UNIVERDIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAS

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

Síntese e caracterização de nanocompósitosde NTCPS/Al_2O_3 via funcionalização covalente

Ianto Cáceres Leite Rocha

00151801

Professora Orientadora:

Profª. Drª.Annelise Kopp Alves

Junho de 2011

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família. Sou grato especialmente aos meus pais, José Ianto Cáceres da Rocha e Rita Viviane Leite Rocha, e minha irmã, Iasmin Cáceres Leite Rocha, pelo apoio inestimável durante meus estudos.

Agradeço a Caroline Velasques Ugarteche pelo carinho e pela compreensão durante os momentos de ausência devido à realização deste trabalho.

Agradeço a minha orientadora, Profª. Drª.Annelise Kopp Alves.

Agradeço a Fernando Machado Machado pela imprescindível ajuda na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras iv
Lista de Tabelas vi
Resumo vii
1 Introdução..... 1
2 Objetivos..... 2
3 Revisão Bibliográfica 3
3.1 O elemento carbono 3
3.2 Nanotubos de carbono..... 5
3.3 Propriedades dos nanotubos 6
3.3.1 Propriedades estruturais e eletrônicas..... 6
3.3.2 Propriedades mecânicas 8
3.3.3 Propriedades térmicas..... 8
3.3.4 Propriedades de adsorção..... 9
3.4 Síntese de nanotubos de carbono 9
3.4.1 Métodos a alta temperatura: Descarga de Arco e Ablasão a Laser 9
3.4.2 Métodos a temperatura moderada: Deposição Química de Vapor Catalisada..... 11
3.4.3 Crescimento de NTC via DQVC..... 12
3.4.4 Processo de purificação dos NTCs..... 14
3.5 Funcionalização de NTCs..... 16
3.5.1 Funcionalização não covalente..... 16
3.5.2 Funcionalização covalente..... 17
3.6 Métodos de caracterização 19
3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura 19
3.6.2 Difração de raios X 20
3.6.3 Espectroscopia Raman..... 21
3.7 Alumina 24
4 Procedimento experimental 26
4.1 Síntese dos NTCPSs via DQVC 26
4.2 Purificação dos NTCs 28
4.3 Caracterização dos NTCs..... 28
4.3.1 Área superficial..... 28
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura 28

4.3.3 Difração de raios X 29
4.3.4 Espectroscopia Raman 29
4.4 Funcionalização covalente dos NTCs 29
4.5 Síntese dos nanocompósitos 30
4.6 Caracterização dos nanocompósitos 31
5 Resultados e discussões 32
5.1 Área superficial 32
5.2 Microscopia eletrônica 32
5.3 Difração de raios X 33
5.4 Espectroscopia Raman 35
6 Conclusões 38
7 Trabalhos futuros 39
8 Referências bibliográficas 40

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Orbitais hibridizados sp3, sp2 e sp1. 3
Figura 3.2. Diversas estruturas de carbono. Diamante (A), grafite (B), lonsdaleita (C), fulereno C_{60} (D), fulereno C_{540} (E), fulereno C_{70} (G) e nanotubo de carbono de parede simples (H). 4
Figura 3.3. Estrutura do C60 (fulereno), mostrando seu aspecto obtido a partir de um icosaedro truncado. Fonte: Kroto et al. (1985). 4
Figura 3.4. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos. NTCPM (MWNT), NTCPD (DWNT) e NTCPS (SWNT). 5
Figura 3.5. Vetor quiral na folha de grafeno 6
Figura 3.6. Folha de grafeno sendo “enrolada” e as 3 possíveis geometrias (a) armchair (b) zigzag (c) quiral 7
Figura 3.7. Ilustração esquemática da técnica de descarga por arco. 10
Figura 3.8. Ilustração esquemática da técnica de ablasão por laser. 10
Figura 3.9. Reator para crescimento de NTC via DQVC: a) cilindro de gás para injeção do precursor (líquido no caso); b) controlador de fluxo; c) evaporador do líquido precursor; d) forno elétrico; e) substrato para crescimento de NTCs; f) termopar; g) tubo de mulita; h) janela para observação do crescimento dos NTCs. 12
Figura 3.10. Crescimento de NTC por DQVC. 13
Figura 3.11. Defeitos típicos em NTCPS. A) Anéis com cinco ou sete carbonos ao contrário dos típicos 6, levando a dobra do tubo. B) Defeitos de hibridização sp3 (R-H e OH). C) Ligações carbônicas quebrados devido a danos oxidativos, o que deixa um buraco alinhado com grupos –COOH. D) Ponta aberta do nanotubo. Adaptado de Banerjee et al. [11]. 17
Figura 3.12. Rota química usada para anexar grupos COOH em nanotubos de carbono e subsequentemente converter em outros radicais desejados, como $CO\text{-}NH_2$. [2]..... 18
Figura 3.13. Micrografias de nanocompósitos de NTCPS/Al_2O_3 [3]. 19
Figura 3.14. Perfil de difração de raios X de NTCPMs sintetizados DQVC. Os principais picos estão marcados com seus respectivos índices de Miller. Os asteriscos mostram a presença de partículas de catalisador (Co e Mo) na amostra [9] 20
Figura 3.15. Espectroscopia Raman de nanotubos de carbono [13]. 22
Figura 3.16. Modos vibracionais Raman ativos para NTCs: a) RBM e b) modo tangencial (G). 23

Figura 3.17. Bandas G para grafite (HOPG), NTCPM (MWNT), NTCPS semicondutor e metálico [13] 24
Figura 4.1. Reator de DQVC de leito horizontal. (A) porta amostras (B) termopar e haste para sustentação do termopar interno (C) termopar do forno (D) forno elétrico (E) visor de quartzo (F) mecanismo para remover e inserir amostra (G) motor elétrico acionador do mecanismo inserção/remoção da amostra (H) exaustão dos gases do forno (J) controladores digitais de fluxo de gases (L) borbulhador contendo hexano líquido (M) ponto de entrada de gases no reator (N) área de resfriamento do porta-amostra. [6]..... 27
Figura 4.2. Fotografia do reator DQVC de leito horizontal. O porta-amostra é mostrado fora da câmara de reação (indicação pela seta). [6]..... 27
Figura 4.3. Representação esquemática do processo de obtenção do nanocompósito NTCPS/Al_2O_3. 31
Figura 5.1. a e b) Microscopias eletrônicas de varredura apresentando a morfologia dos NTCPS; c) morfologia do nanocompósito NTCPS/Al_2O_3. 33
Figura 5.2. Difração de raios X do NTCPS puro..... 34
Figura 5.3. Difração de raios X (a) da alumina e (b) do nanocompósito NTCPS/Al_2O_3. 34
Figura 5.4. Espectroscopia Raman dos NTCPSs..... 35
Figura 5.5. Espectroscopia Raman da região RBM dos NTCPSs. 36
Figura 5.6. Espectroscopia Raman do nanocompósito NTCPS/Al_2O_3. 37

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades de superfície e influência da purificação dos NTCs. 15
Tabela 5.1. Propriedades de superfície e influência da purificação dos NTCs 32

RESUMO

Nanotubos de carbono vêm sendo investigados intensamente na última década para aplicações práticas como, por exemplo, no desenvolvimento de dispositivos adsorventes com alto grau de seletividade. Este trabalho pretende sintetizar e caracterizar compósitos de nanotubos de carbono de parede única com alumina. Os NTCPS foram sintetizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER/UFRGS), via deposição química de vapor catalisada (DQVC), usando ferro e molibdênio como metal catalisador, óxido de magnésio (MgO) como óxido suporte e atmosfera de síntese de hexano, hidrogênio e argônio. Para se obter uma boa dispersão dos NTCPSs na matriz de alumina, esses foram funcionalizados covalentemente (com ácidos nítrico, sulfúrico e clorídrico). Os nanocompósitos foram obtidos a partir de precipitação química de $Al(NO_3)_3.9H_2O$ e $NH_3.H_2O$ como material precursor da alumina. Os nanocompósitos foram submetidos a um tratamento térmico de 500°C por 2h em atmosfera de argônio. Defeitos estruturais dos NTCPSs e a interação resultante entre matriz e NTCPSs foram verificados por espectroscopia Raman. Para estudar a microestrutura dos nanocompósitos, foram realizados ensaios de área superficial específica (BET) e microscopia eletrônica devarredura (MEV). Difração de raios x (DRX) foi utilizada para verificar a cristalização da alumina. A área superficial dos nanocompósitos obtidos foi de 265,90 m²/g. O DRX confirmou a tendência de cristalização da fase gama da alumina. As propriedades do nanocompósito NTCPS/Al_2O_3 sugerem sua aplicação como material adsorvente devido à alta área superficial e interface reativa.

1 Introdução

Linhas de pesquisa com nanotubos de carbono (CNTs) [1] são bastante exploradas atualmente, devido as suas características estruturais únicas, alta razão de aspecto e excelentes propriedades elétricas, óticas e mecânicas. A modificação das propriedades físico-químicas dos CNTs [2] é outro campo que surge, buscando, por exemplo, ganhos em seletividade, acessibilidade e desempenho, possibilitando, assim, sua manipulação e utilização em diversas aplicações, inclusive na formação de nanocompósitos.

Nanocompósitos a base de CNTs e alumina já foram obtidos e testados com êxito. Kumari *et al.* obtiveram nanocompósitos com condutividade elétrica de 3336 S/m em temperatura ambiente, valor aproximadamente 13 vezes maior que o da alumina pura [3]. Li *et al*. compararam a capacidade de adsorção de fluoretos de NTC com Al_2O_3-γ e encontrou valores superiores em 4 ordens de grandeza [4].

Este trabalho avalia a síntese de nanocómpositos de nanotubos de carbono de parede única recobertos por alumina, por síntese química, através da funcionalização covalente dos nanotubos. Também será discutido o processo de obtenção dos nanotubos de carbono de parede simples.

2 Objetivos

Os objetivos do presente trabalho são:

- ✓ Induzir o crescimento de nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) por deposição química de vapor catalisada (DQVC);

- ✓ Modificar covalentemente estes nanotunos;

- ✓ Sintetizar nanocompósitos a base de NTCPS e alumina (NTCPS/Al_2O_3) por precipitação química seguido de tratamento térmico;

3 Revisão Bibliográfica

3.1 O elemento carbono

O carbono é o sexto elemento mais abundante no universo, compondo tanto materiais orgânicos quanto inorgânicos. É um elemento impressionante, sobretudo em relação as suas ligações químicas, podendo assumir uma variedade de formas alotrópicas em função das três hibridizações nas quais pode se configurar (sp^3, sp^2 e sp^1), como ilustra a Figura 3.1, enquanto outros elementos do grupo IV, como o Si e o Ge, exibem primariamente apenas hibridização sp^3.

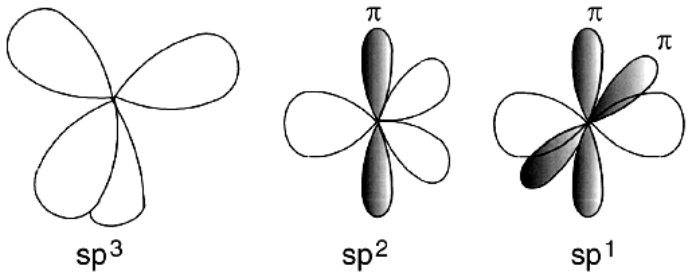

Figura 3.1. Orbitais hibridizados sp3, sp2 e sp1.

Os vários estados de ligação estão relacionados com determinados arranjos estruturais de maneira que as ligações *sp* originam estruturas em cadeia, as sp^2 produzem estruturas planares e as ligações sp^3 estruturas tetraédricas. O carbono apresenta ligações entre seus átomos a tal ponto que o número resultante de cadeias, anéis e redes são quase ilimitados. A Figura 3.2 apresenta alguns exemplos de possíveis estruturas.

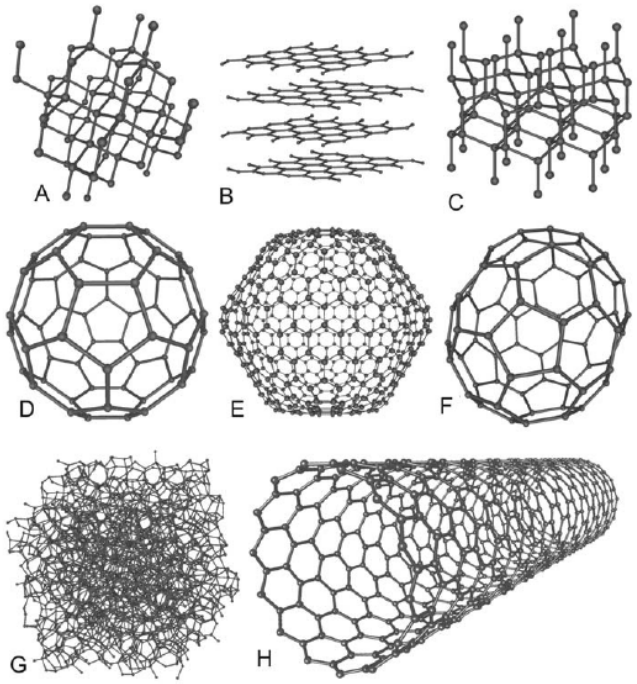

Figura 3.2. Diversas estruturas de carbono. Diamante (A), grafite (B), lonsdaleita (C), fulereno C_{60} (D), fulereno C_{540} (E), fulereno C_{70} (G) e nanotubo de carbono de parede simples (H).

Recentemente duas estruturas grafíticas têm despertado a atenção de cientistas por todo o mundo: os fulerenos e os NTCs. A estrutura mais estável dos fulerenos é o C_{60}, a qual é formada a partir de um icosaedro truncando os 20 vértices (Figura 3.3), resultando assim, 20 faces pentagonais e 12 faces hexagonais, os átomos de carbono ocupam os 60 vértices. Os átomos nas bordas dos pentágonos têm ligação simples e os átomos ligados entre dois hexágonos têm ligação dupla.

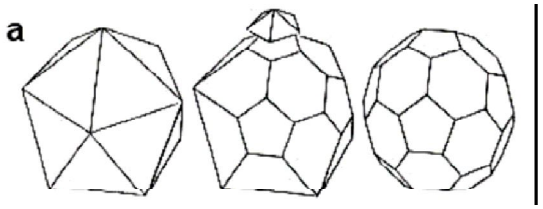

Figura 3.3. Estrutura do C60 (fulereno), mostrando seu aspecto obtido a partir de um icosaedro truncado.Fonte: Kroto et al. (1985).

3.2 Nanotubos de carbono

A síntese de estruturas moleculares de carbono na forma de fulerenos incentivou uma grande investida na busca de outras estruturas fechadas de carbono, de maneira, que em 1991, Sumio Iijima, apresentou um novo tipo de estrutura finita de carbono, a qual chamou de nanotubos de carbono, devido a sua morfologia tubular com dimensões nanométricas. Os NTC são nanoestruturas cilíndricas com diâmetros da de ordem de poucos nanômetros e comprimento da ordem de mícrons, levando a grandes razões de aspecto (comprimento/diâmetro) na ordem de 10^3 a 10^6 [5].

Os nanotubos de carbono, quanto ao número de camadas, podem ser classificados em duas formas: nanotubos de paredes múltiplas (NTCPMs) e de parede simples (NTCPSs). Um tipo especial de NTCPM é o nanotubo de parede dupla (NTCPD). Uma ou outra forma de nanotubos apresenta-se mais apropriada dependendo da aplicação desejada [2]. A Figura 3.4 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de NTCPMs, NTCPDs NTCPSs. As observações experimentais indicam que os diâmetros dos NTCPSs variam entre 0,8 nm e 2 nm, já os NTCPMs geralmente possuem diâmetros entre 10 e 100 nm.

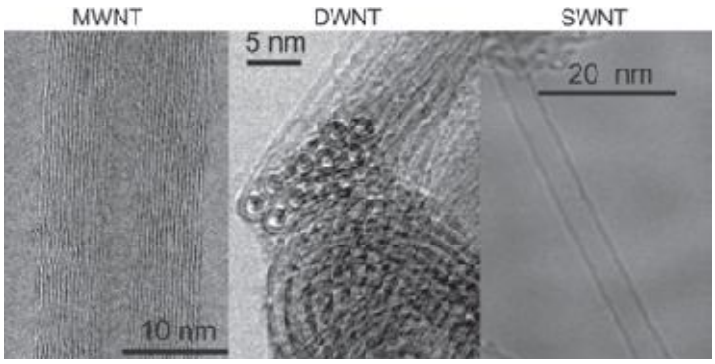

Figura 3.4. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos. NTCPM (MWNT), NTCPD (DWNT) e NTCPS (SWNT).

3.3 Propriedades dos nanotubos

3.3.1 Propriedades estruturais e eletrônicas

Os estudos iniciais dos NTCPS´s realizados por MET e microscopia de tunelamento revelaram que estes são constituídos de cilindros de grafenos (um único plano de grafite), sem pontos de emenda [6].

Existem várias possibilidades de direção para a camada de grafeno se "enrolar". Desta maneira, os nanotubos são definidos por um vetor e um ângulo quiral.

A circunferência do vetor é expressa em termos do vetor quiral $\boldsymbol{C_h} = n\boldsymbol{a_1} + n\boldsymbol{a_2}$que conecta 2 pontos cristalograficamente equivalentes na camada 2D do grafeno [6], onde $\mathbf{a_1}$ e $\mathbf{a_2}$são vetores unitários do retículo do grafeno e *n* e *m* são números inteiros (direção x e y da camada de grafeno). A Figura 3.5 ilustra a questão.

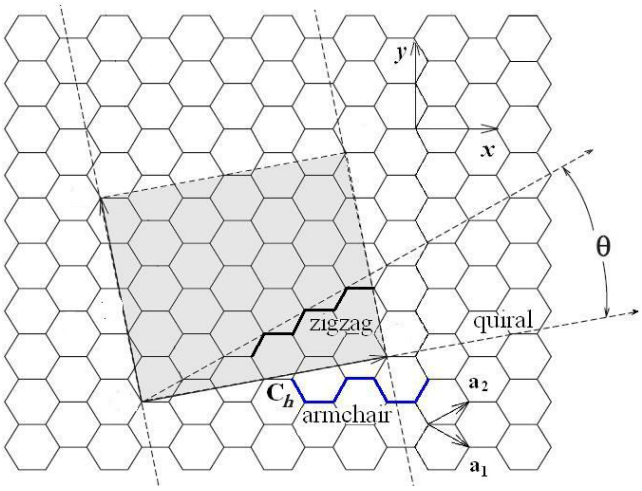

Figura 3.5. Vetor quiral na folha de grafeno

O ângulo quiral (θ) é o ângulo em relação à direção *zigzag* sendo calculado pela equação a seguir:

$$\theta = \tan^{-1}\left[\left(\frac{\sqrt{3}n}{2m+n}\right)\right]$$

A equação anterior mostra que o ângulo quiral é dependente dos valores de *m* e *n*, sendo assim cada par (*n*, *m*) gera um jeito diferente do grafeno se enrolar. Casos limites aparecem quando $n=m\neq 0$, formando tubos *armchair* e quando $n\neq 0$ e m=0, formando tubos *zigzag*. Tubos quirais são formados nas demais combinações de *n* e *m* [5]. Através da Figura 3.6 é possível visualizar os 3 tipos de geometria discutidos.

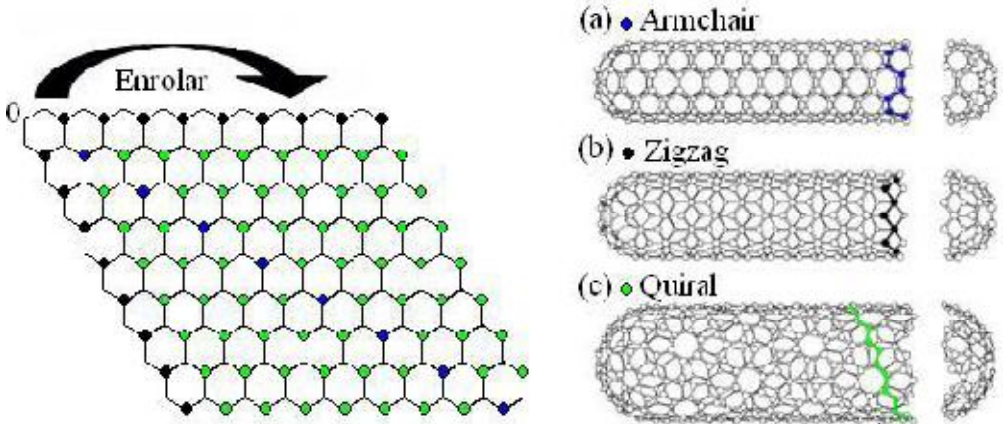

Figura 3.6. Folha de grafeno sendo "enrolada" e as 3 possíveis geometrias (a) armchair (b) zigzag (c) quiral

As propriedades dos NTCPSs são fortemente influenciadas pelo diâmetro e pela quiralidade, principalmente as propriedades eletrônicas, pois a maneira com que a camada de grafite foi enrolada influencia diretamente na posição das de valência e condução das nanoestruturas. Desta maneira, os nanotubos apresentam comportamento metálico ou semicondutor, dependendo da sua simetria. Todos os tubos *armchair* são metálicos, podendo transportar densidades de corrente de até 10^9 A.cm^{-2} (de 2-3 ordens de grandeza maior do que em metais com alumínio e cobre [7]), sem serem destruídos. Aqueles na qual $n - m = 3k$, sendo k um número inteiro diferente de zero, são semicondutores com *band gap* muito pequeno (alguns pesquisadores os consideram metálicos). Todos os outros nanotubos são semicondutores. Foi

observado que para NTC semicondutores a energia do *band gap* varia com o inverso do diâmetro dos tubos. As propriedades eletrônicas de NTCPMs perfeitos são muito similares as do NTCPSs, porque o acoplamento entre os cilindros é fraco (interação de Van der Waals)[5].

3.3.2 Propriedades mecânicas

NTC é material mais resistente (tensão de ruptura específica) e mais rígido (módulo de elasticidade) conhecido. Isto é devido às ligações covalentes hibridizadas em sp^2 formadas entre os átomos de carbono. A tensão de ruptura medida para o NTCPM foi de 63 GPa, enquanto que a tração de ruptura medida é da ordem de 1,2 GPa. Com um módulo de elasticidade ao redor de 1,0TPa, os NTC são 5 vezes mais rígidos que o aço. Considerando que a densidade dos NTCs é na de 1,3-1,4 g/cm^3 e a do aço é ao redor de 7,9 g/cm^3, as propriedades específicas dos primeiros são, nessa proporção, superiores [6].

3.3.3 Propriedades térmicas

Devido ao seu elevado módulo de elasticidade, os NTCs possuem, idealmente, uma condutividade térmica elevada na direação de seus eixos, aparentemente exibindo a chamada “condutividade balística” devido ao longo caminho livre médio de propragação dos fônons. Porém, os NTCs são maus condutores térmicos no sentido transversal do eixo. A condutividade térmica calculada para os nanotubos ao longo de seu eixo é na ordem de 6000 W/m.K a temperatura ambiente, enquanto, o cobre, por exemplo, apresenta valores na ordem de 385 W/m.K. A estabilidade térmica dos nanotubos de carbono é também extremamente elevada em atmosferas não oxidantes: NTCPMs podem resistir até 2800 °C.

3.3.4 Propriedades de adsorção

Os nanotubos de carbono vêm sendo foco nos estudos de adsorção devido a sua alta área superficial específica e a facilidade modificar sua superfície [8]. No que diz respeito às propriedades de adsorção dos NTCs, deve-se considerar as suas superfícies interna e externa. Os diversos métodos de caracterização têm mostrado a natureza microporosa dos NTCPSs e a natureza mesoporosa daqueles de paredes múltiplas, desta forma os primeiros exibem freqüentemente área superficial específica maior que os outros [7].

3.4 Síntese de nanotubos de carbono

Como os nanotubos de carbono foram descobertos há mais de uma década, diversas técnicas de síntese foram desenvolvidas, sendo que as mais utilizadas são: (i) descarga por arco, (ii) ablação por laser e (iii) deposição química de vapor. Cada uma delas apresenta vantagens e desvantagens e conduz a materiais de natureza diferente.

3.4.1 Métodos a alta temperatura: Descarga de Arco e Ablasão a Laser

A técnica de descarga por arco baseia-se na geração de um arco elétrico de baixa voltagem (12 a 25 V) entre dois eletrodos de grafite sob uma atmosfera inerte de hélio ou argônio, a pressão uma pressão de 100 a 1000 Torr. A alta temperatura produzida (> 3000º C) leva à vaporização do carbono do anodo, que deposita sobre o catodo, formando assim os nanotubos e outros subprodutos de carbono, como fulerenos, carbono amorfo e fuligem [9]. Uma representação esquemática dessa técnica é apresentada na Figura 3.7.

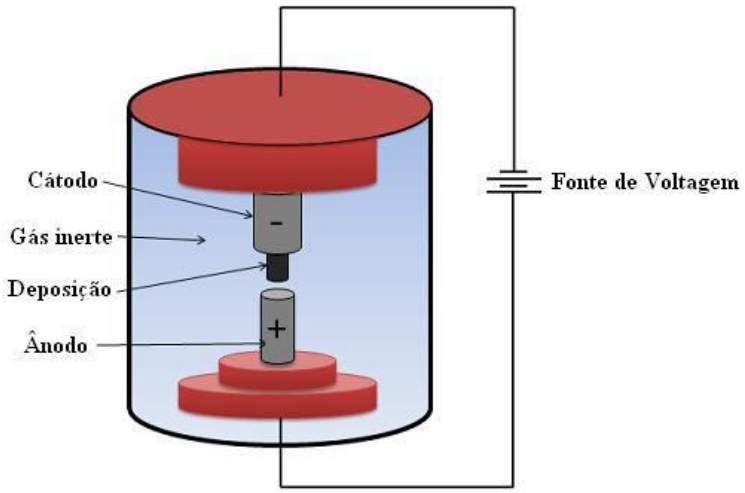

Figura 3.7. Ilustração esquemática da técnica de descarga por arco.

Esta técnica possibilita a produção tanto de NTCPS quanto de NTCPM com ótima qualidade. Entretanto, para síntese de NTCPS os eletrodos devem ser dopados com uma pequena quantidade de catalisadores metálicos como Fe, Co, Ni, Y ou Mo.

A síntese de nanotubos de carbono pelo método da ablação por laser foi empregada primeiramente por Guo*et al.* (1995). Nesta técnica um laser é utilizado para vaporizar um alvo de grafite dentro de um forno a 1200º C na presença de um fluxo de gás inerte [9]. A vaporização produz espécies de carbono que são arrastadas pelo gás inerte da zona de alta temperatura e depositadas em um dedo frio (geralmente cobre resfriado por água), conforme ilustrado na Figura 3.8.

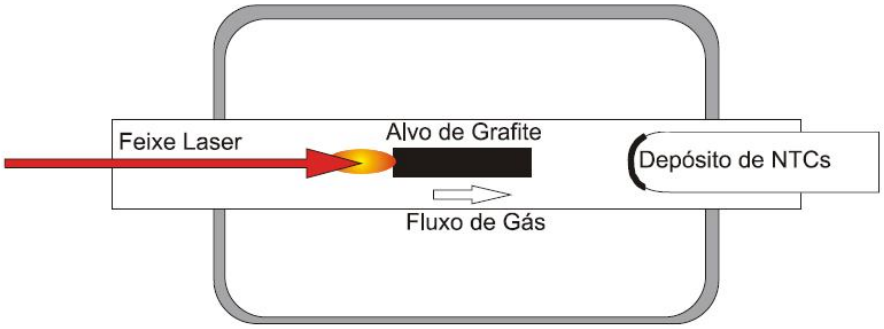

Figura 3.8. Ilustração esquemática da técnica de ablasão por laser.

Este método também possibilita a produção tanto de NTCPM quanto de NTCPS. Os NTCPM são produzidos quando o grafite puro é submetido à ablação. Já os NTCPS são produzidos quando o alvo de grafite é dopado com catalisadores metálicos como Fe, Co e Ni.

As técnicas de produção a altas temperaturas apresentam entre suas vantagens a pequena concentração de defeitos e a quantidade diminuta de material amorfo produzida. Entretanto, esses métodos apresentam algumas desvantagens como à presença, geralmente, de impurezas como fulerenos e as altas temperaturas (> 3000 °C) necessárias para a evaporação de carbono sólido, o que dificulta muito a ampliação dos sistemas para escala industrial. Outra desvantagem é que os nanotubos sintetizados por esses métodos na maioria das vezes estão em uma forma aglomerada, o que dificulta a separação e obtenção de nanotubos na forma individual para posterior aplicação [6].

3.4.2 Métodos a temperatura moderada: Deposição Química de Vapor Catalisada

As limitações das técnicas de descarga por arco e ablação por laser resultaram no desenvolvimento da técnica de deposição química de vapor catalisada (DQVC), onde os nanotubos são formados pela decomposição de um gás (fonte de carbono) na presença de um catalisador a pressão atmosférica em um tubo tubular, conforme esquematizado na Figura 3.9. Este é um método mais barato e requer temperaturas relativamente baixas, entre 300º e 1200º C, quando comparado aos métodos citados anteriormente [9]. Além disso, esta técnica permite a produção em larga escala tanto de NTCPSs quanto NTCPMs, podendo ser operado continuamente, ao contrário das anteriores nas quais necessitam da substituição do alvo e dos eletrodos de grafite ao longo dos ciclos.

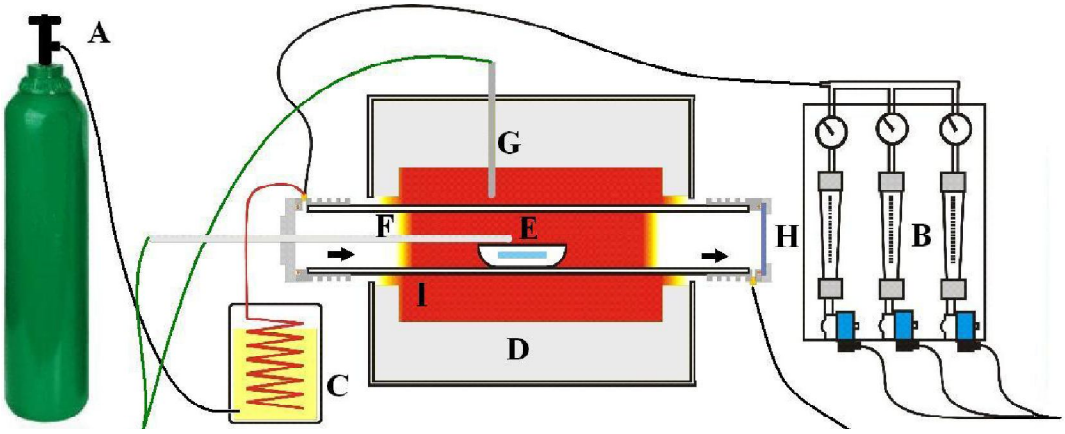

Figura 3.9. Reator para crescimento de NTC via DQVC: a) cilindro de gás para injeção do precursor (líquido no caso); b) controlador de fluxo; c) evaporador do líquido precursor; d) forno elétrico; e) substrato para crescimento de NTCs; f) termopar; g) tubo de mulita; h) janela para observação do crescimento dos NTCs.

A síntese dos nanotubos pode durar de segundos a horas. Após a síntese o sistema é resfriado a temperatura ambiente e o material produzido, uma mistura de catalisador e material carbonoso, é coletada. Os principais parâmetros do processo são o material catalisador, a fonte de carbono e a temperatura do forno. Os catalisadores geralmente são nanopartículas de metais de transição depositados sobre um material suporte, como a camada SiO_x de um *waffer* de Si ou um óxido de alta área superficial, como MgO ou Al_2O_3.

Por outro lado, o fato da técnica usar temperaturas inferiores a 1200 °C apresente desvantagens relacionadas à falta de energia térmica, como diâmetros de nanotubos maiores (comparado às técnicas de alta temperatura) e maior número de defeitos estruturais.

3.4.3 Crescimento de NTC via DQVC

O crescimento de NTC por DQVC inicia com a dissociação do precursor de carbono, catalisado pelos metais de transição, seguido pela dissolução e saturação dos átomos de carbono nas nanopartículas metálicas. A precipitação do carbono a partir das nanopartículas saturadas leva a formação de estruturas

tubulares com hibridização sp^2. A Figura 3.10 ilustra o mecanismo de crescimento.

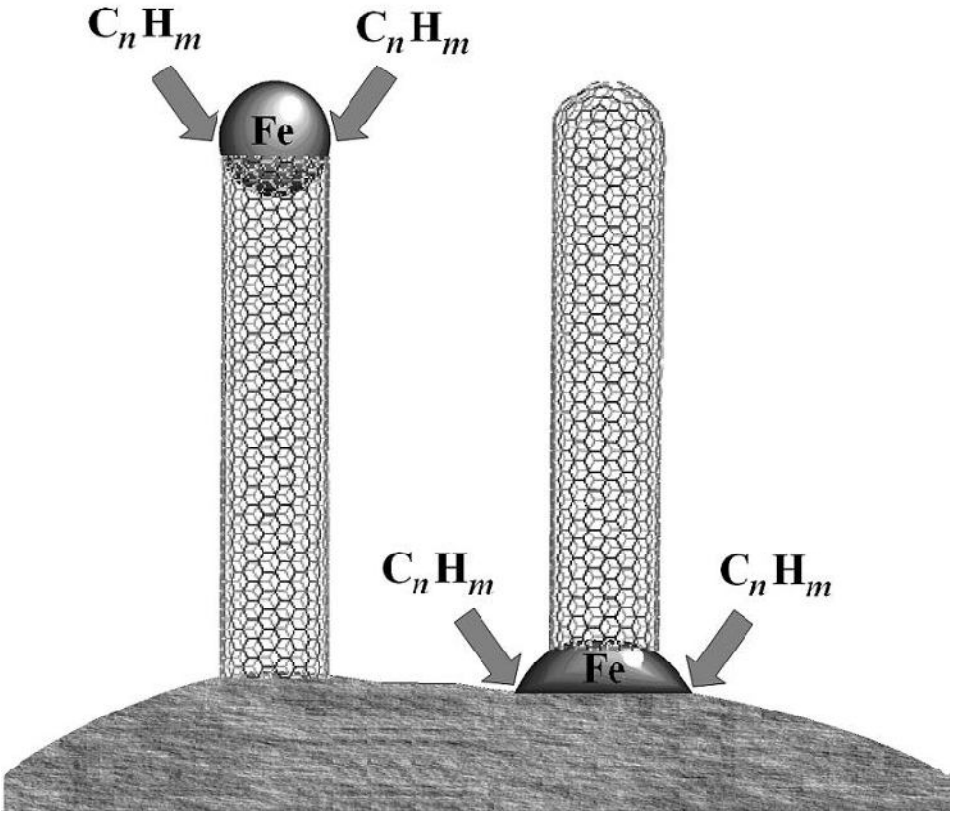

Figura 3.10. Crescimento de NTC por DQVC.

Nanopartículas dos metais de transição ferro, níquel e cobalto são freqüentemente usados, devido aos seus diagramas de fase metal-carbono, que apresentam solubilidade finita do carbono, o que leva à formação de soluções metal-carbono e ao mecanismo de crescimento.

O crescimento de NTCs por DQVC pode ser de dois tipos: a partir da ponta (*tip growth*) ou da (*base growth*) do nanotubo de carbono. O que determina o modo de crescimento é principalmente a interação, ou afinidade, entre o óxido suporte e o metal de transição. Quando existe uma interação química entre as partículas metálicas catalisadoras com grupos químicos da superfície do óxido suporte, existe uma maior chance das primeiras

permaneceram aderidas ao suporte, diminuindo sua mobilidade na superfície, bem como sua aglomeração.

3.4.4 Processo de purificação dos NTCs

As principais impurezas dos NTC geradas por DQVC são folhas do grafite, carbono amorfo, catalisador e os fulerenos. Estas impurezas podem interferir na maioria das propriedades desejadas dos NTC necessitando de etapas de purificação. Suas propriedades mecânicas, eletrônicas, óticas, vibracionais e de superfície são função de sua estrutura, de sua topologia e de seu tamanho (diâmetro e comprimento) [10]. Portanto, processos de purificação são indispensáveis. Os métodos de purificação usados são químicos físicos ao ambos.

Dentre os métodos de purificação físicos, destacam-se a centrifugação e filtração (separação baseada no tamanho e solubilidade). Os métodos físicos não atacam a estrutura dos NTCs [7].

O método de purificação químico pode modificar significativamente a área de superficial dos NTCs, bem como seu o volume de microporos e mesoporos. A purificação química pode ser realizada, por exemplo, através de soluções ácidas (como HCl, HNO_3, H_2SO_4) também chamada de purificação oxidativa, compostos de básicos (como KOH e NH_3), compostos gasosos (como ar, CO_2 e ozônio), ou simplesmente por tratamento térmico. A Tabela 3.1 apresenta, de forma simplificada, a influência de alguns dos diversos procedimentos de purificação química nas propriedades de superfície dos NTCs.

Tabela 3.1. Propriedades de superfície e influência da purificação dos NTCs.

Tipo de NTC e Purificação	Área superficial (BET) ($m^2.g^{-1}$)	Microporos ($cm^3.g^{-1}$)	Mesoporos ($cm^3.g^{-1}$)	Características
NTCPS tratado com HCl*	388,7	-	-	- remove o óxido suporte e parte do metal catalisador
NTCPM tratado com $H_2SO_4/KMnO_4$ [27]	110	-	-	- acrescenta grupos contendo oxigênio (grupos carbonilas, carboxílicos e hidroxílicos)
NTCPM tratado com HNO_3 [103]	152	-	0,37	- acrescenta grupos contendo oxigênio (grupos carboxílicos e hidroxílicos)
NTCPM tratado com NH_3[103]	195		0,42	- remove grupos carboxílicos e hidroxílicos
NTCPM tratado com KOH [104,105]	464-785	0,11-0,17	1,04	- o tratamento com KOH aumenta os microporos e mesoporos
NTCPM ativados com ar [104]	270	0,06	0,56	- remove os metais catalisadores e carbono amorfo. - diminui o volume de microporos
NTCPS tratado com Ozônio [106]	320	0,12	0,69	- abre tampas hemisféricas e introduz orifícios nas paredes laterais do NTC. - oxida átomos de carbono, tendo como resultado a formação de grupos funcionais contendo oxigênio
NTCPM ativado com CO_2 [104]	420-429	0,10	0,58-0,67	- NTC ativados por CO_2 possuem grande volume de microporos
NTCPM tratado termicamente [107]	550	0,18	0,97	- grupos funcionais situados na entrada de poros superlotados são termicamente decomposto reforçando, assim, a superfície externa do NTC

3.5 Funcionalização de NTCs

Os nanotubos de carbono possuem superfícies com alta estabilidade química, portanto poucos átomos e moléculas podem interagir diretamente com suas paredes, teoricamente limitando suas aplicações. Devido a isso muitas aplicações NTCPSs requerem modificações químicas manipuladas, o que é chamado de funcionalização. Por exemplo, a geração de fibras de alta tenacidade está associada com a individualização de nanotubos com subseqüente dispersão na matriz polimérica. Além disso, para que a transferência de carga seja eficiente a superfície dos nanotubos deve ser compatível com a da matriz. Outro exemplo na aplicação de nanotubos com sensores, na qual envolve a "amarrar" na superfície dos NTCs moléculas com sítios de reconhecimento para os analitos com a garantia de desencadeamento de uma resposta previsível nas propriedades ópticas ou trasnporte [11].

A literatura apresenta dois tipos de funcionalização: covalente e não covalente, e serão descritas a seguir.

3.5.1 Funcionalização não covalente

Uma propriedade dos NTCs 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. A funcionalização não covalente baseia-se na utilização de surfactantes, permitindo a dispersão dos nanotubos e assim a solubilidade, biocompatibilidade e biodisponibilidade dos nanotubos são aumentadas. Esse processo também permite a separação dos NTCs tanto por caráter condutor quanto por tamanho (diâmetro e comprimento) [12].

A manipulação e o processamento da funcionalização não covalente são mais difíceis quando comparada a covalente, todavia apresenta a vantagem de manter as propriedades eletrônicas inalteradas porque a estrutura das ligações sp^2e a conjugação dos átomos de carbono do tubo são conservadas.

3.5.2 Funcionalização covalente

A funcionalização covalente ocorre por meio de defeito, realizando transformações químicas em sítios defeituosos, que podem ser extremidades abertas, vazios ou falhas nas paredes laterais ligados a grupos químicos, por exemplo [11]. A Figura 3.11 ilustra os possíveis defeitos em um NTCPS. A funcionalização covalente está associada a uma mudança de hibridização *sp*2 para *sp*3.

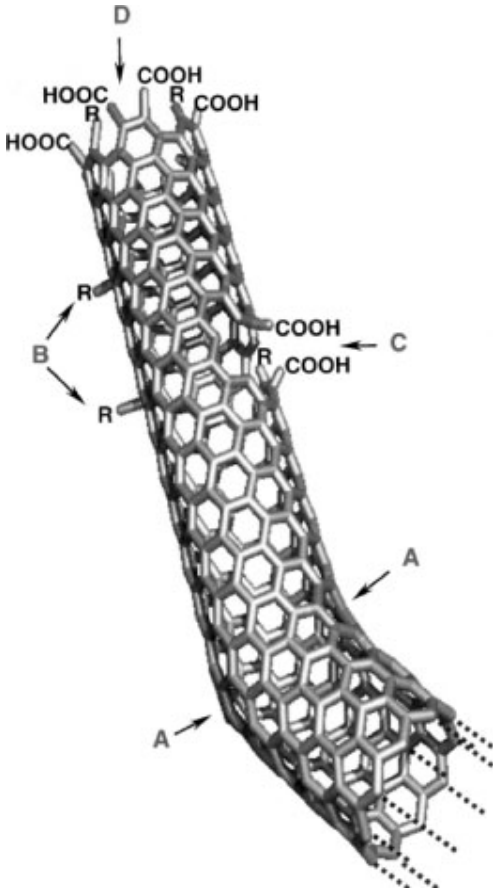

Figura 3.11. Defeitos típicos em NTCPS. A) Anéis com cinco ou sete carbonos ao contrário dos típicos 6, levando a dobra do tubo. B) Defeitos de hibridização sp3 (R-H e OH). C) Ligações carbônicas quebrados devido a danos oxidativos, o que deixa um buraco alinhado com grupos –COOH. D) Ponta aberta do nanotubo. Adaptado de Banerjee et al. [11].

A funcionalização covalente de nanotubos também tem sido intensamente analisada de forma a se anexar à superfície do tubo grupos químicos. Entre os vários grupos usados para funcionalização destaca-se o grupo carboxílico considerado grupo padrão para este tipo de proposta. Este fato é devido ao átomo de carbono do COOH ligar-se covalentemente com os C do tubo, tornando fácil a remoção do grupo OH usando um agente acoplador (cloreto de tionila, por exemplo), podendo-se anexar outros grupos ou moléculas. A Figura 3.12 mostra uma rota usada para incorporação de moléculas de NH_2 em nanotubos de carbono através de reações com grupos carboxílicos. Essa rota utiliza soluções fortemente ácidas compostas de HNO_3, H_2SO_4 e HCl (ou mistura desses) ou gases oxidantes como oxigênio ou dióxido de carbono e ozônio, que podem quebrar ligações dos nanotubos cobrindo-os com grupos carboxila (-COOH), carbonila (-CO-) e/ou hidroxila (-OH) [11]

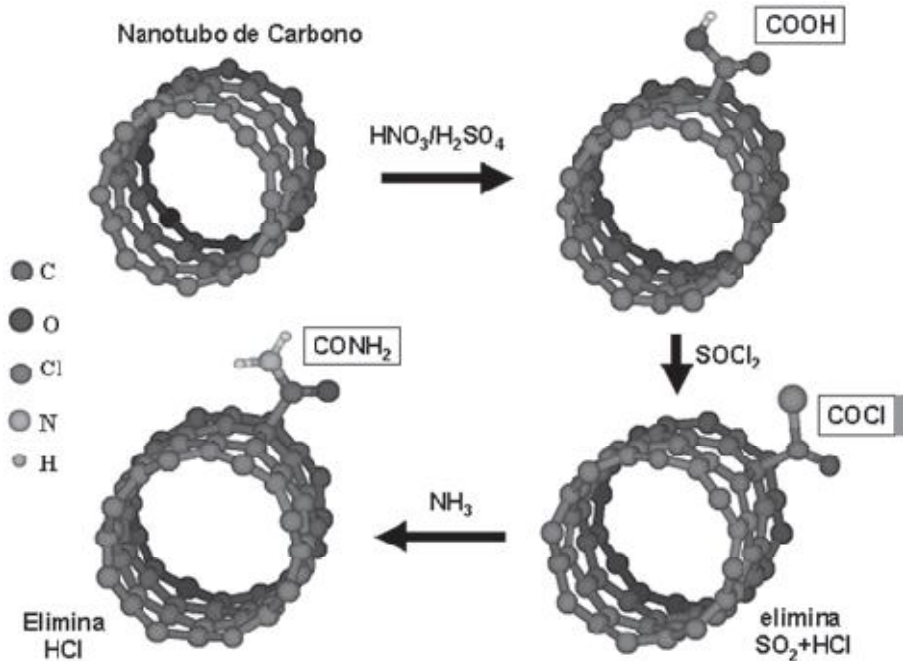

Figura 3.12. Rota química usada para anexar grupos COOH em nanotubos de carbono e subsequentemente converter em outros radicais desejados, como CO-NH_2. [2]

3.6 Métodos de caracterização

Tanto os NTCPS quanto os nanocompósitos foram caracterizados utilizando as mesmas técnicas, todas elas voltadas principalmente a técnicas muito empregadas na caracterização dos nanotubos de carbono.

3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) está entre as principais técnicas de caracterização dos nanotubos de carbono. Nesta técnica, um feixe de elétrons é usado para varrer a amostra. O feixe tem vários efeitos sobre a amostra, dos quais o principal é fazer com que a própria amostra emita elétrons. Esta técnica fornece informações qualitativas como comprimento, alinhamento e morfologia de NTCPMs. No entanto, essa técnica é bastante limitada para visualização de NTCPSs permitindo, apenas, a visualização de feixes. Esta técnica é muito empregada em trabalhos recentes referentes a nanocompósitos de NTCPS/Al_2O_3. A Figura 3.13 ilustra um MEV do trabalho de Kumari*et al.*, que apresenta diferentes proporções de NTC na matriz de alumina.

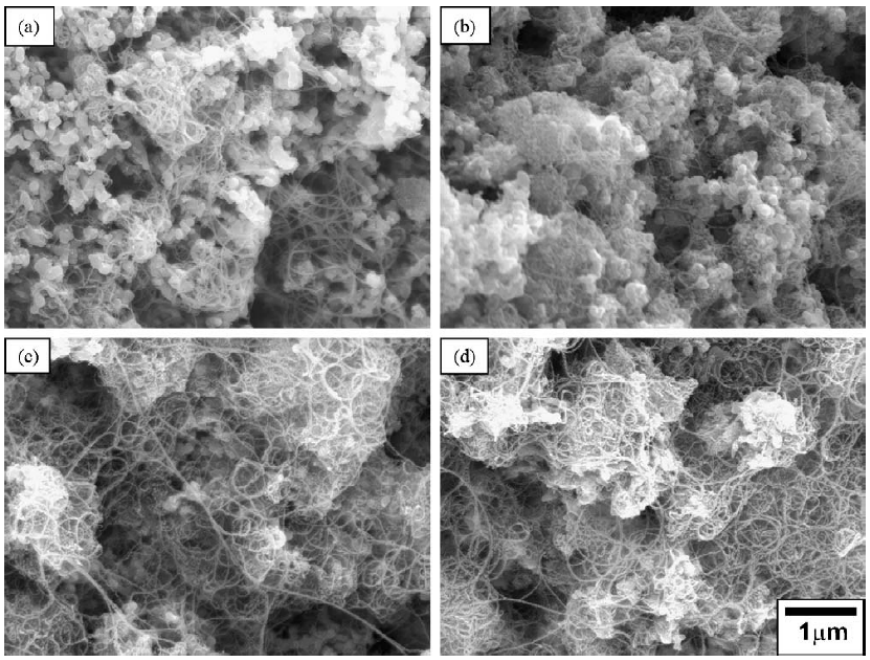

Figura 3.13. Micrografias de nanocompósitos de NTCPS/Al_2O_3[3].

3.6.2 Difração de raios X

Uma das principais aplicações de difração de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos.

Para nanotubos de carbono (principalmente NTCPM) a técnica é usada para obter informações sobre o espaçamento intercamadas, tensão estrutural e pureza da amostra. Entretanto, como as principais características do padrão de difração dos nanotubos de carbono são muito próximas às da grafita, o perfil de difração de raios X não é muito útil para diferenciar detalhes microestruturais entre nanotubos de carbono e a estrutura da grafita.

No padrão de difração dos nanotubos (Figura 3.14) está presente, assim como na grafita, o pico (0 0 2 *l*) e medidas do espaçamento intercamadas podem ser obtidas da sua posição usando a lei de Bragg. A intensidade e a largura desse pico (0 0 2 *l*) estão relacionadas ao número de camadas, às variações do espaçamento intercamadas, às distorções da rede e à orientação dos nanotubos de carbono se comparados ao feixe de raiosX incidentes [9].

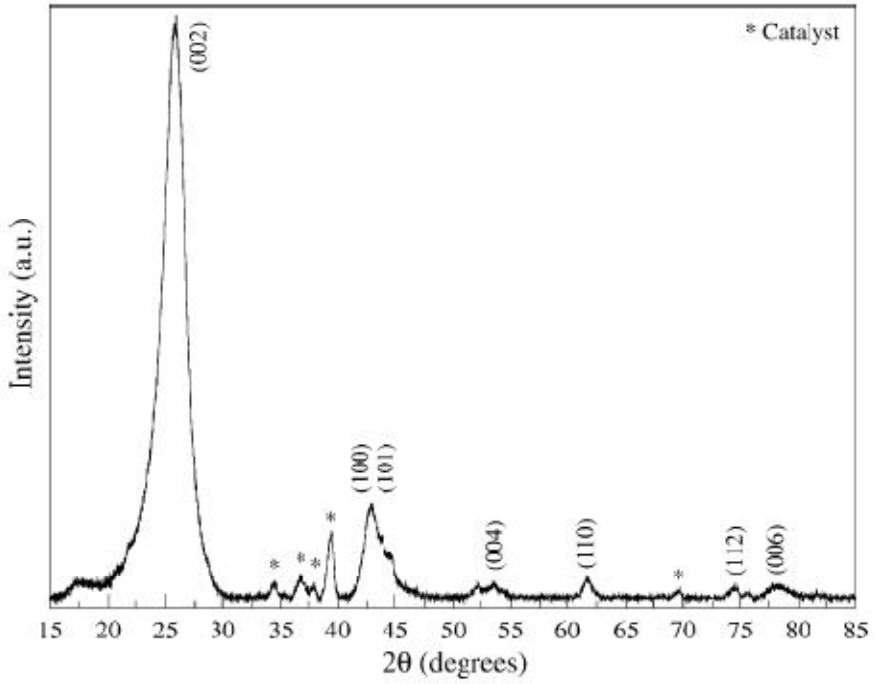

Figura 3.14. Perfil de difração de raios X de NTCPMs sintetizados DQVC. Os principais picos estão marcados com seus respectivos índices de Miller. Os asteriscos mostram a presença de partículas de catalisador (Co e Mo) na amostra [9]

Além do pico (0 0 2 *l*), uma família de picos (*h k* 0), devido à rede do tipo colméia da folha de grafeno, também é encontrado no padrão de difração dos nanotubos. Esses picos (*h k* 0) apresentam uma forma assimétrica devido à curvatura dos nanotubos e as reflexões (*h k l*) somente aparecem nos padrões de difração com um empilhamento regular das camadas [9].

3.6.3 Espectroscopia Raman

Dentre as técnicas de caracterização de NTCs a espectroscopia Raman está entre as principais. Todas as formas alotrópicas de carbono, como fulereno, carbono amorfo, nanotubo de carbono e diamante são ativas na espectroscopia Raman, sendo a posição, largura e a intensidade relativa das bandas modificadas de acordo com a forma de carbono.

O espectro Raman dos nanotubos de carbono (Figura 3.15) exibe o seguinte perfil:

(i) um pico de baixa frequência (< 250 cm^{-1}) dos modos radiais de respiração (RBM - *radial breathing mode*), característico de NTCPS e NTCPD com 1 nm <*dt* <2 nm, cuja frequência depende essencialmente do diâmetro do tubo;

(ii) um pico largo em torno de 1340 cm^{-1}, atribuído a estruturas grafíticas desordenadas, a chamada banda D (D – desordem);

(iii) um pico de alta frequência entre 1500 e 1600 cm^{-1}, chamado de banda G, que é associado à nanotubos perfeitos;

(iv) uma banda fraca em torno de 1620 cm-1 chamada de D';

(v) modos de segunda ordem entre 2450 e 2650 cm^{-1} associados ao primeiro *overtone* do modo D e geralmente chamado de modo G';

(vi) um modo de combinação dos modos D e G entre 2775 e 2950 cm^{-1}.

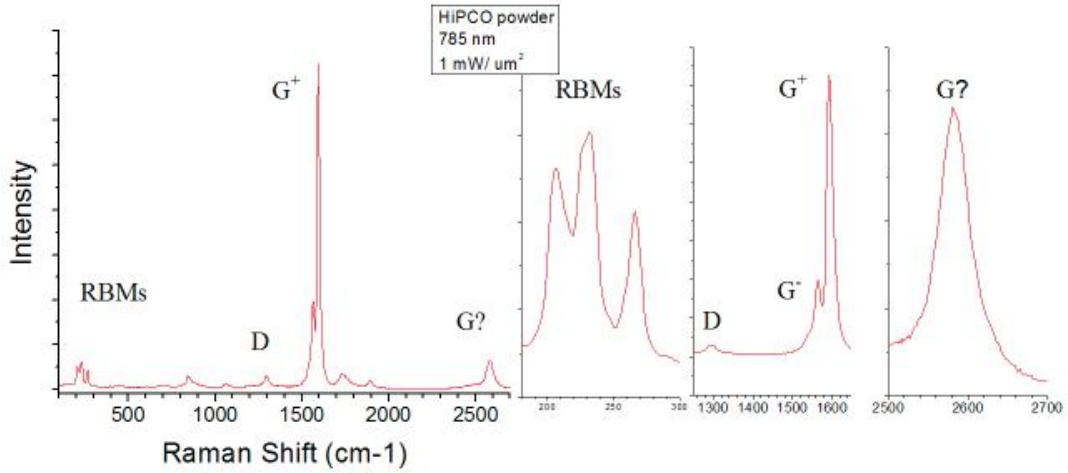

Figura 3.15. Espectroscopia Raman de nanotubos de carbono [13].

Através do modo RBM, que corresponde ao movimento radial coletivo dos átomos de carbono (Figura 3.16 a), é possível determinar a distribuição de diâmetros de nanotubos em uma dada amostra. A frequência da posição dos picos na banda RBM está relacionada com o diâmetro do nanotubo. O diâmetro do pode ser calculado, através dos picos mais intensos do modo RBM, através da equação abaixo por Jorio *et al.* [14]:

$$\omega_{RBM} = \frac{B}{d_t} + C$$

Onde:

d_té o diâmetro dos tubos;

ω_{RBM}é frequência da posição dos picos no modo RBM;

B e *C* são parâmetros determinados experimentalmente.

Para feixes de NTCPSs com diâmetro de d_t = 1,5 ± 0,2 nm, foram encontrados valores experimentais de B = 234 cm^{-1} nm e C = 10 cm^{-1} (onde C é uma modificação no ω_{RBM} atribuída à interação tubo-tubo). Para um NTCPS isolado crescido em um substrato de Si, B = 248 cm^{-1} nm e C = 0 cm^{-1} foram encontrados [14].

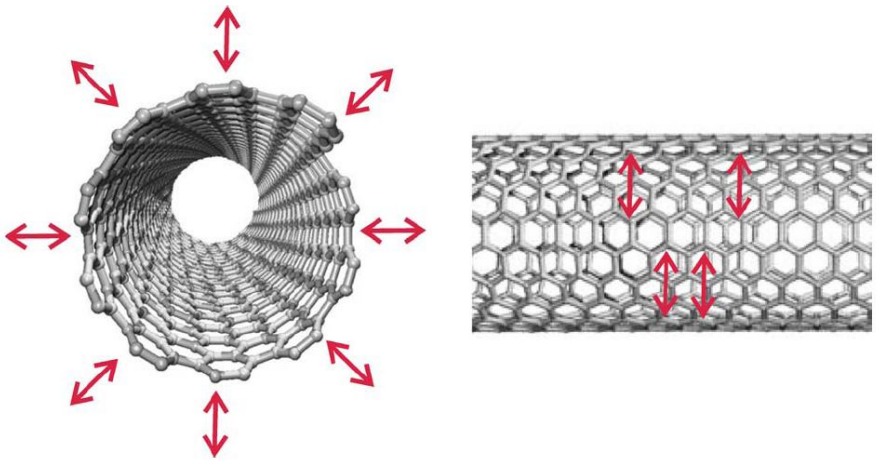

Figura 3.16. Modos vibracionais Raman ativos para NTCs: a) RBMe b) modo tangencial (G).

A banda G que é o modo vibracional tangencial, como mostra a Figura 3.16 b pode ser utilizada para caracterizar NTCPSs quanto à sua natureza metálica ou semicondutora. A forma da linha da banda G é composta de seis picos, mas somente os dois picos mais intensos são úteis para análise. Para nanotubos semicondutores o perfil dos dois picos é estreito. Já para nanotubos metálicos o perfil do pico de menor freqüência é largo e assimétrico, como mostrado na Figura 3.17 [13].

Outro dado fornecido pela espectroscopia Raman é a razão I_D/I_G, um indicativo tanto da "qualidade" dos nanotubos produzidos quanto da quantidade de defeitos estruturais. Quanto menor a razão, menor o número de perturbações na estrutura grafítica (como vacâncias, pares pentágonos-hexágonos ou mesmo bordas livres) ou de impurezas ricas em carbono com hibridização sp^3, como carbono amorfo [6].

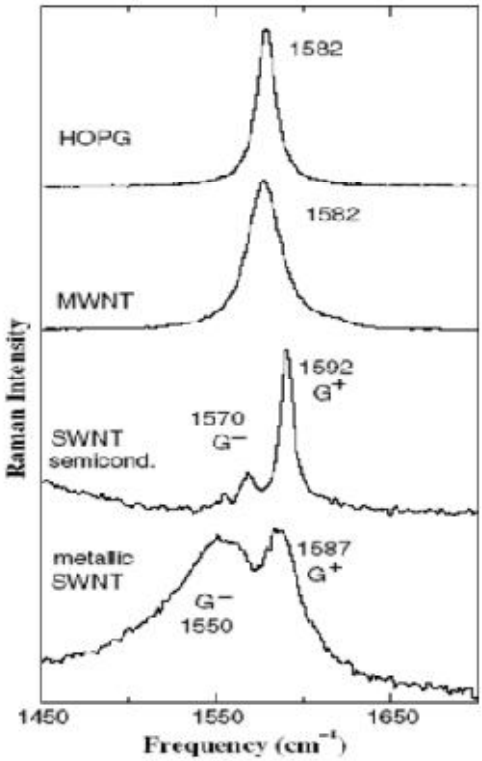

Figura 3.17. Bandas G para grafite (HOPG), NTCPM (MWNT), NTCPS semicondutor e metálico [13]

3.7 Alumina

Alumina é um termo genérico, utilizado para o óxido de alumínio, Al_2O_3, que pode existir na fase estável (alumina – α) ou nas fases metaestáveis (aluminas γ, η, θ, δ, κ e χ), cujas características físicas e químicas estão associadas ao método de obtenção e variáveis de processo.

A alumina pode ser sintetizada por métodos químicos, que possibilitam um maior controle das características físicas e químicas do pó cerâmico, pelo ajuste das condições do processo. O método utilizado e o ajuste das condições de processo podem fornecer pós de alumina com as mais variadas características físicas (fases e granulometria, tamanho e forma das partículas), e químicas (pureza). A literatura registra a existência de outras fases da alumina, além da alfa, que ocorrem durante a decomposição térmica de um sal

ou hidróxido de alumínio que podem ser: gama (γ), eta (η), teta (θ), delta (δ), kappa (κ) e chi (χ) – alumina. [15]

Além da dureza, que lhe proporciona grande resistência ao desgaste, a alumina apresenta no conjunto de suas propriedades, alta refratariedade, resistência a corrosão e estabilidade química. Recentemente linhas de pesquisa utilizam a alumina como material adsorvente [16,17 e 18].

4 Procedimento experimental

4.1 Síntese dos NTCPSs via DQVC

Os NTCPSs foram sintetizados em um reator automatizado de leito horizontal no LACER/UFRGS. Tal reator foi construído utilizando um tubo de mulita sinterizada ($3Al_2O_3.2SiO_2$), com diâmetro interno 50 mm e 700 mm de comprimento (câmara de reação) [6]. O fluxo de gases foi controlado por três fluxômetros digitais (Omega Inc.). Durante o funcionamento do reator, o catalisador foi posicionado sobre um porta-amostra suportado por uma haste AISI 316.

Ferro e Molibdênio foram usados como metal catalisador, e Óxido de Magnésio como óxido suporte. O sistema que compreende os metais catalisadores (Fe e Mo) e o óxido suporte (MgO) foram produzidos pela técnica de síntese por combustão de solução (SCS). Foram utilizados como precursores do MgO, Fe_2O_3 e MoO_3: $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ (Merck), $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (Merck) e $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ (Synth). Para uma descrição detalhada da rota química utilizada na produção do sistema metais catalisadores/óxido suporte é recomendável a leitura da referência [19].

Hexano (n-hexano, Merck 98,5%) foi utilizado como fonte de carbono para o crescimento dos NTCPSs. O tempo e a temperatura de síntese padrão foram 10 minutos 900°C respectivamente [6]. Como gás carregador e de purga foi utilizado argônio (AGA, 99,995%). Hidrogênio (AGA 99,99%) foi usado para reduzir o óxido metálico, ou seja, reduzir o óxido de Ferro em Fe metálico. A utilização do hidrogênio tem como função não apenas reduzir o óxido metálico, mas também, melhorar o molhabilidade das partículas do catalisador [7].

Considerando que o precursor de carbono (hexano) era líquido em temperatura ambiente, o vapor de hexano foi injetado no interior do reator através da passagem de uma fração controlada do gás carregador (argônio) utilizando um borbulhador contendo esse precursor. A Figura 4.1 e a Figura 4.2 apresentam um desenho esquemático e uma fotografia do reator utilizado, respectivamente.

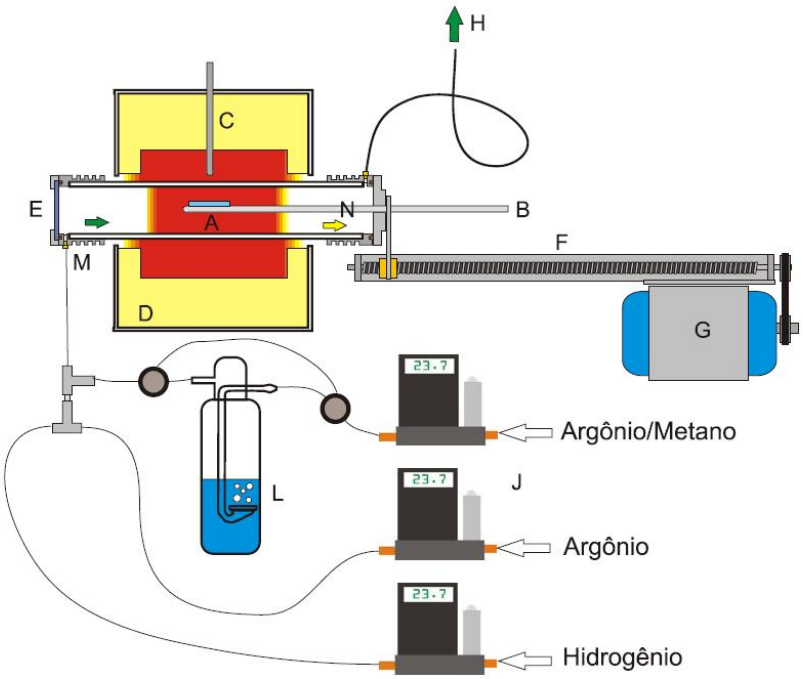

Figura 4.1. Reator de DQVC de leito horizontal. (A) porta amostras (B) termopar e haste para sustentação do termopar interno (C) termopar do forno (D) forno elétrico (E) visor de quartzo (F) mecanismo para remover e inserir amostra (G) motor elétrico acionador do mecanismo inserção/remoção da amostra (H) exaustão dos gases do forno (J) controladores digitais de fluxo de gases (L) borbulhador contendo hexano líquido (M) ponto de entrada de gases no reator (N) área de resfriamento do porta-amostra. [6]

Figura 4.2. Fotografia do reator DQVC de leito horizontal. O porta-amostra é mostrado fora da câmara de reação (indicação pela seta). [6]

4.2 Purificação dos NTCs

Concluída a síntese dos NTCPSs via DQVC, ainda estão presentes em sua composição impurezas como partículas de metal catalisador, óxido suporte, nanofibras e carbono amorfo. A purificação dos NTCs foi realizada com ácido clorídrico P. A. Após o contanto com o ácido sobagitação magnética por volta de 1h, os NTCPSs foram filtrados por membrana de nitrato de celulose com porosidade de 0,45 µm (Sartorious) e lavados com água deionizada várias vezes. Por fim, os nanotubos lavados foram levados a uma estufa sob uma temperatura de 100 °C por 24h.

4.3 Caracterização dos NTCs

Os NTCs foram avaliados através de área superficial, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia Raman.

4.3.1 Área superficial

Para a determinação da área superficial específica foram utilizadas técnicas isotérmicas de adsorção/dessorção de N_2. O modelo mais aceito para quantificar as isotermas de adsorção e determinar a formação da monocamada de gás é proposto por Brunnauer, Emmet e Teller (BET). Utilizou-se o equipamento Autosorb Quantachrome Instrument modelo Nova 1000. Foram adquiridos cinco pontos de adsorção de N_2 a temperatura de -196ºC (nitrogênio líquido). Previamente à análise, as amostras foram secas à 100ºC por 3h em vácuo.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos NTCs foi avaliada usando um microscópio de varredura JEOL, modelo JSM 6060. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro.

4.3.3 Difração de raios X

Foi realizada difração de raios X (DRX) em uma amostra de NTCPS para uma análise qualitativa comparativa de fases presentes com a alumina e o nanocompósito obtido. Utilizou-se um difratômetro da Siemens, modelo Kristalloflex D500, equipado com tubo de cobre, operando a potência de 40 kV e 17 mA com os seguintes parâmetros de ensaio: intervalo angular $10° < 2\theta < 80°$ como passos de 0,05° por um período de 3s para cada passo.

4.3.4 Espectroscopia Raman

A partir da espectroscopia Raman das amostras de NTCs, foi possível calcular a razão entre as bandas G e D, e ter um indicativo da quantidade de defeitos presentes nas amostras de NTCPSs produzidas [6]. A banda RBM também foi visualizada, indicando que esses eram mesmos NTCPS's.

Foi utilizado um espectrômetro Raman modelo LabRam, fabricado pela Horiba Jobin Yvon. As análises Raman foram feitas em amostras na forma de pó. As medições de espectroscopia Raman foram realizadas com uma objetiva de 20x usandolinha de excitação laser com comprimento de onda de 632,80 nm, com potência de 4 mW. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 1 cm^{-1} e varredura de 100 até 3.000 cm^{-1}. Para cada amostra de NTCs foram mensurados pelo menos cinco pontos e a partir dessas medidas, realizando-se médias aritméticas desses cinco pontos para construção dos espectros Raman. Todos os espectros foram normalizados para os valores de G' (entre 2610 e 2650 cm^{-1}), pois essa banda independe da concentração de defeitos [6].

4.4 Funcionalização covalente dos NTCs

Para realizar a funcionalização covalente foi usado ácido nítrico P.A. (HNO_3), ácido sulfúrico P.A. (H_2SO_4), ácido clorídrico P.A (HCl) e hidróxido de amônia P.A. ($NH_3.H_2O$, produzido por Synth). A proporção usada foi a seguinte: para cada 0,3g de NTC, 300 ml de HNO_3, 900 ml de H_2SO_4 e 200ml de HCl.

Inicialmente os nanotubos foram misturados com o ácido nítrico com a finalidade de gerar grupos carboxila a parede dos NTCs [11]. Em seguida o ácido sulfúrico foi adicionado à solução, pois o ele potencializa a ação do HNO_3 [11]. A solução gerada foi deixada em ultrassom de banho por 1h para depois ser deixada sob agitação magnética por 12h. Passada as 12h, ácido clorídrico foi adicionado a solução sob agitação magnético por 10 minutos, o HCl é usado com intuito de transformar grupos carbonila remanescentes em grupos carboxílicos [20]. Após o ataque com ácido clorídrico, acrescentou-se solução de hidróxido de amônia diluída a solução contendo os NTCs para se alcançar pH básico. Atingindo-se o pH desejado os NTCs foram filtrados por membrana de nitrato de celulose com porosidade de 0,45 µm (Sartorious) e lavados com água deionizada várias vezes. Por fim, os nanotubos lavados foram levados a uma estufa sob uma temperatura de 100 °C por 24h.

4.5 Síntese dos nanocompósitos

Após modificar covalentemente a superfície dos NTCPSs com ácidos foi possível a síntese do nanocompósito NTCPS/Al_2O_3. Como materiais precursores da camada de alumina, foram utilizados nitrato de alumínio hidratado P.A ($Al(NO_3)_3.9H_2O$, produzido por Vetec) e hidróxido de amônia P.A. ($NH_3.H_2O$, produzido por Synth). Todos os reagentes foram usados sem purificações adicionais. Foram dispersos 0,5g de NTCPS's modificados covalentemente em 100 ml de uma solução de $Al(NO_3)_3$ (10 wt%). A solução foi tratada em um equipamento de ultrassom por 1h. Em seguida, uma solução de amônia (2,5 wt%) foi cuidadosamente adicionada na suspensão, sob vigorosa agitação magnética, até que o valor do pH da suspensão alcança-se 9,5. Após a suspensão atingir o pH de 9,5, essa foi agitada vigorosamente por 1h. O produto preto insolúvel foi filtrado, lavado com água deionizada e depois seco a 100°C, durante o período de 12h. Finalmente, o produto obtido foi calcinado, sob atmosfera de argônio, partindo da temperatura ambiente até alcançar 500°C [21], com taxa de aquecimento de 3°C/min e mantido por 2h. AFigura 4.3 esquematiza o processo de obtenção do nanocompósito NTCPS/Al_2O_3.

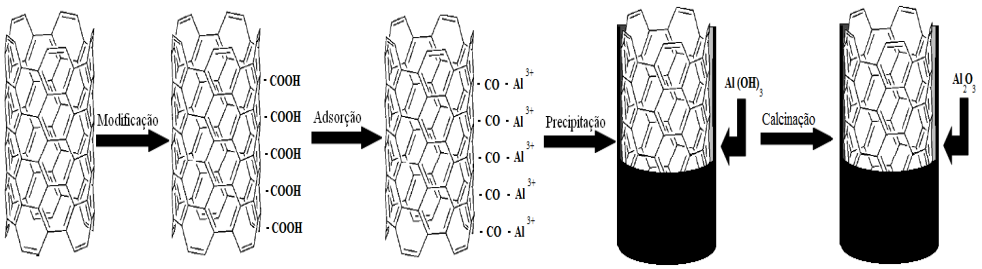

Figura 4.3. Representação esquemática do processo de obtenção do nanocompósito NTCPS/Al_2O_3.

4.6 Caracterização dos nanocompósitos

Os nanocompósitos foram caracterizados com as mesmas técnicas e os mesmos parâmetros usados na caracterização dos NTCPSs, nos ensaios de área superficial, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. Isto foi feito com o intuito de avaliar a efetividade da obtenção do nanocompósitos.

O mesmo procedimento foi adotado na difração de raios X, mantiveram-se os parâmetros utilizados para os NTCPSs para a análise dos nanocompósitos, além disso, uma amostra de alumina pura, obtida por precipitação química e calcinada sob as mesmas condições que o nanocompósito, também foi analisada.

5 Resultados e discussões

5.1 Área superficial

A Tabela 5.1 é referente aos ensaios de área superficial específica (BET) do NTCPS e do nanocompósito NTCPS/Al_2O_3. O nanocompósito, como era de se esperar, apresentou valores inferiores de área superficial, tamanho médio de poro e volume total de poros devido ao recobrimento dos nanotubos pela alumina.

Tabela 5.1. Propriedades de superfície e influência da purificação dos NTCs

	Área Superficial (m^2/g)	Tamanho Médio de Poro (Å)	Volume total de poros (cm^3/g)
NTCPS	387,66	34,18	0,66
NTCPS/Al_2O_3	265,9	29,72	0,39

Os valores de área superficial, tamanho médio de poro e volume total de poros do nanocompósito obtido se assemelham muito com os valores encontrados no trabalho de Li [4].

5.2 Microscopia eletrônica

As Figuras5.1 a e b apresentam um comparativo entre as morfologias do NTCPS e nanocompósito NTCPS/Al_2O_3 (Figura 5.1 c) por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A morfologia dos NTCs purificados na Figura 5.1 a é semelhante a encontrada na literatura [5,6 e 22]. Na Figura 5.1 c observa-se uma boa dispersão dos CNTs na matriz de alumina, mostrando a eficácia da funcionalização covalente. A morfologia do nanocompósito também se assemelhou bastante ao encontrada em outros trabalhos [3, 4].

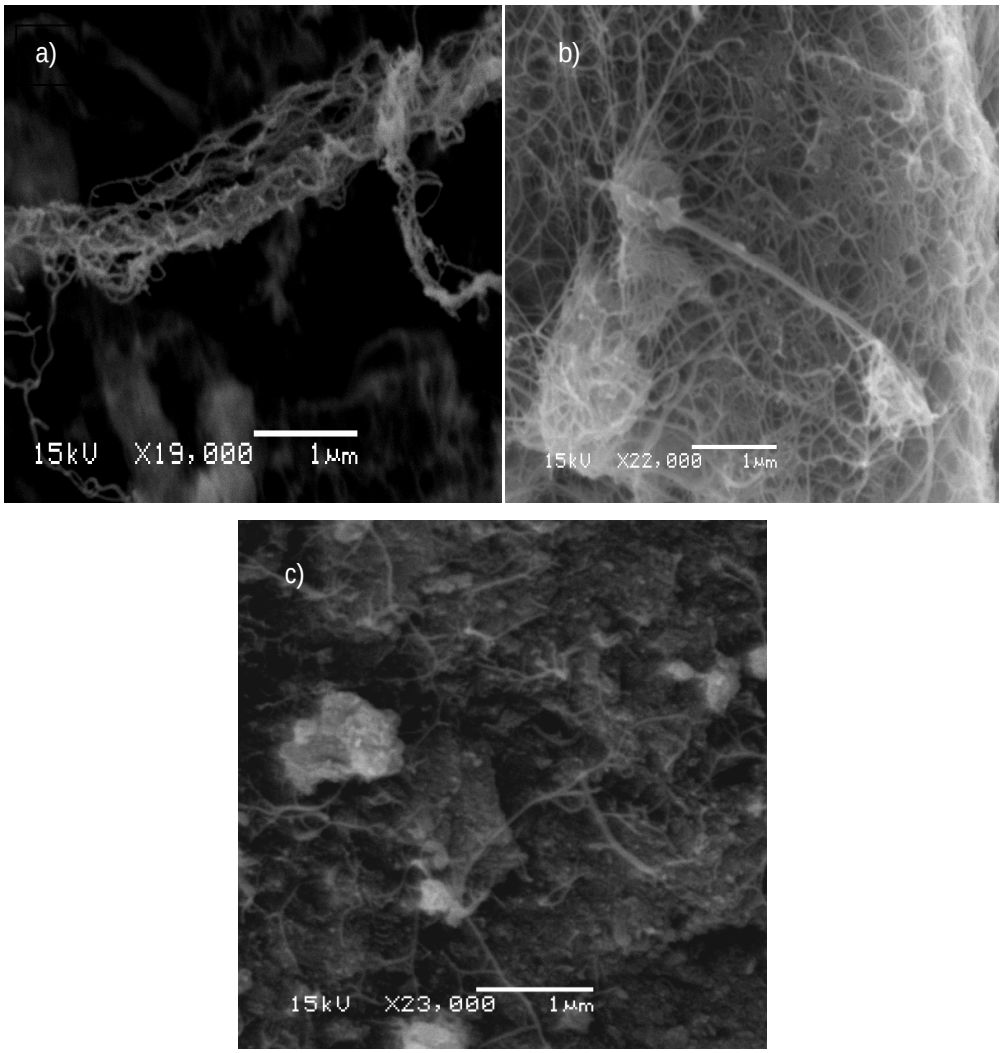

Figura 5.1. a e b)Microscopias eletrônicas de varredura apresentando a morfologia dos NTCPS; c) morfologia do nanocompósito NTCPS/Al_2O_3.

5.3 Difração de raios X

A Figura 5.2 mostra a difração de raios x (DRX) do NTCPS puro, onde os picos do carbono estão evidenciados pelos picos (002), (100) e (101) (JCPDS ficha 01-075-1621).

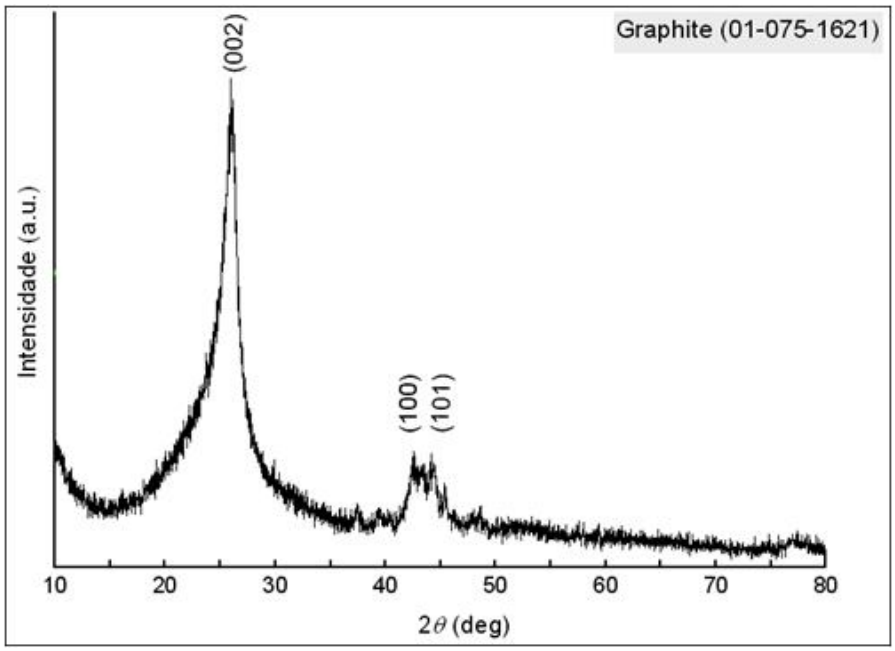

Figura 5.2. Difração de raios X do NTCPS puro.

Figura 5.3 apresenta as DRX da (a) alumina pura e do (b) nanocompósito NTCPS/Al_2O_3. Em ambos os casos, a alumina apresenta uma tendência em cristalizar em fase gama (JCPDS ficha 10-0425).

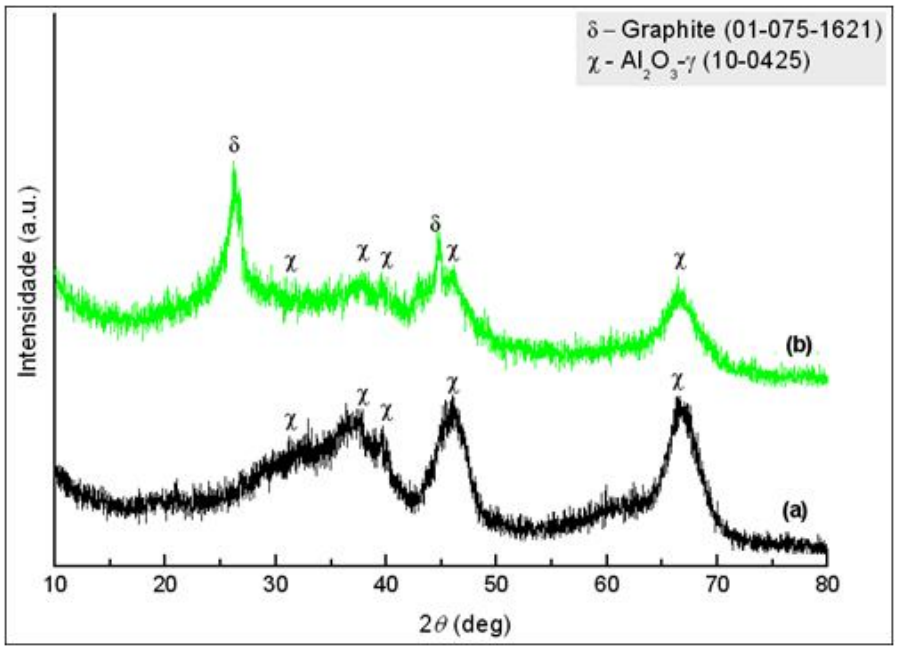

Figura 5.3. Difração de raios X (a) da alumina e (b) do nanocompósito NTCPS/Al_2O_3.

5.4 Espectroscopia Raman

A espectrometria Raman do NTCPS puro é apresentada pela Figura 5.4. Os picos característicos estão bastante destacados como a banda D em 1321,6 cm^{-1}, a banda G em 1585,2 cm^{-1} e a banda G' em 2610,5 cm^{-1}.

A relação das intensidades das bandas D e G, e o valor obtido foi de I_D/I_G = 0,06. Esse baixo valor é um indicativo de que os NTCPSs produzidos possuem um número muito baixo de defeitos em sua estrutura do tipo sp^2. Além disso, esses NTCPSs são praticamente livres de impurezas, uma vez que foram purificados.

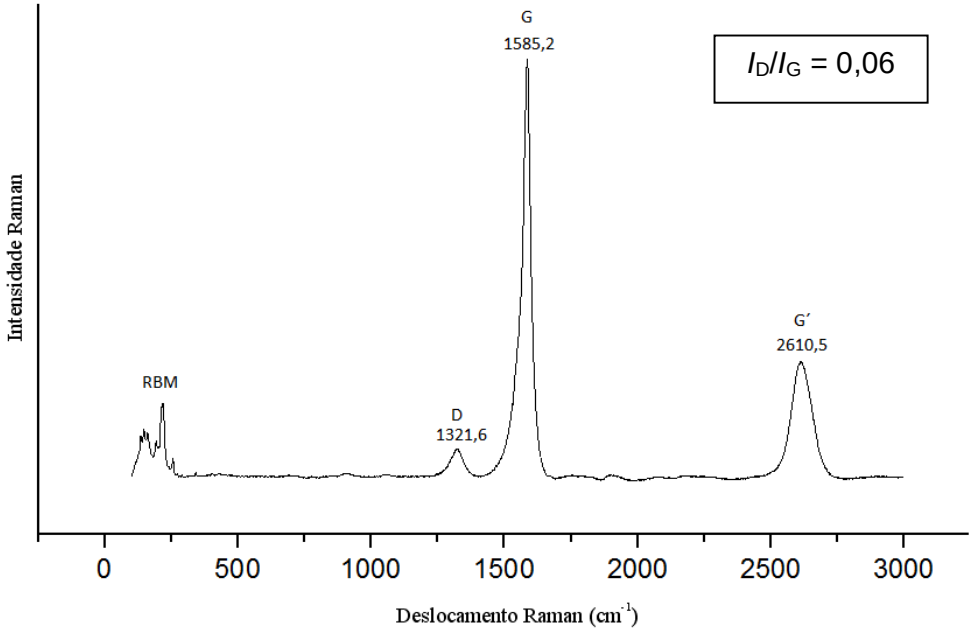

Figura 5.4. Espectroscopia Raman dos NTCPSs.

A Figura 5.5 detalha a região RBM dos NTCPSs, apresentada na figura anterior. Os modos vibracionais RBM, que caracterizam fortemente os NTCPS especificamente, são observados entre 100 e 300 cm^{-1}. A partir da análise detalhada do RBM foi possível calcular o diâmetro dos NTCs produzidos, usando a equação proposta por Jorio *et al.*[14]. O diâmetro calculado foi de 3,76 nm.

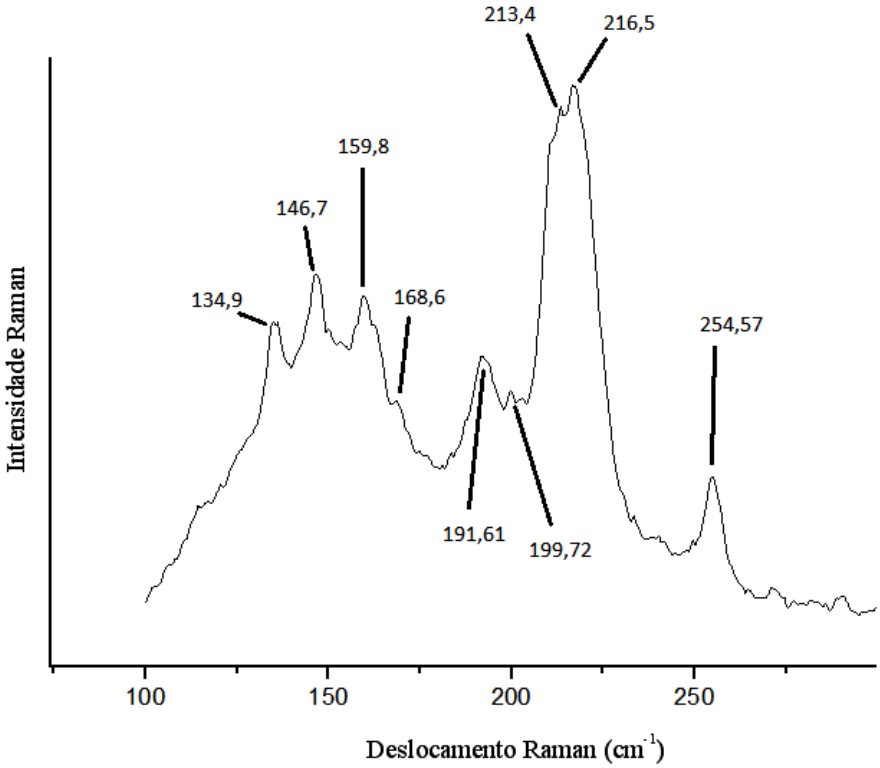

Figura 5.5. Espectroscopia Raman da região RBM dos NTCPSs.

A Figura 5.6 exibe a espectroscopia Raman dos nanocompósitos. Os picos característicos dos NTCs também são encontrados, a banda D em 1320,3 cm^{-1}, a banda G em 1572,7 cm^{-1} e a banda G' em 2618,6 cm^{-1}. A região RBM apresentou uma resolução menor quando comparada a do NTCPS puro. Uma explicação ponderável encontra-se na possível restrição que a alumina impõe ao movimento radial do nanotubo.

O valor obtido de I_D/I_G = 0,14 para o nanocompósito é inferior ao do NTCPS puro. Este resultado já era esperado, pois para a síntese do nanocomósito ocorre pela incorporação de defeitos na estrutura do tipo sp^2 dos nanotubos.

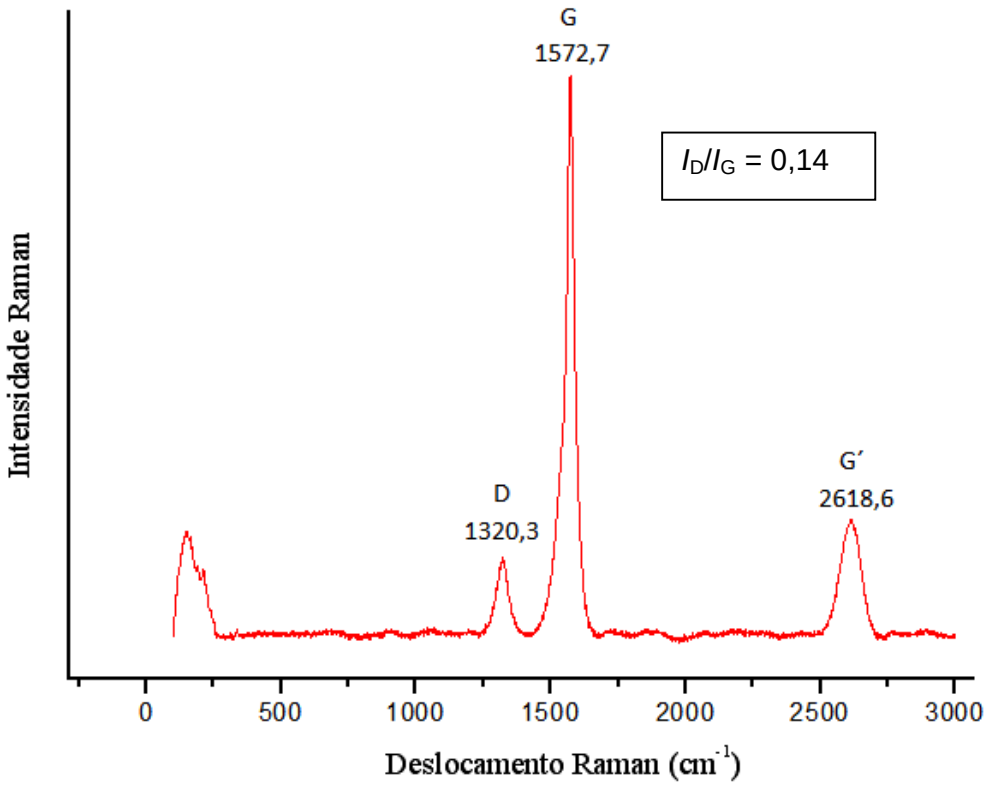

Figura 5.6. Espectroscopia Raman do nanocompósito NTCPS/Al_2O_3.

6 Conclusões

As micrografias e principalmente a espectroscopia Raman, confirmam viabilidade da obtenção de NTCPSs a partir do método DQVC.

Foi possível obter nanocompósito NTCPS/Al_2O_3 através de síntese química utilizando nitrato de alumínio e amônia como materiais precursores da matriz de alumina. A funcionalização covalente aparentemente permitiu uma boa dispersão dos NTCPSs na matriz de alumina.

Através da DRX, verificou-se que a alumina tende a cristalizar na fase gama, que provavelmente seria alcançada com um maior tempo de calcinação.

Apesar do aparente sucesso na produção do nanocompósito, outros ensaios de caracterização ainda são necessários a fim de se obter maiores informações sobre o material, como ensaios mecânicos e de condutividade elétrica. Os valores de BET encontrados para os nanocompósitos são muito próximos aos valores encontrados por Li*et al.* [4], sugerindo que o material obtido seja testado como adsorvente.

7 Trabalhos futuros

- ✓ Caracterizar propriedades do nanocompósito de NTCPS/Al_2O_3, tais como mecânicas, elétricas, térmicas e etc.

- ✓ Obter mais informações dos nanotubos de carbono obtidos, como quiralidade e propriedades eletrônicas

- ✓ Testar o material desenvolvido como adsorvente.

8 Referências bibliográficas

1. Iijima, S. Helical microtubes of graphitic carbon. Nature, 1991, 354:56.

2. Souza Filho, A.; Fagan, S. Funcionalização de nanotubos de carbono. Quim. Nova, 2007, 30:1695.

3. Kumari, L.; Zhang, T.; et al. Synthesis, Microstructure and electrical conductivity of carbon nanotube-alumina nancomposites. Ceramics International, 2009, 35:1775.

4. Li, Y. H.; Wang, S.; et al. Adsorption of fluride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes. Chemical Physics Letters, 2001, 350:412.

5 Ferreira, O. P. Nantotubos de carbon: preparação e caracterização. Monografia, UNICAMP, 2003.

6. Lima, M. D. Síntese de nanotubos de carbono por deposição química de vapor catalisada: correlação entre parâmetros de processo e características estruturais. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

7. Machado, F. M. Nanotubos de carbono como nanoadsorventes na remoção de corantes sintéticos de efluentes aquosos: um estudo experimental e de primeiros princípios. Exame de qualificação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

8. Yao, Y.; Xu, F.; et al. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. Bioresource Technology 101, 2010, 3040:3046.

9. Oliveira, B. L. Síntese de nanotubos de carbono (NTC) por deposição química de vapor empregando Fe/CaCO3 e Fe/NTC como catalisador. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

10. Silva, C. A. Purificação e caracterização de nanotubos de carbono para utilização como suporte de catalisadores em eletrodos de células a combustível. Monografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

11. Banerjee, S; Hemraj-Benny, T; Wong, S. S. Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. Advanced materials 17, 2005, 17:29.

12. Feitosa, J. P. M. Funcionalização covalente e não covalente de nanotubos de carbono. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2009.

13. Freiman, S.; Hooker, S.; Migler, K.; Arepalli S. Measurement issues in single wall carbon nanotubes. Practice guide, 2008, 80p.

14. Jorio, A., Pimenta, M. A., Souza, A. G., Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. New J. Phys. 5, 2003, 139(1)-139(17).

15. Mello, S. A. C. Obtenção de alumina de alta pureza, a partir de alúmen de amônio. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 2000.

16. Pena, R. S. Contribuição ao Estudo da Adsorção de Cátions por Alumina Ativada. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2000.

17. Coine, J. F.; Wulnright, M. S.; Brings, M. P. The influence of physical and chemical of alumina on hydrogen fluoride adsorption.Light Metals,1987, 35-38.

19. Scherer, R. P.; Malvesti, L. A.; Pergher, S. B. C. Estudo da adorção de compostos sulforados utilizando diesel comercial com benzotiofeno e dibenzotiofeno. Quim. Nova, Vol 32, 2009, 34:37.

20. Lima, M. D., Andrade, M. J., Locatelli, A., Balzaretti, N. M., Nobre, F., Bergmann, C. P., et al. The effect of the combustible agents on the synthesis of Fe-Mo/MgO catalysts for the production of carbon nanotubes. Phys. Stat. Sol. B, 244, 2007, 3901-3906.

21. Chen, Q.; Saltiel, C; et al. Aggregation behavior of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous suspension. Journal of Colloid and Interface Science 280, 2004, 91:97.

22. Jesus, P. C. C.; Oliveira H. P. Síntese de alumina pelo método sol-gel e caracterização acompanhada pelo tratamento térmico, 2008.

23. Menezes, V. M. Nanotubos de carbono interagindo com vitaminas B3 e C: um estudo de primeiros princípios. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, 2008.