículas passam a fluir com velocidade constante.

Como já descrito anteriormente, a mobilidade eletroforética (v_E) é exatamente a velocidade da partícula sujeita a um campo elétrico aplicado e sua magnitude depende diretamente da intensidade do campo elétrico, da constante dielétrica do meio (ϵ), do potencial zeta (ζ) e da viscosidade do meio (η).

Uma vez determinado o valor da mobilidade eletroforética, o valor do potencial zeta pode ser diretamente obtido através da equação

$$v_E = \frac{2\epsilon\zeta f(\kappa a)}{3\eta}, \quad (2.1)$$

sendo $f(\kappa a)$ uma variável conhecida como função de Henry, que pode assumir dois valores; 1,5 e 1,0. O primeiro é referido como a aproximação de Smoluchowski, que ocorre quando o objeto de estudo se trata de meios aquosos e concentrações moderadas de eletrólitos e o segundo é atribuído a uma aproximação de Hückel, que se aplica ao caso de pequenas partículas em meios de baixa constante dielétrica [60].

Na Figura 9 é dada uma ilustração de um sistema comumente utilizado para a medição da mobilidade eletroforética, que consiste de uma célula de amostra com eletrodos nas duas extremidades onde é aplicado um potencial. As partículas da solução se movem na direção do eletrodo de carga de sinal oposta à da carga superficial das partículas, sua velocidade é medida e expressa em unidades de força do campo como sua mobilidade.

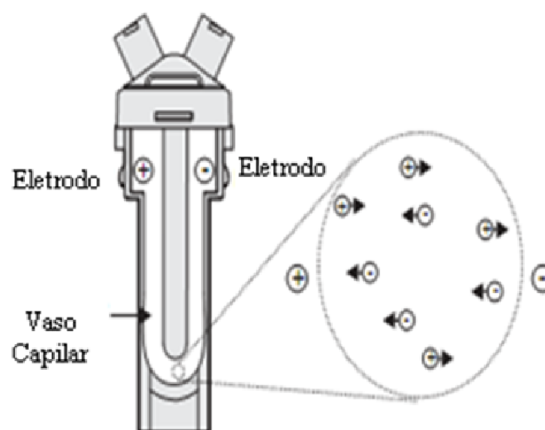


Figura 9: Ilustração de um sistema clássico de micro-eletoforese [60].

Em geral, a técnica experimental utilizada para medir esta velocidade é baseada no efeito Döppler, denominada velocimetria laser. A luz espalhada pela partícula é detectada e posteriormente combinada com um feixe de referência, isto produz um sinal de intensidade variável, com uma taxa proporcional à velocidade das partículas, e é através de um processador de sinal digital que as frequências características são extraídas. Os sistemas de instrumentação mais modernos, utilizados para a realização das medidas de potencial zeta, possuem como componentes principais um laser, um atenuador, uma célula de amostra, um detector, um processador de sinal digital e um computador.

A Figura 10 ilustra a configuração ótica de uma instrumentação comumente utilizada para medidas de potencial zeta. A função do laser (1) é iluminar as partículas na amostra em estudo. Este feixe de luz é dividido em um feixe de incidência e um de referência, o feixe incidente passa por um atenuador (6) que tem a função de reduzir a intensidade do laser e, portanto, reduzir a intensidade do espalhamento. Após passar pelo atenuador, o feixe de laser é espalhado ao atravessar o centro da célula da amostra (2). A utilização do atenuador evita que a intensidade da luz espalhada esteja fora da faixa específica do detector. A função do detector (3) é receber a informação associada à mudança na frequência do feixe de laser, devido à aplicação do campo elétrico na célula da amostra. Em consequência à aplicação do campo elétrico, as partículas da solução em estudo se movem através do volume e isso faz com que a intensidade da luz espalhada sofra flutuações na frequência proporcional a velocidade da partícula que sofreu o espalhamento. O detector recebe a informação e envia a um processador de sinal digital (4) que por fim repassa a informação codificada para um computador (5) com o “software” que produz um espectro de frequências de onde a mobilidade eletroforética e o potencial zeta são calculados. A função da compensação ótica (7) é manter o alinhamento dos feixes espalhados, que

porventura podem surgir como consequência da espessura da parede da célula da amostra e da refração do dispersante [58].

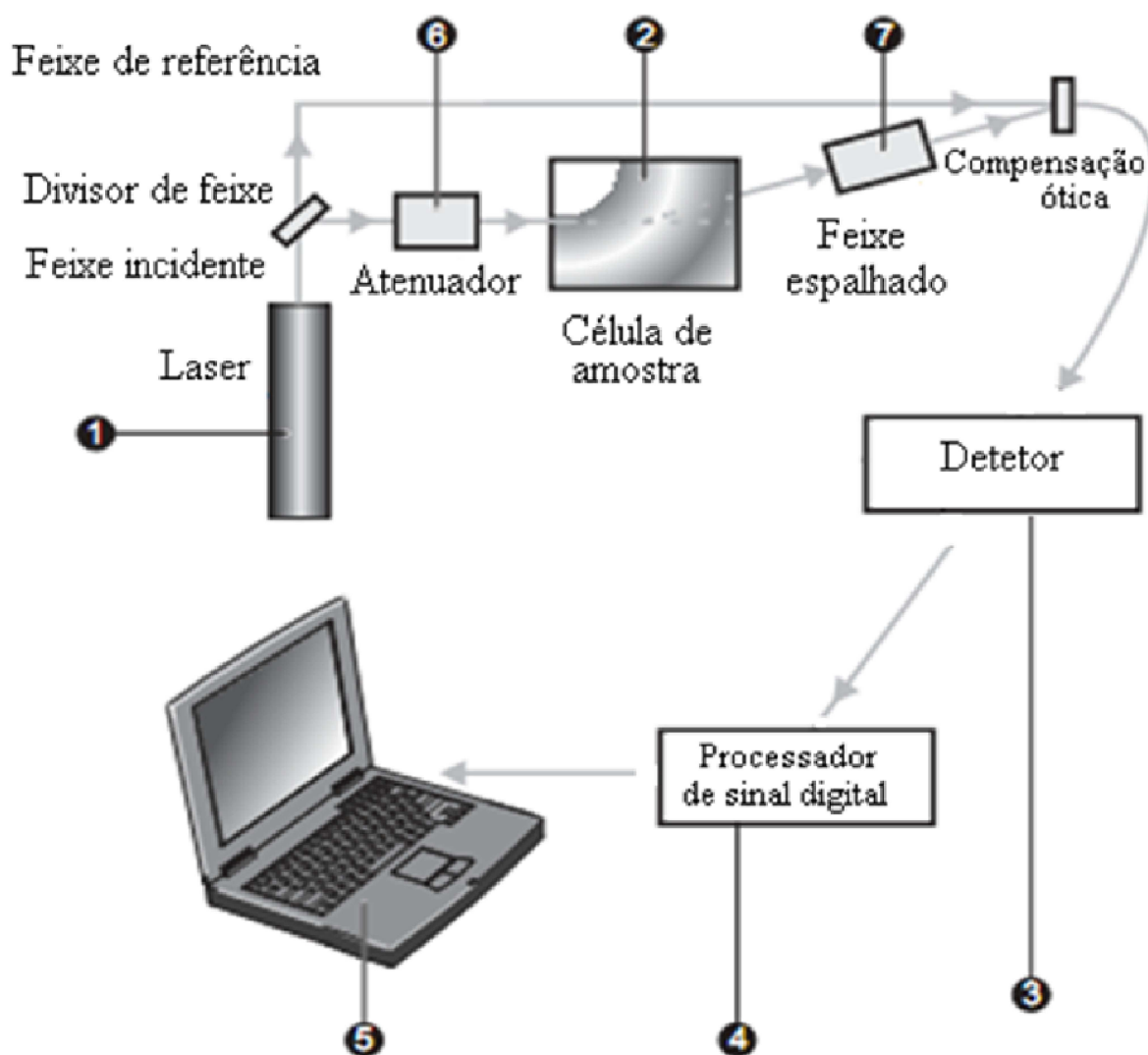


Figura 10: Configuração de um Zetasizer Nano series, da Malvern instrumentos, para medidas de potencial zeta [58].

2.3 Espectroscopia Raman

2.3.1 Aspectos Gerais

A espectroscopia Raman, como outras técnicas espectroscópicas, possibilita a obtenção de informações que dizem respeito à estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas. Em geral, um estudo espectroscópico visa a compreensão da interação da radiação eletromagnética com a matéria, objetivando a determinação dos níveis de energia associados aos átomos ou moléculas. Quando luz monocromática incide sobre um meio

material, grande parte dessa radiação é transmitida ou refletida sem mudança de energia e uma pequena fração é dispersa em todas as direções. Se a frequência dessa radiação dispersada for analisada, existirão três possibilidades de constatação, ou será observado apenas a frequência associada com a radiação incidente (ν) ou esta acrescida ($\nu + \nu_\nu$) ou reduzida ($\nu - \nu_\nu$) de uma nova frequência (ν_ν). Existem duas possibilidades de classificação para a luz dispersada, podendo ser do tipo elástica ou inelástica. No primeiro caso, não há modificação na frequência antes e depois da interação e no segundo caso há a detecção de diferentes frequências na radiação após a interação.

Ao espalhamento sem mudança na frequência, dá-se o nome de espalhamento Rayleigh e ao espalhamento com mudança na frequência, espalhamento Raman. O espalhamento Raman recebeu este nome depois que o cientista indiano Chandrasekar Venkata Raman, juntamente com Krishnan, publicaram um artigo na *Nature* em 1928 relatando a constatação do espalhamento inelástico em líquidos e gases, utilizando um feixe filtrado do sol como fonte de excitação e filtros de luz complementares para detectar a presença da radiação espalhada modificada [61]. Devido a esta descoberta, Raman foi prestigiado com o prêmio Nobel em 1930. Já o espalhamento Rayleigh recebeu este nome depois que Lord Rayleigh explicou as características essenciais deste fenômeno em termos da teoria da radiação clássica ainda no século XVII. Convém ressaltar que o espalhamento Rayleigh sempre acompanha o espalhamento Raman.

A intensidade destes espalhamentos depende de diferentes fatores, como a composição química das amostras, o estado físico do sistema em estudo e a direção de observação relativa à direção de iluminação. Portanto, relacionar as intensidades do espalhamento Rayleigh com as do espalhamento Raman não é algo trivial. No entanto, generalizações sobre este assunto são feitas, apontando para declarações em que a intensidade do espalhamento Rayleigh é geralmente 10^{-3} da intensidade da radiação excitante incidente e a intensidade das bandas Raman mais intensas é geralmente 10^{-3} da intensidade do espalhamento Rayleigh [62].

De forma elucidativa, os espalhamentos Raman e Rayleigh podem ser compreendidos como processos de transferência de energia entre a radiação eletromagnética incidente e o sistema que sofre o espalhamento. No caso do espalhamento Rayleigh, o sistema aniquila um fóton da radiação incidente enquanto simultaneamente cria um fóton de mesma energia, fazendo com que ocorra o espalhamento da radiação sem modificação na sua frequência. No caso do espalhamento Raman, em que são constatadas modificações nas frequências espalhadas, este processo de transferência de energia é mais evidente.

Acredita-se que quando o sistema interage com a radiação incidente de frequência ν_0 , ele deve sofrer uma transição, ou indo de um nível de energia mais baixo para um nível de energia mais alto ou indo de um nível de energia mais alto, no caso em que o sistema já está em um estado excitado, para um nível de energia mais baixo. No primeiro caso ocorre a aniquilação de um fóton da radiação incidente de energia $h\nu$ e a simultânea criação de um fóton de energia menor $h(\nu - \nu_\nu)$; a este processo dá-se o nome de espalhamento Raman Stokes. No segundo caso ocorre a aniquilação de um fóton da radiação incidente de energia $h\nu$ e a simultânea criação de um fóton de energia maior $h(\nu + \nu_\nu)$, este processo é classificado como espalhamento Raman Anti-Stokes. São exatamente estes deslocamentos no número de onda com respeito ao número de onda incidente que são denominados de números de onda Raman e um gráfico da intensidade da luz espalhada versus a diferença de energia é o que comumente se chama de espectro Raman. A Figura 11 mostra um diagrama representando as possíveis configurações de espalhamento.

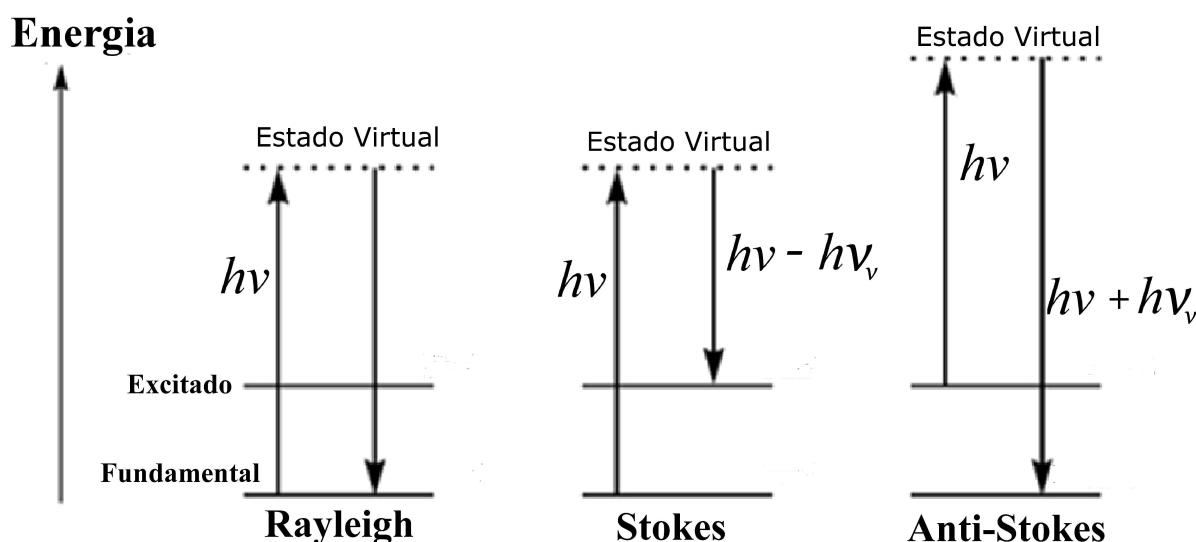


Figura 11: Ilustração em diagrama de níveis mostrando possíveis configurações de espalhamento de luz.

Do ponto de vista quântico, o espalhamento resultante do bombardeio das moléculas do sistema em estudo pelos fótons da radiação incidente é um processo descrito como uma excitação da molécula para um estado virtual acompanhada de uma seqüente desexcitação quase imediata da molécula. Este estado virtual possui um tempo de vida consideravelmente pequeno, sendo analisado e diretamente calculado através da relação de incerteza de Heisenberg,

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.2)$$

com $\hbar = h/2\pi$, sendo h a constante de Planck cujo valor é de $6,62 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$. Após este tempo extremamente curto, a molécula volta para o seu estado fundamental vibracional ou para um determinado estado excitado. A diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado é igual à energia de uma vibração quântica da molécula espalhada. Um ponto que deve ser ressaltado é que nem todo modo de vibração de uma molécula pode produzir espalhamento Raman; os que podem são classificados como modos ativos e os que não podem são classificados como modos inativos. Como será discutido na próxima subseção, no efeito Raman a atividade está intimamente ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, sendo que para um modo vibracional ser ativo no Raman é necessário que ocorra variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração.

O modelo quântico de espalhamento é mais relevante quando há um intenso acoplamento entre o fóton incidente e a estrutura eletrônica do sistema em análise. Dependendo da natureza da transição, a radiação excitante pode possuir um comprimento de onda situado dentro de uma forte banda de absorção do material e neste caso, as funções de onda predominantes serão aquelas cujos autovalores estão próximos aos valores de energia dos estados virtuais [64]. Quando isto ocorre, classifica-se o espalhamento como Raman ressonante. Neste processo se observa uma considerável intensificação do espectro Raman. A ocorrência do processo Raman ressonante é manifestada quando a energia do fóton de excitação coincide ou é muito próxima à energia associada a uma transição eletrônica.

2.3.2 Tratamento clássico e quântico do espalhamento Raman

Quando ocorre a interação de um fóton com uma molécula, o \vec{E} da radiação induz um momento de dipolo \vec{P} na molécula, de forma que o vetor momento de dipolo será diretamente proporcional ao vetor campo elétrico. A constante de proporcionalidade representará a medida da facilidade com a qual a nuvem eletrônica em torno da molécula poderá ser deformada; esta quantidade física é o tensor de polarizabilidade da molécula $\bar{\alpha}$ e é função da distância internuclear na molécula. Classicamente, a partir destas declarações chega-se à seguinte equação tensorial;

$$\vec{P} = \bar{\alpha} \vec{E} \quad (2.3)$$

A dependência temporal de \vec{E} é do tipo

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t), \quad (2.4)$$

sendo ν a frequência da radiação incidente. Por simplificação, é conveniente considerar como sistema modelo para esta descrição a vibração de uma molécula diatômica isotrópica com um movimento harmônico simples. Neste contexto, pode-se considerar a dependência temporal da distância internuclear na molécula como algo do tipo

$$q_\nu = q_0 \cos(2\pi\nu_\nu t), \quad (2.5)$$

sendo ν_ν a frequência vibracional. Para uma molécula isotrópica, o tensor polarizabilidade se reduz a um escalar ($\bar{\alpha} = \alpha$), pois as mesmas propriedades físicas são mantidas, independente da direção considerada. Expandindo α em um desenvolvimento em série de Taylor da coordenada interna q_ν

$$\alpha = \alpha_0 + (d\alpha/dq_\nu)_0 q_\nu + \dots \quad (2.6)$$

Nesta expansão, os termos de maior grau que os termos lineares podem ser desprezados para considerações de deslocamentos interatômicos pequenos. Substituindo 2.5 em 2.6, obtém-se

$$\alpha \approx \alpha_0 + (d\alpha/dq_\nu)_0 (q_0 \cos(2\pi\nu_\nu t)). \quad (2.7)$$

Por outro lado, estando a molécula sob a influência de um campo elétrico externo, é possível escrever 2.3, substituindo 2.4 e 2.7

$$\vec{P} = [\alpha_0 + (d\alpha/dq_\nu)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_\nu t)] [\vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t)] \quad (2.8)$$

$$\vec{P} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t) \alpha_0 + (d\alpha/dq_\nu)_0 q_0 \vec{E}_0 [\cos(2\pi\nu_\nu t) \cos(2\pi\nu t)] \quad (2.9)$$

Usando a relação trigonométrica $2[\cos(a)\cos(b)] = \cos(a+b) + \cos(a-b)$, a expressão para o vetor momento de dipolo \vec{P} toma a forma;

$$\vec{P} = \vec{E}_0 \alpha_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \vec{E}_0 q_0 (d\alpha/dq_\nu)_0 \cos(2\pi(\nu + \nu_\nu)t) + \frac{1}{2} \vec{E}_0 q_0 (d\alpha/dq_\nu)_0 \cos(2\pi(\nu - \nu_\nu)t) \quad (2.10)$$

Na expressão obtida para o vetor momento de dipolo, o primeiro termo contém apenas a frequência da radiação incidente, correspondendo ao espalhamento elástico e o segundo e o terceiro termo contém radiações espalhadas com frequências deslocadas de $+\nu_\nu$ (Anti-Stokes) e $-\nu_\nu$ (Stokes) com respeito à frequência ν da radiação incidente. Note que para que o segundo e terceiro termo tenham contribuição, é necessário que ocorra variação na polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio, ou seja, $(d\alpha/dq_\nu)_0$ deve necessariamente ser diferente de zero.

Na Figura 12 é ilustrado um espectro Raman típico. Dois importantes resultados podem ser retirados a partir da inspeção deste espectro; i) os picos associados ao espalhamento inelástico são simétricos com respeito à linha Rayleigh e ii) as linhas deslocadas Anti-Stokes são menos intensas do que as linhas Stokes.

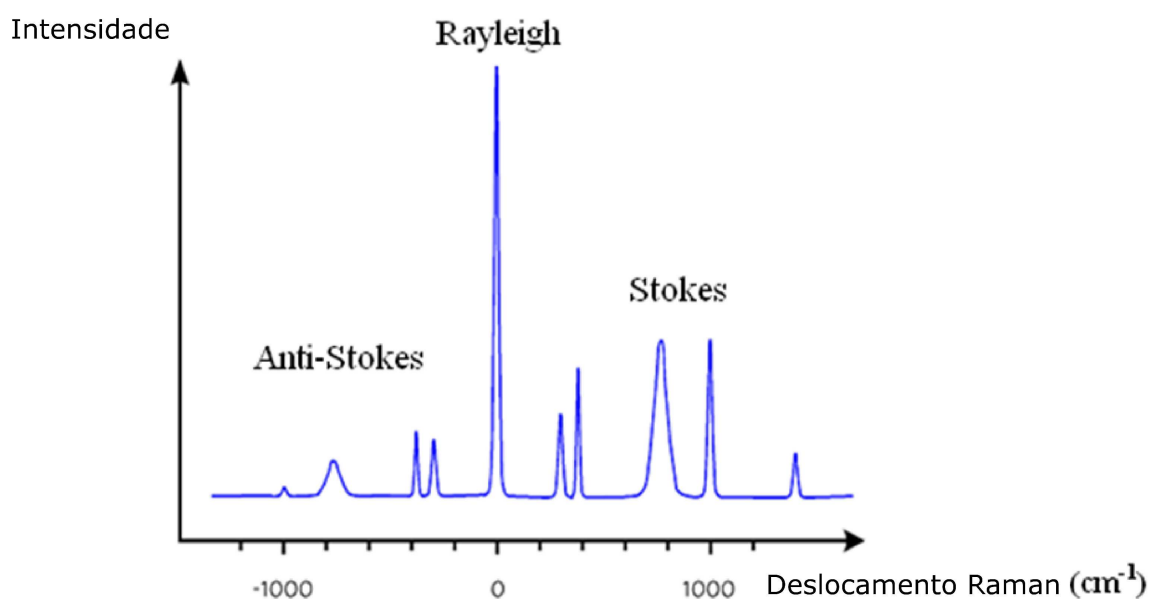


Figura 12: Representação de um espectro Raman típico [63].

A intensidade Raman depende da probabilidade da transição e da quarta potência da frequência da radiação espalhada ν_ν . A justificativa para o fato de as linhas Stokes possuírem maior intensidade do que as linhas anti-Stokes é dada considerando-se que a população dos estados excitados segue a distribuição de Boltzman [64], com o nível fundamental sendo o nível mais populoso. Decorrente ainda deste fato, o quociente entre as intensidades anti-Stokes e Stokes pode ser obtido e é dado por

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{(\nu + \nu_\nu)^4}{(\nu - \nu_\nu)^4} \exp\left(\frac{-h\nu_\nu}{kT}\right). \quad (2.11)$$

De uma maneira geral, as componentes do momento de dipolo induzido e as componentes do vetor campo elétrico estão relacionadas a partir da equação 2.3. Matricialmente, esta equação toma a forma

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

No efeito Raman normal, as componentes α_{ij} que relacionam os dois vetores \vec{P} e \vec{E} formam um tensor simétrico, portanto $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. Para a polarizabilidade da molécula, a expressão que corresponde ao momento de transição do dipolo se escreve como

$$\alpha_{mn} = \int \Psi_m \alpha \Psi_n d\tau. \quad (2.12)$$

É possível escrever, para cada transição entre os estados vibracionais m e n descritos acima, as componentes $(\alpha_{ij})_{mn}$

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \alpha_{ij} \Psi_n d\tau. \quad (2.13)$$

São seis integrais da forma acima e para haver atividade no Raman pelo menos uma das componentes destas seis integrais deve, necessariamente, ser diferente de zero. Substituindo a expressão 2.6 na expressão para α_{mn}

$$\alpha_{mn} = \int \Psi_m \alpha \Psi_n d\tau \quad (2.14)$$

$$\alpha_{mn} = \int \Psi_m (\alpha_0 + (d\alpha/dq_\nu)_0 q_\nu + \dots) \Psi_n d\tau \quad (2.15)$$

$$\alpha_{mn} = \alpha_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + (d\alpha/dq_\nu)_0 \int \Psi_m q_\nu \Psi_n d\tau \quad (2.16)$$

com $\int \Psi_m \Psi_n d\tau$ sempre nulo, pois no espalhamento Raman Stokes ou anti-Stokes os estados vibracionais m e n são diferentes, por conseguinte, pela condição de ortogonalidade entre Ψ_m e Ψ_n , a nulidade se estabelece. Já o segundo termo da equação 2.16 é diferente de zero se e somente se as duas condições $(d\alpha/dq_\nu)_0 \neq 0$ e $\int \Psi_m q_\nu \Psi_n d\tau \neq 0$ forem simultaneamente satisfeitas.

2.3.3 Microscopia Raman Confocal

A configuração principal de um microscópio confocal é mostrada na Figura 13. A microscopia confocal requer uma fonte pontual que é focalizada com uma objetiva sobre a amostra, a luz refletida pela amostra é coletada com a mesma objetiva utilizada na incidência do laser e focalizada na frente do detector, através de uma abertura. Este dispositivo garante que apenas luz do plano focal da imagem alcance o detector.

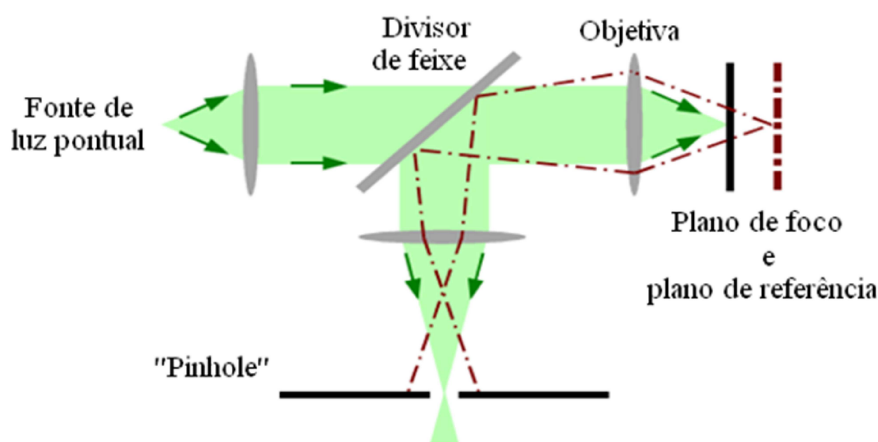


Figura 13: Ilustração esquemática da estrutura principal de um microscópio confocal [63].

Nesta configuração, a luz do laser é entregue através de uma fibra ótica que transmite apenas um modo transversal, o qual pode ser concentrado a um ponto com difração limitada. A luz refletida é coletada com a mesma objetiva e focalizada em uma fibra multi-mode que direciona o feixe a um espectrômetro equipado com um dispositivo de carga acoplada. O núcleo da fibra ótica atua como um “pinhole” para a microscopia confocal [63]. O laser é focalizado sobre a amostra e a imagem é adquirida através da varredura da amostra nas direções x e y . As objetivas são caracterizadas pela magnificação no plano da imagem; pela abertura numérica que descreve o poder de resolução da objetiva; pela distância entre a objetiva e o plano da imagem e pela espessura da cobertura de vidro. Dentre estes pontos, a abertura numérica é o de maior relevância, pois está associada à resolução lateral da objetiva.

2.4 Área Superficial (BET)

2.4.1 Aspectos Gerais do fenômeno da adsorção

A adsorção está associada ao processo no qual as moléculas de um determinado fluido, espontaneamente, concentram-se sobre a superfície de um sólido. Esta concentração espontânea das moléculas está relacionada, possivelmente, às forças atrativas presentes na superfície do sólido. Este fenômeno pode ser de natureza física ou química; na primeira tem-se um fenômeno reversível em que as principais forças atuantes são as forças de Van der Waals e na segunda tem-se um processo irreversível, onde o que ocorre é a troca efetiva de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, acarretando a formação de ligações químicas. A intensidade com que este fenômeno ocorre depende de muitas variáveis, dentre elas a temperatura, a concentração e a natureza da substância adsorvida, a natureza e o estado de agregação do adsorvente e do fluido utilizado. Comumente a substância adsorvida é classificada como o adsorbato e o sólido em estudo como o adsorvente.

Existem muitos modelos que descrevem a adsorção de gases sobre superfícies sólidas. Estes modelos são interpretações teóricas de como ocorre a fixação e o empilhamento das moléculas dos gases sobre a superfície. A partir destes modelos é possível obter informações que dizem respeito às características dos sólidos como; área superficial, distribuição do tamanho de poros, porosidade, volume total de poros, etc. Uma escolha razoável de modelo de adsorção para uma amostra se dá quando os experimentos de adsorção concordam com o modelo a priori escolhido.

Existem vários modelos disponíveis para interpretar os dados obtidos do processo de adsorção. i) o modelo BET, que é um dos mais utilizados para avaliar a área superficial e não está fundamentado em hipóteses que dizem respeito a modelos com poros; ii) o modelo de Langmuir, que também avalia a área superficial, mas é recomendado para sólidos que possuem forte interação com os gases; iii) o modelo BJH que fornece as distribuições de volume de poros e áreas de poros com respeito ao tamanho destes; iv) o modelo MP que fornece as distribuições de tamanho de poros sem utilizar para os cálculos considerações de um corpo poroso; v) o modelo DR que fornece a avaliação da área superficial e o volume dos poros para sólidos com poros de diâmetro menor que 2 nm e vi) o modelo HK, que fornece distribuições de tamanho também para sólidos com poros de diâmetro menor que 2 nm.

2.4.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são curvas traçadas da quantidade de moles adsorvidos versus pressão relativa, que dentre outras informações, indica a forma como ocorrerá a adsorção do adsorbato pelo adsorvente. Para o fenômeno de adsorção física, de acordo com a classificação de Brunauer, as isotermas são divididas em cinco classes: tipo I para as isotermas de adsorventes onde o tamanho do poro não é muito maior que o diâmetro molecular da molécula do adsorbato, tipos II e III para os adsorventes que possuem uma ampla distribuição de tamanho de poros, tipo IV para adsorventes que possivelmente são cobertos com duas camadas superficiais de adsorbato e do tipo V, quando os efeitos de atração intermolecular são de magnitudes consideráveis [65]. Na Figura 14 é apresentado um esboço destas cinco classes de isotermas.

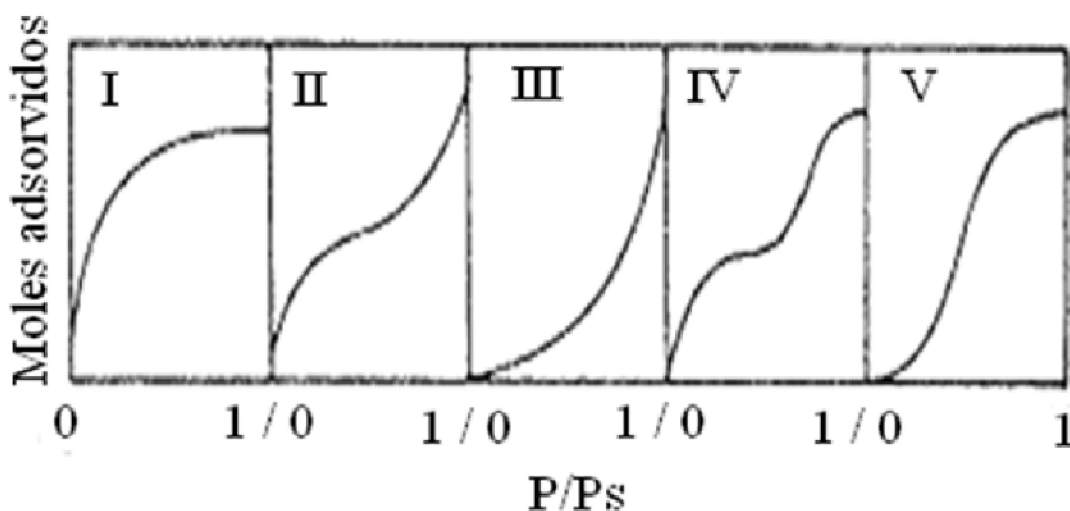


Figura 14: Isotermas de adsorção segundo a classificação de Brunauer [65].

2.4.3 Monocamada e Multicamada de adsorção

A área superficial específica é um dos parâmetros amplamente utilizados para caracterização de um adsorvente. Se a adsorção física fosse limitada a um recobrimento superficial de uma única camada, a determinação do limite de saturação da isoterma experimental, juntamente com o conhecimento do tamanho da molécula utilizada na análise, nos forneceria de forma bem clara e concisa, uma estimativa da área superficial específica do adsorbato. Entretanto, a dificuldade persiste no fato de que, geralmente, a adsorção física envolve uma acumulação de multicamadas. A formação de uma segunda camada e de camadas moleculares subsequentes faz com que a obtenção das quantidades físicas desejadas seja dificultada.

Brunauer, Emmet e Teller solucionaram este problema desenvolvendo um modelo simples de isoterma que leva em conta a adsorção de múltiplas camadas e fornece de forma coerente e bem fundamentada o valor da área superficial específica do adsorbato. A expressão para a isoterma BET é baseada em idealizações, assegurando que cada molécula da primeira camada adsorvida fornece um sítio para a segunda e subsequente camada. As moléculas na segunda e nas subseqüentes camadas, que não estão ligadas à superfície do adsorvente se comportam como um líquido saturado, portanto a constante de equilíbrio para a primeira camada de moléculas em contato com a superfície do adsorvente é diferente da associada à interação sorbato-sorbato. A expressão para a isoterma BET tem a forma geral de uma isoterma do tipo II, na classificação de Brunauer [65]. A teoria BET é bastante utilizada como um meio de procedimento para medidas de área superficial e o nitrogênio é o gás comumente usado como adsorbato.

2.4.4 Teoria Cinética para a descrição do modelo BET

Este modelo envolve a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície de determinado material. A partir do conhecimento do volume do gás necessário para cobrir completamente a superfície do material, pode-se determinar o número de moléculas requeridas para formar uma única camada de moléculas do gás adsorvente, conhecendo-se e levando em conta a área ocupada por cada molécula individual, a área superficial do material estudado pode ser determinada por uma expressão que relaciona estas quantidades com o número de Avogrado e o volume molecular do gás [66]. A equação obtida a partir do modelo, além de representar a forma geral da isoterma, produz valores razoáveis tanto para a média do calor de adsorção na primeira camada como para o volume de gás requerido para formar uma única camada de moléculas sobre o adsorvente.

Brunauer e colaboradores [67] partiram de importantes suposições para alcançar a obtenção da expressão de isoterma associada à adsorção de multicamadas moleculares. Inicialmente foi considerado sendo $s_0, s_1, \dots, s_i, \dots$, a representação da área superficial coberta apenas por $0, 1, \dots, i, \dots$, camadas de moléculas adsorvidas. Partiu-se do pressuposto de que em equilíbrio s_0 deveria permanecer constante, em consequência a taxa de condensação na superfície descoberta deveria ser igual à taxa de evaporação da primeira camada

$$a_1 p s_0 = b_1 s_1 e^{-E_1/RT} \quad (2.17)$$

sendo a_1 , b_1 constantes, E_1 o calor de adsorção da primeira camada e p a pressão. A expressão acima envolve a suposição de que a_1 , b_1 e E_1 sejam independentes do número de moléculas adsorvidas já presentes na primeira camada.

A área superficial coberta por apenas uma camada de moléculas adsorptivas, s_1 , deve também permanecer constante, podendo sofrer alteração por condensação sobre a superfície descoberta, por evaporação da primeira camada adsorvida, por condensação sobre a primeira camada ou por evaporação da segunda camada. Daí obtém-se

$$a_2ps_1 + b_1s_1e^{-E_1/RT} = b_2s_2e^{-E_2/RT} + a_1ps_0, \quad (2.18)$$

onde é mantida a mesma definição anterior para as constantes a_2 , b_2 e E_2 . Nesta expressão os quatro termos representam, respectivamente, a razão de condensação sobre a superfície s_1 , a razão de evaporação da primeira camada, a razão de evaporação da segunda camada e a razão de condensação sobre a superfície descoberta.

Neste ponto, Brunauer e colaboradores ressaltaram que uma outra possibilidade de se alcançar a equação 2.18 seria aplicando o princípio da reversibilidade microscópica, pois o número de processos de evaporação pelo qual s_2 diminui e s_1 aumenta deve ser igual ao número de processos de condensação pelo qual s_2 aumenta e s_1 diminui.

$$a_2ps_1 = b_2s_2e^{-E_2/RT} \quad (2.19)$$

Portanto, a razão de condensação sobre a primeira camada é igual à razão de evaporação da segunda camada. Estendendo este raciocínio para a segunda, a terceira e as camadas consecutivas, obtiveram uma generalização para a i -ésima camada.

$$a_3ps_2 = b_3s_3e^{-E_3/RT} \quad (2.20)$$

.

.

.

$$a_ips_{i-1} = b_is_ie^{-E_i/RT}. \quad (2.21)$$

Uma vez obtida esta generalização, a área da superfície total A e o volume total adsorvido v foram descritos como sendo dados por

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \quad (2.22)$$

$$v = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} i S_i, \quad (2.23)$$

onde v_0 é o volume do gás adsorvido sobre 1 cm^2 da superfície adsorvente, quando esta é coberta com uma camada monomolecular completa de gás adsorvido. Segue que

$$\frac{v}{Av_0} = \frac{v}{v_m} = \frac{v_0 \sum_{i=0}^{\infty} i S_i}{v_0 \sum_{i=0}^{\infty} S_i}, \quad (2.24)$$

sendo v_m o volume do gás adsorvido quando toda a superfície adsorvente é coberta com uma camada monomolecular completa. A soma indicada na equação 2.24 foi realizada, partindo-se de hipóteses simplificadoras do tipo

$$E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L \quad (2.25)$$

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = g, \quad (2.26)$$

sendo E o calor de liquefação e g uma constante apropriada. Isto é equivalente a dizer que as propriedades de evaporação-condensação das moléculas na segunda e maiores camadas são as mesmas do estado líquido. Ao expressar s_1, \dots, s_i em termos de s_0 , as seguintes relações foram alcançadas

$$\begin{aligned} a_1 p s_0 &= b_1 s_1 e^{-E_1/RT} \\ s_1 &= \frac{a_1 p}{b_1} e^{E_1/RT} s_0 = y s_0 \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} a_2 p s_1 &= b_2 s_2 e^{-E_2/RT} \\ s_2 &= \frac{a_2 p s_1}{b_2} e^{E_2/RT} = \frac{a_2}{b_2} p s_1 e^{E_L/RT} = \frac{p}{g} s_1 e^{E_L/RT} = x s_1 \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} a_3 p s_2 &= b_3 s_3 e^{-E_3/RT} \\ s_3 &= \frac{a_3 p}{b_3} e^{E_3/RT} s_2 = \frac{p}{g} s_2 e^{E_L/RT} = x s_2 = x^2 s_1 \end{aligned} \quad (2.29)$$

De forma que é possível generalizar e obter a relação (2.30)

$$\begin{aligned}
s_2 &= x s_1 \\
s_3 &= x^2 s_1 \\
&\cdot \\
&\cdot \\
&\cdot \\
s_i &= x s_{i-1} = x^{i-1} s_1 = x^{i-1} y s_0 = \frac{x^i y s_0}{x}
\end{aligned} \tag{2.30}$$

$$s_i = c x^i s_0. \tag{2.31}$$

A constante c pode ser calculada fazendo $i = 1$ na expressão acima para o i -ésimo termo

$$c = \frac{y}{x} = \frac{\frac{a_1 p}{b_1} e^{E_1/RT}}{\frac{p}{g} e^{E_L/RT}} = \frac{a_1 g}{b_1} e^{(E_1 - E_L)/RT} \tag{2.32}$$

Substituindo na equação v/v_m

$$\frac{v}{v_m} = \frac{v_0 \sum_{i=0}^{\infty} i S_i}{v_0 \sum_{i=0}^{\infty} S_i} = \frac{0 + S_1 + 2S_2 + 3S_3 + \dots + i S_i}{0 + S_1 + S_2 + S_3 + \dots + S_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i S_i}{S_0 + \sum_{i=1}^{\infty} S_i} \tag{2.33}$$

$$\frac{v}{v_m} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i c S_0 x^i}{S_0 + \sum_{i=1}^{\infty} c S_0 x^i} = \frac{c S_0 \sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{S_0 + c S_0 \sum_{i=1}^{\infty} x^i} = \frac{c \sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x^i}. \tag{2.34}$$

A soma no denominador é facilmente identificada como uma progressão geométrica infinita

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = x(1-x)^{-1}. \tag{2.35}$$

Já na soma do numerador foi necessário usar o fato de que

$$\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = x \frac{d}{dx} \left(\frac{x}{1-x} \right) = x \left(\frac{1}{1-x} + \frac{x}{-(1-x)^2 (-1)} \right) \tag{2.36}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} ix_i = x \left(\frac{1}{1-x} + \frac{x}{(1-x)^2} \right) = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (2.37)$$

Daí substitui-se as relações obtidas acima em v/v_m

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c \sum_{i=1}^{\infty} ix^i}{1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x^i} \quad (2.38)$$

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cx(1-x)^{-2}}{1 + cx(1-x)^{-1}} = \frac{cx}{(1-x)(1+cx-x)} \quad (2.39)$$

Um ponto de destaque levantado no desenrolar da teoria foi a consideração de se lidar com a adsorção em uma superfície livre. Neste contexto, um número infinito de camadas pode se acumular sobre o adsorvente na pressão de saturação do gás p_0 , sendo necessário aplicar um limite quando v tende ao ∞ quando $p = p_0$, na equação para v/v_m . A partir destas considerações, observa-se que x assume o valor de uma unidade, pois assim a relação (2.39) se reduz a $1/0 \rightarrow \infty$, como esperado. Desta forma, quando $p = p_0$,

$$x = 1 = \frac{p_0}{g} e^{\frac{E_L}{RT}}, \quad (2.40)$$

sendo $p = p_0$, tem-se que $\frac{p}{p_0} = 1 = x$. Substituindo $\frac{p}{p_0} = x$ na equação (2.39)

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left(1 - \frac{p}{p_0} + c \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{cp}{(p_0 - p) \left(1 + (c-1) \frac{p}{p_0}\right)} \quad (2.41)$$

$$v = \frac{cpv_m}{(p_0 - p) \left(1 + (c-1) \frac{p}{p_0}\right)} \quad (2.42)$$

Foi descrito neste ponto que a constante c , como regra, assume valores consideráveis quando comparado à unidade e, portanto, a isoterma consiste de duas regiões, a de baixas e de altas pressões. A região de baixa pressão se apresenta côncava para o eixo da pressão e para o caso específico de ser $p \ll p_0$ a equação toma a forma

$$v = \frac{c \frac{p}{p_0} v_m}{\left(1 + c \frac{p}{p_0}\right)}. \quad (2.43)$$

Em altas pressões p aproxima-se de p_0 , v se torna grande e a curva assume a forma convexa para o eixo da pressão.

Como uma maneira mais simples e direta de esboçar os resultados, a expressão para v foi reescrita em uma forma mais conveniente

$$v(p_0 - p)\left(1 + (c - 1)\frac{p}{p_0}\right) = cv_m p, \quad (2.44)$$

$$v(p_0 - p) + v(p_0 - p)(c - 1)\frac{p}{p_0} = cv_m p, \quad (2.45)$$

$$1 + (c - 1)\frac{p}{p_0} = \frac{cv_m p}{v(p_0 - p)}, \quad (2.46)$$

$$\frac{1}{v_m c} + \frac{(c - 1)\frac{p}{p_0}}{cv_m} = \frac{p}{v(p_0 - p)}. \quad (2.47)$$

A conveniência surge aqui no fato de que um gráfico de $p/(p_0 - p)$ vs p/p_0 produz como resultado uma linha reta, cuja intercessão é $(1/v_m)$ e a inclinação é $(c - 1/cv_m)$. Por conseguinte, a partir da inclinação e intercessão desta reta, as duas constantes c e v_m podem ser determinadas, com v_m representando o volume de gás necessário para formar uma camada completa monomolecular adsorvida. Finalmente, multiplicando-se este volume de gás requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido pela área ocupada por molécula do gás adsorvente pelo número de Avogadro e dividindo este resultado pelo volume molecular do gás, é possível obter a área superficial do material em análise [66].

2.5 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A espectrometria de energia dispersiva de raios-X é uma técnica analítica de análise qualitativa e quantitativa baseada na obtenção e no estudo do espectro de emissão dos elementos que compõem o material. É um método amplamente utilizado quando se procura caracterizar microscopicamente determinado material, do ponto de vista de sua composição química e análise elementar. Esta tecnologia de microanálise é bastante eficiente, mesmo quando se possui uma amostra com quantidades ínfimas de substâncias detectáveis. Os sistemas de EDX podem ser encontrados isolados ou acoplados a microscópios eletrônicos de varredura, sendo este último mais comumente observado.

Com um microscópio eletrônico de varredura é possível avaliar a estrutura superficial

e obter imagens das amostras em estudo. Este equipamento é capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução, resolvidas a partir da transcodificação da energia emitida pelos elétrons. De uma forma geral, os elétrons são emitidos a partir de um filamento capilar de tungstênio. O feixe de elétrons emitidos é acelerado através de uma diferença de potencial, passando por uma configuração de lentes condensadoras que reduzem seu diâmetro e por uma lente objetiva que focaliza o feixe sobre a amostra, além de passar através de pares de bobinas de varredura e pares de placas de deflexão na coluna do microscópio [70]. Quando o feixe primário interage com a amostra, os elétrons perdem energia por dispersão e absorção em um volume em forma de gota, conhecido como volume de interação, responsável pela geração dos sinais que serão detectados e utilizados para a formação da imagem. A interação entre o feixe de elétrons e o sistema em estudo além de causar o aquecimento da amostra, propicia a emissão de elétrons retroespalhados, secundários e Auger, raios-X Bremstrahlung, fônons e radiação eletromagnética na região do infravermelho, visível e ultravioleta.

Os componentes básicos da configuração do sistema de EDX são: uma fonte, que consiste de um feixe de elétrons, um detector de raios-X, um processador de pulso e um analisador. O fenômeno físico se inicia quando os elétrons do feixe incidente se chocam com um átomo do alvo. Neste impacto um elétron de uma das camadas internas do átomo é arrancado e ocorre o surgimento de um buraco nesta camada. No intuito de preencher este buraco e fazer com que o átomo retorne ao seu estado fundamental, um elétron de uma das camadas de maior energia salta para a camada interna ocupando a vaga a priori criada. Este salto é acompanhado pela emissão de um fóton cuja energia é igual à diferença de energia entre os níveis de origem e destino [68]. Esta energia é fornecida sob a forma de radiação eletromagnética na região dos raios-X.

Historicamente o estudo dos raios-X se deu quando o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen se dedicou ao estudo e à compreensão dos raios catódicos. Este assunto recebeu bastante atenção no final do século XIX e os chamados “raios catódicos” consistiam em um fluxo de elétrons gerado dentro de um tubo de vidro ligado a uma bomba de vácuo e sujeito a uma diferença de potencial entre os terminais opostos. Nos anos de 1884 e 1885 Röntgen passou a observar uma radiação, até então de natureza desconhecida, a qual decidiu chamar de raios-X. Este físico passou a estudar e publicar trabalhos sobre essa radiação e as suas principais propriedades. Como reconhecimento e conseqüência do seu feito, Röntgen ganhou o primeiro prêmio Nobel de Física em 1901. A constatação de que existia uma radiação característica para cada metal utilizado como alvo foi feita por Charles Glover Barkla que também recebeu um prêmio Nobel em 1917 [69]. Na Figura

15 é esboçada uma ilustração que mostra a produção de raios-X em nível atômico, desde a interação (I) até o preenchimento da vacância criada (IV).

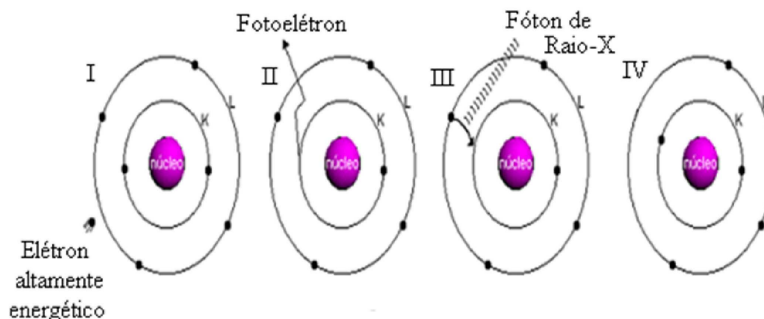


Figura 15: Ilustração mostrando a produção de raios-X em nível atômico [69].

A energia e o comprimento de onda dos raios-X emitidos, no ponto onde o feixe de elétrons incide, são peculiares aos elementos do qual eles são originados. Esta radiação detectada pode ser usada para reconhecer quais elementos químicos estão presentes na amostra, além de possibilitar a avaliação da concentração de cada elemento identificado. Esta identificação é unívoca, pois os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas e características. A posição dos picos e a área sobre cada pico estão associadas à energia dos raios-X detectados e à sua concentração, respectivamente. Comparando as energias de pico com as energias de emissão tabeladas para todos os elementos e comparando a área sobre cada pico a um conjunto padrão com concentrações elementares conhecidas, os elementos constituintes da amostra e sua respectiva concentração podem ser quantificados. Desta forma, os fótons emitidos são contados e classificados de acordo com a sua energia. O resultado é um espectro formado a partir do número de fótons contados em função de sua energia identificando e quantificando automaticamente os elementos químicos da amostra.

Nos equipamentos de microscopia eletrônica de varredura com um sistema de EDX acoplado, o detector que mede os valores de energia dos raios-X característicos gerados no microscópio eletrônico é instalado na câmara de vácuo do mesmo. Um sistema de micro-análise de raios-X converte a energia em uma contagem e a acumulação destas contagens de energia cria o espectro que representa a análise química da amostra. Na Figura 16 é dada uma representação da configuração interna de um microscópio eletrônico com um sistema de EDX acoplado.

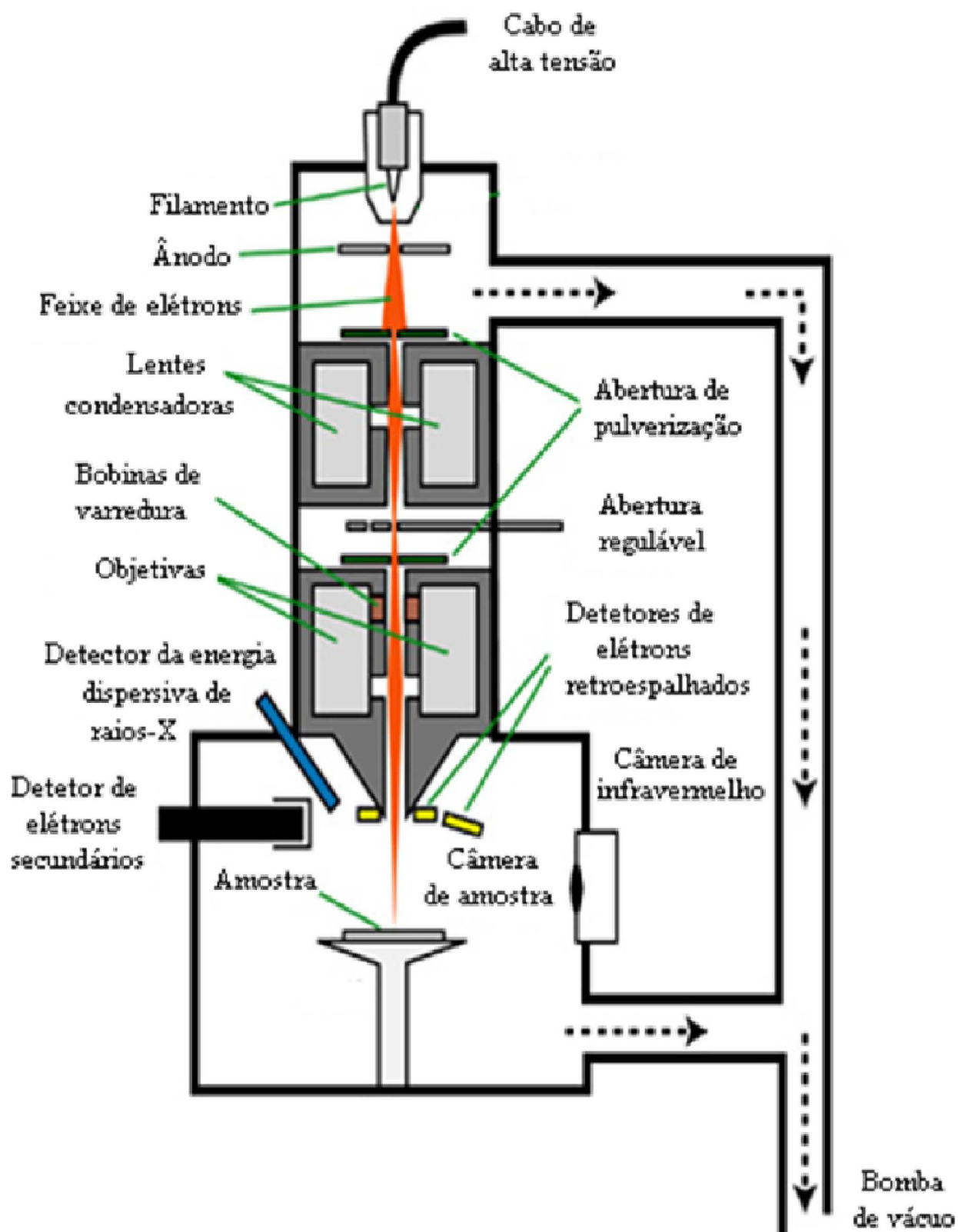


Figura 16: Visão geral de um microscópio eletrônico de varredura com um detector de EDX acoplado [70].

2.6 Espectroscopia Eletrônica de Absorção UV/VIS

Foi visto nas descrições realizadas até o momento que a espectroscopia em geral, resume-se ao estudo dos efeitos resultantes da interação de radiações eletromagnéticas com a matéria, sendo a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas um dos seus objetivos principais. A partir das transições entre os níveis de energia de uma molécula, é possível determinar as posições relativas dos níveis energéticos, além disso, dependendo do tipo de níveis envolvidos (vibracional, eletrônico, rotacional) é possível deduzir qual região do espectro as transições serão observadas. As regiões distintas do espectro exigem espectrômetros com elementos dispersivos e detectores apropriados, o que determina uma tecnologia adequada para cada tipo de espectroscopia [64]. O que normalmente se observa, no caso específico das regiões do ultravioleta e visível, são as excitações eletrônicas de um átomo ou de uma molécula.

A espectroscopia ultravioleta-visível (UV-VIS) é um método experimental de grande aplicabilidade, principalmente nos laboratórios analíticos mais modernos, pois possibilita a obtenção de informações úteis da região do espectro de 190 nm a 800 nm. Seu principal destaque reside no fato de consistir em uma técnica de simples utilização, com uma teoria bem estabelecida e que proporciona dados confiáveis e precisos. Sua utilização vai desde a identificação de substâncias desconhecidas até a determinação das concentrações de substâncias conhecidas. Para se obter um espectro de absorção é necessário que luz incida sobre uma substância e parte desta radiação, que não é absorvida pelo material, passe através de um prisma, que funciona como um elemento dispersante. Em consequência da absorção de energia, os átomos ou moléculas do material, passam do estado fundamental, de baixa energia, para um estado excitado, de maior energia, sendo este processo de excitação quantizado. A energia da radiação eletromagnética que é absorvida é exatamente igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental.

No caso da região do espectro de UV-VIS, são as transições entre os níveis de energia eletrônicos que resultam na absorção da radiação eletromagnética. Convém destacar aqui que quando uma molécula absorve energia, um elétron é promovido de um orbital ocupado para um orbital vazio que possui maior energia potencial e, em geral, a transição mais provável é de um orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) para um orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO). Num grande número de moléculas, os orbitais σ são os orbitais moleculares ocupados de mais baixa energia, os orbitais π estão situados em níveis de energia um pouco maior, os orbitais não ligantes n, que por sua vez contém pares não compartilhados, estão situados em energias ainda maiores e os orbitais de mais

alta energia são os orbitais antiligantes π^* e σ^* [71]. A Figura 17 ilustra os níveis de energia eletrônicos e uma progressão típica entre estes níveis.

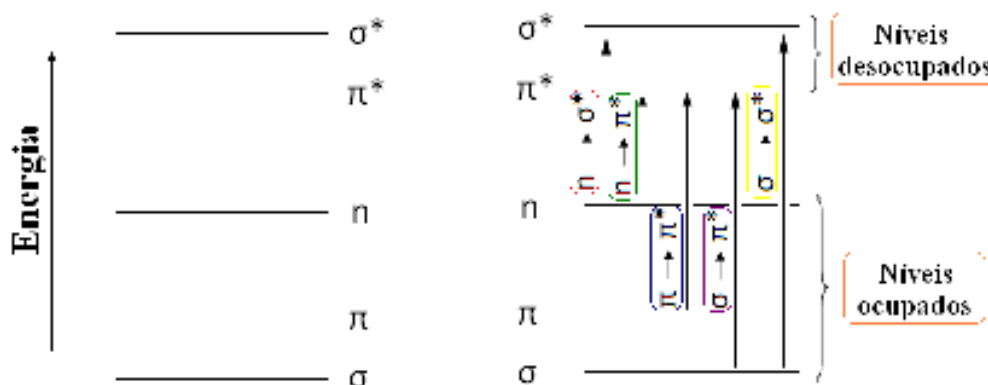


Figura 17: Representação dos níveis eletrônicos de energia e suas possíveis transições.

Quando a luz incide sobre a amostra, uma parte desta radiação pode ser absorvida, parte pode ser refletida e outra parte pode ainda ser espalhada. A parte refletida pode ser resultado, dentre outras coisas, da diferença entre os índices de refração do meio que está sendo analisado e do ambiente onde a radiação se propaga, e a parte espalhada pode estar associada com a não transparência e não homogeneidade da solução. Em geral, os efeitos da reflexão e do espalhamento da radiação incidente podem ser minimizados para o caso de medidas analíticas convencionais, pois neste contexto as soluções são homogêneas e transparentes e as medidas efetuadas são relativas, ou seja, usam-se duas cubetas, uma com a amostra a ser analisada e outra com o “branco” que servirá de referência para calibrar o equipamento e desta forma descontar os possíveis efeitos de reflexão observados. Desta forma, dentre os fenômenos possíveis, o mais significativo ocorre quando parte da radiação é absorvida pelo meio que está sendo analisado.

Quando o objeto de estudo é a análise quantitativa que envolve a absorção da radiação por uma determinada amostra, o que se mede experimentalmente para caracterizar o quanto foi absorvido é a quantidade de energia característica da radiação por unidade de tempo, ou seja, a potência radiante. Nas medidas para fins analíticos, a potência da radiação pode ser tomada como sendo a sua intensidade, pois nestes casos a área iluminada, o ângulo sólido e o volume do absorvedor são pequenos, tornando válida a aproximação, uma vez que a intensidade da radiação é definida pelo quociente da potência radiante pelo ângulo sólido de incidência [72].

A lei de Beer-Lambert é uma expressão empírica formulada a partir da constatação

de que o grau de absorção da luz aumenta à medida que o número de moléculas capazes de absorver em um dado comprimento de onda aumenta. Para um dado comprimento de onda, a expressão é descrita em termos da intensidade da luz incidente I_0 , da intensidade da luz transmitida pela amostra I , do caminho ótico l , que é a largura da célula que contém a solução, da concentração c da substância em mol/l e de uma constante ϵ que varia de substância para substância e está associada à propriedade da molécula de ser submetida a uma transição eletrônica. Esta constante é denominada absorbtividade molar.

$$\log_{10}(I_0/I) = \epsilon cl \quad (2.48)$$

A expressão do primeiro membro da igualdade é conhecida como absorbância A e é diretamente proporcional à concentração de espécies absorventes de luz na solução. Enquanto a absorção é o processo físico de absorver a luz, a absorbância é a quantificação matemática deste resultado. A Figura 18 ilustra uma cubeta com solução e as quantidades I_0 , I , ϵ , c e l utilizadas na lei de Beer-Lambert.

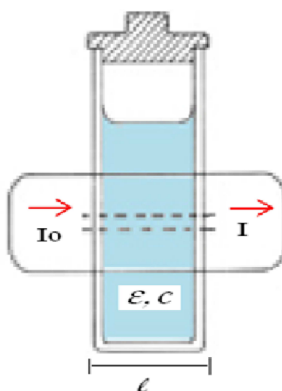


Figura 18: Representação das variáveis que determinam a lei de Beer-Lambert.

A instrumentação desta técnica experimental consiste de um espectrofotômetro, que é o instrumento usado para medir o quanto de luz foi absorvido pela amostra. Basicamente, um típico espectrofotômetro ultravioleta visível é composto de uma fonte de luz, um monocromador e um detector. As fontes de radiação são lâmpadas de deutério para excitação na região ultravioleta do espectro e de tungstênio para comprimentos de onda na região do visível. É durante a varredura do espectro que ocorre, em geral, a troca automática de uma lâmpada por outra. O monocromador é uma grade de difração que tem por finalidade difratar o feixe de luz nos comprimentos de onda que a constitui, de modo que diferentes comprimentos de onda são focalizados sobre a cubeta contendo a amostra, permitindo que se determine sua absorbância para cada λ . Para uma dada substância, o comprimento de onda no qual ocorre o máximo de absorção é chamado de

λ_{max} . As cubetas que armazenam as soluções devem ser constituídas de um material que seja transparente à radiação eletromagnética usada no experimento, sua escolha deve ser determinada de acordo com a faixa de aplicabilidade, podendo ser de plástico ou de vidro para a região do visível do espectro e de quartzo para a região ultravioleta.

A luz que passa através da cubeta atinge o detector que registra a intensidade da luz transmitida. O detector pode ser ou um arranjo de diodos ou um tubo fotomultiplicador. No primeiro caso tem-se uma série de detectores fotodiodo dispostos em seqüência sobre um cristal de silício, de tal maneira que cada comprimento de onda espalhado pela grade de difração atinge um detector. Os diodos individuais possuem um capacitor que está conectado por um interruptor, tipo transistor, a uma linha de saída comum a todos os diodos, assim a radiação que atravessa a amostra é integralmente analisada de forma instantânea e a absorbância é simultaneamente determinada para cada comprimento de onda.

No segundo caso, tem-se um tubo de vidro ou de quartzo em condições de vácuo, com um conjunto de placas metálicas interligadas. Neste contexto, a radiação incide sobre as placas metálicas fazendo com que ocorra uma indução de corrente elétrica. Esta fotocorrente por sua vez é amplificada por um circuito eletrônico, de modo que o sinal de corrente elétrica pode ser detectado, registrado e posteriormente transformado, de acordo com uma determinada escala, em um sinal de absorbância para cada comprimento de onda individual que atinge o detector [73]. Como resultado final, tem-se um espectro consistindo de um gráfico de absorbância versus comprimento de onda na faixa do ultravioleta e/ou visível.

3 *Procedimentos Experimentais*

Neste capítulo é apresentado, inicialmente, o método de preparação e obtenção das amostras de nanotubos de carbono purificadas em diferentes temperaturas e, posteriormente, é realizada uma descrição do aparato instrumental utilizado para a pesagem do resíduo metálico, para a análise dos eluídos ácidos, para as medidas de análise térmica, potencial zeta, espectrometria de energia dispersiva de raios-X, espectroscopia Raman e área superficial.

3.1 **Preparação das amostras**

Para a purificação dos nanotubos de carbono, preparou-se, inicialmente, uma solução de 200 ml de HNO_3 9M (Synth, 70%) e nesta solução foi dispersada 1g de MWNT (*Ctube 100*, CNT Co. Ltd.). Para que a dispersão fosse efetiva, a solução de MWNT foi mantida por 5 minutos em um ultrassom de banho Cole-Parmer, modelo 8891, operando com frequência de 42 kHz. Estando os nanotubos suspensos, a solução foi submetida à agitação magnética por 12h sob refluxo a uma dada temperatura com precisão de $\pm 4^\circ\text{C}$. As temperaturas analisadas neste trabalho foram 25°C , 75°C , 125°C e 175°C .

Ao fim das 12h de tratamento, a solução foi retirada do sistema de refluxo e levada a um banho térmico para resfriamento. Em seguida, a solução foi centrifugada por 10 minutos a 3500 rpm, para que o resíduo sólido decantasse e o sobrenadante de ácido pudesse ser analisado separadamente. Os sobrenadantes de ácido, resultado das centrifugações, foram filtrados num sistema Millipore pequeno, em condições de vácuo, através de uma membrana de PTFE de $0,22\mu\text{m}$, para posterior análise com espectroscopia UV-VIS. O resíduo sólido foi lavado com água deionizada para que o excesso de ácido fosse removido da amostra. Para a amostra sólida de MWNT usou-se um sistema Millipore maior em condições de vácuo, e uma membrana de PVDF de $0,45\mu\text{m}$ para a filtração. A lavagem através da membrana se deu até que o eluído atingiu o pH da água deionizada. No final deste processo os MWNTs estavam oxidados, neutralizados e secos sobre a membrana de

PVDF. O resíduo sólido foi removido da membrana do filtro, macerado e levado para secar na linha vácuo por aproximadamente 3 dias. Três etapas do processo de oxidação dos MWNTs com ácido nítrico são mostradas na Figura 19 ilustrando o refluxo, aquecimento e agitação (a), a etapa de lavagem das amostras em excesso de água deionizada (b) e a secagem das amostras em condições de vácuo (c).

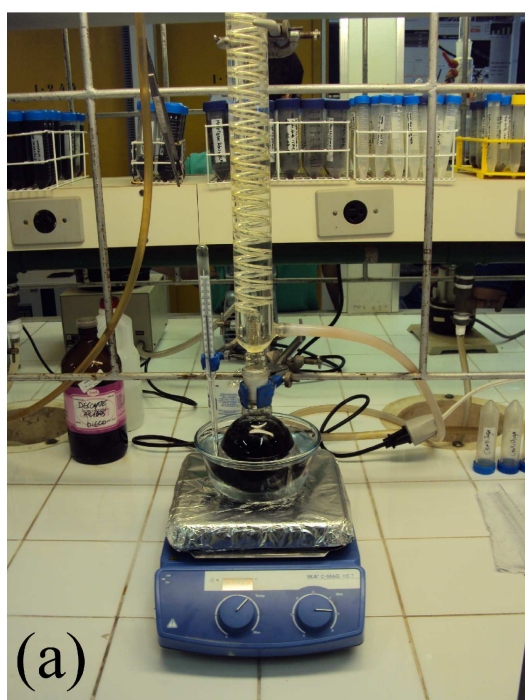


Figura 19: Ilustração das três principais etapas do processo de purificação dos nanotubos de carbono. Em (a) o sistema está sujeito ao refluxo, em (b) a amostra passa pela etapa de lavagens com água deionizada e em (c) a umidade presente nas amostras é removida sob condições de vácuo.

3.2 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas TG e DTG foram realizadas simultaneamente, utilizando um analisador térmico modelo STD “Simultaneous Differential Techniques” - Q600 da TA Instruments, instalado no Laboratório LQES da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP (Figura 20). A amostra foi depositada sobre um cadinho de platina e levada à balança de alta precisão localizada dentro do forno. As medidas foram realizadas usando uma atmosfera de ar sintético com um fluxo de 100 ml/ min. A taxa de aquecimento foi de 5°C/ min no intervalo de 25°C a 750°C. Como o intuito das medidas era obter curvas comparativas, manteve-se sempre a quantidade de 3,5 mg em massa para todas as amostras analisadas.



Figura 20: Imagem do equipamento utilizado para as medidas de TGA e DTG.

3.3 Pesagem do Resíduo Metálico

Ao fim de cada corrida de TG foi constatado que para todas as amostras, ocorreu o depósito de um resíduo de cor escarlate no cadinho de platina. Este resíduo é o ferro oxi-

dados presentes nas amostras e oriundo dos catalisadores utilizados no processo de síntese. Este resíduo foi removido com uma pinça e armazenado em papel alumínio para posterior pesagem, seguindo o protocolo recomendado pelo NIST [74]. Este intento foi realizado com a utilização de uma balança microanalítica AD-6 Perkin Elmer (Figura 21) do Laboratório de Análises Térmicas do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.



Figura 21: Modelo da balança microanalítica AD-6 Perkin Elmer utilizada na pesagem do resíduo metálico. Precisão de $0,2\mu\text{g}$ [75].

O valor em porcentagem do resíduo metálico foi obtido a partir de uma regra de três simples, considerando a massa inicial de cada amostra depositada no cadinho antes do início da corrida de TG (M_0) e a massa do subproduto da queima obtido após a corrida de TG (M_f). Os valores de massa medidos foram substituídos na expressão $100 \times (M_f/M_0)$ e assim os valores de resíduo, em %, para cada amostra foi analisado.

3.4 Análise dos eluídos ácidos utilizando espectroscopia UV-VIS

Para quantificar o ferro dissolvido durante o tratamento de oxidação, utilizou-se como ferramenta o equipamento UV-VIS instalado no Laboratório LQES da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP (Figura 22). Os espectros UV-VIS dos eluídos ácidos foram medidos no intervalo de 200 a 800 nm, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-1650PC e cubetas de quartzo de 1 cm de espessura, preenchidas com 3 ml de cada solução. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando como branco uma solução de HNO_3 9 mol/L. As informações referentes aos espectros de absorção, resumem-se à análise da intensidade de absorbância para cada amostra, mantendo-se fixo um dado valor de λ em um intervalo onde é válida a lei de Beer.



Figura 22: Modelo do espectrofotômetro Shimadzu UV-1659PC utilizado na realização das medidas de absorbância.

3.5 Área Superficial (BET)

As medidas de área superficial específica foram realizadas na central analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP (Figura 34). O equipamento utilizado foi o Quantachrome NovaWin, versão 10.01, da Quantachrome Instruments. As medidas de área superficial geralmente são realizadas por meio da adsorção de gases, no caso específico desta dissertação, as medidas foram realizadas com adsorção de Nitrogênio. Para análise dos resultados foi utilizada a teoria desenvolvida por Braunauer, Emmet e Teller (BET).



Figura 23: Modelo do analisador de área superficial da Quantachrome utilizado nas medidas de BET.

3.6 Potencial Zeta (ζ)

Para obter informações que dizem respeito à estabilidade das amostras, medidas de potencial zeta foram realizadas. Um (01) mg de nanotubos foi dispersa em 50 ml de

água deionizada, com a utilização de um ultrassom de banho Cole-Parmer, modelo 8891, frequência de 42 kHz durante 10 minutos. Para a realização das medidas, apenas 1 ml de cada solução foi utilizado, dos quais 300 μ l eram da solução com os nanotubos de carbono dispersos e 700 μ l de água deionizada. As medidas foram realizadas em triplicata, utilizando o ZetaSizer Nanoseries da Malvern Instruments (Figura 24) no Laboratório de Química Biológica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.



Figura 24: Modelo do ZetaSizer Nano da Malvern utilizado nas medidas de Potencial Zeta.

3.7 Medidas de EDX

As medidas de microanálise por energia dispersiva foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará - UFC, no Laboratório de Microscopia Avançada, com a utilização de um detector acoplado à câmara de vácuo de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo VEGA MXU II da Tescan (Figura 25). Através da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X foi possível realizar uma

análise química de cada amostra de nanotubos e associar com cada condição de tratamento informações quantitativas e qualitativas do ponto de vista elementar. A amostra não precisou ser tratada previamente, apenas colocou-se um pouco das amostras, com uma pinça, sobre pedaços de fita de carbono anexados aos “stubs” e em sequência estes foram encaminhados para a câmara.

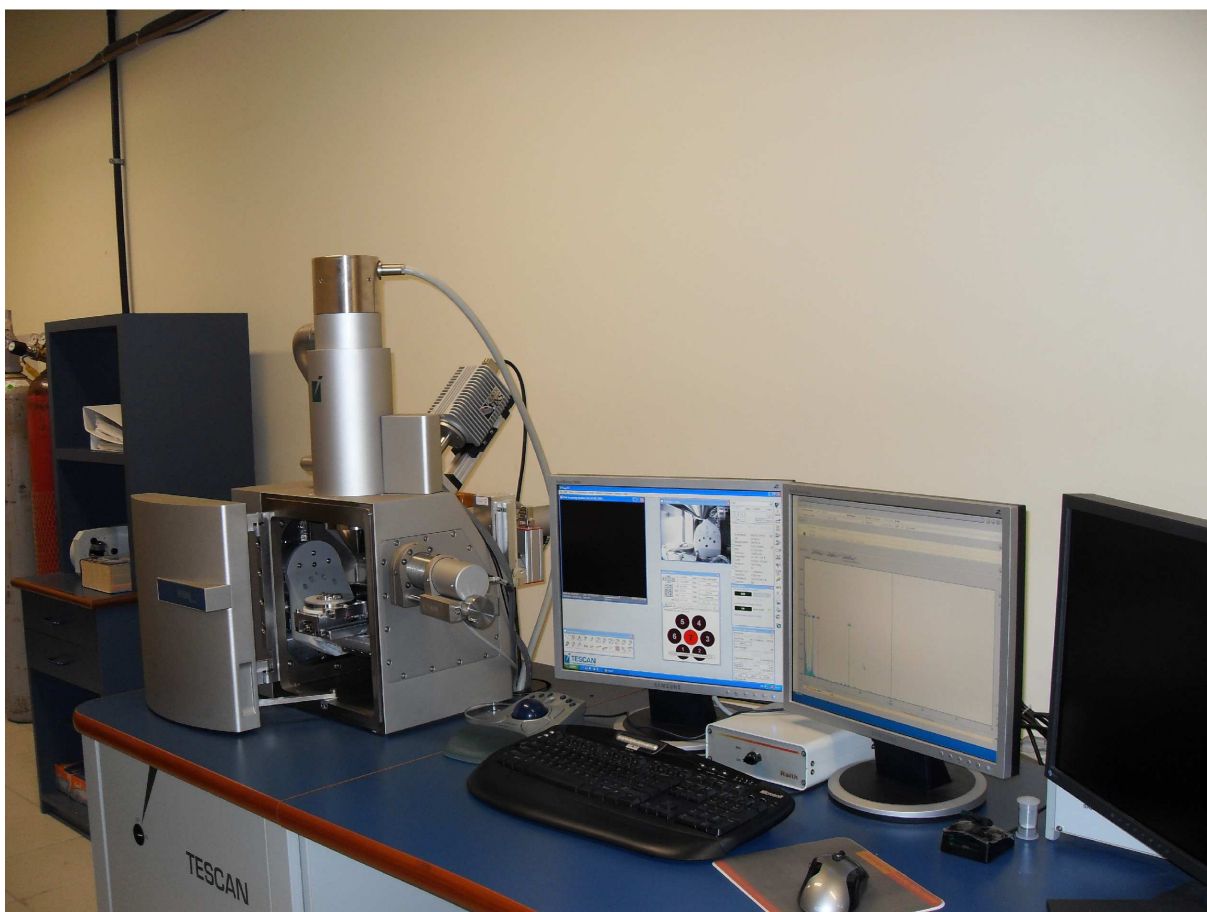


Figura 25: Microscópio eletrônico de varredura, modelo VEGA MXU II, da Tescan com um detector de raios-X acoplado onde as caracterizações das amostras foram realizadas.

3.8 Microscopia Raman Confocal

Este equipamento combina um espectrômetro de alta eficiência com um microscópio óptico confocal de alta resolução espacial (Figura 26). Esta combinação permite obter informações que não se limitam apenas ao espectro Raman pontual. O espectro Raman de um dado ponto na amostra pode ser coletado com tempos de integração que variam de poucos *ms* até horas. Um modo bastante versátil que este equipamento fornece é a imagem Raman espectral, neste modo os espectros completos podem ser obtidos em todo pixel da imagem e imagens 2D com tamanhos variados podem ser gerados, de até 512 x

512 = 262.144 espectros. Este tamanho é limitado apenas pela memória do computador que armazena os dados. Estas imagens podem ser geradas após o tempo de integração ou mesmo durante os dados de aquisição, elas podem ser calculadas do espectro pela aplicação de um grande número de análises dos modos, tais como integração sobre certas áreas, cálculo da posição dos picos ou determinação da largura do pico no espectro.



Figura 26: Ilustração mostrando o aparato utilizado nas medidas de espectroscopia Raman confocal.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará - UFC. Para este intento utilizou-se um microscópio confocal alpha300 da Witec usando uma geometria de retroespalhamento, sendo a linha 532 nm de um LASER Nd-YAG a fonte de excitação dos espectros. Os espectros Raman foram coletados usando uma grade de difração de 600 gr/mm. A radiação foi focalizada sobre a superfície da amostra sobre um “spot” de 1 μm em diâmetro, usando uma objetiva de 100X. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e a potência do feixe na saída do LASER foi mantida em torno de

0,3 mW para evitar o superaquecimento ou mesmo a queima das amostras. As amostras não precisaram de pré-tratamento para as medidas Raman, o único cuidado requerido foi o de pensar bem a amostra sobre a lâmina, para tentar obter uma região mais plana possível para o mapeamento. Para a obtenção da imagem, selecionou-se uma região de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ bem focalizada pelo microscópio e foi programada uma varredura de 40 pontos por linha e 40 linhas por imagem, o que gerou uma imagem com 1600 pixels. Cada imagem foi gerada com um tempo de aquisição de 60 minutos.

Uma vez obtida a imagem, duas metodologias distintas foram utilizadas para o tratamento dos dados. Em uma abordagem o valor médio dos 1600 espectros foi calculado e após a aquisição, o espectro Raman médio de cada amostra foi ajustado por deconvolução dos picos, utilizando uma função Lorentziana. Desta forma foi possível analisar a largura de linha das bandas Raman de interesse. Na outra abordagem, usando a função soma, calculou-se a área sob a curva de três regiões; região 1 ($1200\ \text{cm}^{-1}$ a $1440\ \text{cm}^{-1}$), região 2 ($1470\ \text{cm}^{-1}$ a $1710\ \text{cm}^{-1}$) e região 3 ($1760\ \text{cm}^{-1}$ a $2000\ \text{cm}^{-1}$). Na Figura 27 é mostrado o espectro Raman da amostra de MWNT tratada com HNO_3 9M por 12 horas a 175°C com a identificação destas regiões 1, 2 e 3. Selecionadas as regiões, o ícone calculadora foi utilizado e as imagens espectrais do resultado do quociente (Região 1 - Região 3) / (Região 2 - Região 3) foram então obtidas. Neste quociente a região 1 é a área integrada sobre a curva da banda D, a região 2 é a área integrada sobre a curva da banda G e a região 3 é o “background”.

Estes comandos dão como resultado uma imagem, onde a cada pixel desta imagem é associado um valor de I_D/I_G que, por sua vez, está relacionado com a densidade de defeitos. A partir da imagem os dados foram convertidos e o histograma dos valores do quociente e seus respectivos valores estatísticos tais como média, desvio padrão e erro associado foram calculados.

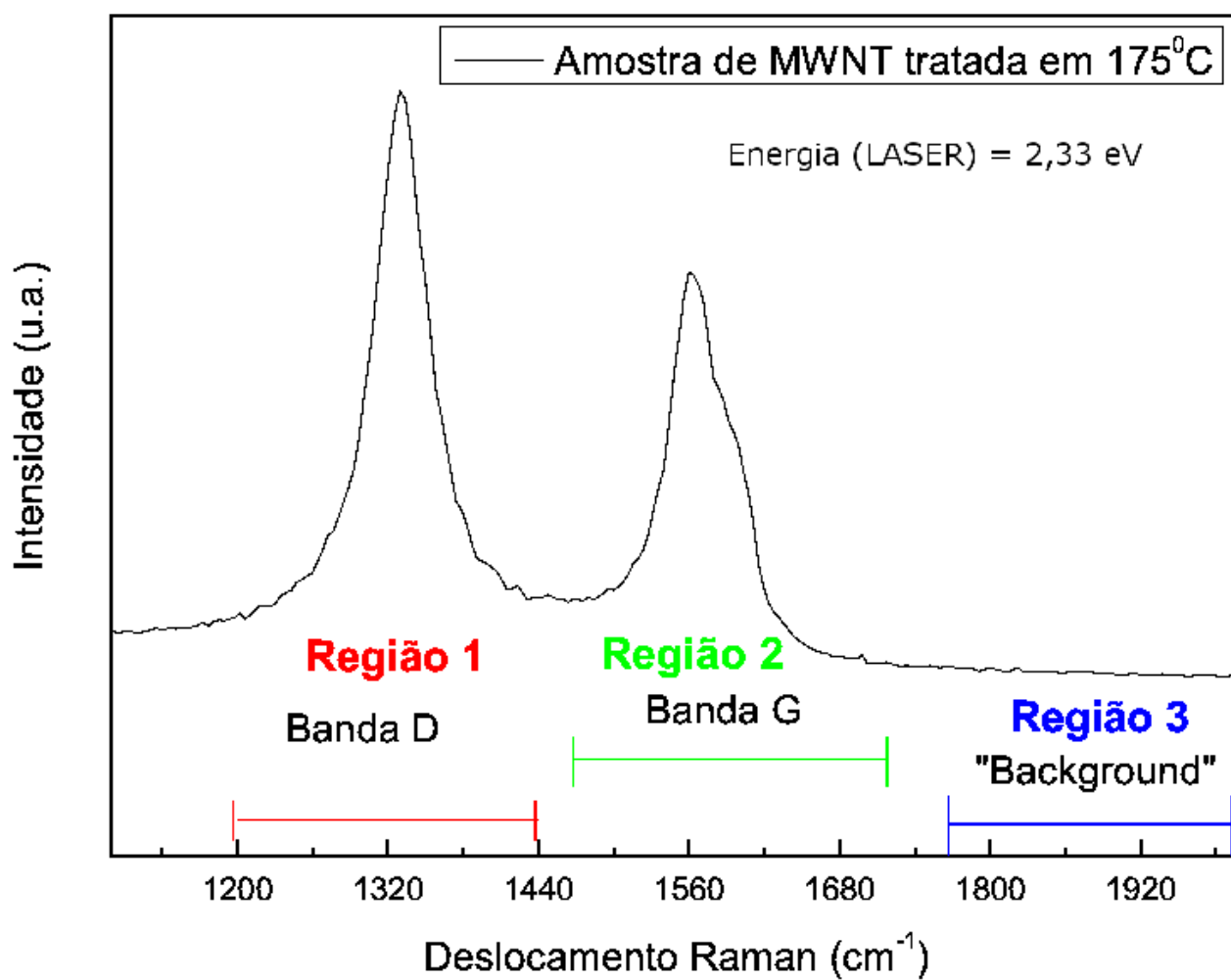


Figura 27: Espectro Raman com a identificação das regiões selecionadas para estudo da amostra tratada com HNO₃ 9M por 12h a 175°C.

4 *Caracterização das Amostras*

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos por diferentes medidas das amostras de nanotubos de carbono de múltiplas paredes submetidas a um refluxo com ácido nítrico na concentração de 9 mol/L por um período de 12 horas, nas temperaturas de 25°C, 75°C, 125°C e 175°C. Foram realizadas medidas de análise termogravimétrica, potencial zeta, espectrometria de energia dispersiva de raios-X, espectroscopia ultravioleta visível, espectroscopia Raman e medidas de área superficial, utilizando o modelo de Brunauer.

4.1 *Análise Termogravimétrica*

Para avaliar a estabilidade térmica das amostras, submetemos estas à chamada análise termogravimétrica. As medidas permitiram determinar a perda de massa percentual, as etapas de decomposição, a temperatura inicial e final de decomposição e a temperatura de pico na curva da derivada do termograma. Com o intuito de analisar comparativamente os perfis termogravimétricos das amostras em atmosfera de ar sintético, as curvas que ilustram a variação de massa percentual versus temperatura é mostrada na Figura 28.

Neste gráfico, a curva na cor preta mostra a estabilidade térmica da amostra sem tratamento. Para efeito de comparação, as curvas de perda de massa das amostras tratadas com o ácido nítrico em diferentes temperaturas são mostradas. A decomposição da amostra não tratada se inicia a uma temperatura maior que 450°C, de forma suave e contínua, até a temperatura de 600°C. Apenas uma etapa de decomposição é apresentada. Para as amostras tratadas a 25°C e 75°C a diferença em massa percentual com relação à amostra primitiva é muito pequena, em torno de 1%, não sendo possível inferir resultados significativos, pois esta diferença está dentro da faixa de erro do equipamento. Para a amostra tratada a 125°C observa-se um decaimento da curva considerável. Neste caso, a perda de massa se inicia a partir de 200°C e na temperatura em que se observa o início da decomposição da amostra não tratada, aproximadamente em 500°C, observa-se para esta amostra uma perda de massa percentual de aproximadamente 4%, que pode ser associ-

ada aos grupos superficiais criados durante o tratamento de purificação. Para a amostra tratada a 175°C, o comportamento é semelhante, mas a diferença é ainda mais acentuada, sendo em torno de 6%, mostrando que nesta condição de tratamento as amostras possivelmente possuem uma maior quantidade de grupos superficiais.

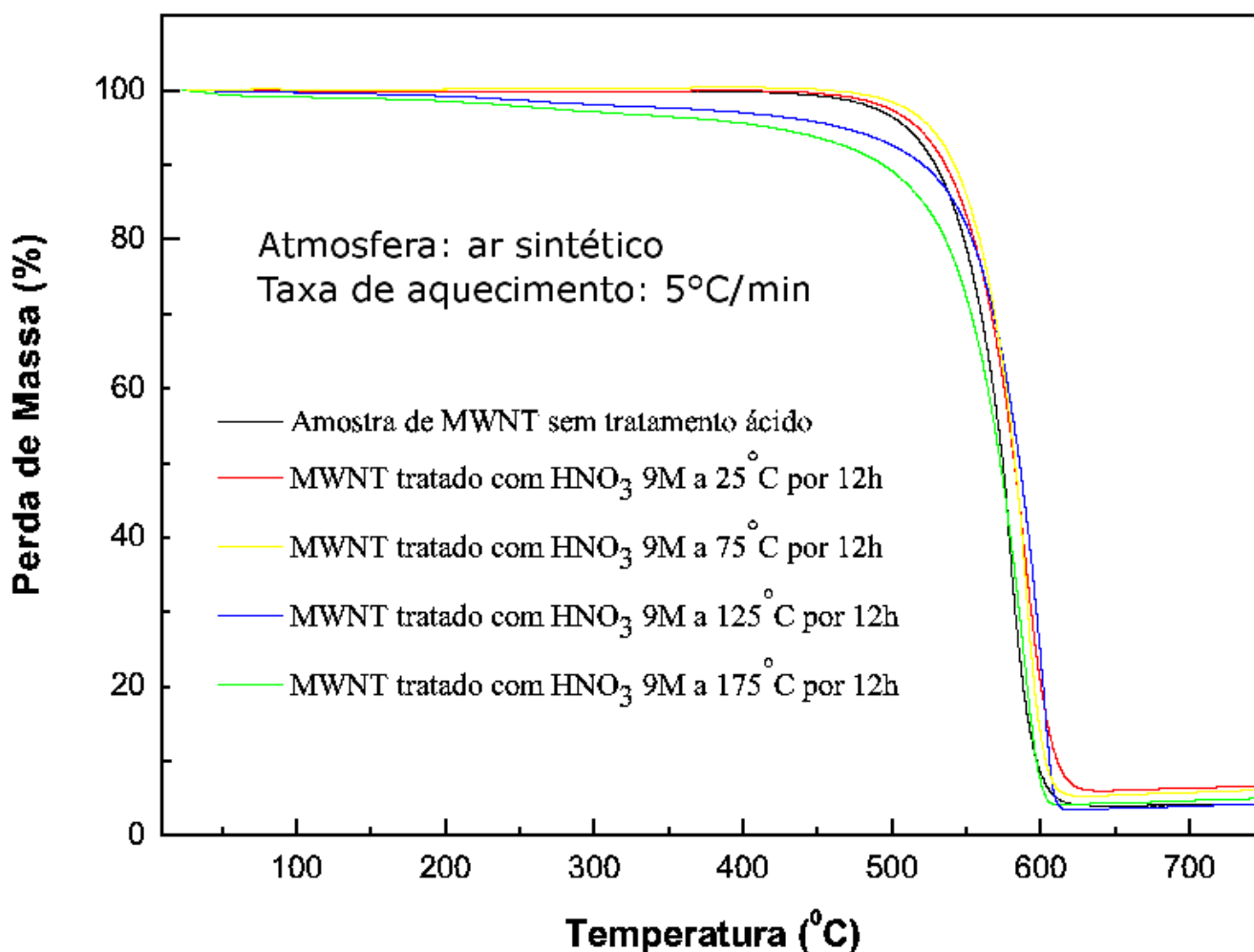


Figura 28: Curvas de TG das amostras. A curva na cor preta representa a amostra que não passou pelo tratamento. As curvas de cor vermelha, amarela, azul e verde representam as amostras tratadas com HNO₃ 9M por 12 horas a 25°C, 75°C, 125°C e 175°C, respectivamente.

Para obter uma melhor análise da perda de massa das amostras induzida pelas altas temperaturas, faz-se necessário esboçar as curvas calculadas a partir da derivada das curvas da perda de massa mostrada na Figura 28. As curvas de DTG estão mostradas na Figura 29. A obtenção da temperatura do pico na derivada da curva termogravimétrica é

um parâmetro importante na etapa de caracterização térmica, pois a temperatura T_0 do pico da DTG pode ser atribuída à temperatura correspondente ao estágio de maior taxa de perda de massa.

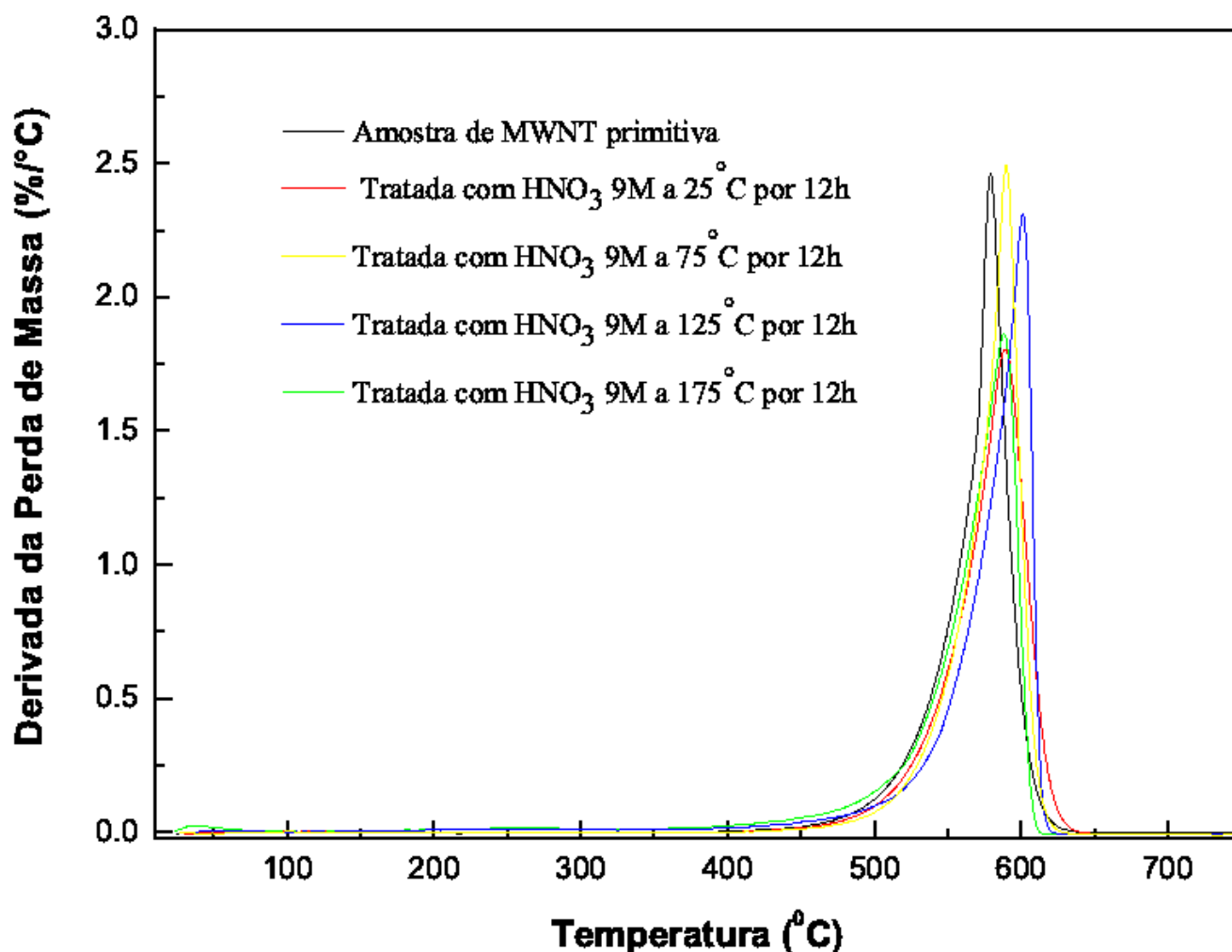


Figura 29: Análise DTG da amostra que não passou pelo tratamento e das amostras tratadas nas temperaturas de 25°C, 75°C, 125°C e 175°C.

Como pode ser visto na curva DTG da Figura 29, o pico da perda de massa das amostras tratadas tomam lugar em diferentes temperaturas, mas todos a uma temperatura mais alta do que a do pico associado à amostra sem tratamento. Os valores dos picos são listados na Tabela 1. A amostra tratada a 125°C apresenta a mais alta temperatura de decomposição e a partir deste resultado, concluiu-se que esta é a amostra com maior estabilidade térmica.

Tabela 1: Valores dos picos da temperatura de decomposição (T_0) para a amostra que não passou pelo tratamento e para as amostras tratadas com HNO_3 9M por 12h a temperaturas de 25°C, 75°C, 125°C e 175°C.

Amostras	Temperatura de Decomposição T_0
Sem Tratamento	579°C
Tratada com HNO_3 9M por 12h a 25°C	589°C
Tratada com HNO_3 9M por 12h a 75°C	590°C
Tratada com HNO_3 9M por 12h a 125°C	601°C
Tratada com HNO_3 9M por 12h a 175°C	589°C

Ao final das corridas de TGA, o resíduo metálico foi levado para pesagem em uma balança de alta sensibilidade. Para todas as amostras, o resíduo se apresentou na cor vermelho escura e em pequena quantidade. Este subproduto da queima na verdade é o óxido de Ferro. A partir dos valores em massa obtidos das pesagens, criou-se um histograma (Figura 30) que mostra claramente a diminuição linear do óxido de Fe com o aumento da condição oxidante. Este resultado é um indicativo de que o tratamento oxidante a 175°C é o que proporciona amostras mais puras, com menos de 0,5% de resíduo metálico. A partir do comportamento linear observado para o resíduo metálico é interessante destacar que há um acentuado decaimento da amostra tratada a 75°C para a tratada a 125°C que pode estar associado à situação entre atacar o ferro livre e o que está encapsulado.

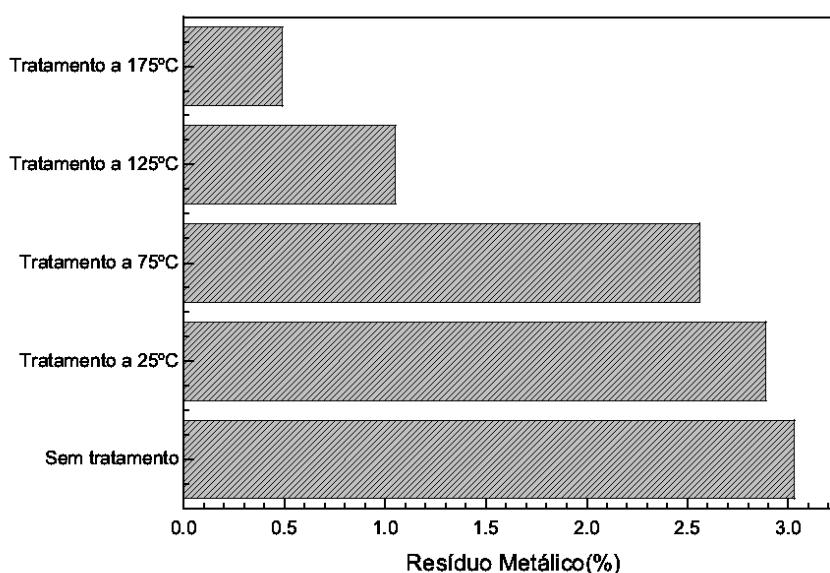


Figura 30: Histograma representando a quantidade percentual do resíduo metálico presente nas amostras tratadas em diferentes temperaturas.

4.2 Análise dos eluídos (Espectroscopia UV-VIS)

Por mera inspeção das alíquotas dos eluídos das dispersões coletadas durante o tratamento ácido com o HNO_3 , concluiu-se que à medida que se aumentou a temperatura de oxidação das amostras, mais resíduo catalítico, ou seja, mais ferro foi removido das amostras de nanotubos de carbono.

A foto da Figura 31 registra uma prova evidente do comentário feito acima. Quando se compara os eluídos de ácido a olho nu, uma tendência gradual na modificação da coloração dos eluídos é observada. Para as amostras tratadas nas temperaturas de 25°C e 75°C o filtrado é praticamente translúcido, com mudança de cor imperceptível ao olho nu; em 125°C o filtrado é de cor amarelo claro e em 175°C ele se apresenta com uma coloração no tom amarelo bem mais escuro do que o anterior.

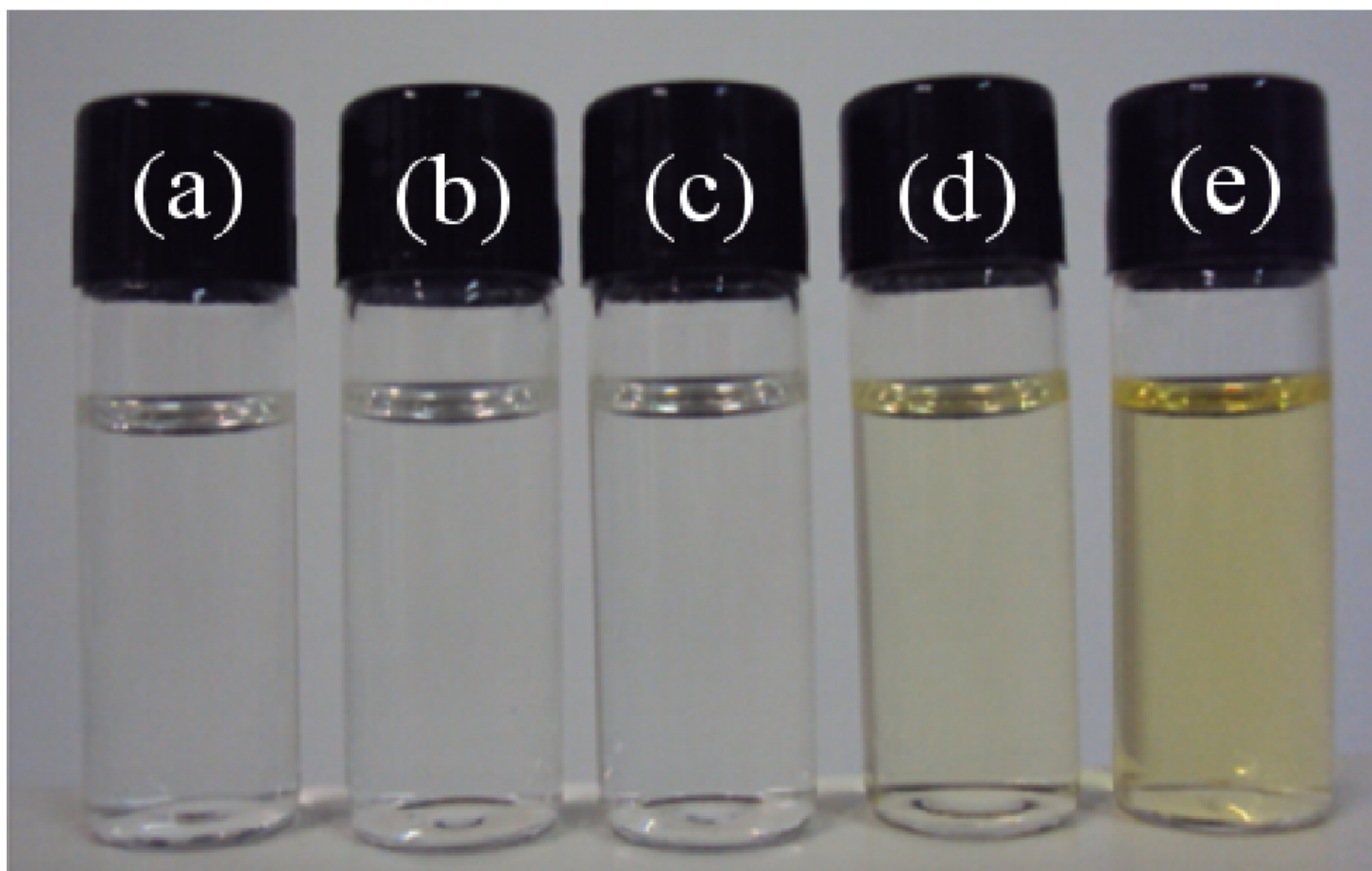


Figura 31: Eluídos do ácido (a) controle, uma solução preparada de HNO_3 9M, (b) HNO_3 9M 12h 25°C , (c) HNO_3 9M 12h 75°C , (d) HNO_3 9M 12h 125°C e (e) HNO_3 9M 12h 175°C .

A aparente mudança na coloração dos eluídos é um indicativo de que a quantidade de ferro removida das amostras via tratamento ácido aumenta linearmente com o aumento da

temperatura no tratamento oxidante, mostrando que para uma maior pureza do produto final da reação, a temperatura de 175°C é a mais indicada. Nesta temperatura além de se obter uma amostra com baixíssimo índice de resíduo metálico, acredita-se estar diante de uma amostra de nanotubos de carbono cujos tubos possuem comprimentos bastante encurtados, devido à forte condição oxidante e de temperatura. Um tratamento ácido com uma temperatura superior a 175°C, nessas mesmas condições de concentração e tempo, seria um tratamento muito agressivo, possivelmente, levando à destruição da grande maioria dos nanotubos de carbono presentes na amostra.

Para as temperaturas de 25°C e 75°C a mudança na coloração com relação à solução controle não é tão evidente a olho nu, mas fixando um comprimento de onda e analisando o espectro de UV-VIS destas soluções, constata-se que existe uma considerável diferença entre as duas condições de tratamento. Nas outras duas temperaturas, a mera inspeção já é suficiente para concluir que em 175°C há uma maior remoção de resíduo metálico. No caso do tratamento a temperaturas mais baixas, as conclusões são obtidas considerando que à medida que se aumenta a temperatura do tratamento, mais ferro é dissolvido das amostras de nanotubos de carbono, ficando pois diluídos na solução de ácido. Este fato é mostrado pelo valor de absorbância dos espectros de UV-VIS medidos, o aumento na intensidade da absorbância é um indicativo de que mais luz é absorvida pela solução de ácido para um dado comprimento de onda.

Uma vez obtido o espectro de UV-VIS dos eluídos, foi fixado um comprimento de onda e analisado a variação da absorbância de cada solução para $\lambda = 400$ nm, que é o ponto de maior absorbância para a solução controle na região do visível. Esta escolha para λ foi pautada no fato de que a solução se apresentar na coloração amarelada a olho nu é conseqüência da absorção da luz na cor violeta pela solução, ou seja, o comprimento de onda absorvido está em torno de 400 nm.

Na Figura 32 é mostrado que as amostras oxidadas possuem um comportamento linear quando analisado o valor da intensidade do pico de absorbância versus a temperatura do tratamento.

A partir deste fato, conclui-se que dependendo da futura aplicação da amostra de nanotubos de carbono purificada, a variável temperatura entra como ponto de fundamental importância para a quantidade de resíduo catalítico removido das amostras.

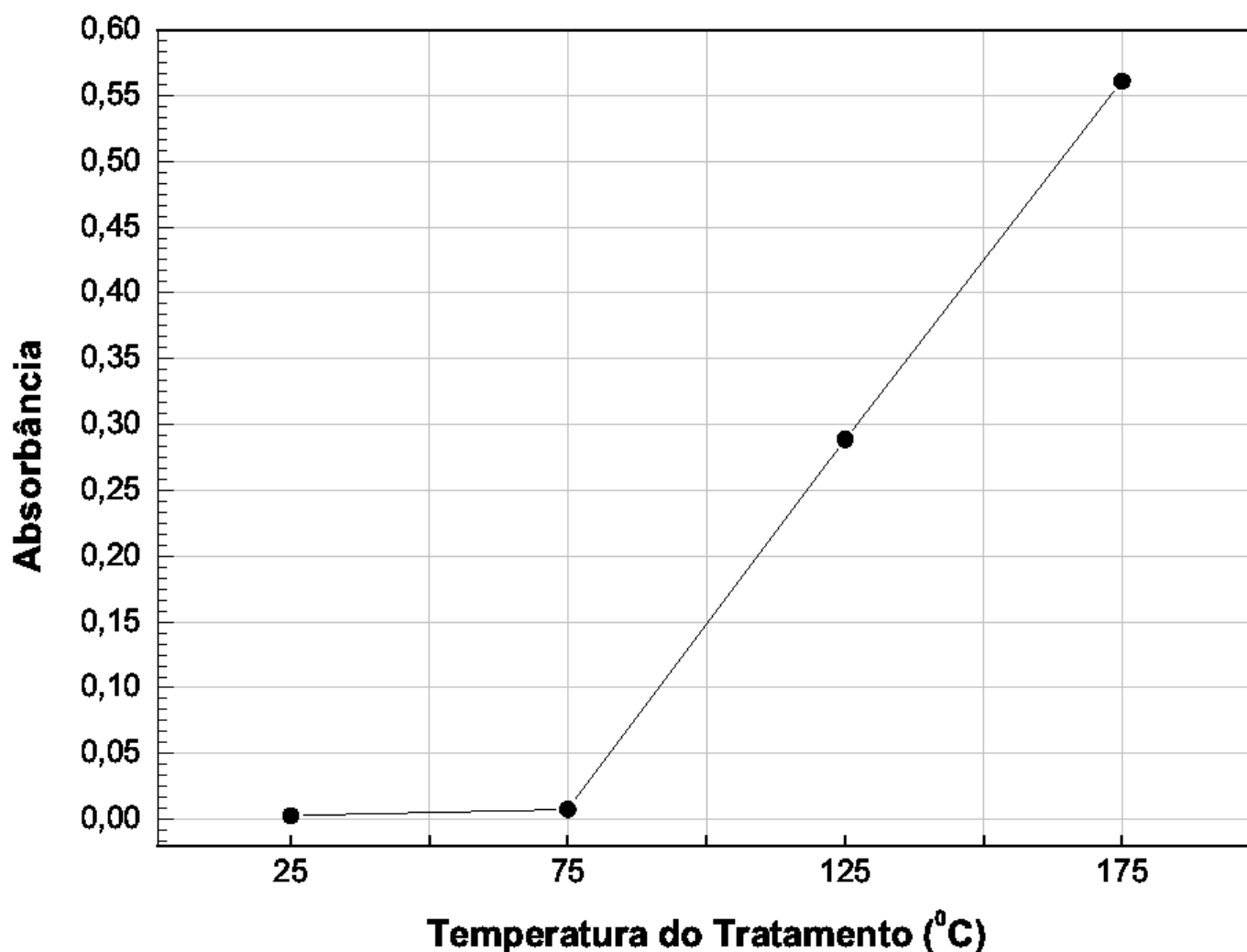


Figura 32: Comportamento da absorbância dos eluídos de ácido em função da temperatura de tratamento das amostras medidas usando a lei de Beer para $\lambda = 400$ nm.

4.3 Análise do Potencial Zeta (ζ)

As amostras de nanotubos de carbono modificadas estruturalmente foram suspensas em água deionizada (Figura 33(a)) e uma pequena quantidade foi armazenada para medidas de potencial zeta. Para evitar flutuações nos valores mensurados, foram realizadas três medidas e a média da triplicata foi calculada. A magnitude do potencial zeta dá uma indicação do potencial de estabilidade do sistema em estudo. A Tabela 2 mostra o valor do potencial ζ , em mV, para cada amostra em triplicata com sua respectiva média.

Tabela 2: Valores de potencial ζ das suspensões em água deionizada das amostras tratadas a diferentes temperaturas.

Amostra ([C], Δt , T)	Potencial Zeta em Triplicata	Média
HNO ₃ 9M 12h 25°C	-29,3 mV	-26,63 mV
	-25,0 mV	
	-25,6 mV	
HNO ₃ 9M 12h 75°C	-26,8 mV	-26,80 mV
	-26,3 mV	
	-27,3 mV	
HNO ₃ 9M 12h 125°C	-33,6 mV	-33,66 mV
	-33,6 mV	
	-33,8 mV	
HNO ₃ 9M 12h 175°C	-47,4 mV	-40,36 mV
	-33,1 mV	
	-40,6 mV	

Como as medidas foram realizadas em triplicata, é possível calcular o desvio padrão. A partir de conceitos de estatística básica [77], obtém-se este desvio utilizando o valor da média de cada grupo de medidas. Esta quantidade é a medida da dispersão mais geralmente empregada, onde a totalidade dos valores da variável em estudo são levados em consideração. Sua magnitude se baseia nos desvios em torno da média aritmética, obtido a partir da raiz quadrada da média aritmética dos quadrados dos desvios, cuja representação é dada por σ . Para um conjunto de n números X_1, \dots, X_n , com média μ , o desvio padrão σ é dado por

$$\sigma = \sqrt{\frac{(X_1 - \mu)^2 + (X_2 - \mu)^2 + \dots + (X_n - \mu)^2}{n}} \quad (4.1)$$

Substituindo os valores da Tabela 2 na expressão acima, o valor de σ foi obtido, sendo igual a 1,88 para a amostra tratada a 25°C, 0,4 para a tratada a 75°C, 0,11 para a de 125°C e 5,84 para a tratada a 175°C. O desvio padrão elevado ao quadrado é a variância, portanto, enquanto o desvio padrão tem a unidade de medida igual a unidade de medida original da variável, a variância apresenta a unidade de medida elevada ao quadrado.

Com respeito à estabilidade em água deionizada, é possível inferir que as duas amostras submetidas a menores temperaturas de tratamento, 25°C e 75°C, possuem uma estabilidade inferior àquelas tratadas em temperaturas maiores, 125°C e 175°C. Na Figura 33(b) é identificado os valores medidos do potencial ζ em função da temperatura do tratamento de purificação, como descrito na Tabela 2. Semelhante ao comportamento já obtido com as outras técnicas, observa-se a linearidade entre o aumento da temperatura

do tratamento e a estabilidade das amostras.

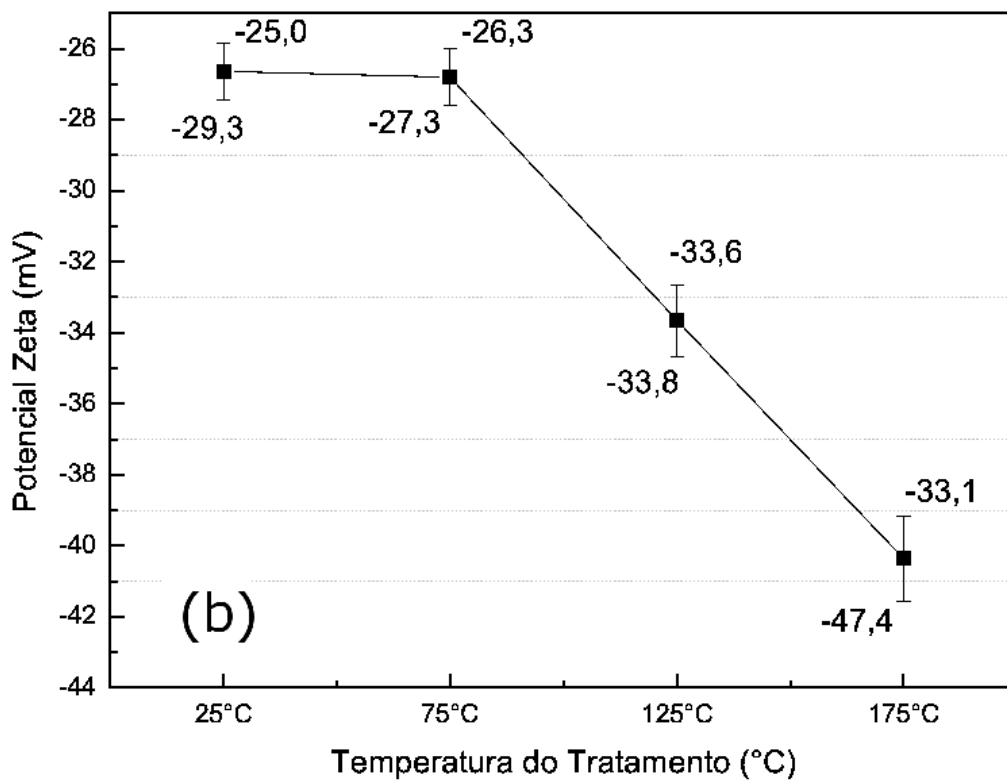
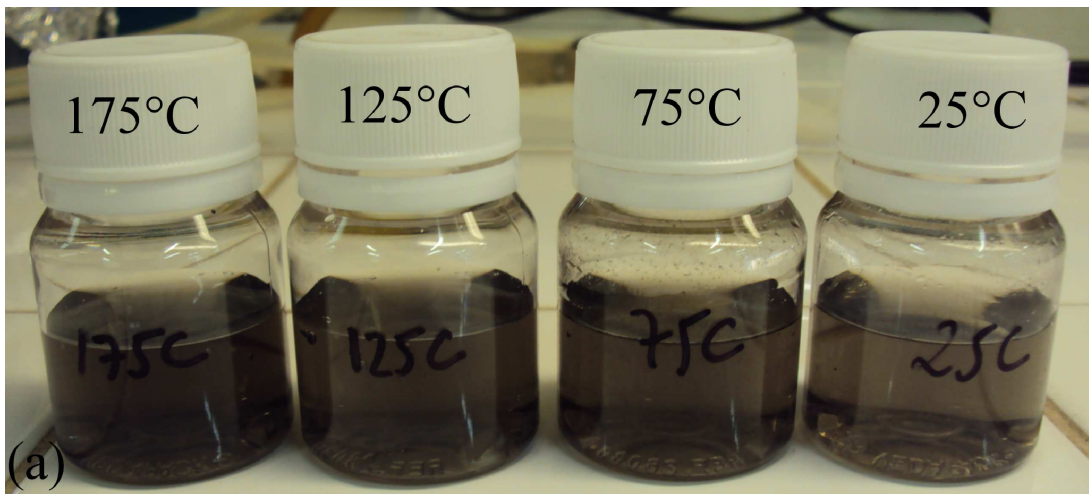


Figura 33: (a) Qualidade da dispersão das amostras em água deionizada e (b) comportamento do valor médio do potencial ζ para cada amostra versus os valores de temperatura utilizados no tratamento.

4.4 Análise da Área Superficial (BET)

Para analisar o que ocorre com as amostras depois do tratamento do ponto de vista de superfície, foram realizadas medidas de área superficial e os dados foram tratados com a equação do modelo BET. Este tipo de propriedade é fundamental para estudos de interação dos nanotubos com diferentes sistemas, principalmente em estudos de toxicologia. Como foi discutido no capítulo de fundamentação teórica, o modelo BET é um dos mais utilizados para avaliar áreas superficiais específicas e não está fundamentado em hipóteses sobre os modelos com poros.

Na Figura 34 é mostrado um gráfico ilustrando os valores das áreas superficiais em m^2/g e o comportamento desta quantidade com o aumento da temperatura no tratamento de purificação. Em um primeiro momento, ao analisar apenas as amostras que passaram pelo tratamento ácido, observa-se que estas sofrem um aumento linear de área superficial à medida que se aumenta a temperatura do tratamento de purificação. Este aumento é associado ao maior acesso de moléculas adsorptivas à superfície das amostras e pode estar correlacionado com a diminuição do tamanho dos nanotubos de carbono à medida que se intensifica a condição oxidante. Inicialmente a variação do valor de área superficial é pequena, mas à medida que se aumenta a temperatura do tratamento, mais significativa esta variação vai se tornando.

Em um segundo momento, é preciso levar em conta o valor encontrado para a área superficial da amostra primitiva. Quando se faz um comparativo entre a amostra que não passou pelo tratamento e a amostra tratada a 25°C e/ou 75°C , observa-se uma pequena diminuição no valor de área superficial, entretanto, quando este comparativo é realizado com as amostras tratadas nas temperaturas de 125°C e/ou 175°C há um aumento em valor absoluto em torno de 26% para a amostra tratada a 125°C e 38% para a tratada a 175°C . Este comportamento pode ser um indicativo da existência de um limite superior de temperatura em que ocorre um aumento significativo no valor da área superficial para as amostras submetidas à este tipo de tratamento. Em adição, comparando apenas os valores extremos, amostra sem tratamento e amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a 175°C , verifica-se que a amostra após o tratamento sofreu um incremento de $88,55 m^2/g$ no seu valor de área superficial, o que é um aumento em valor absoluto bastante relevante.

O procedimento experimental foi realizado considerando seis pontos de pressão relativa P/P_0 . Estes pontos geram um gráfico de BET linear. Ajustando essa curva experimental a uma equação linear, não se observa desvios consideráveis de linearidade, o que representa

a boa concordância do modelo escolhido para o cálculo da área superficial das amostras.

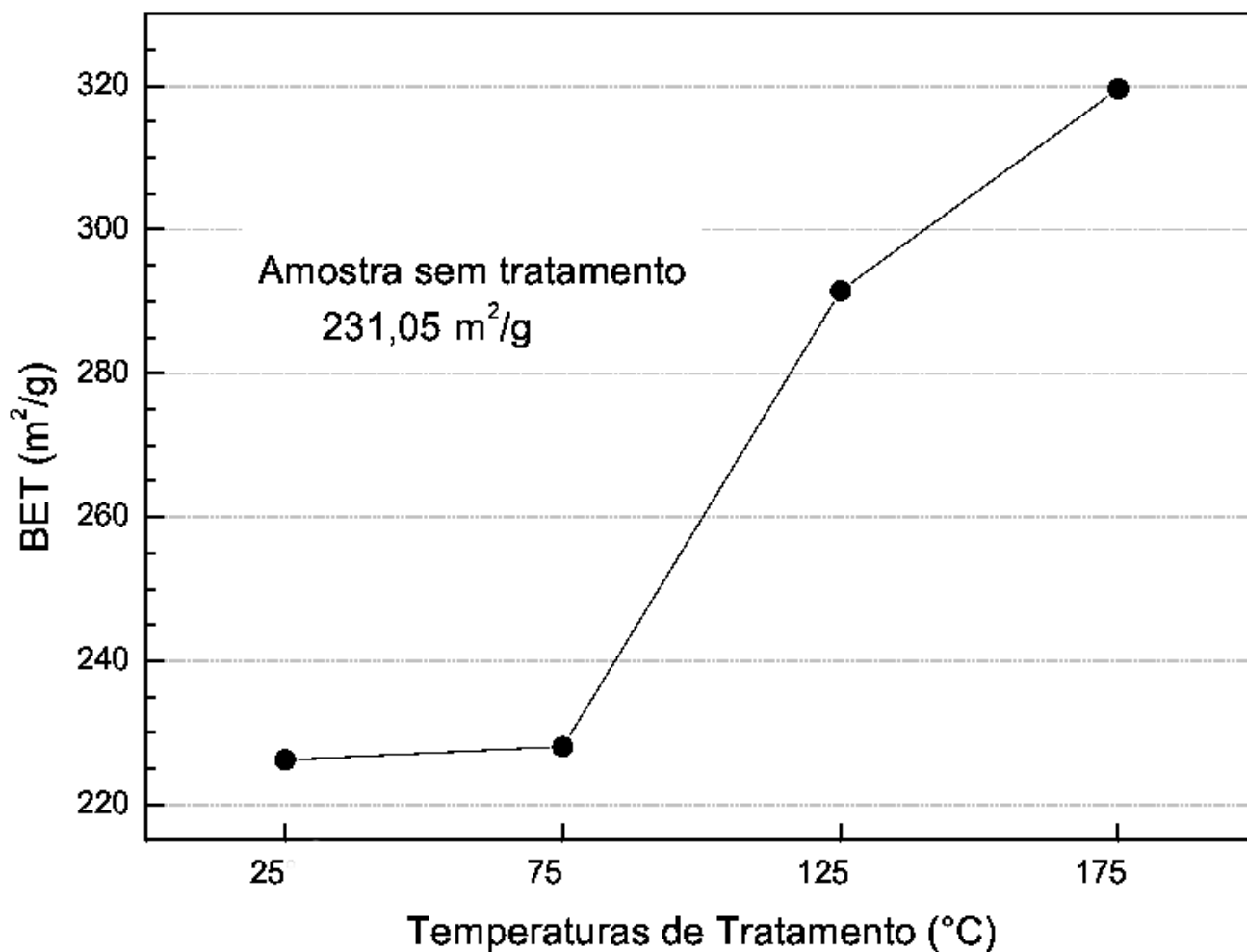


Figura 34: Medidas de área superficial em função da temperatura do tratamento das amostras.

É interessante notar aqui que para todas as amostras houve uma boa aproximação entre o valor experimental e o valor ajustado, com um coeficiente de correlação próximo a 1 (Figura 35), mas em especial para as amostras tratadas a 125°C e 175°C, as curvas se interceptam para vários valores de pressão relativa. Este fato leva à dedução de que o modelo BET é o modelo mais indicado para a análise do cálculo da área superficial das amostras de nanotubos de carbono modificadas quimicamente neste contexto.

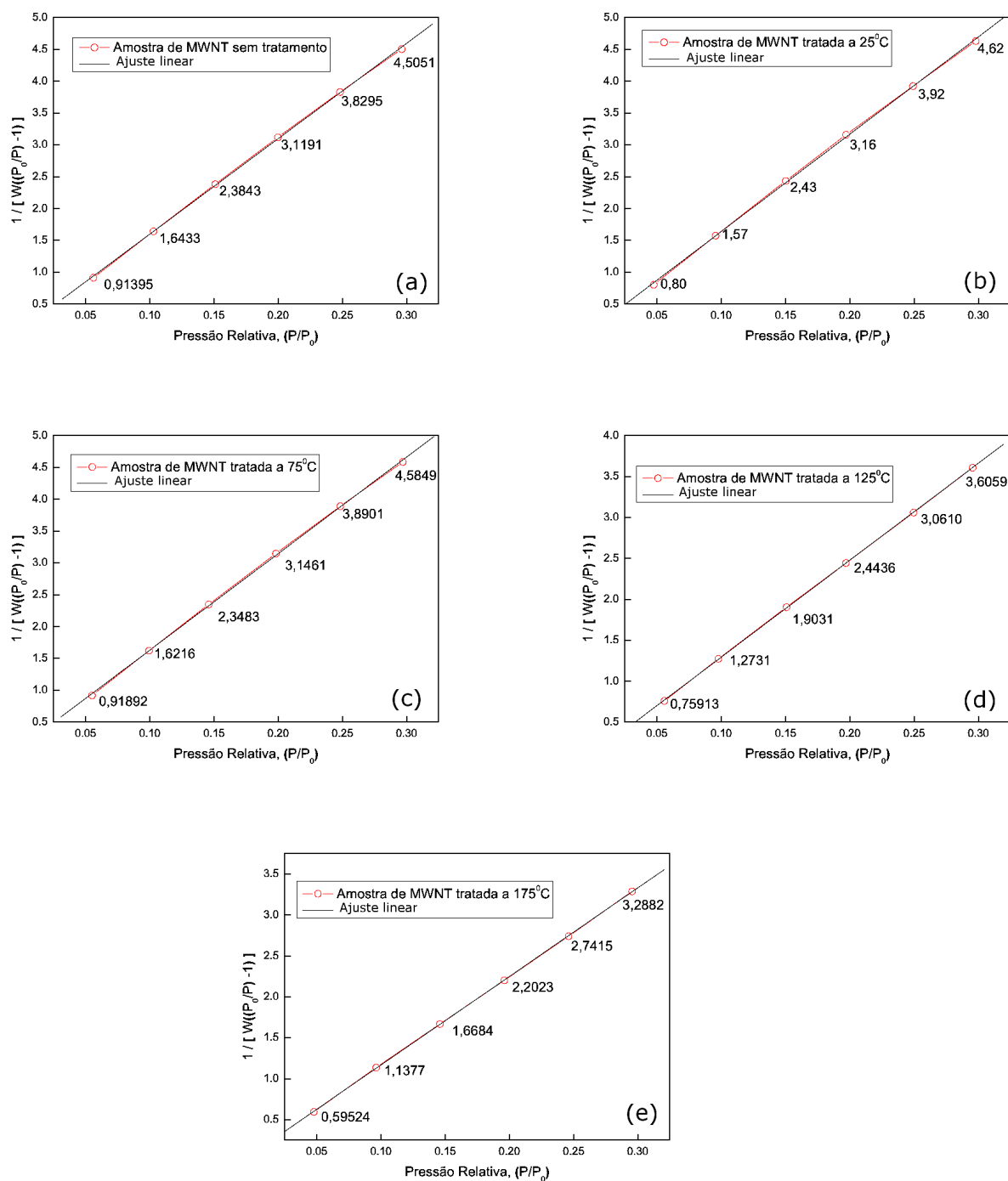


Figura 35: Ajuste linear dos valores experimentais de P/P_0 . (a) amostra sem tratamento, (b) amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a 25°C, (c) amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a 75°C e (d) amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a 125°C e (e) amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a 175°C.

4.5 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X

A partir dos dados obtidos das medidas de EDX foi possível obter uma idéia quantitativa dos constituintes elementares das amostras. Do próprio “software” do equipamento

foi estabelecida a identificação dos elementos presentes bem como uma estimativa percentual atômica dos mesmos. Em geral, os elementos encontrados foram C, N, O, Al, Si e Fe. O Carbono está associado aos nanotubos, o Nitrogênio e o Oxigênio são decorrentes de contaminação com o ar, uma vez que estes são os elementos mais abundantes da atmosfera. O Alumínio e o Silício estão associados à vidraria utilizada e o Ferro provém do catalisador utilizado no processo de síntese dos nanotubos de carbono. Em pequenas quantidades ainda foi observado para algumas amostras a presença de sódio e enxofre, que é acreditada ser associada à impurezas ou contaminantes adquiridos no processo de manipulação dos nanotubos. A Figura 36 ilustra o espectro de EDX da amostra que não passou pelo processo de purificação, indicando os elementos presentes.

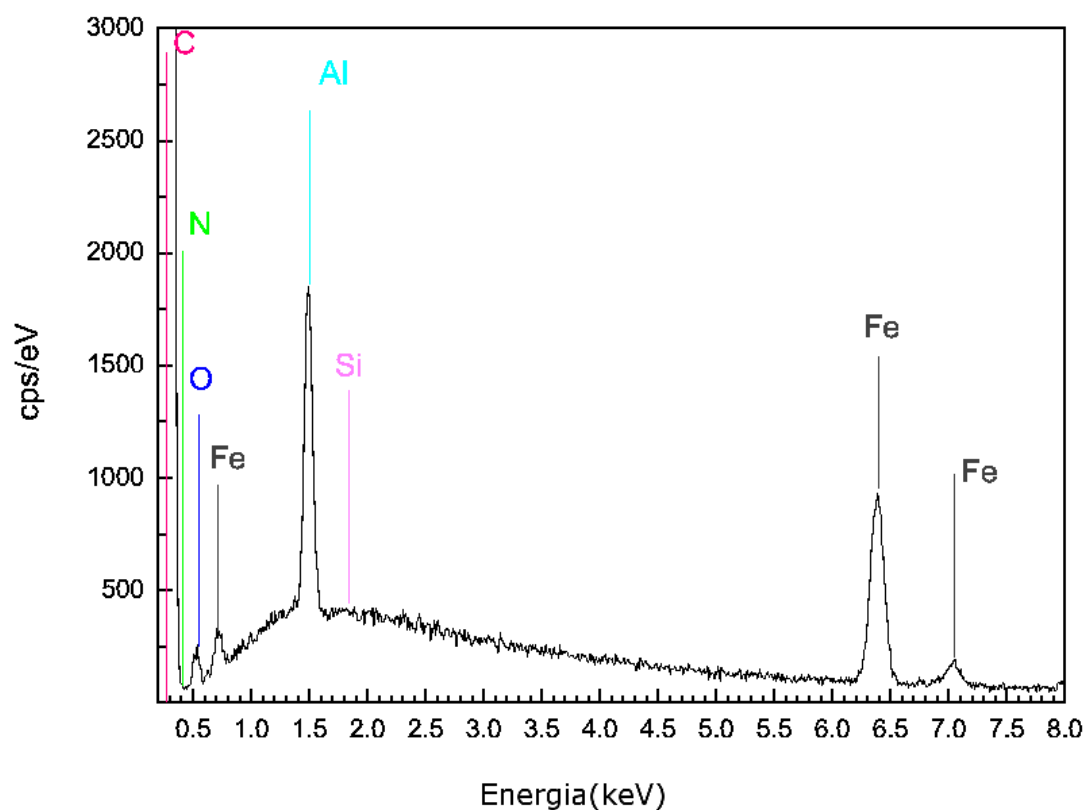


Figura 36: Espectro de EDX mostrando os constituintes presentes na amostra que não passou pelo tratamento ácido.

Observou-se que os espectros de EDX obtidos para cada amostra individual, juntamente com as quantidades percentuais dos elementos químicos, independem da região escolhida para a medida. Na Figura 37 é apresentada uma imagem de microscopia eletrônica de varredura para a amostra que não passou pelo tratamento. A partir desta imagem foi

possível realizar a obtenção do espectro de EDX associado.

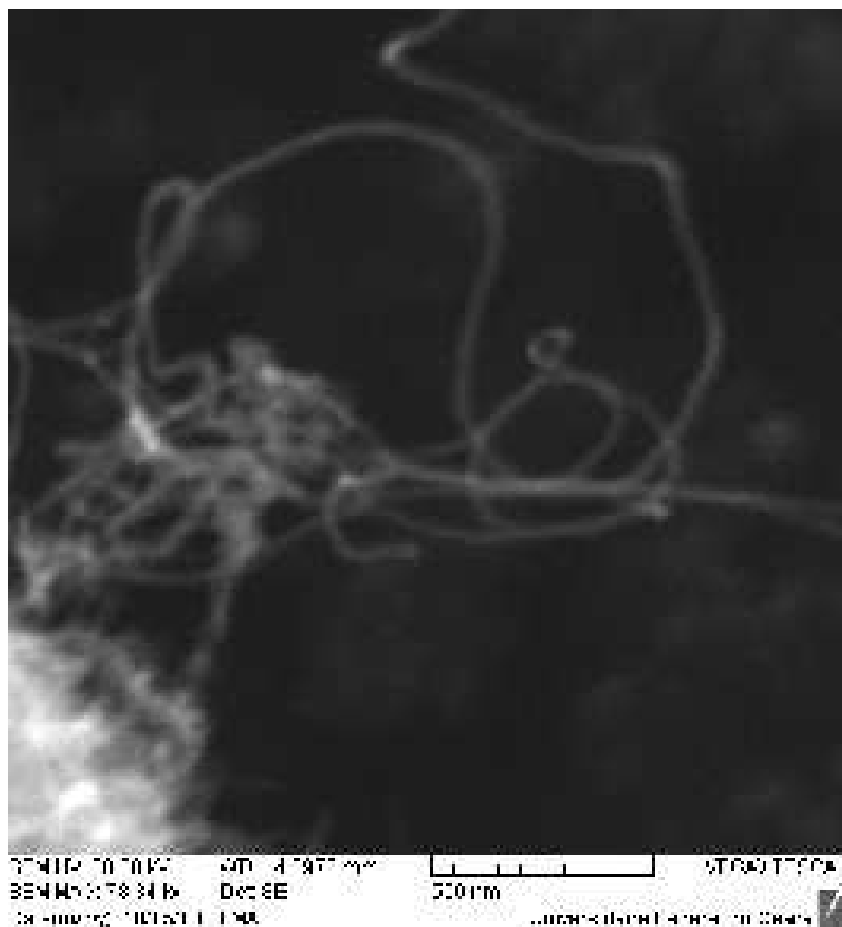


Figura 37: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra de MWNT sem tratamento.

As quantidades percentuais dos elementos presentes nas amostras de nanotubos de carbono sem tratamento e tratadas nas temperaturas de 25°C, 75°C, 125°C e 175°C é representada na Tabela 3.

Tabela 3: Quantidade percentual atômica dos elementos presentes para cada amostra.

	Sem Tratamento	Tratamento em T = 25°C	Tratamento em T = 75°C	Tratamento em T = 125°C	Tratamento em T = 175°C
C	35,68 at.%	35,43 at.%	35,06 at.%	35,60 at.%	48,99 at.%
N	23,62 at.%	20,40 at.%	20,46 at.%	15,40 at.%	-
O	36,95 at.%	41,67 at.%	42,34 at.%	46,90 at.%	50,79 at.%
Al	1,61 at.%	1,01 at.%	0,57 at.%	-	-
Si	0,16 at.%	0,18 at.%	0,41 at.%	0,58 at.%	0,22 at.%
Fe	1,98 at.%	1,31 at.%	1,06 at.%	0,45 at.%	-
S	-	-	0,10 at.%	-	-
Na	-	-	-	1,07 at.%	-

A partir destes resultados, chegou-se a duas importantes conclusões: uma é que o

resíduo catalítico presente nas amostras é verdadeiramente, apenas o Ferro e a outra é que a quantidade do elemento oxigênio cresce linearmente com o aumento da temperatura do tratamento. Este último fato pode ser um bom indicativo de que os grupos superficiais contendo oxigênio tais como COOH, OH e outros, são maiores para as amostras tratadas com as temperaturas mais elevadas. Um diagrama representando este aumento percentual é dado na Figura 38.

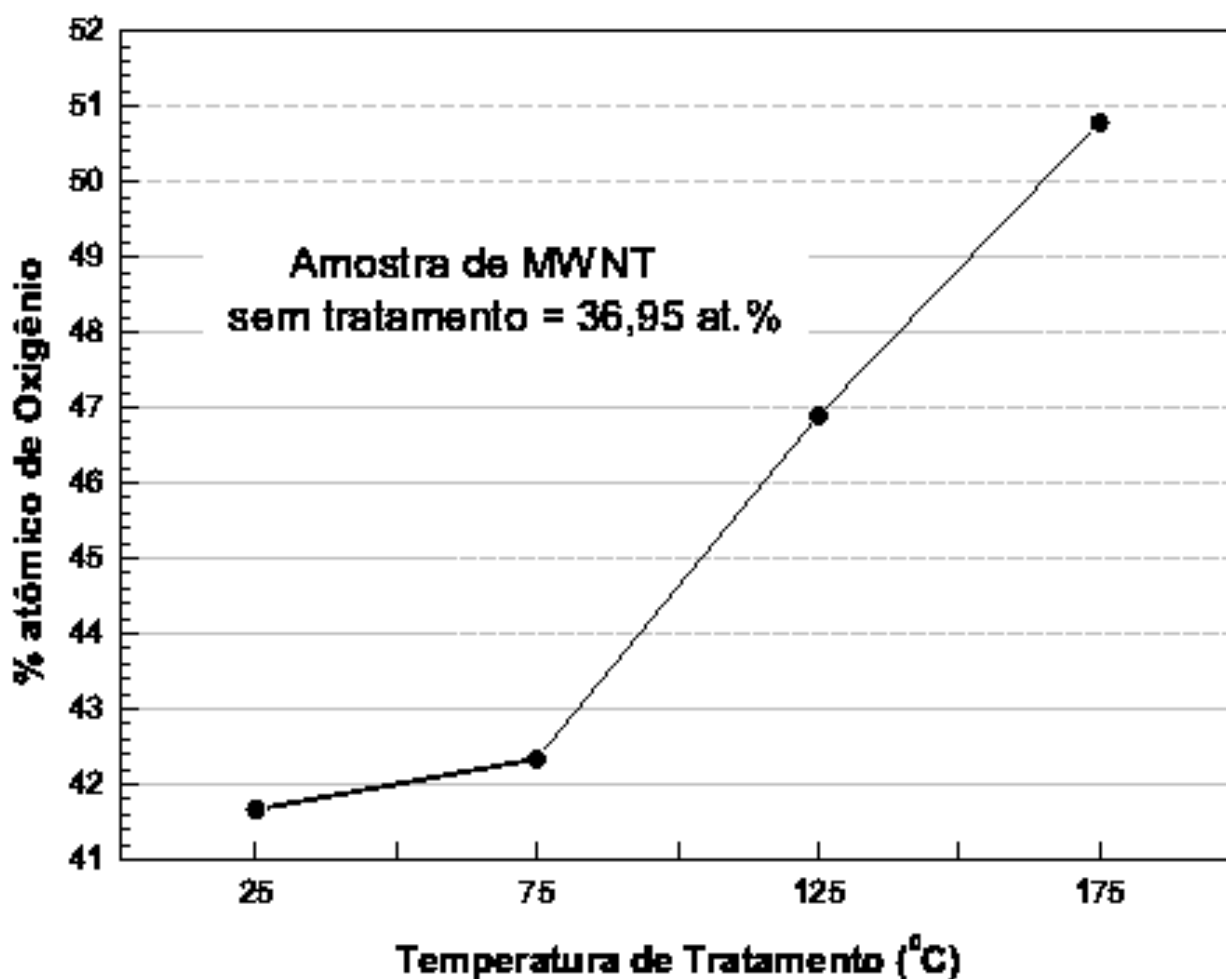


Figura 38: Representação percentual do aumento na quantidade de oxigênio em função da temperatura do tratamento.

4.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma poderosa ferramenta para analisar a qualidade estrutural dos nanotubos através da análise da chamada banda D, que está associada à densidade de defeitos nas paredes dos nanotubos. As principais contribuições para o espectro Raman dos nanotubos de carbono de múltiplas paredes são dadas pela banda D, banda G e banda G'. No caso dos nanotubos de carbono de parede simples, além destes, tem-se o modo radial de respiração RBM.

É interessante destacar aqui que devido à heterogeneidade das amostras de nanotubos de carbono em geral, uma medida pontual não é suficiente para se chegar a uma conclusão decisiva sobre o sistema. Para solucionar este problema, foi delimitada uma região da amostra em estudo, de onde se pôde calcular uma imagem Raman espectral e exportar os espectros associados a cada pixel da imagem.

Dos resultados experimentais, obteve-se dois conjuntos de dados, um que diz respeito à média dos 1.600 espectros obtidos a partir da imagem de uma região e outro que está associado apenas à distribuição dos valores de I_D/I_G calculados a partir do “software”, para cada espectro da imagem. As duas análises levam à mesma conclusão, diferindo um pouco apenas em valor absoluto do quociente I_D/I_G . Na Figura 39 é ilustrada uma imagem dos valores deste quociente para a amostra tratada a 175°C.

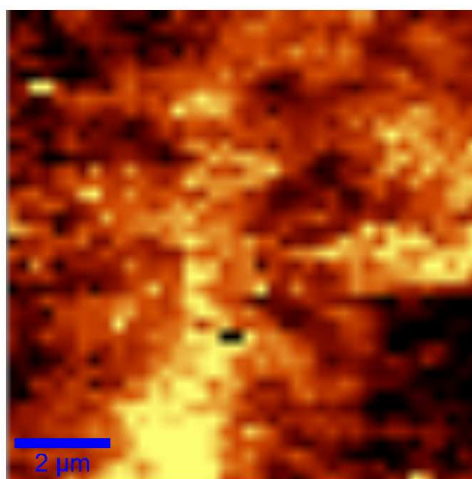


Figura 39: Mapa Raman de uma região de $10\mu m \times 10\mu m$ obtido a partir dos valores de I_D/I_G para a amostra tratada a 175°C. Energia do LASER de 2,33 eV.

A Figura 39 foi obtida a partir do cálculo da área sobre a curva das três regiões: 1200 cm^{-1} a 1440 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} a 1710 cm^{-1} e 1760 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} . A imagem espectral do quociente I_D/I_G (Figura 39) obtido a partir da área integrada sobre a curva

das respectivas bandas D, G e do “background”. Cada pixel está associado a um valor de quociente, que por sua vez está correlacionado com a densidade de defeitos nas amostras. As regiões de contraste, claras e escuras, são resultados do ajuste do foco do microscópio.

O espectro médio obtido a partir da média de todos os 1.600 espectros para cada amostra, juntamente com os respectivos valores do quociente I_D/I_G associado aos defeitos, é esboçado na Figura 40. Como basicamente o interesse consiste em saber até que ponto a temperatura entra como variável significativa no nível de defeitos criados nas paredes dos tubos, apenas a faixa de frequência em torno de 1000 a 2000 cm^{-1} é de importância. A partir do espectro médio foi possível constatar que o aumento dos defeitos criados na superfície dos nanotubos cresce linearmente com a temperatura de tratamento, conforme identificado na Figura 40. Na temperatura de 25°C a variação com respeito à amostra primitiva não é tão grande, mas à medida que esta temperatura foi aumentada, de 25°C até 175°C, ocorreu um aumento gradual no valor do quociente I_D/I_G de 8%, 10%, 39% e 54%, respectivamente.

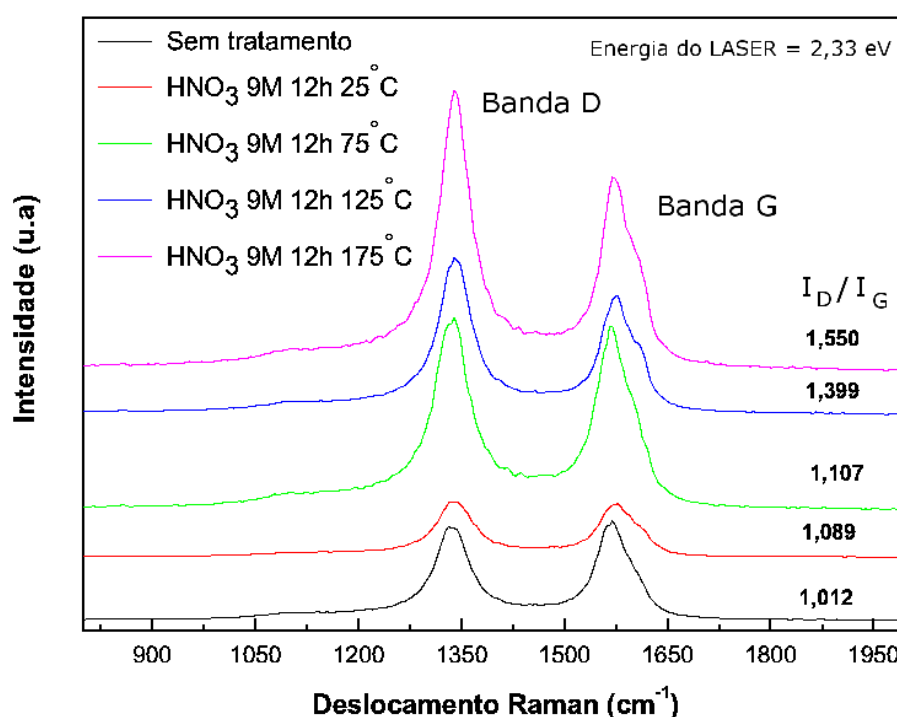


Figura 40: Espectro Raman mostrando as bandas D e G dos espectros médios da amostra sem tratamento e das amostras tratadas em 25°C, 75°C, 125°C e 175°C.

Foi verificado que para o caso onde se calculou a distribuição dos 1600 valores de I_D/I_G , o valor médio deste quociente ficou em torno de um dado valor absoluto, de maneira que a

distribuição dos pontos tomou a forma de uma função Gaussiana. Os valores estatísticos foram obtidos diretamente dos histogramas, a partir de um ajuste com uma distribuição normal. O comportamento da função bem como suas variáveis de interesse são dados pela equação 4.2.

$$y = \frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp\left(-2\left[\frac{(I_D/I_G) - \langle I_D/I_G \rangle}{w}\right]^2\right) \quad (4.2)$$

Na Figura 41 os histogramas obtidos para a amostra não tratada e as amostras tratadas, além dos valores das constantes A , w e $\langle I_D/I_G \rangle$ são mostrados.

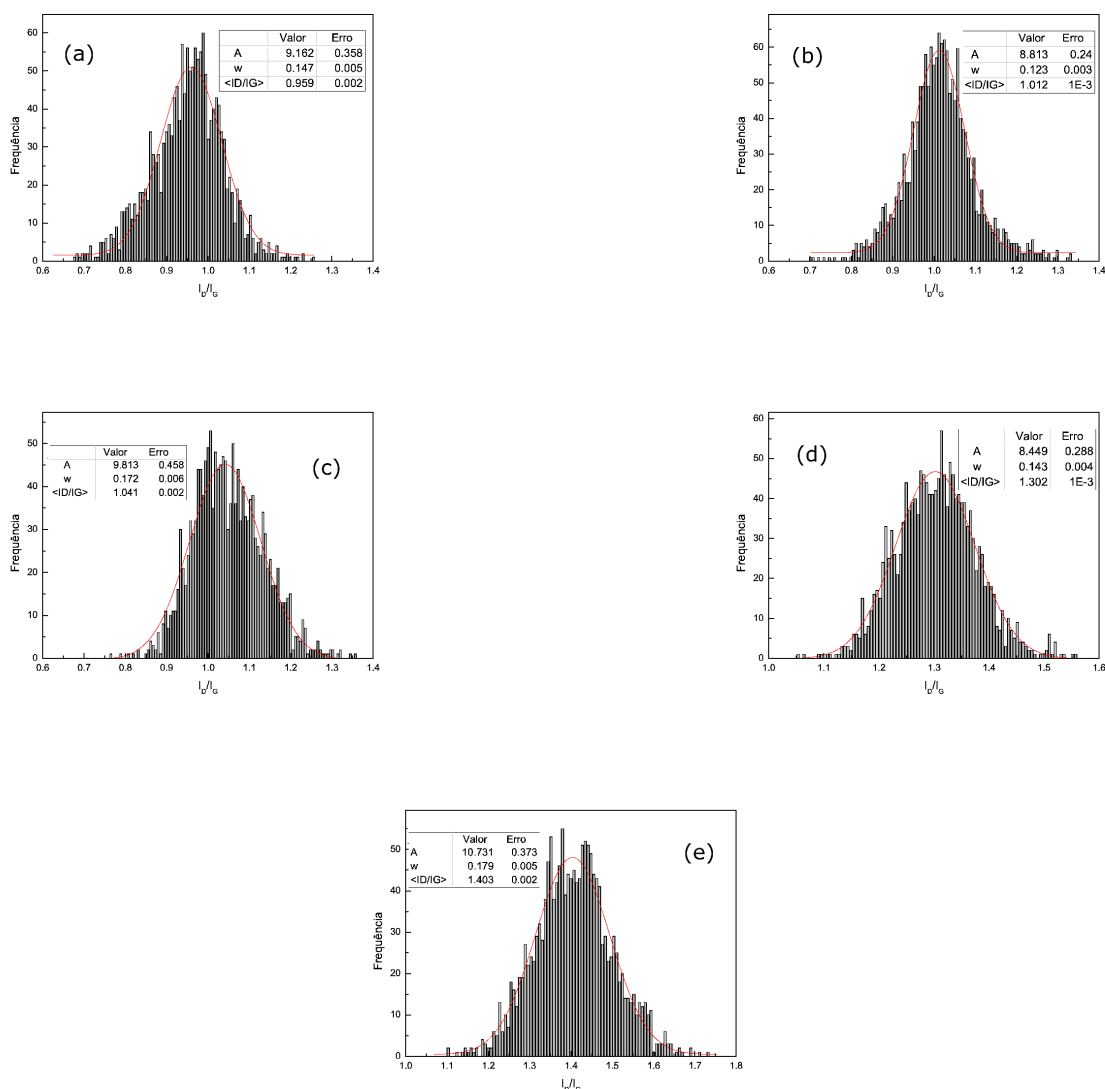


Figura 41: Histograma dos valores de defeitos para (a) amostra sem tratamento, (b) amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a 25°C , (c) amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a 75°C , (d) amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a 125°C e (e) amostra tratada com HNO_3 9M por 12h a 175°C , com as respectivas quantidades estatísticas calculadas.

A constante A é determinada a partir da condição de normalização da função y , esta condição impõe uma restrição ao valor de A . O valor I_D/I_G e $\langle I_D/I_G \rangle$ representam, respectivamente, o valor obtido da medida e a média dos valores da distribuição. A constante ω está associada ao desvio padrão σ , sendo $\omega = 2\sigma$ [77]. Estes valores estatísticos foram obtidos a partir de um ajuste polinomial dos valores experimentais mensurados.

Há uma pequena diferença entre os valores de defeitos obtidos a partir da distribuição de I_D/I_G nos 1.600 espectros e a partir da média sobre estes espectros. A diferença entre as duas abordagens para a amostra sem tratamento é de 0,053 e para as amostras tratadas a 25°C, 75°C, 125°C e 175°C é de 0,077, 0,066, 0,097, 0,147, respectivamente. Apesar da pequena diferença em valor absoluto, o comportamento ascendente de ambas as abordagens é muito semelhante. Esta diferença deve estar associada à maneira pela qual a linha de base é determinada em cada procedimento. A comparação entre os dois conjuntos de dados é ilustrada na Figura 42.

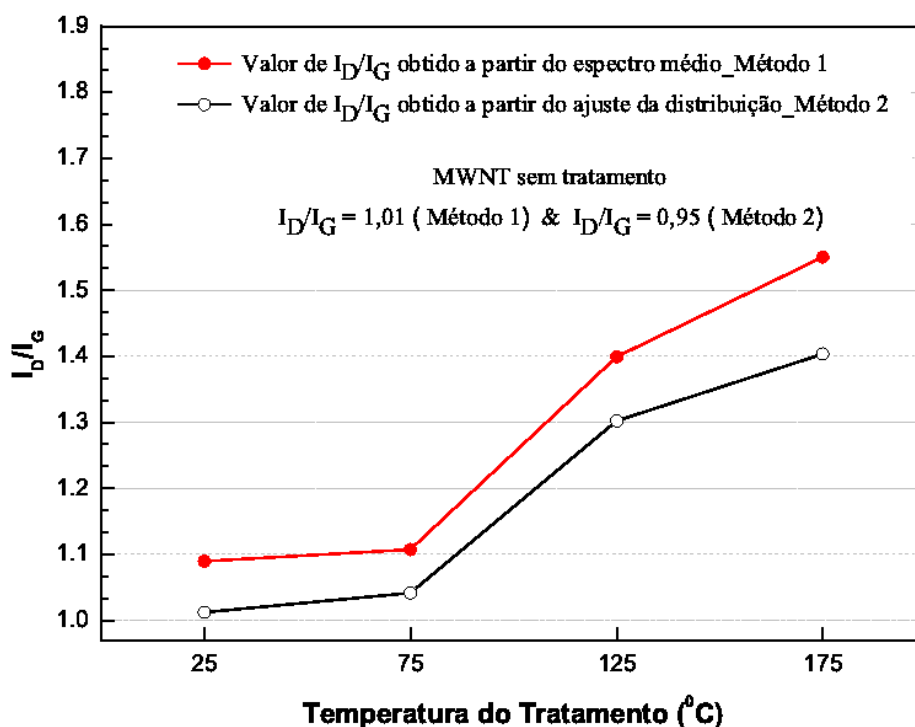


Figura 42: Valores I_D/I_G das amostras utilizando as duas metodologias descritas no texto.

Na metodologia em que foi utilizado o espectro médio das amostras, os valores de largura de linha foram obtidos a partir do ajuste, com a escolha da linha de base sendo linear para todos os espectros médios. No caso dos 1.600 espectros individuais, o “software” do

equipamento calculou essa largura de linha pelo valor da relação (Região 1 - Região 3) / (Região 2 - Região 3), com a linha de base sendo a região 3 independente da forma do espectro, como anteriormente descrito na seção de procedimentos experimentais. Nesta segunda abordagem não há uma escolha individual de linha de base, portanto dentre os 1.600 espectros, poderão existir pontos onde o sinal Raman dos nanotubos de carbono não é intenso, conseqüentemente, a região 1 e/ou a região 2 podem estar situadas abaixo da linha delimitante da região 3. Nestes pontos, o valor de I_D/I_G obtido está bem distante do valor esperado, o que gera flutuações nos valores do quociente da distribuição.

Em 2006, Cançado e colaboradores descreveram a possibilidade de relacionar as intensidades integradas das bandas D e G com o tamanho do cristalito L_a em sistemas nanografíticos, para qualquer energia de excitação do laser na região do visível [76]. A partir dos resultados experimentais obtidos, Cançado e colaboradores descreveram uma expressão empírica, onde a razão I_D/I_G é fortemente dependente da energia de excitação do laser. O tamanho do cristalito a partir destas considerações pode ser obtido pela relação

$$L_a(nm) = \frac{560}{E_{laser}^4} \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (4.3)$$

Utilizando este modelo e considerando a energia do laser como sendo 2,33 eV, foi possível determinar o tamanho do cristalito para cada amostra tratada no contexto desta dissertação, considerando o tamanho do cristalino como a distância entre dois defeitos mais próximos criados sobre a superfície do tubo, como ilustrado na Figura 43.

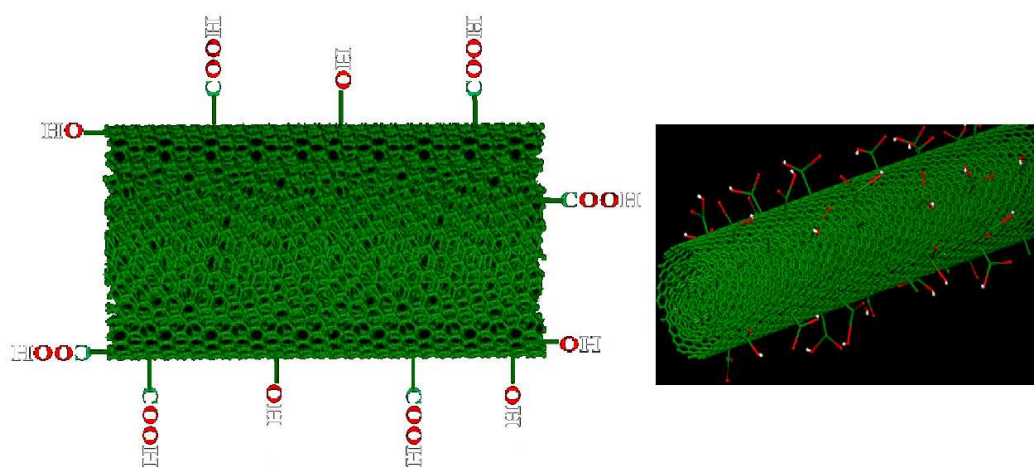


Figura 43: Ilustração destacando o tamanho do cristalito L_a definido no contexto desta dissertação.

Utilizando os valores de I_D/I_G obtidos pelas duas metodologias descritas anteriormente, é possível obter uma estimativa dos valores do tamanho do cristalino para cada amostra de nanotubos de carbono tratadas sob diferentes temperaturas. Estes valores estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Valores do tamanho do cristalito para as amostras tratadas a 25°C, 75°C, 125°C e 175°C.

Amostras	L_a (nm) obtido do espectro médio	L_a (nm) obtido da distribuição
HNO ₃ 9M 12h 25°C	17,4	18,7
HNO ₃ 9M 12h 75°C	17,1	18,2
HNO ₃ 9M 12h 125°C	13,5	14,5
HNO ₃ 9M 12h 175°C	12,2	13,5

Por inspeção, verifica-se que a diferença em valor absoluto entre as duas metodologias para o cálculo de L_a é mais acentuada do que quando foi calculado apenas o valor do quociente I_D/I_G usando as duas metodologias. As medidas foram realizadas usando-se um laser com $\lambda = 532$ nm ($E_{laser}=2,33$ eV).

Considerações finais

Todos os resultados apresentados nesta dissertação foram destinados, principalmente, a uma melhor compreensão do processo de purificação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas, avaliando até que ponto a temperatura entra como parâmetro de fundamental importância nas modificações ocasionadas devido ao tratamento ácido dos tubos, e de que forma estas modificações são influenciadas pela variação da temperatura do tratamento, dentro de uma determinada faixa de aquecimento. Um fato marcante e persistente verificado em todas as amostras modificadas foi a correlação linear entre os resultados obtidos e a temperatura do tratamento de cada amostra. Verificou-se que à medida que a temperatura de tratamento é aumentada, mantendo-se fixos todos os outros parâmetros do experimento, maiores são as mudanças nas propriedades físicas e químicas do sistema, sendo mais acentuada para determinadas propriedades do que para outras.

É de conhecimento dos pesquisadores que trabalham com nanotubos de carbono que a técnica de análise termogravimétrica fornece informações úteis sobre os MWNTs funcionalizados, pois grande parte dos grupos funcionais criados são termicamente instáveis. Este fato faz com que muitos destes grupos funcionais sejam decompostos antes da perda de massa dos MWNTs. Dos resultados obtidos quanto à estabilidade térmica, verificou-se que a amostra tratada a 175°C foi a que sofreu maior perda de massa percentual quando comparado com a amostra primitiva, em torno de 6%. Este maior decaimento na curva de perda de massa está associado com a maior quantidade de grupos superficiais criados durante o tratamento ácido. Outro resultado obtido foi com respeito à presença de metal residual proveniente do uso de catalisadores durante o processo de síntese dos tubos, este resultado mostrou que dentre todas as amostras que passaram pelo tratamento ácido, aquela submetida às condições HNO₃ 9M 12h 175°C foi a de maior pureza obtida, com menos de 0,5% de resíduo metálico. Ainda com relação à estabilidade, verificou-se que a amostra tratada a 125°C foi a que apresentou a maior estabilidade térmica, este fato foi constatado a partir da temperatura de pico da DTG, que é atribuída à temperatura correspondente ao estágio de maior taxa de perda de massa.

A oxidação resultante do tratamento introduz grupos polares na superfície dos MWNTs e, portanto, cria a estabilidade eletrostática requerida para uma dispersão estável por um

longo tempo, em diferentes espécies de solventes. Para analisar e quantificar a estabilidade em água deionizada das amostras de nanotubos de carbono foram utilizadas medidas de potencial zeta. De acordo com os resultados mensurados, a melhor dispersabilidade foi observada nas amostras tratadas com temperaturas mais elevadas, especificamente a amostra tratada a 175°C mostrou um resultado de potencial zeta que aponta para uma ótima condição de estabilidade. A boa dispersabilidade dos MWNTs modificados em água deionizada abre o caminho para sua fácil manipulação e para o processamento destes sistemas em ambientes fisiológicos.

Do ponto de vista de superfície foi verificado que as amostras tratadas sofreram um aumento linear na magnitude de suas áreas superficiais à medida que se aumentou a temperatura do tratamento de purificação. Este fato foi verificado a partir da aplicação do modelo BET. Associa-se à este aumento o maior acesso das moléculas adsorptivas à superfície das amostras de nanotubos. Dos resultados pôde-se concluir que um aumento considerável no valor de área superficial só foi observado para as amostras tratadas a temperaturas mais elevadas, 125°C e 175°C, isso pode estar associado ao fato de que nestas temperaturas os tubos estão mais fracionados devido à forte condição oxidante, acarretando na diminuição do tamanho dos nanotubos de carbono. No caso específico da amostra tratada a 175°C este aumento foi de 38,32%. Em adição, constatou-se que o modelo BET é uma representação válida, com pequenos desvios de linearidade observados para 25°C e 75°C, mas com ótima concordância para 125°C e 175°C.

Os resultados de espectroscopia ultravioleta-visível e de espectrometria de energia dispersiva de raios-X corroboraram com o resultado da pesagem do subproduto da queima, obtidos após as corridas de TGA. Dos resultados de EDS foi mostrado que o Fe é o resíduo catalítico presente nas amostras de MWNTs e na amostra tratada a 175°C quantidades percentuais deste elemento não foram observadas. Outro acontecimento interessante foi o aumento da quantidade de oxigênio com o aumento da temperatura do tratamento. Isto aponta para o fato de que os grupos superficiais contendo oxigênio; COOH, OH e outros, se apresentam em maior quantidade para as amostras tratadas a maiores temperaturas, o que está em acordo com os resultados de análise termogravimétrica descritos anteriormente. As medidas de espectroscopia UV-VIS confirmaram os resultados de EDS, pois mostraram que à medida que se aumentou a temperatura de oxidação do tratamento, mais resíduo metálico foi removido das amostras. Este resultado foi obtido a partir da coloração e dos dados de absorbância dos eluídos de ácido. Dentre todas as amostras, a que passou pelo tratamento a 175°C foi a que mais eliminou Fe.

As medidas de espectroscopia Raman possibilitaram a análise específica dos defeitos estruturais criados na superfície dos nanotubos de carbono. Usou-se duas metodologias para o cálculo do quociente I_D/I_G , associado à densidade dos defeitos. Em ambas as formulações o comportamento do grau de desordem estrutural com respeito ao aumento da temperatura do tratamento foi linear, apontando para o fato de que a escolha da temperatura para a avaliação deste parâmetro é um ponto determinante. Ainda foi possível estimar a distância entre os defeitos criados, usando o modelo proposto por Cançado [76], considerando o tamanho médio do cristalito como sendo a distância média entre dois defeitos mais próximos.

A motivação na realização deste trabalho se deu devido à falta de coerência e padrão utilizado em grande parte dos procedimentos experimentais comumente descritos na literatura. Na verdade, muitas variáveis influenciam no produto final da reação, como o tipo de reagente utilizado, sua concentração, o tempo de exposição das amostras a ele, a metodologia do tratamento, o tipo de tubos utilizados, o método de obtenção e síntese das amostras de nanotubos de carbono, a temperatura de aquecimento e a intensidade da agitação quando se utiliza um sistema de refluxo padrão, enfim, são muitas variáveis que do ponto de vista experimental, são difíceis de controlar. Certamente, cada variável influencia de forma distinta e com este trabalho pôde-se conhecer e compreender como a modificação de uma variável específica se manifesta nas propriedades das amostras de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, modificadas através de um tratamento com ácido nítrico.

O estudo englobando a química dos nanotubos de carbono juntamente com as características e propriedades únicas desses sistemas tem se revelado como um objeto de pesquisa bastante promissor, com aplicabilidade em diversas áreas da atividade humana. Em princípio, por ser um material biocompatível, os nanotubos de carbono podem ser implantados ou colocados em contato com tecidos e órgãos do corpo humano sem provocar qualquer tipo de reação adversa por rejeição ou mesmo contaminação, possibilitando a convivência dessas nanoestruturas com o organismo com um mínimo de agressão mútua. Esse campo de atuação é conhecido hoje como nanobiotecnologia e basicamente resume toda pesquisa onde a nanotecnologia é aplicada às ciências da vida. Para uma descrição coerente, um entendimento básico e um maior controle desses sistemas “nano-bio” há a necessidade de um esforço interdisciplinar muito grande, envolvendo diferentes áreas do conhecimento. A Física e a Química se apresentam neste contexto como peças-chave para a efetivação do progresso nesta área de pesquisa, por fornecer, através de suas ferramentas, detalhes da estrutura atômica e propriedades de superfície.

Tendo em vista a abrangente aplicação dos nanotubos de carbono na nanobiotecnologia, as perspectivas futuras para este trabalho são apresentadas como propostas de aplicação destas amostras, já preparadas e caracterizadas, em experimentos na área biológica. Estes estudos serão direcionados para avaliar a toxicidade, analisando a relação direta entre as amostras modificadas quimicamente e o grau de toxicidade, compreendendo de que forma cada propriedade modificada influencia no resultado toxicológico.

Essas amostras caracterizadas em detalhes e com profundidade serão avaliadas em estudos na área biológica, avaliando a ecotoxicidade, a genotoxicidade e o efeito da interação dos nanotubos de carbono na germinação de sementes.

Referências

- [1] IIJIMA, S. **Helical microtubes of graphitic carbon.** Nature, v. 354, p. 56-58, 1991.
- [2] OBERLIN A., ENDO M., KOYAMA T. **Filamentous growth of carbon through benzene decomposition.** J Cryst Growth, v. 32, p. 335, 1976.
- [3] IIJIMA, S., ICHIHASHI, T. **Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter.** Nature(London), v. 363, p. 603, 1993.
- [4] BETHUNE, D. S., KIANG, C. H., DEVRIES, M. S., GORMAN, G., SAVOY, R., VAZQUEZ, J., BEYERS, R. **Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls.** Nature(London), v. 363, p. 605, 1993.
- [5] DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., AVOURIS, P. **Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications topics in applied physics.** Springer-Verlag: New York, v. 80, 2001.
- [6] BIANCO, A., PRATO, M. **Can carbon nanotubes be considered useful tools for biological applications?** Adv. Mater, v. 15, p. 1765-1768, 2003.
- [7] ENDO, M., HAYASHI, T., KIM, Y. A., TERRONES, M., DRESSELHAUS, M., S. **Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century.** Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, v. 362, n. 1823, p. 2223-2238, 2004.
- [8] TERRONES, M., TERRONES, H. **The carbon nanocosmos: novel materials for the twenty-first century.** H. Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A., v. 361, p. 2789-2806, 2003.
- [9] BAUGHMAN, R. H., ZAKHIDOV, A. A., DE HEER, W. A. **Carbon nanotubes - the route toward applications.** Science, v. 297, n. 5582, p. 787-792, 2002.
- [10] HADJIEV, V. G., ILIEV, M. N., AREPALLI, S., NIKOLAEV, P., FILES, B. S. **Raman scattering test of single-wall carbon nanotube composites.** Appl. Phys. Lett., v. 78, n. 21, p. 3193-3195, 2001.
- [11] ZHAO, Q., WAGNER, H. D. **Raman spectroscopy of carbon-nanotube-based composites.** Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, v. 362, p. 2407-2424, 2004.
- [12] BEYER, G. **Short Communication: Carbon Nanotubes as Flame Retardants for Polymers.** Fire Mater., v. 26, p. 291-293, 2002.
- [13] BIANCO, A., KOSTARELOS, K., PRATO, M. **Applications of carbon nanotubes in drug delivery.** Curr. Opin. Chem. Biol., v. 9, n. 6, p. 674-679, 2005.

- [14] KLUMPP, C., KOSTARELOS, K., PRATO, M., BIANCO, A. **Functionalized carbon nanotubes as emerging nanovectors for the delivery of therapeutics**. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, v. 1758, n. 03, p. 404-412, 2006.
- [15] SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. **Physical properties of carbon nanotubes**. London: Imperial College Press, 1998.
- [16] BARBOSA, L. C. A. **Introdução à química orgânica**. São Paulo: Prentice Hall, 2004.
- [17] LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1996.
- [18] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., 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*, v. 306, N. 5696, p. 666-669, 2004.
- [19] KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R. E. **C₆₀: Buckminsterfullerene**. *Nature*, v. 318, n. , p. 162-163, 1985.
- [20] Disponível em: <<http://www.array-nano.com/nanotech.html>>. Acesso em: 21 jun. 2010.
- [21] SOUZA FILHO, A. G., FAGAN, S. B. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono**. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.
- [22] JORIO, A., PIMENTA, M. A., SOUZA FILHO, A. G., SAITO, R., DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G. **Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering**. *New Journal of Physics*, v. 5, p. 139, 2003.
- [23] JOUNERT, C., BERNIER, P. **Production of carbon nanotubes**. *Appl. Phys. A*, v. 67, p. 1, 1998.
- [24] FERREIRA, O. P. **Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização**. 2003. 38f. Monografia (Apresentada como Exame de Qualificação de Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- [25] EBBESEN, T. W., AJAYAN, P. M. **Large-scale synthesis of carbon nanotubes**. *Nature (London)*, v. 358, p. 220, 1992.
- [26] JOURNET, C., MASER, W. K., BERNIER, P., LOISEAU, A., LAMY de LA CHAPELLE, M., LEFRANT, S., DENIARD, P., LEE, R., FISCHER, J. E. **Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique**. *Nature (London)*, v. 388, n. 6644, p. 756-758, 1997.
- [27] AJAYAN, P. M. **Nanotubes from carbon**. *Chem. Rev.*, v. 99, p. 1787-1799, 1999.
- [28] 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*, v. 273, p. 483, 1996.

- [29] GUO, T., NIKOLAEV, P., THESS, A., COLBERT, D. T., SMALLEY, R. E. **Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization.** Chem. Phys. Lett., v.243, p.49-54, 1995.
- [30] LIU, J., RINZLER, A. G., DAI, H., HAFNER, J. H., BRADLEY, R. K., BOUL, P. J., LU, A., IVERSON, T., SHELIMOV, K., HUFFMAN, C. B., RODRIGUEZ-MACIAS, F., SHON, Y., LEE, T. R., COLBERT, D. T., SMALLEY, R. E. **Fullerene Pipes** Science, v. 280, n. 5367, p. 1253, 1998.
- [31] DILLON, A. C., PARILLA, P. A., ALLEMAN, J. L., PERKINS, J. D., HEBEN, M. J. **Controlling single-wall nanotube diameters with variation in laser pulse power.** Chem. Phys. Let., v. 316, p. 13-18, 2000.
- [32] BRAIDYA, N., el KHAKANI, M. A., BOTTONB, G. A. **Single-wall carbon nanotubes synthesis by means of UV laser vaporization.** Chem. Phys. Lett., v. 354, p. 88-92, 2002.
- [33] SCOTT, C. D., AREPALLI, S., NIKOLAEV, P., SMALLEY, R. E. **Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process.** Appl. Phys. A, v. 72, p. 573-580, 2001.
- [34] GUO, T., NIKOLAEV, P., RINZLER, A., TAMANEK, D., COLBERT, D.T., SMALLEY, R.E. **Self-assembly of tubular fullerenes.** J. Phys. Chem., v. 99, p. 10694-10697, 1995.
- [35] POPOV, V. N. **Carbon nanotubes: properties and application.** Mater. Sci. Eng. R , v. 43, p. 61-102, 2004.
- [36] YACAMÀN, M. J., YOSHIDA, M. M., RENDON, L., SANTIESTEBAN, J. G. **Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure.** Appl. Phys. Let., v. 62, n. 6 , p. 657, 1993.
- [37] HSU, W. K., TERRONES, M., HARE, J. P., TERRONES, H., KROTO, H. W., WALTON, D. R. M. **Electrolytic formation of carbon nanostructures** Chem. Phys.Lett., v. 262, p. 161, 1996.
- [38] CHO, W. S., HAMADA, E., KONDO, Y., TAKAYANAGI, K. **Synthesis of carbon nanotubes from bulk polymer.** Appl. Phys. Lett., v. 69, n. 2, p. 278, 1996.
- [39] PEIGNEY, A., LAURENT, C., DOBIGEON, F., ROUSSET, A. **Carbon nanotubes grown in-situ by a novel catalytic method.** J. Mater. Res., v. 12, n. 3, p. 613, 1997.
- [40] PARK, T. J., BANERJEE, S., HEMRAJ-BENNY, T., WONG, S. S. **Purification strategies and purity visualization techniques for single-walled carbon nanotubes.** J. Mater. Chem., v. 16, p. 141-154, 2006.
- [41] RINZLER, A. G., LIU, J., DAI, H., NIKOLAEV, P., HUFFMAN, C. B., RODRIGUEZ-MACIAS, F. J., BOUL, P. J., LU, A. H., HEYMANN, D., COLBERT, D. T., LEE, R. S., FISCHER, J. E., RAO, A. M., EKLUD, P. C., SMALLEY, R. E. **Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization.** Appl. Phys. A, v. 67, p. 29-37, 1998.

- [42] HU, H., ZHAO, B., ITKIS, M. E., HADDON, R. C. **Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes.** *J. Phys. Chem. B*, v. 107, n. 50, p. 13838-13842, 2003.
- [43] GEORGAKILAS, V., VOULGARIS, D., VAZQUEZ, E., PRATO, M., GULDI, D. M., KUKOVECS, A., KUZMANY, H. **Purification of HiPCO Carbon Nanotubes via Organic Functionalization.** *J. Am. Chem. Soc.*, v. 124, n. 48, p. 14318, 2002.
- [44] CHEN, J., HAMON, M. A., HU, H., CHEN, Y., RAO, A. M., EKLUD, P. C., HADDON, R. C. **Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes.** *Science*, v. 282, n. 5386, p. 95-98, 1998.
- [45] TSANG, S. C., HARRIS, P. J. F., GREEN, M. L. H **Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide.** *Nature*, v. 362, p. 520-522, 1993.
- [46] 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.*, v. 12, n. 5, p. 1361-1366, 2000.
- [47] AGO, H., KUGLER, T., CACIALLI, F., SALANECK, W. R., SHAFFER, M. S. P., WINDLE, A. H., FRIEND, R. H. **Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes.** *J. Phys. Chem. B*, v. 103, n. 38, p. 8116-8121, 1999.
- [48] SHAFFER, M. S. P., FAN, X., WINDLE, A. H. **Dispersion and packing of carbon nanotubes.** *Carbon*, v. 36, n. 11, p. 1603-1612, 1998.
- [49] DATSYUK, V., KALYVA, M., PAPAGELIS, K., PARTHENIOS, J., TASIS, D., SI-OKOU, A., KALLITSIS, I., GALIOTIS, C. **Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes.** *Carbon*, v. 46, n. 6, p. 833-840, 2008.
- [50] WANG Y., IQBAL, Z., MITRA, S. **Rapidly Functionalized, Water-Dispersed Carbon Nanotubes at High Concentration.** *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, n. 1, p. 95, 2006.
- [51] FOGDEN, S., VERDEJO, R., COTTAM, B., SHAFFER, M. **Purification of single walled carbon nanotubes: The problem with oxidation debris.** *Chemical Physics Letters*, v. 460, p. 162-167, 2008.
- [52] BANERJEE, S., HEMRAJ, T., WONG, S. **Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes.** *Adv. Mater*, v. 1, p. 17, 2005.
- [53] TASIS, D., TAGMATARCHIS, N., BIANCO, A., PRATO, M. **Chemistry of Carbon Nanotubes.** *Chem. Rev.*, v. 106, n. 3, p. 1105-1136, 2006.
- [54] SOUZA FILHO, A. G., JORIO, A., SAMSONIDZE, G. G., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., DRESSELHAUS, M. S. **Raman Spectroscopy for probing chemically/physically induced phenomena in carbon nanotubes.** *Nanotechnology*, v. 14, p. 1130-1139, 2003.

- [55] BIANCO, A., KOSTARELOS, K., PARTIDOS, C. D., PRATO, M. **Biomedical applications of functionalised carbon nanotubes**. Chem. Commun., v. 5, n. 09, p. 571, 2005.
- [56] WENDHAUSEN, P. A. P., RODRIGUES, G. V., MAR-CHETTO, O. **Análises Térmicas**. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/>>. Acesso em: 04 abr. 2010.
- [57] MANUAL DE INSTRUÇÃO SDT - TA INSTRUMENTS **Thermal Analysis**. Disponível em: <<http://www.tainstruments.com/product.aspx?id=22&n=1&siteid=11>>. Acesso em: 18 abr. 2010.
- [58] NOTAS TÉCNICAS DA MALVERN INSTRUMENTS (ZETASIZER NANO SERIES). Disponível em: <http://www.malvern.com/LabEng/technology/zeta_potential/zeta_potential_LDE.htm> Acesso em: 24 abr. 2010.
- [59] DELGADO, A. V., GONZÁLEZ-CABALLERO, F., HUNTER, R. J., KOOPAL, L. K., LYKLEMA, J. **Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena. (IUPAC Technical Report)** Pure Appl. Chem., v. 77, n. 10, p. 1753-1805, 2005.
- [60] MANUAL. CAPÍTULO 16. **DLS zeta potential theory**. Disponível em: <http://www.nbtc.cornell.edu/facilities/tools/tool_zetasizer.htm>. Acesso em: 4 maio 2010.
- [61] RAMAN, C. V., KRISHNAN, K. S. **A New Type of Secondary Radiation**. Nature, v. 121, n. 3048, p. 501-502, 1928.
- [62] LONG, D. A. **Raman Spectroscopy**. New York: Mc Graw-Hill Book Company, 1977.
- [63] MANUAL DO RAMAN WITEC. Disponível em: <<http://www.witec-instruments.de/en/download/>>. Acesso em: 23 abr. 2010.
- [64] SALA, O. **Fundamentos e Aplicações da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. Ed. UNESP, SP, 1996.
- [65] RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons: New York, 1984.
- [66] RODELLA, C. B. **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V_2O_5 suportados por TiO_2** . 2001. 134f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- [67] BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**. J. Am. Chem. Soc., v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- [68] HALLIDAY, D., RESNICK, R., WALKER, J. **Fundamentos de física. Ótica e física moderna**. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 1995.

- [69] BLEICHER, L., SAZAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-X em cristais.** Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download.html>>. Acesso em: 21 abr. 2010.
- [70] Disponível em: <<http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe/NewOverview.html>>. Acessado em: 05 abr. 2010
- [71] PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S. **Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry** Fort Worth: Harcourt Blace College (Sauders Golden Sunburst Series), 1996.
- [72] CUSTÓDIO, R., KUBOTA, L.T., ANDRADE, J.C. **Lei dos processos de absorção da radiação.** Mar. 2000. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2000/03/18/lei-dos-processos-de-absorcao-da-radiacao/>>. Acesso em: 29 abr. 2010.
- [73] MARTELLI, C., ATVARS, T. D. Z. **Espectroscopia Eletrônica de Absorção.** Fev. 2002. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2002/02/18/espectroscopia-eletronica-de-absorcao/>>. Acesso em: 29 abr. 2010.
- [74] AREPALLI, S., FREIMAN, S. W., HOOKER, S., MIGLER, K. **Measurement issues in single wall carbon nanotubes.** NIST SP - 960.19, p. 72, 2008.
- [75] Disponível em: <<http://www.perkinelmer.com/search/Search.aspx?Ntt=balances&N=0>>. Acessado em: 02 abr. 2010.
- [76] CANÇADO, L. G., TAKAI, K., ENOKI, T., ENDO, M., KIM, Y. A., MIZUSAKI, H., JORI, A., COELHO, L. N., MAGALHAES-PANIAGO, R., PIMENTA, M. A. **General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy.** Appl. Phys. Lett., v. 88, n. 16, p. 163106, 2006.
- [77] YOUNG, H. D., **Statistical treatment of experimental data.** McGraw-Hill New York, 1962.