

Johnny Peter Macedo Feitosa

*Funcionalização Covalente e não Covalente de
Nanotubos de Carbono*

Fortaleza – CE
Agosto / 2009

Johnny Peter Macedo Feitosa

*Funcionalização Covalente e não Covalente de
Nanotubos de Carbono*

Fortaleza – CE
Agosto / 2009

F333f Feitosa, Johnny Peter Macedo
Funcionalização covalente e não covalente de nanotubos de carbono /
Johnny Peter Macedo Feitosa, 2009.
72 f; il. color. enc.

Orientadora: Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo

Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho

Área de concentração: Química

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de
Ciências. Depto. de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2009.

1. Copolímeros. 2. Nanotubos de carbono. 3. Raman. I. Ricardo, Nágila
Maria Pontes Silva (orienta.). II. Souza Filho, Antonio Gomes de (co-
orient.). III. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação
em Química. IV. Título.

CDD 547

Johnny Peter Macedo Feitosa

*Funcionalização Covalente e não Covalente de
Nanotubos de Carbono*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora:

Prof. Dra. Nágila M. P. S. Ricardo

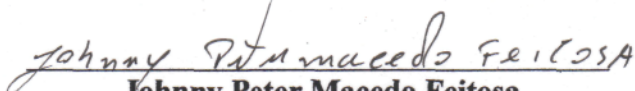
Co-orientador:

Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho

Mestrado em Química
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica
Universidade Federal do Ceará

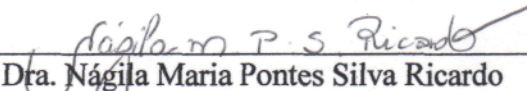
Fortaleza – CE
Agosto / 2009

Esta Dissertação foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

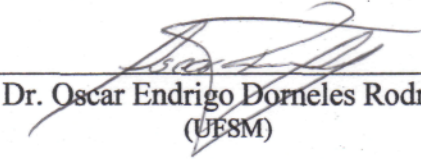


Johnny Peter Macedo Feitosa

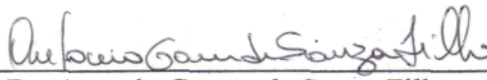
Dissertação aprovada em: **25/08/2009**



Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo
(Orientador -UFC)



Dr. Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues
(UESM)



Dr. Antonio Gomes de Souza Filho
(UFC)

Dedico esta dissertação a minha finada avó Maria do Carmo, a quem, a pesar dos ralhos, devo muitas de minhas melhores lembranças da infância e a quem devo muito por me mostrar que sempre há algo mais na vida.

AGRADECIMENTOS

- A Deus por tudo que nos tem oferecido ao longo de nossas vidas.
- Aos meus pais, João Pedro Feitosa e Paula Francinete Macedo Vale, pelos exemplos de coragem, força, honestidade e dedicação durante todos esses anos.
- As minhas irmãs Katiana, Gleiciane e meu irmão Paulo, pela amizade e carinho dedicado durante todos esses anos.
- À Professora Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo, com quem tenho aprendido bastante no desenvolvimento da pesquisa acadêmica com a utilização de copolímeros, extração, caracterização e aplicação de polissacarídeos, pela orientação, amizade, paciência, confiança e dedicação encontradas desde a época da graduação e durante todo o período do mestrado em Química.
- Ao Professor Antonio Gomes de Souza Filho, com quem muito aprendi sobre o trabalho desenvolvido com nanotubos de carbono e na utilização dos equipamentos para a caracterização desta e de muitas amostras produzidas, pela orientação, confiança, paciência, atenção, amizade e principalmente dedicação durante o desenvolvimento dos trabalhos junto ao Departamento de Física.
- Ao professor Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues, pela amizade, hospitalidade, orientação e paciência, dedicadas durante a realização dos trabalhos na UNIFRA – Santa Maria – RS.
- Aos amigos encontrados em Santa Maria, Sr Eni, D. Emília e Carolina, ao Professor Sergio Mortari, Diego, Dalila e Estevan, pela ajuda, amizade e companheirismo nesta terra tão...tão...tão...tão... distante.
- À Rafaella Oliveira do Nascimento, por toda ajuda, tempo, amizade e companheirismo dedicados durante tanto tempo e por ser uma pessoa de fé, força e de muitas qualidades, com quem aprendi muito sobre várias coisas, obrigado por ter sido e ser quem é.
- Aos Professores Alejandro Pedro Ayala, Erivan Melo e Paulo de Tarso Cavalcante Freire do departamento de física e Francisco de Abreu Matos e José Maria do departamento de química, pelas sugestões, amizade, ajuda e exemplo durante toda a vida acadêmica.
- Ao Professor Josué Mendes Filho, pela visão e oportunidade na abertura das portas e laboratórios para o desenvolvimento dos trabalhos no Departamento de Física da UFC.

- Aos amigos encontrados no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, Felipe, Dráulio, Elenir, Leônia, o trio Carol, Natália e Ticiania, Lílian, Paula, Flávia, Igor, Olívia, Danilo, Luiz Cláudio, Wildson Max e Janaina, assim como tantos outros, pela amizade e ajuda dedicada, na graduação e durante todo o tempo de mestrado.
- Aos amigos encontrados no Departamento de Física da UFC, Eduardo Bedê Barros, Eduardo Girão, JJ, Acrísio, Gilberto Saraiva, Arian Paulo, Francisco Ferreira, Nádia Ferreira, Sara, Clenilton, Gardênia, Rafael e Vanessa, entre vários outros, pela amizade, ajuda e boas risadas.
- Aos amigos encontrados no Departamento de Biologia, Júlio César e Gláuber, pela ajuda, amizade e conversas animadas durante todo o tempo de graduação e mestrado, assim nas aventuras encontradas nos congressos em que participamos.
- À minha amiga Aldilene, que muitas vezes me faz sentir como se fizesse parte do mundo de Bob (o desenho), com quem tenho tido ótimas conversas e risadas, pelos conselhos, ralhos, paciência e amizade dedicada durante todo esse tempo.
- À Diana Cristina, pela ajuda na organização de minha mente e coração, carinho, confiança, amor, paciência e amizade encontrada desde sempre, obrigado por querer e fazer parte de minha vida.
- Aos professores do departamento de Química e Física pela contribuição na minha formação acadêmica.
- Aos Forasteiros do Rock Wladimir, Marcus, Gilliard, Rondinele, Breno, Weverton (O bolinha) e Welitonio, por serem grandes amigos, companheiros de aventuras (quase todinhos) e maluquices, que sempre me fizeram rir até nos dias mais complicados de minha vida.
- A todos aqueles que por algum motivo não gostam de mim, pela ajuda na compreensão de como algumas coisas na vida funcionam.
- As instituições de fomento à pesquisa CNPq (Bolsa de Mestrado), FUNCAP, CAPES, Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, pelo auxílio financeiro no apoio à pesquisa e financiamento de equipamentos.

“A vida é uma sombra errante;
Um pobre comediante, que se pavoneia
No breve instante que lhe reserva a cena,
Para depois não ser mais ouvido.
É um conto de fadas, que nada significa,
Narrado por um idiota, cheio de voz e fúria.”

William Shakespeare, Macbeth.

RESUMO

O trabalho desenvolvido nesta dissertação consiste no estudo do processo de funcionalização não covalente de nanotubos de carbono com copolímeros tribloco e dibloco e a funcionalização covalente de nanotubos de carbono com ácido esteárico. A funcionalização não covalente dos nanotubos de carbono foi realizada utilizando copolímeros tribloco e dibloco [tribloco $E_{69}S_{15}E_{69}$, $E_{69}S_7E_{69}$ (E = óxido de etileno, S = óxido de estireno), $E_{65}G_7E_{65}$ (E = óxido de etileno, G = óxido de fenilglicidil), o copolímero dibloco $E_{20}CL_{10}$ (E = óxido de etileno, CL = ϵ -caprolactona)]. A individualização dos nanotubos de carbono com os copolímeros (em solução) foi realizada usando a técnica de agitação, sonicação e centrifugação. As amostras obtidas foram caracterizadas por espectroscopia Raman ressonante excitando com laser de comprimento de onda de 532 nm (2,33 eV), e por fotoluminescência no intervalo de 800 – 1700 nm. As caracterizações foram realizadas de forma a identificar os tipos de nanotubos semicondutores, por fotoluminescência, assim como também os demais por espectroscopia Raman. As características espectrais comprovam a individualização dos nanotubos de carbono utilizando os copolímeros como meio dispersivo.

A funcionalização covalente dos nanotubos de carbono foi realizada empregando ácido esteárico, e desenvolvida em 3 etapas: i) carboxilação dos nanotubos de carbono utilizando a mistura $H_2SO_4:HNO_3$; ii) funcionalização dos nanotubos com grupos COCl e iii) funcionalização dos nanotubos de carbono com ácido esteárico. A caracterização da amostra obtida foi realizada usando espectroscopia Raman ressonante, com excitação no comprimento de onda de 514,5 nm (2,41 eV), FTIR, DSC em atmosfera de N_2 e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}C/min$ no intervalo de 25 a 400 $^{\circ}C$, e TGA em atmosfera de N_2 e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}C/min$ no intervalo de 25 a 900 $^{\circ}C$. Estas caracterizações foram realizadas de modo a obter elementos que indiquem a funcionalização covalente dos nanotubos de carbono com o ácido esteárico. Essa funcionalização reflete mudanças na estrutura cristalina dos nanotubos de carbono, observada na espectroscopia Raman ressonante e bandas correspondentes a ligações -OOC-O-COO- típica de anidrido nos espectros de FTIR, assim como mudanças no comportamento térmico dos nanotubos funcionalizados em relação aos nanotubos de carbono puro.

ABSTRACT

The work developed in this thesis consists in the study of the process of non covalent functionalization of carbon nanotubes with triblock and diblock copolymers and covalent functionalization of carbon nanotubes with stearic acid. The non covalent functionalization of carbon nanotubes were realized using triblock copolymer [triblock $E_{69}S_{15}E_{69}$, $E_{69}S_7E_{69}$ (E= ethylene oxide, S = styrene oxide), $E_{65}G_7E_{65}$ (E = ethylene oxide, G = phenyl glycidyl ether), the diblock copolymer $E_{20}CL_{10}$ (E = ethylene oxide, CL = ϵ -caprolactone)] e SDS (sodium dodecyl sulfate). The individualization of carbon nanotubes with copolymer and SDS, were performed by stirring, sonication and centrifugation. The resulting samples were characterized using the Raman resonant spectroscopy study, exciting in wavelength of 532 nm (2.33 eV). The photoluminescence studies, in the copolymers and SDS solution, were realized using a detector InGaAs for detecting light in the intermission of 800 – 1700 nm, and a lamp of Xe, exciting in spectral intermission of 500 – 850 nm. The characterizations were used to identify the type of semiconductors carbon nanotubes, by photoluminescence, as well as the other identified by resonant Raman spectroscopy and the aspects that showing the individualization of carbon nanotubes using copolymers matrix.

The covalent functionalization of carbon nanotubes were realized using stearic acid. The functionalization was performed in three steps, carboxylation of carbon nanotubes, using for this the mixture $H_2SO_4:HNO_3$, functionalization of carbon nanotubes with COCl groups and functionalization of carbon nanotubes with stearic acid. The characterization of the obtained sample was realized using the Raman resonant spectroscopy study, exciting with laser at wavelength of 514,5 nm (2,41 eV), FTIR, DSC, in N_2 atmosphere and heating rate of 10 °C/min in the intermission of 25 – 400 °C, and TGA, in N_2 atmosphere and heating rate of 10 °C/min with intermission 25 – 900 °C. These characterizations were realized in order to confirm the covalent functionalization of the carbon nanotubes with stearic acid, obtaining shift in the crystalline structure of the carbon nanotubes, showed by the Raman resonant spectroscopy study and corresponding -OOC-O-COO- anhydride bond also showed in the FTIR spectroscopy, as well as change in the thermal behavior of the carbon nanotubes functionalized in comparison with pure carbon nanotubes.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1.0	INTRODUÇÃO	19
1.1	NANOTUBOS DE CARBONO	20
1.2	POLÍMEROS	25
1.2.1	COPOLÍMEROS	26
1.3	FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO (NTCs)	28
1.4	NANOCOMPÓSITOS À BASE DE NANOTUBOS DE CARBONO	29
1.5	CARACTERIZAÇÃO	31
1.5.1	ESPALHAMENTO RAMAN	31
1.5.2	FOTOLUMINESCÊNCIA	33
1.5.3	ANÁLISE TÉRMICA (TGA e DSC)	35
2.0	OBJETIVOS GERAIS	37
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
3.0	MATERIAIS E MÉTODOS	38

3.1	MATERIAIS E REAGENTES	38
3.2	FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO COM COPOLÍMEROS TRIBLOCO E DIBLOCO	38
3.3	FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE DE NANOTUBOS DE CARBONO	39
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS	41
3.4.1	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FT-IR)	41
3.4.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE	41
3.4.3	FOTOLUMINESCÊNCIA	41
3.4.4	ANÁLISE TÉRMICA (TGA e DSC)	42
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS COM ÁCIDO ESTEÁRICO	43
4.1.1	FTIR	43
4.1.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN	44
4.1.3	ANÁLISE TÉRMICA	46
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM COPOLÍMEROS	50
4.2.1	ESPECTROSCOPIA RAMAN	50
4.2.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN DE NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS COM COPOLÍMEROS DIBLOCO	55

4.3	FOTOLUMINESCÊNCIA	59
4.3.1	FOTOLUMINESCÊNCIA DE NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS COM COPOLÍMEROS TRIBLOCO	59
4.3.2	FOTOLUMINESCÊNCIA DE NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS COM COPOLÍMEROS DIBLOCO	60
5.0	CONCLUSÃO	65
6.0	BIBLIOGRAFIA	68

LISTA DE ABREVIATURAS

SWCNT = Single-Wall Carbon Nanotube (Nanotubos de parede simples)

MWCNT = Multi-Wall Carbon Nanotube (Nanotubos de parede múltiplas)

SDS = Dodecil sulfato de sódio

THF = Tetrahidrofurano

SOCl_2 = Cloreto de tionila

HNO_3 = Ácido nítrico

H_2SO_4 = Ácido sulfúrico

E = Óxido de etileno

S = Óxido de estireno

G = Fenil glicidil éter

CL = ϵ -Caprolactona

HiPCO = High Pressure Carbon Monoxide (relativo a um método de síntese de nanotubos de carbono)

CVD = Chemical Vapor Deposition (deposição química de vapor)

FWHM – do inglês *full-width at half-maximum*

RBM = Radial Breathing Mode (modo de respiração radial)

CMC = Concentração Micelar Crítica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formas alotrópicas mais conhecidas do carbono: (a) grafite com hibridização sp^2 , (b) diamante com hibridização sp^3 , (c) fullereno e (d) nanotubos de carbono [8].

Figura 2 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos de parede simples (A) e paredes múltiplas (B) [7-9].

Figura 3 – Representação do plano de grafeno com definição do vetor quiral \vec{c}_h e o ângulo quiral θ [12].

Figura 4 – Esquema do aparato experimental utilizado para síntese de nanotubos de carbono: (a) descarga por arco, (b) ablação a laser e (c) CVD. Adaptado da referência [8].

Figura 5 – Classificação dos copolímeros.

Figura 6 – Estrutura do copolímero SBS.

Figura 7 - Modelo molecular das micelas formadas com sete nanotubos em feixes (A) e um nanotubo individualizado (B) em SDS [30].

Figura 8 – Rota química usada para anexar grupos COOH em nanotubos de carbono e a posterior conversão em outros radicais desejados através da ligação amida [9].

Figura 9 – (a). Configuração estrutural da alanina interagindo com um SWNT dopado com B. (b) Gráfico da distribuição total de carga indicando a forte interação da molécula com o nanotubo dopado com B [9].

Figura 10 – Rotas experimentais propostas para diferentes funcionalizações covalentes: (a) adição de carbeno, (b) funcionalização de nitrenos, (c) adição fotoinduzida de radicais fluoralquila, (d) enxerto de poliestireno e (e) adsorção de pireno derivados. Adaptado de [32].

Figura 11 – Esquema em diagrama de níveis eletrônicos ilustrando os efeitos Raman não-ressonante e ressonante.

Figura 12 – Esquema da excitação de fotoluminescência para nanotubos de carbono semicondutores: (a) sem considerar os efeitos excitônicos e (b) Diagrama de éxcitons para nanotubos *armchair*.

Figura 13 – Estrutura química dos copolímeros: (A) Tribloco $E_mS_nE_m$, (B) Tribloco $E_mG_nE_m$ e (C) Dibloco E_mCL_n .

Figura 14 – Diagrama esquemático da rota química utilizada na funcionalização covalente de nanotubos de carbono com ácido esteárico.

Figura 15 - FTIR das amostras (a) Pristina, (b) SWCNT-COCl, (c) Ácido esteárico (AE) puro e (d) SWCNT-AE

Figura 16 – Espectros Raman na região das bandas D e G de nanotubos de carbono: (a) Pristina, (b) SWCNT-COCl, (c) Ácido esteárico puro (AE) e (d) SWCNT-AE.

Figura 17 – Espectro Raman de nanotubos funcionalizados na região do modo de respiração radial (RBM): (a) Pristina, (b) SWCNT-COCl, (c) Ácido esteárico puro (AE) e (d) SWCNT-AE.

Figura 18 – TGA (a) Nanotubos de carbono puro (pristina), (b) Nanotubos de carbono carboxilados, (c) Nanotubos de carbono com ácido esteárico (SWCNT@AE) e (d) Ácido esteárico puro (AE) em atmosfera de N_2 .

Figura 19 – DSC das amostras de (a) Ácido esteárico puro (AE) e (b) Nanotubos de carbono funcionalizados com ácido esteárico (SWCNT) em atmosfera de N_2 .

Figura 20 – Espectro Raman normalizado (pela intensidade da banda G^+) de nanotubos de carbono na região das bandas D e G: Linha preta – Pristine (HiPCO), Linha vermelha – HiPCO@SDS, Linha verde – HiPCO@ $E_{67}S_{15}E_{67}$, linha azul – HiPCO@ $E_{69}S_8E_{69}$ e linha amarela HiPCO@ $E_{71}G_7E_{71}$.

Figura 21 – Espectro Raman normalizado (pela intensidade da banda G^+) na região do modo RBM: Linha preta – Pristina (HiPCO), Linha vermelha – HiPCO@SDS, Linha verde – HiPCO@E₆₉S₁₅E₆₉, linha azul – HiPCO@E₆₉S₇E₆₉ e linha amarela – HiPCO@E₇₁G₇E₇₁.

Figura 22 – Espectro Raman normalizado (pela intensidade da banda G^+) na região da banda G' : Linha preta – Pristina (HiPCO), Linha vermelha – HiPCO@SDS, Linha verde – HiPCO@E₆₇S₁₅E₆₇, linha azul – HiPCO@E₆₉S₈E₆₉ e linha amarela – HiPCO@E₇₁G₇E₇₁.

Figura 23 – Espectro Raman normalizado (pela intensidade da banda G^+) na região das bandas D e G: linha preta – Nanotubos de carbono puros, linha vermelha – HiPCO@SDS e Linha verde – HiPCO@E₁₇Cl₁₀.

Figura 24 – Espectro Raman normalizado (pela intensidade da banda G^+) na região do modo RBM: linha preta – Nanotubos de carbono puros, linha vermelha – HiPCO@SDS e Linha verde – HiPCO@E₁₇Cl₁₀.

Figura 25 – Espectro Raman normalizado (pela intensidade da banda G^+) na região da banda G' : Linha preta – Nanotubos de carbono puros, Linha vermelha – HiPCO@SDS e Linha verde – HiPCO@E₁₇Cl₁₀.

Figura 26 – Mapas de emissão vs. excitação da fotoluminescência de nanotubos de carbono dispersos em solução: A – SDS, B – E₆₇S₁₅E₆₇, C – E₆₉S₈E₆₉ e D – E₇₁G₇E₇₁.

Figura 27 – Fotoluminescência de nanotubos de carbono funcionalizados para diferentes excitações: (A) 595 nm, (B) 656 nm e (C) 730 nm.

Figura 28 – Mapas de emissão e excitação da fotoluminescência de nanotubos de carbono dispersos em solução: (A) SDS e (B) E₁₇CL₁₀.

Figura 29 – Fotoluminescência de nanotubos de carbono funcionalizados para diferentes excitações: (A) 595 nm, (B) 656 nm e (C) 730 nm.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Homopolímeros e estruturas de seus monômeros.

Tabela 2 – Características Moleculares dos copolímeros tribloco e dibloco.

Tabela 3 – Atribuições das bandas vibracionais observadas no espectro FTIR para funcionalização dos nanotubos de carbono [47-49].

Tabela 4 – Resultados da análise da intensidade relativa G^-/G^+ e largura de linha da banda G^+ dos nanotubos de carbono funcionalizados.

Tabela 5 – Resultados experimentais de fotoluminescência para os nanotubos funcionalizados com copolímeros tribloco e SDS.

1.0 INTRODUÇÃO

A nanociência e a nanotecnologia tratam de materiais e dispositivos com dimensões nanométricas ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) incluindo a criação e utilização de materiais, dispositivos e sistemas, em nível atômico e molecular. O estudo desses sistemas tem permitido a observação de novos fenômenos físicos cujos resultados são usados para testar e/ou aprimorar modelos já existentes como também estimular a elaboração de novos modelos para a ciência e tecnologia. Essa revolução científica foi impulsionada pelo progresso industrial e pela habilidade que os cientistas desenvolveram para fabricar, modelar e manipular objetos em escala atômica e molecular. A descoberta dos fulerenos em 1985 por Smalley, Kroto e Curl, e dos nanotubos de carbono por Iijima em 1991 são eventos importantes na história da nanociência [1,2].

Os nanomateriais em geral são importantes porque suas propriedades diferenciam-se dramaticamente daquelas apresentadas por seus precursores estendidos (macroscópicos). As propriedades físicas e químicas desses materiais são determinadas pelo tamanho e pela morfologia. Um exemplo clássico e ilustrativo desses fenômenos vem da ciência do carbono onde os fulerenos e os nanotubos de carbono, apresentam morfologia esférica e tubular, respectivamente, e apresentam propriedades físico-químicas bastante diferenciadas [3].

Os nanotubos de carbono (NTC) são considerados sistemas modelo para a nanociência e a nanotecnologia. Essas novas formas de carbono são bastante versáteis em termos de propriedades e integram-se facilmente em diferentes áreas do conhecimento sendo alvo de estudos inter e multidisciplinares. Eles apresentam propriedades especiais devido à combinação de sua dimensionalidade, estrutura e topologia. Devido as suas características peculiares, os NTC provocam uma grande euforia na comunidade científica que trabalha na área de química, física e engenharia de materiais [4].

A pesquisa em nanotubos de carbono cruza as fronteiras da física, química, ciências dos materiais, biologia e se desenvolve rapidamente no campo das ciências biomédicas. Diversas aplicações desses materiais podem ser citadas: painéis de tela plana, sondas (*tips*) para microscópios de força atômica, suporte para catalisadores, membranas, eletrodos de bateria, aditivos para polímeros, sensores, capacitores de alta potência, músculos artificiais, entre outros [5].

Determinadas aplicações dos nanotubos de carbono demandam a individualização dessas nanoestruturas onde suas propriedades óticas são diferenciadas, tais como a emissão de luz na região do infravermelho para os nanotubos semicondutores. A individualização dos

nanotubos de carbono e possivel atraves da funcionalizaaO nAO covalente utilizando polimeros ou surfactantes que formam micelas suspendendo os nanotubos em solucao aquosa. A funcionalizaaO covalente dos nanotubos de carbono com molculas opticamente ou biologicamente ativas tais como polimeros, complexos, entre outras, abre um leque de possibilidades para pesquisa basica e aplicacoes dessas nanoestruturas.

1.1 NANOTUBOS DE CARBONO

O carbono e um dos elementos quimicos mais importantes da natureza e o que forma o maior numero de estruturas distintas e complexas. Quando consideramos apenas ligacoes de carbono com outros atomos de carbono, o diamante e o grafite sAO suas formas alotropicas mais conhecidas. O atomo de carbono possui quatro eltrons na camada $n = 2$ que podem se organizar de maneiras diferentes para formar ligacoes covalentes dando origem assim as hibridizacoes sp^3 , sp^2 e sp . O diamante formado por atomos de carbono com hibridizaaO sp^3 , onde cada atomo de carbono forma quatro ligacoes covalentes σ , e e rodeado por quatro atomos vizinhos ocupando os vertices de um tetraedro formando uma estrutura cubica com a propriedade de se o material mais duro encontrado na natureza. O arranjo cristalino construido com fortes ligacoes σ torna o diamante um excelente isolante eltrico. O grafite por sua vez e formado por atomos de carbono com hibridizaaO sp^2 , na qual o atomo de carbono faz tres fortes ligacoes covalentes σ no plano e uma ligacao fraca π originada dos orbitais p perpendiculares ao plano. Isso faz com que o grafite possua uma estrutura cristalina composta de camadas, sendo cada camada uma estrutura do tipo colmeia de abelha, com uma distancia de $1,42 \text{ \AA}$ entre os atomos de carbono mais proximos e uma separacao de $3,34 \text{ \AA}$ entre as camadas. O grafite e extremamente rigido no plano (alta constante elastica), mas as camadas sAO facilmente separadas, pois sAO mantidas apenas por forcas de van de Waals. Diferentemente do diamante, o grafite e um semi-metal devido a presenca dos eltrons π em sua estrutura eletrnica.

Durante muito tempo essas eram as unicas estruturas de carbono conhecidas, ate que em 1985 foi feita a primeira observacao experimental da molcula de fullereno C_{60} [2] que possui uma estrutura fechada semelhante a uma bola de futebol. Em 1991, outra forma alotropica para o carbono foi relatada na literatura pelo cientista japonês Sumio Iijima estudando fibras de carbono sintetizadas pela tecnica de descarga em arco [2]. Iijima observou imagens de microscopia eletrnica de transmissao de uma estrutura com morfologia tubular e

com diâmetros nanométricos. Iijima mostrou que as paredes eram formadas por camadas de grafite enroladas sugerindo assim os nanotubos de carbono. As quatro formas alotrópicas do carbono são mostradas na Figura 1.

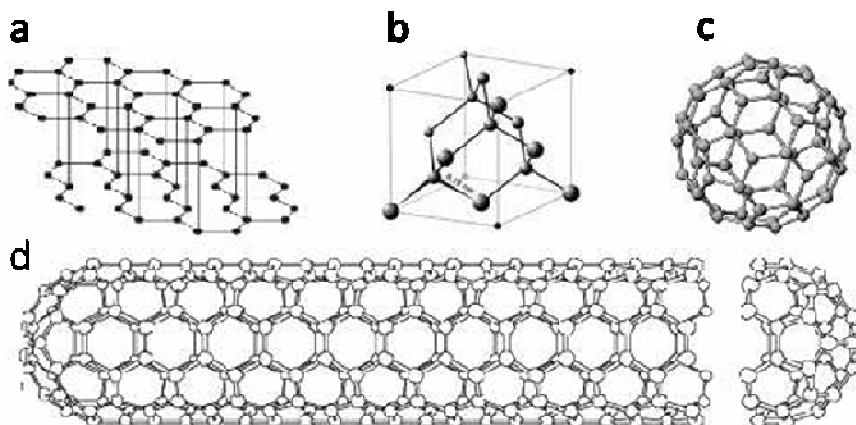


Figura 1 – Formas alotrópicas mais conhecidas do carbono: (a) grafite com hibridização sp^2 , (b) diamante com hibridização sp^3 , (c) fullerenos e (d) nanotubos de carbono [8].

Os nanotubos de carbono são estruturas tubulares formadas por carbono com hibridização sp^2 . Podemos imaginar como sendo uma fita do grafeno (uma camada de grafite) enrolada formando um cilindro cuja espessura é de apenas um átomo. Os nanotubos possuem uma alta razão de aspecto com diâmetro pequeno (entre 1 e 2 nm) e comprimento grande (muitos micrômetros). Alta resistência mecânica à tração, alta estabilidade térmica e química, e valores de condutividade térmica bastante elevada, talvez o maior valor já medido em laboratório são outras propriedades especiais desses materiais [6].

Os nanotubos de carbono, quanto ao número de camadas, podem ser classificados como nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs, *Multi-Walled Carbon Nanotube*) e parede simples (SWCNTs, *Single-Walled Carbon Nanotube*). Na Figura 2 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão dessas categorias de nanotubos. Uma ou outra forma de nanotubo apresenta-se mais apropriada dependendo da aplicação desejada [7-9].

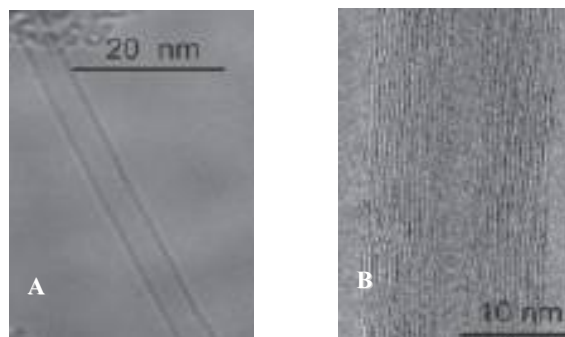


Figura 2 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos de parede simples (A) e paredes múltiplas (B) [7-9].

Os dois parâmetros estruturais mais relevantes dos nanotubos de carbono são o diâmetro (d_t) e o ângulo quiral (θ). O ângulo quiral (θ) é obtido a partir dos índices n e m , que representam o número de vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da folha de grafeno cuja combinação define o vetor quiral (\vec{C}_h) como mostrado na Figura 3. Os nanotubos de carbono com $\theta = 0^\circ$ e 30° são aquirais e denominados de *zig-zag* ($n,0$) e *armchair* (n,n), respectivamente. Os nanotubos com $0^\circ < \theta < 30^\circ$ são denominados de quirais [9,10].

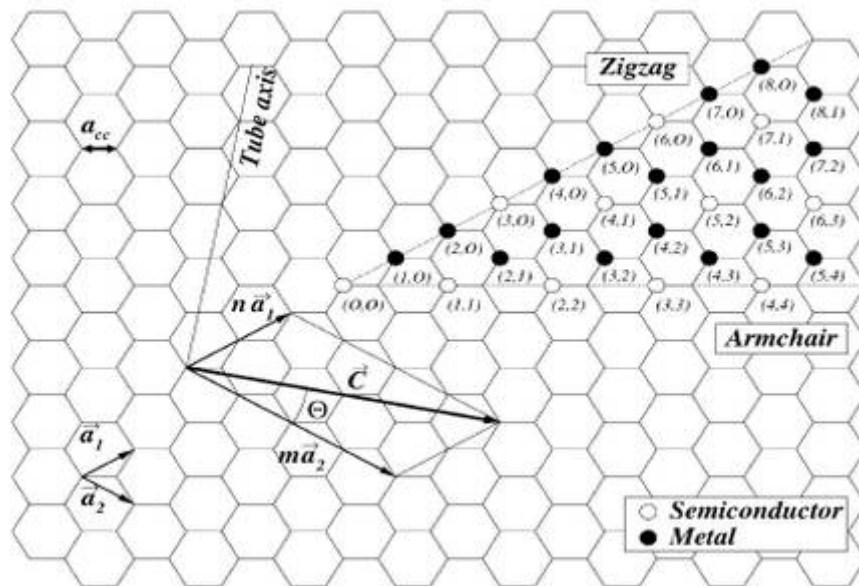


Figura 3 – Representação do plano de grafeno com definição do vetor quiral \vec{C}_h e o ângulo quiral θ . [12]

Os nanotubos de carbono podem ser definidos a partir de um vetor quiral e um ângulo quiral (θ). O vetor quiral \vec{C}_h pode ser definido como:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (EQ 1)$$

onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são vetores unitários do retículo cristalino do grafeno, n e m são números inteiros. A relação entre os dois vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e o parâmetro de rede a é definido pela equação 2.

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3} \times a_{c-c} = \sqrt{3} \times 1,42 = 2,46 \text{ \AA} \quad (EQ 2)$$

Onde, a_{c-c} é a distância da ligação carbono-carbono. O módulo do vetor quiral \vec{C}_h mede o comprimento da circunferência de uma seção reta no tubo, estando relacionada com o diâmetro do tubo através da relação mostrada na equação 3.

$$d_z = \frac{|\vec{c}|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2+m^2+nm}}{\pi} \quad (EQ 3)$$

O ângulo quiral θ dos NTC é definido como o menor ângulo entre o vetor quiral e o vetor \vec{a}_1 da rede do grafeno. Temos que

$$\cos \theta = \frac{\vec{c} \cdot \vec{a}_1}{|\vec{c}| |\vec{a}_1|} = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \quad (EQ 4)$$

O vetor quiral \vec{c}_h é o responsável pela conexão entre dois sítios (ao longo da circunferência) cristalograficamente equivalentes localizados sobre a camada 2D do grafeno. O ângulo quiral (θ) é definido como o ângulo em relação à direção *zig-zag* [11].

A propriedade mais interessante dessas macromoléculas é o fato dessas estruturas poderem ser metálicas ou semicondutoras dependendo apenas da geometria. A forma como a folha de carbono é enrolada influencia diretamente na posição das bandas de valência e condução dessas nanoestruturas. Como consequência da estrutura eletrônica do grafite, o caráter condutor do nanotubo é determinado pela relação entre os números n e m , ou seja, se $n - m$ for múltiplo de 3 ($n - m = 3k$, onde k é um número inteiro) o nanotubo é considerado metálico e semicondutor se $n - m$ não for múltiplo de 3. Todos os nanotubos *armchair* são considerados metálicos, enquanto que os outros tipos podem ser metálicos ou semicondutores. Nos nanotubos metálicos, a banda de valência, que corresponde à banda mais alta ocupada, se encontra parcialmente preenchida e ao se aplicar um campo elétrico inicia-se o processo de condução. No nanotubo semicondutor existe uma lacuna entre as bandas de valência e condução que é suficientemente grande para que os elétrons adquiram energia necessária para saltarem a lacuna de energia e atingirem a banda de condução por energia térmica [12].

Os nanotubos de carbono são os primeiros sistemas na natureza onde as ligações químicas são as mesmas, mas a disposição dessas determina a condutividade elétrica do sistema. Dependendo do diâmetro os nanotubos semicondutores possuem um *gap* eletrônico que vai desde o visível até o infravermelho. Essas propriedades físicas dos nanotubos de carbono foram previstas alguns anos antes da observação em laboratório. O desenvolvimento das técnicas de preparação desses materiais aliado ao progresso das microscopias e espectroscopias culminou com experimentos que demonstraram de forma evidente o caráter condutor e semicondutor dos nanotubos de carbono. Além disso, imagens com resolução

atômica permitiram a identificação da estrutura do tubo e a direta correlação entre estrutura e propriedade [12-14].

Os nanotubos são materiais sintéticos e produzidos em laboratório. Os principais métodos utilizados com essa finalidade são: descarga por arco, ablação a laser e deposição química a partir da fase vapor (CVD). Os métodos de descarga por arco e ablação a laser são baseados na condensação de átomos de carbono gerados pela sublimação de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente, grafite com alta pureza dopado com metais. A temperatura envolvida nestes processos aproxima-se da temperatura de fusão do grafite que fica no intervalo de 3000 a 4000 °C. A descarga por arco (Figura 4a) tem como princípio uma descarga elétrica gerada entre dois eletrodos cilíndricos de grafite, em uma câmara de aço, normalmente em atmosfera inerte. O grafite é sublimado se depositando no ânodo, cátodo e nas paredes da câmara. Na ablação a laser (Figura 4b) o grafite é vaporizado pela irradiação de um laser pulsado de alta potência na presença de um gás inerte. O método CVD (Figura 4c) se baseia na decomposição de gases precursores contendo átomos de carbono, geralmente, um hidrocarboneto, sobre partículas metálicas que atuam como catalisadores. A decomposição é realizada geralmente em temperaturas abaixo de 1000 °C e a variação desse parâmetro permite selecionar o crescimento de MWCNTs ou SWCNTs [13-16].

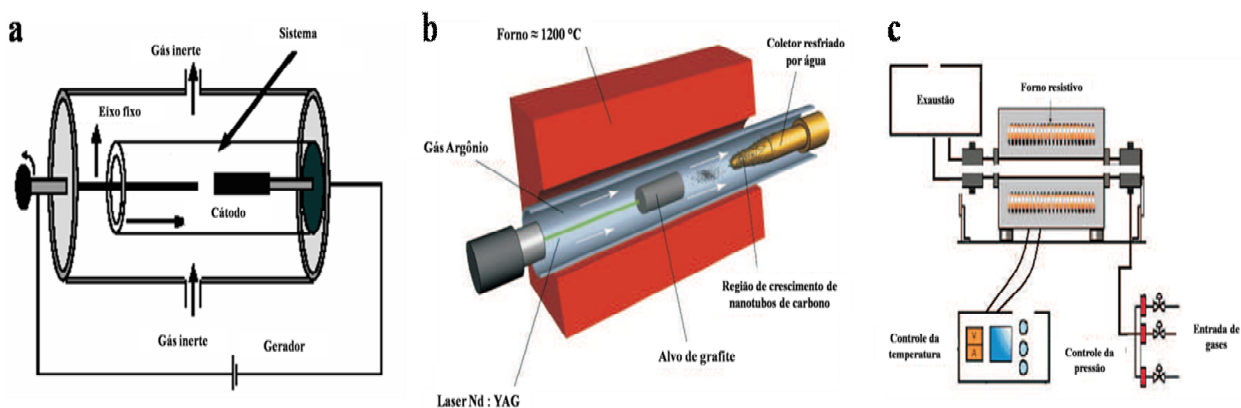


Figura 4 – Esquema do aparato experimental utilizado para síntese de nanotubos de carbono: (a) descarga por arco, (b) ablação a laser e (c) CVD. Adaptado da referência [8].

Os nanotubos de carbono constituem também uma ponte entre estruturas cristalinas tradicionalmente estudadas no campo da física da matéria condensada e moléculas tradicionalmente estudadas no campo da química. As propriedades óticas dos nanotubos podem ser entendidas em qualquer um dos termos, sejam eles químicos ou físicos como um ponto inicial onde as abordagens de ambas as disciplinas podem ser aplicadas.

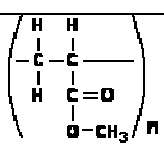
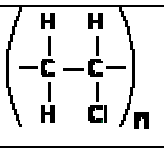
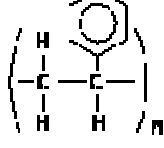
1.2 POLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de unidades fundamentais chamadas de “meros” ou monômeros que dão origem a longas cadeias. O tamanho das cadeias formadas e, portanto, sua massa molar é o aspecto principal que confere a este grupo de materiais uma série de características físico-químicas. Materiais poliméricos apresentam usualmente baixa densidade, pequena resistência à temperatura e baixa condutividade térmica e elétrica. Polímeros são sintetizados por reações de polimerização a partir de reagentes monômeros. Vários polímeros se tornam fluidos viscosos em temperaturas elevadas (110-300 °C) e são processados através de procedimentos termomecânicos que permitem a fabricação de peças em grande quantidade e diversidade.

O desenvolvimento dos polímeros representa um importante avanço da tecnologia moderna. A razão dos polímeros serem materiais estratégicos na sociedade moderna provém da maleabilidade de suas propriedades. Uma simples modificação estrutural transforma o polímero em um material com propriedades diferenciadas, sendo útil para uma ampla faixa de aplicações. Outras importantes características como biocompatibilidade, biodegradabilidade, pouco ou nenhuma toxicidade e fisiologicamente inertes faz com que alguns polímeros sejam substâncias promissoras para a interação com fármacos pouco solúveis em água, com materiais inorgânicos e na fabricação de nanomateriais [17].

Um polímero cuja estrutura possui somente uma unidade de repetição é chamado de homopolímero. Na Tabela 1 são listados alguns polímeros e seus respectivos monômeros.

Tabela 1 – Homopolímeros e estruturas de seus monômeros.

Polímero	Estrutura química do polímero
Poli(acetato de vinila) (PVA)	
Poli(cloreto de vinila) (PVC)	
Poliestireno	

<p>Politetrafluoretileno ou Teflon</p>	$\left(\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right)_n$
<p>Poliisopreno</p>	$\left(\begin{array}{ccc} \text{H} & \text{Cl}_3 & \text{H} \\ & & \\ -\text{C} & -\text{C}=\text{CH}- & \text{C}- \\ & & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} \right)_n$

1.2.1 COPOLÍMEROS

Copolímeros são polímeros constituídos de diferentes unidades de repetição. A produção de copolímeros é geralmente motivada pelo objetivo de se alterar as propriedades dos polímeros originais. Dessa forma, o comportamento de certos polímeros frente à temperatura ou presença de solventes pode ser radicalmente alterado com a introdução de determinadas unidades de repetição em homopolímeros. Os copolímeros são divididos em classes dependendo da forma em que as diferentes unidades de repetição são encontradas na distribuição de sua cadeia polimérica, como mostrado na Figura 5.

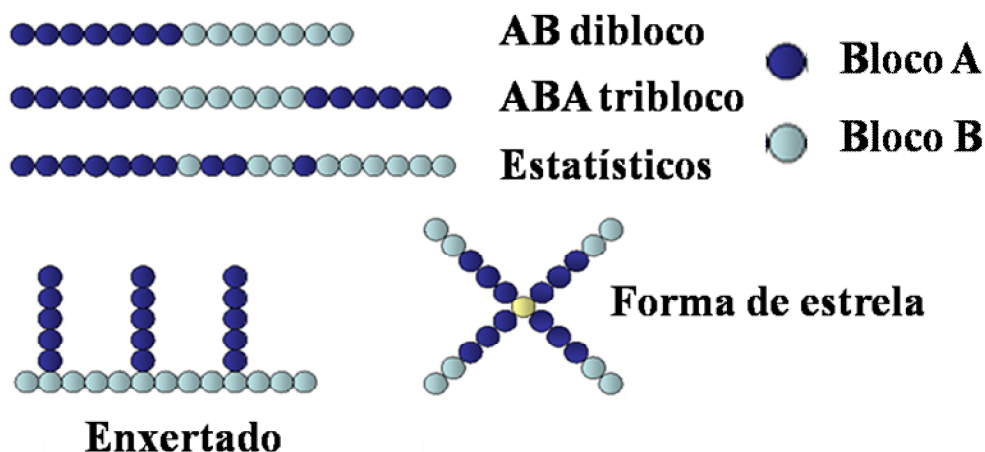


Figura 5 – Classificação dos copolímeros.

Copolímeros estatísticos apresentam uma distribuição de unidade de repetição regulada pela quantidade relativa de cada monômero usada na síntese assim como a reatividade de cada um deles. Um exemplo de copolímero estatístico é o poli(metacrilato de metila-co-hidroxi metacrilato de etila) que é formado por unidade de repetição características do poli(metacrilato de metila) e do poli(hidroxi metacrilato de etila). Dentre os copolímeros estatísticos podem-se distinguir dois subtipos: (a) copolímeros aleatórios, onde os diferentes

“meros” se dispõem sem padrão definido, e (b) copolímeros alternados, onde os diferentes meros se alternam ao longo da cadeia polimérica.

Os copolímeros em bloco é uma classe única de materiais poliméricos que sofrem separação de fase em ordem nanométrica e têm uma variedade de aplicações inclusive como dispersantes, compatibilizantes e modificadores de viscosidade [17-19]. Esses copolímeros são aqueles formados pela reunião de grandes seqüências contínuas de homopolímeros. Um bom exemplo de copolímero em bloco é o copolímero formado por estireno-butadieno-estireno, conhecido como SBS cuja estrutura encontra-se mostrado na Figura 6.

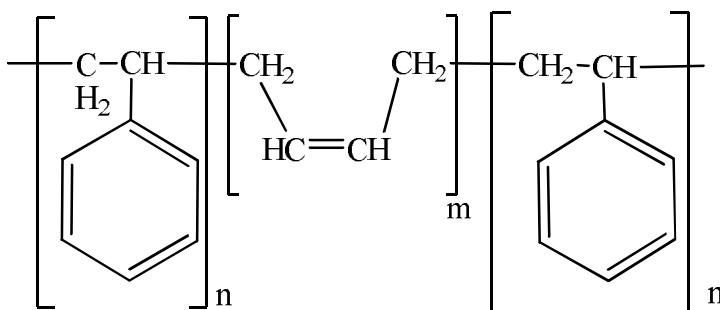


Figura 6 – Estrutura do copolímero SBS.

O polímero SBS é um copolímero do tipo tribloco constituído por blocos de poliestireno e polibutadieno, sendo bastante usado para fabricar emulsões asfálticas e como matriz isolante em misturas com polímeros condutores devido à sua dupla natureza de elastômero e termoplástico, o que permite um fácil processamento e boas propriedades mecânicas sem a necessidade de vulcanização [20].

Copolímeros enxertados apresentam grandes seqüências de homopolímeros ligados na cadeia básica de outro homopolímero. Percebe-se que nesse caso, o copolímero produzido pode ser considerado um tipo especial de polímero ramificado.

Uma propriedade importante nos polímeros em geral é a capacidade de formar micelas quando em solução. As micelas são definidas como agregados moleculares de dimensões coloidais, termodinamicamente estáveis, formadas espontaneamente por compostos anfílicos acima de uma determinada concentração denominada de concentração micelar crítica (CMC). Abaixo da CMC, o polímero não forma micelas e fica livre em solução na forma de monômeros. A CMC depende da estrutura da cadeia polimérica, tais como tamanho da cadeia, ramificações, grupos funcionais, e das condições do meio, tais como temperatura, concentração iônica, etc. [21, 22].

1.3 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO (NTCs)

Uma propriedade dos nanotubos de carbono é a capacidade de aglomeração em feixes contendo diversos tubos (diferentes diâmetros e quiralidade) devido às interações de van der Waals existentes entre os tubos. Estudos realizados nesse tipo de amostra permitem o acesso de propriedades médias do sistema já que a medida carrega as contribuições individuais de cada um dos nanotubos. Nos últimos anos foram realizados progressos significativos no estudo de nanotubos de carbono isolados [23].

A dispersão de nanotubos (funcionalização não covalente) é um passo fundamental em várias aplicações. A solubilidade, biocompatibilidade e biodisponibilidade dos nanotubos são aumentadas. Esse processo também permite a separação dos nanotubos de carbono tanto por caráter condutor quanto por tamanho (diâmetro e comprimento) [24].

Os estudos indicam que é possível separar nanotubos metálicos dos semicondutores através da dispersão em DNA, utilizando-se das diferenças nas suas propriedades físicas e/ou químicas [24, 25]. No entanto, a separação baseada no diâmetro dos nanotubos é mais difícil, porque diferenças nas características físicas e/ou químicas causadas por mudanças no diâmetro são menos proeminentes e porque variações no comprimento do tubo é um fator determinante nos métodos de separação física [26].

A funcionalização não-covalente apresenta algumas vantagens tais como o fato de que as propriedades eletrônicas dos nanotubos são mantidas por que a estrutura da ligação sp^2 e a conjugação dos átomos de carbono do tubo são conservadas. Um exemplo muito ilustrativo desse tipo de funcionalização não-covalente é a solubilização dos nanotubos de carbono em cadeias poliméricas lineares e surfactantes tais como dodecil sulfato de sódio (SDS), polivinil, poliestireno, entre outros [27, 28]. Através do processo de esfoliação do feixe de nanotubos, usando ultra-som os nanotubos são dispersos e a região hidrofóbica das moléculas surfactantes interage com a superfície dos nanotubos destruindo a interface hidrofóbica dos nanotubos com a água e a interação tubo-tubo (van der Waals), que é responsável pela formação dos feixes. Essa interação se deve à formação de micelas do surfactante ou polímero no meio que encapsulam os nanotubos de carbono formando dispersões estáveis em meio aquoso, como esquematicamente ilustrado na Figura 7. A estabilidade das dispersões de nanotubos com polímeros ou surfactantes permanece por semanas e até meses, permitindo o estudo das propriedades físicas (absorção e emissão ótica por exemplo) de cada nanotubo e a correlação dessas propriedades físicas com a estrutura atômica, ou seja, com os índices (n, m)

[29, 30].

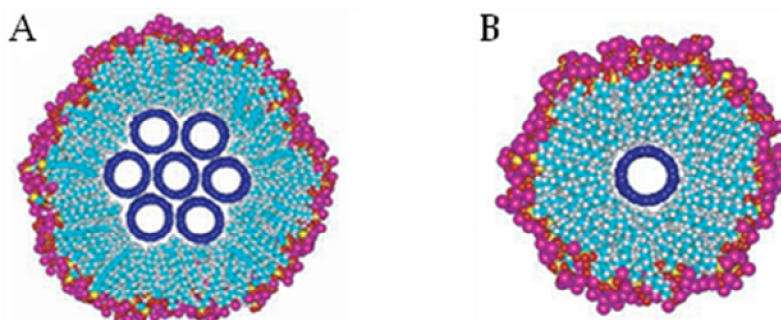


Figura 7 - Modelo molecular das micelas formadas com sete nanotubos em feixes (A) e um nanotubo individualizado (B) em SDS [30].

A funcionalizaaO covalente de nanotubos de carbono tambem tem sido bastante estudada de forma a anexar a superfcie do tubo grupos quimicos atraves de ligacoes covalentes. Entre varios grupos usados para funcionalizaaO destaca-se o grupo carboxilico que e considerado um grupo padrao para este tipo de proposta. A reacao de carboxilacao liga o atomo de carbono do COOH covalentemente com os atomos de C do nanotubo. Atraves de um outra reacao e possivel deslocar o grupo OH da carboxila permitindo anexar outros grupos ou molculas (Figura 8). Este tipo de interacao atraves de grupos carboxilicos abre possibilidades muito interessantes para aportar molculas mais complexas como aminoacidos, DNA, marcadores fluorescentes, etc [31, 32].

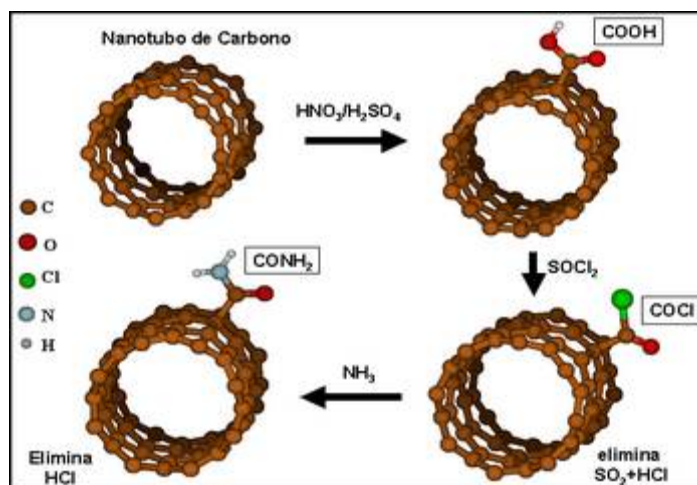


Figura 8 - Rota quimica usada para anexar grupos COOH em nanotubos de carbono e a posterior conversao em outros radicais desejados atraves da ligacao amida [9].

Outra forma de funcionalizaaO covalente e atraves da dopagem substitucional de atomos. Os exemplos mais tipicos desse tipo de funcionalizaaO saO os nanotubos de carbono dopados com nitrogenio, boro ou ambos [33]. Esses sistemas dopados saO interessantes, pois

eles aumentam significativamente a reatividade dos nanotubos. Nanotubos de carbono dopados com boro podem interagir diretamente com aminoacidos gerando sistemas hibridos tais como SWNT-alanina como ilustrado na Figura 9.

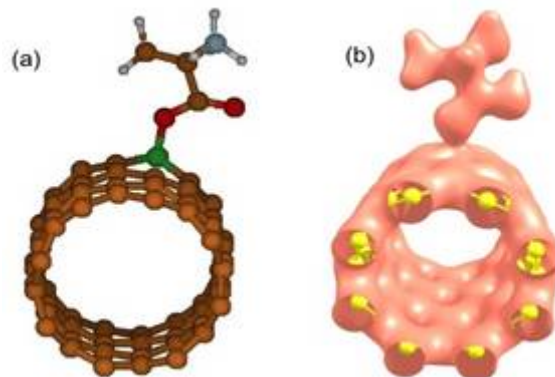


Figura 9 – (a). Configuracao estrutural da alanina interagindo com um SWNT dopado com B. (b) Desenho da distribucao total de carga indicando a forte interacao da molécula com o nanotubo dopado com B [9].

A funcionalizacao de nanotubos de carbono, como foi descrita acima, é possível utilizando diferentes técnicas, dependendo apenas da finalidade a qual se destina a aplicacao dos novos materiais gerados. Outros exemplos de funcionalizacao podem ser vistos na figura 10, onde são propostas diferentes rotas para funcionalizacoes covalentes (Figura 10a-d) e não covalentes (Figura 10e), onde é possível observar rotas não dependentes da adicao de grupos –COOH ou de etapas anteriores simplificando assim algumas rotas sintéticas, o que reduz o tempo e a utilizacao de reagentes para a obtencao do composto final.

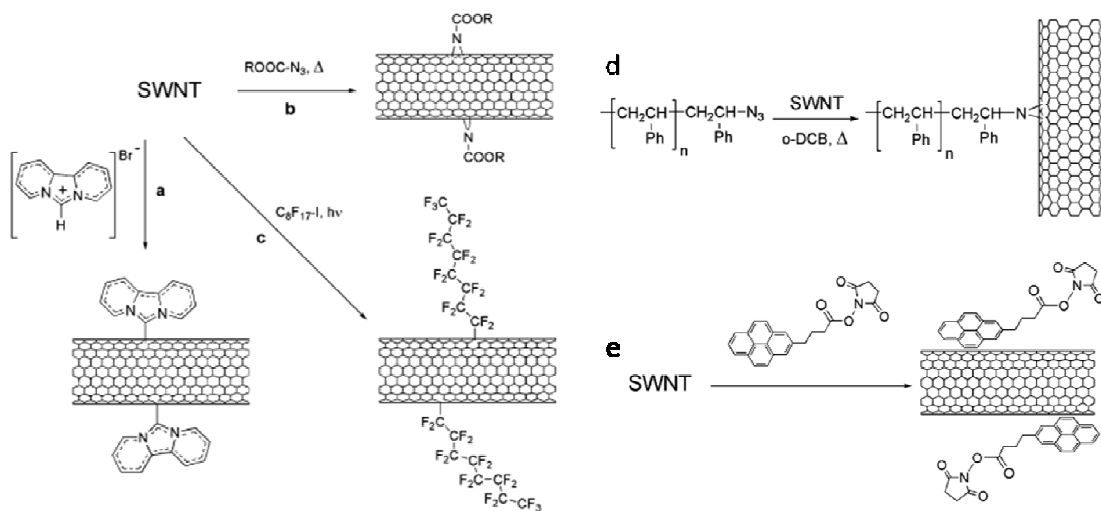


Figura 10 – Rotas experimentais propostas para diferentes funcionalizacoes covalentes: (a) adicao de carbono, (b) funcionalizacao de nitrenos, (c) adicao fotoinduzida de radicais fluoralquil, (d) enxerto de poliestireno e (e) adsorcão de pireno derivados. Adaptado de [32].

1.4 NANOCOMPÓSITOS À BASE DE NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono possuem uma grande variedade de propriedades físico-químicas e têm sido usados para formar sistemas nanoestruturados com arquiteturas complexas e funcionais. Uma das áreas mais promissoras da nanotecnologia em geral é a área de nanocompósitos. Esses sistemas são formados pela união de dois ou mais componentes, sendo que em um deles suas partículas possuem dimensões da ordem de nanômetros. Uma fase com nanotubos de carbono dispersos pode ser chamada de nanocompósito. O tamanho nanométrico das partículas de um dos componentes, em princípio, melhora a interação entre a partícula e o meio dispersor (matriz), melhorando algumas propriedades do material composto quando comparado aos componentes isolados apresentando efeito de sinergismo.

Um exemplo de aplicação de nanocompósito à base de nanotubos de carbono é um sensor biológico implantável no corpo humano que realiza o monitoramento contínuo dos níveis de glicose, sendo possível detectar concentrações em níveis moleculares da substância através de reações enzimáticas [32, 33].

1.5 CARACTERIZAÇÃO

Uma etapa da caracterização de nanotubos de carbono é quase sempre realizada usando a técnica de espectroscopia Raman ressonante. Técnicas tais como microscopia eletrônica (transmissão e varredura), Microscopia de Força Atômica, Análise Térmica Gravimétrica (TGA), Fotoluminescência e absorção no infravermelho também são utilizadas. Na próxima seção discutiremos brevemente algumas técnicas utilizadas durante o desenvolvimento desta dissertação.

1.5.1 ESPALHAMENTO RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização não invasiva e não destrutiva e muito utilizada na caracterização dos nanotubos de carbono. Em condições de forte ressonância, essa técnica se tornou uma das mais importantes ferramentas na caracterização destes sistemas por que é possível obter muitas informações (vibracionais, estruturais e eletrônicas) sobre o sistema em apenas um experimento.

O espalhamento Raman não ressonante se dá quando um elétron da camada de

valência absorve o fóton da radiação incidente, com frequência ω_i , e é excitado a um estado virtual com energia igual à soma das energias inicial do elétron e do fóton incidente. Ao decair, o elétron emite uma radiação de frequência ω_r . Se o elétron decair para o estado inicial a frequência da radiação espalhada é igual a da radiação incidente e o espalhamento é elástico ou Rayleigh. Caso o elétron decaia para um estado diferente do estado inicial as regras de conservação da energia e do momento exigem a criação ou aniquilação de um fônon da rede cristalina. Decaindo para um estado com energia maior que a do estado inicial, um fônon com energia igual à diferença entre as energias dos estados final e inicial é criado, e o espalhamento é inelástico (ou Raman) e chamado de Stokes. Decaindo para um estado com energia menor que a do estado inicial, um fônon deve ser aniquilado para compensar a diferença de energia entre os estado final e inicial. Este processo é chamado de anti-Stokes. Vale salientar que, em geral, a energia do fônon (criado ou aniquilado) é bem menor que a energia do fóton (incidente ou espalhado) e assim o vetor de onda no espalhamento Raman envolvendo um fônon tem módulo aproximadamente igual à zero.

O espalhamento Raman ressonante ocorre quando o estado para o qual o elétron é excitado após absorver o fóton incidente também é um estado eletrônico real do sistema. Isto aumenta a seção de choque do espalhamento causando um ganho da ordem de 10^3 vezes na intensidade dos modos Raman comparado com o espalhamento não ressonante. A Figura 11 apresenta um esquema dos espalhamentos elástico ou Rayleigh, Raman, Stokes e anti-Stokes em condições ressonantes e não-ressonantes.

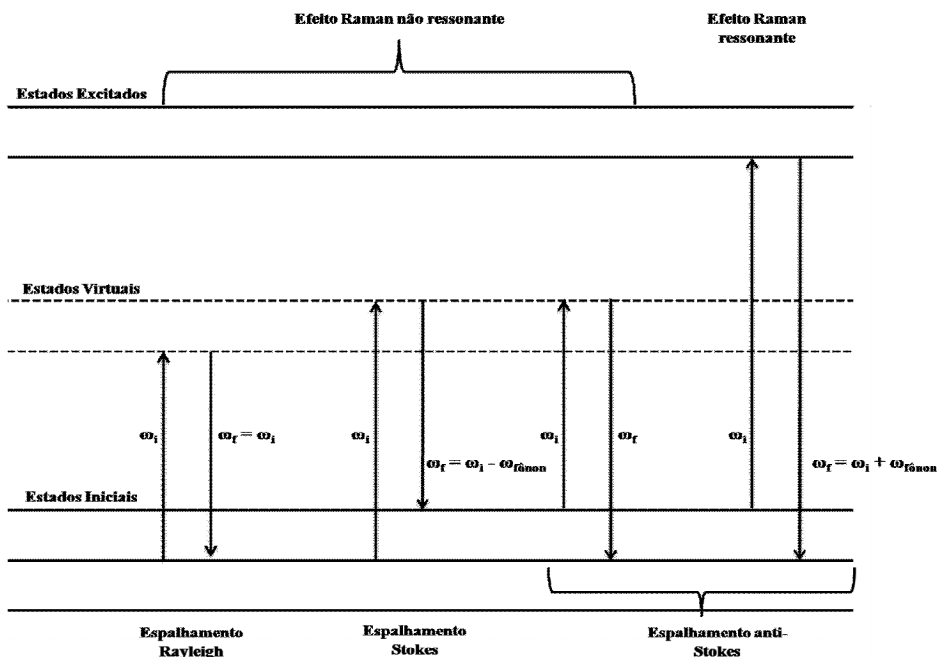


Figura 11 – Esquema em diagrama de níveis eletrônicos ilustrando os efeitos Raman não-ressonante e ressonante.

No entanto quando falamos em Espectroscopia Raman no estudo dos nanotubos de carbono estamos nos referindo a Espectroscopia Raman em condições ressonantes. Os elétrons e fônons são fortemente acoplados neste material devido às suas peculiaridades tais como o forte confinamento quântico devido à sua unidimensionalidade estrutural que gera singularidades de van Hove na densidade dos estados eletrônicos. O efeito ressonante com essas singularidades aumenta o sinal Raman de forma tão intensa que é possível medir o espectro Raman de apenas um nanotubo de carbono. A espectroscopia Raman quando aplicada à caracterização de nanotubos de carbono desempenha um papel fundamental na determinação da estrutura, ou seja, dos índices (n,m) [34].

1.5.2 FOTOLUMINESCÊNCIA

Os primeiros experimentos de fotoluminescência com nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) foram relatados na literatura em 2002 [30] e desde então aconteceram avanços significativos nessa metodologia, incluindo um grande número de trabalhos que permitiram entender a ótica dessas nanoestruturas. O termo fotoluminescência descreve um processo em que a luz é absorvida, gerando um estado excitado e é reemitida com uma energia menor. Em ótica de nanotubos de carbono o termo fluorescência é usado como um sinônimo e atualmente mais preciso e correto, pois trata-se de um processo com uma diferença temporal entre a absorção e emissão de luz (tempo de vida) de poucos nanossegundos. Quando um nanotubo de carbono é foto-excitado são gerados pares elétron-buraco que através da interação Coulombiana formam éxcitons. A aniquilação do par elétron-buraco resulta na emissão de fótons e no caso dos nanotubos essa emissão ocorre na região do infravermelho [35].

Como já descrito, os nanotubos de carbono podem ser considerados como metálicos ou semicondutores. O intervalo (*gap*) de energia entre a banda de valência e a banda de condução dos nanotubos semicondutores é relacionado com a sua quiralidade [35, 36] e é aproximadamente proporcional ao inverso do diâmetro do tubo [37]. Quando agrupados em feixes, alguns nanotubos metálicos atuam como canais não radiativos para a relaxação do elétron excitado e não é obtido sinal de fotoluminescência nesse tipo de amostra. O mecanismo principal de relaxação nesse caso é a geração de calor.

Para observar o fenômeno da fotoluminescência em nanotubos de carbono estes devem ser individualizados. Uma das mais populares técnicas para a individualização dos

SWCNTs é a do tratamento por ultrasonicação dos nanotubos na presença de surfactantes ou polímeros em meio aquoso. SDS (dodecil sulfato de sódio), SDBS (dodecil benzeno sulfato de sódio), P123 e F127 (polímeros comerciais), entre outros, tem sido usados com esta finalidade [36-40]. Este processo pode ser feito utilizando várias amostras de nanotubos. A fotoluminescência é também observada utilizando nanotubos de carbono crescidos dentro dos canais de zeólitas e suspensos em pilares de silício [41].

A “uni-dimensionalidade” dos nanotubos de carbono leva às propriedades eletrônicas peculiares advindas dos elétrons π . Singularidades de van Hove são observadas na densidade de estados eletrônicos deste sistema, como ilustrado na Figura 12(a).

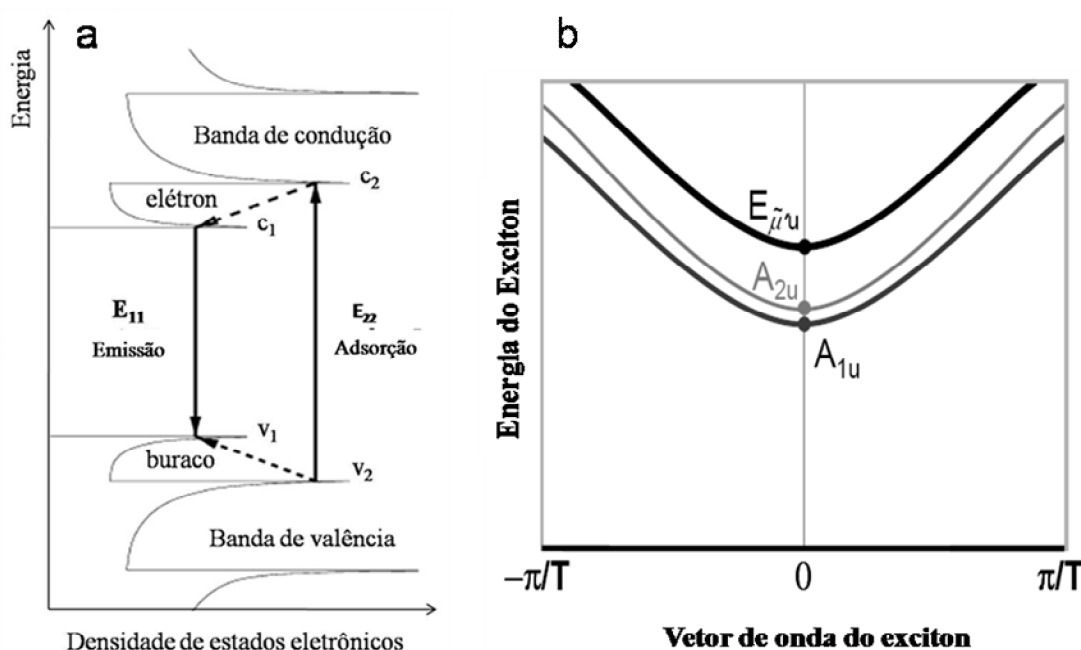


Figura 12 – Esquema da excitação de fotoluminescência para nanotubos de carbono semicondutores: (a) sem considerar os efeitos excitônicos e (b) Diagrama de éxcitons para nanotubos *armchair* [10].

Então todas as atribuições da espectroscopia óptica dos nanotubos semicondutores são devido às transições entre as correspondentes singularidades de Van Hove na banda de valência e na banda de condução. Estas transições são rotuladas de E_{11} , E_{22} ,... (Figura 12) [39]. Os nanotubos semicondutores apresentam um intervalo (*gap*) (E_{11}) seguido de uma série de transições entre bandas de maior energia, como exemplo a transição E_{22} [40]. A emissão de luz é então somente possível através de uma transição do tipo E_{11} , esse valor é máximo quando o sistema é excitado em E_{22} . Assim, diferentes (n,m) em amostras de nanotubos mostrarão várias transições E_{xx} que aparecerão com diferentes comprimentos de onda [42]. Como consequência, a natureza, semicondutora ou não, as geometrias e os diâmetros podem ser acessíveis utilizando a fotoluminescência como técnica de investigação.

Na figura 12(b) mostramos um diagrama ilustrando os estados de éxcitons. A energia da transição permitida depende da constante dielétrica do meio que envolve os nanotubos [36-43].

O efeito excitônico em nanotubos de carbono foi provado experimentalmente utilizando experimentos de espectroscopia de dois fótons [44], entretanto antes disso vários trabalhos destinados ao estudo das propriedades ópticas de nanotubos de carbono vinham sendo até então interpretados com bastante sucesso usando modelos simples que ignoravam efeitos de interação elétron-elétron e elétron-buraco (éxcitons). Este fato é surpreendente diante dos valores elevados para a energia de ligação do éxciton em nanotubos de carbono. Sua explicação está ligada ao caráter discreto do espectro ótico desse sistema uni-dimensional e ao cancelamento parcial da interação elétron-elétron (que aumenta a energia do gap) e elétron-buraco, que criam níveis de energia mais baixos no interior do gap. Nas discussões que apresentamos aqui, quando nos referimos as transições óticas não especificaremos se as transições são banda-banda ou de níveis excitônicos, uma vez que isto em nada modifica a interpretação dos nossos resultados.

1.5.3 ANÁLISE TÉRMICA (TGA e DSC)

A utilização das técnicas de análise térmica para a caracterização dos nanotubos de carbono tem ganhado cada vez mais espaço [44]. Por definição a análise termogravimétrica (TGA) é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Atualmente essa técnica tem sido bastante utilizada para o estudo do teor de pureza dos nanotubos de carbono após cada síntese e principalmente após tratamentos químicos para retirada de catalisadores e impurezas. Devido ao seu alto grau de organização estrutural os nanotubos de carbono são conhecidos por terem uma temperatura de decomposição, quando puros, acima de 500 °C ocorrendo em único evento. Contudo, nanotubos de carbono funcionalizados de forma covalente tem valores de temperatura de decomposição menores, pois em geral a funcionalização danifica a estrutura desses nanotubos tornando-os menos estáveis [44, 45].

A técnica de DSC (Calorimetria Diferencial Exploratória) tem sido bastante utilizada também para investigações de funcionalizações covalentes e não covalentes de nanotubos de carbono com os mais diversos materiais, como resinas, polímeros, ácidos graxos, entre outros [45, 46]. A utilização do DSC auxilia na confirmação de funcionalizações covalentes de

nanotubos de carbono, tendo em vista que a ligação covalente entre os nanotubos de carbono e os demais compostos tende a mudar características das moléculas funcionalizantes tais como ponto de fusão, Tg (Transição Vítrea), ponto de ebulição, assim como outros eventos observados na análise por DSC [45, 49].

2.0 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo o estudo da funcionalização de nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) com copolímeros dibloco, tribloco e ácido graxo.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Funcionalizar não covalentemente nanotubos de carbono do tipo SWCNT com copolímeros tribloco e dibloco;
- Caracterizar os nanotubos de carbono funcionalizados por espectroscopia Raman ressonante e fotoluminescência;
- Identificar o efeito da estrutura molecular dos copolímeros nas propriedades óticas dos nanotubos de carbono;
- Investigar a funcionalização covalente de nanotubos de carbono com ácido esteárico.
- Preparar e caracterizar novos nanocompósitos à base de nanotubos de carbono de parede simples;

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

- Copolímeros tribloco ($E_{67}S_{15}E_{67}$; $E_{69}S_8E_{69}$; $E_{71}G_7E_{71}$) e dibloco ($E_{17}CL_{10}$) gentilmente cedidos pela Universidade de Manchester – Inglaterra.
- Dodecil sulfato de sódio;
- Tetrahidrofurano;
- Água destilada;
- Nanotubos de Carbono: SWCNT (Produzido pelo método de Arco elétrico - UFMG) e HiPCO (Doados pelo Prof. M. Endo da Universidade de Shiunshu no Japão);
- Ácido esteárico purificado da Universidade Federal do Pará – UFPA.

3.2 FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO COM COPOLÍMEROS TRIBLOCO E DIBLOCO

Para a funcionalização dos nanotubos de carbono com copolímeros tribloco e dibloco, foram utilizados os copolímeros tribloco $E_{67}S_{15}E_{67}$, $E_{71}G_7E_{71}$, $E_{69}S_8E_{69}$, e o copolímero dibloco $E_{17}CL_{10}$, E= óxido de etileno, S = óxido de estireno, G= óxido de fenilglicidil éter e CL= caprolactona. A estrutura desses polímeros está mostrada na Figura 13.

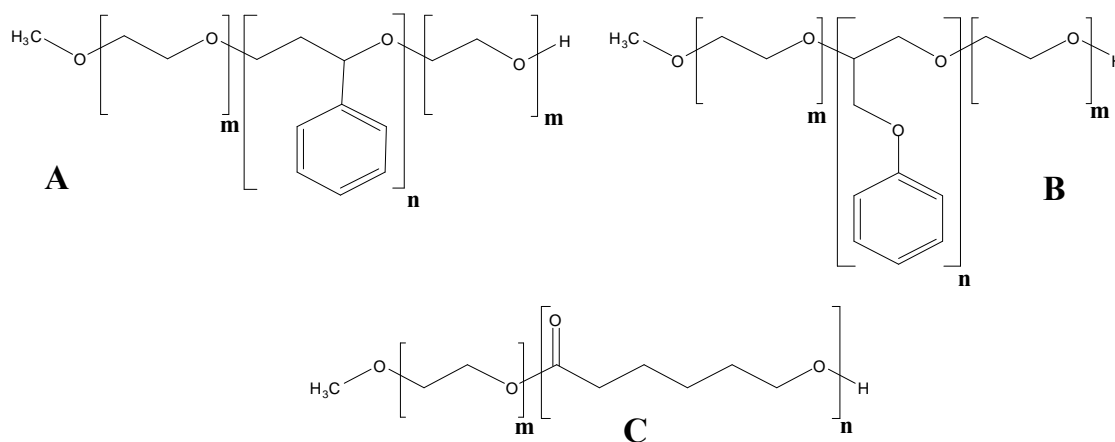


Figura 13 – Estrutura química dos copolímeros: (A) Tribloco $E_mS_nE_m$, (B) Tribloco $E_mG_nE_m$ e (C) Dibloco E_mCL_n .

As características moleculares para cada copolímero utilizado para os estudos de funcionalização dos nanotubos de carbono podem ser vistos na Tabela 2. Observa-se que os copolímeros possuem baixos valores CMC, comparada ao CMC do SDS (2,16 g/dm³).

Tabela 2 – Características moleculares dos copolímeros tribloco e dibloco.

Copolímero	M_n/g mol⁻¹ (RMN)	CMC (g/dm³)
E ₆₇ S ₁₅ E ₆₇	7700	0,26
E ₆₉ S ₈ E ₆₉	7030	0,11
E ₇₁ G ₇ E ₇₁	7300	0,13
E ₁₇ Cl ₁₀	1890	0.0038

A funcionalização não covalente dos nanotubos de carbono foi realizada utilizando a concentração de 1% em massa de copolímero com aproximadamente 10 mg de nanotubos de carbono, deixando sob agitação magnética por 2 h. Após esse período a solução obtida foi submetida à sonicação por 30 min em equipamento SONIFIER W400D. Em seguida a dispersão foi centrifugada por 30 min a 6000 rpm. Obtida a solução homogênea, os nanotubos de carbono dispersos nos copolímeros foram caracterizados por espectroscopia Raman e Fotoluminescência.

3.3 FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE DE NANOTUBOS DE CARBONO

1ª ETAPA: CARBOXILAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Adicionou-se aproximadamente 300 mg de nanotubos de carbono em um balão de boca esmerilhada mergulhado em banho de gelo/etanol, adicionando-se logo em seguida 50 mL de H₂SO₄:HNO₃ na proporção 3:1. O sistema foi deixado em banho ultrasônico por 3 horas. Após esse período, a solução ácida foi diluída com água deionizada e centrifugada recolhendo o precipitado no final do processo.

2ª ETAPA: FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO COM GRUPOS COCl.

Para a preparação do cloreto de ácido, foram adicionados, em um balão de 2 bocas sob atmosfera de argônio, 250 mg de SWCNT-COOH, adicionando logo em seguida 13 mL de cloreto de tionila SOCl_2 . O sistema foi aquecido em banho termostaticado à temperatura de 65°C e deixado sob agitação magnética por um período de 24 horas. Em seguida o sólido formado foi separado por filtração, em membrana de teflon, com THF e seco a vácuo.

3ª ETAPA: FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE DE NANOTUBOS DE CARBONO COM ÁCIDO ESTEÁRICO

Para a funcionalização dos nanotubos de carbono com ácido esteárico, os nanotubos utilizados foram tratados seguindo os passos anteriores para a formação do nanotubo de carbono com cloreto de ácido (SWCNT-COCl).

Em um balão de duas bocas sob atmosfera de argônio, foram adicionados 30 mg de SWCNT-COCl em balão de boca esmerilhada e 300 mg de ácido esteárico. Adicionou-se em seguida 20 mL de THF seco, deixando o sistema sob agitação magnética e banho termostaticado à temperatura de 65°C por um período de 24 horas. O sólido obtido foi filtrado e lavado com THF, secando-o em vácuo e acondicionando-o em atmosfera de argônio. O rendimento obtido foi de 45% em massa. O esquema da reação com todas as etapas está representado na Figura 14.

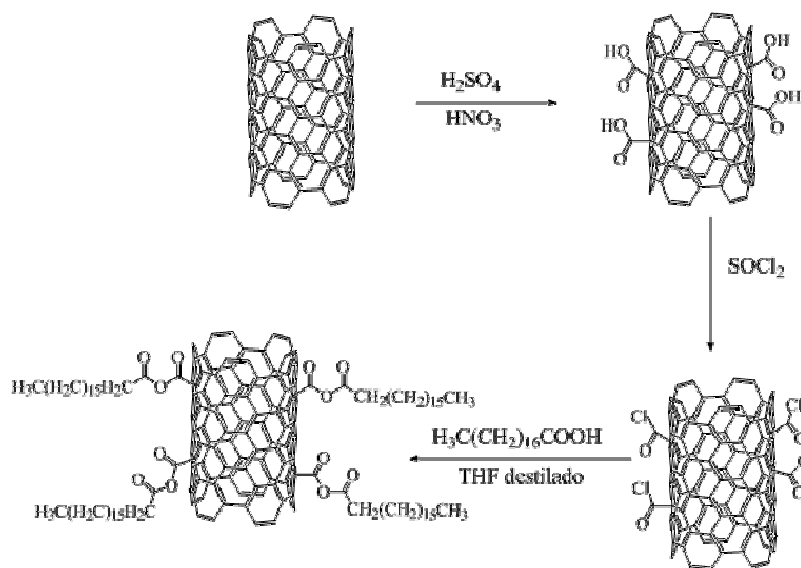


Figura 14 – Diagrama esquemático da rota química utilizada na funcionalização covalente de nanotubos de carbono com ácido esteárico.

As amostras obtidas foram tratadas com álcool etílico PA para a retirada do excesso de ácido esteárico nas amostras. Os estudos da caracterização dos nanotubos funcionalizados foram realizados utilizando as técnicas de espectroscopia Raman ressonante, FTIR, TGA e DSC.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS

3.4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FT-IR)

A análise das amostras na região do infravermelho foi realizada no Departamento de Física da UFC utilizando equipamento VERTEX 70 FT-IR spectrometer da BRUKER. O acessório ATR (Refletância Total Atenuada) da PIKE foi usado como suporte das amostras para análise.

3.4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE

Os espectros Raman ressonante dos nanotubos funcionalizados com ácido esteárico foram obtidos utilizando um espectrômetro Jobin Yvon T64000 equipado com um CCD (“*Charge Coupled Device*”) resfriado com N₂ líquido. Os espectros foram excitados com a linha de laser 514,5 nm (2,41 eV). Um sistema WITec alpha300S Scanning Near-field Optical Microscope operando com a linha de laser 532 nm (2,33 eV) foi utilizado nas medidas de nanotubos funcionalizados com copolímeros dibloco e tribloco. As regiões vibracionais características dos nanotubos de carbono tais como RBM (modo radial abaixo de 350 cm⁻¹), Banda G (centrada em 1590 cm⁻¹) e Banda G' (centrada em torno de 2600 cm⁻¹). Ambos os equipamentos estão instalados no Departamento de Física da UFC.

3.4.3 FOTOLUMINESCÊNCIA

As medidas de fotoluminescência dos nanotubos funcionalizados com os copolímeros foram realizadas no fluorímetro NanoLog[®] da Horiba Jobin-Yvon. Este equipamento está instalado no Deptº de Física da UFC. Um detector de InGaAs foi usado para detectar luz no intervalo de 800 – 1700 nm. A excitação foi realizada com uma lâmpada de Xe na faixa espectral de 500 – 850 nm.

3.4.4 ANÁLISE TÉRMICA (TGA e DSC)

As curvas de DSC (Calorimetria Diferencial Exploratória) foram obtidas em equipamento NETZCH DSC 204 F1 Phoenix[®] usando cadinhos de alumínio com aproximadamente $5,0 \pm 0,1$ mg de amostra em atmosfera de N₂ com fluxo de 60 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min no intervalo de 25 a 400 °C.

As curvas de TGA (Análise Termogravimétrica) foram obtidas em equipamento NETZCH STA 409 PC Luxx[®] usando cadinhos de alumina com aproximadamente 10 mg de amostra em atmosfera de N₂ com fluxo de 60 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min no intervalo de 25 a 900 °C. As medidas térmicas também foram realizadas no Departamento de Física da UFC.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS COM ÁCIDO ESTEÁRICO

4.1.1 FT-IR

Na Figura 15 é mostrado o espectro FT-IR de amostras de nanotubos de carbono funcionalizados com ácido esteárico. Para efeito de comparação também é apresentado o espectro FT-IR do ácido esteárico (AE) puro (*c*), dos nanotubos de carbono funcionalizados com cloreto de ácido (SWCNT-COCl), (*b*) e dos nanotubos de carbono puros (pristina) (*a*).

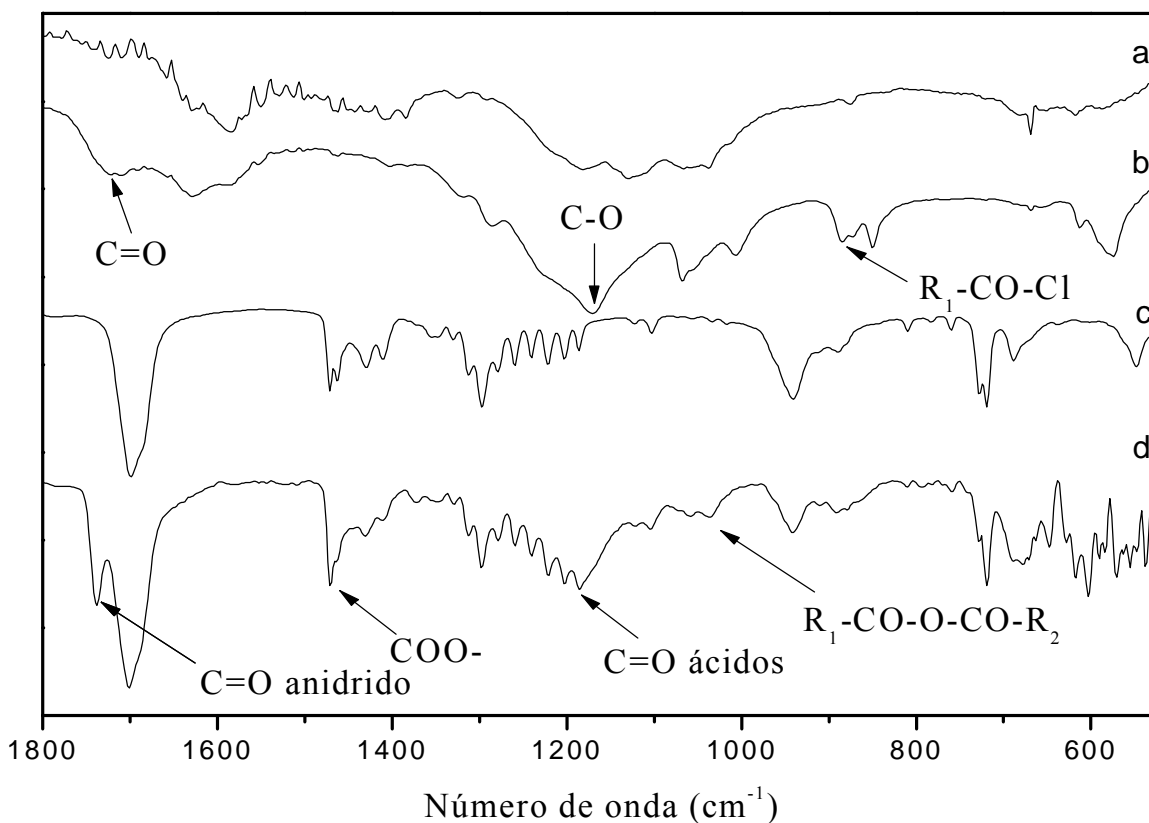


Figura 15 - FTIR das amostras (a) Pristina, (b) SWCNT-COCl, (c) Ácido esteárico (AE) puro e (d) SWCNT-AE

Podemos observar no espectro de FTIR dos nanotubos funcionalizados com cloreto de ácido (espectro (*b*) na Figura 15), a presença de bandas em 1722, 1172, 846 cm^{-1} , que são atribuídas às vibrações correspondentes as ligações C=O, C-O residual da carboxilação e C-Cl, respectivamente. A presença dessas vibrações no espectro de infravermelho sugere a ocorrência da funcionalização dos nanotubos de carbono com grupos -COCl, bem como a

presença de resíduos de grupos -COOH ao longo da parede do nanotubo que não foram totalmente convertidos na etapa 2 do processo.

O espectro FTIR das amostras de nanotubos de carbono funcionalizados com ácido esteárico (espectro *(d)* na figura 15) mostra vibrações em 1740, 1470, 1188 e 1039 cm^{-1} . A presença dessas vibrações é atribuída às vibrações dos grupos carbonila (C=O) provenientes de anidrido saturados, vibrações correspondentes a COO- e C=O proveniente de ácidos e vibrações $R_1\text{-CO-O-CO-R}_2$, sendo $R_1 = \text{SWCNT}$ e $R_2 = \text{-CH}_2(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$, de anidridos respectivamente [47,48]. A presença dessas bandas em 1740 e 1470 cm^{-1} é atribuída a grupos C=O de anidridos e COO-, COOH presentes no ácido esteárico, respectivamente. Essas observações apontam para a possibilidade da ocorrência efetiva da ligação covalente entre o ácido esteárico e os nanotubos de carbono. A Tabela 2 mostra as respectivas atribuições para as vibrações na região do infravermelho [47-49].

Tabela 3 – Atribuições das bandas vibracionais observadas no espectro FTIR para funcionalização dos nanotubos de carbono [47-49].

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
1740	(C=O) Anidrido
1722	C=O
1470	COO-/COOH
1188	C=O
1172	C-O
1039	$R_1\text{-CO-O-CO-R}_2$
846	C-Cl

4.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman nos nanotubos puros (pristina), nanotubos funcionalizados com cloreto de ácido (SWCNT-COCl), e nanotubos funcionalizados com ácido esteárico (SWCNT-AE). Para efeito de comparação realizamos medidas do ácido esteárico puro (AE), nas regiões da banda G, e RBM (Radial Breathing Mode), como mostrado nas Figuras 16 e 17.

O espectro Raman dos nanotubos de carbono funcionalizados com cloreto de ácido (SWCNT-COCl) (espectro *(b)* na Figura 13) mostra um aumento na intensidade da banda D relativa à banda G com um conseqüente alargamento da mesma. Esse resultado mostra o aumento de defeitos estruturais na parede do nanotubo de carbono. A banda G (localizada em

1590 cm^{-1}) e e caracterizada por ser a banda correspondente as vibraes tangenciais (tanto ao longo do eixo quanto ao longo da circunferencia) e sdo caracteristicas que podem ser associadas a ordem estrutural dos nanotubos de carbono. Essa banda sofre uma variaao para maiores frequencias, bem como um alargamento. O aumento na largura da banda G e devido ao aumento da desordem na estrutura cristalina dos nanotubos de carbono com a inclusao de grupos $-\text{COOH}$ ao longo da parede do tubo.

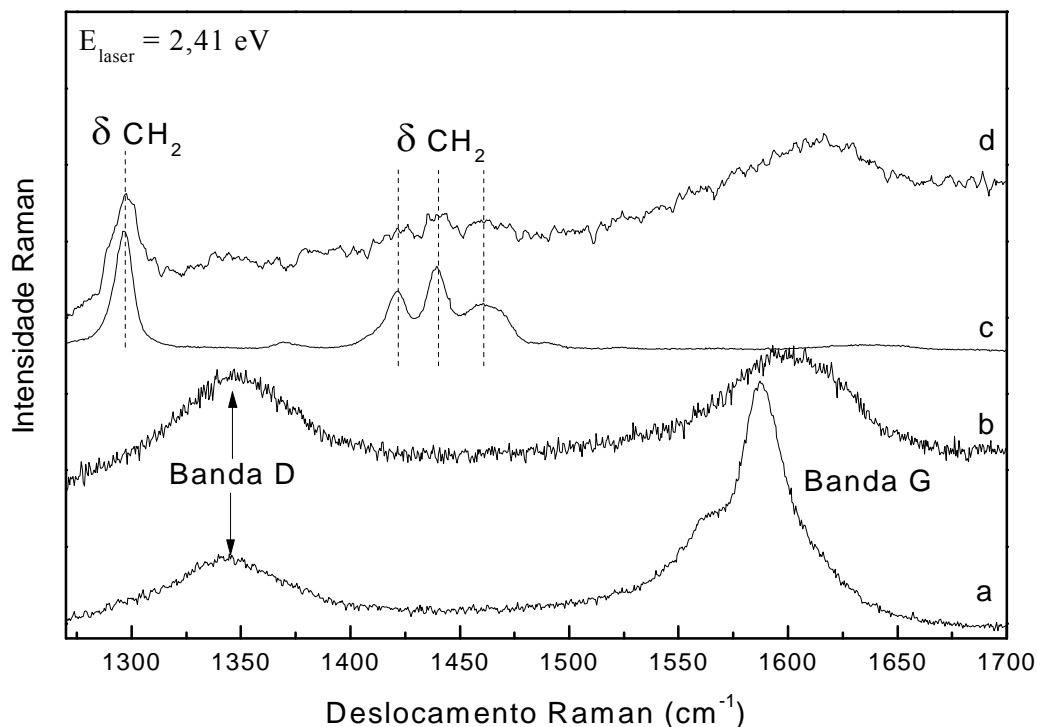


Figura 16 – Espectros Raman na regio das bandas D e G de nanotubos de carbono: (a) Pristina, (b) SWCNT-COCl, (c) AAcido esteaerico puro (AE) e (d) SWCNT-AE.

O espectro Raman dos nanotubos de carbono funcionalizados com acido esteaerico (espectro (d) na Figura 16), mostra que a banda G possui intensidade muito inferior quando comparada ao espectro da amostra pura (espectro (a) na Figura 16). Bandas em 1298, 1421, 1439 e 1460 cm^{-1} sdo atribuidas a presenca do acido esteaerico na amostra e relacionadas as vibraes de CH_2 no plano (δCH_2) e vibraes CH_2 em direes cruzadas (δCH_2) (*scissoring*) [50].

O espectro Raman referente aos modos RBM dos nanotubos de carbono utilizados para a funcionalizaaO com acido esteaerico (espectro (a) na Figura 17), apresentaram bandas em 184 e 201 cm^{-1} , que sdo relacionadas com os nanotubos semicondutores pertencentes a

família $2n + m = 29$ e $2n + m = 32$, correspondendo aos nanotubos de carbono semicondutores (15,2) e (13,3), respectivamente [51]. O espectro Raman para os nanotubos funcionalizados com grupos -COCl (espectro (c) na Figura 17) não apresenta os modos RBM sugerindo a presença de muitos grupamentos -COCl ao longo da parede do nanotubo de carbono. A mesma característica ocorre no espectro Raman dos nanotubos funcionalizados com ácido esteárico (espectro (d) na Figura 17). É possível notar a presença de bandas em 144 , 341 e 381 cm^{-1} , referentes à presença de ácido esteárico na amostra. Essas bandas são originadas devido às interações de grupos CH_2 ao longo da cadeia de ácido esteárico na rede cristalina [52].

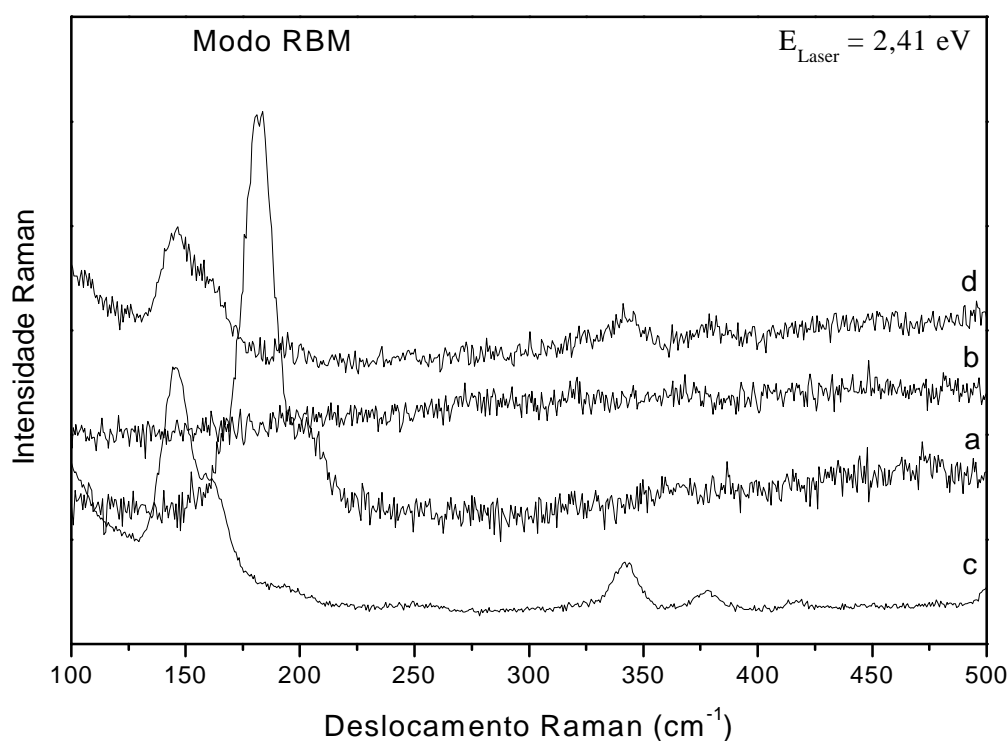


Figura 17 – Espectro Raman de nanotubos funcionalizados na região do modo de respiração radial (RBM): (a) Pristina, (b) SWCNT-COCl, (c) Ácido esteárico puro (AE) e (d) SWCNT-AE.

A análise por espectroscopia Raman ressonante e FT-IR das amostras de nanotubos funcionalizados com ácido esteárico, mostraram bandas referentes ao ácido esteárico puro bem como as bandas dos nanotubos de carbono. A presença das bandas de C=O e COO de ésteres no infravermelho, o consequente desaparecimento da banda RBM dos nanotubos, assim como o alargamento das bandas D e G sugerem a funcionalização covalente entre os nanotubos de carbono e o ácido esteárico [50-52].

4.1.3 ANÁLISE TÉRMICA

