

*Caracterização por Espectroscopia
de Fotoelétrons
de Nanotubos de Carbono
Funcionalizados*

Jordana Gravito Rodrigues

CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE
FOTOELÉTRONS DE NANOTUBOS
FUNCIONALIZADOS

Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado do Instituto de Ciências
Exatas da Universidade Federal de
Minas Gerais, como requisito parcial
à obtenção do título de Mestre em
Ciências – Física

Orientador: Prof. Roberto Magalhães Paniago

Belo Horizonte, maio de 2011

Agradecimentos

Aos meus pais, que sempre se esforçaram para me educar e me incentivaram durante todo esse tempo, e que com certeza hoje estão muito orgulhosos dessa conquista, e à minha irmã, que pelo simples fato de existir e estar ao meu lado dá mais luz à minha vida. Amo muito vocês...

A toda minha pequena família, pelo apoio e admiração.

Ao professor Rodrigo Gribel Lacerda, que foi quem me abriu as portas para a pesquisa acadêmica e despertou em mim a vontade de ser pesquisadora e ao meu orientador Roberto Paniago, que apesar das dificuldades sempre acreditou que daria certo, dando todo o apoio necessário, e também à professora Ariete, que me ajudou nas análises de Raman, sempre com muita gentileza e competência.

Aos meus amigos do Laboratório de Nanomateriais, e de Física de Superfícies, em especial ao Guilherme que me ajudou sempre que necessário, e aos amigos da graduação e do mestrado pelo convívio e estímulo no dia-a-dia.

Ao meu grande mestre e amigo, Sérgio, que esteve todo o tempo disposto a me ajudar, sempre tentando resolver todos os problemas, como um verdadeiro cientista, tenha certeza, sem você nada disso seria possível.

Às minha amigas, mais que queridas, Ingrid e Juliana, muitos foram os apertos que passamos durante esses anos, mas sempre com bom humor e muito esforço enfrentamos e vencemos cada obstáculo. E a todos os outros amigos, pelo apoio, mesmo não entendendo ao certo o que eu fazia.

Ao meu eterno amado e marido, Agnaldo, que sempre me incentivou e não me deixou desanimar, sei o quanto você torce por mim.

A todos os professores, que contribuíram com um pouco do conhecimento que eu tenho hoje e a toda a equipe técnica do Departamento de Física, pois é graças a vocês que o trabalho é possível.

Às agências de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG. Enfim, um muito obrigado a todos aqueles que contribuíram para que esta pesquisa pudesse ser realizada.

“Penso noventa e nove vezes e nada descubro; deixo de pensar, mergulho em profundo silêncio - e eis que a verdade se me revela”

(Albert Einstein)

Resumo

O presente trabalho trata da caracterização de nanotubos de carbono funcionalizados, através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons (XPS). Os nanotubos utilizados são nanotubos de parede múltiplos (MWNT) crescidos através da deposição química na fase vapor (CVD), e nanotubos de paredes simples (SWNT) crescidos através da descarga por arco elétrico. Por funcionalização entende-se agregação de grupos funcionais às paredes dos nanotubos. A funcionalização de nanotubos é importante para torná-los ainda mais interessantes para aplicações práticas, uma vez que os nanotubos não funcionalizados são materiais apolares, ou seja, eles não se dissolvem em água. A funcionalização realizada foi do tipo covalente, utilizando-se os ácidos H_2SO_4 (SWNT) e HNO_3 (MWNT), com o auxílio de um forno de micro-ondas, o que diminui o tempo da reação. Nas amostras de SWNT percebeu-se que a funcionalização mais eficiente ocorreu no tempo de 20 minutos de processo, já para os MWNT os tempos de 20 e 30 minutos de processo foram os mais satisfatórios. Para tempos de funcionalização menores a eficiência é baixa e para tempos mais longos provavelmente os ácidos degradam os nanotubos. Para o estudo e caracterização da funcionalização desses nanotubos, além da técnica de XPS, foram também utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura (SEM), e espectroscopia Raman. O que se observa é que a técnica de XPS, por ser uma técnica sensível à superfície, mostrou ser a mais apropriada para caracterizar o processo e a eficiência de funcionalização.

Palavras chaves: Nanotubos, Funcionalização, XPS.

Abstract

This work deals with the characterization of functionalized carbon nanotubes, using photoelectron spectroscopy (XPS). The nanotubes are multi-walled nanotubes (MWNT) grown by chemical vapor deposition (CVD) and single-walled nanotubes (SWNT) grown by electric arc discharge. By functionalization we mean the aggregation of functional groups to the walls of the nanotubes. Functionalization of nanotubes is important in order to turn them more interesting for practical applications, since non-functionalized nanotubes are non-polar materials, i.e., they do not dissolve in water. The performed functionalization was of the covalently type, using H_2SO_4 (SWNT) and HNO_3 (MWNT) acids, with the aid of a microwave oven, which reduces the reaction time. From the SWNT samples the most efficient functionalization occurred in 20 minutes of processing time, while for the MWNT, 20 and 30 minutes of reaction were the most effective. For shorter times of processing the functionalization is less effective, and for longer times probably the acids degrade the nanotubes. For the investigation and characterization of the functionalized nanotubes, in addition to the XPS technique, we also used transmission electronic microscopy (TEM), scanning electronic microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. What we observe is that photoelectron spectroscopy, being extremely surface sensitive, was the most successful technique to characterize the process and efficiency of the functionalization.

Keywords: Nanotubes, Functionalization, XPS.

Lista de Figuras

- **2.1:** Representação esquemática da formação do nanotubo de carbono a partir da folha de grafite. 4
- **2.2:** Vista lateral e frontal de um nanotubo de carbono. 5
- **2.3:** Modelos moleculares SWNT com diferentes quiralidades: (a) armchair, (b) zig-zag, (c) quiral, (d) camada de grafeno mostrando o vetor quiral. 6
- **2.4:** Mapa parcial de nanotubos metálicos e semicondutores. 7
- **2.5:** Densidade de estados eletrônicos para SWNT semicondutores e metálicos. 8
- **2.6:** Representações esquemáticas do mecanismo de formação do nanotubo através do método do arco elétrico. 10
- **2.7:** Imagem de microscopia de transmissão (TEM) dos nanotubos coaxiais sintetizados por Ijima. 11
- **2.8:** Eficiência na conversão do grafite (consumido no ânodo) em nanotubos depositados no catodo em função da pressão da câmara^[32]. 12
- **2.9:** Imagem TEM de SWNT com outras partículas ao seu redor^[31]. 13
- **2.10:** Aparato experimental do método de ablação por laser. 14
- **2.11:** Representação esquemática de um típico sistema de CVD. 16
- **2.12:** Esquema dos mecanismos de crescimento via raiz e via topo. 20
- **2.13-** Curva de TG de NTC (a) não purificados; (b) purificados. 22
- **2.14:** Microscopia eletrônica de Varredura de NTC purificados (a) e de NTC não purificados (b) realizadas no Centro de Microscopia da UFMG. 23
- **2.15:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de NTC não purificados (a) e purificados (b) realizadas no Centro de Microscopia da UFMG. 23

- **2.16:** (a) Esquema de nanotubo interagindo com a Ag, se tornando um aceitador de cargas, (b) Espectros Raman de NTC puros e interagindo com Ag.^[64] 26
- **2.17:** (a) Esquema dos nanotubos interagindo com o CrO₃ tornando o tubo um doador de cargas, (b) Espectro Raman dos nanotubos não modificados e dos nanotubos interagindo com CrO₃^[73]. 28
- **2.18:** Esquema para se funcionalizar nanotubos de carbono quimicamente com grupos carboxílicos e depois convertê-los em radicais desejados, como o CO-NH₂. 29
- **2.19:** Rotas químicas para a funcionalização covalente de NTC ^[81]. 30
- **3.1:** (a) Elétrons espalhados elasticamente, (b) Reflexão inelástica, (c) Formação de elétrons secundários, (d) Emissão de elétrons secundários ^[82]. 33
- **3.2:** Fotografia de um microscópio eletrônico de varredura (SEM) ^[83] 34
- **3.3:** Diagrama esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura^[84]. 35
- **3.4:** Esquema dos raios em um SEM, com duas lentes, uma lente condensadora e outra objetiva ^[84]. 35
- **3.5:** Imagem de SEM com elétrons espalhados elasticamente ^[85] 36
- **3.6:** Imagens de SEM de NTC realizadas no Centro de Microscopia da UFMG. 37
- **3.7:** Diagrama esquemático de um Microscópio Eletrônico de Transmissão ^[86]. 38
- **3.8:** Diagrama mostrando formação de imagens em TEM ^[86] 39
- **3.9:** Superposição de espectros Raman com três spots, mostrando a presença de um tubo ressonante em cada medida ^[89]. 41
- **3.10:** Raman de nanotubos de parede simples metálicos e semicondutores, tendo o laser de excitação uma energia de 785nm, mostrando a banda G e o modo de respiração radial ^[91]. 42

- **3.11:** Dependência do livre caminho médio (λ) dos elétrons com relação à sua energia cinética. Os pontos representam dados experimentais para diferentes materiais. Dessa forma o espectro XPS tem uma profundidade de análise de cerca de 10 monocamadas, ou seja, 20 Å ^[92]. 44
- **3.12:** Esquema do processo de emissão dos fotoelétrons (à esquerda) e cascata Auger (à direita)..... 45
- **3.13:** Desenho esquemático de um analisador (esférico) de energia de elétrons. 50
- **3.14:** Espectro de XPS para amostra de AgO (a) e Ag₂O (b) ^[93]..... 51
- **3.15:** Fotografia do aparato experimental utilizado, XPS modelo VG-Escalab 220-iXL, do Departamento de Física da UFMG. 52
- **4.1:** (a) Equipamento utilizado para preparo dos SWNT por arco elétrico e (b) forno utilizado no crescimento dos MWNT por CVD no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG. 54
- **4.2:** Imagens de SEM de MWNT purificados feitas no Centro de Microscopia da UFMG de MWNT purificados. 56
- **4.3:** Nanotubo de carbono funcionalizado com grupo COOH ^[98]. 57
- **4.4:** Espectro de XPS de uma amostra de SWNT não funcionalizado. 58
- **4.5:** Espectro XPS C1s. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: C-sp²: 284,49 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,61 eV; e -COH: 286,50 eV. 59
- **4.6:** Espectro XPS O1s. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,8 eV, pico mais intenso, O-C: 533,6 eV e pico A, atribuído à água: 534,1 eV. 59
- **4.7:** Espectro Raman de SWNT não funcionalizados. 60

- **4.8:** Espectro de XPS de uma amostra de SWNT funcionalizado em solução aquosa de ácido nítrico. 62

- **4.9-** Espectro XPS C1s para SNT funcionalizado em solução aquosa de ácido nítrico. Ajuste dos dados experimentais realizado com quatro picos: C-sp²: 284,5 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,6 eV; -COH: 286,5 eV e C-NH₃ ou C=O: 287,7 eV. 62

- **4.10:** Espectro XPS O1s para SWNT funcionalizado em solução aquosa de ácido nítrico. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,4 eV, e O-C:533,3 eV, pico mais intenso e pico A, atribuído à água: 543,6 eV. 63

- **4.11:** Espectro Raman de SWNT funcionalizado em solução de ácido nítrico. 64

- **4.12: Figura 4.12:** Foto da montagem utilizada para funcionalizar os SWNT em ácido sulfúrico puro, constituído de um micro-ondas (modelo Starty Synth, 60 Hz, 700 W), um sistema de refluxo e um balão de 500 ml. 65

- **4.13:** Foto da montagem utilizada para filtragem e lavagem dos SWNT depois da funcionalização a fim de se retirar o ácido sulfúrico presente. 66

- **4.14:** Espectro de XPS de uma amostra de SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro por 10 minutos. 67

- **4.15:** Espectro XPS C1s para SNT funcionalizado em ácido sulfúrico por 10 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com cinco picos: C-sp²: 284,5 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,8 eV; C=O: 287,0 eV; -COOH: 288,5 eV e -COO : 290,0 eV. 68

- **4.16:** Espectro XPS O1s para SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro por 10 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,6 eV pico mais intenso, O-C: 533,2 eV e pico A, atribuído à água: 534,8 eV. 68

- **4.17:** Espectro de XPS de uma amostra de SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro por 20 minutos. 69

- **4.18:** Espectro XPS para SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro por 20 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com cinco picos: C-sp²: 284,4 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,8 eV; -COH: 286,8 eV; -COOH: 288,3 eV e -COO : 289,8 eV. 70

- **4.19:** Espectro XPS O1s para SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico por 20 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,6 eV, O-C: 533,3 eV, pico mais intenso e pico A, atribuído à água :534,8 eV. 70

- **4.20:** Espectro de XPS de uma amostra de SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro por 30 minutos. 71

- **4.21:** Espectro XPS C1s para SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro por 30 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com cinco picos: C-sp²: 284,4 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,6 eV; -COH: 286,8 eV; -COOH: 288,6 eV e -COO: 290,10eV..... 72

- **4.22:** Espectro XPS O1s para SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico por 30 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,7eV, O-C: 533,2 eV, pico mais intenso e pico A, atribuído à água: 534,8 eV. 72

- **4.23:** Espectro de XPS de uma amostra de SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro por 40 minutos. 73

- **4.24:** Espectro XPS C1s para SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico por 40 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com cinco picos: C-sp²: 284,5eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,6 eV; C=O : 287,7 eV; -COH: 286,5 eV e -COOH: 288,9 eV. 74

- **4.25:** Espectro XPS O1s para SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro por 40 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,6 eV pico mais intenso, O-C: 533,2 eV e pico A, atribuído à água: 534,1 eV. 74

- **4.26:** Espectro Raman dos SWNT funcionalizados em ácido sulfúrico puro por 10, 20, 30 e 40 minutos em comparação com o espectro dos SWNT não funcionalizado. 75
- **4.27:** Gráfico do percentual das ligações de carbono (C1s) em função do tempo de funcionalização dos SWNT em H₂SO₄ puro para –CHO e –COH (a) e C-sp² (b). 79
- **4.28:** Gráfico do percentual das ligações de oxigênio (O1s) em função do tempo de funcionalização em H₂SO₄ puro.. 83
- **4.29:** Gráfico da razão O/C para cada tempo de funcionalização dos SWNT. 80
- **4.30:** Gráfico com a porcentagem atômica do C e do O em função do tempo de funcionalização para as amostras de SWN funcionalizadas em ácido sulfúrico puro.81
- **4.31:** Razão I_D/I_G para os SWNT funcionalizados em ácido sulfúrico puro.... 82
- **4.32:** Espectro de XPS de uma amostra de MWNT não funcionalizado. 83
- **4.33:** Espectro XPS C1s para MWNT não funcionalizado. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: C-sp²: 284,6 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,8 eV; e –COH: 286,8 eV. 84
- **4.34:** Espectro XPS O1s para MWNT não funcionalizado. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,1eV, e O-C:532,9 eV, pico mais intenso, e um pico A, atribuído à água: 534,1 eV. 84
- **4.35:** Espectro Raman de MWNT não funcionalizado.85

- **4.36:** Espectro XPS de uma amostra de MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 15 minutos. 86

- **4.37:** Espectro XPS C1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 15 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com seis picos: C-sp²: 284,5 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,7 eV; -COH: 286,6 eV ; C-NH₃ ou C=O: 287,7 eV; -COOH: 288,9 eV; e -COO : 290,1 eV. 87

- **4.38:** Espectro XPS O1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 15 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,7 eV; O-C:533,3, pico mais intenso, e pico A, atribuído à água: 534,9 eV. 87

- **4.39** Imagens de SEM feitas no Centro de Microscopia da UFMG de MWNT funcionalizados por 15 minutos, (a) magnificação: 100000X; (b) magnificação: 25000X; (c) magnificação: 10000X e (d) magnificação: 5000X. 88

- **4.40:** Imagens de TEM feitas no Centro de Microscopia da UFMG de MWNT funcionalizados por 15 minutos. 89

- **4.41:** Espectro XPS da amostra de MWNT funcionalizado em ácido nítrico por 20 minutos. 89

- **4.42:** Espectro XPS C1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 20 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com seis picos: C-sp²: 284,5 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,6 eV; -COH: 286,5 eV ; C-NH₃ ou C=O: 287,56 eV; -COOH: 288,9 eV; e -COO: 290,1 eV. 90

- **4.43:** Espectro XPS O1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 20 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,2 eV; O-C:533,2 eV, pico mais intenso e pico A, devido à água : 534,9 eV. 90

- **4.44:** Imagens de SEM feitas no Centro de Microscopia da UFMG de MWNT funcionalizados por 20 minutos. (a) magnificação: 100000X; (b) magnificação:

25000X; (c) magnificação: 10000X e (d) magnificação: 5000X.
..... 91

- **4.45:** Imagens de TEM feitas no Centro de Microscopia da UFMG de MWNT funcionalizados em ácido nítrico por 20 minutos. 92
- **4.46:** Espectro XPS de uma amostra de MWNT funcionalizado em ácido nítrico por 25 minutos. 92
- **4.47:** Espectro XPS C1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 25 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com seis picos: C-sp²: 284,5 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,9 eV; -COH: 286,6 eV ; C-NH₃ ou C=O: 287,8 eV; -COOH: 288,9 eV; e -COO: 290,3 eV. 93
- **4.48:** Espectro XPS O1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 25 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,6 eV; O-C:533,5 eV, pico mais intenso, e pico A, atribuído à água : 534,9 eV. 93
- **4.49:** Espectro de XPS de uma amostra de MWNT funcionalizado em ácido nítrico por 30 minutos. 94
- **450:** Espectro XPS C1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 30 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com seis picos: C-sp²: 284,5 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,7 eV; -COH: 286,5 eV ; C-NH₃ ou C=O: 287,5 eV; -COOH: 288,6 eV; e -COO: 290,1 eV. 95
- **4.51:** Espectro XPS O1s ara MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 30 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,3 eV; O-C:533,30 eV, pico mais intenso, e pico A, atribuído à água : 534,8 eV. 95
- **4.52:** Imagens de SEM feitas no Centro de Microscopia da UFMG de MWNT funcionalizados por 30 minutos. (a) magnificação: 100000X; (b) magnificação: 2500X; (c) magnificação: 10000X e (d) magnificação: 5000X. 96

- **4.53:** Imagens de TEM feitas no Centro de Microscopia da UFMG de MWNT funcionalizados em ácido nítrico por 30 minutos. 97

- **4.54:** Espectro de XPS de uma amostra de MWNT funcionalizado em ácido nítrico por 40 minutos. 97

- **4.55:** Espectro C1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 40 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com seis picos: C-sp²: 284,5 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,6 eV; -COH: 286,4 eV ; C-NH₃ ou C=O: 287,5 eV; -COOH: 288,8 eV; e -COO : 290,1 eV. 98

- **4.56:** Espectro XPS O1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 40 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,9 eV; O-C:533,6 eV, pico mais intenso, e pico A, atribuído à água: 534,95 eV. 98

- **4.57:** Imagens de SEM feitas no Centro de Microscopia da UFMG de MWNT funcionalizados por 40 minutos. (a) magnificação: 100000X; (b) magnificação: 25000X; (c) magnificação: 10000X e (d) magnificação: 5000X. 99

- **4.58:** Imagens de TEM feitas no Centro de Microscopia da UFMG de MWNT funcionalizados em ácido nítrico por 40 minutos. 100

- **4.59:** Espectro Raman dos MWNT funcionalizados em ácido nítrico puro por 15, 20, 30 e 40 minutos em comparação com o espectro dos MWNT não funcionalizado. 100

- **4.60:** Gráficos do percentual das ligações C1s em função do tempo de funcionalização dos MWNT funcionalizados em HNO₃ puro para -CHO e -COH (a) e C-sp² (b). 104

- **4.61:** Gráfico comparativo com a porcentagem das ligações do oxigênio em função do tempo de funcionalização dos MWNT em HNO₃ puro. 105
- **4.62:** Gráfico com a porcentagem atômica do C1s e do O1s em função do tempo de funcionalização para as amostras de MWNT funcionalizados em ácido nítrico puro..... 105
- **4.63:** Razão I_D/I_G dos MWNT funcionalizados em ácido nítrico puro. 106

Lista de Tabelas

- **3.1:** Notação espectroscópica e de raios-X. 47
- **3.2:** Características das linhas usadas em XPS, com os seus respectivos picos satélites.
..... 48
- **4.1:** Dados das energias (em negrito) e áreas de cada ligação C1s e O1s nas amostras de SWNT não funcionalizado, funcionalizado em solução aquosa de NH₃ e em H₂SO₄ puro (10, 20, 30 e 40 minutos). 76
- **4.2:** Intensidades relativas dos picos de cada ligação c1s e O1s nas amostras de SWNT não funcionalizado, funcionalizado em solução aquosa de NH₃ e em H₂SO₄ puro (10, 20, 30 e 40 minutos). 77
- **4.3:** Tabela das frações atômicas do oxigênio em função do carbono para os SWNT não funcionalizado, funcionalizado em solução aquosa de NH₃ e em H₂SO₄ puro (10, 20, 30 e 40 minutos). 78
- **4.4:** Dados das energias (em negrito) e das áreas de cada pico nas amostras de MWNT funcionalizados em ácido nítrico. 101
- **4.5:** Dados das intensidades relativas de cada pico nas amostras de MWNT funcionalizados. 102
- **4.6:** Tabela das frações atômicas do oxigênio em função do carbono para os MWNT funcionalizados em ácido nítrico. 103

Lista de acrônimos

- **CVD:** *Chemical vapor deposition* (Deposição química na fase vapor).
- **MWNT:** *Multi-walled nanotubes* (Nanotubos de paredes múltiplas).
- **NTC:** Nanotubos de carbono.
- **RBM:** *Radial breathing mode* (Modo de respiração radial).
- **SEM:** *Scanning electron microscopy* (Microscopia eletrônica de varredura).
- **SWNT:** *Single-walled nanotubes* (Nanotubos de parede simples).
- **TEM:** *Transmission electron microscopy* (Microscopia eletrônica de transmissão).
- **XPS:** *X-ray photoelectron spectroscopy* (Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X).

Sumário:

1- INTRODUÇÃO	1
2-NANOTUBOS DE CARBONO	3
2.1- CARACTERÍSTICAS GERAIS	3
2.1.1- Propriedades eletrônicas.....	7
2.1.2- Propriedades mecânicas e térmicas	9
2.2-MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO	9
2.2.1- Descarga por arco elétrico	10
2.2.2- Ablação por laser	14
2.2.3- Deposição química de vapor	15
2.3- MECANISMOS DE CRESCIMENTO	18
2.4- PURIFICAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO	20
2.5-FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO	24
2.5.1- Interações não-covalentes	24
2.5.2- Interações covalentes	27
3- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	31
3.1- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	31
3.1.1- Interação do feixe eletrônico com o material	32
3.1.2- Funcionamento do SEM	33
3.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	38
3.3- ESPECTROSCOPIA RAMAN	40

3.4- ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS POR RAIOS-X	44
3.5- ANÁLISE QUANTITATIVA DO ESPECTRO	49
4-RESULTADOS	53
4.1- Crescimento dos nanotubos de carbono	53
4.2- Purificação dos nanotubos de carbono	55
4.3- Funcionalização dos nanotubos de carbono	56
4.3.1- Funcionalização de SWNT com ácido nítrico em solução aquosa	61
4.3.2- Funcionalização de SWNT com ácido nítrico puro	64
4.4- Funcionalização de MWNT com ácido nítrico puro	83
5- CONCLUSÃO	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

Capítulo 1

Introdução

Com as descobertas feitas na área da nanotecnologia ao longo dos últimos anos, se percebe o quanto é importante para o avanço tecnológico, se conhecer as propriedades da matéria na escala nanométrica e é isso que tem despertado o interesse de pesquisadores, e foi também o que motivou a realização deste trabalho.

A pesquisa em nanotubos é motivada pelas suas extraordinárias propriedades mecânicas, eletrônicas e térmicas, entretanto, para que muitas dessas propriedades possam ser aproveitadas tecnologicamente os NTC (nanotubos de carbono) devem ser integrados em sistemas mais complexos. Um método utilizado para essa integração é através da funcionalização química, que permite ligações químicas entre os NTC e o material de interesse.

Nessa dissertação foi realizada a preparação de nanotubos de carbono, sua purificação (de fundamental importância para que estes possam ser utilizados em algumas aplicações), funcionalização, e a caracterização através das técnicas espectroscopia de fotoelétrons (XPS), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM), além de espectroscopia Raman.

Os nanotubos investigados foram nanotubos de paredes múltiplas (MWNT) e de parede simples (SWNT). Os MWNT foram crescidos através do método de deposição química de vapor (CVD), onde ocorre a reação de decomposição de um vapor ou de um gás precursor contendo átomos de carbono na presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte. Os SWNT foram crescidos através do método de Arco Elétrico, que é baseado em uma descarga elétrica geradas por dois eletrodos cilíndricos de grafite em uma câmara de aço contendo algum gás inerte.

A dissertação foi dividida em 5 capítulos. O capítulo 1 refere-se à introdução O capítulo 2 mostra um breve histórico sobre o desenvolvimento dos estudos sobre os nanotubos de carbono, seus métodos de crescimento, purificação e funcionalização. No capítulo 3 são descritas as técnicas de caracterização utilizadas, que são a microscopia

eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia Raman e em especial a espectroscopia de raios-X, (XPS) que é o principal método de análise utilizado nesta dissertação para se caracterizar os nanotubos de carbono. No capítulo 4 são descritos os resultados do crescimento, da purificação, e da funcionalização das amostras de nanotubos de carbono realizadas no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG, e apresentadas as caracterizações realizadas nas amostras. O capítulo 5 refere-se à conclusão desta pesquisa.

Capítulo 2

Nanotubos de Carbono

Os nanomateriais, ou seja, sólidos que possuem dimensões da ordem de alguns nanômetros, são muito importantes por uma série de razões. Nos nanomateriais a razão entre a área superficial e o volume é muito grande, aumentando muito as interações químicas (e físicas) e conferindo aos mesmos, grande importância em catálise, por exemplo. Além disso, suas propriedades podem ser bem diferentes das encontradas no “bulk”. Em nanomateriais tamanho e morfologia são variáveis vitais na determinação das propriedades físico-químicas desejadas. Nanotubos de carbono, o foco deste trabalho, são estruturas únicas com propriedades mecânicas e eletrônicas notáveis. Essas novas estruturas são as mais flexíveis e resistentes a tensões que já foram produzidas, sendo uma das grandes promessas tecnológicas do século XXI.

2.1 Características Gerais

O carbono é um elemento muito importante para a vida, além de ser muito abundante. Quando átomos de carbono ligam-se entre si, dependendo da natureza da ligação, compostos com estruturas inteiramente distintas podem ser gerados, como o grafite e o diamante, ou ainda formar estruturas fechadas com milhares de átomos, como é o caso dos nanotubos de carbono ^[1] (NTC) e dos fulerenos ^[2]. Esse comportamento do carbono, de apresentar tantos tipos de ligações, se deve às diferentes hibridizações que o carbono pode assumir (sp , sp^2 , sp^3).

Com a descoberta dos fulerenos, começou-se uma grande busca de outras estruturas fechadas de carbono, e em 1991 Sumio Iijima ^[3], apresentou uma nova estrutura fechada de carbono, a qual foi denominada nanotubo de carbono, exatamente pela forma tubular e de dimensões nanométricas dessa estrutura. Os nanotubos de carbono (NTC) são

estruturas cilíndricas com diâmetros da ordem de nanômetros e de comprimentos da ordem de microns, o que leva a grandes razões comprimento/diâmetro.

Os nanotubos de carbono são cerca de 100 mil vezes mais finos que um fio de cabelo, e possuem a maior resistência mecânica dentre todos os materiais conhecidos. Além disso, se destacam também por serem excelentes condutores de calor e de eletricidade. Essa conjugação de notáveis propriedades desse novo material tem despertado grande interesse nos cientistas.

Uma forma simples de se gerar um nanotubo consiste em se enrolar uma camada de grafite (grafeno) na forma de cilindros com diâmetros nanométricos (figura 2.1). Os NTC podem ser classificados quanto ao número de camadas como sendo, (i) nanotubos de parede única (SWNT, do inglês single-wall nanotubes) que são constituídos por apenas uma camada cilíndrica de grafite; e (ii) nanotubos de paredes múltiplas (MWNT, do inglês multi-wall nanotubes), que são constituídos por vários cilindros concêntricos de grafite, espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro ^[4]. Na figura 2.2 veja a configuração atômica de uma seção lateral de um nanotubo.

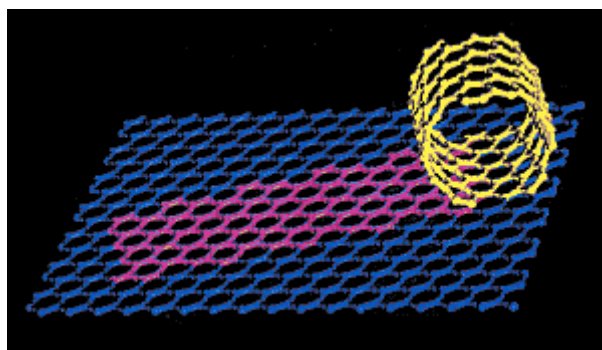


Figura 2.1: Representação esquemática da formação do nanotubo de carbono a partir de uma camada de grafite (grafeno) ^[5].

O que explica essa força motriz que faz com que ocorra a formação de nanoestruturas fechadas de carbono é a existência no grafite de altas energias de ligações pendentes em átomos periféricos ^[4]. A eliminação destas ligações então, se daria com o enrolamento da folha de grafite.

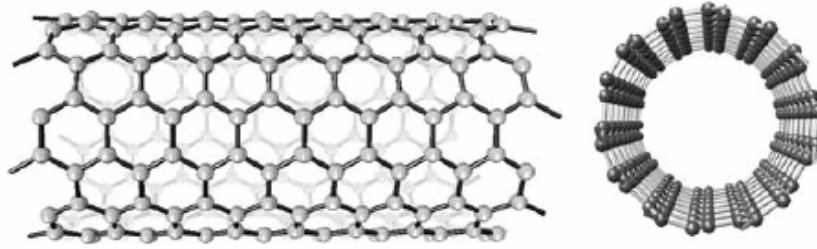


Figura 2.2: Vista lateral e frontal de um nanotubo de carbono.

A maneira pela qual a folha de grafite se enrola irá determinar a estrutura dos nanotubos e suas propriedades físicas. Existem várias possíveis direções para a camada de grafite se enrolar. Os dois parâmetros estruturais que devem ser levados em consideração são: o diâmetro (d_t) e o ângulo quiral (Θ), também chamado de quiralidade. Desta maneira, os nanotubos são definidos por um vetor e um ângulo quiral. Usando uma estrutura de uma rede hexagonal bidimensional (figura 2.3), pode-se descrever, em uma primeira aproximação, a estrutura dos nanotubos. O vetor quiral \mathbf{C}_h , que é uma combinação dos vetores de base (\mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2) da rede do grafeno, e conecta dois pontos cristalograficamente equivalentes da rede hexagonal, é definido pela equação 2.1:

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (2.1)$$

onde m e n são números inteiros. Os vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 possuem o mesmo módulo, dessa forma :

$$|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 3^{1/2} a_{C-C} = 3^{1/2} 1,42 = 2,46 \text{ \AA} \quad (2.2)$$

onde a_{C-C} é a distância da ligação carbono-carbono na folha de grafeno. Desprezando os efeitos da curvatura no comprimento das ligações C-C, o diâmetro pode ser obtido a partir do módulo do vetor quiral \mathbf{C}_h . O comprimento da circunferência do nanotubo é dado por πd_t , dessa forma teremos que:

$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \frac{a (n^2 + m^2 + nm)^{1/2}}{\pi} \quad (2.3)$$

O ângulo quiral (Θ) é definido pela equação 4:

$$\Theta = \cos^{-1}[(n+m/2)/(n^2+nm+m^2)^{1/2}] \quad (2.4)$$

No caso dos nanotubos onde $\Theta=0^\circ$ e $\Theta=30^\circ$ temos o modelo aquiral e os denominamos de “zig-zag” (n,0) e “armchair” (n,n), respectivamente. Os nanotubos com $0^\circ < \Theta < 30^\circ$ são denominados de quirais^[7], veja figura 2.3.

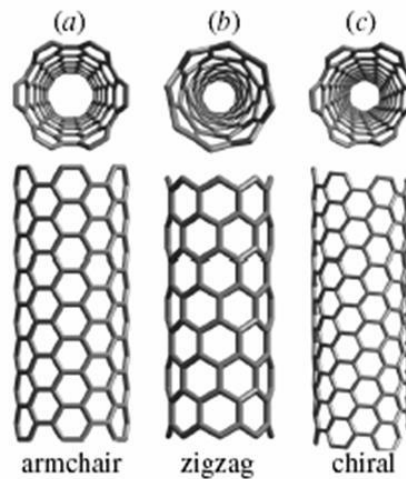


Figura 2.3: Modelos moleculares SMCNTs com diferentes quiralidades: (a) armchair, (b) zig-zag, (c) quiral^[6] e vetor quiral representado na rede hexagonal (d).

No caso dos nanotubos de parede múltiplas, cada um dos cilindros pode possuir natureza distinta, ou seja, armchair, zig-zag ou quiral. As propriedades dos SWNT são fortemente influenciadas pelo seu diâmetro e quiralidade, principalmente as propriedades eletrônicas.

2.1.1 Propriedades eletrônicas

As propriedades dos nanotubos e do grafeno estão intimamente relacionadas. Os nanotubos podem ser metálicos ou semicondutores. O grafeno possui um gap (separação entre a banda de condução e a banda de valência) de energia nula nos pontos K da Zona de Brillouin, ou seja, a banda de valência toca a banda de condução nesses pontos ^[8]. Já nos nanotubos os estados eletrônicos permitidos são restritos, pois, ao longo da circunferência do nanotubo existe uma quantização dos comprimentos de onda associados à função de onda dos elétrons. Somente são permitidos números inteiros de comprimentos de onda. Então os nanotubos são metálicos se os estados permitidos dos nanotubos contêm os pontos K do grafite, caso contrário são semicondutores. ^[9] (figura 2.4)

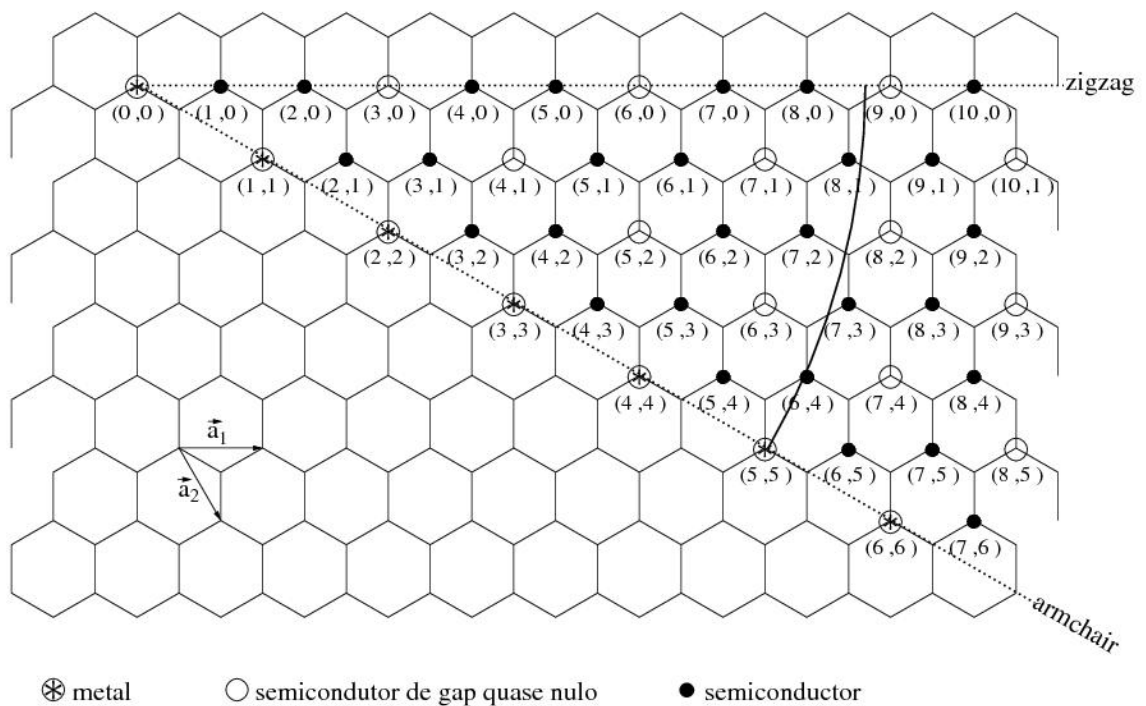


Figura 2.4: Mapa parcial de nanotubos metálicos e semicondutores. Observa-se que os pontos com diferentes índices (n, m) que pertencem a um mesmo arco de circunferência, correspondem a NTC com igual diâmetro. Por exemplo, os nanotubos $(5,5)$ e $(6,4)$ apresentam aproximadamente iguais diâmetros ^[10].

Como o comprimento dos nanotubos é normalmente grande (micrômetros) os vetores de onda ao longo do eixo são contínuos. Em geral, o caráter metálico ou semicondutor de um nanotubo é determinado pelos índices m e n . Devido às propriedades de simetria do grafeno ^[11,12], temos que, se $n-m$ for múltiplo de 3 o nanotubo é semicondutor de “gap” quase nulo, se $n-m$ não for múltiplo de 3 então ele é um semicondutor, já no caso especial de se ter $m=n$ tem-se um nanotubo metálico.

Na figura 2.5, pode-se ver a densidade de estados eletrônicos de um nanotubo semicondutor (figura 2.5a) e de um nanotubo metálico (figura 2.5b). Veja que a densidade de estados apresenta picos, de forma que o sistema 1D tem características quase que moleculares e isso se deve à quantização dos estados permitidos ao longo da circunferência do nanotubo.

Para nanotubos semicondutores os estados preenchidos, estados de valência π , estão localizados abaixo do nível de Fermi e existe uma lacuna de energia entre o primeiro estado preenchido da banda de valência e o primeiro estado vazio, estado de valência π^* , da banda de condução. Para os nanotubos metálicos o nível de Fermi é ocupado e não existem lacunas de energia entre níveis preenchidos e não preenchidos ^[13]. Observou-se que para NTC semicondutores a energia do “gap” apresenta uma dependência com o inverso do diâmetro dos tubos.

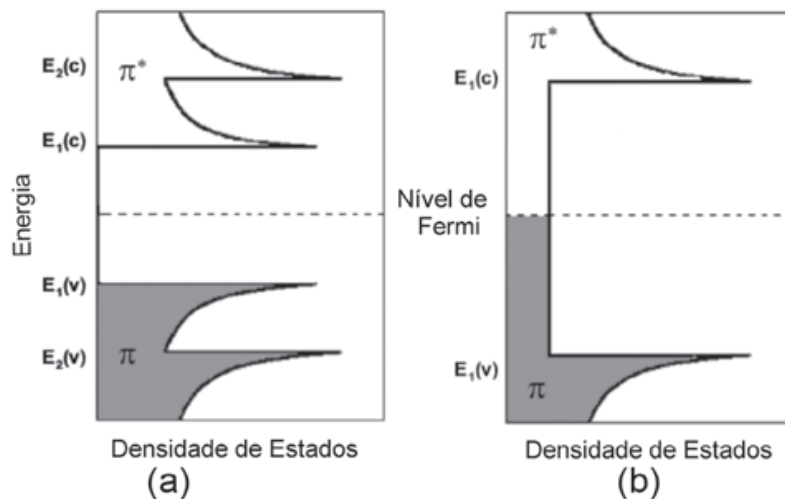


Figura 2.5: Densidade de estados eletrônicos para SWNT (a) semicondutores, (b) metálicos ^[13].

2.1.2 Propriedades Mecânicas e Térmicas

O diamante é um dos materiais mais resistentes da natureza, devido às ligações C-C do tipo sp^2 presentes na estrutura do grafite. Dessa forma, os NTC, que se formam a partir do enrolamento da folha de grafeno, também são considerados um dos materiais mais resistente já conhecido, além disso, são flexíveis e não se quebram ao serem curvados ^[14]. Alguns trabalhos teóricos sobre as propriedades mecânicas dos NTC forma realizados por Brenner e colaboradores e demonstraram que os SWNT podiam exibir um módulo de Young comparável ao do diamante ^[15]. Também foi demonstrado teoricamente que essas propriedades mecânicas dependem do diâmetro dos nanotubos ^[16]. Foi estimado que para SWNT de aproximadamente 1nm de diâmetro o módulo de Young é da ordem de 0,6-0,7 TPa ^[16].

A condutividade térmica dos NTC, que é dominada por fônons, ao longo do eixo do tubo, é uma das mais elevadas quando comparada a outros materiais. Lorentz e Rudolf foram os primeiros a discutir essa propriedade ^[17]. Enquanto no grafite os fônons dominam o calor específico acima dos 20 K, no caso dos nanotubos de carbono eles dominam em todas as temperaturas ^[18,19].

2.2 Métodos de preparação dos nanotubos de carbono

Três métodos são, atualmente, os mais utilizados na preparação dos nanotubos de carbono: descarga por arco ^[20,21], ablação por laser ^[22] (métodos de alta temperatura), e deposição química em fase vapor ^[23] CVD (método de baixa temperatura). Os métodos de descarga por arco e de ablação por laser são baseados na condensação de átomos de carbono gerados pela evaporação de carbono a partir de um precursor sólido, normalmente grafite de alta pureza. Dessa forma, a temperatura envolvida nesse processo aproxima-se da temperatura de fusão do grafite, de 3000° a 4000°C. O método de CVD se baseia na decomposição de gases ou vapores precursores que contenham átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, sobre um metal catalisador, e ocorre a uma temperatura abaixo de 1000°C. Nas próximas seções serão discutidos cada um desses métodos e os parâmetros importantes envolvidos.

2.2.1 Descarga por Arco Elétrico

Este método foi utilizado, inicialmente, para se produzir fullerenos C_{60} [24], e é atualmente um dos mais utilizados na preparação de nanotubos de carbono, apesar de ser um método que produz uma mistura complexa, com vários compostos que precisam ser purificados posteriormente para se separar os NTC da fuligem e de resíduos metálicos. O método se baseia em uma descarga por arco elétrico, gerada por dois eletrodos cilíndricos de grafite em uma câmara de aço, geralmente contendo algum gás inerte, como argônio ou hélio (figura 2.6) [25]. Os dois eletrodos de grafite devem ser mantidos a uma distância bem pequena um do outro, cerca de 1 mm, pois somente assim a corrente irá passar, gerando um plasma entre eles, onde a temperatura é muito alta. O grafite é então sublimado do eletrodo positivo (ânodo) e é depositado ou no catodo ou nas paredes da câmara. São nestes depósitos que os nanotubos são encontrados.

Para se evitar flutuações no plasma, é necessário que a distância entre os eletrodos seja mantida constante, e como o ânodo vai se desgastando, diminuindo seu tamanho durante o processo, este deve se movimentar durante todo o tempo no sentido do catodo.

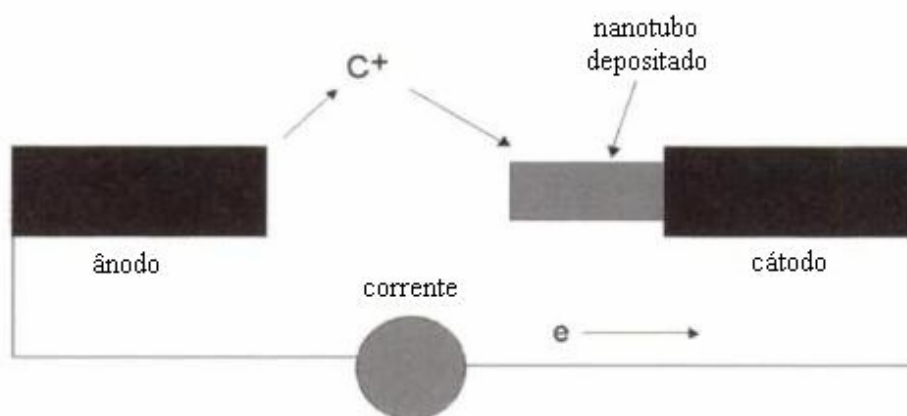


Figura 2.6: Representação esquemática do mecanismo de formação do nanotubo através do método do arco elétrico [27].

O método de descarga por arco foi usado por Iijima ^[26] na obtenção dos primeiros nanotubos registrados, e os tubos obtidos apresentavam vários cilindros concêntricos, nanotubos de paredes múltiplas (figura 2.7), com variações dos diâmetros internos e externos desses nanotubos e do número de paredes.

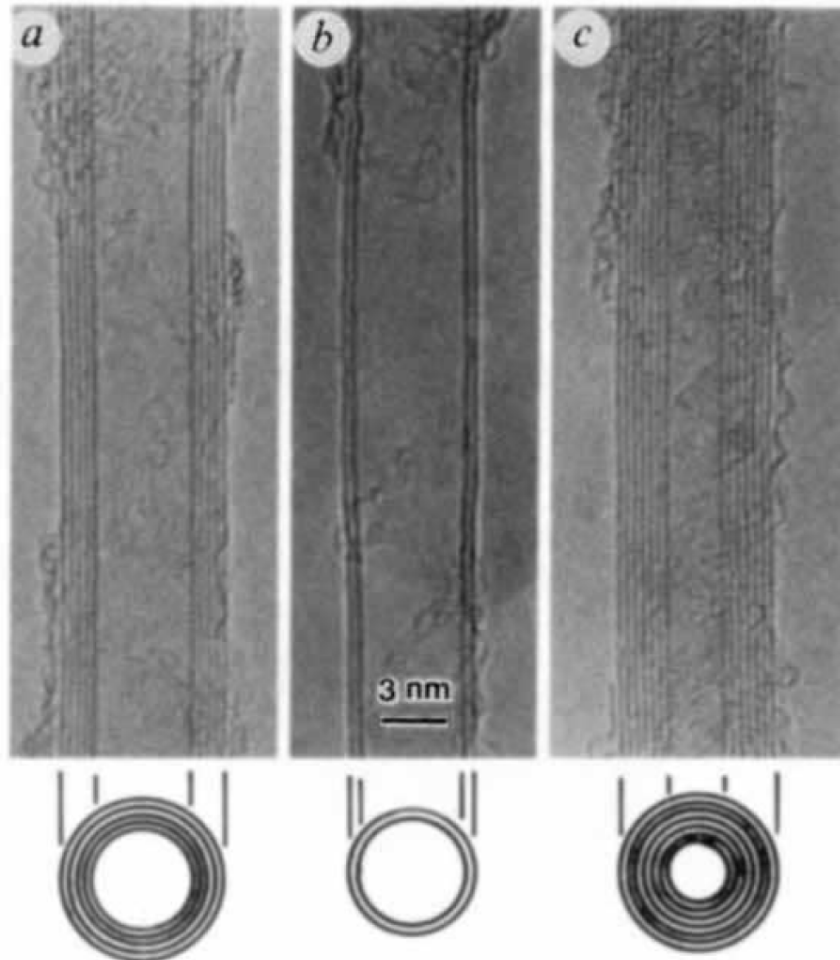


Figura 2.7: Imagem de microscopia de transmissão (TEM) dos nanotubos coaxiais sintetizados por Iijima ^[26]. Tubos contendo (a) 5 paredes, (b) 2 paredes e (c) 7 paredes.

Muitos pesquisadores tem investigado formas de se aumentar o rendimento e a pureza dos mesmos. Para aperfeiçoar o rendimento, as condições de síntese, tais como, o gás inerte utilizado (hélio ou argônio), a natureza da corrente aplicada (AC ou DC), a tensão elétrica e o tamanho dos eletrodos foram variados em um trabalho de Ebbesen et.al ^[28].

O maior rendimento e o material mais puro foram encontrados para uma pressão da câmara de 500 torr de hélio, sendo que para pressões maiores ou menores os rendimentos foram inferiores. Com uma tensão aplicada de 18 V, o rendimento máximo alcançado foi de 25%, já quando argônio e corrente alternada (entre 10 V e 18 V) foram utilizados o rendimento e a qualidade dos nanotubos foi menor. Mas mesmo com a otimização do processo pelos autores observou-se a presença de partículas com outras morfologias misturadas aos tubos. O diâmetro dos nanotubos obtidos foi da ordem de 2-20 nm e o comprimento acima de $1\mu\text{m}$ [28].

Como se sabe, no processo de descarga por arco elétrico, parte do grafite evaporado se transforma em fuligem e outra parte em nanotubos, que se depositam no catodo. Dessa forma, quanto maior for o depósito de material no catodo, maior será o rendimento do processo. Essa eficiência depende, dentre outros fatores, da pressão na câmara (figura 2.8), além disso a maior eficiência se dá quando argônio é utilizado como gás inerte. Isso pode ser explicado pelo rápido esfriamento do hélio que favorece a formação de fuligem, enquanto que o argônio consegue manter a alta temperatura do vapor de carbono, favorecendo a formação de nanotubos que necessitam de uma maior energia para se formar do que a fuligem.

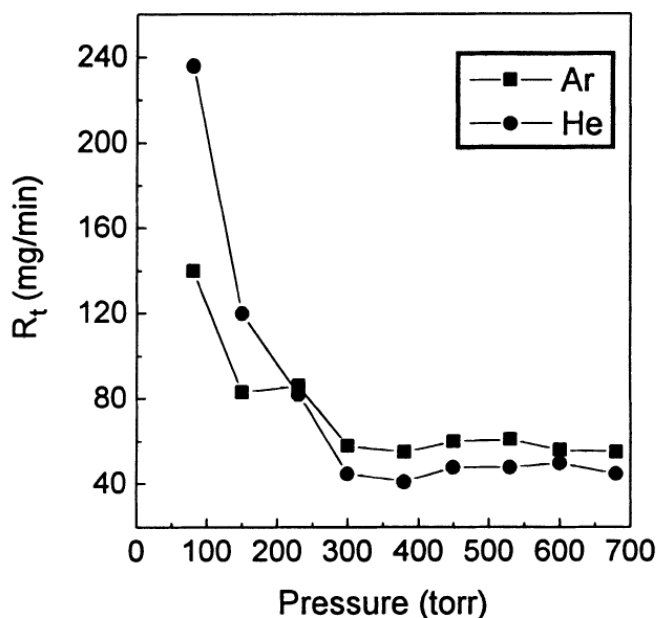


Figura 2.8: Eficiência na conversão do grafite (consumido no ânodo) em nanotubos depositados no catodo em função da pressão da câmara [29].

Quando uma mistura de carbono e metais de transição (Fe, Co, Ni, Y ou uma combinação deles) é colocada no ânodo que será submetido ao processo se obtém nanotubos de parede simples ^[29,30,31] e tais nanotubos se apresentam isolados ou na forma de feixes (figura 2.9). Acredita-se que as partículas metálicas atuam como catalisadores homogêneos na fase vapor, provocando o crescimento dos SWNT ^[31].

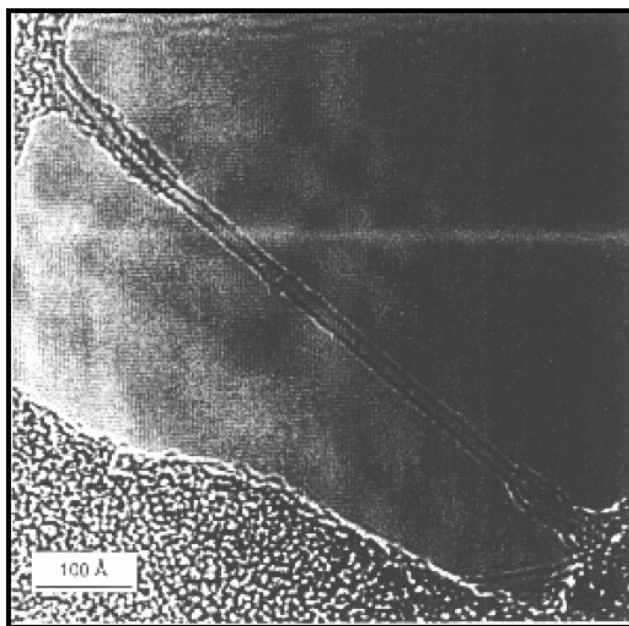


Figura 2.9: Imagem TEM de SWNT com outras partículas ao seu redor ^[31].

O diâmetro dos SWNT se aproximam de 1nm, tanto os produzidos isolados quanto os que crescem em feixes e o comprimento varia bastante, de 500 nm até 10 μm ^[29,30,31]. Dependendo da variação das condições de síntese, como a geometria do reator, pressão, tensão, corrente e outras, os SWNT podem ou não ser formados.

Como neste método existem muitos parâmetros que se pode variar, inúmeros são os estudos realizados na tentativa de se otimizar o processo. Zhang e colaboradores ^[32], por exemplo, investigaram a influência do gás inerte, hélio ou argônio, no intervalo de pressão de 80-680 torr na distribuição dos diâmetros dos MWNT e observou que a variação dos diâmetros dos nanotubos é menor quando se utiliza o argônio, a uma determinada pressão constante. Também foi observado que o diâmetro médio dos nanotubos produzidos com argônio foi menor do que com o hélio.

Apesar de muito utilizado, o método a descarga por arco, ainda apresenta muitas limitações na aplicação comercial. Em primeiro lugar, o aumento de escala do sistema é limitado pela alta energia requerida, pelo tamanho do ânodo e a dissipação do calor gerado. Além disso, como o processo é realizado com uma energia muito alta é muito difícil se ter controle preciso do que realmente está acontecendo. Por fim, o produto gerado apresenta várias impurezas que necessitam de purificação, o que também não é simples de ser feito. A vantagem do método de descarga por arco elétrico é que os nanotubos obtidos apresentam uma ótima qualidade estrutural, já que são obtidos a altas temperaturas.

2.2.2 Ablação por Laser

O método de ablação por laser se assemelha em alguns pontos com a descarga por arco elétrico. Neste método, o grafite é vaporizado pela irradiação do laser na presença de um gás inerte (figura 2.10) ^[32,33]. Historicamente, o método da ablação por laser foi o primeiro utilizado para gerar fulerenos na fase gasosa ^[2].

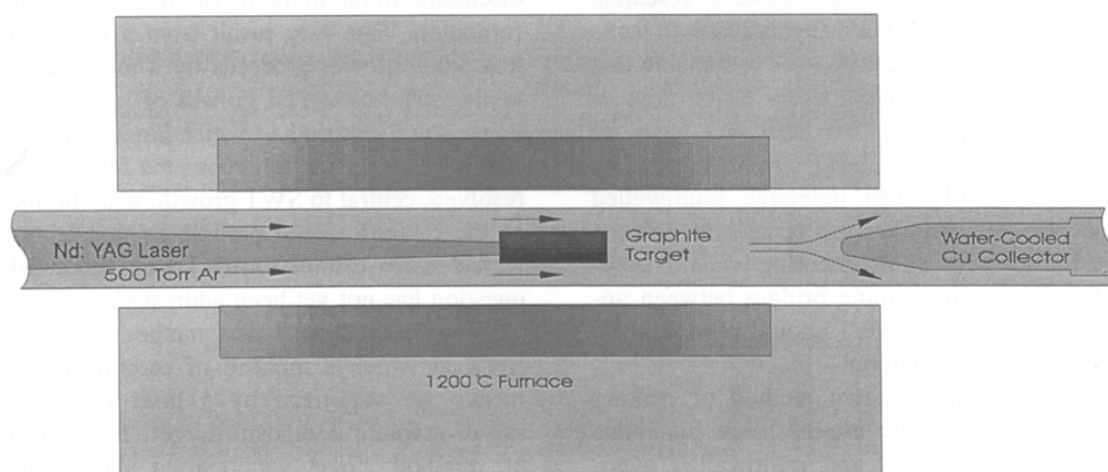


Figura 2.10: Aparato experimental do método de ablação por laser ^[34].

Essa técnica é baseada na vaporização do carbono a partir da superfície de um bastão de grafite, com um diâmetro de aproximadamente 1,25 cm, em um fluxo de hélio ou de argônio, com uma velocidade de 0,2-2 cm/s e uma pressão de 500 torr ^[32]. Esse processo resulta numa fuligem que é carregada pelo gás injetado e coletada numa superfície resfriada do forno, sendo que o processo ocorre a uma temperatura de 1200°C. O laser utilizado é normalmente um laser pulsado Nd:YAG.

O método de ablação por laser, assim como a descarga por arco, também produz nanotubos de paredes simples e de paredes múltiplas. No caso dos MWNT, estes são produzidos quando grafite puro é submetido à ablação. Os nanotubos obtidos por Zhang et al ^[32] apresentaram de 4 a 24 cilindros concêntricos, e comprimento superior a 300 nm. Esses autores observaram maior quantidade de defeitos estruturais quando a temperatura foi reduzida, e abaixo de 1200°C não houve formação dos nanotubos.

Já a produção dos SWNT acontece quando uma pequena quantidade de metais de transição é misturada ao grafite (Fe, Ni, Co, e Y, ou uma mistura deles) ^[33,35]. Estes nanotubos apresentam diâmetros uniformes e uma grande tendência de formar feixes. Os metais de transição apresentam, mais uma vez, grande influência na obtenção dos SWNT, porém os mecanismos ainda não são muito bem estabelecidos.

Uma das vantagens da ablação por laser é que os nanotubos produzidos são mais puros que os da descarga por arco (70-90% de pureza) ^[35], mas ainda assim restam impurezas que devem ser retiradas através de um processo de purificação. Um aspecto negativo desse método é que a produção em larga escala não é possível, devido à sofisticação do aparato experimental necessário.

2.2.3 Deposição Química de Vapor (CVD)

O método de deposição química de vapor (CVD) é um método que tem um custo mais baixo se comparado ao método de descarga por arco e de ablação por laser, e requer temperaturas mais baixas, (500 - 1000°C) ^[36], podendo gerar tanto SWNT quanto MWNT. Neste método os parâmetros são mais facilmente controlados, já que ele ocorre a uma temperatura mais baixa. No processo ocorre a reação de decomposição de um vapor ou de um gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente hidrocarbonetos, na presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte. Os

nanotubos são nucleados e crescidos pelos átomos de carbono advindos da decomposição do precursor.

O catalisador é geralmente um metal de transição (Fe, Ni, Co) e pode ser gerado *in situ*. A altas temperaturas o carbono tem solubilidade finita nesses metais, o que leva a formação de uma solução metal-carbono que permite um determinado mecanismo de crescimento. Mais uma vez, o catalisador é fundamental para a formação dos nanotubos. A qualidade e forma dos nanotubos crescidos dependem fortemente da temperatura do crescimento ^[37]. As temperaturas típicas de crescimento para os SWNT e para os MWNT dependem dos parâmetros utilizados no processo ^[38,39].

No caso do processo feito com catalisadores gerados *in situ*, normalmente, se empregam metalocenos ^[40,41] ou $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ^[42,43] como fontes de metais. Sen e colaboradores ^[40] realizaram um estudo onde ocorreu a decomposição de uma mistura de metaloceno (cobaltoceno, ferroceno e níquelceno) e benzeno para a obtenção de MWNT. Essas decomposições ocorreram em um tubo de quartzo em dois estágios. No primeiro, foi colocado o metaloceno (a aproximadamente 200°C) e o vapor gerado devido à sublimação foi carregado pelo fluxo de gases (H_2 , Ar e vapor de benzeno) para o segundo estágio, onde ocorre a pirólise a uma temperatura de 900°C . Nas paredes do tubo de quartzo se depositam os nanotubos de carbono (figura 2.11).

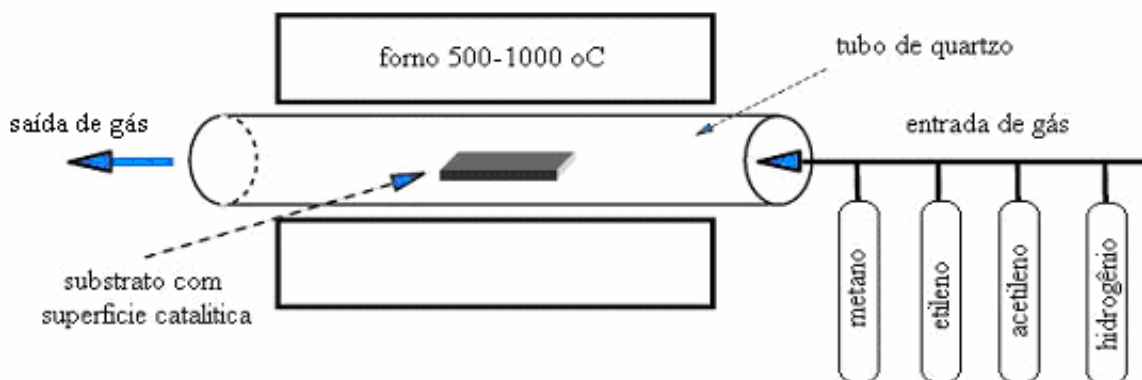


Figura 2.11: Representação esquemática de um típico sistema de CVD.

Pode-se também, através do processo de CVD, sintetizar SWNT. Satishkumar e colaboradores^[43], utilizaram a pirólise de uma mistura de acetileno/ Fe(CO)₅, a 1100°C em atmosfera de argônio, para produzi-los. O Fe(CO)₅ fornece as partículas metálicas necessárias para o crescimento dos nanotubos, sendo que a razão acetileno/ Fe(CO)₅ e a temperatura são parâmetros fundamentais no processo.

Outra forma de se obter nanotubos de parede simples ou de parede múltiplas é através da decomposição catalítica de hidrocarbonetos utilizando um catalisador suportado. Normalmente se usa suportes de sílica ou alumina^[44].

A síntese de MWNT foi realizada por Pan e colaboradores^[45] pela pirólise de acetileno a 600°C sobre filme de sílica contendo nanopartículas de ferro metálico. Com este processo os nanotubos crescem alinhados perpendicularmente à superfície do substrato. Esses tubos crescem espaçados de forma uniforme e possuem um diâmetro de 20-40 nm sendo de alta pureza. Outra característica importante é que esses nanotubos apresentam poucos defeitos estruturais e são formados de 12 a 30 cilindros concêntricos. Os nanotubos, no entanto, apresentam nanopartículas de ferro em sua extremidade superior, que foram removidas do substrato durante o crescimento, o que indica que as partículas do catalisador promovem o crescimento dos nanotubos.

Lee et al^[46] cresceram MWNT alinhados verticalmente sobre a superfície de um filme fino de SiO₂, contendo níquel metálico como catalisador, e sendo a fonte de carbono o acetileno, a uma temperatura de 850-950°C, e observaram que os nanotubos não apresentavam nanopartículas metálicas encapsuladas, ao contrário do que foi observado por Pan e colaboradores^[45], porém o diâmetro externo e o número de paredes diminuía nas pontas dos tubos, o que não foi explicado pelos pesquisadores.

Muitos outros grupos de pesquisadores têm trabalhado com síntese de nanotubos de carbono por CVD pelo método do catalisador suportado^[47,48], que pode ser influenciada tanto pela natureza do suporte como pela natureza do catalisador, porém não discutiremos aqui estes outros trabalhos. Para terminar, o método de CVD produz nanotubos de alta pureza quando comparados aos métodos de descarga por arco e de ablação por laser, mas como a temperatura empregada neste tipo de crescimento é menor, tende a produzir nanotubos com defeitos estruturais em suas pontas e paredes. Quando os defeitos representam um problema para a aplicação desejada dos nanotubos, um tratamento térmico em alta temperatura pode ser realizado^[49].

2.3 Mecanismos de crescimento

Apesar do enorme esforço que vem sendo feito por muitos pesquisadores no intuito de se explicar o mecanismo de crescimento dos nanotubos desde a sua descoberta, em 1991, várias dúvidas ainda existem, até porque as condições de síntese desses nanotubos variam muito. Porém alguns mecanismos já foram propostos e são mais bem aceitos.

Os processos de descarga por arco, ablação por laser e CVD apesar de bem distintos entre si, possuem alguns pontos em comum na produção dos nanotubos: (a) metais de transição ou misturas deles são sempre utilizados em todas as técnicas como catalisadores da reação, apesar de cada técnica ter uma mistura que otimiza mais o processo, no entanto, os elementos são sempre os mesmos (Co, Fe, Ni, Y, La); (b) a morfologia dos SWNT produzidos por essas técnicas é muito semelhante. Os nanotubos podem ser encontrados isolados ou em feixes.

Embora o crescimento catalítico dos SWNT por arco elétrico não seja ainda totalmente explicado, Gavillet e colaboradores ^[50] propuseram um mecanismo único para a nucleação e o crescimento dos nanotubos. Eles mostraram que os SWNT de um dado feixe nucleiam na superfície de uma partícula metálica, de diâmetro maior que o diâmetro dos tubos, de acordo com um modelo vapor-líquido-sólido (VLS). Este tipo de mecanismo ocorre pela dissolução de vapor de carbono nos clusters metálicos, seguido pela precipitação do excesso de carbono na forma de nanotubos. O que ocorre primeiro é a formação de nanopartículas de metal supersaturada com carbono, que se originam da condensação do metal evaporada na zona de alta temperatura, quando o fluxo de substâncias gasosas começa a resfriar na zona de temperatura moderada da câmara de descarga por arco e de ablação por laser. São os parâmetros da reação que definirão o tamanho dessas nanopartículas, tais como: pressão e fluxo do gás, variações de temperaturas, entre outros. Pelo método catalítico ocorre a produção das nanopartículas antes da síntese dos SWNT e de acordo com o método utilizado para a dispersão do catalisador sobre o substrato tem-se tamanhos distintos para as partículas catalisadoras. A supersaturação é alcançada pela decomposição e absorção de estruturas do carbono na superfície da nanopartícula e dissolução na fase líquida do metal. O carbono começa a segregar quando a nanopartícula é resfriada, diminuindo o seu limite de solubilidade, dessa forma, a segregação é máxima próximo ao ponto de solidificação. No equilíbrio,

abaixo da temperatura de solidificação, existe uma completa segregação entre o carbono e o metal, e devido às diferenças de tensão superficial, os átomos de carbono difundem-se para a superfície da partícula metálica.

Sabe-se que a estrutura mais estável, ou seja, aquela em que a energia é menor é a de formação de camadas de grafite ao redor das partículas metálicas. Então, a formação dos nanotubos é resultado da cinética da reação, que leva à formação de vários núcleos de carbono na superfície, o que formará os feixes de SWNT ou de SWNT isolados. Quando esses núcleos se formam, o crescimento se dará pela incorporação de outros átomos de carbono à partícula metálica (crescimento pela raiz, figura 2.12), onde a parte ativa para o crescimento seria a que está em contato com a partícula metálica. Por este mecanismo de nucleação pode-se entender porque é tão importante a escolha do catalisador.

Quando utilizamos este modelo analisado acima para explicar o crescimento algumas perguntas ainda não ficam respondidas. Um primeiro questionamento é sobre o papel dos gases inertes no crescimento e um segundo seria se existe um tamanho ideal para a partícula catalisadora, uma vez que, se esta for muito pequena observa-se o catalisador na ponta do nanotubo.

O crescimento do MWNT sem a presença do catalisador por sua vez é um pouco mais complicado de se explicar, e foi Ijima quem propôs um modelo de crescimento através das extremidades abertas dos nanotubos ^[51]. Segundo este trabalho, o crescimento do tubo se dá pela adição de espécies reativas de carbono (C, C₂ e C₃), que ficam presentes no plasma, nas ligações erráticas que se encontram nas pontas abertas dos nanotubos, sendo que camadas mais internas e mais externas crescem juntas.

Quando os MWNT são crescidos por decomposição catalítica de vapor, com catalisador suportado, o catalisador pode auxiliar este crescimento de duas formas ^[52]. Os nanotubos de parede múltiplas podem crescer pela segregação de átomos de carbono da partícula metálica que permanece ligada à superfície do substrato ou então esta partícula pode se mover para a ponta do tubo (crescimento pelo topo ou pela ponta, figura 2.12). Neste tipo de modelo de crescimento, mais uma vez, o tamanho da partícula é que determina o diâmetro do nanotubo, mas se esta for muito pequena, SWNT podem ser formados. É relevante notar que nos modelos de crescimento utilizando de catalisadores, a solubilização e difusão do carbono sobre espécies

metálicas devem ser consideradas e são de extrema importância para a formação dos tubos.

Uma falha em todos os mecanismos de crescimento propostos é que nenhum deles explica o surgimento da simetria dos nanotubos (zig-zag, quiral e armchair), ou seja, é como se a formação desses tubos se desse de forma aleatória.

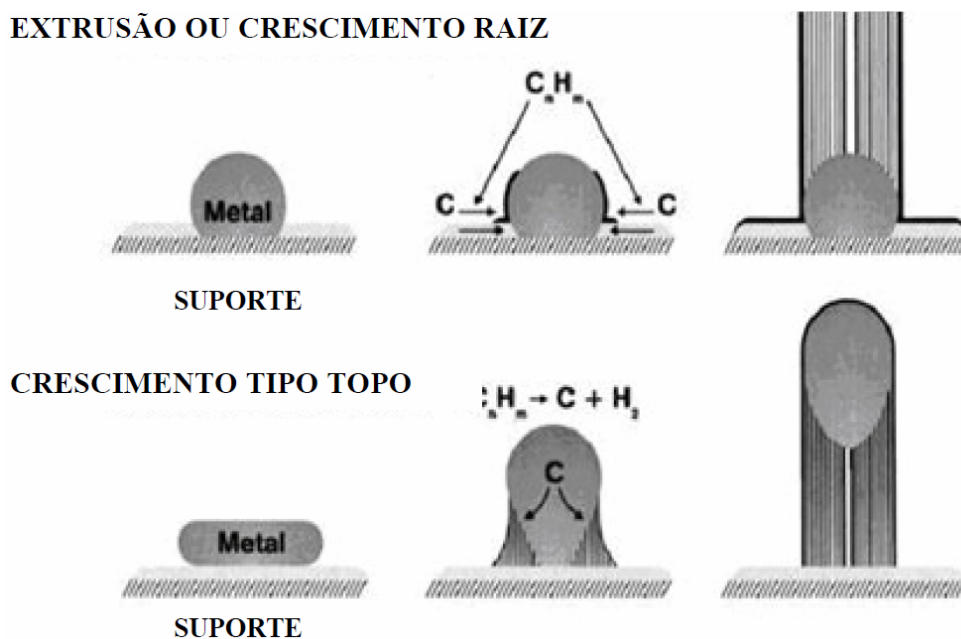


Figura 2.12: Esquema dos mecanismos de crescimento via raiz e via topo ^[52].

2.4 Purificação dos Nanotubos de Carbono

Como foi visto nas seções anteriores, todos os métodos de crescimento dos nanotubos de carbono apresentam em maior ou em menor quantidade, partículas metálicas ou outras impurezas, que devem ser retiradas para que se possa utilizar esses nanotubos em alguma aplicação. Devido às características nocivas dessas impurezas, não se poderia, por exemplo, utilizá-los em aplicações biológicas.

Diferentes técnicas de purificação vem sendo desenvolvidas e aperfeiçoadas para se purificar esses nanotubos, sejam por vias químicas ou físicas, porém a pureza alcançada

ainda se encontra em torno de 90-96 %, o que ainda é uma eficiência baixa ^[53]. O processo de purificação dependerá do processo de síntese dos nanotubos.

No caso de nanotubos de carbono sintetizados por CVD, de uma maneira geral, a purificação ocorre em 6 etapas, conforme descrito a seguir ^[53]:

- 1) Na primeira etapa ocorre a oxidação térmica, onde os produtos da síntese são colocados em um forno a uma temperatura de aproximadamente 400°C com o objetivo de eliminar o carbono amorfo presente, via uma oxidação preferencial.
- 2) A segunda etapa tem por objetivo a eliminação do suporte catalítico utilizado no crescimento, e para isso o produto da etapa anterior é colocado em uma solução de HCl.
- 3) Na terceira etapa ocorrerá a remoção de resíduos, então o produto anterior é filtrado por uma membrana e lavado para se retirar o ácido utilizado e outros resíduos solúveis que possam estar presentes. Esses resíduos são considerados totalmente eliminados quando o pH da solução que passa pelo filtro fique neutro.
- 4) O produto anterior é então colocado em um forno a 400°C por mais 24 horas, em um fluxo constante de vapor de água. Isso é feito pra se eliminar partículas de carbono que possam ainda estar presentes.
- 5) Ocorre uma filtração final, até que se atinja novamente um pH 7 na solução filtrada.
- 6) Por fim, esta amostra é levada a uma estufa para secar.

No caso dos nanotubos sintetizados por arco elétrico, a purificação pode ser feita por um processo em 4 etapas, descritas a seguir ^[54]:

- 1) Primeiramente ocorre a etapa de oxidação. A fuligem é aquecida em um forno a aproximadamente 400°C para que ocorra a oxidação seletiva dos carbonos amorfos que se encontram recobrimdo partículas metálicas e NTC.
- 2) O produto da etapa anterior é colocado em uma solução de HCl para se retirar as partículas metálicas.
- 3) É realizada a filtração até que a solução filtrada se neutralize (pH= 7).
- 4) Os nanotubos são então levados à estufa para secarem.

Apesar da purificação, o que se nota é que no final do processo, seja da síntese por CVD, seja por arco elétrico, ainda restam partículas metálicas advindas dos catalisadores utilizados. Quantitativamente, utiliza-se de uma técnica chamada de TG (termogravimetria), para a medição do grau de pureza dos nanotubos. Essa técnica mede a relação existente entre quantidade de NTC, carbono amorfo e resíduos catalíticos presentes na amostra [55,56,57]. Na figura 2.13 podemos ver a comparação entre medidas TG de nanotubos sem purificar e purificados sintetizados através do CVD. Na figura 2.13a pode-se observar a curva termogravimétrica de uma amostra de nanotubo produzida a 900°C, não purificado. Ocorre uma pequena perda de massa na faixa de 350°-380°C que corresponde à queima do carbono amorfo presente. A constatação da perda (ou não) de massa nessa faixa de temperatura em NTC nos permite concluir sobre a presença (ou ausência) de carbono amorfo na amostra após a purificação. A maior perda de massa ocorre a 550°C devido à oxidação dos NTC, e em torno dos 600°C esta curva se estabiliza, com 50% de massa, que corresponde à quantidade de catalisador presente ou de impurezas. Ao se purificar esse material, tem-se a figura 2.13b.

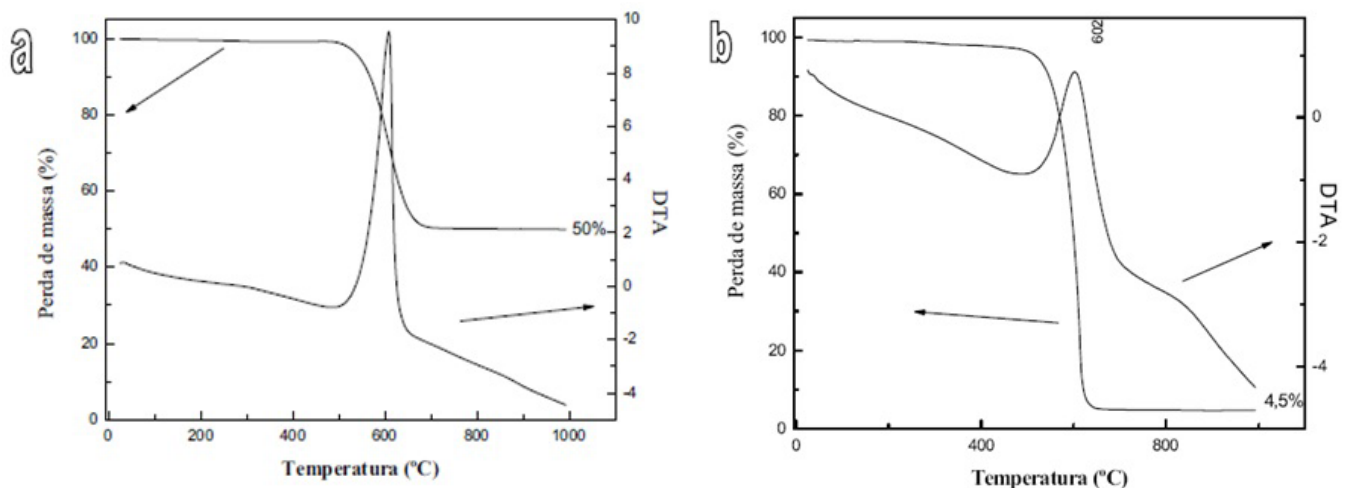


Figura 2.13: Curva de TG de NTC (a) não purificados; (b) purificados.

Nas micrografias feitas em um microscópio eletrônico de varredura (SEM), realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, pode-se observar a diferença morfológica entre os NTC purificados (figura 2.14a) e sem purificação (figura 2.14b). Estas diferenças também podem ser observadas através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), onde se percebe que a presença de partículas é muito maior nos NTC não purificados (figura 2.15a) do que nos nanotubos purificados (figura 2.15b). Amostras de nanotubos de carbono crescidos no Laboratório de Nanomateriais.

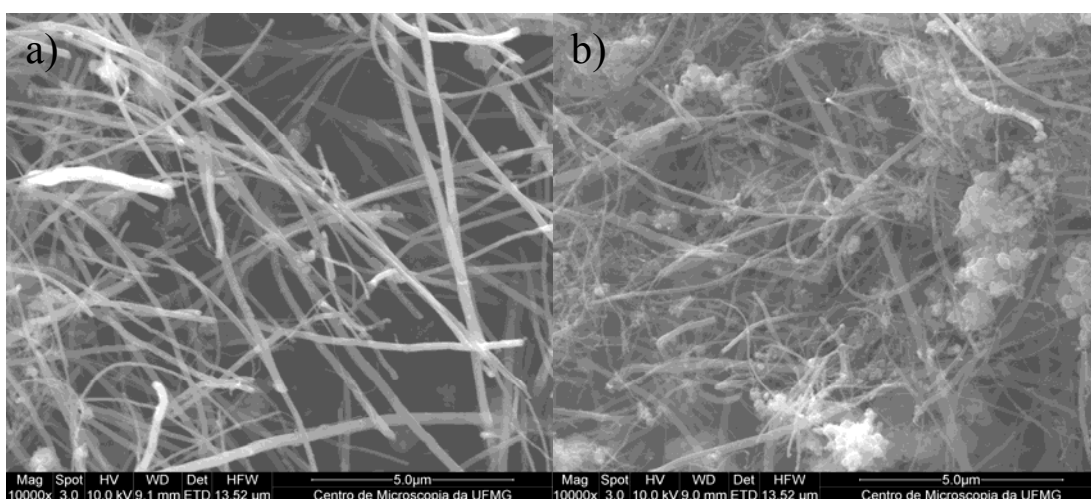


Figura 2.14: Microscopia eletrônica de Varredura de NTC purificados (a) e de NTC não purificados (b) realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

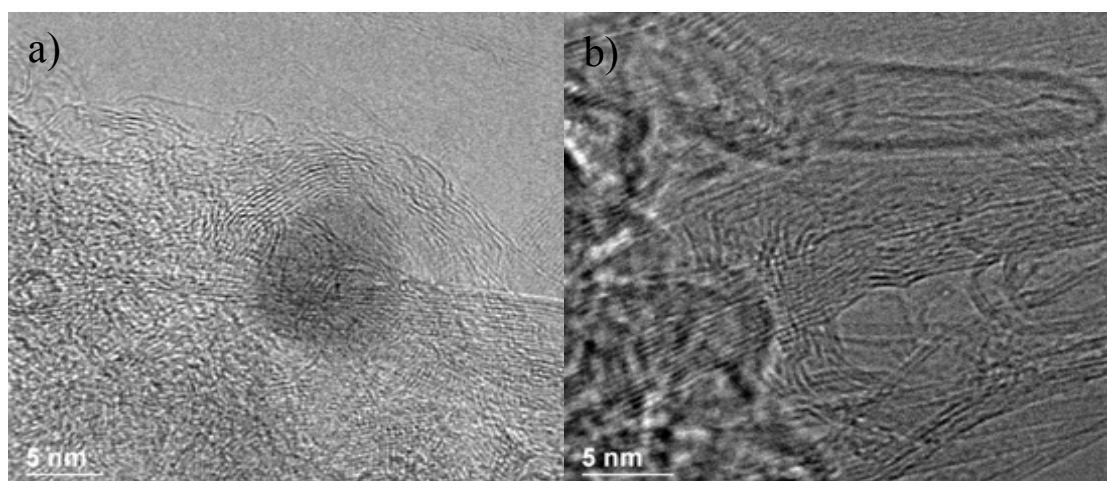


Figura 2.15: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de NTC não purificados (a) e de NTC purificados (b) realizadas no Centro de Microscopia de UFMG.

2.5 Funcionalização de Nanotubos de Carbono

Uma das características dos nanotubos de carbono é o fato de que eles não são solúveis em água, o solvente universal. Determinados tipos de funcionalizações tornam os NTC solúveis em água (hidrofílicos). O processo de funcionalização consiste na ligação de grupos funcionais à superfície dos NTC, mudando quimicamente estas estruturas. Normalmente, os nanotubos de carbono são estruturas com defeitos em suas paredes, e suas extremidades possuem alta reatividade quando comparado com átomos do interior do tubo, dessa forma, são nesses locais que a funcionalização ocorre com maior facilidade. Existem muitas formas de se ligar os grupos funcionais à superfície dos NTC. Tratamento com plasma, processos químicos e oxidações em ácidos são os métodos mais utilizados.

Os primeiros experimentos de funcionalização foram realizados com a adsorção de flúor em SWNT ^[58,59]. A funcionalização através das paredes dos nanotubos com adsorção de moléculas ou átomos, feito por dopagens substitucionais, por meio de defeitos estruturais ^[60,61], ou adsorção de grupos químicos, como o COOH ^[62,63] tem sido realizada por vários grupos de pesquisa. Essas funcionalizações afetam as propriedades eletrônicas e a reatividade química dos NTC e podem ser de dois tipos: com interações covalentes, interações mais fortes, e interações não-covalentes, que são mais fracas.

2.5.1 Interações não-covalentes

A interação dos nanotubos de carbono com átomos ou moléculas pode ser analisada através da transferência de carga entre o sistema adsorvido e os nanotubos. Uma técnica usada para se analisar os efeitos dessas interações é a espectroscopia Raman ressonante, através da qual se pode observar alterações nos espectros como, intensidade, deslocamento, e perfil dos picos, devido às adsorções ^[62]. Em condições de ressonância as vibrações estão acopladas com a estrutura eletrônica, dessa forma, os efeitos das interações não-covalentes na estrutura eletrônica dos nanotubos influenciam algumas

das características espectrais. Na figura 2.16b temos os espectros Raman de nanotubos puros e interagindo com Ag^[63].

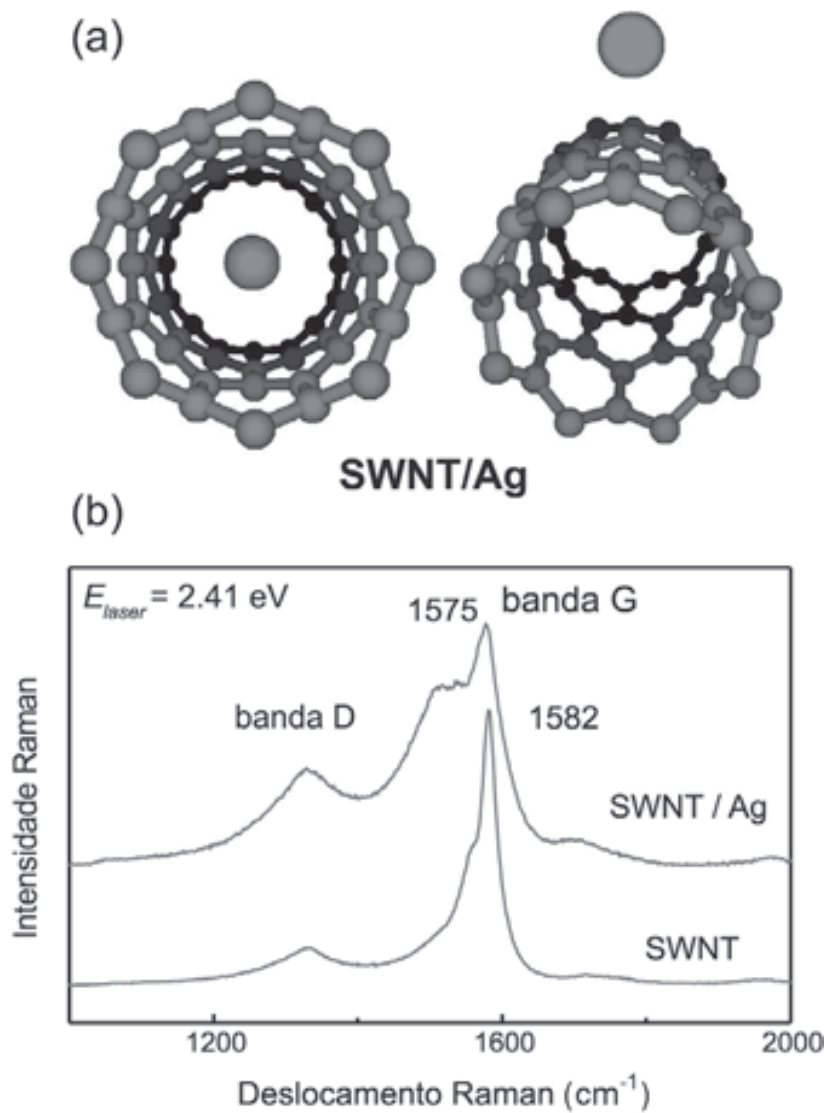


Figura 2.16: (a) Esquema de nanotubo interagindo com a Ag, se tornando um aceitador de cargas, (b) Espectros Raman de NTC puros e interagindo com Ag^[64].

O que se vê no espectro da figura 2.16b, medido com uma excitação de 2,41eV, é que nas amostras de nanotubos puros o perfil observado para a banda G é um espectro típico de nanotubos semicondutores. No caso do espectro de SWNT/Ag se nota algumas diferenças: ocorre um aumento na assimetria da banda G, e uma diminuição do número de onda dos modos vibracionais, sendo este perfil típico de nanotubos metálicos [65]. Esse perfil, chamado de BWF (Breit-Wigner-Fano), ocorre devido à interação das excitações dos elétrons livres dos nanotubos metálicos com os fônons dos nanotubos. Como a energia do laser usado foi a mesma, então os nanotubos excitados na amostra pura e na amostra adsorvida com Ag são os mesmos, e o aparecimento do perfil BWF ocorre porque depois de atrair cargas da Ag os nanotubos semicondutores passam a ter portadores na banda de condução, sendo neste caso a Ag doadora de cargas [66]. Comportamentos similares ao descrito acima têm sido observado para nanotubos interagindo com metais alcalinos [67,68].

No caso do grafite, para moléculas doadoras (receptoras) a frequência da banda G diminui (aumenta), com o aumento da dopagem. Já nos nanotubos, esse comportamento se inverte, conforme já foi observado em nanotubos intercalados com Rb e Cs [68,69]. Esse comportamento anômalo tem sido atribuído na literatura às diferentes variações do comprimento das ligações C-C ao longo do eixo do tubo e da circunferência do tubo quando este se encontra dopado.

Também se intercala nanotubos com espécies receptoras, como os elementos halogênios [67,70,71]. Estudos mostram que nanotubos interagindo com Br₂ e I₂ atuam como doadores de carga para essas moléculas [67]. O estudo desses sistemas de nanotubos interagindo com espécies receptoras e doadoras é muito importante para o entendimento das propriedades dos nanotubos, por isso existem tantos trabalhos na literatura.

A vantagem da funcionalização não-covalente é que as propriedades eletrônicas dos nanotubos não se alteram, pois a estrutura sp² é mantida e uma das utilizações feitas com esse tipo de funcionalização é a solubilidade em água. A região hidrofóbica dessas moléculas interage com a superfície do nanotubo, o que destrói a interface hidrofóbica dos nanotubos com a água e a interação Van der Waals (entre os tubos), que é responsável pela agregação em feixes. Dessa forma, as micelas formadas pelo surfactante e os nanotubos se tornam soluções estáveis em meio aquoso.

2.5.2 Interações covalentes

Poucos átomos ou moléculas podem interagir com as paredes dos NTC, pois eles possuem superfícies com alta estabilidade química. A reatividade dos nanotubos é dominada pelo desemparelhamento dos orbitais π entre carbonos adjacentes na superfície curva do nanotubo, e apesar dos nanotubos serem um material que ainda se tenta entender, existem várias rotas e estratégias químicas usadas para funcionalizá-los covalentemente. No caso dos fulerenos, a reatividade é devido à piramidalização dos orbitais p^[72].

Uma das formas de se realizar a funcionalização covalente é através da oxidação em que os NTC são submetidos a banhos ácidos em um ultr-som, sendo que em alguns casos temperatura e agitação são adicionadas ao processo. A utilização do ultra-som enquanto os NTC estão na presença de ácidos oxidantes leva ao rompimento total do tubo no local do ataque, o que aumenta a reatividade da estrutura. E facilita a funcionalização. Dessa forma, quando ocorre a funcionalização os átomos de carbono ligados aos defeitos ou de caráter sp^3 irão reagir com outros elementos adsorvendo diferentes tipos de grupos funcionais, sendo que o oxigênio é o elemento que se liga de forma mais fácil a superfície do carbono. Dentre os grupos funcionais que podem ser agregados se destacam a carboxila e a hidroxila, sendo que o grupo que será adicionado dependerá do processo utilizado e da capacidade oxidativa do meio. Vamos discutir alguns exemplos de funcionalização.

Em primeiro lugar, vamos analisar a interação dos NTC com um agente muito oxidante, que é o CrO_3 ^[73]. Observe pelo perfil da banda G (figura 2.17), que os nanotubos utilizados são metálicos, e foram excitados com uma linha de laser de energia 1,96 eV. Quando esses nanotubos interagem com o CrO_3 algumas diferenças podem ser notadas no espectro Raman: os números de onda aumentam e o perfil BWF da banda G passa a ser típico de nanotubos semicondutores. A mudança no perfil BWF se deve à remoção dos elétrons livres do sistema metálico, diminuindo a interação dos elétrons com os fônons.

A funcionalização química também tem sido realizada, com o intuito de se anexar grupos químicos nas paredes dos nanotubos, através de ligações covalentes. Um grupo que se destaca é o carboxílico ($COOH$)^[74,75,76]. Os átomos de carbono do $COOH$ ligam-se covalentemente com os átomos de carbono dos nanotubos, sendo a remoção do grupo

OH feita através de algum agente acoplador (cloreto de tionila), podendo-se anexar outros tipos de átomos ou moléculas. Na figura 2.18 pode-se ver um esquema utilizado para se fazer incorporações de moléculas de NH_2 em nanotubos de carbono através de reações com grupos carboxílicos ^[77].

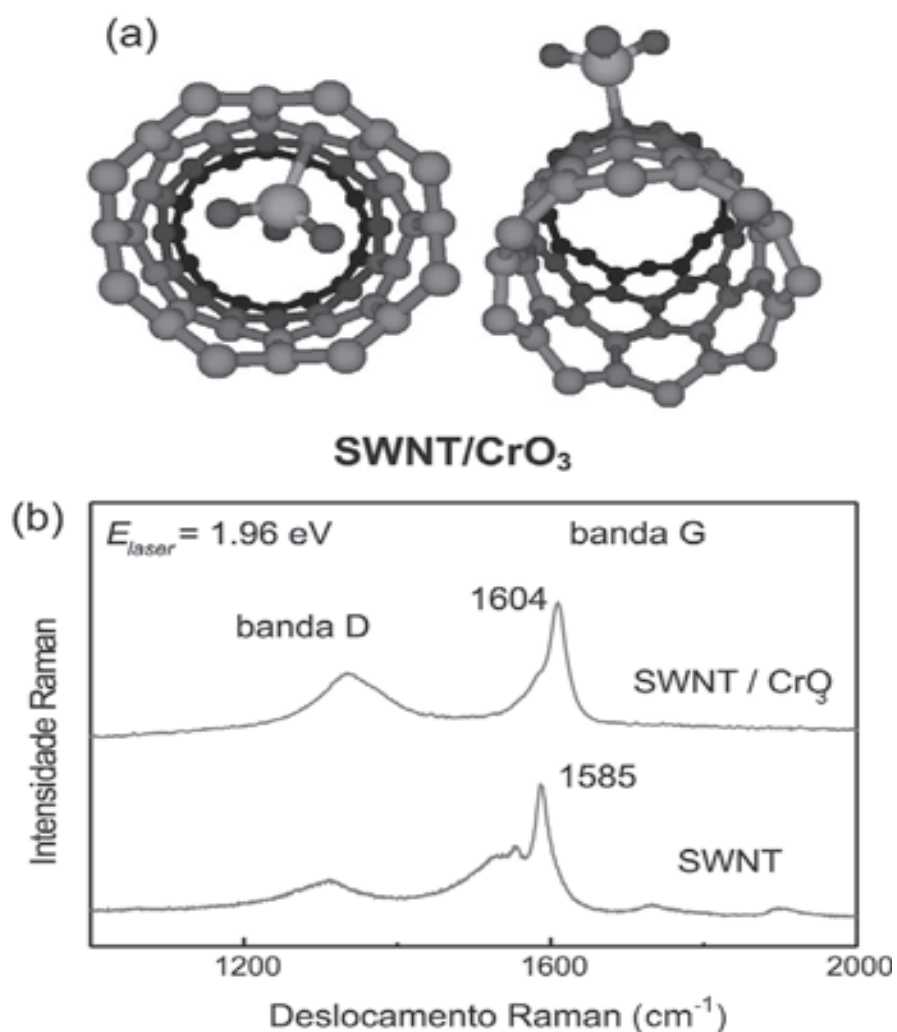


Figura 2.17: (a) Esquema dos nanotubos interagindo com o CrO_3 tornando o tubo um doador de cargas, (b) Espectro Raman dos nanotubos não modificados e dos nanotubos interagindo com CrO_3 ^[73].

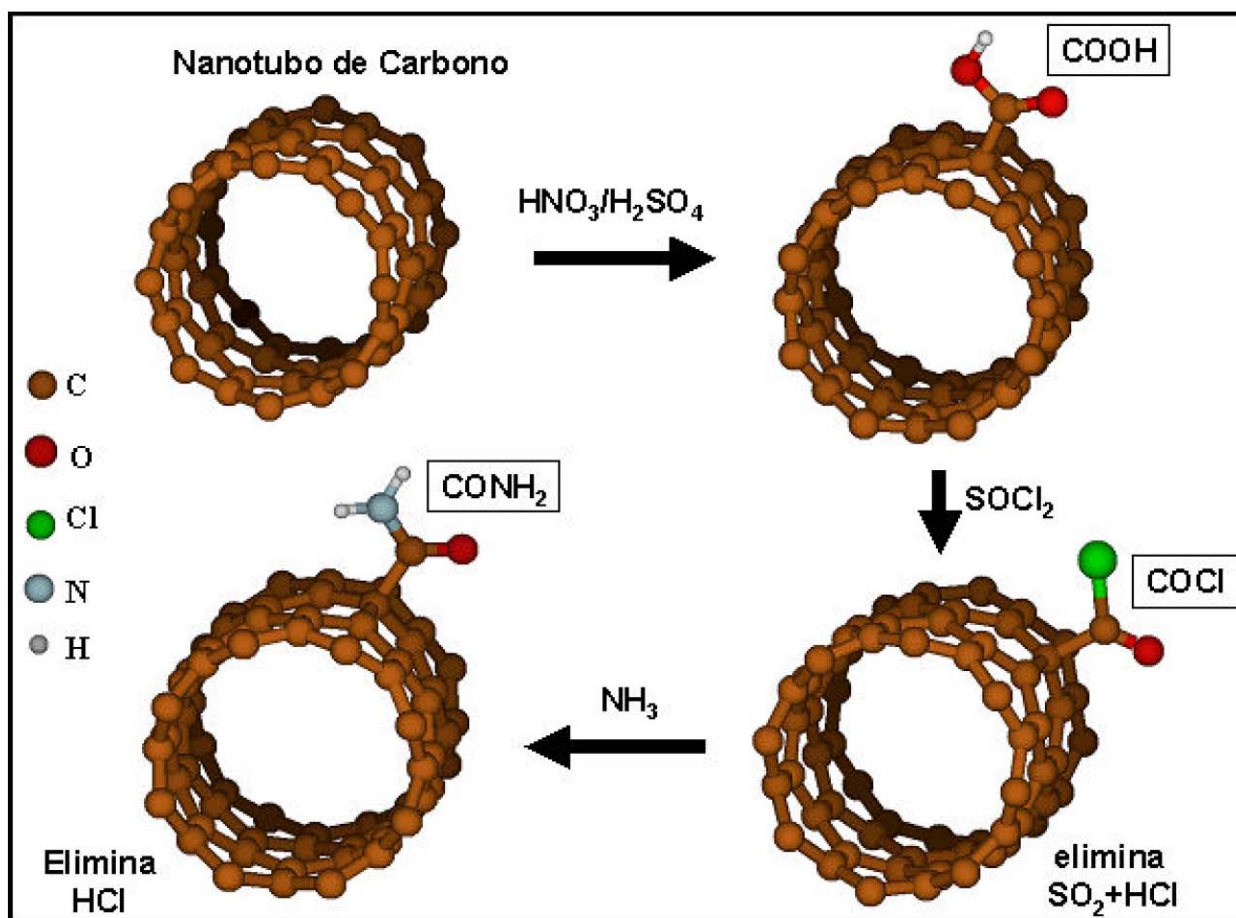


Figura 2.18: Esquema para se funcionalizar nanotubos de carbono quimicamente com grupos carboxílicos e depois convertê-los em radicais desejados, como o CO-NH_2 [73].

Outra forma de se funcionalizar NTC covalentemente é através do que se chama de dopagem substitucional. Exemplo típico desse tipo de funcionalização é a dopagem de nanotubos com átomos de N [78], B [79] ou ambos [80]. Essas dopagens aumentam muito a reatividade dos NTC, por isso é muito interessante. Os nanotubos dopados com B podem interagir diretamente com aminoácidos, gerando sistemas híbridos, como o SWNT-aminoácidos. As principais rotas de funcionalização química de NTC podem ser vistas na figura 2.19 [81].

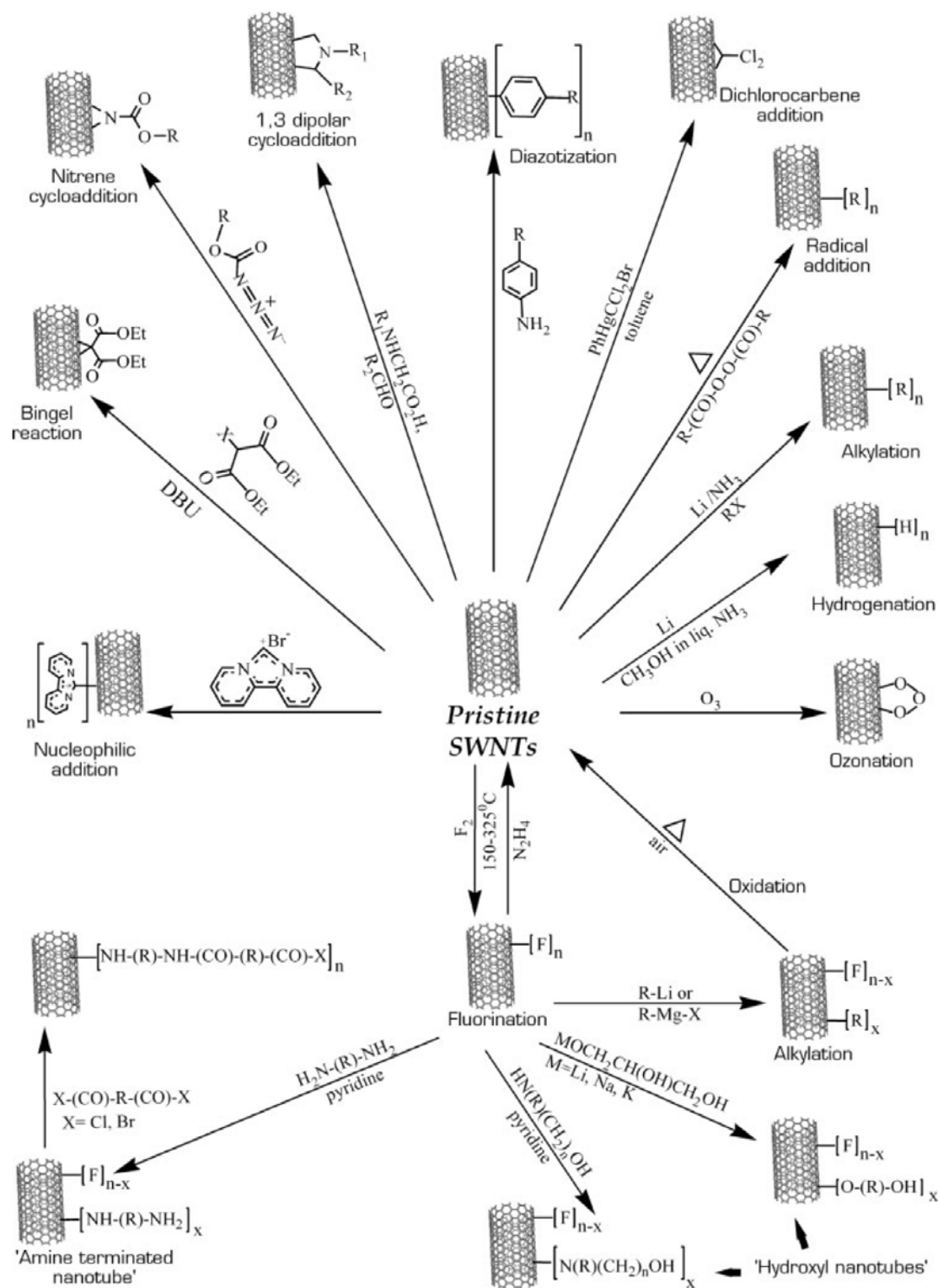


Figura 2.19: Rotas químicas para a funcionalização covalente de NTC [81].

Capítulo 3

Técnicas de caracterização

O mundo nanométrico requer o desenvolvimento de técnicas capazes de enxergar e analisar coisas muito pequenas, dessa forma, junto à descoberta das nanoestruturas seguiram grandes esforços para se desenvolver tecnologias no sentido de se estudar esse novo mundo. A caracterização é uma etapa de extrema importância para o desenvolvimento da área dos NTC, uma vez que, sendo um material novo, as suas características estruturais não são totalmente compreendidas, assim como suas propriedades eletrônicas, óticas e magnéticas. Logo, conhecer e tentar controlar essas propriedades se tornou uma necessidade. As principais técnicas de caracterização estrutural dos NTC, que serão tratadas neste capítulo, são: microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia Raman. Nesta dissertação, foram utilizadas essas técnicas citadas acima na caracterização dos NTC, e em especial a técnica que será descrita em mais detalhes, que é a Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS), pois foi nela que se aprofundou mais este trabalho.

3.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Os nanotubos de carbono tem, como o próprio nome diz, dimensões nanométricas. Sabe-se que a luz visível possui comprimentos de onda que variam na faixa de 380-780 nm, e como os efeitos da difração da luz são importantes quando os objetos possuem comprimentos da mesma ordem de grandeza da luz, não se consegue enxergar os NTC através de microscópios óticos. Desta forma o uso dos microscópios eletrônicos se torna fundamental na caracterização dos nanotubos de carbono. O microscópio eletrônico de

varredura SEM (Scanning Electron Microscopy), cuja resolução pode variar de acordo com o equipamento utilizado, é usado para se identificar elementos químicos e verificar morfologias de estruturas que possuem poucos nanômetros. Já os microscópios eletrônicos de transmissão TEM (Transmission Electron Microscopy) são utilizados na análise da formação cristalina dos nanomateriais. A ambos podem-se acoplar detectores que permitem análises químicas dos elementos constituintes do material. Para se entender o funcionamento desses equipamentos, primeiro deve-se compreender como se dá a interação do feixe de elétrons com o material.

3.1.1 Interação do feixe eletrônico com o material

Em um microscópio eletrônico um feixe de elétrons de alta energia (10-100 KeV) incide sobre a amostra. Esses elétrons vão interagir com a amostra gerando a emissão de raios-X, elétrons Auger, elétrons secundários e elétrons espalhados elasticamente. No caso do SEM, se produz imagens com elétrons secundários e elétrons espalhados elasticamente. Vamos entender o que são cada um desses tipos de elétrons.

Quando os elétrons chegam à amostra interagem com ela através de vários processos. Uma parte desses elétrons é refletida (figura 3.1a), sem que se perca nenhuma energia, esses são os chamados elétrons espalhados elasticamente. Existem elétrons que penetram na amostra e saem com uma energia menor do que tinham originalmente, ou seja, de espalhamento inelástico (figura 3.1b). Além disso, elétrons de alta energia do feixe penetra no material e interage com os átomos, gerando outros elétrons por espalhamentos/colisões, que são os elétrons secundários que conseguem vencer a função trabalho do material e sair com uma energia mais baixa ^[82].

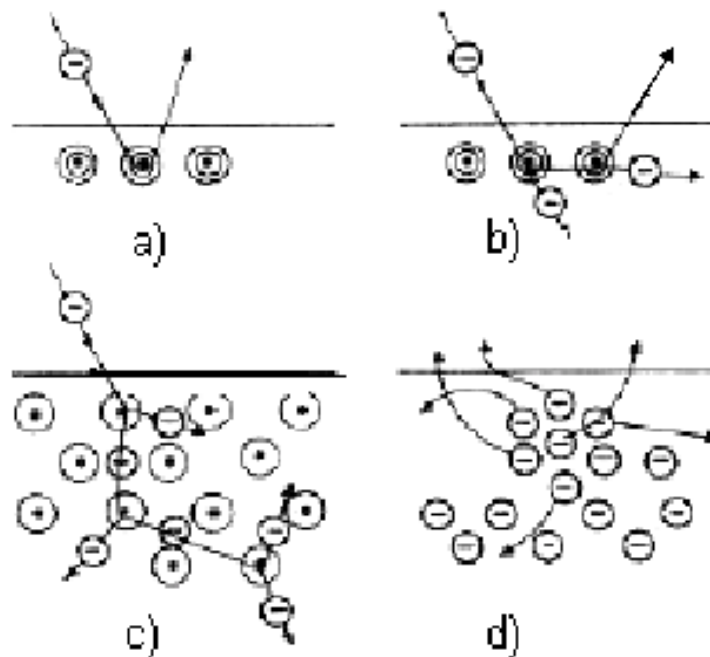


Figura 3.1: (a) Elétron espalhado elasticamente, (b) Reflexão inelástica, (c) Formação de elétrons secundários, (d) Emissão de elétrons secundários ^[82].

3.1.2 Funcionamento do SEM

O microscópio eletrônico de varredura (veja figura 3.2) é constituído de uma fonte de elétrons, normalmente emitidos de um filamento de tungstênio, uma grade que fica aterrada (anodo), e uma grade onde se aplica a tensão negativa (catodo). A corrente elétrica que passa pelo filamento, aumenta sua temperatura e elétrons são liberados por emissão termiônica, quando a energia dos elétrons excede a função trabalho do material. O catodo fica a uma tensão um pouco mais baixa que o filamento e possui uma abertura, que é responsável por colimar o feixe de elétrons. Essa diferença de potencial determina a quantidade de elétrons que passará pela abertura. A placa do anodo também possui uma abertura, e os elétrons que saem do catodo são acelerados pela diferença de

potencial entre catodo e anodo, sendo que uma parte passa pelo anodo e vão para as lentes.

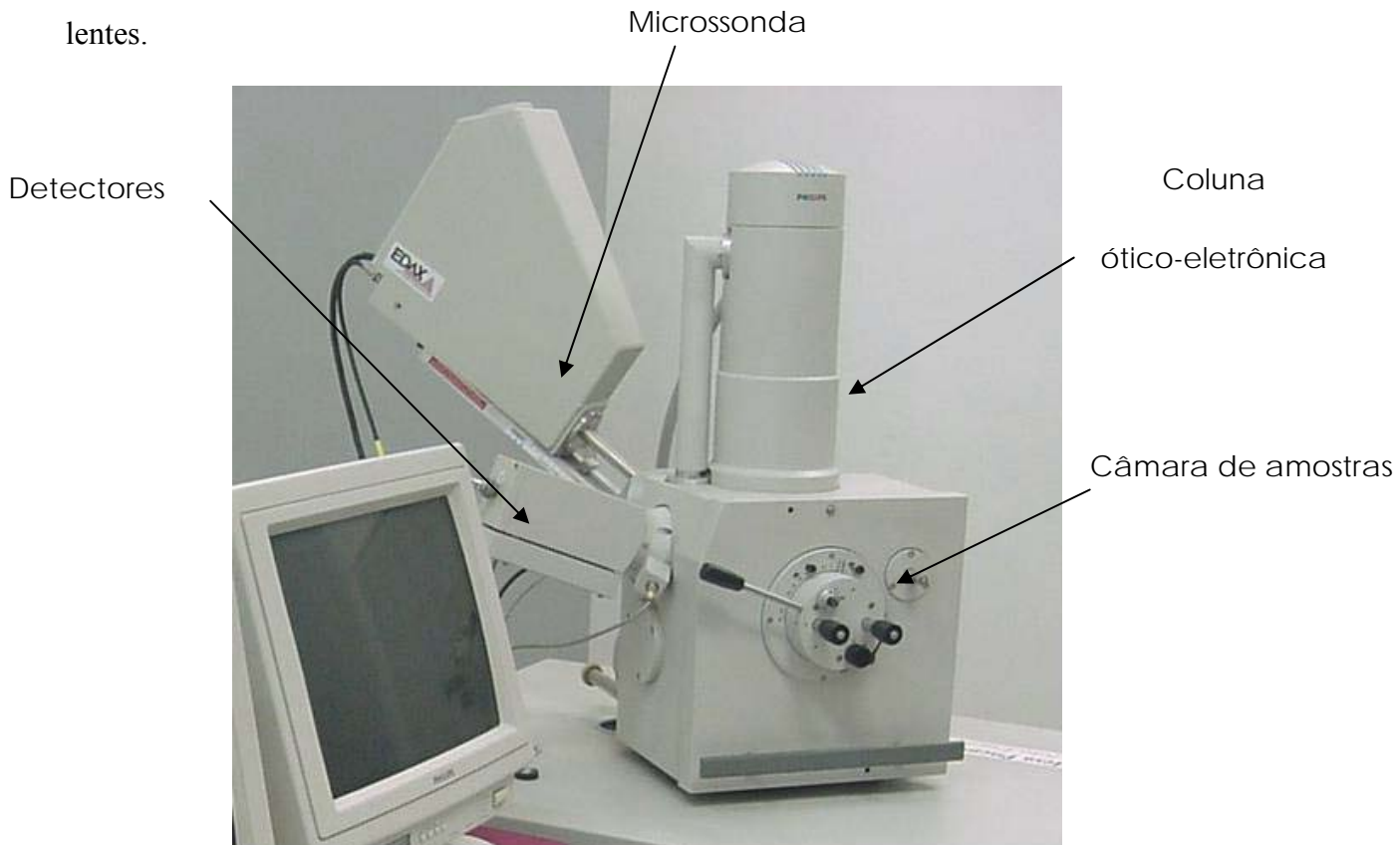


Figura 3.2: Fotografia de um microscópio eletrônico de varredura (SEM) ^[83].

Em geral, primeiro se tem três lentes condensadoras, que podem ser eletrostáticas ou eletromagnéticas. Geralmente se utilizam as eletromagnéticas, pois estas diminuem as aberrações, que diminuem ao máximo a largura do feixe, o que é determinante para a resolução do microscópio. Quanto menor esse diâmetro do feixe, maior será a resolução do microscópio. Logo após as lentes, um conjunto de bobinas é encontrado (figura 3.4), para que sejam gerados campos magnéticos perpendiculares ao feixe de elétrons, proporcionando o movimento em x e y do feixe sobre as amostras. Após estas bobinas, o feixe passa por uma lente objetiva, que irá focar o feixe sobre a amostra. O diâmetro dessas lentes pode ser variado pelo usuário entre 50 e 300 μm o que traz três consequências para as imagens: primeiro, existe um tamanho considerado como ótimo que traz menos aberrações para as imagens; segundo, o tamanho da abertura é que determina o valor máximo que a corrente pode ter; e terceiro, o ângulo final de

convergência determinará a profundidade de campo que se pode trabalhar sem alterar muito o foco, quanto menor é este ângulo α_2 , maior será a profundidade do foco (figura 3.4).

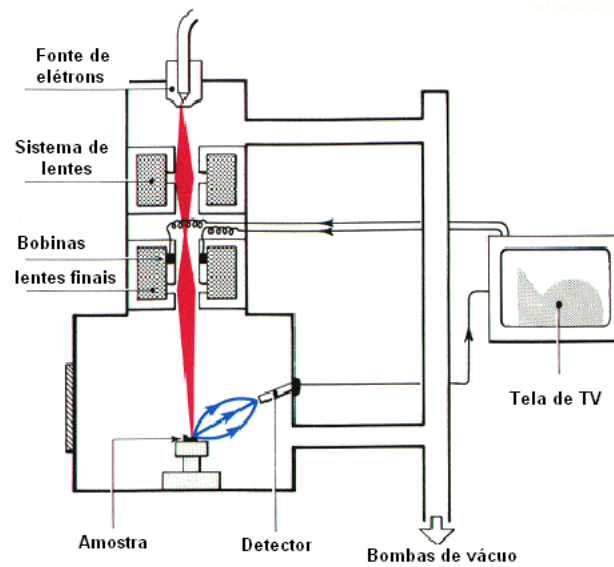


Figura 3.3: Diagrama esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura ^[84].

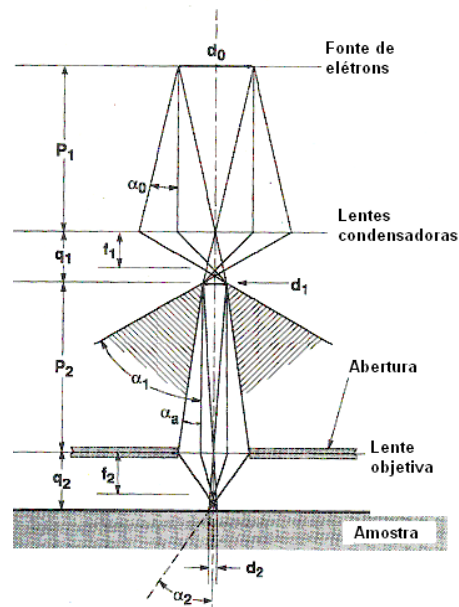


Figura 3.4: Esquema dos raios em um SEM, com duas lentes, uma lente condensadora e outra objetiva ^[84].

Quanto maior o número atômico do material, maior a probabilidade dos elétrons serem espalhados elasticamente, dessa forma, as imagens com esse tipo de elétrons nos dão informações qualitativas sobre a composição do material. Na figura 3.5 é mostrada uma imagem SEM de rocha constituída basicamente por Ca, Fe, Al, Si e O₂, e através do contraste da figura, pode-se fazer uma análise química qualitativa da constituição de cada parte da rocha, pois o contraste de cada região é proporcional ao numero atômico do elemento ^[85].

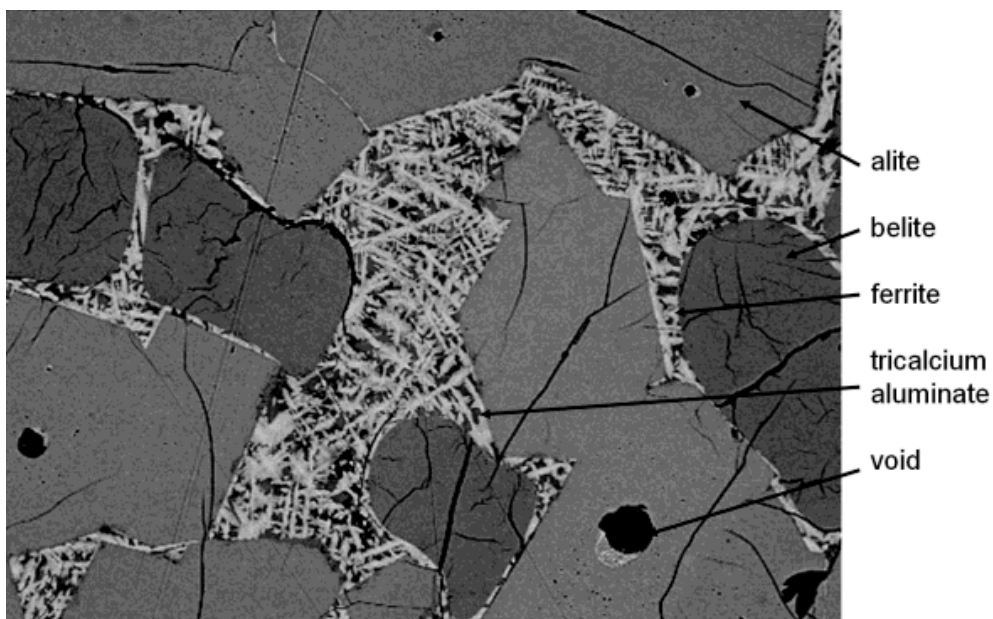


Figura 3.5: Imagem de SEM com elétrons espalhados elasticamente ^[85].

O microscópio SEM pode gerar imagens com elétrons elasticamente espalhados ou com elétrons secundários. Os elétrons secundários são provenientes da superfície do material e por isso são utilizados para se obter imagens da morfologia do material. Na figura 3.6 são mostradas imagens de SEM dos nanotubos de carbono produzidos, realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, no microscópio modelo Quanta 200 - FEG - FEI – 2006, utilizando uma tensão de 5 KV e corrente de 100 nA.

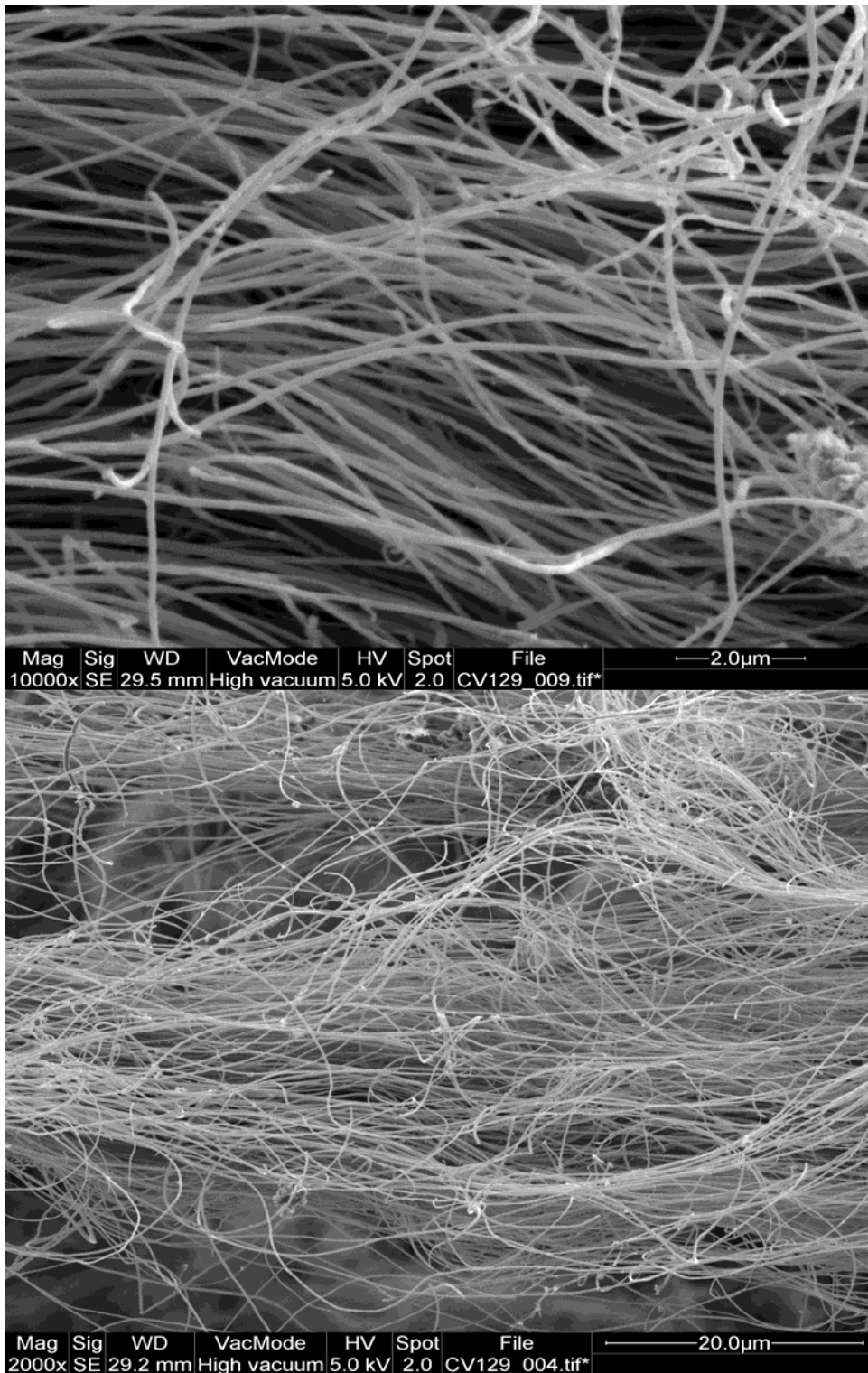


Figura 3.6: Imagens de SEM de NTC realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

3.2 Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM)

A diferença básica do Microscópio Eletrônico de Varredura para o Microscópio Eletrônico de Transmissão é que nele as imagens são obtidas através do registro dos elétrons que atravessam o material, dessa forma, existem limitações quanto à espessura das amostras analisadas. Para que os elétrons atravessem o material, a tensão aplicada deve ser maior que a utilizada no SEM, cerca de 100 kV, e a resolução dos obstáculos que o feixe irá atravessar está diretamente ligada ao comprimento de onda de de Broglie (λ) que é dado por:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{(2m_e (eV))^{1/2}} \quad (3.1)$$

onde p é momento linear do elétron; h é a constante de Plank; m_e é a massa dos elétrons e (eV) a energia, ou seja, o produto da carga do elétron e da tensão de aceleração.

Para a formação da imagem, o feixe de elétrons é colimado e focado sobre a amostra, (figura 3.7). Estes elétrons interagem com a amostra e são espalhados, e após este espalhamento são novamente focados sobre a amostra pelas objetivas e passa pelas condensadoras, formando a imagem. Alguns parâmetros são importantes para a formação da imagem. O comprimento de onda dos elétrons é responsável pela extensão angular do espalhamento da amostra. Por outro lado, as aberrações decorrentes das lentes limitam essa faixa angular^[86], quanto maior o ângulo α_2 (veja figura 3.3), maior são as aberrações.

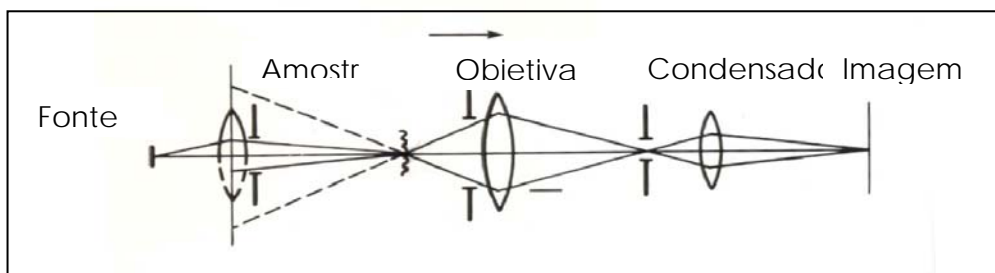


Figura 3.7: Diagrama esquemático de um Microscópio Eletrônico de Transmissão^[86].

Para 100 keV o comprimento de onda dos elétrons é de 0,037 Å (veja equação 3.1). Os ângulos de espalhamento dependem dos tamanhos dos materiais espalhadores. Como a matéria é constituída de átomos, separados por distâncias da ordem de 1 a 2 Å e os ângulos de espalhamento médios são da ordem de λ/d , o ângulo de espalhamento é da ordem de $\alpha = 2 \times 10^{-2}$ rad ou $\alpha = 1^\circ$. Este ângulo poderia ser menor por um fator 3 se as tensões de aceleração fossem da ordem de 1 MeV ^[86]. Infelizmente, as aberrações geradas pelas lentes eletrônicas não podem ser corrigidas, e esses efeitos aumentam rapidamente com o aumento da abertura do ângulo de espalhamento α , e na prática esse ângulo não pode ser aumentado até ordens de 10^{-2} rad sem prejudicar seriamente a resolução da imagem.

Outro aspecto importante das imagens de TEM, é que se pode escolher entre obter a imagem real do material, ou a imagem de difração dos planos cristalinos dele (figura 3.8). No plano focal da lente objetiva temos uma região conhecida como “back focal plane”, onde será formada uma imagem de espalhamento do feixe, que corresponde à transformada de Fourier da estrutura atômica do material (figura 3.8 “imagem de difração”). No próximo cruzamento ótico do feixe eletrônico forma-se a imagem real da estrutura cristalina do material (figura 3.8 “imagem real”).

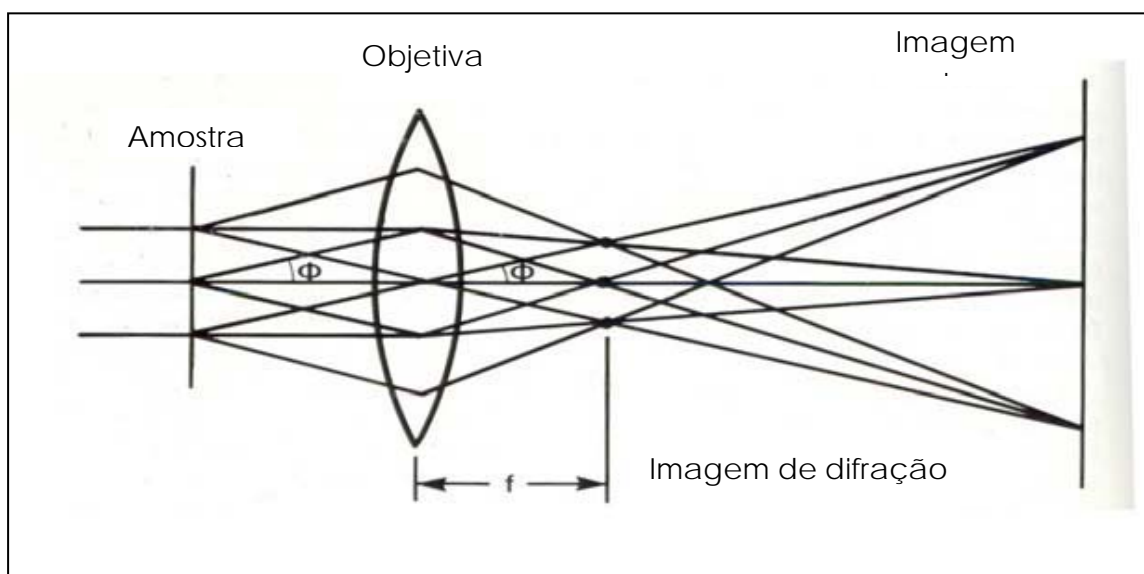


Figura 3.8: Diagrama mostrando formação de imagens em TEM ^[86].

3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma poderosa técnica de caracterização de NTC, principalmente dos SWNT, pois através dela uma série de parâmetros estruturais podem ser determinados, tais como: os índices (n,m) , a quiralidade e o diâmetro^[87]. Os fônons ou vibrações reticulares se apresentam como uma sonda sensível da estrutura eletrônica de SWNT, devido ao acoplamento entre elétrons e fônons em condições de ressonância. Desta maneira, também se pode determinar a natureza metálica ou semicondutora dos nanotubos através dessa técnica. Pode-se aplicá-la na caracterização de NTC isolados ou em feixes. O estudo do efeito Raman em tubos isolado é possível devido ao efeito de aumento de intensidade que ocorre quando a energia dos fótons incidentes ou espalhados é ressonante com uma transição da banda de valência para a banda de condução^[88].

A estrutura geométrica de cada NTC está intimamente ligada com os índices (n,m) , dessa forma, cada par (n,m) define uma molécula gigante, ou seja, um nanotubo, e todas essas moléculas possuem propriedades eletrônicas únicas, assim como espectros Raman. A espectroscopia Raman ressonante de SWNT tornou-se uma ferramenta de caracterização estrutural de nanotubos, como na espectroscopia molecular, na qual se podem definir cada espécie através de seus espectros^[87].

A frequência dos modos radiais de vibração (RBMs) dos NTC varia linearmente com o inverso do diâmetro dos tubos, devido à mudança na célula unitária com a variação do diâmetro.

Quando as medidas são feitas em feixes de nanotubos, a interação tubo-tubo provoca uma mudança, principalmente na frequência dos modos de respiração radial e a relação entre a frequência e o inverso do diâmetro pode se alterar. Por outro lado, o espectro Raman em um nanotubo isolado, como realizado por Jório e colaboradores^[89], permite a determinação dos parâmetros estruturais (n,m) dos nanotubos.

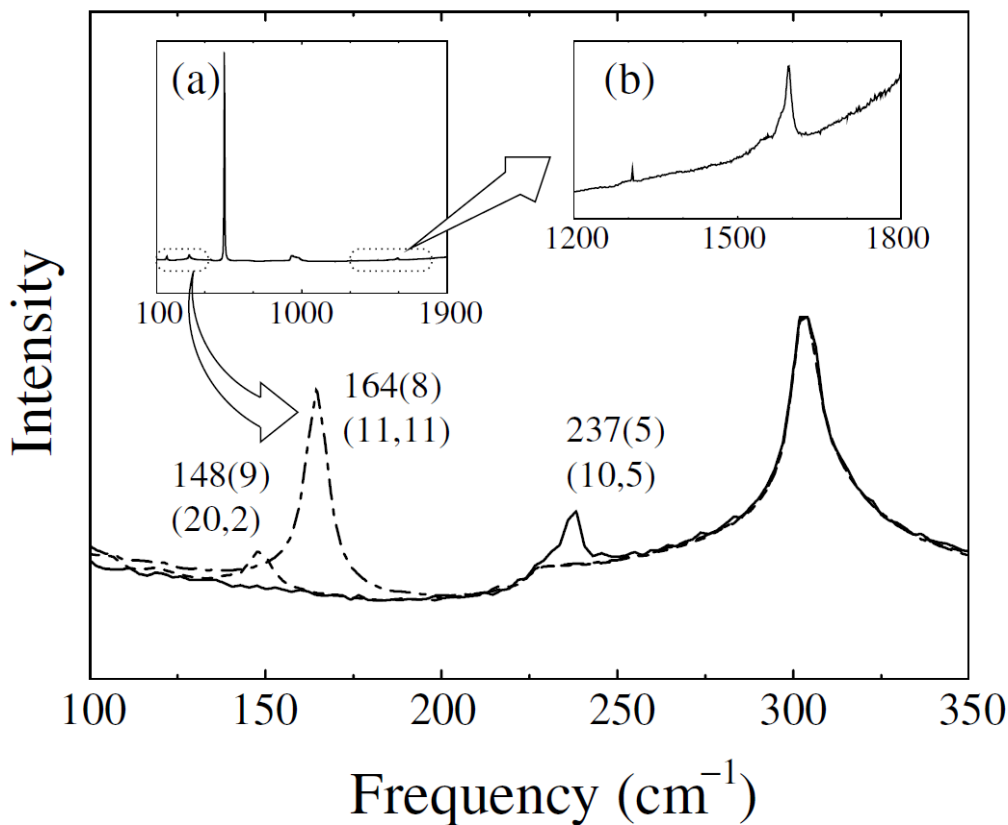


Figura 3.9: Superposição de espectros Raman com três posições, mostrando a presença de um tubo ressonante em cada medida ^[89].

A condição de ressonância depende da energia de excitação do laser, logo nem todos os tubos presentes apresentam sinal Raman ressonante. Na figura 3.9 têm-se três espectros Raman na região dos modos de respiração radial, sendo cada um em uma região da amostra. Podemos representar a relação de dependência entre a frequência RBM (modo de respiração) e o inverso do diâmetro como: $\omega_{\text{RBM}} = \alpha/d_t$, sendo d_t o diâmetro do tubo e α uma constante de proporcionalidade que pode ser determinada experimentalmente, e possui valor de $248 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$ ^[89], e dessa forma pode-se determinar facilmente o diâmetro do tubo usando a relação acima.

A determinação da estrutura geométrica de um nanotubo ^[89,90] por Raman em termos dos (n,m) depende do diâmetro dos tubos e da energia de transição entre a banda de valência e a banda de condução, E_{ii} . Essa energia de transição varia com o diâmetro do tubo. O modo de respiração radial é o mais sensível aos índices, podendo então ser utilizado para se fazer tal determinação. A energia de transição E_{ii} poderia ser obtida se um laser sintonizável com energia E_l estivesse em perfeita ressonância com E_{ii} , ao se medir a frequência do modo radial se conseguiria determinar (n,m) . Existe um intervalo

de energia E_{ii} (aproximadamente 0,10 eV) que pode estar em ressonância com E_1 e tal intervalo deve ser considerado para uma medida mais precisa de (n,m) . No caso das medidas em nanotubos isolados, pode-se obter os índices usando a energia do laser E_1 , quando o nanotubo está em ressonância, fazendo o uso do modo de respiração radial, pois nanotubos semicondutores e metálicos apresentam condições distintas de ressonância. Assim, dentro das possibilidades do intervalo analisado consegue-se encontrar o nanotubo que mais se adequou com a intensidade observada. Na figura 3.9, cada um dos picos está associado a um tipo de nanotubo (n,m) e se verifica que a variação de frequência é grande. Com a determinação dos índices (n,m) , o ângulo quiral poderia ser encontrado.

Outros modos vibracionais, como por exemplo, a banda G tangencial, na qual é derivada do modo de vibração no plano do grafite (figura 3.10), a banda D e seu segundo harmônico G'. Com um forte efeito de ressonância e várias bandas ativas, pode-se obter outras informações sobre os nanotubos. Na literatura existem trabalhos que sugerem que a forma da linha do pico atribuída à banda G no espectro Raman poderia ser utilizada para distinguir nanotubos metálicos de semicondutores ^[91], pois os espectros são bem diferentes um do outro.

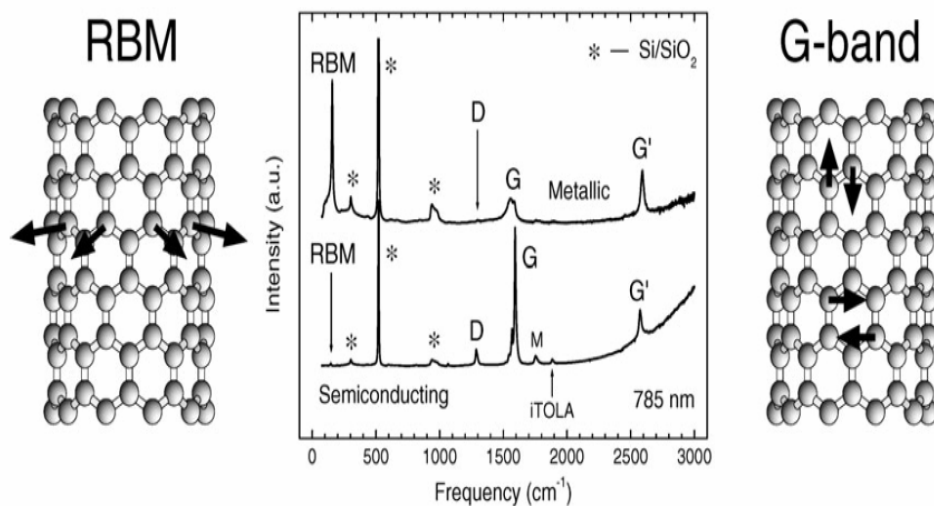


Figura 3.10: Raman de nanotubos de parede simples metálicos e semicondutores, tendo o laser de excitação um comprimento de onda de 785nm, mostrando a banda G e o modo de respiração radial ^[91].

3.4) Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons por raios-X se baseia no efeito fotoelétrico e é uma técnica muito utilizada quando se necessita analisar a superfície de amostras. Embora seja uma técnica de grande importância experimental seu maior desenvolvimento só se deu a partir de 1960, com o avanço da tecnologia de ultra-alto-vácuo (UHV), ou seja, pressões da ordem de 10^{-10} Torr. O desenvolvimento dessa tecnologia foi de fundamental importância, pois nestas condições de pressão é possível se produzir e manter limpas as superfícies em níveis atômicos, por um tempo suficiente para que as medidas possam ser realizadas.

Fotoemissão e Espectroscopia

Quando uma superfície é irradiada com raios X de energia $h\nu$, fotoelétrons são emitidos com energia cinética dada pela equação 3.2. Para que ocorra a fotoemissão a energia do elétron que será ejetado de um sólido deve ser maior que a barreira de potencial da superfície, que é dada pela função trabalho ϕ .

$$E_k = h\nu - |E_B| - \phi \quad (3.2)$$

onde:

E_k : energia cinética do fotoelétron;

$h\nu$: energia do fóton;

E_B : energia de ligação de um dado nível eletrônico;

ϕ = função trabalho do material.

A espectroscopia da energia cinética dos fotoelétrons, portanto, permite a determinação da composição química da amostra, dados que os níveis eletrônicos são

específicos para cada elemento. Entretanto, sabe-se que elétrons interagem fortemente com a matéria e possuem um “livre caminho médio” muito curto (figura 3.11), e em consequência disso, as informações obtidas pelos espectros de XPS são referentes apenas às primeiras camadas atômicas.

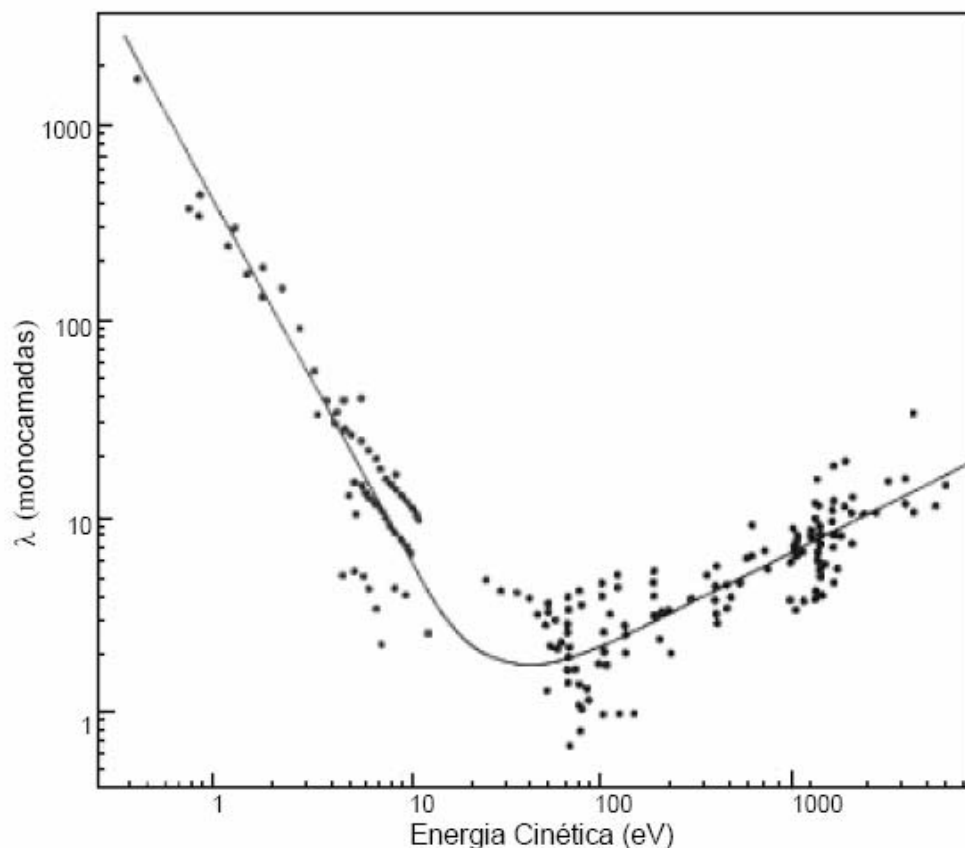


Figura 3.11: Dependência do livre caminho médio (λ) dos elétrons em função de sua energia cinética. Os pontos representam dados experimentais para diferentes materiais. Dessa forma o espectro XPS tem uma profundidade de análise de cerca de 10 monocamadas, ou seja, 20 \AA ^[92].

Os níveis eletrônicos são individuais e únicos para cada elemento químico, dessa forma esses espectros podem ser utilizados para a identificação da presença ou não de um elemento, assim como para quantificar a composição química da superfície. Para a diminuição de variações estatísticas a faixa de energia considerada é em geral varrida

várias vezes e um software faz então uma média desses valores para a composição do espectro final.

Em uma medida de XPS a informação mais importante é a determinação da energia de ligação E_B dos níveis eletrônicos. Outras importantes informações espectroscópicas são os desvios químicos devidos a diferentes estados de valência, fases estruturais, formação de ligas e a determinação da concentração de um determinado elemento químico em uma amostra em função da profundidade, etc.

Após o processo de emissão dos fotoelétrons que deixa o átomo ionizado (figura 3.12), podem ocorrer dois fenômenos: a emissão de um fóton, processo conhecido como fluorescência de raios-X (onde um elétron de uma camada superior ocupa a vacância deixada pelo fotoelétron e um fóton é emitido), ou a emissão de elétrons Auger (a vacância deixada pelo fotoelétron é preenchida por um elétron de uma camada mais externa, e a energia deste processo é transmitida a um outro elétron, que é ejetado do átomo, chamado de elétron Auger), como mostrado na figura 3.12. Estes dois processos são competitivos entre si, sendo que a maior ocorrência de emissão de elétrons Auger ocorre em átomos leves e a emissão de fótons em átomos mais pesados.

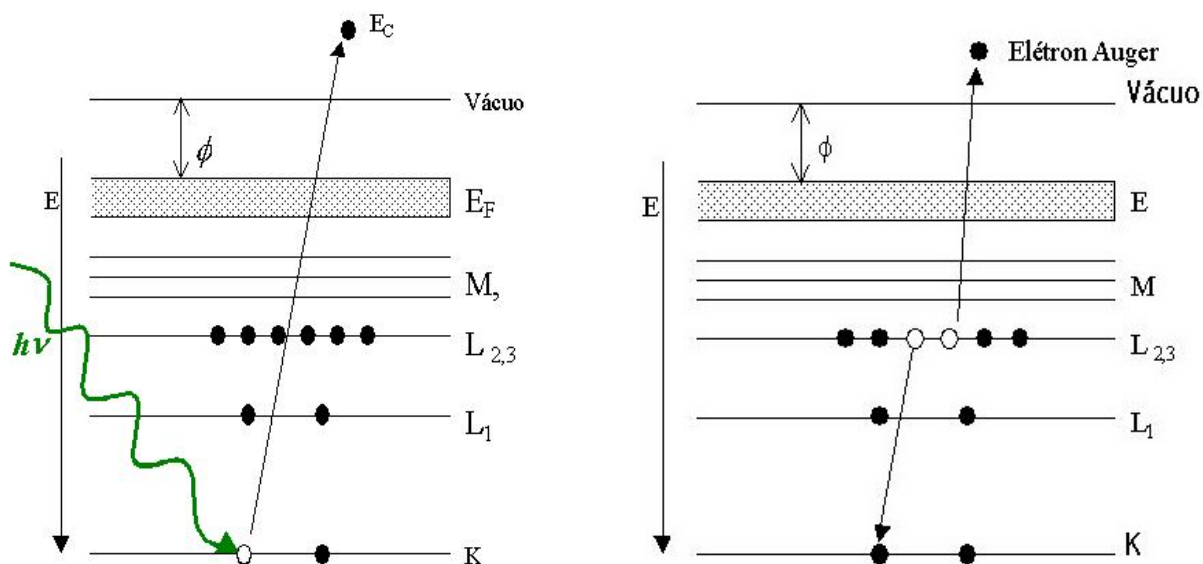


Figura 3.12: Esquema do processo de emissão dos fotoelétrons (à esquerda) e cascata Auger (à direita).

Dois fatores devem ser levados em consideração quando se vai escolher um material para ser utilizado como fonte de raios-X:

- A largura da linha produzida, que será a principal responsável pela resolução da medida.

- A energia dos raios-X produzido, que deverá ser maior que a energia dos níveis que serão excitados.

São poucos os materiais que possuem essas características. Os mais utilizados são o alumínio e o magnésio, com as linhas de emissão Al-K α e Mg-K α , cujas energias são 1486,6 eV e 1253,6 eV, respectivamente ^[94].

A largura do pico de XPS é uma das características mais importantes do espectro que é definida como largura do pico a meia altura ΔE , e resulta da convolução de diferentes contribuições:

$$\Delta E = (\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2)^{1/2} \quad (3.3)$$

onde:

ΔE_n é a largura natural do nível eletrônico,

ΔE_p é a largura da energia do fóton,

ΔE_a a energia do analisador.

Essa largura da linha ΔE_n está diretamente relacionada com o tempo que o átomo fica ionizado após a emissão. Sabe-se pelo princípio da incerteza de Heisenberg que:

$$\Delta E_n \sim \Gamma = \hbar/\tau \quad (3.4)$$

onde:

\hbar é a constante de Plank dividida por 2π

τ é o tempo de vida da vacância provocada pela fotoemissão.

Quando se analisa um espectro de fotoemissão (figura 3.12), encontram-se três tipos de picos: picos de caroço, picos Auger e picos de valência.

Picos de Caroço e Notação espectroscópica

Os elétrons internos do átomo são os responsáveis pelos picos de caroço, e o número de picos presentes no espectro dependerá da energia dos raios X, ou seja, o quão internos são os elétrons que podem ser arrancados com essa energia.

Para a identificação dos picos de caroço é utilizada a notação espectroscópica dos níveis eletrônicos. Nesta notação considera-se primeiramente o número quântico principal n , com $n = 1, 2, 3, \dots$, para cada camada eletrônica K, L, M, Em segundo lugar é identificado o momento angular orbital l através das letras s, p, d, ..., para $l = 0, 1, 2, \dots$, respectivamente. Em terceiro lugar, é identificado o momento angular total do elétron j , onde $j = l + s$, onde l é o momento angular orbital e s o momento de spin do elétron. Na tabela 3.1 pode-se observar a notação utilizada de acordo com esses números quânticos.

Números Quânticos			Notação espectroscópica
n	l	j	
1	0	-	1s
2	0	-	2s
2	1	1/2	2p _{1/2}
2	1	3/2	2p _{3/2}
3	0	-	3s
3	1	1/2	3p _{1/2}
3	1	3/2	3p _{3/2}
3	2	3/2	3d _{3/2}
3	2	5/2	3d _{5/2}
etc...	etc...	etc..,	etc...

Tabela 3.1: Notação espectroscópica utilizada em espectroscopia de fotoelétrons.

Picos Auger

Os picos Auger são formados pelos elétrons emitidos pelo processo Auger descrito anteriormente, ou seja, é um sub-produto da fotoemissão, e a energia cinética dos elétrons Auger independem da energia da fonte de raios-X utilizada, mas apenas das energias dos níveis eletrônicos envolvidos na cascata Auger.

Picos satélites

Esses picos são estruturas produzidas pelas linhas $K \alpha_{3,4}$ do alumínio ou magnésio e ficam localizados em energias cinéticas mais altas que os picos principais e em geral representam um dubleto não resolvido. As intensidades relativas e suas energias estão representadas na tabela 3.2.

Fonte	Energia (eV)	Intensidade Relativa	Intensidade Típica na amostra (fótons/segundo)	Largura da linha ΔE_p (meV)
Mg $K\alpha_{1,2}$	1253,3	100	1×10^{12}	680
Satélites $K\alpha_3$	1262,1	9	-	-
Satélites $K\alpha_4$	1263,7	5	-	-
Al $K\alpha_{1,2}$	1486,6	100	1×10^{12}	830
Satélites $K\alpha_3$	1496,3	7	-	-
Satélites $K\alpha_4$	1498,3	3	-	-

Tabela 3.2: Características das linhas usadas em XPS, com os seus respectivos picos satélites.

Satélites Shake-up e Shake-off

Quando elétrons mais internos de um átomo são arrancados, então seus elétrons de valência sofrem uma reorganização, que pode ser uma elevação do elétron para um nível de mais alta energia (nível shake-up), formando-se um pico secundário conhecido como satélite shake-up, devido à perda de energia neste processo. Esses picos, são normalmente observados em transições de alguns compostos metálicos que possuem elétrons das camadas 3d ou 4f desemparelhados.

Nos picos shake-off, tem-se a ionização completa de um elétron da camada de valência. A energia que os separa do pico primário é normalmente maior que a observada no pico shake-up. Eles possuem, quase sempre, intensidade maior que os

shake-ups, mas não são muito bem resolvidos e se apresentam como ombros ao lado de energias cinéticas mais baixas.

3.5 Análise quantitativa do espectro

Importantes informações podem ser retiradas da análise quantitativa do espectro de XPS, como a concentração dos elementos, ou ainda a espessura de filmes finos formados por apenas um tipo de elemento. Para uma análise quantitativa o fator de sensibilidade dos elementos químicos deve ser levado em conta, fatores estes que já são conhecidos e que podem ser encontrados em manuais de equipamentos de XPS. Vamos supor que temos um substrato B, coberto por um filme de um elemento A, de espessura d_A . A intensidade de uma linha do substrato B será dada pela equação

$$I_B = I_B^{\infty} \exp \left[\frac{-d_A}{(\lambda_A(E) \cos \theta)} \right] \quad (3.5)$$

onde:

I_B é a intensidade do pico do substrato B;

λ_A é o comprimento de atenuação (livre caminho médio dos elétrons);

Θ é o ângulo entre a normal à superfície e a direção de emissão dos elétrons;

I_B^{∞} é o fator de sensibilidade do material B, ou seja, é a intensidade do pico do substrato limpo.

Para se determinar a fração atômica X_A de um elemento A em uma amostra que contem vários elementos (A, B, C,...), utiliza-se a equação 3.6, que leva em consideração o fator de sensibilidade dos elementos (S_{α})^[95,96,97]:

$$X_A = (I_A/S_A) / (\sum_{\alpha} I_{\alpha}/S_{\alpha}) \quad (3.6)$$

onde:

$\alpha = (A, B, C, \dots)$;

I_A e I_{α} são as áreas dos picos dos elementos;

S_A e S_α são os fatores de sensibilidade dos elementos.

Os elétrons ejetados da amostra são coletados por um analisador de energia de elétrons (figura 3.13) que conta o número de elétrons que saem da amostra com uma determinada energia (velocidade) e através da variação da energia analisada se registra um espectro de elétrons. Por “espectro de elétrons” referimo-nos à curva de distribuição do número de elétrons em função da energia cinética ($N(E_K)$). Através da equação 3.2 o espectro em função da energia de ligação ($N(E_B)$) pode então ser construído, figura 3.14.

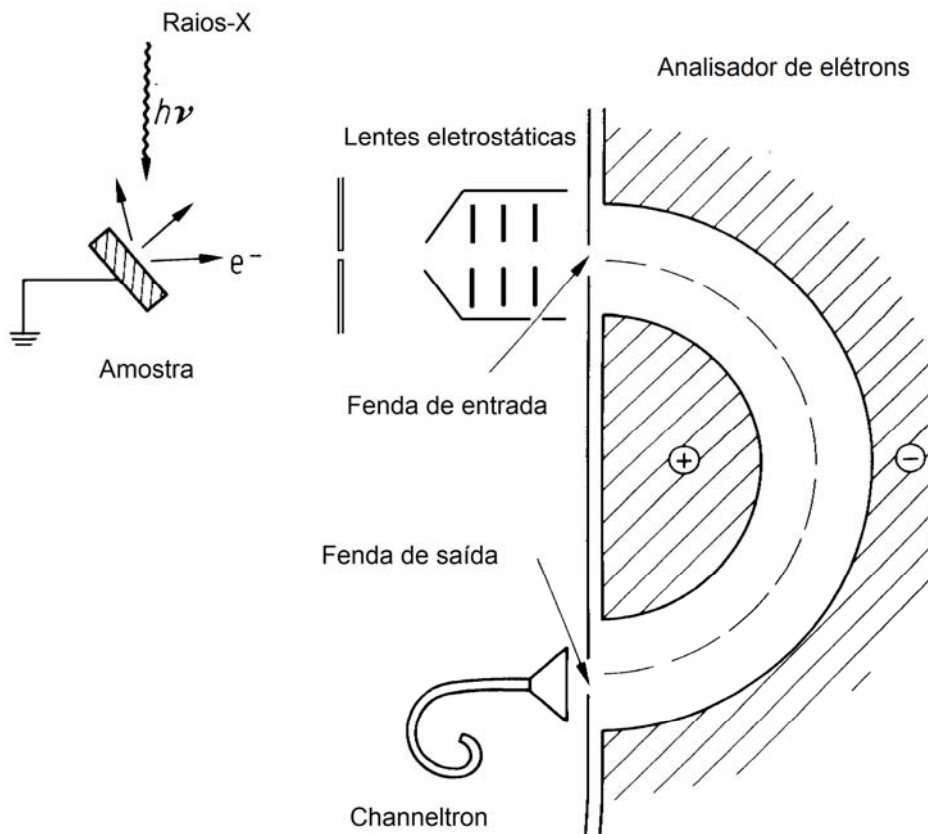


Figura 3.13: Desenho esquemático de um analisador (esférico) de energia de elétrons.

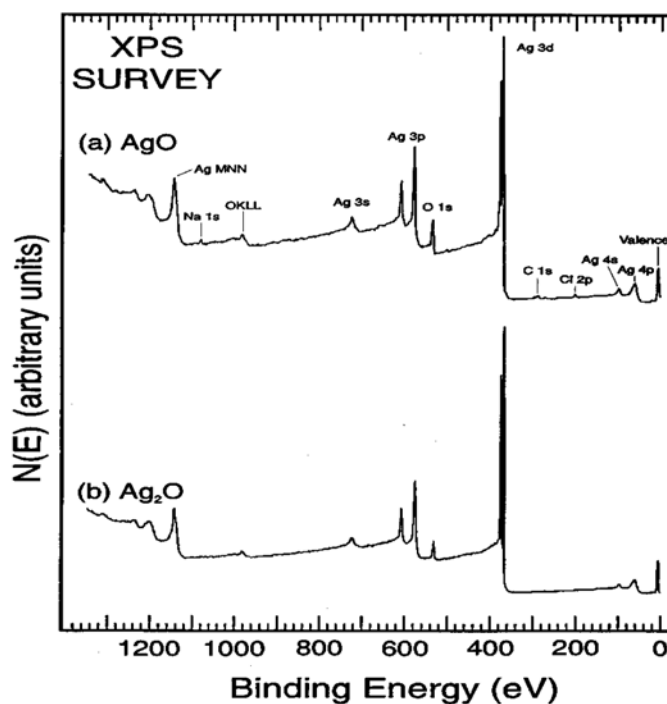


Figura 3.14: Espectro de XPS para amostra de AgO (a) e Ag₂O (b) ^[93].

Na figura 3.15 podemos ver uma fotografia do aparelho de XPS utilizado neste trabalho (VG-Escalab 220-ixL), operado a uma pressão base de 3×10^{-10} mbar. Foram feitas medidas nas seguintes condições experimentais: linha de emissão Mg K α ($h\nu = 1253,6$ eV) e potência do canhão de raio- X de 150 W (15 KV x 10 mA). Os nanotubos (pó) foram colados no porta-amostra de aço com fita de carbono dupla face. Medimos os espectros “survey”, O1s e C1s, com os seguintes parâmetros:

a) Espectro “survey”:

- Faixa de energia: 0-1100 eV;
- Energia de passagem: 50 eV;
- Número de varreduras: 1;
- Tempo por canal: 300 ms;
- ΔE : 1 eV.

b) Espectro O1s:

- Faixa de energia: 526-542 eV;
- Energia de passagem: 20 eV;

- Número de varreduras: 10;
- Tempo por canal: 300 ms;
- ΔE : 0,05 eV.

c) Espectro C1s:

- Faixa de energia: 280-291 eV;
- Energia de passagem: 20 eV;
- Número de varreduras: 10;
- Tempo por canal: 300 ms;
- ΔE : 0,05 eV.

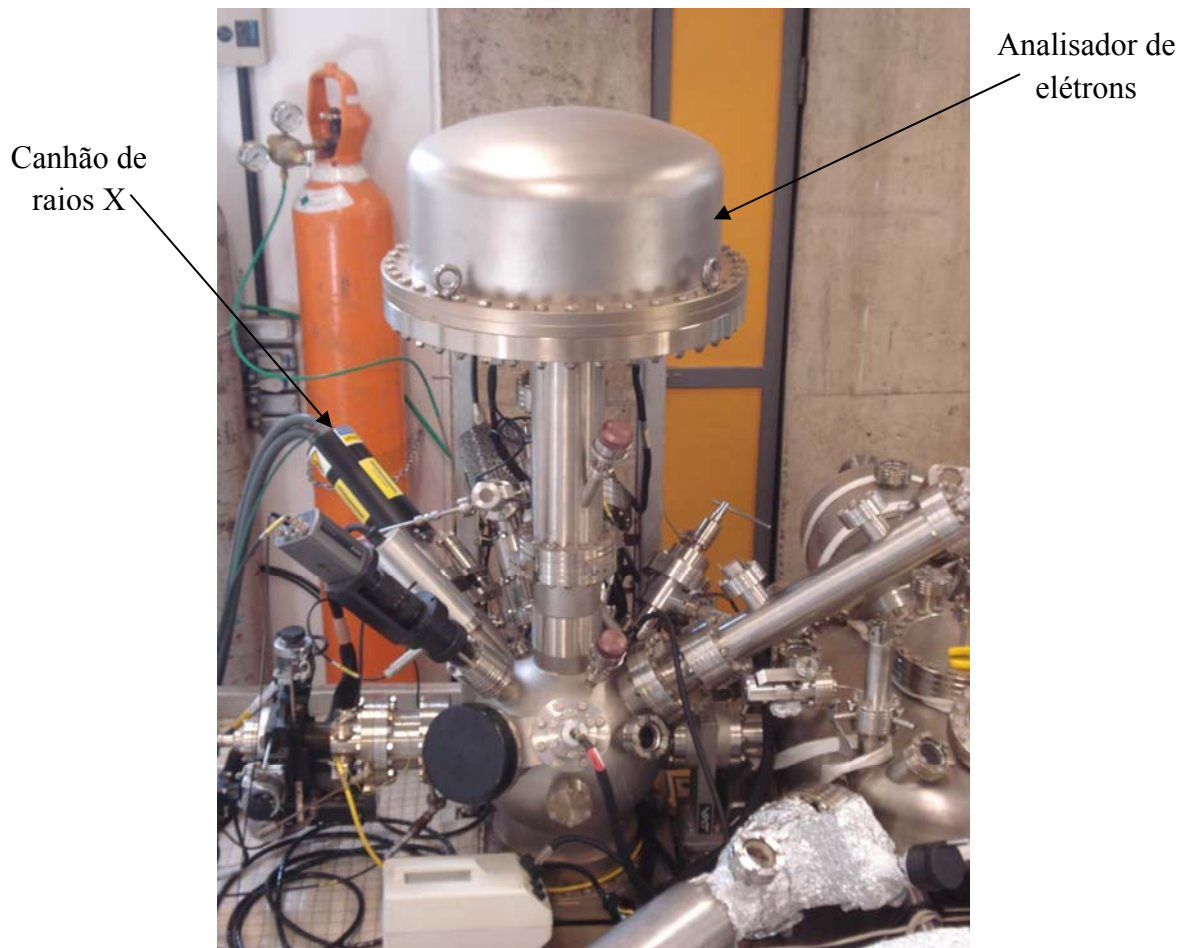


Figura 3.15: Fotografia do aparato experimental utilizado, XPS modelo VG-Escalab 220-ixL, do Departamento de Física da UFMG.

Capítulo 4

Resultados

Os nanotubos estudados neste trabalho foram crescidos, purificados e funcionalizados no Laboratório de Nanomaterias do Departamento de Física da UFMG. Neste capítulo serão descritas as etapas de preparação, e apresentados os resultados das caracterizações por TEM, SEM, Raman e XPS das amostras.

4.1 Crescimento dos nanotubos (SWNT e MWNT)

Os nanotubos investigados são de paredes múltiplas (MWNT) e também de paredes simples (SWNT), sendo que os MWNT foram crescidos pelo método de deposição química na fase vapor (CVD) e os SWNT crescidos através da descarga por arco elétrico.

Crescimento dos SWNT

Para o crescimento dos SWNT pelo método de arco elétrico foi utilizada uma câmara (veja figura 4.1a) com os seguintes parâmetros: corrente de 100 A, tensão de 22V, hélio a uma pressão de 450 Torr, catalisador de níquel e ítrio que ficam armazenados no interior de um eletrodo de grafite. Uma engrenagem mecânica desloca o eletrodo, mantendo a distância (ao outro eletrodo) constante.

Crescimento dos MWNT

No crescimento dos MWNT foi utilizado o método de deposição química de vapor CVD, com os seguintes parâmetros experimentais: como gás precursor (contendo átomos de carbono) o etileno (3 l/minuto), e o como gás de arraste (gás inerte) o argônio

(100 sccm). A temperatura de crescimento no forno é de 800°C, e o tempo de crescimento de duas horas. O catalisador que participa da reação é o ferro, cuja fonte utilizada foi o ferroceno. Apesar do método poder gerar tanto SWNT quanto MWNT, com os parâmetros utilizado ocorre o crescimento de nanotubos de paredes múltiplas.

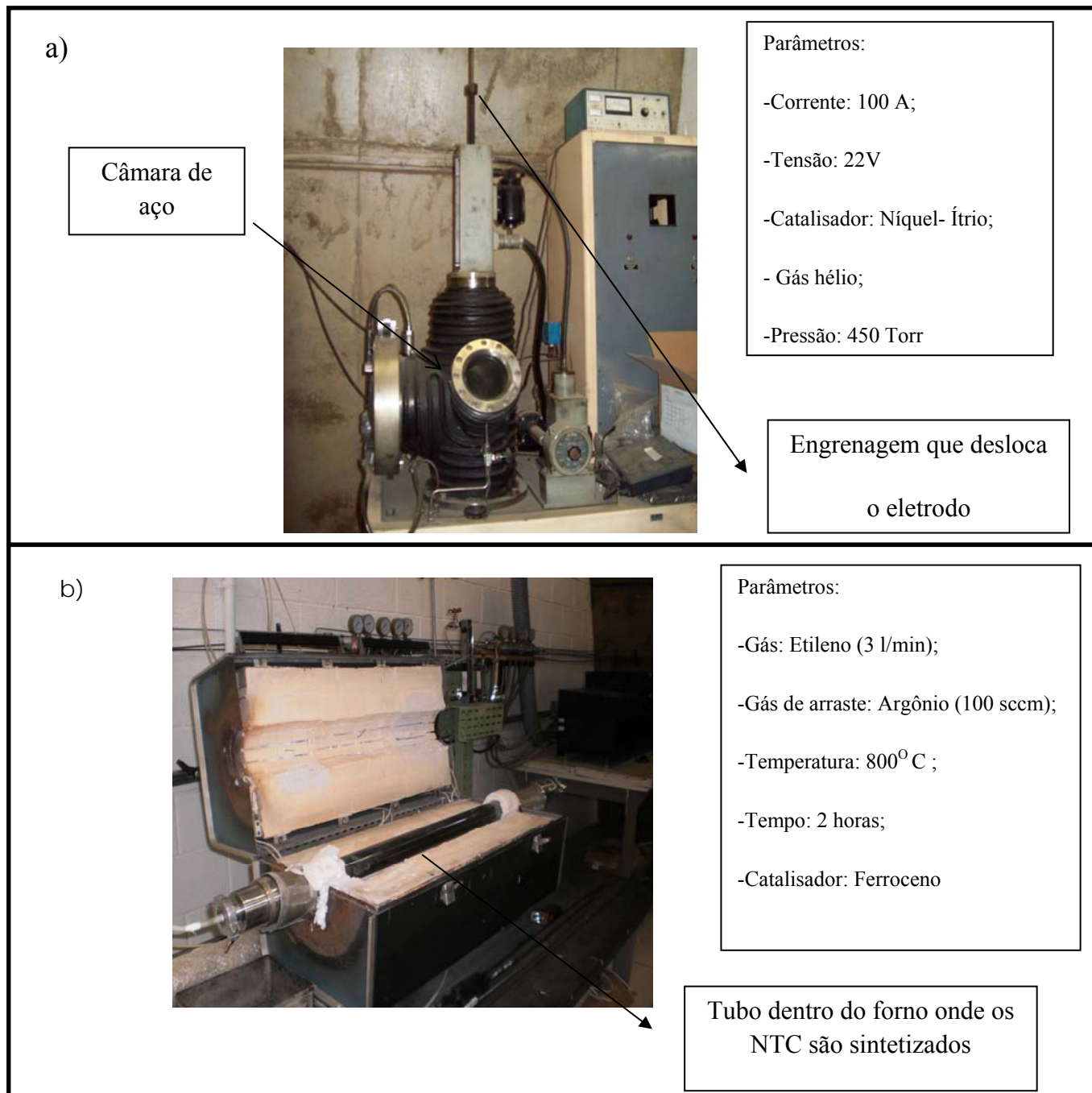


Figura 4.1: (a) Equipamento utilizado para preparo dos SWNT por arco elétrico e (b) forno utilizado no crescimento dos MWNT por CVD no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG.

4.2 Purificação dos nanotubos de carbono

Após o crescimento dos nanotubos é necessário que se purifique estas amostras, ou seja, que se retire dos nanotubos impurezas indesejadas, principalmente, partículas de metais. O processo de purificação, que pode ocorrer por vias químicas ou físicas, veio se aprimorando ao longo dos anos, e hoje já se consegue uma purificação entre 90-96%^[53] o que ainda não é o ideal. No caso dos MWNT e SWNT crescidos no Laboratório de Nanomateriais da UFMG, através de vários testes de processos de purificação chegamos a uma rota de maior eficiência, sendo que este processo é realizado em 4 etapas, como descrito a seguir:

- 1) Na primeira etapa é realizada a oxidação térmica, os produtos sintetizados são colocados em um forno a temperatura de 390°C por 2 horas. Esta etapa tem por objetivo eliminar o carbono amorfo presente na amostra através de uma oxidação preferencial.
- 2) A segunda etapa tem por objetivo a eliminação do suporte catalítico utilizado no crescimento, e para isso, o produto da etapa anterior é colocado em ácido clorídrico (HCl) por 24 horas.
- 3) A terceira etapa tem como objetivo a retirada de resíduos. O produto da etapa anterior é filtrado por uma membrana de 0,2 µm e lavado com água destilada para se retirar o HCl e outros resíduos que possam estar presentes. Para se saber se os resíduos foram eliminados mede-se o pH da solução que passa pelo filtro, que deverá ser neutro (pH = 7).
- 4) Após a lavagem, os nanotubos são então levados à estufa a uma temperatura de 90 °C para secagem.

Como se pode perceber, o processo de purificação é longo, e de certa forma, complexo, e dependendo do processo utilizado para o crescimento dos nanotubos pode ainda apresentar diferenças. Na figura 4.2 pode-se observar imagens de SEM de MWNT purificados. Apesar da purificação, o que se nota é que ao final do processo ainda restaram partículas metálicas advindas do catalisador utilizado,

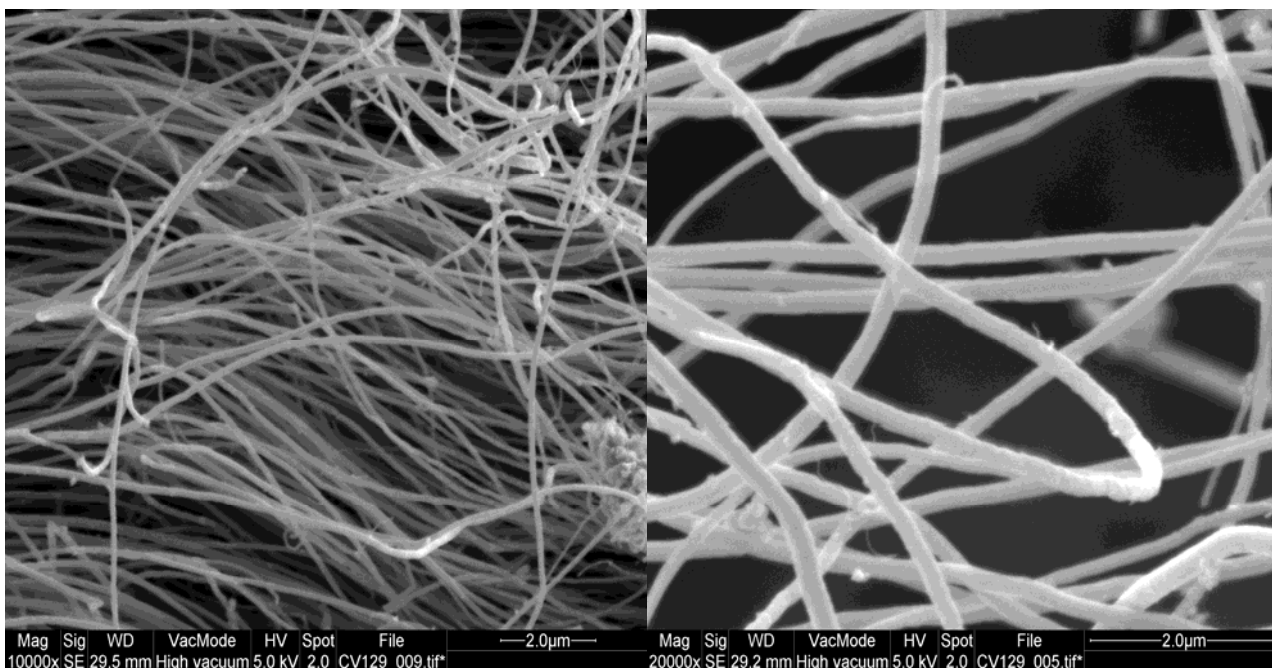


Figura 4.2: Imagens de SEM de MWNT purificados realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

4.3 Funcionalização dos Nanotubos

Uma característica dos nanotubos de carbono, sejam os de paredes múltiplas ou de paredes simples, é a não solubilidade em água, o que limita bastante suas possíveis aplicações. Dessa forma, um dos grandes desafios é tornar os nanotubos hidrofílicos, ou seja, solúveis em água. Determinadas funcionalizações os tornam solúveis em água devido a grupos funcionais que são agregados às paredes dos nanotubos. Essas funcionalizações podem ser do tipo covalente (mais fortes) ou não covalente (mais fracas), como já foi discutido anteriormente na seção 2.5.

Neste trabalho, a funcionalização realizada foi do tipo covalente, ou seja, o tipo de ligação mais forte. Poucos átomos ou moléculas podem interagir com as paredes dos NTC, pois eles possuem superfícies com alta estabilidade química. A reatividade dos nanotubos é dominada pelo desemparelhamento dos orbitais π entre carbonos adjacentes

na superfície curva do nanotubo. Existem várias rotas e estratégias químicas ou físicas usadas para funcionalizá-los covalentemente, como já citado anteriormente. Neste trabalho foi realizada a funcionalização por via química, onde o intuito é anexar grupos funcionais através de ligações covalentes. Os átomos de carbono dos grupos funcionais ligam-se covalentemente com os átomos de carbono dos nanotubos, e devem se ancorar nos defeitos ou nas pontas dos nanotubos ^[98]. Estas ligações devem ocorrer como ilustrado na figura 4.3.

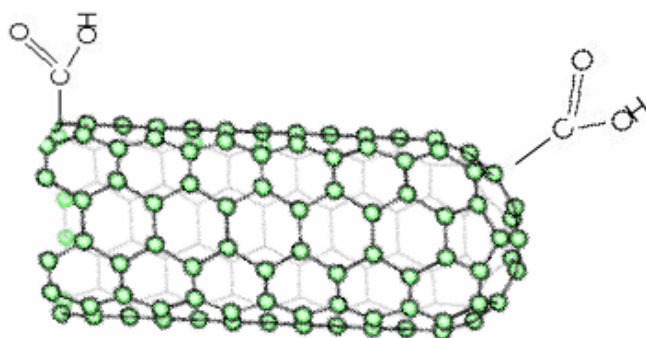


Figura 4.3: Nanotubo de carbono funcionalizado com a carboxila.

A primeira tentativa de funcionalização foi feita com SWNT já purificados. Antes de exibir os resultados das amostras funcionalizadas, vamos analisar medidas XPS e também de espectroscopia Raman de uma amostra de SWNT sem a funcionalização, que servirão de referência.

Todas as medidas XPS foram realizadas no Laboratório de Física de Superfícies do Departamento de Física da UFMG, sempre com os mesmos parâmetros, para que os espectros das diferentes amostras pudessem ser comparados adequadamente. Foi utilizada, como já dito anteriormente, a linha de emissão Mg K α ($h\nu = 1253,6$ eV) e os ajustes dos espectros foram realizados com o programa XPS Peak 4.1^[101].

Um aspecto importante ao se fazer os ajustes dos espectros XPS medidos é a subtração do “background”. Utilizamos o modelo proposto por D.A. Shirley que considera um espectro de energia de elétrons espalhados inelasticamente com uma probabilidade de espalhamento constante na região do pico.

O XPS é uma importante técnica de análise para se obter informações sobre a ocorrência ou não da funcionalização. Quando átomos são ligados a uma estrutura

química ocorre uma mudança na energia dos elétrons menos ligados (valência) e dessa forma há uma pequena mudança nas energias dos níveis mais internos. Esta variação é chamada de desvio químico e é característica para cada ligação. Como na funcionalização o que ocorre é a adição de grupos funcionais às paredes dos NTC, com as informações dos desvios químicos do C1s e do O1s, pode-se obter a natureza dos grupos funcionais agregados à estrutura.

As energias características das ligações C1s e O1s já são conhecidas na literatura. Dessa forma, temos as faixas de energia para cada uma das ligações: C=C ou C-sp² (284,5 ± 0,1 eV); -CHO ou C-sp³ (285,3 ± 0,2 eV); -COH (286,5 ± 0,7 eV); C-NH₃ ou C=O (287,2 ± 0,7 eV); -COOH (288,9 ± 0,6 eV); -COO (290,3 ± 1,3 eV); O=C (531,8 ± 0,2 eV), O-C (533,6 ± 0,3 eV) ^[99] e O-água (535 eV ± 0,2 eV) ^[100].

Na figura 4.4 temos um espectro XPS de uma amostra de SWNT não funcionalizado, onde se notam as linhas (picos) de fotoemissão C1s e O1s, além de emissões Auger do oxigênio e do carbono.

Para uma análise mais detalhada foram medidos espectros XPS em uma região específica de energia para o C1s (280-294 eV), figura 4.5, e para o O1s (526-543 eV), figura 4.6

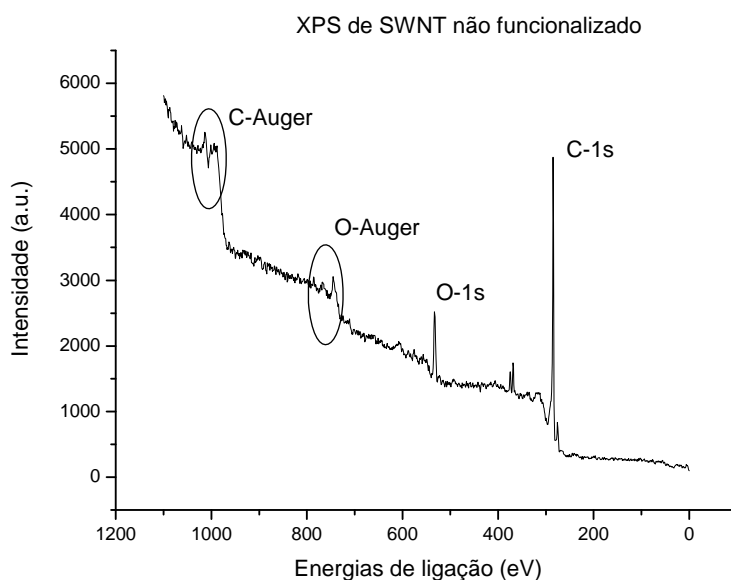


Figura 4.4: Espectro de XPS de uma amostra de SWNT não funcionalizado.

Pode-se ver na figura 4.5 que o espectro é típico de uma amostra de SWNT não funcionalizado. O pico mais intenso do C1s em $E_B = 284,5$ eV é devido às ligações C=C (86%). O pico em $E_B = 285,6$ eV representa as ligações -CHO (9%) (ou C-C, sp^3) e o pico em $E_B = 286,5$ eV o grupo -COH (3%). Esses dados podem ser encontrados nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3. Note que, apesar dessa amostra ser de um nanotubo não funcionalizado, pode-se observar a presença, em pequena quantidade, dos grupos funcionais -CHO e -COH. Isto também é comum na literatura, e possivelmente se deve ao fato dessas amostras passarem por um processo de purificação que ocorre em ácido, veja seção 4.2.

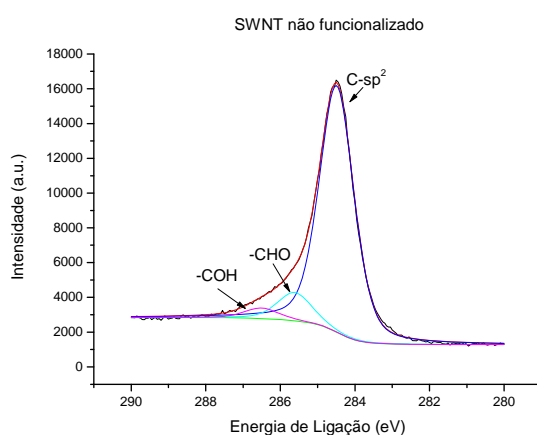


Figura 4.5: Espectro XPS para C1s. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: C- sp^2 : 284,5 eV, pico mais intenso; -CHO ou sp^3 : 285,6 eV; e -COH: 286,5 eV.

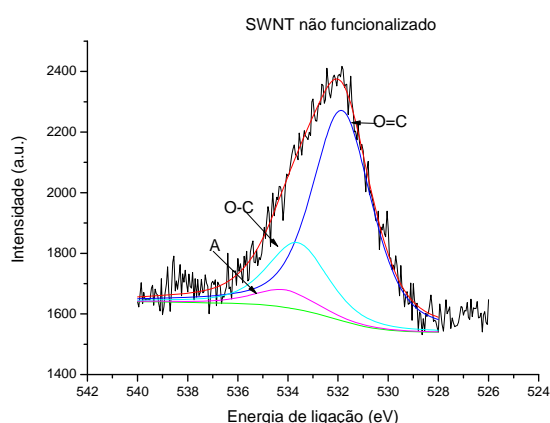


Figura 4.6: Espectro XPS para O1s. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,8 eV, pico mais intenso, O-C: 533,6 eV e pico A, atribuído à água: 534,1 eV.

O espectro medido para o O1s de SWNT não funcionalizado pode ser visto na figura 4.6 e possui um pico intenso da ligação O=C (71%), um pico de menor intensidade da ligação O-C (23%), e ainda um pico A atribuído à água (6%). Esses dados podem ser encontrados nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.

Também foram realizadas medidas de espectroscopia Raman, que é uma técnica muito utilizada na caracterização de materiais carbonosos, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina do material. As medidas dos espectros Raman das amostras dos SWNT foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG com um laser de comprimento de onda de 514,5 nm. Um espectro típico de uma amostra de SWNT possui, em geral, três bandas bem características: a banda G, associada aos modos de vibração tangencial do grafite, que está presente entre 1500- 1600 cm^{-1} , a banda D, associada a defeitos ou à desordem, encontrada na faixa de 1300-1400 cm^{-1} e a banda G', na faixa de 2600-2800 cm^{-1} , e ainda os RBM's, modos de respiração dos tubos, na faixa de 150-350 cm^{-1} . A análise da forma, intensidade e posição dessas bandas permite a identificação de mudanças ocorridas nas amostras. Tem-se para a amostra de SWNT (figura 4.7), os RBMs na posição 176,5 cm^{-1} , a banda D em 1344,7 cm^{-1} , a banda G em 1595,6 cm^{-1} e a banda G' em 2678,6 cm^{-1} (figura 4.7).

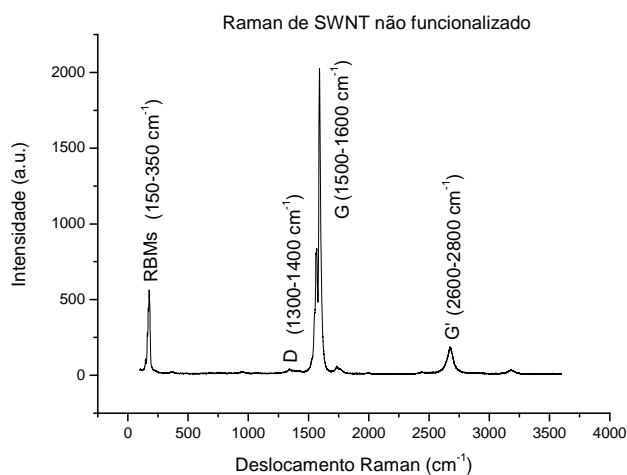


Figura 4.7: Espectro Raman de SWNT não funcionalizados.

Com estas medidas de referência realizadas para SWNT não funcionalizados, podemos agora analisar as mudanças ocorridas com as amostras dos nanotubos quando estes passam pelo processo de funcionalização.

Como os nanotubos de carbono possuem superfícies com alta estabilidade química, poucas moléculas podem reagir diretamente com sua estrutura. Sendo assim, são necessárias soluções altamente reativas para realizar uma ligação covalente nos nanotubos de carbono, por isso utilizamos ácidos. O processo de funcionalização dos SWNT foi realizado em dois tipos de ácido, ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3).

Primeiramente, tentamos várias rotas para as funcionalizações tanto em ácido sulfúrico quanto em ácido nítrico, deixando por até dois dias estas amostras nas soluções de ácido. No entanto, não conseguimos bons resultados. Então começamos a tentar funcionalizar os NTC por um menor tempo com a ajuda do micro-ondas, onde conseguimos resultados bem mais satisfatórios. Serão apresentados, a seguir, apenas os casos de funcionalizações de maior êxito.

4.3.1) Funcionalização de SWNT com ácido nítrico em solução aquosa:

O processo consiste em se colocar os SWNT em uma solução aquosa de ácido nítrico. Em um béquer foram colocados 40 ml de ácido nítrico, 40 ml de água destilada (solução 1:1) e 50 mg de SWNT. Esta solução então foi deixada no refluxo por 24 horas a uma temperatura de $120^\circ C$. Após este tempo a solução é filtrada e lavada com água destilada, para se retirar o ácido e é levada à estufa a uma temperatura de $90^\circ C$ para secar. Então a amostra está pronta e o que resta é caracterizá-la para saber se o processo conseguiu modificar de alguma forma a estrutura dos nanotubos, funcionalizando-os. Na figura 4.8 temos um espectro de XPS dessa amostra de SWNT funcionalizado. Nas figuras 4.9 e 4.10 se tem as medidas XPS para C1s e para o O1s, respectivamente.

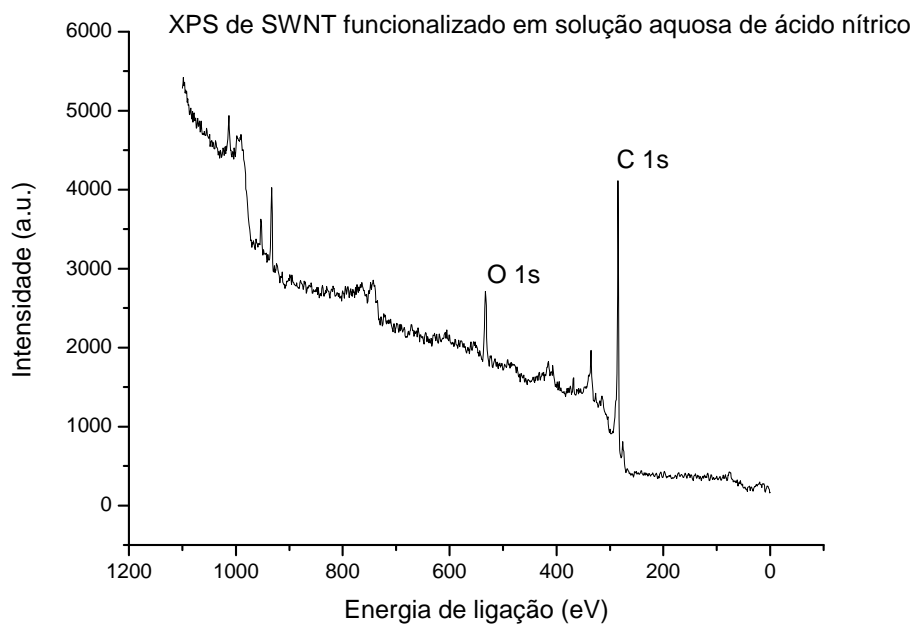


Figura 4.8: Espectro XPS de uma amostra de SWNT funcionalizado em solução aquosa de ácido nítrico.

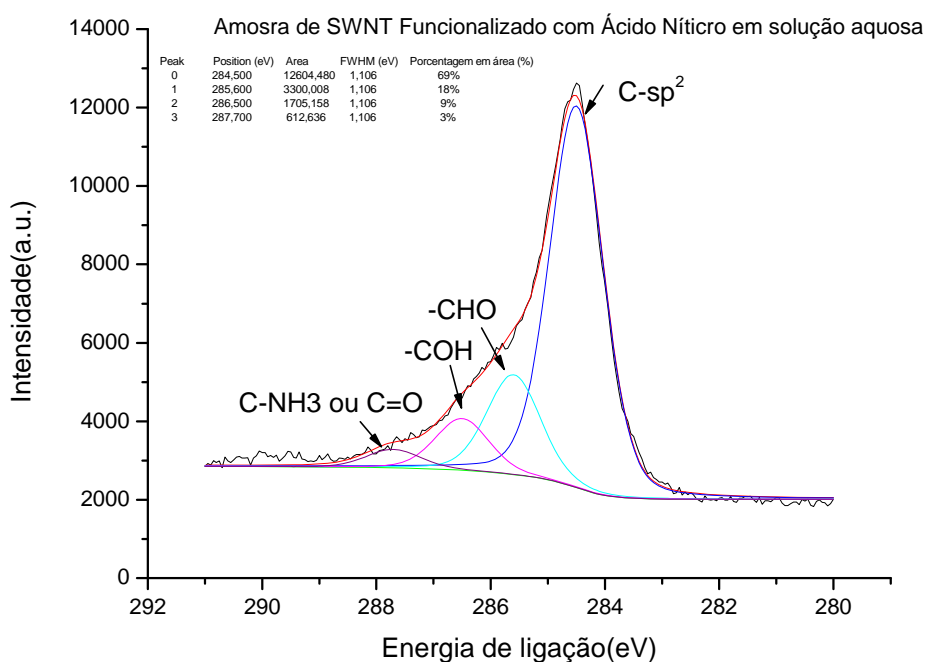


Figura 4.9: Espectro XPS de C1s para SWNT funcionalizado em solução aquosa de ácido nítrico. Ajuste dos dados experimentais realizado com quatro picos: C-sp²: 284,5 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,6 eV; -COH: 286,5 eV e C-NH₃ ou C=O: 287,7 eV.

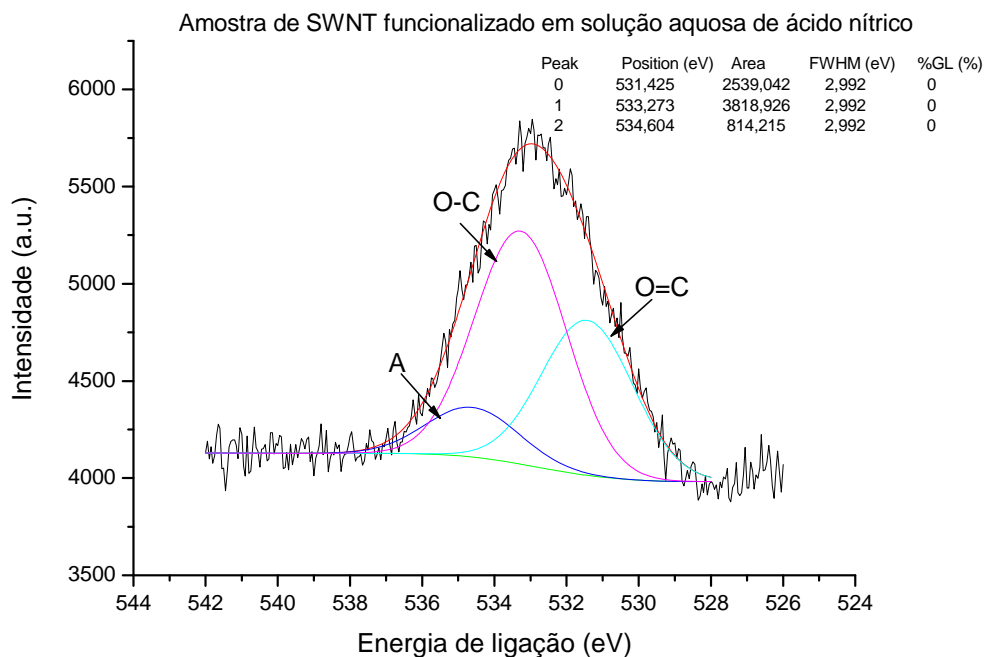


Figura 4.10: Espectro XPS de O1s para SWNT funcionalizado em solução aquosa de ácido nítrico. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,4 eV, e O-C:533,3 eV, pico mais intenso e pico A, atribuído à água: 543,6 eV.

Na figura 4.9 pode-se observar uma ligeira mudança no espectro da amostra funcionalizada, se comparado ao espectro do SWNT não funcionalizado, figura 4.5. Tem-se o pico mais intenso do C-sp² (69%), o pico do -COH (18%) e do -CHO (9%), e ocorre o aparecimento do pico em E_B = 287,7 eV, possivelmente C-NH₃ ou C=O (3%). Na figura 4.10, pode-se notar uma inversão das intensidades dos picos do O1s, sendo que nesta amostra a ligação O=C tem menor intensidade do que a O-C, o que não ocorria na amostra não funcionalizada, figura 4.6. Dados das energias, intensidades e porcentagens estão nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3. Na figura 4.11 temos uma medida de espectroscopia Raman dessa amostra de SWNT funcionalizado. O espectro difere um pouco do espectro da amostra não funcionalizada, figura 4.7. São observados os picos dos RBM's, a banda D em 1342,8 cm⁻¹, a banda G em 1579,9 cm⁻¹ e a banda G' em 2654,4 cm⁻¹, mas há um deslocamento desses picos, e um pequeno aumento da banda G' e da banda D, o que deve estar relacionado com o aumento de defeitos causado pela funcionalização. Dessa forma, os resultados do Raman estão de acordo com os de XPS.

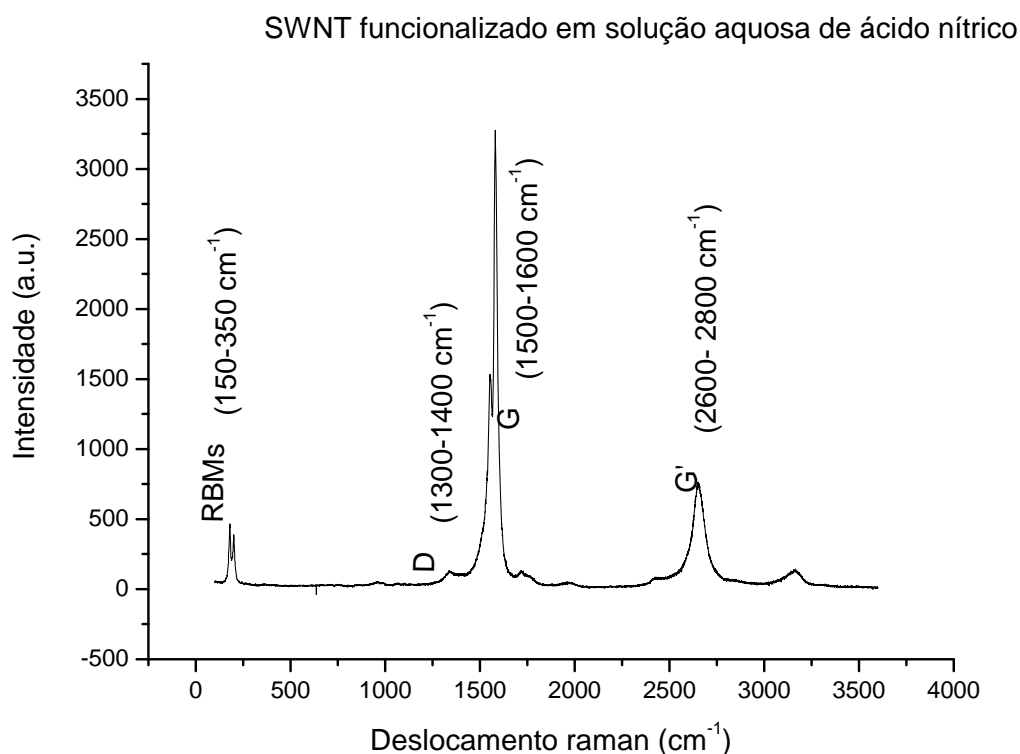


Figura 4.11: Espectro Raman de SWNT funcionalizado em solução de ácido nítrico.

4.3.2) Funcionalização de SWNT com ácido sulfúrico puro:

Nesta seção serão apresentados os resultados dos nanotubos funcionalizados com ácido sulfúrico (H_2SO_4) puro, um ácido mais forte que o ácido nítrico, e que, portanto, pode reagir melhor com os nanotubos fazendo com que a funcionalização seja mais efetiva. No entanto, o H_2SO_4 é muito difícil de ser retirado das amostras requerendo maior cuidado no processo final de lavagem. Além da mudança no tipo de ácido esta funcionalização ocorrerá de uma forma diferente das anteriores, pois é realizada em um micro-ondas. Já é conhecida que a utilização do micro-ondas em certas reações pode melhorar a seletividade e reduzir o tempo de reação. Uma reação que ocorre em um período de dias pode ser reduzida para alguns minutos, se utilizado o micro-ondas ^[98].

Em um balão de 500 ml foram colocados 40 ml de ácido sulfúrico e 50 mg de SWNT. Esta solução foi deixada no refluxo dentro do micro-ondas (figura 4.12), onde se variou

o tempo de reação. O processo foi realizado por 10, 20, 30 e 40 minutos e após cada um desses tempos de reação, a solução foi filtrada e lavada, para se retirar o ácido (figura 4.13), e levada à estufa a uma temperatura de 90 °C para secar. Depois desse processo as amostras estão prontas para serem caracterizadas a fim de se saber se o processo conseguiu modificar de alguma forma a estrutura desses nanotubos, funcionalizando-os.

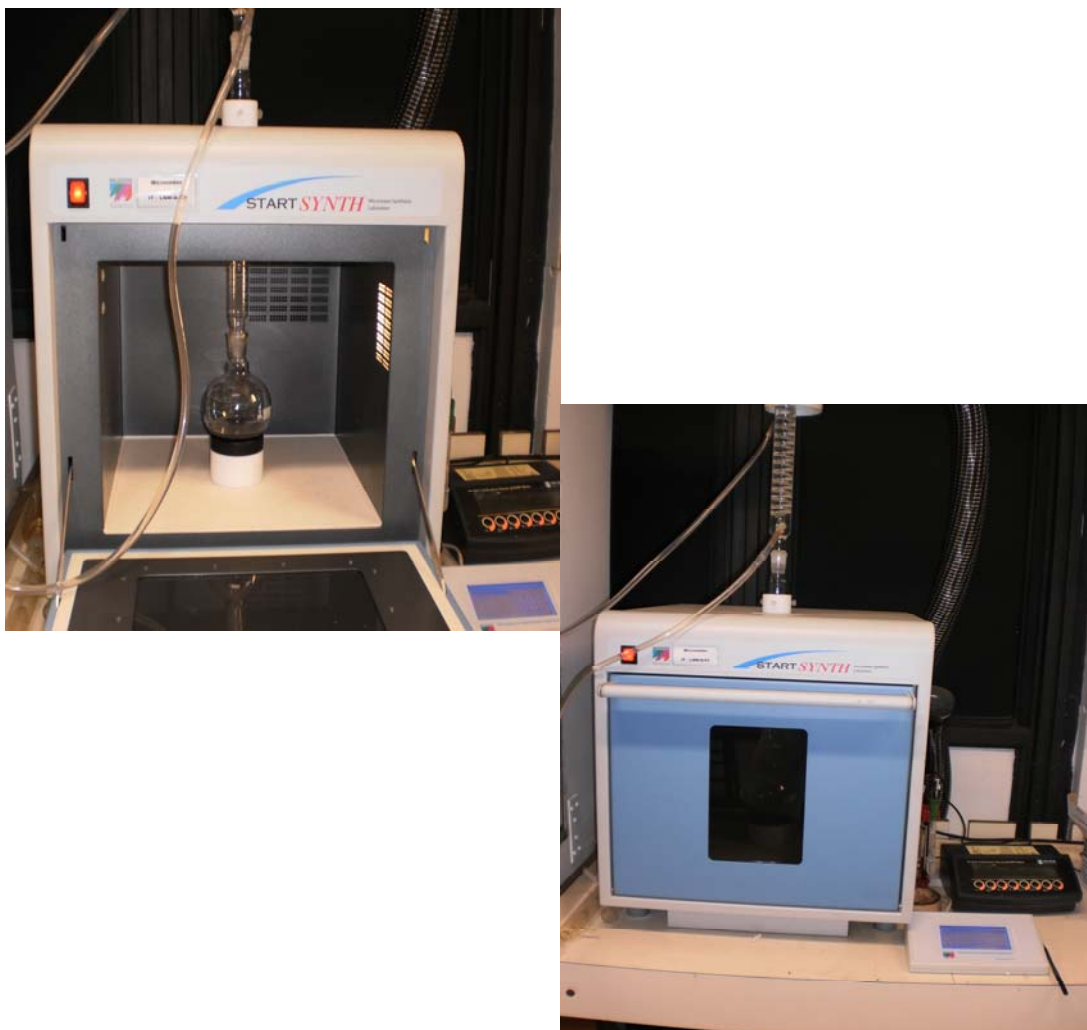


Figura 4.12: Foto da montagem utilizada para funcionalizar os SWNT em ácido sulfúrico puro, constituído de um micro-ondas (modelo Starty Synth, 700 W), um sistema de refluxo e um balão de 500 ml.



Figura 4.13: Foto da montagem utilizada para filtração e lavagem dos SWNT depois da funcionalização a fim de se retirar o ácido sulfúrico presente.

Funcionalização de SWNT com ácido sulfúrico puro por 10 minutos:

A figura 4.14 mostra o espectro XPS da amostra de SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro em micro-ondas por 10 minutos e nas figuras 4.15 e 4.16 têm-se os espectros para C1s e O1s, respectivamente. Pode-se observar (figura 4.14) que além dos picos O-1s e C-1s há a presença dos picos Auger e ausência de picos relacionados ao enxofre (165-170 eV), o que indica que a limpeza da amostra após a funcionalização foi satisfatória.

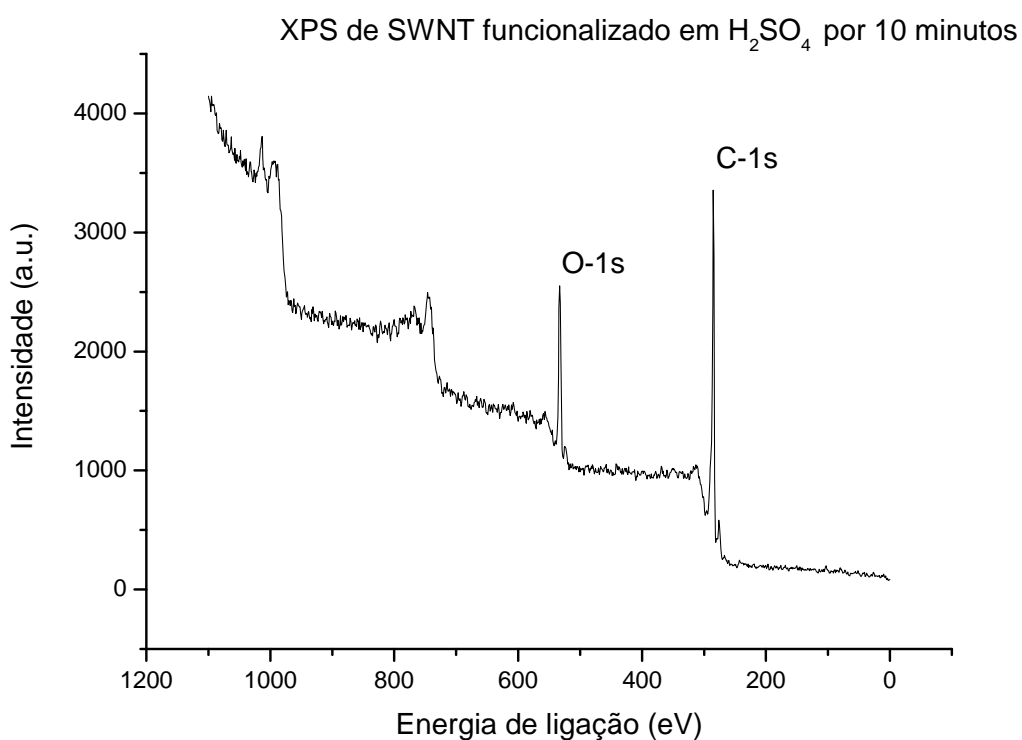


Figura 4.14: Espectro XPS de uma amostra de SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro por 10 minutos.

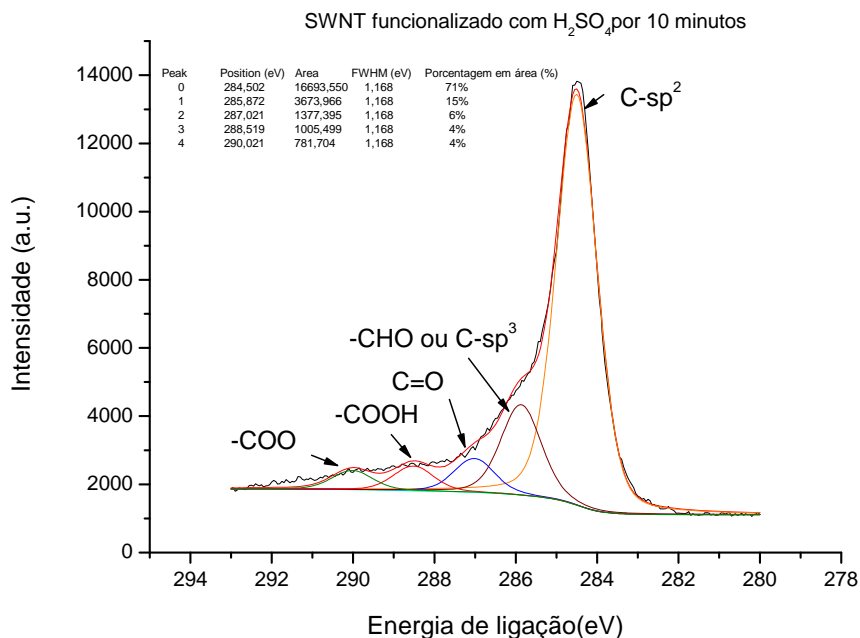


Figura 4.15: Espectro XPS C1s para SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico por 10 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com cinco picos: C-sp²: 284,5 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,8 eV; C=O: 287,0 eV; -COOH: 288,5 eV e -COO : 290,0 eV.

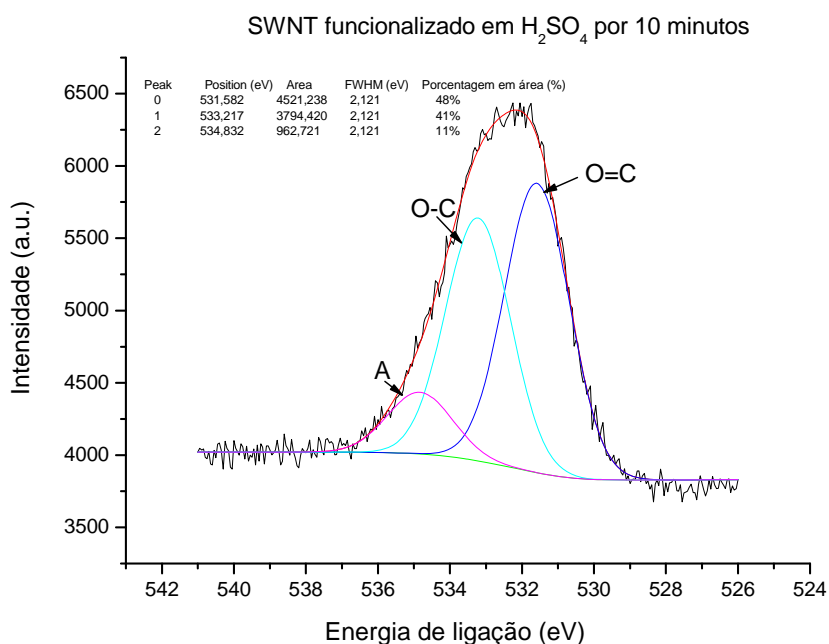


Figura 4.16: Espectro XPS O1s para SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro por 10 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,6 eV pico mais intenso, O-C: 533,2 eV e pico A, atribuído à água: 534,8 eV.

Pode-se observar na figura 4.15 o surgimento de novos picos que não estavam presentes na amostra não funcionalizada. O pico mais intenso continua sendo de C-sp² (70%) e o pico -COH ou C-sp³ (16%) também aparece na amostra. Temos mais uma vez presente o pico C=O (6%), e em menor intensidade surgem os picos -COOH (4%) e -COO (4%), sendo um indício de que a amostra foi um pouco modificada quimicamente. Já na figura 4.16, vemos um espectro muito parecido com o do SWNT não funcionalizado, com a ligação O=C (49%) mais intensa que a ligação O-C (40%), porém com maior área espectral, e também um pico A, atribuído à água, (11%), veja tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.

Funcionalização de SWNT com ácido sulfúrico puro por 20 minutos:

Na figura 4.17 tem-se o espectro XPS da amostra de SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro em micro-ondas por 20 minutos, e nas figuras 4.18 e 4.19 os espectros C1s e O1s, respectivamente.

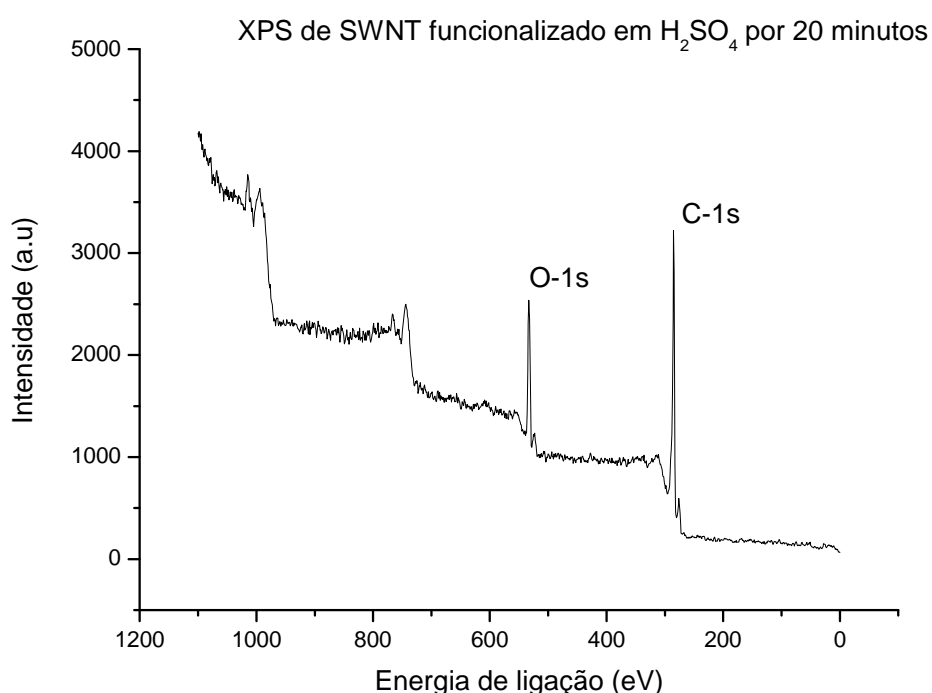


Figura 4.17: Espectro de XPS de uma amostra de SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro por 20 minutos.

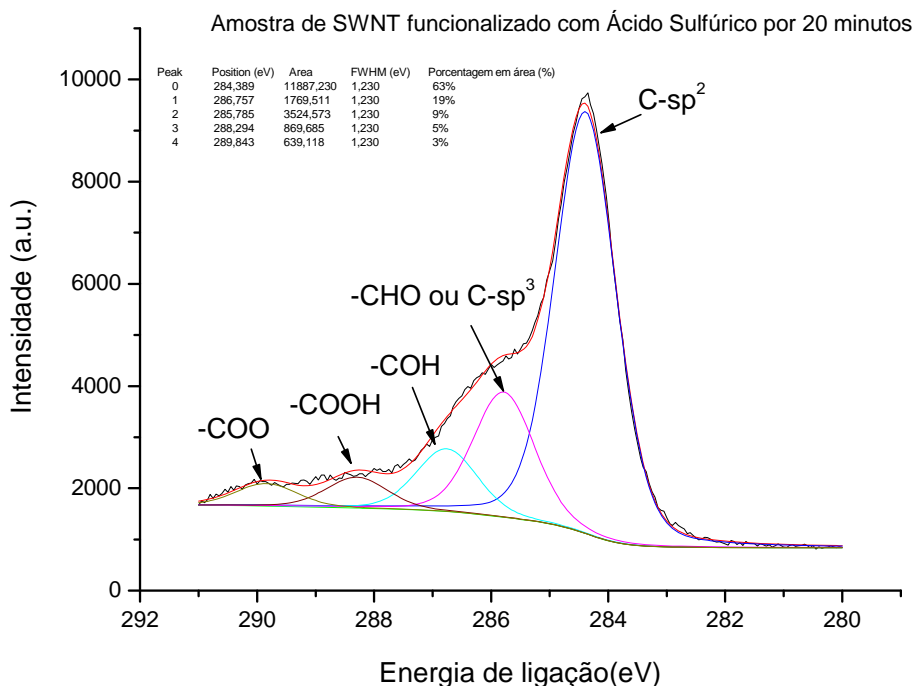


Figura 4.18: Espectro XPS C1s para SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro por 20 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com cinco picos: C-sp²: 284,4 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,8 eV; -COH: 286,8 eV; -COOH: 288,3 eV e -COO : 289,8 eV.

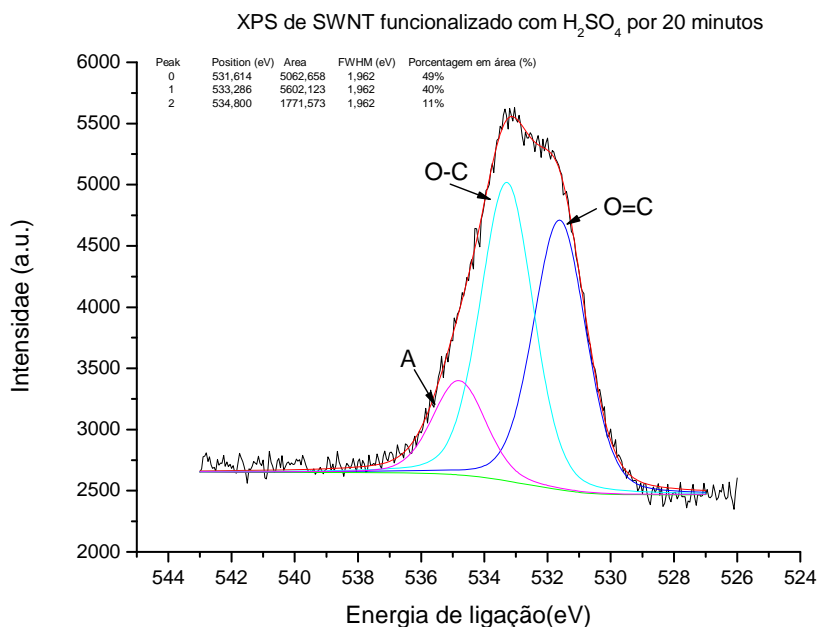


Figura 4.19: Espectro XPS O1s para SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico por 20 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,6 eV, O-C: 533,3 eV, pico mais intenso e pico A, atribuído à água :534,8 eV.

Pode-se observar nas figuras 4.18 e 4.19 espectros bem distintos do espectro do SWNT não funcionalizado. Temos os picos $C-sp^2$ (63%), $-CHO$ ou $C-sp^3$ (19%) e o $-COH$ (9%), que já estavam presentes na amostra não funcionalizada, e assim como na amostra funcionalizada por 10 minutos temos os picos $-COOH$ (5%) e $-COO$ (3%). O espectro do $O1s$, figura 4.19, foi ajustado com três picos, sendo que as ligações $O-C$ (45%) e $O=C$ (40%) tem intensidades bem próximas, e também um pico A de menor intensidade relacionado à água, mas não desprezível (15%). Os dados estão nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3. Tudo indica que esta funcionalização ocorreu de maneira satisfatória, pois os espectros mostram alguma modificação química na estrutura desses nanotubos.

Funcionalização de SWNT com ácido sulfúrico puro por 30 minutos:

Pode-se observar na figura 4.20 o espectro XPS da amostra de SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro em micro-ondas por 30 minutos, e também, nas figuras 4.21 e 4.22 os espectros $C1s$ e $O1s$, respectivamente.

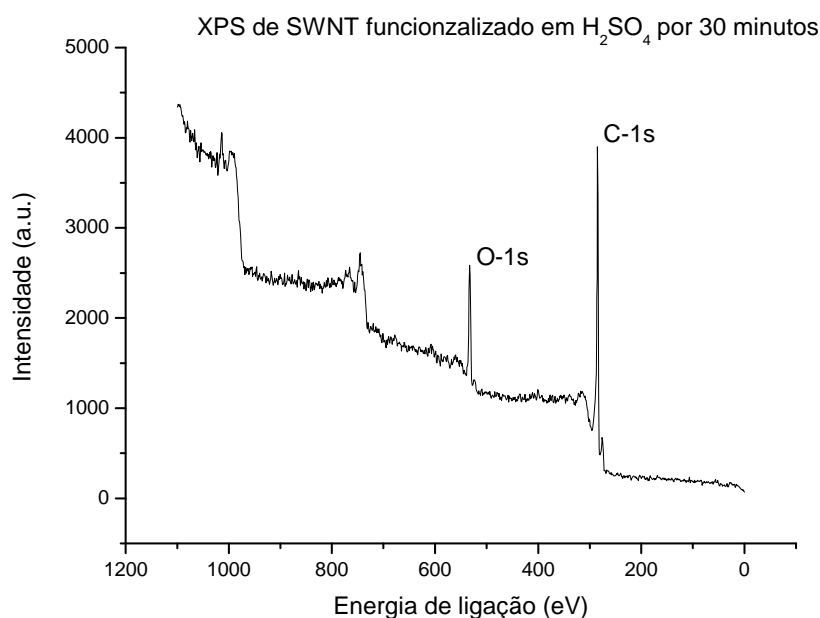


Figura 4.20: Espectro XPS de uma amostra de SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro por 30 minutos

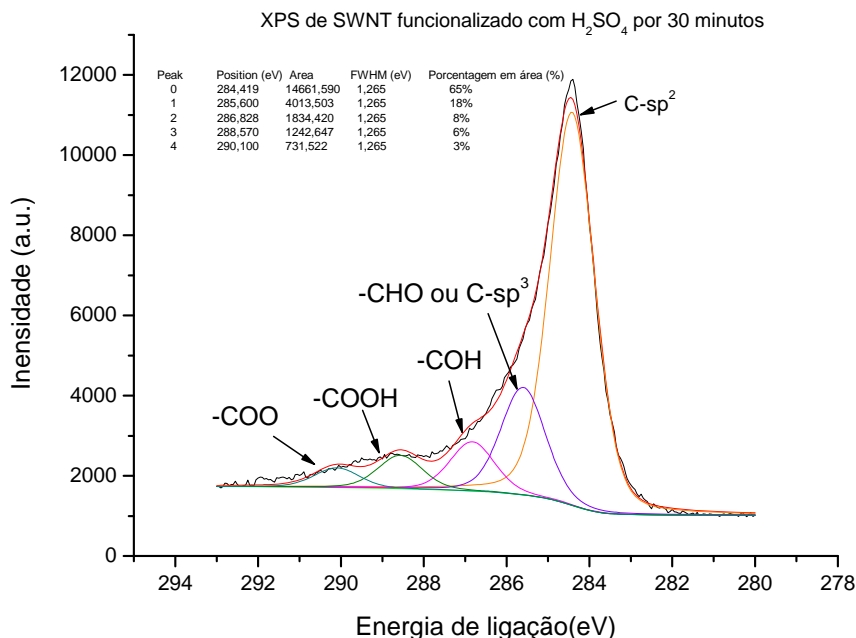


Figura 4.21: Espectro XPS C1s para SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro por 30 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com cinco picos: C-sp²: 284,4 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,6 eV; -COH: 286,8 eV; -COOH: 288,6 eV e -COO: 290,10eV.

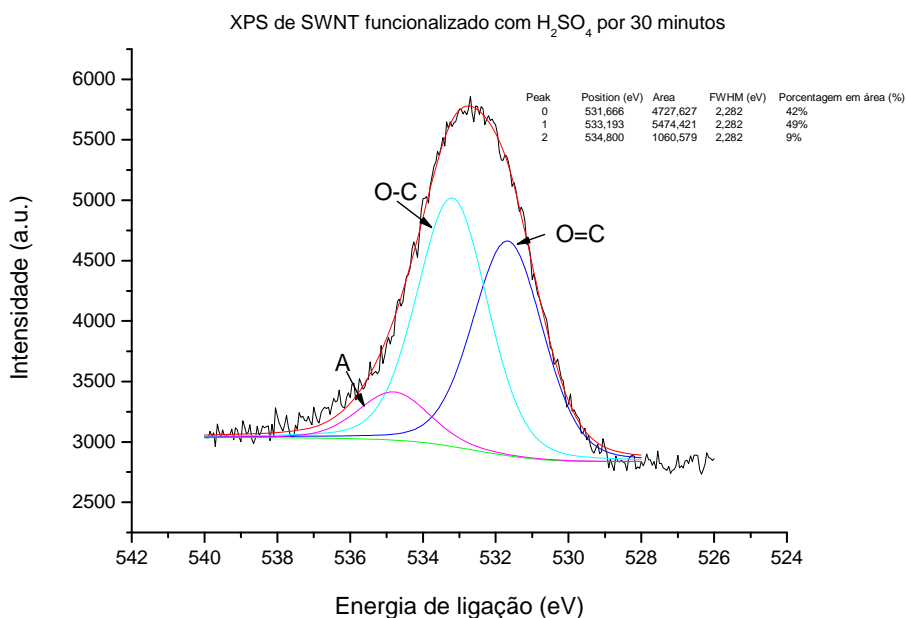


Figura 4.22: Espectro XPS O1s para SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico por 30 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,7eV, O-C: 533,2 eV, pico mais intenso e pico A, atribuído à água: 534,8 eV.

Pode-se ver nas figuras 4.21 e 4.22 que os espectros da amostra de SWNT funcionalizado por 30 minutos são bastante parecidos com os da amostra funcionalizada por 20 minutos, apresentando tanto para o espectro C1s quanto para O1s os mesmos picos, mas com intensidades um pouco menores. Isso nos sugere que, a partir de certo momento, a amostra já está funcionalizada e esse processo não pode mais progredir ou que a partir deste tempo o ácido começa a degradar os nanotubos. Dados das energias, intensidades e porcentagens aparecem nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.

Funcionalização de SWNT com ácido sulfúrico puro por 40 minutos:

Finalmente, tem-se a funcionalização por 40 minutos, e nas figuras 4.23, 4.24 e 4.25 observamos o espectro XPS total dessa amostra de SWNT, o espectro C1s e O1s, respectivamente.

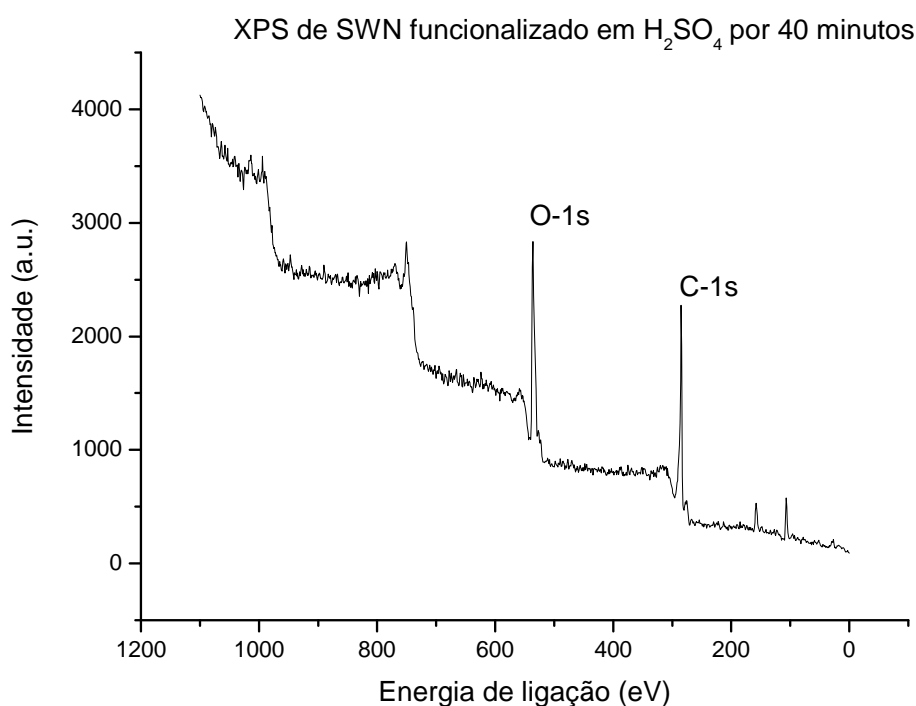


Figura 4.23: Espectro XPS de uma amostra de SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro por 40 minutos.

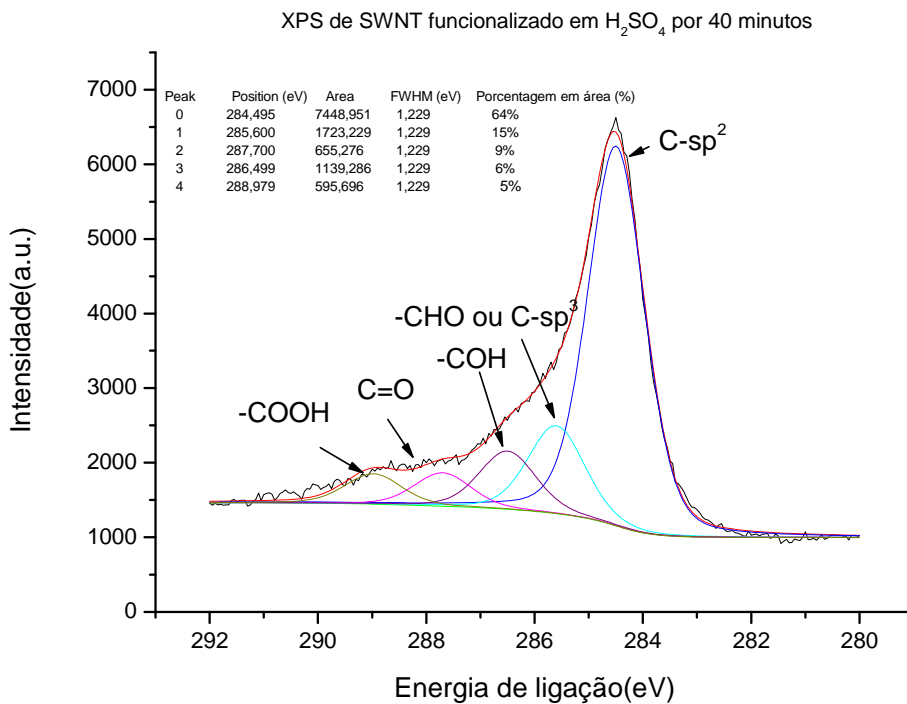


Figura 4.24: Espectro XPS C1s para SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico por 40 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com cinco picos: C-sp²: 284,5eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,6 eV; C=O : 287,7 eV; -COH: 286,5 eV e -COOH: 288,9 eV.

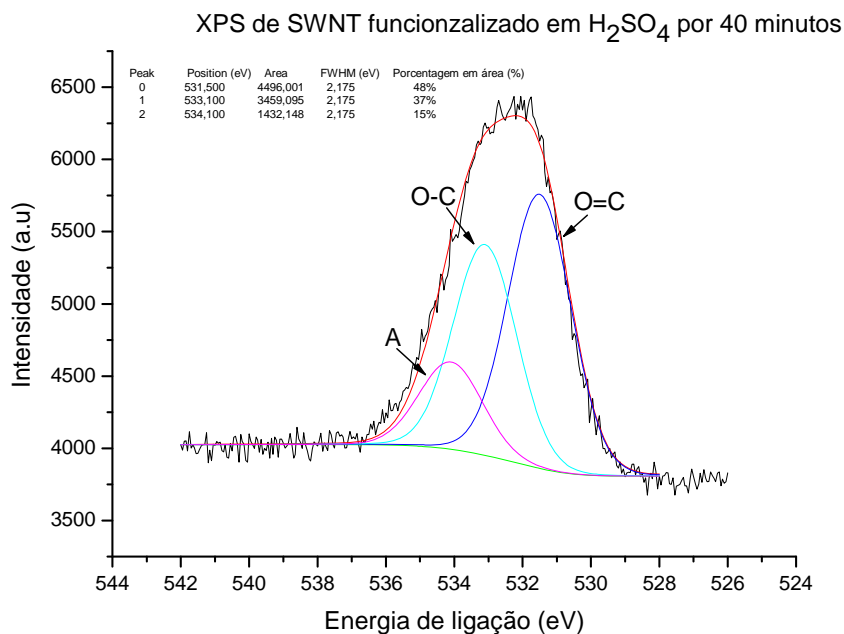


Figura 4.25: Espectro XPS O1s para SWNT funcionalizado em ácido sulfúrico puro por 40 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,6 eV pico mais intenso, O-C: 533,2 eV e pico A, atribuído à água: 534,1 eV.

Na figura 4.24 pode-se ver a presença de C- sp² (64%), -CHO ou C-sp³ (15%), -COH (9%), C=O (6%) e COOH (5%), não havendo muita diferença com relação à amostra funcionalizada por 30 minutos. Na figura 4.25, o espectro O1s possui novamente três picos, com as ligações O-C e O=C, como já acontecia na amostra não funcionalizada (figura 4.10) e ainda mais um pico adicional A, que já aparecia nas amostras dos SWNT funcionalizadas por 20 e 30 minutos. Dados das energias, intensidades e intensidades relativas estão nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.

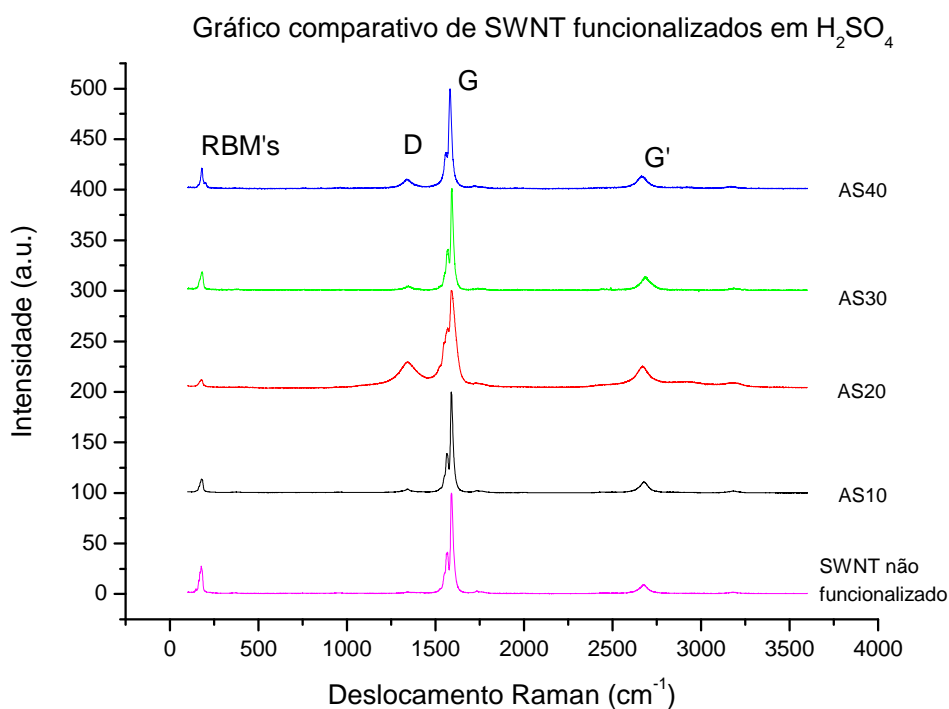


Figura 4.26: Espectro Raman dos SWNT funcionalizados em ácido sulfúrico puro por 10, 20, 30 e 40 minutos em comparação com o espectro dos SWNT não funcionalizado.

Como já foi dito, também se realizou medidas de espectroscopia Raman dessas amostras. Pode-se ver na figura 4.26, os espectros das amostras funcionalizadas por 10, 20, 30 e 40 minutos de SWNT funcionalizados em ácido sulfúrico puro em comparação com a amostra de SWNT não funcionalizado. As intensidades dos espectros medidos foram normalizadas para uma melhor visualização.

Amostra	C1s						O1s		
	C-sp ²	-CHO ou sp ³	-COH	C=O	-COOH	-COO	O=C	O-C	O-água
SWNT não funcional izado	284,49 eV	285,61 eV	286,50 eV	-	-	-	531,84 eV	533,60 eV	534,13
	19095	2185	814	-	-	-	2240	896	-
SWNT NH ₃ solução aquosa	284,50 eV	285,60 eV	286,50 eV	287,70 eV	-	-	531,6 eV	533,5 eV	-
	12604	3300	1705	612	-	-	2880	4077	-
SWNT - H ₂ SO ₄ 10 min	284,50 eV	285,91 eV	-	287,12 eV	288,61 eV	290,12 eV	531,58 eV	533,21 eV	534,83eV
	16741	3774	-	1371,	1070	831	4521	3754	962
SWNT - H ₂ SO ₄ 20 min	284,38 eV	285,78 eV	286,75 eV	-	288,29 eV	289,84 eV	531,61 eV	533,28 eV	534,8 eV
	11887	3524	1769	869	-	639	5062	5602	1771
SWNT - H ₂ SO ₄ 30 min	284,41 eV	285,60 eV	286,82 eV	-	288,57 eV	290,10 eV	531,66 eV	533,19 eV	534,80 eV
	14661	4013	1834	-	1242	731	4727	5474	1060
SWNT - H ₂ SO ₄ 40 min	284,49 eV	285,60 eV	286,49 eV	287,70 eV	288,97 eV	-	531,58 eV	533,17 eV	534,12 eV
	7448	1723	1139	655	595	-	5719	4177	1076

Tabela 4.1: Dados das energias (em negrito) e áreas dos picos C1s e O1s nas amostras de SWNT não funcionalizados, funcionalizado em solução aquosa de NH₃ e em H₂SO₄ puro (10, 20, 30 e 40 minutos).

Amostra	C1s						O1s		
	C-sp ²	-CHO ou C-sp ³	-COH	C=O	-COOH	-COO	O=C	O-C	O-água
SWNT_não funcionalizado	86%	9%	3%	-	-	-	71%	23%	6%
SWNT NH ₃ em solução aquosa	69%	18%	9%	3%	-	-	41%	59%	-
SWNT -H ₂ SO ₄ 10 min	71%	15%	16%	6%	4%	4%	64%	36%	11%
SWNT -H ₂ SO ₄ 20 min	63%	19%	9%	5%	-	3%	40%	45%	15%
SWNT -H ₂ SO ₄ 30 min	65%	18%	8%	-	6%	3%	42%	49%	9%
SWNT -H ₂ SO ₄ 40 min	64%	15%	9%	6%	5%	-	52%	38%	10%

Tabela 4.2: Intensidades relativas dos picos C1s e O1s nas amostras de SWNT não funcionalizados, funcionalizado em solução aquosa de NH₃ e em H₂SO₄ puro (10, 20, 30 e 40 minutos).

Foi calculada a fração atômica do oxigênio em função do carbono, conforme apresentado no capítulo 3 (equação 3.6), levando em consideração o fator de sensibilidade dos elementos (S_a), conforme mostrado na tabela 4.3. O fator de sensibilidade do carbono é $S_C = 1$ e o do oxigênio é $S_O = 2,85$. O cálculo da fração atômica (X) pode ser encontrada com a equação 4.1, a seguir:

$$X = (I_O/I_C) / (S_C/S_O) \quad (4.1)$$

Onde: I_O é a área dos picos do oxigênio (O1s);

I_C é a área dos picos do carbono (C1s);

S_C o fator de sensibilidade do carbono;

S_O o fator de sensibilidade do oxigênio.

Amostra	Área total do carbono	Área total do oxigênio	Razão O/C
SWNT_não funcionalizado	22096	3578	0,05
SWNT funcionalizados com Ácido Nítrico em solução aquosa	18222	6957	0,13
SWNT funcionalizados com Ácido Sulfúrico 10 minutos	23788	9309	0,14
SWNT funcionalizados com Ácido Sulfúrico 20 minutos	18690	12436	0,23
SWNT funcionalizados com Ácido Sulfúrico 30 minutos	22483	11262	0,18
SWNT funcionalizados com Ácido Sulfúrico 40 minutos	11562	10972	0,33

Tabela 4.3: Tabela das frações atômicas do oxigênio em função do carbono para os SWNT não funcionalizados, funcionalizado em solução aquosa de NH_3 e em H_2SO_4 puro (10, 20, 30 e 40 minutos).

Nas figuras 4.27 e 4.28, são mostrados gráficos comparativos das áreas (percentual) das ligações C1s ($C-sp^2$, $-CHO$ ou $C-sp^3$ e $-COH$) e O1s ($C=O$, $C-O$ e pico A, da água), em função do tempo de funcionalização, onde as ligações com picos de baixa intensidade não foram colocadas.

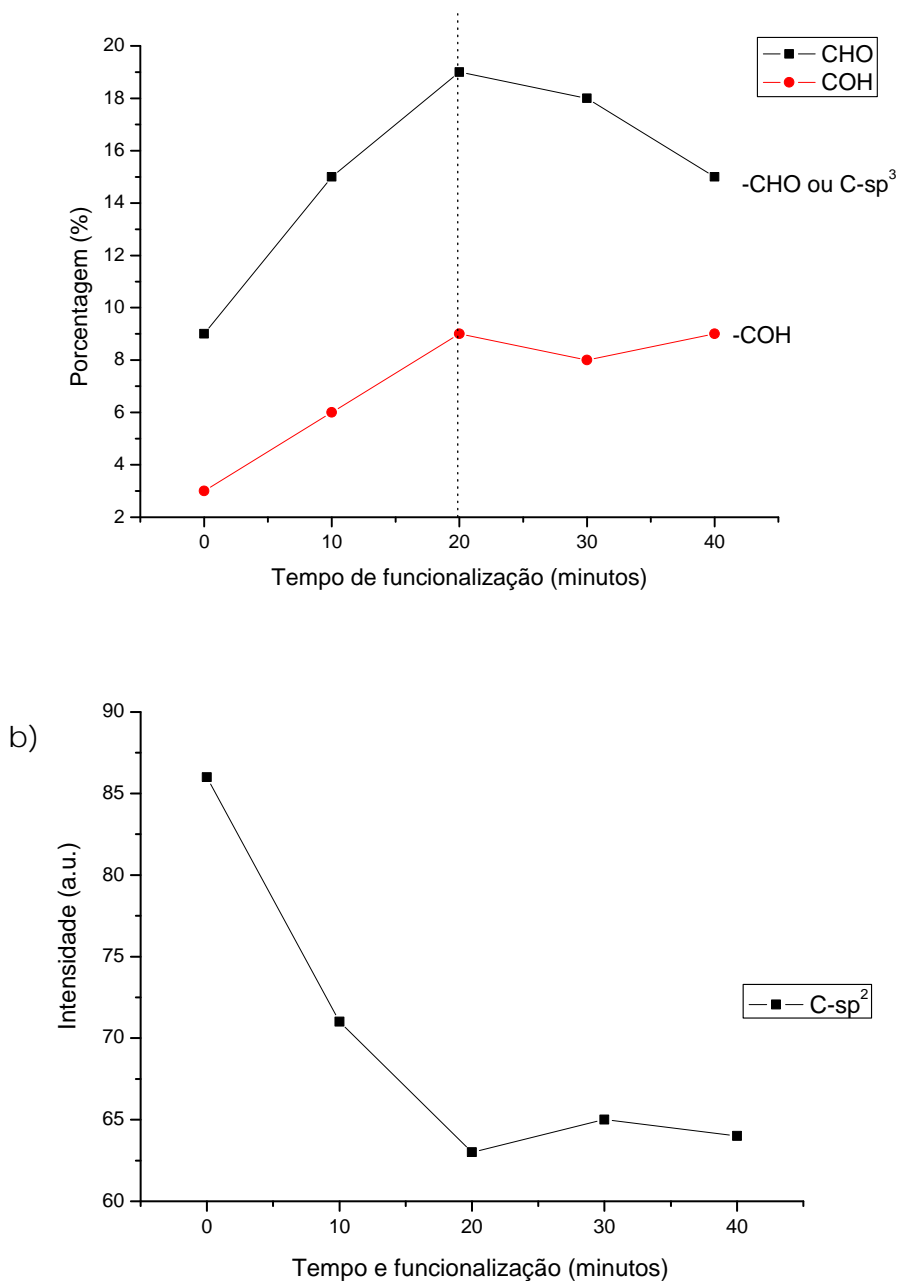


Figura 4.27: Gráficos do percentual das ligações de carbono (C1s) em função do tempo de funcionalização dos SWNT funcionalizados em H_2SO_4 puro para $-CHO$ e $-COH$ (a) e $C-sp^2$ (b).

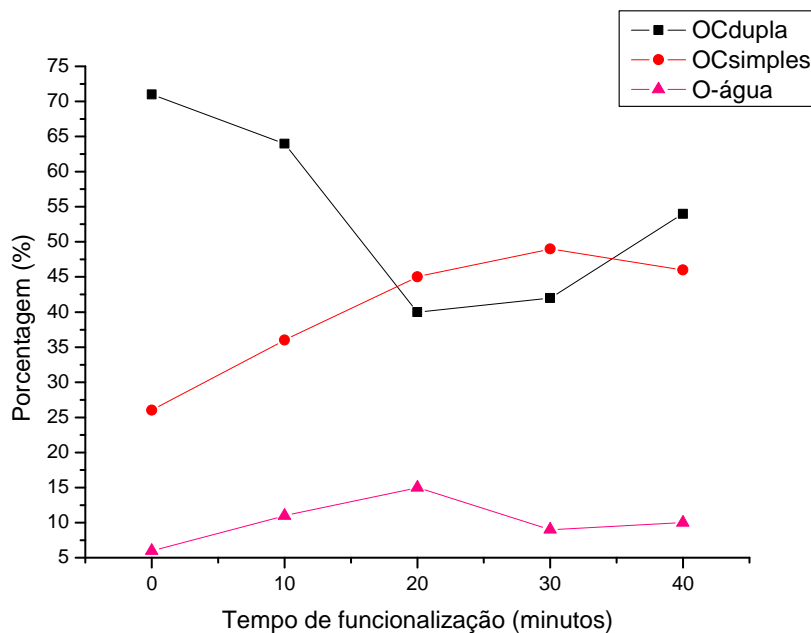


Figura 4.28: Gráfico do percentual das ligações de oxigênio (O1s) em função do tempo de funcionalização em H_2SO_4 puro.

Na figura 4.29 pode-se observar o gráfico da fração atômica do oxigênio em relação ao carbono, de acordo com os dados da tabela 4.3.

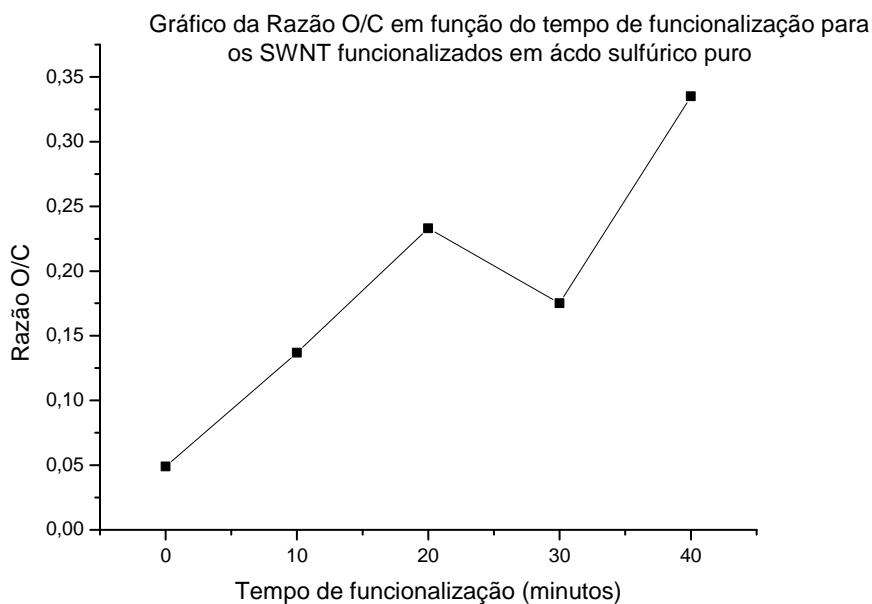


Figura 4.29: Gráfico da razão O/C em função do tempo de funcionalização dos SWNT em H_2SO_4 puro.

A figura 4.30 mostra o gráfico da evolução da composição percentual atômica de C1s e O1s em função do tempo de funcionalização das amostras de SWNT funcionalizados em ácido sulfúrico.

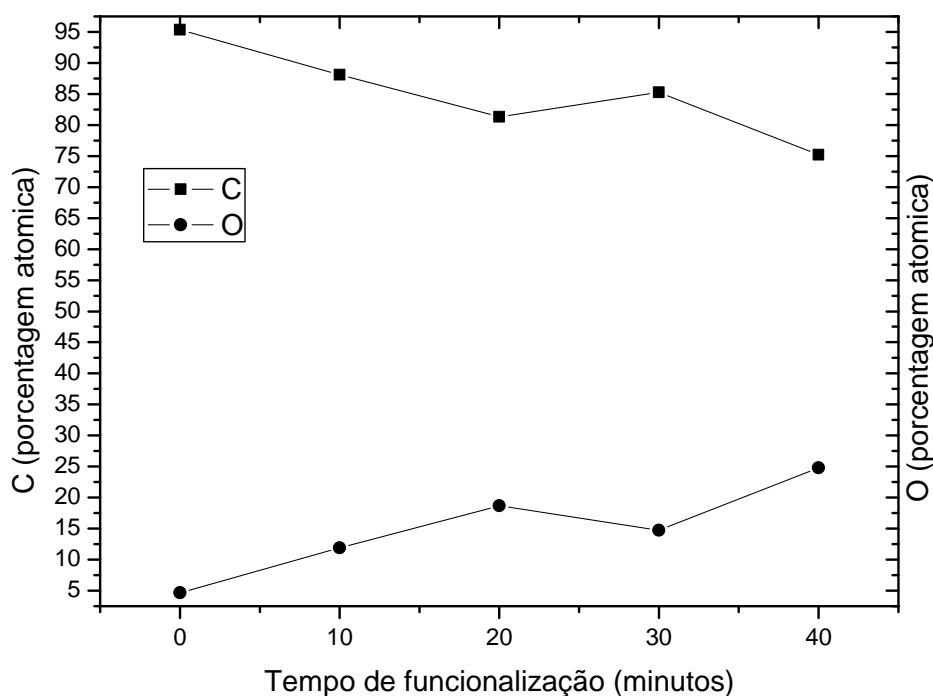


Figura 4.30: Gráfico com a porcentagem atômica do C e do O em função do tempo de funcionalização para as amostras de SWNT funcionalizados em ácido sulfúrico puro.

Com a funcionalização ocorre um aumento de oxigênio relativo a carbono (figura 4.30). Através das medidas XPS dos SWNT funcionalizados em ácido sulfúrico puro, pode-se afirmar que a melhor funcionalização ocorreu no processo de 20 minutos. Monitorando-se o percentual de ligação $-CHO$ e $-COH$ (veja figura 4.27a) percebe-se um máximo para 20 minutos de funcionalização, assim como um mínimo para o percentual de $C-sp^2$ (veja figura 4.27b). Uma análise da figura 4.27 também sugere que 10 minutos de processo não é um tempo suficiente para que a reação ocorra e que a partir de 30 minutos a funcionalização já foi um pouco menos eficiente que para 20 minutos. A partir de 40 minutos acredita-se que os nanotubos começam a ser degradados.

O aumento da razão I_D/I_G , ou seja, a razão entre as áreas dos picos da banda D (atribuído a desordem/defeitos) e da banda G (modo tangencial) em espectros Raman, tem sido apontado por vários autores como um indicativo de que ocorreu a funcionalização ^[102,103]. No gráfico da figura 4.31 está mostrada a razão I_D/I_G (intensidades calculadas através de ajustes de curva realizados no programa Peak Fit ^[104]), para os espectros Raman dos SWNT da figura 4.26. Observa-se um aumento da razão I_D/I_G para o tempo de 20 minutos, e uma diminuição nas amostras de 30 e 40 minutos, porém um fato curioso é a diminuição exagerada desta razão para o tempo de 30 minutos. Foram realizadas medidas Raman em outro espectrômetro para confirmação destes resultados (círculos da fig. 4.31) utilizando um laser de mesmo comprimento de onda (514,5 nm), onde se percebeu a mesma tendência de variação da razão I_D/I_G . Portanto, os resultados de espectroscopia RAMAN indicam também, em concordância com os resultados XPS, que a amostra com melhor funcionalização foi a de 20 minutos de reação em ácido sulfúrico puro.

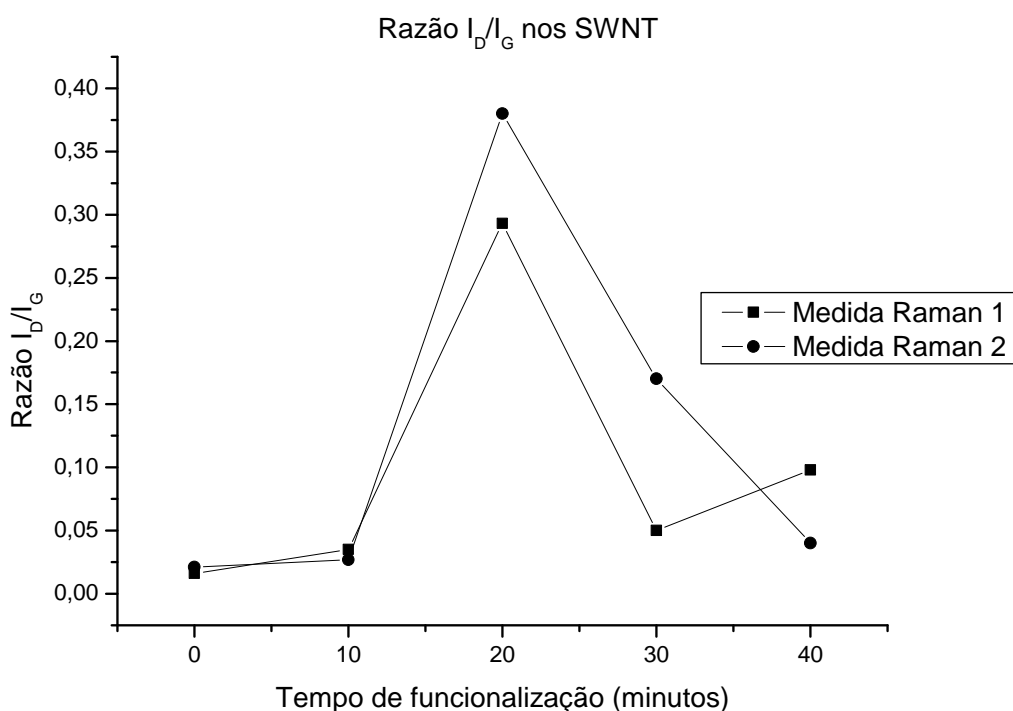


Figura 4.31: Razão I_D/I_G em função do tempo de funcionalização para os SWNT funcionalizados em ácido sulfúrico.

4.4) Funcionalização de MWNT com ácido nítrico puro

Foram realizadas funcionalizações de MWNT já purificados em ácido nítrico puro. Mais uma vez, primeiramente vamos analisar uma medida XPS e de espectroscopia RAMAN de MWNT não funcionalizados para posteriores comparações com as amostras funcionalizadas.

Na figura 4.32, 4.33 e 4.34 temos os espectros XPS de uma amostra de MWNT não funcionalizado.

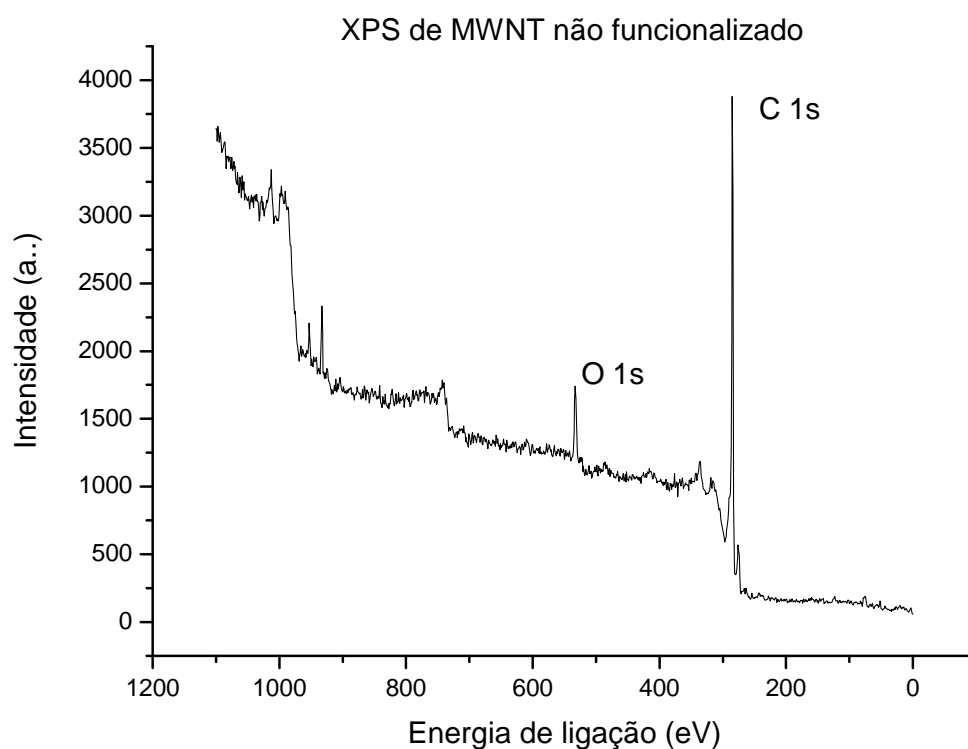


Figura 4.32: Espectro XPS de uma amostra de MWNT não funcionalizado.

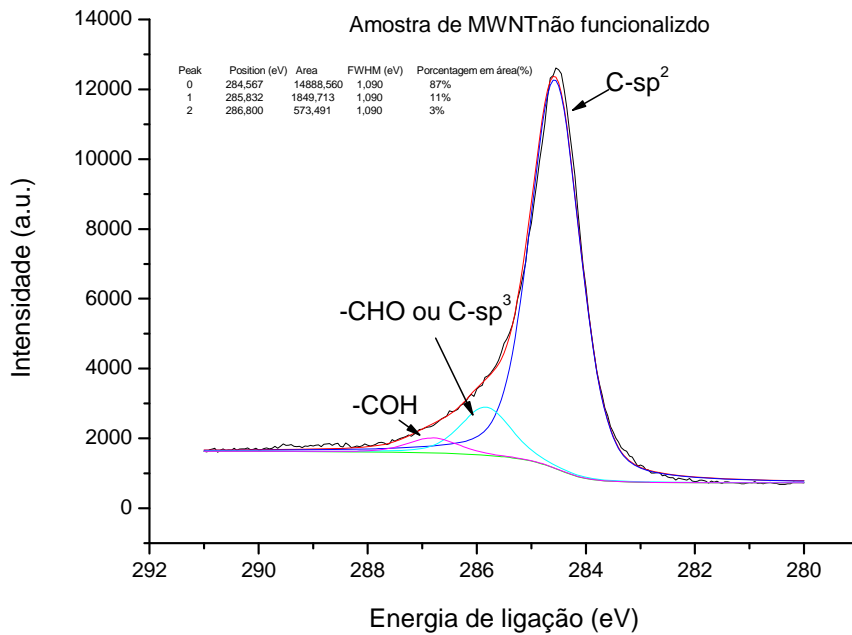


Figura 4.33: Espectro XPS C1s para MWNT não funcionalizado. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: C-sp²: 284,6 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³ ou sp³: 285,8 eV; e -COH: 286,8 eV.

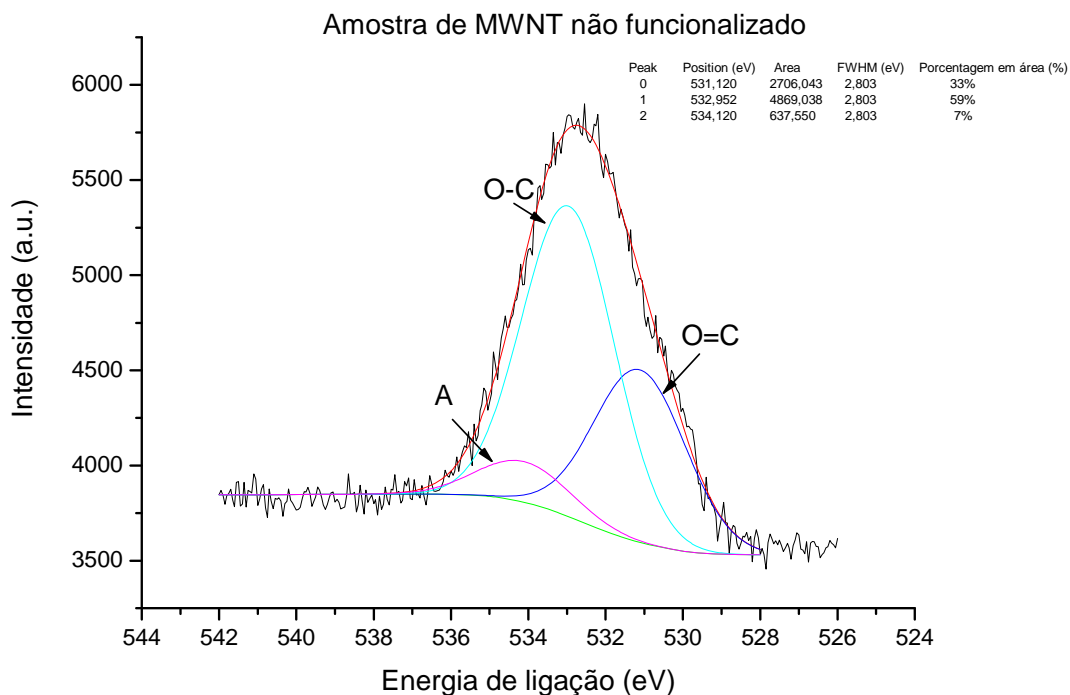


Figura 4.34: Espectro XPS O1s para MWNT não funcionalizado. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,1eV, e O-C:532,9 eV, pico mais intenso, e um pico A, atribuído à água: 534,1 eV.

Pode-se ver na figura 4.33 que o espectro medido é típico de uma amostra de MWNT não funcionalizado, onde se encontra um pico intenso C-sp² (87%), e também as ligações -CHO ou C-sp³ (11%) e -COH (3%), mas com intensidades muito menores. Pela figura 4.34, o espectro O1s possui os picos O-C (59%) e O=C (33%), e ainda um pico atribuído à água (8%) Dados das energias, áreas e áreas relativas podem ser vistos nas tabelas 4.4, 4.5 e 4.6.

A espectroscopia RAMAN de MWNT não funcionalizados (figura 4.35), medida com um laser de 514,5 nm apresenta três picos, como já era esperado, que são a banda D, cujo pico se encontra na posição 1351,2 cm⁻¹, a banda G em 1581,3 e a banda G' na posição 2693,8 cm⁻¹.

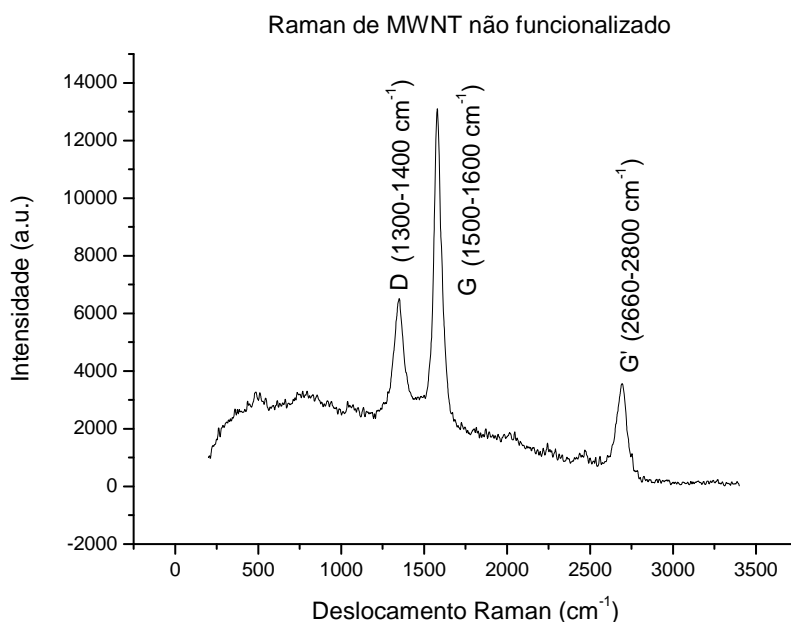


Figura 4.35: Espectro Raman de MWNT não funcionalizado.

Funcionalização de MWNT em ácido nítrico puro:

O processo de funcionalização dos MWNT foi realizado em ácido nítrico dentro de um micro-ondas, e consistiu em se colocar 50 mg de MWNT purificado em um balão de

500 ml onde se adiciona mais 40 ml de HNO_3 . Este balão é então colocado dentro de um micro-ondas e ligado a um sistema de refluxo (veja figura 4.12). Esses naotubos então serão funcionalizados dentro do micro-ondas, a uma potencia de 700 W, em uma série de tempo, por 15, 20, 25, 30 e 40 minutos. Após o tempo de funcionalização essa solução é então retirada de dentro do micro-ondas e passa por um processo de filtragem para se retirar o ácido presente (figura 4.13), e levada à estufa para secagem, a uma temperatura de 90°C .

Vamos analisar então os resultados alcançados pelas funcionalizações realizadas em diferentes tempos através do processo descrito acima.

MWNT funcionalizado em ácido nítrico por 15 minutos:

Na figura 4.36 temos o espectro XPS da amostra de MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro em micro-ondas por 15 minutos. No espectro não se observa picos de nitrogênio ($\text{N}1s$, 398-403 eV), o que indica que a amostra foi lavada de maneira satisfatória após a funcionalização. Nas figuras 4.37 e 4.38, os espectros XPS $\text{C}1s$ e $\text{O}1s$, respectivamente.

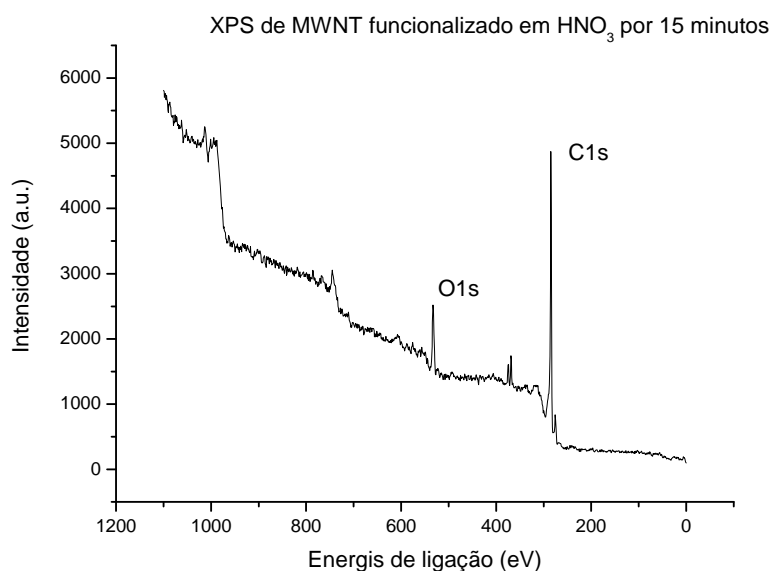


Figura 4.36: Espectro XPS de uma amostra de MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 15 minutos.

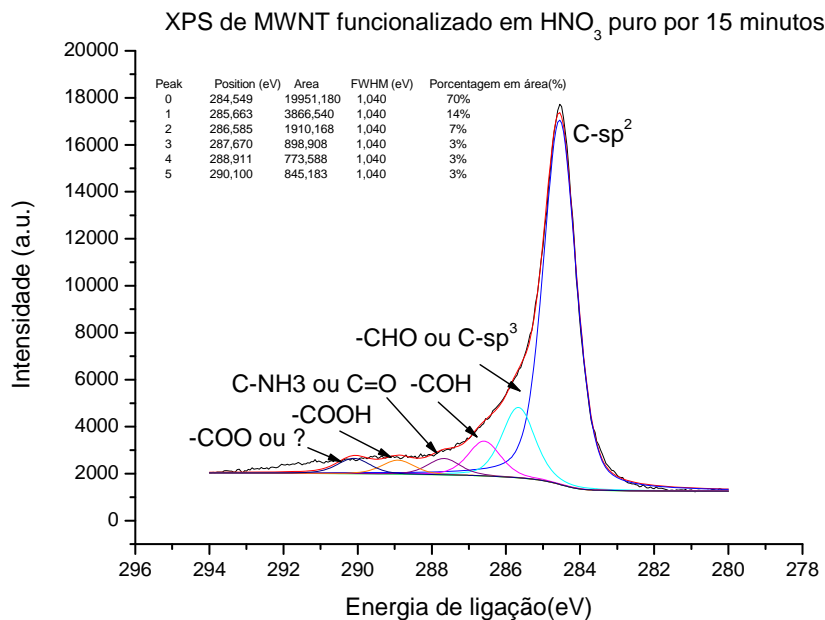


Figura 4.37: Espectro XPS C1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 15 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com seis picos: C-sp²: 284,5 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,7 eV; -COH: 286,6 eV ; C-NH₃ ou C=O: 287,7 eV; -COOH: 288,9 eV; e -COO : 290,1 eV.

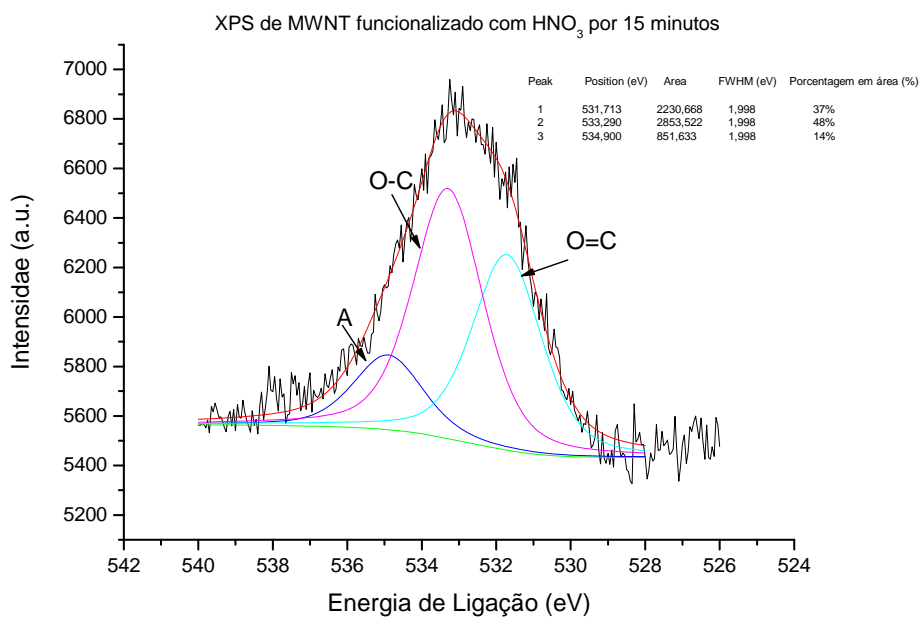


Figura 4.38: Espectro XPS O1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 15 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,7 eV; O-C:533,3, pico mais intenso, e pico A, atribuído à água: 534,9 eV.

Na figura 4.37 percebe-se o pico mais intenso do C-sp² (70%) e os picos -CHO ou C-sp³ (14%) e -COH (7%). O ajuste foi realizado com a presença de mais 3 picos, de menores intensidades, C-NH₃ ou C=O (3%), -COOH (3%), e -COO (3%). Já no espectro O1s (figura 4.38), observa-se o pico da ligação O-C (37%), o da ligação O=C (48%), e o pico da água (14%). Os dados das energias, áreas e intensidades relativas desses picos estão nas tabelas 4.4, 4.5 e 4.6.

Podemos observar, nas figuras 4.39 e 4.40, imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, dessa amostra de MWNT funcionalizado por 15 minutos em ácido nítrico em diferentes resoluções. Nota-se que apesar da reação de funcionalização ser em ácido ela não destrói os nanotubos de carbono, pois após o processo ainda se observa a presença das estruturas dos MWNT.

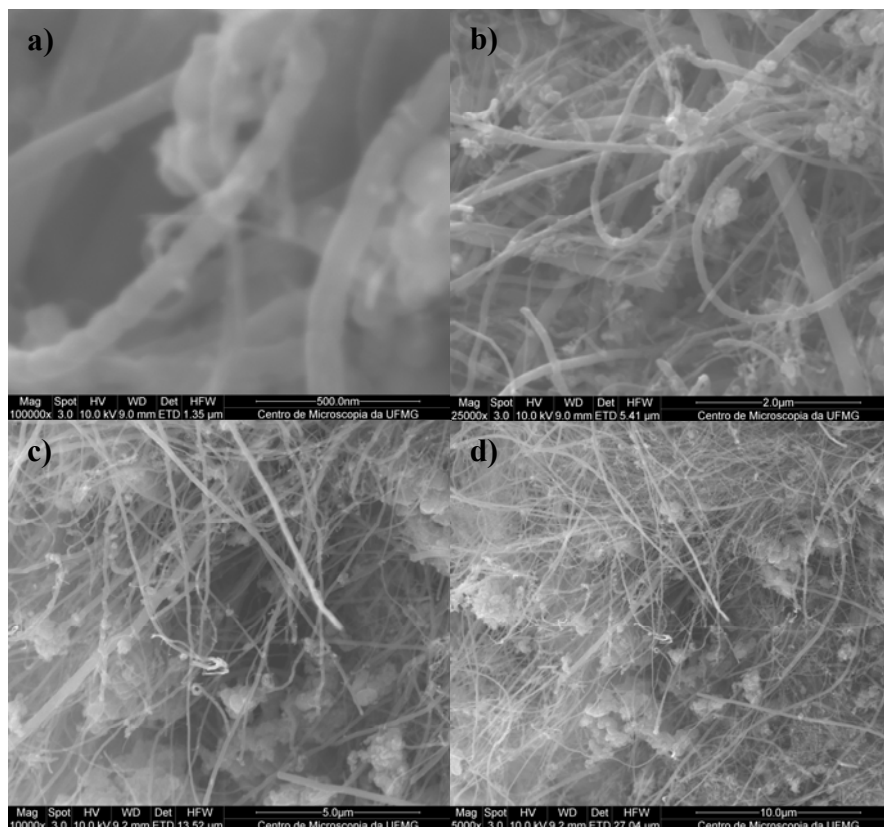


Figura 4.39: Imagens de SEM de MWNT funcionalizados por 15 minutos, (a) magnificação: 100000X; (b) magnificação: 25000X; (c) magnificação: 10000X e (d) magnificação: 5000X. Microscópio modelo Tecnai-G2-20-FEI 2006/ Centro de Microscopia da UFMG.

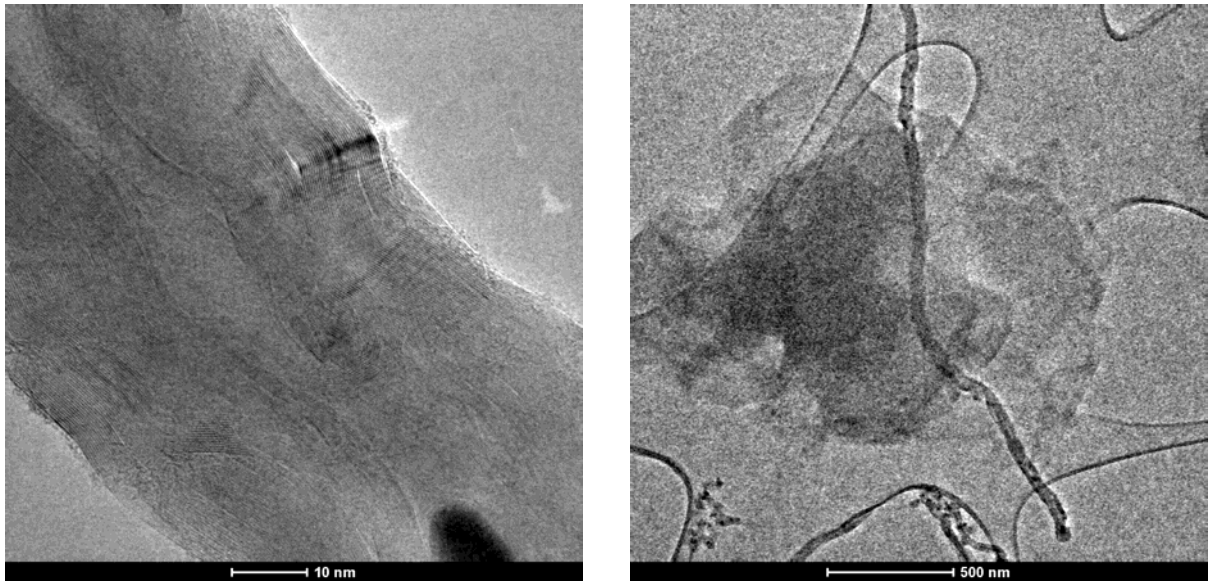


Figura 4.40: Imagens de TEM feitas no Centro de Microscopia da UFMG de MWNT funcionalizados em ácido nítrico por 15 minutos. Microscópio modelo Tecnai 620-Spirit-FEI-2006/ Centro de Microscopia a UFMG.

MWNT funcionalizado em ácido nítrico por 20 minutos:

A figura 4.41 mostra o espectro XPS da amostra de MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro em micro-ondas por 20 minutos. Nas figuras 4.42 e 4.43, podemos observar os espectros XPS C1s e O1s, respectivamente.

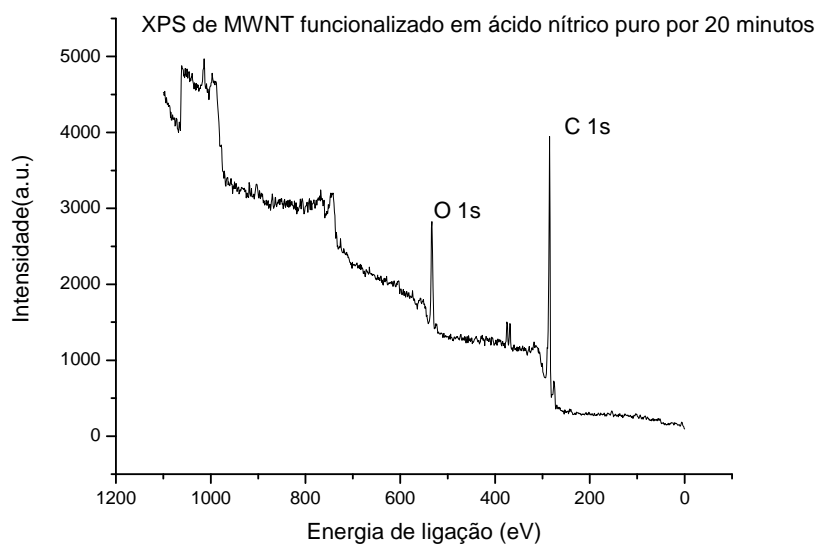


Figura 4.41: Espectro XPS da amostra de MWNT funcionalizado em ácido nítrico por 20 minutos.

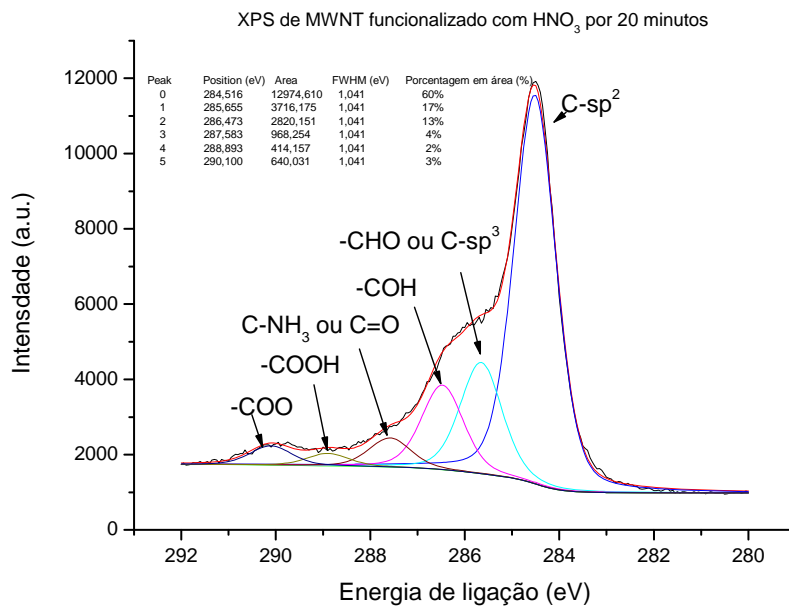


Figura 4.42: Espectro XPS C1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 20 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com seis picos: C-sp²: 284,5 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,6 eV; -COH: 286,5 eV; C-NH₃ ou C=O: 287,56 eV; -COOH: 288,9 eV; e -COO: 290,1 eV.

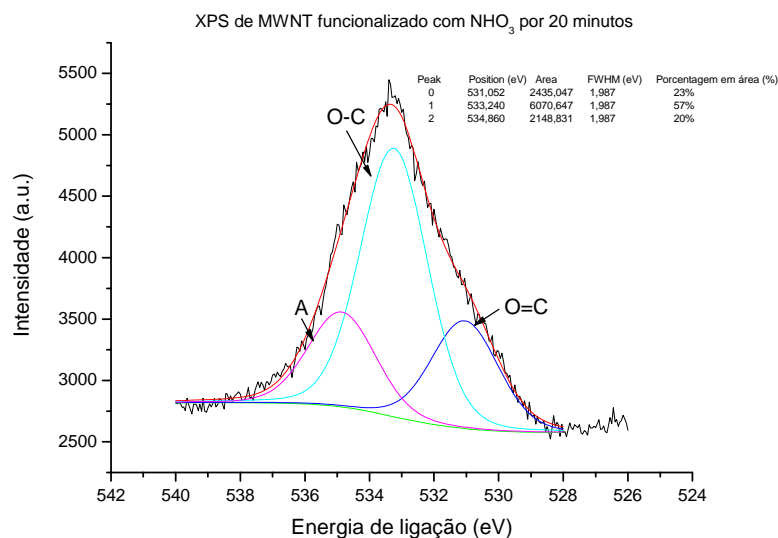


Figura 4.43: Espectro XPS O1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 20 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,2 eV; O-C: 533,2 eV, pico mais intenso e pico A, atribuído à água : 534,9 eV.

Na figura 4.42 e 4.43, pode-se observar que os espectros são diferentes da amostra não funcionalizada. No espectro C1s (figura 4.42) temos os mesmos picos presentes na amostra de funcionalização por 15 minutos, mas são um pouco mais intensos e no espectro O1s (figura 4.41) o ajuste novamente foi feito com três picos. A ligação O-C tem maior intensidade, e a ligação O=C intensidade muito parecida com a ligação do pico A. Os dados podem ser encontrados nas tabelas 4.4, 4.5 e 4.6.

Na figura 4.44 e 4.45, mais uma vez temos imagens de SEM e de TEM dessa amostra de MWNT funcionalizado por 20 minutos em ácido nítrico em diferentes resoluções. Note que, mesmo durante um maior tempo de exposição da amostra ao ácido durante o processo de funcionalização, as estrutura de MWNT estão presentes e não danificadas.

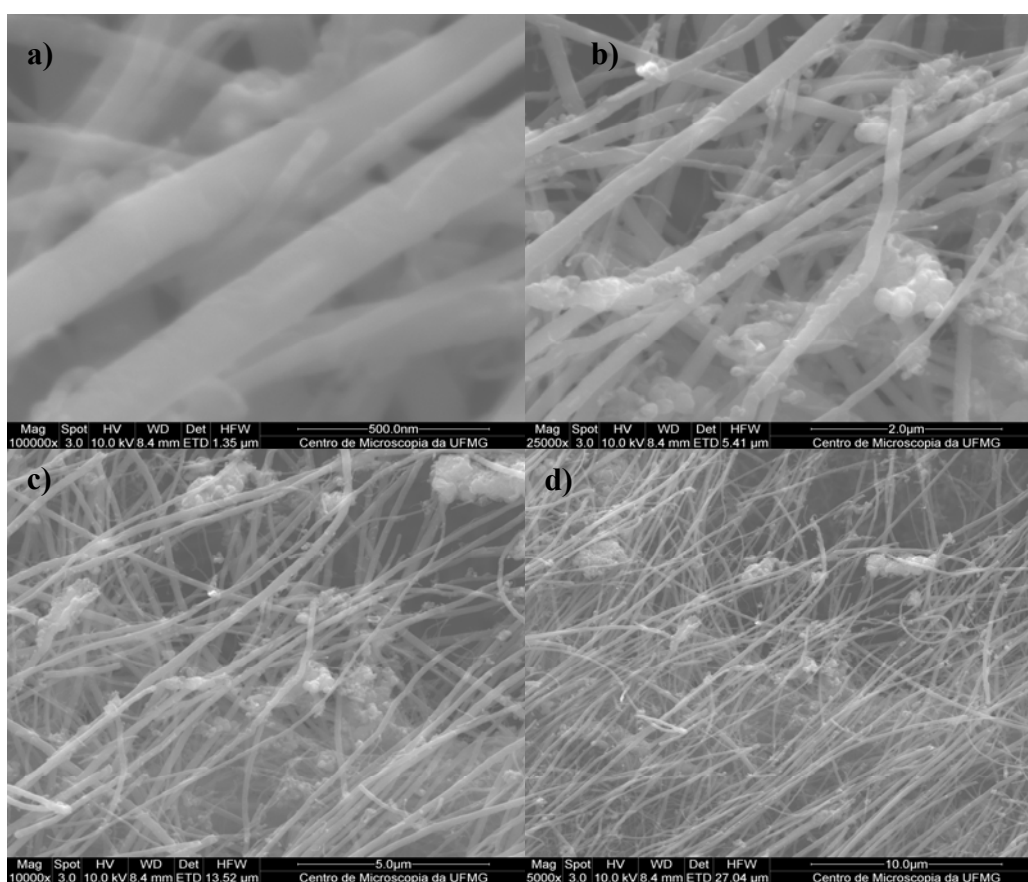


Figura 4.44: Imagens de SEM feitas no Centro de Microscopia da UFMG de MWNT funcionalizados por 20 minutos. (a) magnificação: 100000X; (b) magnificação: 25000X; (c) magnificação: 10000X e (d) magnificação: 5000X. . Microscópio modelo Tecnai–G2-20-FEI 2006/ Centro de Microscopia da UFMG.

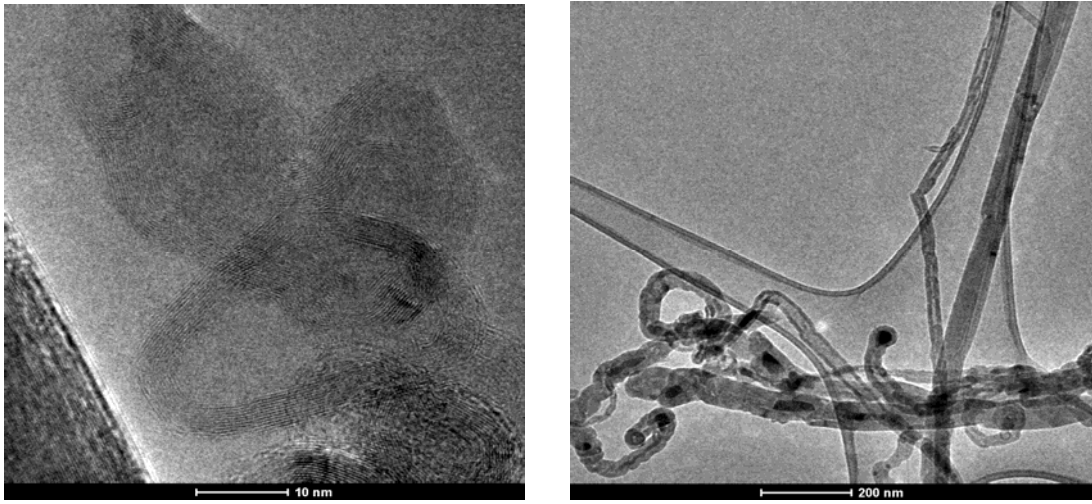


Figura 4.45: Imagens de TEM feitas no Centro de Microscopia da UFMG de MWNT funcionalizados em ácido nítrico por 20 minutos. Microscópio modelo Tecnai 620-Spirit-FEI-2006/ Centro de Microscopia a UFMG.

MWNT funcionalizado em ácido nítrico por 25 minutos:

Na figura 4.46 pode-se o espectro XPS da amostra de MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro em micro-ondas por 25 minutos, e nas figuras 4.47 e 4.48, espectros XPS C1s e O1s, respectivamente.

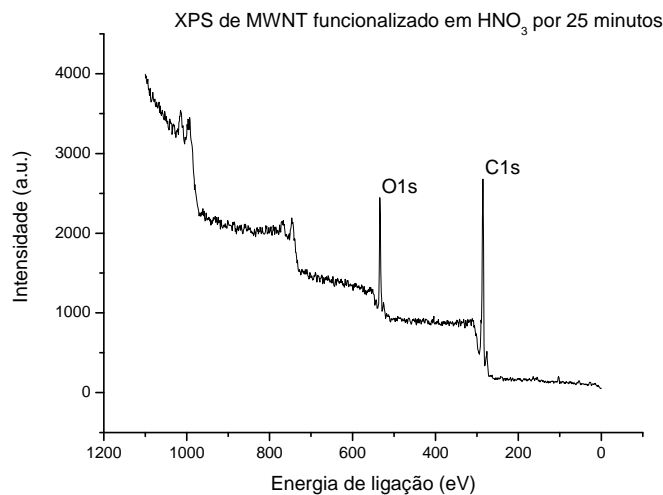


Figura 4.46: Espectro XPS de uma amostra de MWNT funcionalizado em ácido nítrico por 25 minutos.

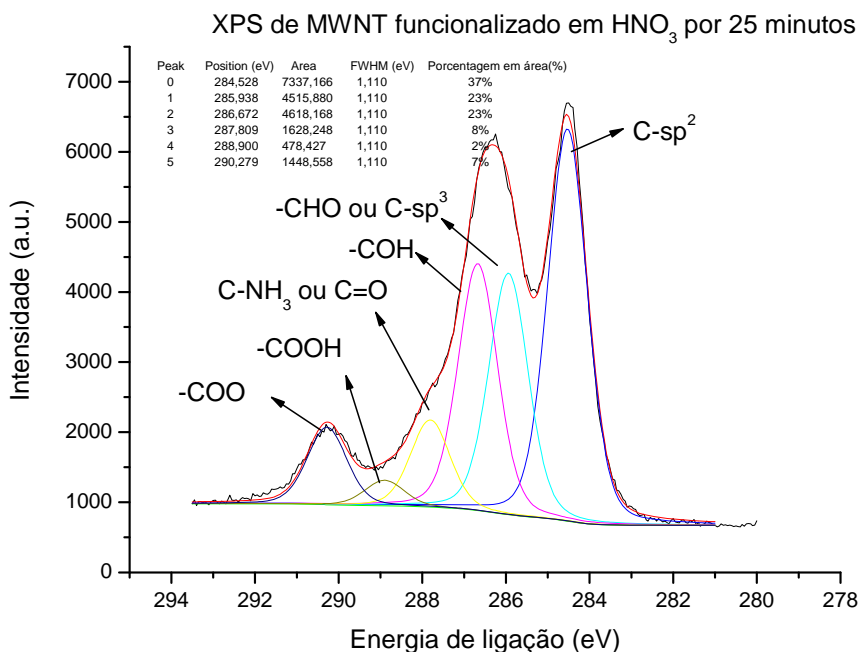


Figura 4.47: Espectro XPS C1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 25 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com seis picos: C-sp²: 284,5 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,9 eV; -COH: 286,6 eV ; C-NH₃ ou C=O: 287,8 eV; -COOH: 288,9 eV; e -COO: 290,3 eV

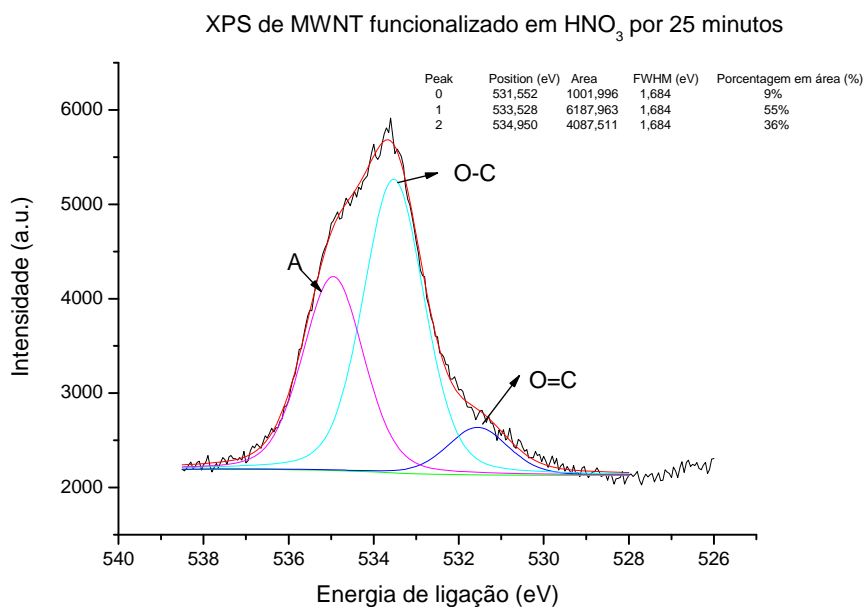


Figura 4.48: Espectro XPS O1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 25 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,6 eV; O-C: 533,5 eV, pico mais intenso, e pico A, atribuído à água : 534,9 eV.

Pode-se observar na figura 4.47, um espectro XPS muito distinto dos das amostras anteriores (MWNT não funcionalizado, funcionalizado por 15 e 20 minutos), tendo os picos de $-CHO$ ou $C-sp^3$ e $-COH$ intensidades maiores, o que sugere que foi neste tempo de processo que ocorreu a melhor funcionalização.

MWNT funcionalizado em ácido nítrico por 30 minutos:

Na figura 4.49 observe o espectro XPS da amostra de MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro em micro-ondas por 30 minutos, e nas figuras 4.50 e 4.51, espectros XPS C1s e O1s, respectivamente.

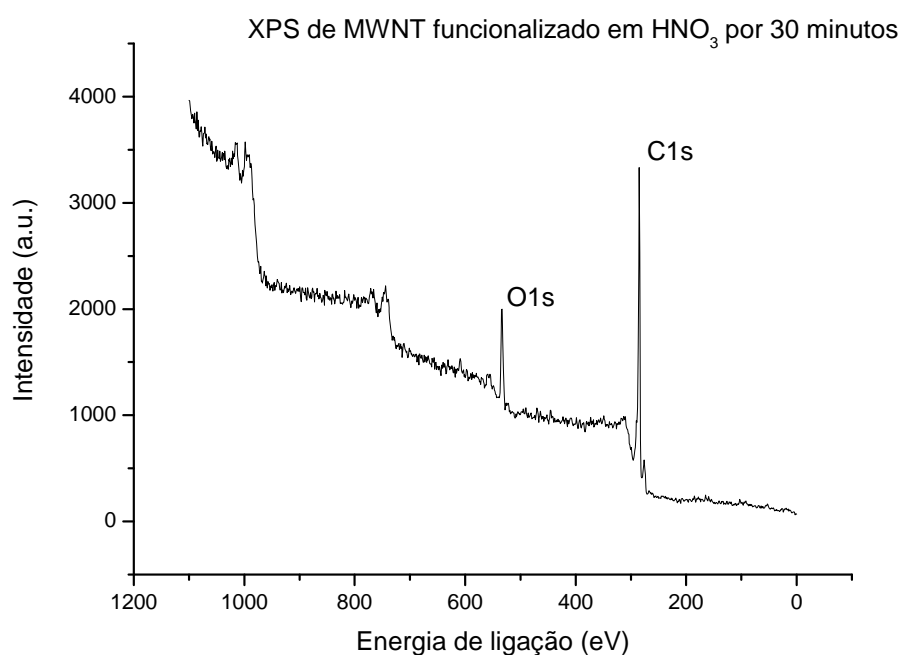


Figura 4.49: Espectro XPS de uma amostra de MWNT funcionalizado em ácido nítrico por 30 minutos.

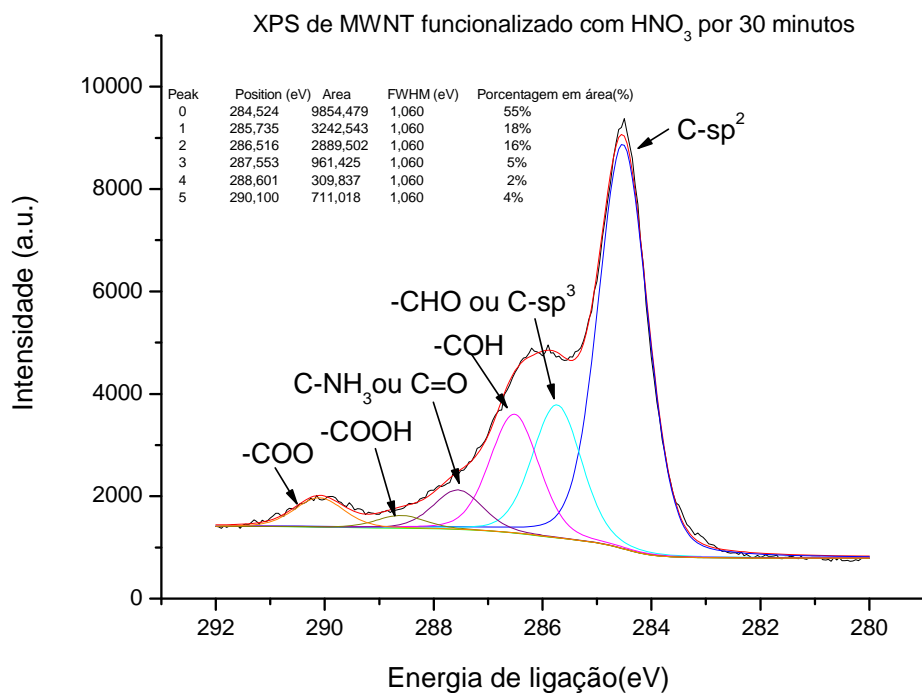


Figura 4.50: Espectro XPS C1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 30 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com seis picos: C-sp²: 284,5 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,7 eV; -COH: 286,5 eV ; C-NH₃ ou C=O: 287,5 eV; -COOH: 288,6 eV; e -COO: 290,1 eV

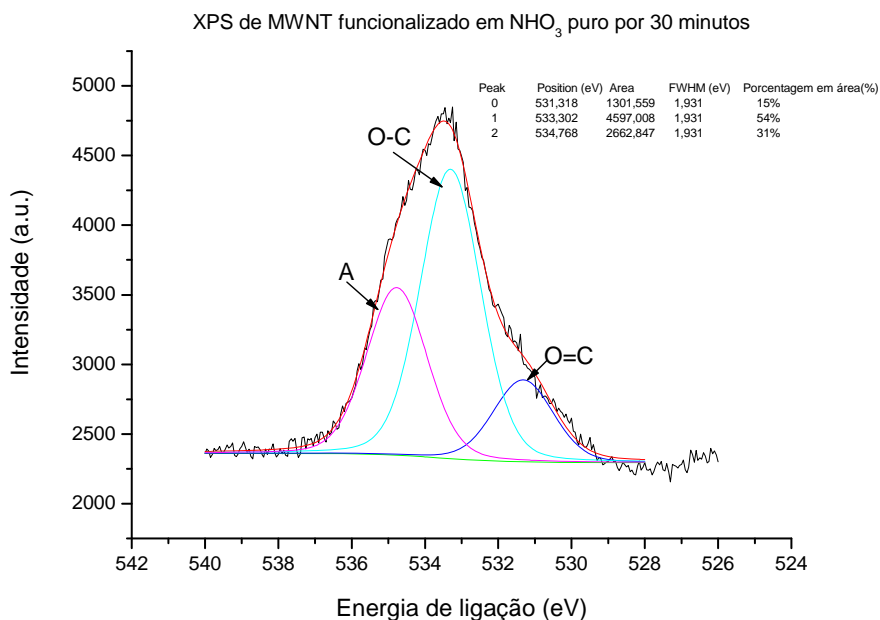


Figura 4.51: Espectro XPS O1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 30 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,3 eV; O-C: 533,30 eV, pico mais intenso, e pico A, atribuído à água : 534,8 eV.

Novamente observa-se que o espectro da amostra de MWNT funcionalizado por 30 minutos é bem diferente da amostra não funcionalizada e se assemelha com a funcionalização de 20 minutos, o que sugere que a eficiência da funcionalização diminui após certo tempo de processo.

Na figura 4.52 e 4.53 temos imagens de SEM e de TEM, respectivamente, dessa amostra de MWNT funcionalizado por 30 minutos em ácido nítrico em diferentes resoluções. Apesar do aumento do tempo de processo, mais uma vez podemos observar que os MWNT não foram danificados após a funcionalização.

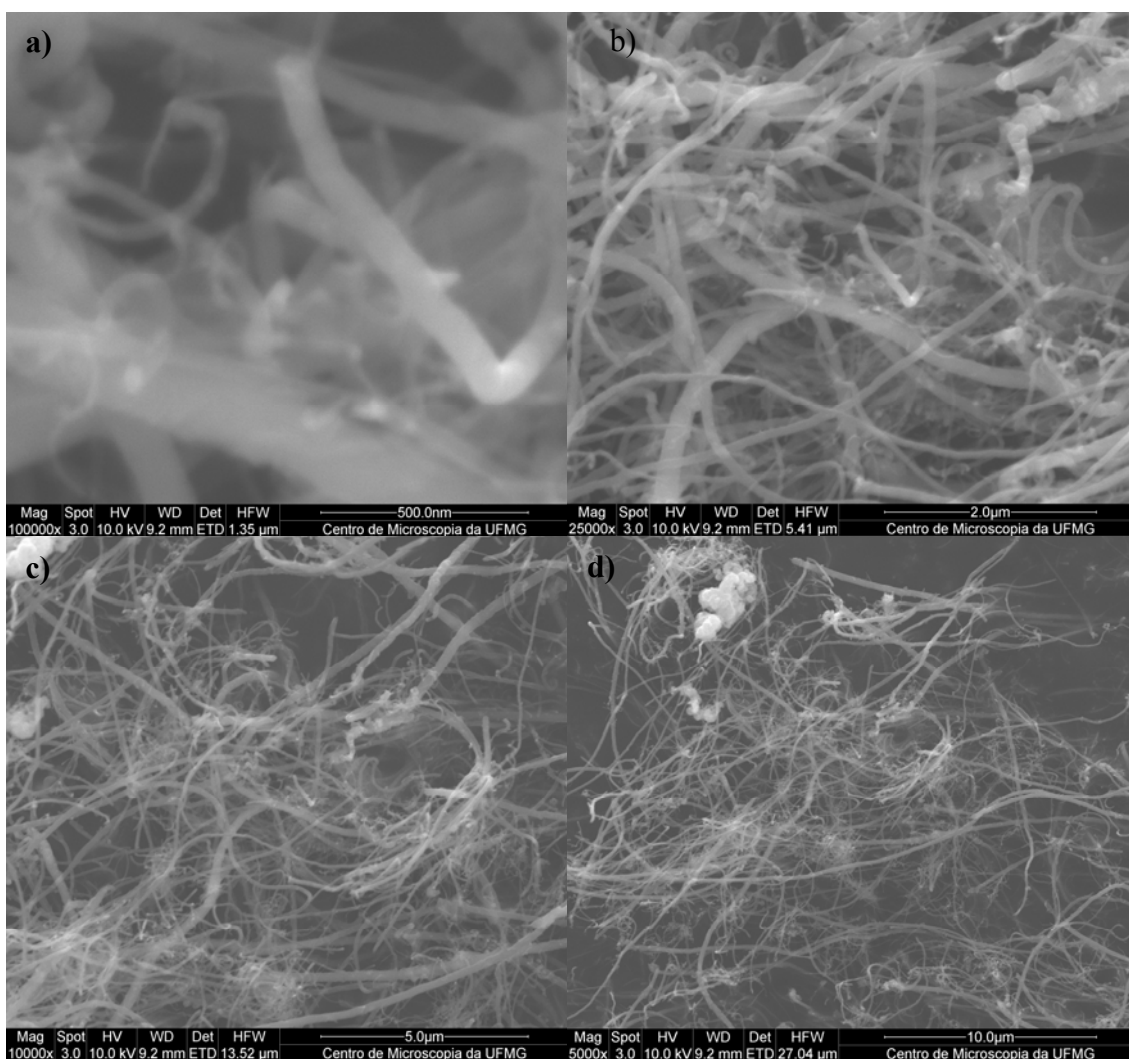


Figura 4.52: Imagens de SEM feitas no Centro de Microscopia da UFMG de MWNT funcionalizados por 30 minutos. (a) magnificação: 100000X; (b) magnificação: 2500X; (c) magnificação: 10000X e (d) magnificação: 5000X. Microscópio modelo Tecnai-G2-20-FEI 2006 / Centro de Microscopia da UFMG.

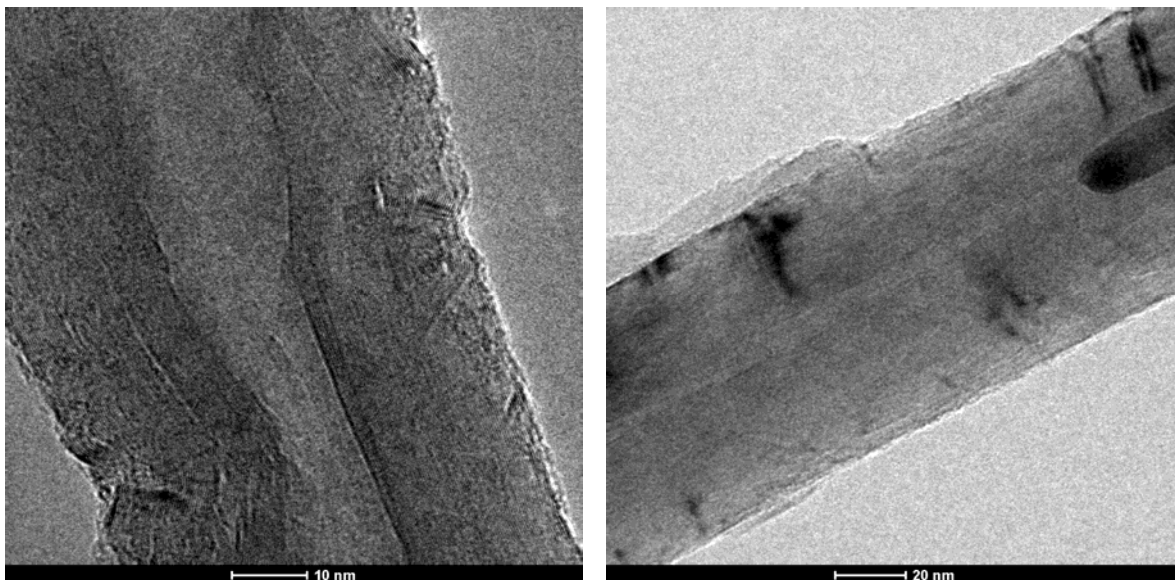


Figura 4.53: Imagens de TEM feitas no Centro de Microscopia da UFMG de MWNT funcionalizados em ácido nítrico por 30 minutos. Microscópio modelo Tecnai 620-Spirit-FEI-2006/ Centro de Microscopia a UFMG.

MWNT funcionalizado em ácido nítrico por 40 minutos:

As figuras 4.54, 4.55 e 4.56 mostram o espectro XPS total, C 1s e O1s dessa amostra de MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro em micro-ondas por 40 minutos.

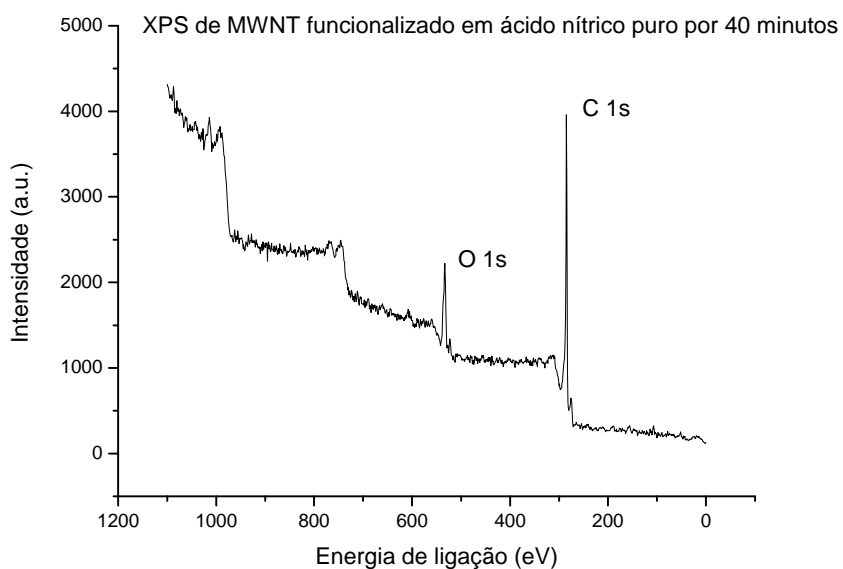


Figura 4.54: Espectro de XPS de uma amostra de MWNT funcionalizado em ácido nítrico por 40 minutos.

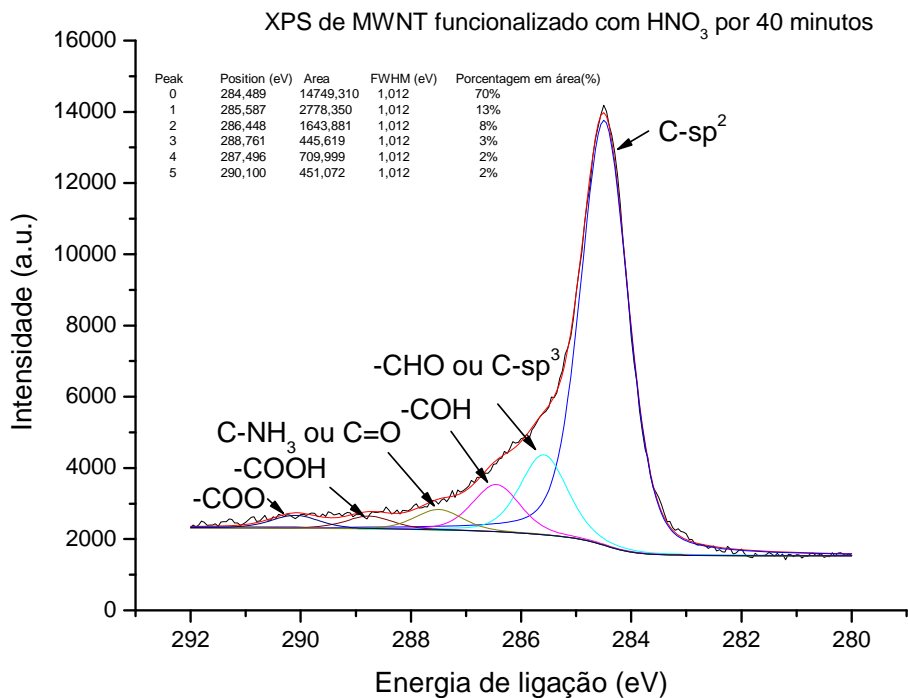


Figura 4.55: Espectro C1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 40 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com seis picos: C-sp²: 284,5 eV, pico mais intenso; -CHO ou C-sp³: 285,6 eV; -COH: 286,4 eV ; C-NH₃ ou C=O: 287,5 eV; -COOH: 288,8 eV; e -COO : 290,1 eV.

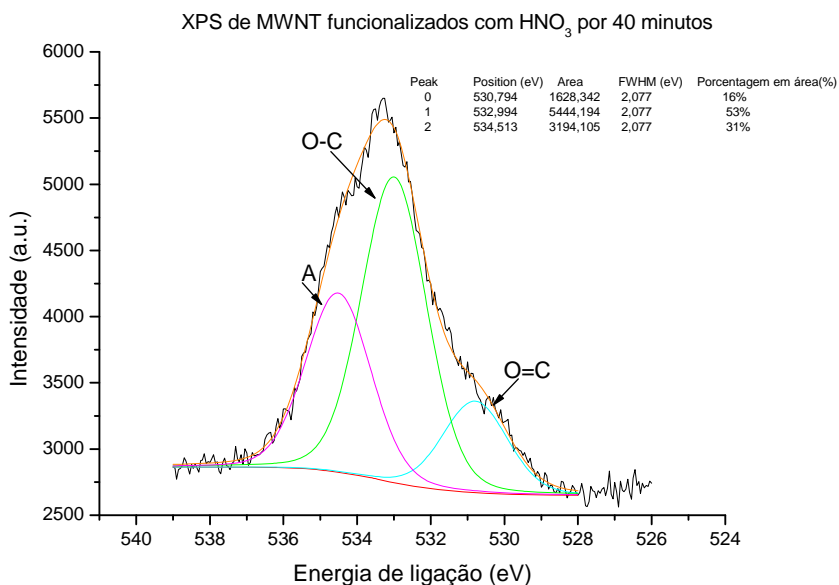


Figura 4.56: Espectro XPS O1s para MWNT funcionalizado em ácido nítrico puro por 40 minutos. Ajuste dos dados experimentais realizado com três picos: O=C: 531,9 eV; O-C: 533,6 eV, pico mais intenso, e pico A, atribuído à água: 534,95 eV.

Observe que o espectro é também parecido com o da amostra não funcionalizada, no entanto os picos devido aos grupos funcionais continuam presentes, mas com menor intensidade. No espectro do O1s, figura 4.54, também houve a necessidade de três picos para o ajuste. Os dados estão dispostos nas tabelas 4.4, 4.5 e 4.6.

Novamente temos na figura 4.57e 4.58 imagens de SEM e de TEM, respectivamente, mostrando que após o processo os MWNT não foram degradados.

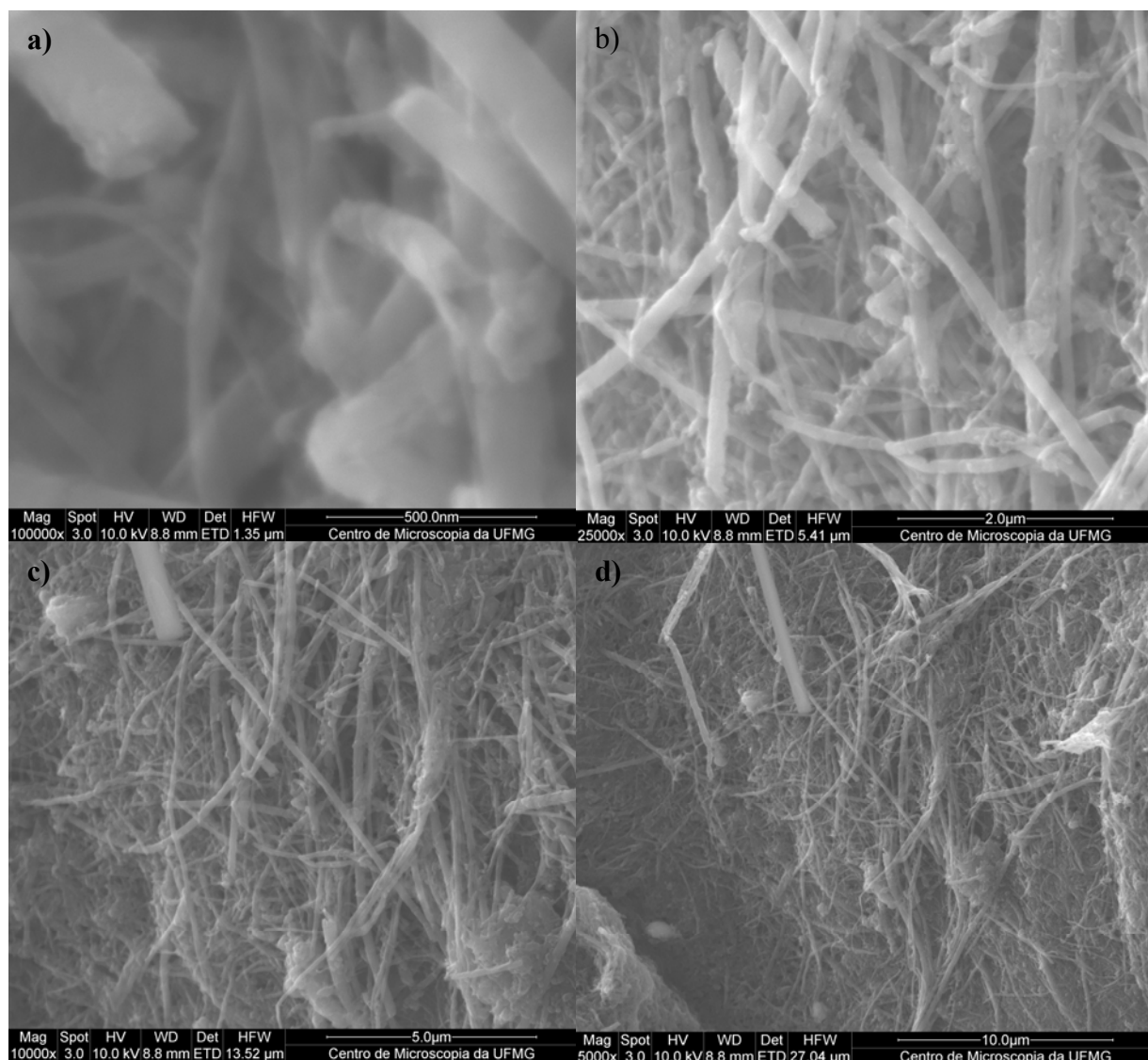


Figura 4.57: Imagens de SEM feitas no Centro de Microscopia da UFMG de MWNT funcionalizados por 40 minutos. (a) magnificação: 100000X; (b) magnificação: 25000X; (c) magnificação: 10000X e (d) magnificação: 5000X. Microscópio modelo Tecnai-G2-20-FEI 2006/ Centro de Microscopia da UFMG.

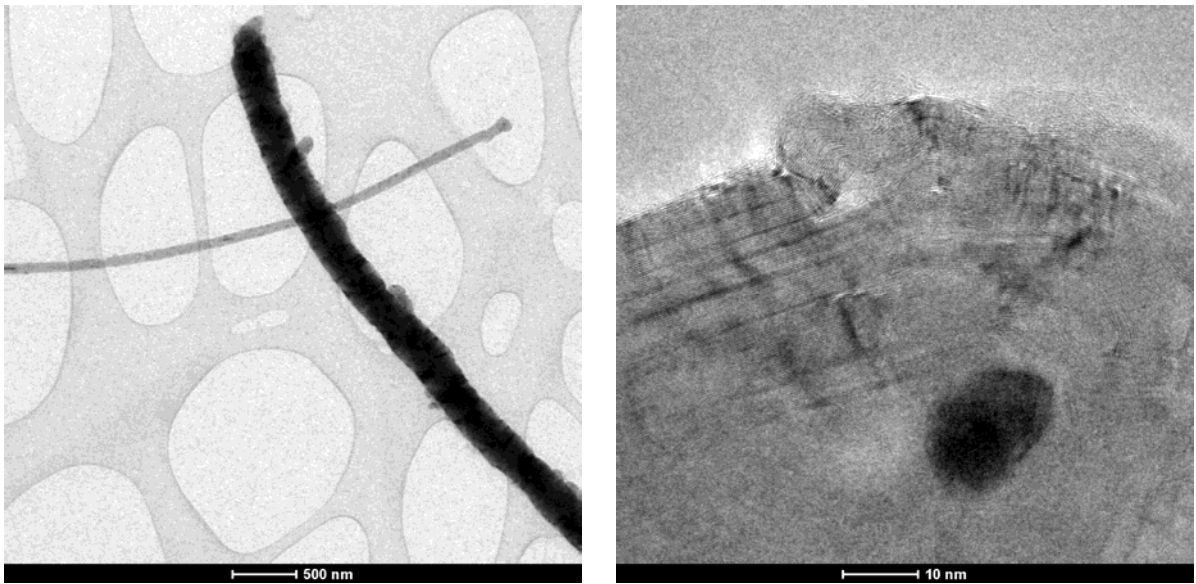


Figura 4.58: Imagens de TEM feitas no Centro de Microscopia da UFMG de MWNT funcionalizados em ácido nítrico por 40 minutos. Microscópio modelo Tecnai 620-Spirit-FEI-2006/ Centro de Microscopia a UFMG.

Também se realizou medidas de espectroscopia RAMAN das amostras de MWNT funcionalizados em ácido nítrico. As medidas foram realizadas no Laboratório de Nanomateriais, com um laser de 514,5 nm. Pode-se ver na figura 4.59, os espectros das amostras funcionalizadas por 15, 20, 30 e 40 minutos em comparação com a amostra de MWNT não funcionalizado.

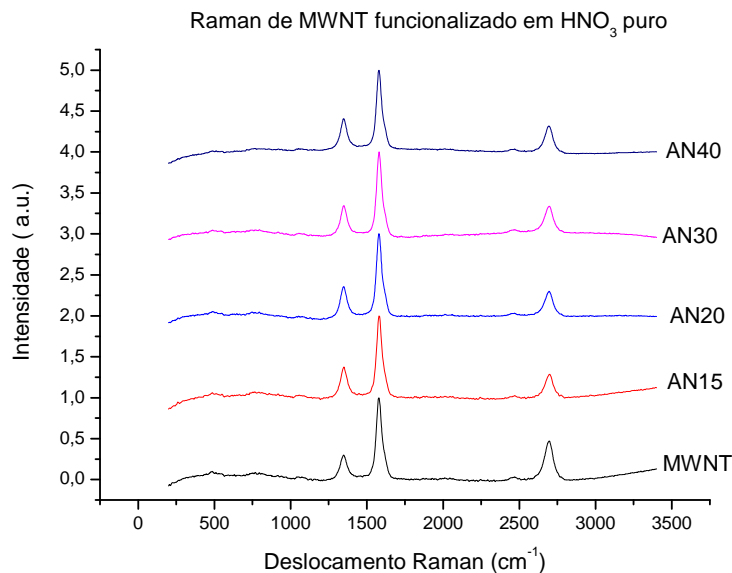


Figura 4.59: Espectro Raman dos MWNT funcionalizados em ácido nítrico por 15, 20, 30 e 40 minutos em comparação com os espectros dos MWNT não funcionalizado.

Amostra	C-sp ²	-CHO ou sp ³	-COH	C-NH ₃ ou C=O	-COOH	-COO	O=C	O-C	O-água
MWNT não funcionalizado	284,60 eV	285,60 eV	286,60 eV	-	-	-	531,12 eV	532,96 eV	534,12 eV
	14888	1849	573	-	-	-	2706	4869	637
MWNT Ácido Nítrico 15 minutos	284,53 eV	285,60 eV	286,46 eV	287,53 eV	288,86 eV	290,10 eV	531,71 eV	533,29 eV	534,90 eV
	19951	3866	1910	898	773	845	2230	2853	851
MWNT Ácido Nítrico 25 minutos	284,55 eV	285,94 eV	286,67 eV	287,81 eV	288,90 eV	290,28 eV	531,55 eV	533,53 eV	534,95 eV
	7337	4515	4618	1628	478	1448	1001	6187	4087
MWNT Ácido Nítrico 20 minutos	284,51 eV	285,65 eV	286,47 eV	287,58 eV	288,89 eV	290,10 eV	531,05 eV	533,24 eV	534,86 eV
	12974	3716	2820	968	414	640	2435	6070	2148
MWNT Ácido Nítrico 30 minutos	284,52 eV	285,73 eV	286,51 eV	287,55 eV	288,60 eV	290,10 eV	531,31 eV	533,30 eV	534,76 eV
	9854	3242	2889	961	309	711	1301	4557	2662
MWNT Ácido Nítrico 40 minutos	284,48 eV	285,58 eV	286,44 eV	287,49 eV	288,76 eV	290,10 eV	530,79 eV	533,99 eV	534,51 eV
	14749	2778	1643	709	445	451	1628	5444	3194

Tabela 4.4: Dados das energias (em negrito) e das áreas de cada pico nas amostras de MWNT funcionalizados em ácido nítrico.

Amostra	C-sp ²	-CHO ou sp ³	-COH	C-NH ₃ ou C=O	-COOH	-COO	O=C	O-C	O-água
MWNT não funcionalizado	87%	11%	3%	-	-	-	33%	59%	7%
MWNT Ácido Nítrico 15 minutos	70%	14%	7%	3%	3%	3%	37%	48%	14%
MWNT Ácido Nítrico 20 minutos	60%	17%	13%	4%	2%	3%	23%	57%	20%
MWNT Ácido Nítrico 25 minutos	37%	23%	23%	8%	2%	7%	9%	55%	36%
MWNT Ácido Nítrico 30 minutos	55%	18%	16%	5%	2%	4%	15%	54%	31%
MWNT Ácido Nítrico 40 minutos	70%	13%	8%	3%	2%	2%	16%	53%	31%

Tabela 4.5: Dados das intensidades relativas de cada pico nas amostras de MWNT funcionalizados.

A razão O/C para as amostra dos MWNT funcionalizados com ácido nítrico foi calculada a partir dos dados XPS, conforme a equação 4.2, e os resultados estão apresentados na tabela 4.6.

Amostra	Área total do carbono	Área total do oxigênio	Razão O/C
MWNT não funcionalizado	16738	8212	0,49
MWNT Ácido Nítrico 15 minutos	28245	5934	0,21
MWNT Ácido Nítrico 20 minutos	21533	10653	0,49
MWNT Ácido Nítrico 25 minutos	20025	11277	0,56
MWNT Ácido Nítrico 30 minutos	17968	8520	0,47
MWNT Ácido Nítrico 40 minutos	20778	10266	0,49

Tabela 4.6: Tabela das frações atômicas do oxigênio em função do carbono para os MWNT funcionalizados em ácido nítrico.

Nas figuras 4.60, 4.61, e 4.62, pode-se observar os gráficos comparativos da evolução das ligações C1s (C-grafite, -CHO e -COH), O1s (O=C, O-C e O-água) e do percentual do carbono e oxigênio em função do tempo de funcionalização.

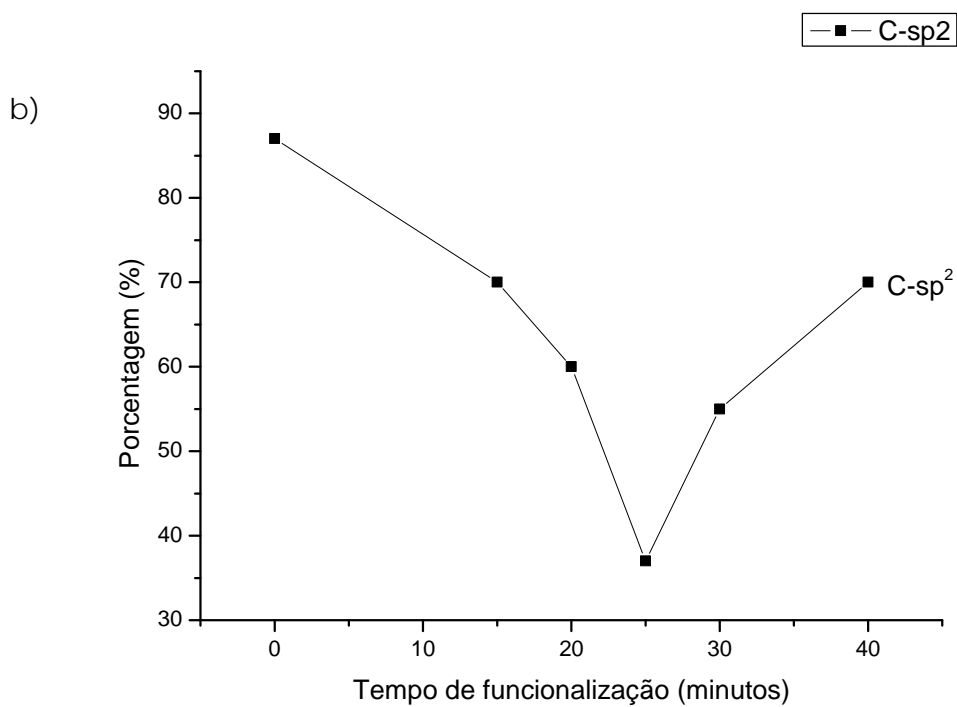
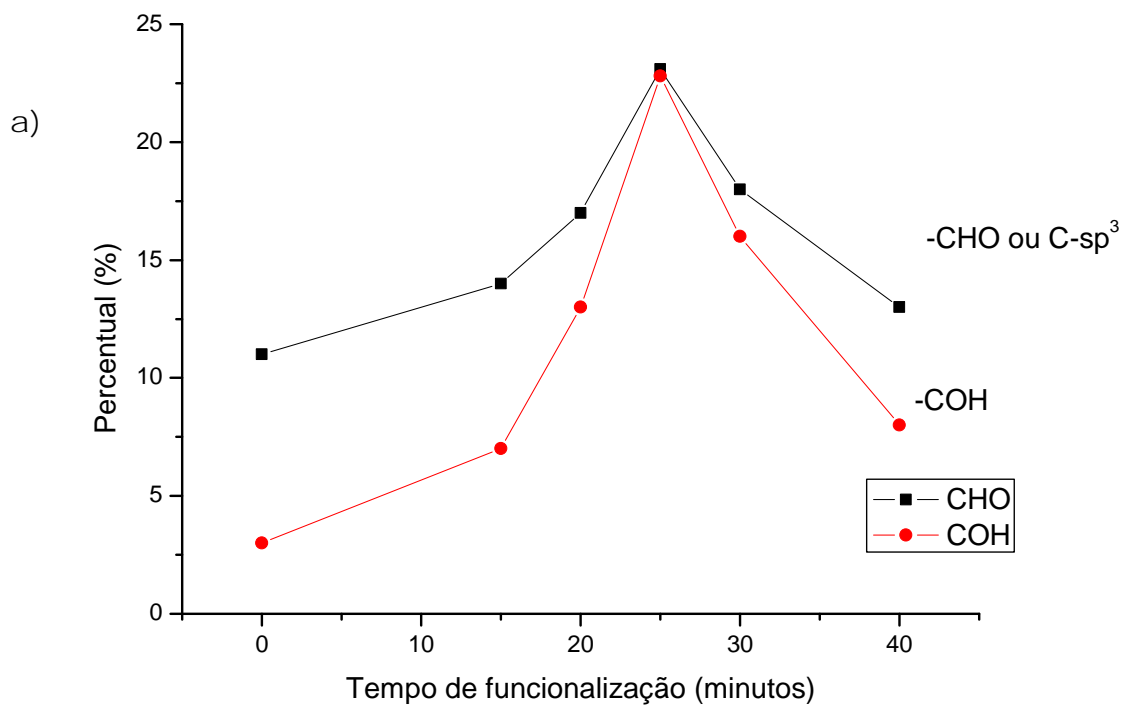


Figura 4.60: Gráficos do percentual das ligações de carbono (C1s) em função do tempo de funcionalização dos MWNT funcionalizados em HNO₃ puro para -CHO e -COH (a) e C-sp² (b).

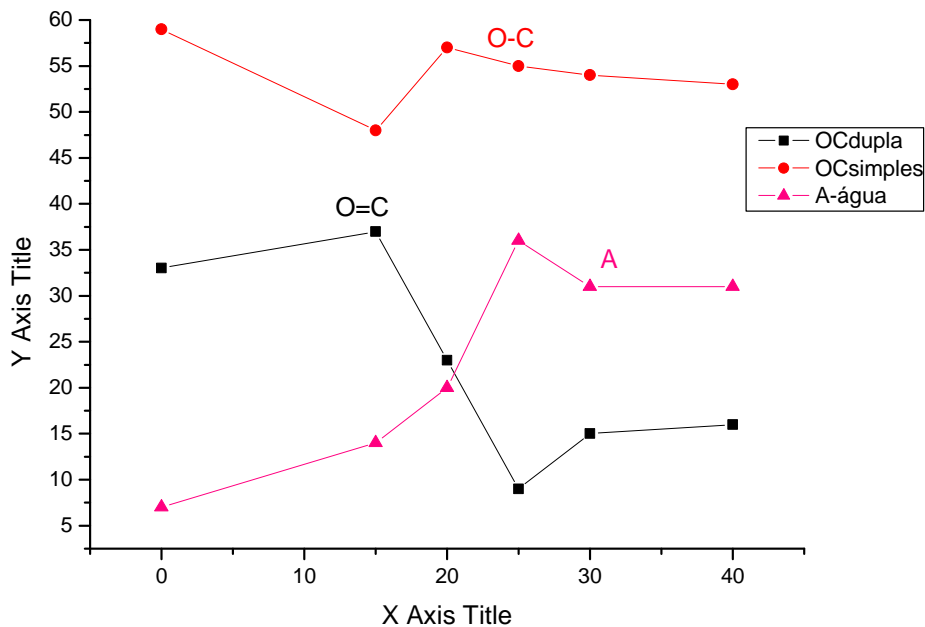


Figura 4.61: Gráfico do percentual das ligações do oxigênio (O1s) em função do tempo de funcionalização dos MWNT em HNO₃ puro.

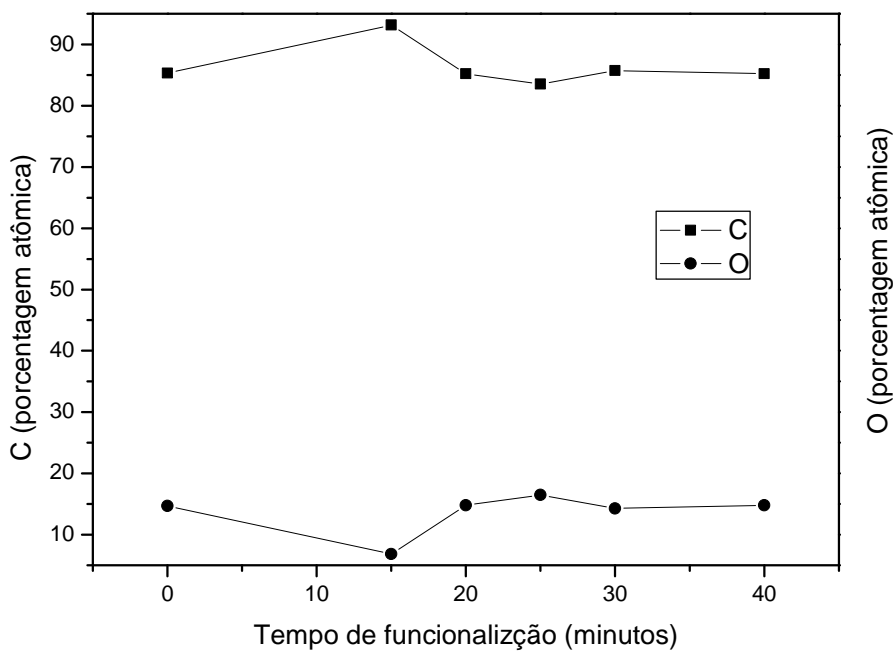


Figura 4.62: Gráfico com a porcentagem atômica do C e do O em função do tempo de funcionalização para as amostras de MWNT funcionalizados em ácido nítrico puro.

De acordo com as medidas XPS de MWNT funcionalizados em ácido nítrico, notamos que a funcionalização mais efetiva ocorre no tempo de 25 minutos, pois o percentual de ligações dos grupos funcionais $-COH$ e $-CHO$ é maior nestes casos (veja figura 4.60). Nos tempos de 15 e 40 minutos não foram visualizadas mudanças muito significativas nas amostras, e a explicação para esse fato pode ser a mesma sugerida para os SWNT, ou seja, 15 minutos seria tempo insuficiente para a funcionalização ocorrer e em 40 minutos teríamos um início da degradação dos nanotubos.

Nas medidas de espectroscopia Raman pode-se notar através da razão I_D/I_G , medida usual para se verificar a ocorrência da funcionalização ^{[105] [106]} (figura 4.60) que a variação ocorrida nos diferentes tempos de funcionalização é relativamente pequena, ou seja, com esses dados não se consegue tirar uma conclusão acerca da funcionalização. Por outro lado, a espectroscopia de fotoelétrons (XPS), por se tratar de uma técnica extremamente sensível à superfície (primeiras camadas atômicas), se mostrou mais útil para a identificação do sucesso (ou não) do processo de funcionalização.

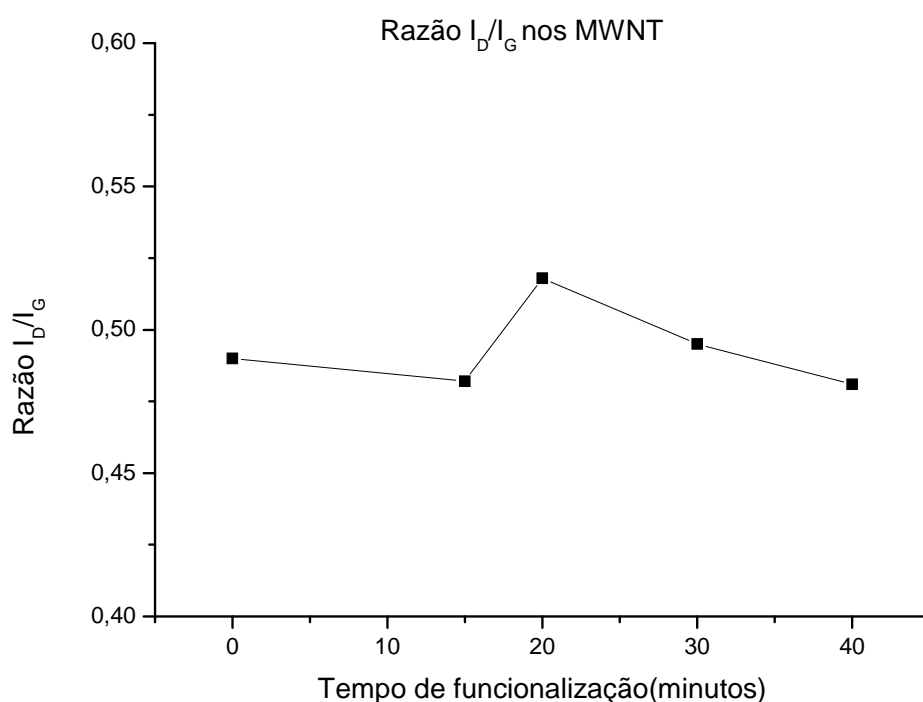


Figura 4.63: Razão I_D/I_G dos MWNT funcionalizados em ácido nítrico puro.

Capítulo 5

Conclusão

O objetivo dessa dissertação foi de se obter os nanotubos com grupos funcionais agregados às paredes dos mesmos de forma a tentar modificá-los quimicamente, tornando os NTC hidrofílicos (solúveis em água), o que facilitaria a utilização desses em uma série de aplicações.

Os NTC foram crescidos através de duas técnicas: o método de descarga por arco elétrico, de onde obtivemos os SWNT (nanotubos de parede única) e o método de decomposição na fase vapor (CVD) através do qual crescemos os MWNT (nanotubos de paredes múltiplas).

Após o crescimento, é necessário que se faça a purificação desses nanotubos, pois por ambos os métodos, em menor ou em maior quantidade, estão sempre presentes partículas metálicas ou impurezas indesejadas que devem ser retiradas. Muito já se sabe sobre esses processos de purificação, e depois de algumas tentativas, utilizamos um processo de purificação dividido em 4 etapas que se revelou de melhor eficiência, conforme descrito no capítulo 4.

Com os nanotubos já purificados, passou-se para a etapa da funcionalização, que foi realizada por via química, no intuito de se anexar grupos funcionais através de ligações covalentes às paredes dos nanotubos. A princípio tentamos funcionalizar SWNT em uma solução aquosa (1:1) de ácido nítrico, deixando os nanotubos nesta solução por 24 horas. Depois, foram feitas tentativas de funcionalização de SWNT em ácido sulfúrico puro e de MWNT em ácido nítrico puro, ambos em um sistema de refluxo utilizando um forno de micro-ondas.

Após o processo de funcionalização, passamos para a caracterização das amostras, que foi feita através das seguintes técnicas: Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

Para os SWNT nota-se que, para a funcionalização em solução aquosa de ácido nítrico (24 horas), a espectroscopia de fotoelétrons e a espectroscopia Raman não apresentaram variações significativas em relação aos resultados para os nanotubos não funcionalizados, nos levando a constatar a baixa eficiência da funcionalização por este processo. Foi realizada uma série de diferentes tempos de funcionalização (10, 20, 30 e 40 minutos) em ácido sulfúrico puro em micro-ondas, e observa-se nas medidas XPS da amostra de 10 minutos de processo, que surgem novos picos de baixa intensidade atribuídos a grupos funcionais que não eram observados nos SWNT não funcionalizados (espectro C1s). Na funcionalização de 20 minutos ocorre um aumento nas intensidades desses picos, o que sugere a funcionalização desses nanotubos. A amostra de 30 minutos tem um espectro semelhante ao da amostra de 20 minutos de reação, mas ocorre uma diminuição desses picos, e já em 40 minutos tem-se um espectro próximo ao da amostra não funcionalizada.

Quando analisamos os espectros Raman o que podemos perceber é que as amostras de 10, 30 e 40 minutos têm formas e intensidades dos picos quase idênticas às do espectro do SWNT não funcionalizado. No entanto, na medida de 20 minutos pode-se notar um aumento e um alargamento da banda G e D e uma diminuição dos picos de RBM. Dessa forma, podemos concluir que no tempo de 20 minutos ocorreu a funcionalização com maior intensidade de grupos funcionais agregados para as amostras de SWNT. Em 30 minutos já diminuem os indícios da funcionalização. Em 10 e 40 minutos, a funcionalização pareceu não muito eficiente, uma possível explicação é que 10 minutos não seja tempo suficiente para o processo ocorrer e que em 40 minutos o ácido tenha iniciado um processo de degradação dos nanotubos.

Para os MWNT também se realizou uma série de tempos de funcionalização (15, 20, 25, 30 e 40) em ácido nítrico puro no forno de micro-ondas. Observou-se que na amostra de 15 minutos já se tem um espectro XPS distinto da amostra não funcionalizada, surgindo novos picos no espectro C1s. No tempo de 25 minutos ocorreu uma maior funcionalização, pois temos um espectro bem diferente da amostra não funcionalizada, com um grande aumento da intensidade dos grupos funcionais presentes. Xing e colaboradores ^[107] também obtiveram funcionalizações dos grupos –CHO e –COH compatíveis com os nossos resultados. Porém, estes autores realizaram uma funcionalização de MWNT em ultra-som por cerca de 4 horas.

As medidas Raman dos MWNT nos mostram espectros em função dos tempos de funcionalização com pequenas variações, ou seja, através dessas medidas não se pode concluir sobre a eficiência da funcionalização. No entanto, podemos perceber através das medidas de espectroscopia de fotoelétrons evidências bastante claras de funcionalização dos NTC.

Uma técnica de caracterização que poderia ainda ser utilizada para análise dessas funcionalizações, é a técnica de espectroscopia de infravermelho. Outra perspectiva no estudo de SWNT e MWNT funcionalizados seria sua aplicação tecnológica. Eles podem ser utilizados em diversas áreas, tais como: nanocompósitos, onde se tem nanotubos dispersos em polímeros; geração de tecidos têxteis, os chamados tecidos eletrônicos; sensores biológicos, entre outros.

Enfim, não restam dúvidas de que os nanotubos de carbono tem um papel muito importante no desenvolvimento de novas tecnologias. Muito já se conquistou ao longo desses anos de pesquisa, mas ainda há muito por se fazer e explorar a fim de vencer os desafios que ainda existem nesse campo de pesquisa básica e aplicada.

Referências Bibliográficas

[1] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, New York Academic Press (1996).

[2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'briens, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature **318**, 162 (1985).

[3] S. Ijima, Nature **354**, 56 (1991).

[4] P. M. Ajavan, Chem. Rev. **99**, 1787 (1999).

[5] Imagem disponibilizada pelo site: www.lbl.gov/wonder.

[6] M. Terrones, H. Terrones, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. **361**, 2789 (2003).

[7] E. B. Barros, A. Jorio, G. G. Samsonidze, R. B. Capaz, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phys. Reports **431**, 261 (2006).

[8] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press:London (1998).

[9] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, Carbon Nanotubes, Wiley-VCH, Berlin (2004).

[10] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Science of Fullerenes and carbon Nanotubes, Academic Press, San Diego CA, USA **69** (1996).

[11] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, R. Saito, Carbon Nanotubes **40**, 2043 (2002).

[12] E. B. Barros, A. Jorio, G. G. Samsonidze, R. B. Capaz, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phys. Reports **431**, 261 (2006).

[13] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. Heer, Science **297**, 787 (2002).

[14] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. J. Bernholc, Chem. Phys. **104**, 2089 (1996).

[15] S. B. Sinnott, O.A. Shenderova, C. T. White, D. W. Brenner, Carbon Nanotubes **36**, 1 (1998).

[16] G. H. Gao, T. Cagin, W. A. Goddard, Nanotechnology **9**, 184 (1998).

[17] R. S. Ruoff, D. C. Lorents, Carbon Nanotubes **33**, 925 (1995).

[18] J. Hone, Carbon Nanotubes **80**, 273 (2001).

[19] B. T. Kelly, Applied Science Publishers, London and New Jersey, 416, (1981).

[20] S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).

[21] X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R. O. Jones, Y. Ando, Phys. Rev. Lett. **92**, 125502 (2004).

- [22] T. Guo, P. Nicolaev, A. Thess, D. T. Colbet, R. E. Smalley, *Phys. Rev. Lett* **257**, 1661 (1992).
- [23] T. Uchino, K. N. Bourdakos, C. H. de Groot, P. Ashburn, M. E. Kiziroglou, G. D. Dilliway, D. C. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 233110 (2005).
- [24] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [25] C. Jounet, P. Bernier, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1 (1998).
- [26] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [27] M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, M. Simmons, *Nanotechnology: Basic Science and Emerging Technologies*, Eds: Chapman and Hall (2003).
- [28] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **358**, 220 (1992).
- [29] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [30] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **363**, 605 (1993).
- [31] C. Jounet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. S. la Chapelle, Lefrant, P. Deniard, R. Leek, J. E. Fischer, *Nature* **388**, 756 (1997).
- [31] H. Zhang , X. Xue, D. H. Y. Wang, S. Peng, *Mater. Chem. Phys.* **58**, 1 (1999).

[32] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tománek, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett. **99**, 10694 (1995).

[33] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett. **243**, 49 (1995).

[34] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett. **243**, 49 (1995).

[35] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, Science **273**, 483 (1996).

[36] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, Springer, Topics in Applied Physics **80** (2001).

[37] H. Cui, G. Eres, J. Y. Howe, A. Puretkzy, M. Varela, D. B. Geohegan, D. H. Lowndes, Chem. Phys. Lett. **374**, 222 (2003).

[38] M. Anna, G. Albert, I. Nasibulin, I. Esko, Journal of Physics: Condensed Matter, **15**, 3011 (2003).

[39] J. B. Nagy, G. Bister, A. Fonseca, D. Mehn, Z. Konya, I. Kiricsi, Z. E. Horvath, L. P. Biro, Journal of Nanoscience and Nanotechnology **4**, 326 (2004).

[40] R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, Chem. Phys. Lett. **267**, 276 (1997).

[41] H. M. Chag. F. Li, D. M. Brown, S. M. A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Chem. Phys. Lett. **289**, 602 (1998).

- [42] F. Rohmund, L. K. L. Falk, E. E. B. Campbell, Chem. Phys. Letts. **328**, 369 (2000).
- [43] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, C. N. R. Rao, Chem. Phys. Lett. **293**, 47 (1998).
- [44] P. Peidigrosso, Z. Konya, J. F. Colomer, A. Fonseca, A. G. V. Tendello, J. B. Nagy, Chem. Phys. Lett. **2**, 163 (2000).
- [45] Z. W. Pan, S. S. Xie, B. H. Chang, L. F. Sun, W. Y. Zhou, G. Wang, GChem. Phys. Lett. **299**, 97 (1999).
- [46] C. J. Lee, J. Park, S. Y. Kang, J. H. Lee, Chem. Phys. Lett. **326**, 175 (2000).
- [47] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamaishn, P. Nikolaev, A. G. Rinziler, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett. **296**, 563 (2002).
- [48] S. C. Lyu, B. C. Liu, T. J. Lee, Z. Y. Liu, C. W. Yang, C. Y. Park, C. J. Lee, Chem. Commun **6**, 734 (2003).
- [49] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, E. C. Dickey, Carbon Nanotubes **39**, 1681 (2001).
- [50] J. Gavillet, A. Loiseau, F. Ducastelle, S. Thair, P. Bernier, O. Stephan, J. Thibault, J. C. Chalker, Carbon Nanotubes **40**, 1649 (2002).
- [51] S. Iijima, P. M. Ajayan, T. Ichihashi, Phys. Rev. Lett. **69**, 3100 (1992).
- [52] S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A. M. Rao, Z. Mao, E. C. Dickey, F. Derbyshire, Chem. Phys. Lett. **315**, 25 (1999).

- [53] Y. S. Park, Y. C. Choi, K. S. Kim, D. C. Chung, D. J. Bae, K. H. Han, Carbon Nanotubes **39**, 655 (2001).
- [54] A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, J. P. Chang, G. G. Chenand, P. C. Eklund J. Phys. Chem. B. **106**, 9671 (2002).
- [55] B. C. Liu, S. C. Lyu, T. J. Lee, S. K. Choi, S. J. Eum, C. W. Yang, Chem Phys Lett. **373**, 475 (2003).
- [56] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, Chem Phys Lett. **374**, 53 (2003).
- [57] W. Z. Li, J. G. Li, J. G. Wen, M. Sennett, Z. F. Ren, Chem Phys Lett. **368**, 299 (2003).
- [58] E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, Chem. Phys. Lett. **296**, 188 (1998).
- [59] E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, J. Phys. Chem. **103**, 4318 (1999).
- [60] J. Zhao, H. Park, J. Han, J. P. Lu, J. Phys. Chem. **108**, 4227 (2004).
- [61] S. B. Fagan, L. B. da Silva, R. Mota, Nano Lett. **3**, 289 (2003).
- [62] A. G. Souza Filho, A. Jorio, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, R. Saito, M. S. Dresselhaus, Nanotechnology **14**, 1130 (2003).

- [63] P. Corio, A. P. Santos, P. S. Santos, M. L. A. Temperini, V. W. Brar, M. A. Pimenta, M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **383**, 475 (2004).
- [64] S. B. Fagan, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, P. Corio, M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **406**, 59 (2005).
- [65] M. A. Pimenta, A. Marucci, S. Empedocles, M. Bawendi, E. B. Hanlon, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B: Condens Matter Mater Phys.* **58**, 16016 (1998).
- [66] S. B. Fagan, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, P. Corio, M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, **406**, 59 (2005).
- [67] A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R. E. Smalley, *Nature* **388**, 34 (1997).
- [68] G. G. Chen, C. A. Furtado, S. Bandow, S. Iijima, P. C. Eklund, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater, Phys.* **71**, (2005).
- [69] Chen, G.; Furtado, C. A. Kim, U. J.; Eklund, P. C.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater, Phys.* **72**, 155406 (2005).
- [70] G. G. Chen, S. Bandow, E. R. Margine, C. Nisoli, A. N. Kolmogorov, V. H. Crespi, R. Gupta, G. U. Sumanasekera, S. Iijima, P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257403 (2003).
- [71] J. Cambedouzou, J. L. Sauvajol, A. Rahmani, E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater, Phys.* **69**, 235422, (2004).
- [72] R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **21**, 243 (1998).

[73] S. B. Fagan, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, P. Corio, M. S. Dresselhaus, Chem. Phys. Lett. **406**, 59 (2005).

[74] J. Zhao, H. Park, J. Han, J. P. Lu, J. Phys. Chem. B. **108**, 4227 (2004).

[75] R. C. Haddon, Acc. Chem. Res. **21**, 243 (1998).

[76] N. W. Kam, T. C. Jessop, P. A. Wender, H. J. Dai, Am. Chem. Soc. **126**, 6850 (2004).

[77] M. V. Veloso, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, B. Fagan, Solange, R. Mota, Chem. Phys. Lett. **430**, 71 (2006).

[78] G. Keskar, R. Rao, J. Luo, J. Hudson, J. Chen, A. M. Rao, Chem. Phys. Lett. **412**, 269 (2005).

[79] K. McGuire, N. Gothard, P. L. Gai, M. S. Dresselhaus, G. Sumanasekera, A. M. Rao, Carbon Nanotube **3**, 219 (2005).

[80] M. Terrones, D. Golberg, N. Grobert, T. Seeger, M. Reyes-Reyes, M. Mayne, R. Kamalakaran, P. Dorozhkin, Z. C. Dong, H. Terrones, M. Ruhle, Y. Bando, Adv. Mater. **15**, 1899 (2003).

[81] S. Banerjee, H. T. Benny, S. S. Wong, Adv. Mater. **35**, 1096 (2005).

[82] Imagem disponibilizada: <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/SEM.pdf>.

[83] Imagem disponibilizada: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/tcc%20Pri>.

[84] Imagem disponibilizada: <http://accept.la.asu.edu>.

[85] Imagem disponibilizada: ciks.cbt.nist.gov/~garbocz/sem2004/node2.html.

[86] R. Peter, J. M. Buseck, L. Cowley, L. Eyring, High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques (1988).

[87] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. S. Filho, M. A. Pimenta, R. Saito, Acc. Chem. Res. **35**, 1070 (2002).

[88] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon nanotubes, London: Imperial College Press, (1998).

[89] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Liber, M. Hunter, T. McClure, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. **86**, 1118 (2001).

[90] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, R. Saito, Carbon Nanotubes **40**, 2043 (2002).

[91] A. G. Souza, A. Jorio, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, R. Saito, M. S. Dresselhaus, Nanotechnology **48**, 1130 (2003).

[92] M. Prutton, Introduction to surface physics, Nova York: Oxford Science Press, (1995).

[93] G.B. Hoflund, Z. F. A.F. Hazos, G.N. Salaita, Phys. Rev. B **62**, 11126 (2000).

[94] S. Hüfner, Photoelectron spectroscopy, Second Edition (Solid-State Sciences), Springer Verlag (1995).

- [95] D. Briggs, M. P. Seah, Practical Surface Analysis, John Wiley e Sons (1994).
- [96] M. Prutton: Introduction to Surface Physics, Oxford Science Publication (1994).
- [97] L. Tien-Chih, S. Gayatry, A. K. Jeffry, Applied Surface Science **119**, 83 (1995).
- [98] L. Jie, R. Z. Mireia, V. Brigitte, D. Manuel, F. Yves, E. Jean-Jacques, M. Edward, Carbon Nanotube **45**, 885 (2007).
- [99] T. I. T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N. M. D. Brown, Carbon Nanotube **43**, 153 (2005).
- [100] C. Wan-Jung, W. Cheng-Chien, C. Chuh-Yung, J Inorg Organomet Polym **19**, 234 (2009).
- [101] Site: www.wsu.edu/~scufdiero/dowloadingXPSPEAK41softwere.html.
- [102]. C. Fantini, M. L. Usrey, M. S. Strano, J. Phys. Chem. **17941**, 111 (2007).
- [103] R. Graupner, J. Raman Spectrosc. **673**, 38 (2007).
- [104] Site: <http://www.uniphiz.com/peak-fitting.htm>
- [105] C. Chen, B. Liang, A. Ogino, X. Wang, M. Nagatsu, J. Phys. Chem. C **7659**, 113 (2009).
- [106] H. Murphy, P. Papakonstantinou, T. I. T. Okpalugo, Journal of Vacuum Science & Technology B **715**, 24 (2006).
- [107] Y. Xing, L. Li, C. C. Chusuei, R. V. Hult, Langmuir **21**, 4185 (2005).

