



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Eunice Paula Freitas Cunha

Funcionalização Química de Nanotubos de Carbono e Formação de Grafeno



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Eunice Paula Freitas Cunha

Funcionalização Química de Nanotubos de Carbono e Formação de Grafeno

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Micro/Nano Tecnologias

Trabalho efectuado sob a orientação da
Doutora Maria da Conceição Jesus Rego Paiva
e da
Doutora Maria Fernanda de Jesus Rego Paiva Proença

Julho de 2011

DECLARAÇÃO

Nome: Eunice Paula Freitas Cunha

Endereço electrónico: Eunice_cunha@hotmail.com

Título tese Funcionalização Química de Nanotubos de Carbono e Formação de Grafeno

Orientador(es): Dr.^a Maria da Conceição Jesus Rego Paiva

Dr.^a Maria Fernanda de Jesus Rego Paiva Proença

Ano de conclusão: 2011

Designação do Mestrado ou do Ramo de Conhecimento do Doutoramento: Mestrado em Micro/Nano Tecnologias

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO

Universidade do Minho, 08/07/2011

Assinatura:

Eunice Paula Freitas Cunha

Agradecimentos

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração de vários intervenientes, que directa ou indirectamente contribuíram para a sua conclusão. Sendo assim, é com muito prazer que agradeço a todos aqueles que o tornaram possível.

Em primeiro lugar gostaria de manifestar o meu reconhecimento à minha orientadora, a Doutora Maria Conceição Paiva, pela confiança depositada no meu trabalho, pelo apoio, empenho e ensinamentos transmitidos. Também pela disponibilidade dispensada e pela sua amizade.

À minha Co-Orientadora, Doutora Maria Fernanda Proença, os meus agradecimentos pelo seu valioso contributo na execução deste trabalho, pelas sugestões e críticas científicas que muito contribuíram para a realização do mesmo.

Aos colegas de Mestrado e de Laboratório pela amizade e simpatia revelada.

À Universidade do Minho, em especial ao Departamento de Engenharia de Polímeros e ao Departamento de Química, pelas condições de acolhimento proporcionadas para a realização deste trabalho.

Aos meus pais e irmãs que sempre me apoiaram em todas as minhas decisões e sem os quais nada disto teria sido possível.

Funcionalização Química de Nanotubos de Carbono e Formação de Grafeno

Resumo

O grafeno tem suscitado um interesse exponencial nos últimos anos em diversas áreas científicas devido às suas excelentes propriedades. Neste sentido, a obtenção de grafeno em grande escala, com qualidade controlada e um custo razoável torna-se um factor essencial e muito importante para as inúmeras possíveis aplicações deste material.

A obtenção de fitas de grafeno a partir da exfoliação ou “unzipping” de nanotubos de carbono (CNTs) previamente funcionalizados apresenta-se como uma metodologia muito promissora. As fitas de grafeno obtidas podem apresentar boa qualidade estrutural e propriedades ópticas e electrónicas muito interessantes.

Neste trabalho foram produzidas nanofitas de grafeno por exfoliação de diferentes tipos de CNTs. A exfoliação foi induzida em CNTs funcionalizados usando a reacção de cicloadição dipolar 1,3. Esta metodologia surge como uma nova abordagem para a obtenção de nanofitas de grafeno, apresentando-se como um método simples e de custo relativamente baixo. As fitas assim formadas podem ter uma estrutura de grafeno muito perfeita, dependendo do grau de funcionalização induzido, e contêm grupos funcionais localizados de um dos lados do grafeno, o que permite estabelecer interacções fortes com solventes e polímeros.

Os CNTs funcionalizados foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia de infravermelho (FTIR). As soluções de grafeno obtidas foram caracterizadas por espectroscopia de Ultravioleta - Visível, espectroscopia de Raman, TGA, microscopia óptica e microscopia electrónica de transmissão (TEM).

A conjugação das técnicas de TGA e de espectroscopia de UV-Visível permitiu a determinação da absortividade mássica do grafeno produzido.

Chemical Functionalization of Carbon Nanotube and Formation of Graphene

Abstract

The interest in graphene has grown exponentially along the past few years, due to its excellent properties and wide range of possible applications in various scientific fields. The preparation of this material in large scale, with controlled quality and reasonable cost, became an important target and research topic.

The production of graphene ribbons by unzipping of previously functionalized carbon nanotubes (CNTs) became a promising approach that may lead to the formation of good quality graphene nanoribbons with interesting optical and electronic properties.

In the present work, graphene ribbons were obtained by unzipping of different types of CNTs that were functionalized by the 1,3-dipolar cycloaddition reaction. This new method is a simple approach for the formation of graphene nanoribbons at a reasonable low cost. The nanoribbons thus formed may present a perfect graphene structure, depending on the functionalization degree. They contain functional groups localized on one side of the graphene layer allowing further interactions with solvents and polymers.

The functionalized CNTs were characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The graphene solutions were characterized by Ultraviolet–Visible spectroscopy, Raman spectroscopy, TGA, optical microscopy and transmission electron microscopy (TEM).

The combination of TGA and UV-Visible spectroscopy allowed the determination of the weight absorptivity for the graphene produced in solution.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice de Imagens	xi
Índice de esquemas	xv
Índice de Tabelas	xvii
Abreviaturas e Símbolos	xix
Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Estado da Arte	3
2. Nanotubos de Carbono	7
2.1.1. Estrutura.....	7
2.1.2. Propriedades.....	8
2.1.3. Aplicações.....	9
2.2. Funcionalização de Nanotubos de Carbono	10
2.2.1. Funcionalização química covalente	11
2.3. Grafenos.....	15
2.3.1. Estrutura.....	15
2.3.2. Propriedades.....	17
2.3.3. Aplicações.....	18
2.3.4. Metodologias de Obtenção de Grafenos.....	19
Capítulo 3: Procedimentos Experimentais.....	23
3. Materiais	25
3.1. Funcionalização dos Nanotubos de Carbono.....	26
3.2. Obtenção de Grafenos.....	28
3.3. Técnicas de caracterização utilizadas.....	34
3.3.1. Análise termogravimétrica (TGA)	34
3.3.2. Espectroscopia de UV - Visível.....	35
3.3.3. Microscopia óptica	36
3.3.4. Microscopia electrónica de transmissão (TEM).....	37
3.3.5. Espectroscopia de Raman	37
3.3.6. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	39

3.4. Correlação das soluções obtidas com as técnicas de análise utilizadas ...	39
Capítulo 4: Resultados e Discussão.....	43
4. Caracterização dos nanotubos de carbono funcionalizados.....	45
4.1.1. Funcionalização dos nanotubos de carbono.....	45
4.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	45
4.1.3. Análise por espectroscopia de Infravermelhos (FTIR).....	51
4.2. Estudo da formação das fitas de grafeno	55
4.2.1. Efeito da utilização de diferentes sondas de ultra-sons	55
4.2.2. Efeito do solvente utilizado.....	64
4.2.3. Análise por espectroscopia de Raman.....	71
4.2.4. Observação das fitas de grafeno por microscopia óptica	73
4.2.5. Observação das fitas de grafeno por microscopia electrónica de transmissão (TEM).....	76
4.2.6. Análise termogravimétrica das fitas de grafeno formadas em solução	78
4.3. Determinação da absorvidade mássica das fitas de grafeno em diclorometano	84
Conclusões.....	91
Perspectivas Futuras.....	95
Bibliografia	101
Anexos	109

Índice de Imagens

Figura 1: Representação da estrutura do fulereno, nanotubo de carbono e grafeno, da esquerda para a direita ⁽²⁾	3
Figura 2: Estrutura dos nanotubos de carbono de parede simples e multicamadas ⁽¹⁾	7
Figura 3: Representação das estruturas armchair, chiral e zigzag ⁽²⁹⁾	8
Figura 4: Estrutura do grafeno ⁽⁵⁹⁾	16
Figura 5: Gráfico representativo das bandas de energia do grafeno ⁽⁶¹⁾	16
Figura 6: Exfoliação de CNTs através de nanopartículas metálicas ⁽⁸⁶⁾	20
Figura 7: Exfoliação de CNTs incorporados num filme de PMMA indizado por plasma ⁽¹⁵⁾	21
Figura 8: Exfoliação de CNTs através de corrente eléctrica ⁽⁸⁹⁾	21
Figura 9: Exfoliação de CNTs previamente funcionalizados através induzida por STM ⁽²⁴⁾	22
Figura 10: Equipamento de Ultra-Sons utilizado. Ponta de ultra-sons UP100H (esquerda); Aparelho electrónico acoplado (direita)	28
Figura 11: Espectro de grafeno de a) grafeno cristalino, b) grafeno com defeitos na estrutura e c) camada única de grafeno com estrutura desordenada depositado sobre um substrato de SiO ₂ . ⁽⁹⁴⁾	38
Figura 12: Ensaio de TGA para os SWNT funcionalizados e não funcionalizados....	46
Figura 13: Ensaio de TGA para os MWNT_NC3100 funcionalizados e não funcionalizados	47
Figura 14: Ensaio de TGA para os MWNT_NC7000 funcionalizados e não funcionalizados	48
Figura 15: Ensaio de TGA para os MWNT_Aldrich funcionalizados e não funcionalizados	48
Figura 16: Espectro de FTIR dos SWNT funcionalizados e não funcionalizados.....	52
Figura 17: Espectro de FTIR dos MWNT_NC3100 funcionalizados e não funcionalizados	52
Figura 18: Espectro de FTIR para os MWNT_NC7000 funcionalizados e não funcionalizados	53
Figura 19: Espectro de FTIR dos MWNT_Aldrich funcionalizados e não funcionalizados.	54

Figura 20: Espectros de UV - Visível de folhas de grafeno oxidado em solução aquosa, a diferentes concentrações. ⁽⁹⁶⁾	55
Figura 21: Espectros das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados, em diclorometano, preparadas com a sonda MS2	56
Figura 22: Efeito da funcionalização dos CNTs na obtenção de fitas de grafeno em soluções em diclorometano preparadas com a sonda MS2	57
Figura 23: Espectro da solução filtrada dos F-SWNT, em diclorometano, preparada com a sonda MS7D.....	58
Figura 24: Espectro das soluções filtradas dos F-MWNT_NC3100, em diclorometano, preparadas com a sonda MS7D.....	59
Figura 25: Diluições da solução filtrada dos F-MWNT_NC3100 na condição de 3h (180min.) de aplicação de ultra-sons.....	59
Figura 26: Espectros de UV - Visível para as soluções filtradas dos F-MWNT_NC7000, em diclorometano, preparadas com a sonda MS7D	60
Figura 27: Diluições da solução filtrada dos F-MWNT_NC7000 na condição de 10 minutos de aplicação de ultra-sons com a sonda MS7D	61
Figura 28: Espectros de UV - Visível para as soluções filtradas dos F-MWNT_Aldrich, em diclorometano, preparadas com a sonda MS7D.....	62
Figura 29: Espectros de UV - Visível das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados, em metanol, preparadas com a sonda MS2	64
Figura 30: Espectros de UV - Visível das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados, em metanol, preparadas com a sonda MS2.....	65
Figura 31: Espectros de UV - Visível das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados, em etanol, preparadas com a sonda MS2.....	66
Figura 32: Espectros de UV - Visível das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados, em etanol, preparadas com a sonda MS2.....	67
Figura 33: Espectros de UV - Visível das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados, em éter etílico, preparadas com a sonda MS2	67
Figura 34: Espectros de UV - Visível das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados, em éter etílico, preparadas com a sonda MS2	68
Figura 35: Espectros de Raman obtidos para as soluções de grafeno, em etanol, depositadas sobre uma superfície de Si.....	71
Figura 36: Imagens Microscopia Óptica em reflexão da solução filtrada dos F-SWNT, em diclorometano, depositada sobre quartzo.....	73
Figura 37: Imagens Microscopia Óptica em reflexão da solução filtrada dos F-MWNT_NC3100, em diclorometano, depositada sobre quartzo	74

Figura 38: Imagens Microscopia Óptica em reflexão da solução filtrada dos F-MWNT_NC7000, em diclorometano, depositada sobre quartzo	74
Figura 39: Imagens Microscopia Óptica em reflexão da solução filtrada dos F-MWNT_Aldrich, em diclorometano, depositada sobre quartzo	74
Figura 40: Imagens obtidas por STEM da solução filtrada dos F_MWNT_NC7000 na condição de 4 horas de aplicação de ultra-sons.....	75
Figura 41: Imagens de TEM da solução filtrada dos F-MWNT_NC7000, na condição de 10 minutos, com a sonda MS7D. De a para c as imagens correspondem ao mesmo conjunto de nanofitas com tempos de exposição ao feixe de electrões crescente	77
Figura 42: Soluções de grafeno após aplicação de ultra-sons aos CNTs funcionalizados, com a sonda MS2.....	78
Figura 43: Ensaio de TGA para os resíduos formados a partir das diferentes soluções de grafeno: a) curvas de perda de massa; b) derivadas da perda de massa	80
Figura 44: Resultados de TGA para os F-SWNT exfoliados e F-SWNT antes da aplicação de ultra-sons	81
Figura 45: Resultados de TGA para os F-MWNT_NC3100 exfoliados e F-MWNT_NC3100 antes da aplicação de ultra-sons.....	82
Figura 46: Resultados de TGA para os F-MWNT_NC7000 exfoliados e F-MWNT_NC7000 antes da aplicação de ultra-sons.....	83
Figura 47: Resultados de TGA para os F-MWNT_Aldrich exfoliados e F-MWNT_Aldrich antes da aplicação de ultra-sons	83
Figura 48: Espectros de UV - Visível das soluções de grafeno obtidas a partir dos diferentes CNTs	85
Figura 49: Espectros de UV - Visível das soluções de grafeno produzidas a partir dos F-SWNT a várias diluições.....	86
Figura 50: Espectros de UV - Visível das soluções de grafeno produzidas a partir dos F-MWNT_NC3100 a várias diluições	86
Figura 51: Espectros de UV - Visível das soluções de grafeno produzidas a partir dos F-MWNT_NC7000 a várias diluições	87
Figura 52: Espectros de UV - Visível das soluções de grafeno produzidas a partir dos F-MWNT_Aldrich a várias diluições.....	87
Figura 53: Rectas de calibração para as diferentes soluções de grafeno.....	88
Figura 54: Sistema a utilizar para a deposição das gotas da solução de grafeno no circuito depositado em silício.....	98

Índice de esquemas

Esquema 1: Oxidação de CNTs ⁽⁴³⁾	11
Esquema 2: Reacções com CNTs Oxidados ⁽⁴³⁾	12
Esquema 3: Acilação de Fiedel-Crafts em CNTs ⁽⁵⁰⁾	13
Esquema 4: Adição nucleofílica da n-propilamina às paredes de CNTs ⁽⁵²⁾	13
Esquema 5: Adição radicalar de radicais carboxialquílicos às paredes de CNTs ⁽⁵³⁾ ...	14
Esquema 6: Representação esquemática de reacção de ciclo adição dipolar 1,3 ⁽³⁹⁾ .	15
Esquema 7: Representação esquemática do método de intercalação lítio - amónia ⁽⁶¹⁾	19
Esquema 8: Representação de exfoliação gradual de uma das camadas de um CNT ⁽⁸²⁾	20
Esquema 9: Reacção de ciclo-adição dipolar 1,3.....	26
Esquema 10: Reacção de ciclo adição dipolar 1,3	45

Índice de Tabelas

Tabela 1: Propriedades físicas dos SWCNTs, MWCNTs e alguns metais de referência (3)	9
Tabela 2 : Comparação de algumas propriedades do grafeno e dos nanotubos de carbono.....	18
Tabela 3: Características dos CNTs utilizados	26
Tabela 4: Condições de funcionalização para os diferentes CNTs	27
Tabela 5: Descrição das características de cada sonda utilizada	29
Tabela 6: Condições de aplicação de ultra-sons utilizadas para as suspensões, em diclorometano, dos CNTs funcionalizados utilizando a sonda MS7D	30
Tabela 7: Condições de aplicação de ultra-sons utilizadas para as suspensões, em diclorometano, dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados utilizando a sonda MS2	31
Tabela 8: Condições de aplicação de ultra-sons utilizadas para as suspensões, em metano, dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados utilizando a sonda MS2 ...	32
Tabela 9: Condições de aplicação de ultra-sons utilizadas para as suspensões, em etanol, dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados utilizando a sonda MS2	33
Tabela 10: Condições de aplicação de ultra-sons utilizadas para as suspensões, em éter etílico, dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados utilizando a sonda MS2.....	34
Tabela 11: Correlação entre as soluções de grafeno obtidas e as técnicas de caracterização utilizadas	40
Tabela 12: Técnicas de caracterização utilizadas para os CNT puros, CNTs funcionalizados e para os CNTs exfoliados.....	41
Tabela 13: Comparação dos valores de perda de massa por análise de TGA dos CNTs funcionalizados experimentais com alguns valores descritos na literatura de	

perda de massa por análise TGA e razão elementar de N e O por análise XPS para os MWNT_NC7000.....	50
Tabela 14: Absorvância máxima para as soluções filtradas dos CNTs funcionalizados, em diclorometano.....	63
Tabela 15: Comprimentos de onda a que ocorrem os picos de absorvância máxima nos diferentes solventes.....	69
Tabela 16: Índice de polaridade dos solventes utilizados	69
Tabela 17: Condições utilizadas na preparação das soluções de grafeno.....	78
Tabela 18: Concentrações obtidas para as soluções de grafeno.....	79
Tabela 19: Valores de absorvidade mássica experimentais e comparação com valores da literatura.....	89

Abreviaturas e Símbolos

μm	micrómetros
A	Absorvância
A/cm^2	Amperes por centímetro quadrado (medida de densidade de corrente)
AlCl_3	Cloreto de alumínio
ATR	Reflectância total atenuada (Attenuated Total Reflectance)
c	Concentração
C	Carbono
cm^{-1}	Medida de Frequência
$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$	Centímetro quadrado por volts por segundo (medida de mobilidade eletrônica)
CNTs	Nanotubos de carbono (Carbon Nanotubes)
CO_2	Dióxido de carbono
CVD	Deposição química na fase de vapor (Chemical Vapor Deposition)
DCM	Diclorometano
DIC	Contraste de interferência diferencial (Differential Interference Contrast)
DMF	Demetilformamida
EDC	1-etil-3-(3dimetilaminopropil)carboimida
Éter Et.	Éter etílico
EtOH	Etanol
F-MWNT_Aldrich	Nanotubos de paredes múltiplas (Sigma Aldrich) funcionalizados
F-MWNT_NC3100	Nanotubos de paredes múltiplas NC3100 (Nanocyl) funcionalizados

F-MWNT_NC7000	Nanotubos de paredes múltiplas NC7000 (Nanocyl) funcionalizados
F-SWNT	Nanotubos de paredes simples (Carbon Nanotechnology Inc.) funcionalizados
g	grama
g/L	grama por litro (medida de concentração mássica)
g/mol	grama por mole (medida de massa molecular)
GPa	giga Pascal (medida de Resistência à tracção)
h	Horas
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogénio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HCl	Ácido Clorídrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
HOBt	Hidroxibenzotriazole
KJ	Kilo Joule (medida de Energia)
KMnO ₄	Permanganato de Potássio
M	Massa molecular
m ² g ⁻¹	metros quadrados por grama (medida de área superficial)
MeOH	Metanol
mg	miligrama
mg/ml	miligrama por mililitro (medida de concentração mássica)
min.	minutos
ml	mililitros
mol/dm ³	mole por decímetro cúbico (concentração molecular)
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Multi Walled Carbon Nanotubes)
N	Azoto

NaCl	Cloreto de sódio
nBuLi	<i>n</i> -Butilítio
Ni	Níquel
nm	nanómetros
O ₂	Oxigénio
°C	Graus centígrados (medida de temperatura)
PMMA	Polimetacrilato de metilo
SOCl ₂	Cloreto de tionilo
STEM	Microscopia electrónica de transmissão por varrimento (Scanning Transmission Electron Microscopy)
STM	Microscopia de varrimento de efeito túnel (Scanning Tunneling Microscopy)
SWCNT	Nanotubos de carbono de paredes simples (Single Walled Carbon Nanotubes)
TEM	Microscopia electrónica de transmissão (Transmission Electron Microscopy)
TGA	Análise termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis)
TPa	tera Pascal (medida de módulo de Young)
UV	Ultravioleta
W	Watts (medida de potência)
W/m.K	Watts por metro por Kelvin (medida de condutividade térmica)
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de raio-X (X-ray Photoelectron microscopy)
Z-gly-OH	Benziloxicarbonilglicina
α	Absortividade mássica
Δ	calor
ε	Absortividade molar
Ω.cm	Ohm por centímetro (medida de resistividade)

Capítulo 1

Introdução

O carbono é considerado um elemento muito singular. É encarado como “matéria-prima” para a vida e a base de toda a química orgânica.⁽¹⁾⁽²⁾

Devido à flexibilidade das suas ligações, os sistemas baseados em carbono apresentam um número ilimitado de diferentes estruturas com uma vasta variedade de propriedades físicas. Estas propriedades físicas são, em grande parte, resultado da dimensionalidade destas estruturas.⁽²⁾⁽³⁾

A descoberta dos fulerenos⁽⁴⁾ e dos nanotubos de carbono⁽⁵⁾ nos anos 1980 e inícios dos anos 1990, lançou o campo da nanociência do carbono e gerou uma intensa pesquisa na síntese e aplicações destas estruturas. Curiosamente a descoberta destes materiais foi apenas o início e mais recentemente uma grande variedade de nanoestruturas de carbono surgiram, com propriedades químicas e físicas extraordinárias, que tem sido alvo de grande actividade de pesquisa. O grafeno surge como a mais recente descoberta⁽⁶⁾ no campo da nanociência de carbono. A **figura 1** apresenta algumas nanoestruturas de carbono.

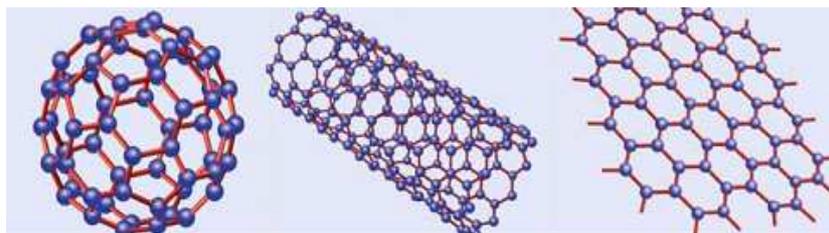


Figura 1: Representação da estrutura do fulereno, nanotubo de carbono e grafeno, da esquerda para a direita⁽²⁾

Os nanotubos de carbono (CNTs) exibem excelentes propriedades mecânicas e eléctricas apresentando uma resistência à tracção vinte vezes maior que as ligas de aço de alta resistência e um Módulo de Young na ordem de 1TPa.⁽⁷⁾⁽⁸⁾ O transporte electrónico em CNTs pode ocorrer quase balisticamente a baixas temperaturas.⁽⁹⁾

Apesar das suas excelentes propriedades, estes materiais são muito insolúveis em solventes orgânicos e aquosos⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ devido à forte atracção que existe entre os CNTs por via de forças de Van der Waals, o que promove a sua aglomeração. Para promover a dispersão destes materiais de forma a possibilitar a mistura com outras substâncias, a funcionalização química covalente apresenta-se como uma metodologia viável.⁽¹²⁾

O grafeno tem mostrado propriedades excepcionais que passam pela mobilidade electrónica balística ao longo de grandes distâncias (mesmo à temperatura ambiente), condutividade térmica muito superior à do diamante, transparência e elevada resistência e flexibilidade.^{(13) (14)} Devido a estas interessantes características surge como um material muito promissor para aplicação em dispositivos à nanoescala que podem ir desde sensores químicos a transístores, bem como na obtenção de novos materiais compósitos.⁽¹⁵⁾

Existem alguns métodos reportados para a obtenção de grafeno que se baseiam em técnicas de exfoliação da grafite^{(6) (16)}, contudo apesar de serem métodos de baixo custo, apresentam uma baixa eficiência na obtenção de uma única folha de grafeno, tendo também dificuldade na produção em grande escala.⁽¹⁷⁾ A obtenção de grafeno a partir de oxidação da grafite^{(18) (19)} apresenta-se como um método simples e de fácil manuseamento em solução, contudo, a extensa oxidação e posterior redução, causa muitos defeitos na estrutura das folhas de grafeno, promovendo assim a perda de propriedades deste material.⁽²⁰⁾ Existem outras metodologias utilizadas para a obtenção do grafeno, como o crescimento epitaxial em suportes de silício⁽²¹⁾, ou a utilização de técnicas de CVD (Deposição Química na fase de Vapor – Chemical Vapor Deposition).^{(22) (23)} Estas técnicas promovem a formação de folhas de grafeno em grande escala, com uma estrutura quase sem defeitos, contudo são metodologias que exigem temperaturas muito elevadas e apresentam um custo muito elevado.⁽²⁰⁾

Uma abordagem recente é a obtenção de grafeno a partir da exfoliação de CNTs previamente funcionalizados.^{(15) (24)} Apresenta-se como uma metodologia simples, de baixo custo, podendo-se obter fitas de grafeno com boa qualidade estrutural.

Pretende-se neste trabalho efectuar a funcionalização química covalente de diferentes tipos de CNTs, com diferentes diâmetros, através de uma reacção de cicloadição (cicloadição dipolar 1,3). O grafeno será obtido a partir destes CNTs funcionalizados, sendo aplicada uma energia, em solução, que irá promover a exfoliação ou “unzipping” dos CNTs, libertando a sua última camada para a solução na forma de uma fita de grafeno.

Capítulo 2

Estado da Arte

2. Nanotubos de Carbono

2.1.1. Estrutura

Desde a sua descoberta ⁽⁵⁾ em 1991 por Iijima, os nanotubos de carbono (CNTs – *Carbon Nanotubes*) tem sido alvo de vários estudos científicos devido às suas excelentes propriedades apresentando já uma vasta gama de aplicações em quase todos os campos da ciência e da tecnologia. ⁽²⁵⁾ ⁽²⁶⁾

Existem dois principais tipos de nanotubos com uma perfeição estrutural elevada, são eles os nanotubos de paredes simples (*Single Walled Carbon Nanotubes* – SWCNTs) e os nanotubos de múltiplas camadas (*Multi Walled Carbon Nanotubes* – MWCNTs). Os SWCNTs consistem numa única folha de grafite perfeitamente enrolada num tubo cilíndrico. Os MWCNTs compreendem um conjunto de SWCNTs que estão enrolados como anéis de um tronco de uma árvore, mantendo-se juntos através de forças de van der Waals. ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾ A **figura 2** representa a estrutura dos SWCNTs e dos MWCNTs.

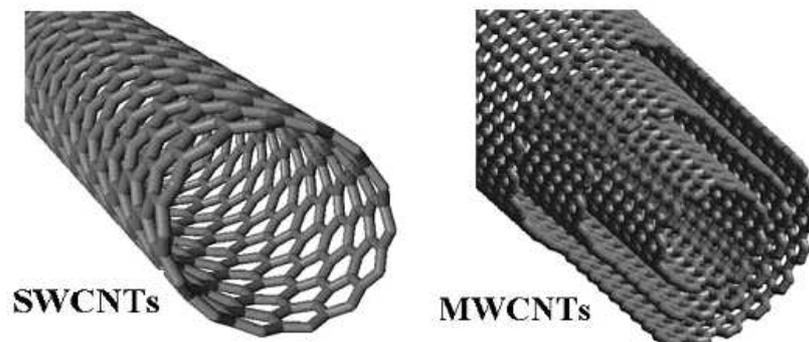


Figura 2: Estrutura dos nanotubos de carbono de parede simples e multicamadas ⁽¹⁾

Os CNTs podem apresentar um comprimento de algumas centenas de nanômetros (nm) bem como alguns micra (μm). Os SWCNTs têm diâmetros compreendidos entre 1 e 10nm e normalmente são fechados nas pontas. Em contraste os MWCNTs apresentam diâmetros mais largos na ordem dos 5 a algumas centenas de nm. ⁽²⁷⁾

Dependendo do vector que define a disposição dos anéis hexagonais ao longo da superfície tubular, os SWCNTs apresentam propriedades físicas e electrónicas diferentes podendo possuir um carácter metálico ou semiconductor.

(3) (9) Podem, segundo a direcção no plano da folha de grafite e o seu diâmetro, serem classificados como *armchair* ou *zigzag*, se forem enrolados segundo um eixo de simetria, ou podem ser classificados como *chiral* se a direcção sobre a qual forem enrolados diferir de um eixo de simetria. (9) (28) A **figura 3** ilustra estas estruturas

Todos os SWCNTs com uma estrutura do tipo *armchair* são metais sendo os que contém uma estrutura do tipo *zigzag* ou *chiral* considerados semicondutores. (9)

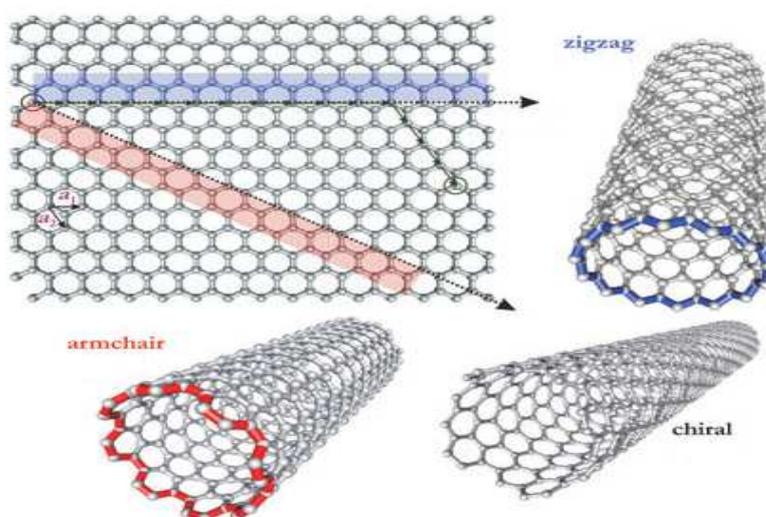


Figura 3: Representação das estruturas *armchair*, *chiral* e *zigzag* (29)

2.1.2. Propriedades

Os nanotubos de carbono têm sido os materiais centrais no campo da ciência dos nanomateriais e da nanotecnologia devido às suas excelentes propriedades mecânicas, eléctricas, electrónicas e térmicas. Estes alótropos de carbono apresentam uma elevada área de superfície e elevada razão de aspecto, podendo apresentar uma razão de 28 000 000:1. (30) Estes materiais revelam uma resistência à tracção vinte vezes maior do que as ligas de aço de alta resistência e um módulo de Young na ordem de 1TPa. (8) (7) As suas propriedades mecânicas podem ser explicadas pela forte hibridação sp^2 entre as ligações carbono – carbono, sendo consideradas ligações muito fortes. (8)

As propriedades electrónicas dos MWCNTs estruturalmente perfeitos assemelham-se aos SWCNTs metálicos. Devido à sua estrutura electrónica

quase unidimensional, o transporte electrónico neste tipo de nanotubos ocorre quase balisticamente, ou seja, sem dispersão, ao longo de todo o comprimento do nanotubo, o que lhes permitem atingir correntes elevadas, a baixas temperaturas. ⁽⁹⁾ Podem apresentar valores de mobilidade electrónica superiores a $10000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ⁽³¹⁾ e uma resistividade na ordem dos $10^{-4}\Omega.\text{cm}$ ⁽³²⁾.

Os Fonões também se propagam facilmente ao longo do comprimento do nanotubo. A condutividade térmica, medida à temperatura ambiente, para um MWCNT individual compreende um valor acima de 3000 W/mK que é maior que à condutividade térmica do diamante (2000W/mK). ⁽³³⁾

A **tabela 1** apresenta alguns valores experimentais de algumas propriedades físicas dos MWCNTs e SWCNTs fazendo a comparação com valores das mesmas propriedades de alguns metais de referência. Estes valores dependem da pureza dos nanotubos bem como dos métodos de medida. ⁽³⁾

Tabela 1: Propriedades físicas dos SWCNTs, MWCNTs e alguns metais de referência ⁽³⁾

	SWCNTs	MWCNTs	Metais
Módulo de Young (TPa)	0.6 – 3.4	0.3 – 1.3	0.2 (aço)
Resistência à tracção (GPa)	10 - 100	11 - 63	1.3 (aço)
Densidade de Corrente (A/cm²)	10^9	10^9	10^6 (cobre)
Condutividade térmica (W/mK)	3500	~3000	420 (prata)

2.1.3. Aplicações

Entre a multiplicidade de aplicações que têm sido previstas para os CNTs, os compósitos poliméricos ⁽³⁴⁾, os transístores ⁽³⁵⁾, o armazenamento de hidrogénio ⁽⁹⁾ e aplicações relacionadas com a biomedicina ⁽²⁸⁾, apresentam-se como algumas das áreas mais promissoras.

As extraordinárias propriedades mecânicas e estruturais dos CNTs fazem deles candidatos ideais para a formação de novos materiais compósitos para melhoramento de propriedades mecânicas ⁽³⁶⁾, estabilidade térmica, condutividade térmica e eléctrica ⁽³⁷⁾, bem como diminuição de densidade. ⁽²⁸⁾

Devido a baixa densidade destes materiais compósitos e à deformação extremamente elástica, os CNTs tem potencial aplicação na indústria automóvel e aeroespacial.⁽²⁸⁾ Surgem também como uma classe promissora de materiais electrónicos devido às suas dimensões nanométricas e excelentes propriedades electrónicas, sendo actualmente aplicadas em transístores, sensores e outros dispositivos electrónicos.⁽³⁵⁾

As aplicações dos CNTs no armazenamento de energia passam pelo desenvolvimento de células combustível.⁽⁹⁾ Na Biomedicina surgem com potencial aplicação na libertação controlada de fármacos, diagnóstico e imagem⁽³⁵⁾ e sensores químicos⁽²⁸⁾.⁽³⁵⁾

2.2. Funcionalização de Nanotubos de Carbono

Apesar das suas excelentes propriedades, os CNTs tem uma grande desvantagem associada que se prende com o facto de serem extremamente insolúveis em solventes orgânicos e aquosos⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾. Esta insolubilidade surge devido à forte atracção existente entre CNTs por via de interacções de van der Waals, o que promove a sua aglomeração. Este facto torna a utilização de CNTs em aplicações técnicas complicada. É portanto necessário promover uma boa dispersão destes materiais em solução. Uma vez dispersos podem ser misturados com outras substâncias. Existem várias metodologias reportadas para promover uma boa dispersão que se baseiam em métodos químicos ou físicos.⁽³⁸⁾ As diferentes estratégias incluem, entre outras, a funcionalização química covalente⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾⁽¹²⁾ destes materiais.

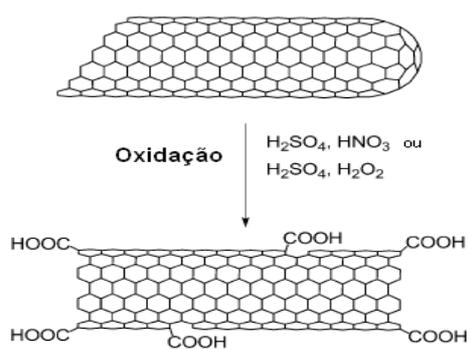
A funcionalização química covalente baseia-se na ligação covalente de grupos funcionais à superfície dos CNTs.⁽³⁹⁾ Estes irão apresentar propriedades mecânicas e eléctricas diferentes dos CNTs não funcionalizados devido à alteração estrutural do sistema π conjugado. Ocorre alteração do rearranjo dos átomos de carbono, nomeadamente o surgimento de uma configuração sp^3 em alguns átomos de carbono, perdendo assim a conjugação estrutural. Contudo, a produção de CNTs não promove estruturas totalmente perfeitas, havendo sempre defeitos ao longo da estrutura destes materiais. Este tipo de funcionalização permite não só a transformação química destes

defeitos, bem como a modificação da superfície de CNTs ⁽⁴¹⁾, promovendo assim a combinação das propriedades dos CNTs com outras classes de substâncias, gerando derivados altamente funcionais. ⁽³⁰⁾ ⁽³⁸⁾

2.2.1. Funcionalização química covalente

Duas abordagens têm sido desenvolvidas para a funcionalização covalente de nanotubos de carbono. São elas a introdução de ligações amida e ligações éster nos CNTs previamente oxidados e a ligação de grupos reactivos directamente nas paredes dos CNTs. ⁽⁴²⁾ ⁽⁴³⁾

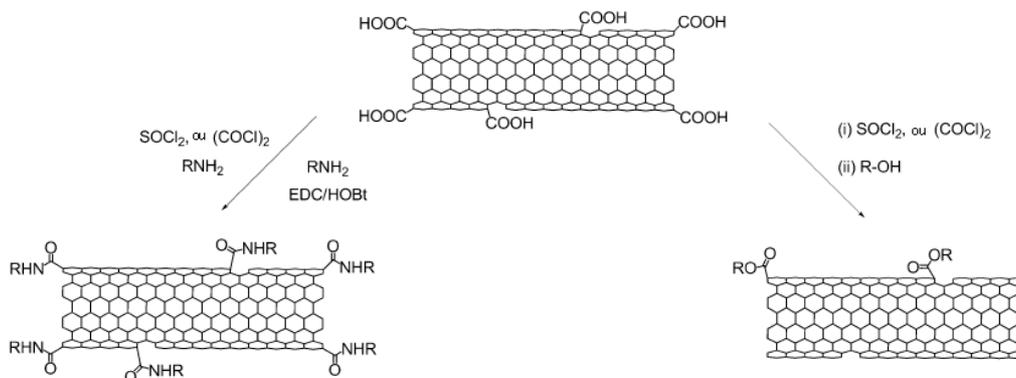
A oxidação é um dos métodos de purificação dos CNTs e dá-se preferencialmente nas extremidades dos mesmos, pois são locais mais reactivos que as paredes laterais dos CNTs. ⁽³⁰⁾ A oxidação ocorre em meio ácido e em condições fortemente oxidativas, ocorrendo a diminuição do comprimento dos CNTs bem como a abertura das extremidades de forma a promover a ligação covalente do grupo reactivo. ⁽⁴⁴⁾ O resultado da oxidação é a formação de grupos ácidos carboxílicos tanto nas extremidades como nas paredes laterais dos CNTs. O **esquema 1** representa as reacções de oxidação de CNTs.



Esquema 1: Oxidação de CNTs ⁽⁴³⁾

A presença destes grupos ácidos carboxílicos abre caminho para modificações nos CNTs oxidados, uma vez que reagem facilmente com álcoois ou aminas promovendo assim a formação de ligações éster ou ligações amida, respectivamente. ⁽⁴²⁾ Existem vários métodos reportados de reacções com CNTs oxidados, resultando em materiais funcionalizados solúveis. O **esquema**

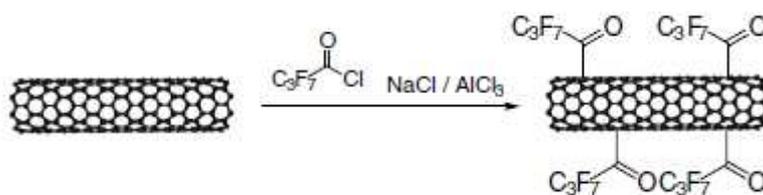
2 representa reacções generalistas com este tipo de CNTs^{(45) (46) (47) (48)} em que R-NH₂ e R-OH podem ser virtualmente qualquer amina ou álcool, respectivamente.



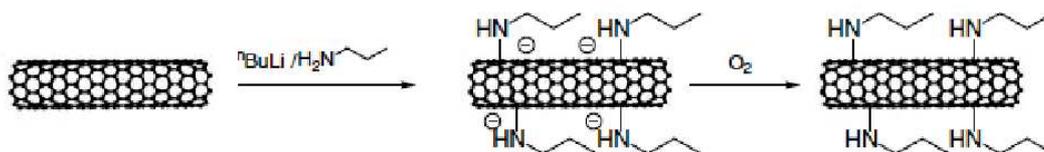
Esquema 2: Reacções com CNTs Oxidados⁽⁴³⁾

Contudo a funcionalização dos CNTs não se limita à química dos ácidos carboxílicos. Têm sido desenvolvidos métodos mais elaborados que promovem a ligação covalente de grupos funcionais directamente às paredes laterais dos CNTs. São métodos onde não são utilizados tratamentos ácidos, sendo por isso menos agressivos. Para além disso, não promovem uma quebra tão acentuada dos CNTs mantendo uma razão de aspecto muito semelhante aos CNTs não funcionalizados.⁽⁴⁰⁾ Estas metodologias envolvem reacções de ciclo adição^{(39) (24)} ou reacções de adição electrofílica^{(49) (50)}, adição nucleofílica^{(51) (52)} e adição de radicais.⁽⁵³⁾

A derivatização de CNTs através de reacções de adição electrofílica foi reportada pela primeira vez em 2002.⁽⁴⁹⁾ A adição electrofílica do clorofórmio à superfície dos CNTs ocorre na presença de um ácido de Lewis (AlCl₃), seguido da hidrólise alcalina, formando grupos -OH. A esterificação destes grupos -OH promove uma melhor solubilidade em solventes orgânicos. As reacções de acilação de Fiedel-Crafts têm sido utilizadas em reacções de adição electrofílica em CNTs. Este tipo de reacções podem ocorrer fazendo reagir um cloreto de acilo com CNTs na presença de cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de Alumínio (AlCl₃) a temperaturas elevadas.⁽⁵⁰⁾ O **esquema 3** representa um tipo de reacção de acilação de Fiedel-Crafts em CNTs.

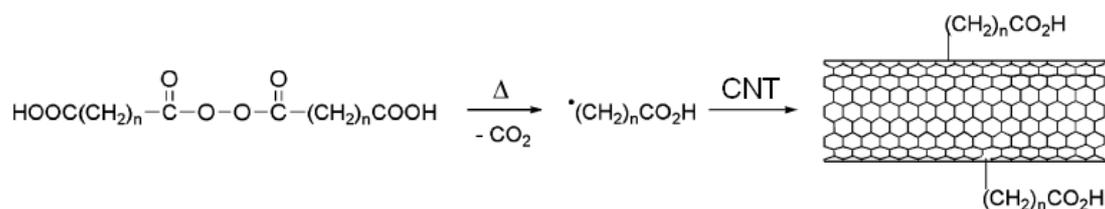
Esquema 3: Acilação de Fiedel-Crafts em CNTs ⁽⁵⁰⁾

Os carbaníons estabilizados tais como compostos organolitíio, reagem facilmente com a superfície dos CNTs através de reacções de adição nucleofílica. O tratamento de CNTs com *tert*-butilítio promove a adição nucleofílica da cadeia alquílica à superfície dos CNTs gerando cargas negativas. Estas cargas negativas permitem obter uma boa solubilidade dos CNTs em solventes orgânicos. Podem também ser utilizadas como iniciadores de polimerização de moléculas de estireno ou acrilato promovendo a formação de nanocompósitos com uma boa dispersão de CNTs. ⁽⁵¹⁾ As reacções de adição nucleofílica podem também ser aplicadas a outra classe de substâncias contendo heteroátomos. A *n*-propilamina pode ligar-se covalentemente às paredes dos CNTs por este tipo de reacção, na presença de *n*-butilítio, gerando derivados de CNTs com cargas negativas. Estes, em contacto com o ar, geram CNTs funcionalizados com grupos amina neutros (**esquema 4**) ⁽⁵²⁾

Esquema 4: Adição nucleofílica da *n*-propilamina às paredes de CNTs ⁽⁵²⁾

Uma outra forma para obter CNTs funcionalizados covalentemente é através de reacções de adição radicalar. As espécies reactivas contendo radicais podem ser obtidas a partir de uma vasta variedade de precursores que podem ser activados por vias térmicas ou foto-físicas. A reacção de CNTs com acil-peróxidos de ácido succínico ou ácido glutárico, na presença de calor, resulta da adição dos radicais formados às paredes dos CNTs (**esquema 5**). Estes materiais funcionalizados com grupos carboxílicos podem ser convertidos em

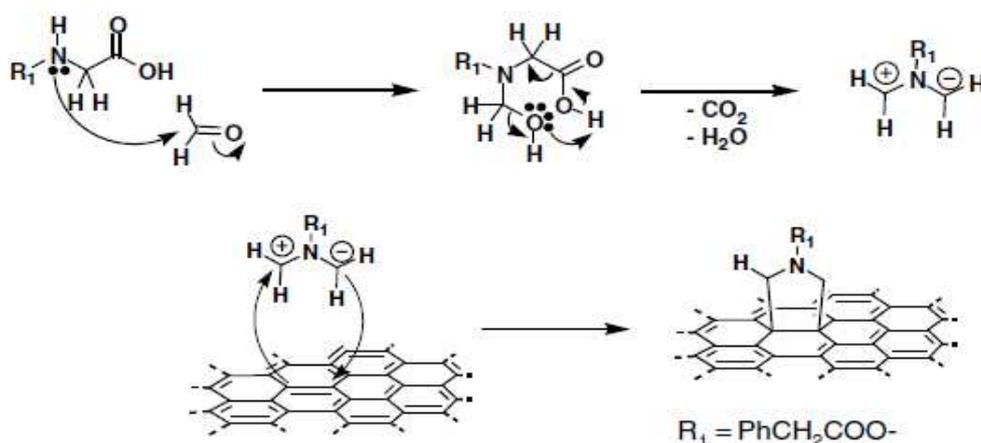
cloretos de acilo e posteriormente em amidas com vários grupos amina nas extremidades. ⁽⁵³⁾



Esquema 5: Adição radicalar de radicais carboxialquílicos às paredes de CNTs ⁽⁵³⁾

Uma das reacções de cicloadição mais utilizadas é a reacção dipolar 1,3. Esta foi desenvolvida originalmente para modificação química de fulerenos C₆₀, ⁽⁵⁴⁾ ⁽⁵⁵⁾ sendo que a sua aplicação em CNTs surge apenas em 2002. Esta reacção pode ser gerada através da condensação de um α -aminoácido e de um aldeído. O tratamento térmico dos CNTs em DMF durante 5 dias, na presença de um aldeído e um α -aminoácido resulta na formação de moléculas de pirrolidina substituídas, ligadas covalentemente à superfície dos CNTs. ⁽⁵⁶⁾ Existem alguns estudos sobre este tipo de reacção onde o tempo de reacção é diminuído, utilizando como fonte de energia micro-ondas. Contudo, apesar da redução do tempo de reacção para alguns minutos, a sua reprodução é apenas aplicada à pequena escala. ⁽⁵⁷⁾ ⁽⁵⁸⁾

Estudos recentes revelam que o mesmo tipo de reacção pode ocorrer reduzindo o tempo de reacção de 5 dias para duas horas. É utilizado N-benziloxycarbonilglicina (Z-gly-OH) como α -aminoácido e *p*-formaldeído. A reacção entre estes dois compostos gera uma espécie intermediária reactiva, um dipolo 1,3, que por sua vez reage com a superfície do CNT gerando uma amina cíclica protegida. O aumento da temperatura da reacção (entre 180 a 250°C) promove a clivagem parcial do grupo protector originando uma pirrolidina (**esquema 6**). Esta reacção ocorre de uma forma homogénea, na ausência de solvente e é reprodutível para grandes escalas (na ordem das dezenas de gramas). ⁽³⁹⁾ ⁽²⁴⁾



Esquema 6: Representação esquemática de reacção de ciclo adição dipolar 1,3⁽³⁹⁾

Este tipo de reacção tem sido utilizado como metodologia de modificação química da superfície de CNTs para posterior exfoliação dos mesmos de forma a induzir a formação de fitas de grafenos.⁽²⁴⁾ Devido a este facto e à eficácia, simplicidade e baixo custo desta reacção, esta será a metodologia de funcionalização covalente adoptada neste trabalho.

2.3. Grafenos

2.3.1. Estrutura

Durante muitos anos o grafeno não passou de um mero conceito para tentar explicar estruturas mais complexas de carbonos aromáticos.⁽²⁰⁾ A primeira obtenção prática deste material surge apenas em 2004, através da grafite por uma técnica denominada de clivagem micromecânica.⁽⁶⁾ Desde então o grafeno tem suscitado um interesse com um crescimento exponencial nos últimos anos em diversas áreas científicas.

O grafeno pode ser definido como uma folha planar, com a espessura de um átomo, constituído por átomos de carbono com ligações sp^2 que estão rearranjados numa estrutura tipo colmeia, em forma de hexágonos (**figura 4**). Pode-se imaginar a sua estrutura como sendo constituída por anéis de benzeno que estão ligados entre si.⁽⁵⁹⁾⁽²⁾

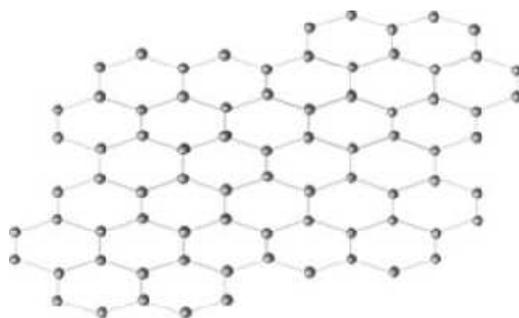


Figura 4: Estrutura do grafeno ⁽⁵⁹⁾

Este material pode ser caracterizado como um semi-metal ou semi-condutor de gap zero, ou seja, ao contrário de um semi-condutor normal que tem um gap de energia diferente de zero entre a banda de valência e a banda de condução, no grafeno, o gráfico da banda de valência e da banda de condução são cones que se encontram num ponto chamado ponto de Dirac (**figura 5**). ⁽⁶⁰⁾

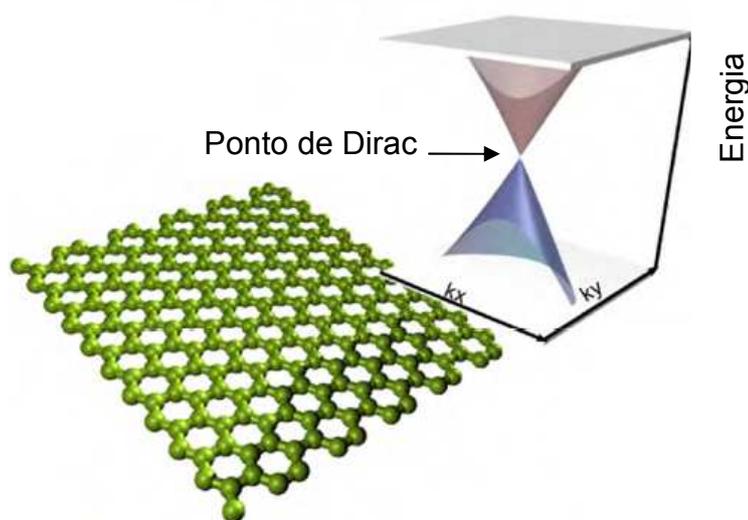


Figura 5: Gráfico representativo das bandas de energia do grafeno ⁽⁶¹⁾

Este facto contribui para que os electrões no grafeno tenham uma mobilidade balística ao longo de grandes distâncias, mesmo à temperatura ambiente.

Quando o grafeno é produzido a partir de nanotubos de carbono, são obtidas fitas de grafeno com poucos nanómetros de largura. Estas fitas de grafeno, à semelhança dos CNTs, podem apresentar características metálicas ou semi-

condutoras, com gap não nulo, dependendo da estrutura das extremidades (*armchair* ou *zigzag*) e da largura da fita.⁽¹⁷⁾

2.3.2. Propriedades

O grafeno apresenta propriedades mecânicas, eléctricas e térmicas extraordinárias.

Apresenta valores experimentais de mobilidade electrónica superiores a $15000\text{cm}^2\text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$.⁽⁶⁾ A resistividade de uma folha de grafeno pode assumir valores na ordem dos $10^{-6}\ \Omega\cdot\text{cm}$, sendo menor que a resistividade da prata que é a substância com menor valor de resistividade conhecido, à temperatura ambiente.⁽⁶⁰⁾

As propriedades térmicas do grafeno também têm vindo a ser estudadas. Valores experimentais apontam para uma elevada condutividade térmica destes materiais variando entre $(4.84\pm 0.44)\times 10^3$ e $(5.30\pm 0.48)\times 10^3\ \text{W/mK}$, sendo estes valores superiores aos obtidos experimentalmente para os CNTs e para o diamante.⁽⁶²⁾

Quanto às propriedades mecânicas do grafeno, valores experimentais demonstram que este material apresenta uma resistência à tracção 200 vezes maior que a do aço e um elevado módulo de Young, podendo atingir valores na ordem dos 1 TPa.⁽⁶³⁾

O grafeno exhibe ainda uma elevada área superficial ($2630\ \text{m}^2\text{g}^{-1}$) que é maior que a área superficial da grafite ($\sim 10\ \text{m}^2\text{g}^{-1}$) bem como dos CNTs ($1315\ \text{m}^2\text{g}^{-1}$).⁽⁶⁴⁾ Apresenta também propriedades ópticas notáveis. Apesar de ter apenas a espessura de um único átomo, consegue ser visualizado opticamente.^{(65) (66) (67)} Para além disso, exhibe uma taxa de absorção surpreendentemente baixa de 2,3% da luz branca.⁽⁶⁸⁾

A **tabela 2** apresenta a comparação entre algumas propriedades do grafeno e dos CNTs

Tabela 2 : Comparação entre algumas propriedades do grafeno e dos nanotubos de carbono

	Grafeno	CNTs
Mobilidade electrónica ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	>15000 ⁽¹⁷⁾	>10000 ⁽³¹⁾
Resistividade ($\Omega\cdot\text{cm}$)	10^{-6} ⁽⁶⁰⁾	10^{-4} ⁽³²⁾
Condutividade térmica (W/mK)	$(4 - 5)\times 10^3$ ⁽⁶²⁾	$3,5\times 10^3$ ⁽³⁾
Área superficial (m^2g^{-1})	2630 ⁽⁶⁴⁾	1315 ⁽⁶⁴⁾
Módulo de Young (TPa)	~ 1 ⁽⁶³⁾	~ 1 ⁽³⁾

2.3.3. Aplicações

As propriedades únicas do grafeno fazem deste um material muito atractivo e promissor para aplicações em diversas áreas. Do ponto de vista da ciência dos materiais, o grafeno pode ser utilizado como reforço no fabrico de nanocompósitos poliméricos, podendo originar filmes transparentes altamente condutores. ^{(69) (70)}

O grafeno torna-se também muito atractivo para aplicações no âmbito do armazenamento de energia. As vantagens de eléctrodos baseados em folhas de grafeno têm sido demonstradas em aplicações como células de combustível, ⁽⁷¹⁾ baterias ⁽⁷²⁾ ou ultra-condensadores. ⁽⁷³⁾

Contudo, a aplicação mais eminente do grafeno está na área da electrónica, podendo ser utilizado no fabrico de transístores ⁽⁷⁴⁾, sensores químicos ⁽⁷⁵⁾ e bio-sensores. ⁽⁷⁶⁾

O facto das folhas de grafeno não apresentarem um gap de energia representa uma desvantagem para este tipo de aplicações, todavia, existem métodos para criar um gap de energia neste material. Um dos métodos utilizados baseia-se no corte de folhas de grafeno em fitas com poucos nanómetros de largura. ^{(17) (77)} Estudos teóricos ⁽⁷⁸⁾ e experimentais ^{(79) (80)} demonstram que o gap de energia de fitas de grafeno semi-condutoras é inversamente proporcional à largura das mesmas.

Neste sentido, as fitas de grafeno obtidas através do “unzipping” de CNTs apresentam um grande potencial para aplicações na área da electrónica.

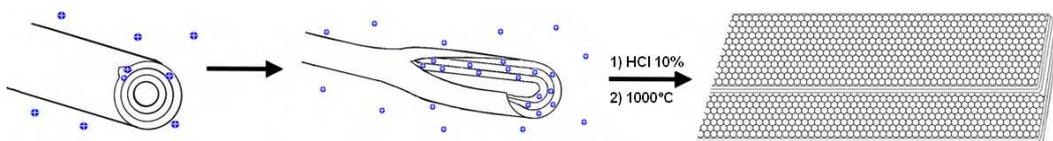
2.3.4. Metodologias de Obtenção de Grafenos

O primeiro passo para qualquer sistema material é o estabelecimento de técnicas de síntese do material em grande escala, com qualidade controlada e custo razoável.

A primeira obtenção prática do grafeno foi a partir da exfoliação da grafite através de métodos mecânicos.⁽⁶⁾ Desde então, têm surgido outras formas de obtenção deste material que se baseiam na exfoliação química ou mecânica e química da grafite⁽¹⁶⁾, no uso da técnica de deposição química de vapor (CVD)^{(22) (23)}, na obtenção do grafeno a partir de CNTs,⁽²⁴⁾ entre outras.

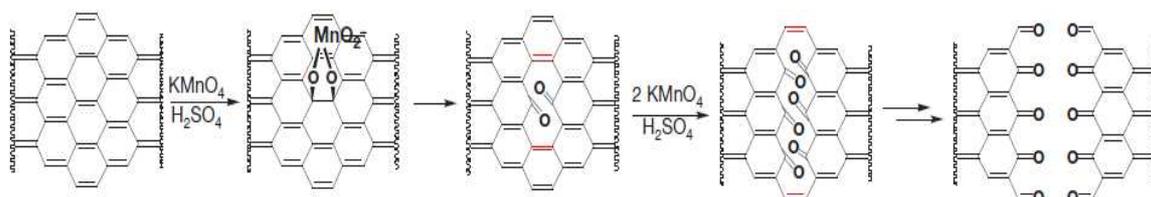
A obtenção de grafenos a partir de CNTs surge como uma abordagem muito recente. Os CNTs são normalmente descritos como folhas enroladas de grafeno, por isso a obtenção de grafeno a partir destes materiais surge como uma metodologia muito promissora, baseando-se apenas no desenrolar destas folhas de grafeno. Para tal podem ser utilizados várias metodologias.

Um dos métodos utilizados baseia-se na intercalação de lítio em amónia líquida seguido da exfoliação dos CNTs, utilizando tratamentos ácidos e aquecimento (**esquema 7**). Através deste método são obtidos para além dos grafenos, CNTs parcialmente exfoliados.⁽⁸¹⁾



Esquema 7: Representação esquemática do método de intercalação lítio - amónia⁽⁶¹⁾

Um outro método utilizado para obtenção de grafeno ocorre através da oxidação de CNTs. Este envolve o tratamento de CNTs com ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado seguido de permanganato de potássio ($KMnO_4$), utilizando temperatura ambiente inicialmente e no final um aquecimento entre 55 – 70°C (**esquema 8**). Ocorre então a exfoliação dos CNTs através de um processo químico, havendo formação de fitas de grafeno que são solúveis em água e em solventes orgânicos polares.^{(82) (15)}



Esquema 8: Representação de exfoliação gradual de uma das camadas de um CNT ⁽⁸²⁾

A exfoliação de CNTs a partir de métodos catalíticos tem também vindo a ser estudado. Apresenta-se como uma metodologia simples, contudo com rendimentos baixos (5% da amostra inicial de CNTs). São utilizadas nanopartículas metálicas como catalisadores para induzir o corte longitudinal das paredes dos CNTs, promovendo assim a dissociação das ligações de carbono (**figura 6**). Estas nanopartículas são depositadas nas paredes dos CNTs que por sua vez são colocados em superfície de silício e submetidos a tratamentos térmicos sob atmosfera de hidrogénio e argón. ^{(83) (84) (85)}

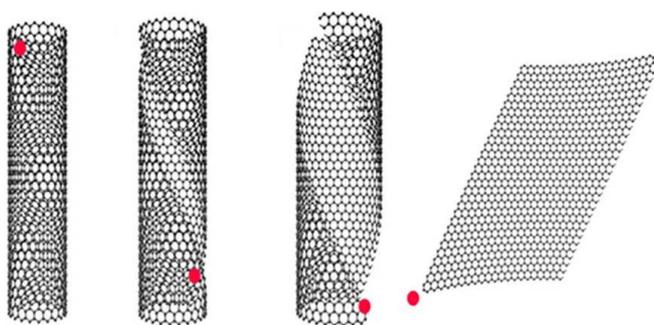


Figura 6: Exfoliação de CNTs através de nanopartículas metálicas ⁽⁸⁶⁾

O uso de nanopartículas de paládio tem sido também utilizado para induzir a exfoliação de CNTs em solução aquosa através de micro-ondas. ⁽⁸⁶⁾

Um outro método físico-químico tem vindo a ser desenvolvido para obtenção de grafenos a partir da exfoliação de CNTs. Baseia-se na incorporação parcial dos CNTs num filme de polimetacrilato de metilo (PMMA) e posterior aplicação de energia de plasma, promovendo a sua exfoliação (**figura 7**). ^{(87) (88)}

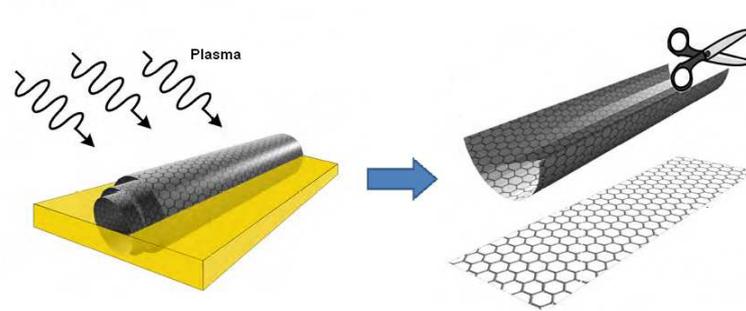


Figura 7: Exfoliação de CNTs incorporados num filme de PMMA induzido por plasma ⁽¹⁵⁾

A transformação física de CNTs em grafenos é também possível através da aplicação de uma corrente eléctrica ao longo de um CNT, dentro de um microscópio, num ambiente sob elevado vácuo. É utilizado um eléctrodo móvel, onde é colocado um CNT em contacto. O CNT é então sujeito a uma corrente eléctrica, promovendo o corte longitudinal do nanotubo e consequente formação de grafeno. A folha de grafeno pode ser separada por deslizamento desta que ocorre pela deslocação do eléctrodo, como se pode verificar na **figura 8**. ⁽⁸⁹⁾

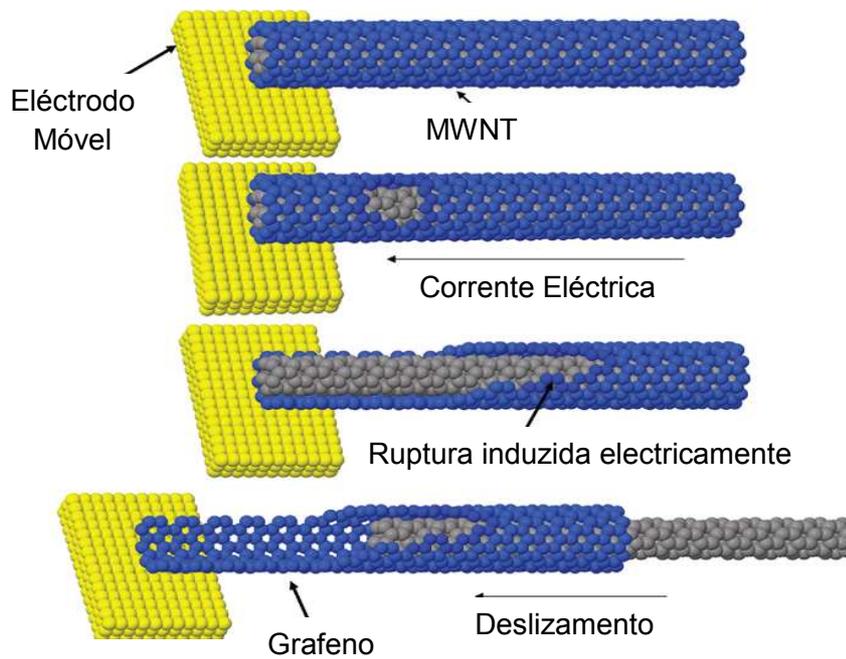


Figura 8: Exfoliação de CNTs através de corrente eléctrica ⁽⁸⁹⁾

Estudos semelhantes mostram que a obtenção de grafenos pode ser possível através de CNTs previamente funcionalizados (cicloadição dipolar 1,3) aplicando uma energia proveniente de uma ponta de STM (microscopia de efeito túnel), num ambiente sob elevado vácuo. O modelo de exfoliação de CNTs proposto pelos autores baseia-se na perturbação da conjugação π ao longo da superfície do CNT induzida pela reacção de cicloadição (**figura 9**).⁽²⁴⁾

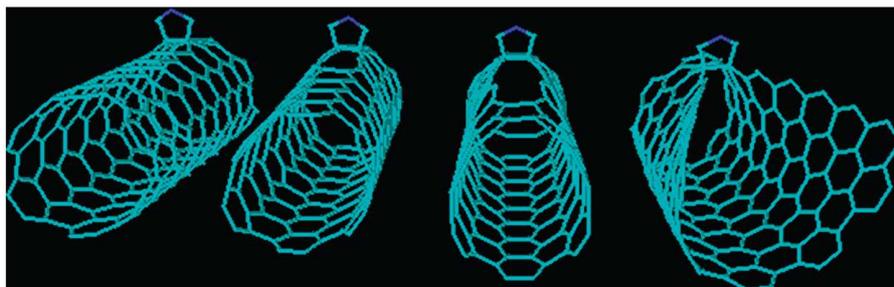


Figura 9: Exfoliação de CNTs previamente funcionalizados através induzida por STM⁽²⁴⁾

Seguindo um raciocínio semelhante, pretende-se neste trabalho a obtenção de grafenos a partir da exfoliação de vários tipos de CNTs previamente funcionalizados. O tipo de funcionalização covalente a utilizar será a cicloadição dipolar 1,3 e a separação da última camada destes nanotubos será estudada a partir da aplicação de ultra-sons induzidos por uma ponta de ultra-sons de alta energia.

Capítulo 3

Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão indicados todos os procedimentos experimentais utilizados para a realização deste trabalho.

Numa primeira parte serão descritos os procedimentos gerais onde serão abordados todos os reagentes utilizados. De seguida serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados para a funcionalização dos CNTs e para obtenção dos grafenos em solução. Por último serão mencionados os procedimentos de todas as técnicas utilizadas para caracterização dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados, para os CNTs exfoliados (recolhidos por filtração após a aplicação de ultra-sons) e caracterização dos grafenos obtidos, fazendo uma pequena descrição de cada uma destas técnicas.

3. Materiais

Este trabalho experimental baseou-se na avaliação do comportamento de diferentes CNTs em várias condições de funcionalização e posterior exfoliação ou “unzipping” da última camada funcionalizada em solução. A **tabela 3** apresenta os vários tipos e CNTs utilizados, as suas características bem como a sua proveniência.

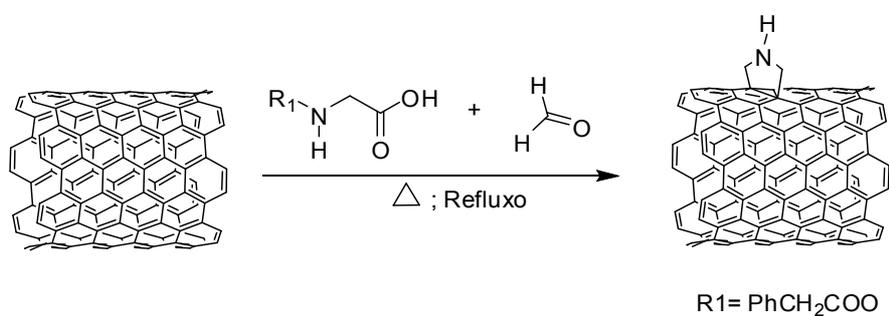
Os reagentes utilizados na funcionalização dos MWCNTs foram *N*-benziloxycarbonilglicina (Z-Gly-OH, 99%, da Aldrich) e paraformaldeído (*reagent grade*, da Sigma-Aldrich).

Os solventes utilizados foram etanol (Ethanol absolute PA, da Panreac), diclorometano (Normapur, da VWR BDH Prolabo), éter etílico (estabilizado com ~6ppm de BHT, da Panreac).

Tabela 3: Características dos CNTs utilizados

Tipo de CNT	Características	Fornecedor
SWNT	1 – 2nm de diâmetro	Carbon Nanotechnology Inc. (Anexo 1)
	0,5µm de comprimento (aproximado)	
	Pureza superior a 90%	
MWNT_NC3100	7 – 10nm de diâmetro	Nanocyl (Anexo 2)
	9,5µm de comprimento (aproximado)	
	Pureza superior a 95%	
MWNT_NC7000	7 – 10nm de diâmetro	Nanocyl (Anexo 3)
	9,5µm de comprimento (aproximado)	
	Pureza de 90%	
MWNT_Aldrich	110 – 170nm de diâmetro	Sigma Aldrich (Anexo 4)
	5 - 9µm de comprimento	
	Pureza superior a 90%	

3.1. Funcionalização dos Nanotubos de Carbono



Esquema 9: Reacção de ciclo-adição dipolar 1,3

Num balão de duas tubuladuras adicionou-se *N*-benziloxycarbonilglicina (Z-Gly-OH; 10g) e éter etílico (50mL). Deixou-se a suspensão sob agitação magnética, à temperatura ambiente durante 5 minutos. Adicionou-se à suspensão paraformaldeído (7g) e deixou-se a mistura sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 5 minutos. Adicionou-se à mistura reaccional CNTs (10g) e éter etílico (100mL) Agitou-se manualmente a mistura reaccional até à homogeneização desta. Evaporou-se o solvente sob aquecimento a uma temperatura entre 30 – 35°C.

Após evaporar o solvente elevou-se a temperatura até 250°C durante 3h. Após arrefecimento lavou-se o produto com etanol. A suspensão do produto em etanol foi sujeita a um banho de ultra-sons durante 15 minutos. Lavou-se o produto com etanol, filtrou-se sob vácuo e secou-se na estufa a 80°C, durante 24 horas. Obteve-se CNTs funcionalizados à superfície contendo uma amina cíclica. (**esquema 9**)

Este tipo de funcionalização foi aplicado aos quatro tipos de CNTs, HiPcoSWNTs, MWCNTs NC7000, *Thin* MWCNTs NC3100 e MWNCNTs da Sigma Aldrich. Contudo as condições de funcionalização não foram iguais para todos. **A tabela 4** apresenta as condições utilizadas para cada tipo de CNT.

Tabela 4: Condições de funcionalização para os diferentes CNTs

Nanotubos de Carbono	Diâmetro (nm)	Condições de funcionalização
SWNTs; HiPco; Carbon Nanotechnology Inc	1-2	200°C; 14h
NC7000; Nanocyl	7-10	230°C; 5h
NC3100, Nanocyl (com maior pureza)	7-10	250°C; 3h
MWNT; Sigma Aldrich	110-170	250°C; 3h

3.2. Obtenção de Grafenos

Depois da funcionalização dos vários tipos de CNTs, através da reacção de cicloadição dipolar 1,3, foi experimentada a exfoliação da camada funcionalizada, em vários solventes. Para promover esta exfoliação ou “unzipping” foi utilizada uma ponta de ultra-sons de alta energia UP100H da Hielscher. Acoplou-se a esta ponta de ultra-sons um indicador de consumo de energia que permitiu medir o tempo de aplicação de ultra-sons, o máximo e o mínimo de potência fornecida às suspensões bem como a potência instantânea. A **figura 10** ilustra estes equipamentos.

As soluções de grafeno foram obtidas através da filtração por gravidade das suspensões dos CNTs funcionalizados após a aplicação de ultra-sons



Figura 10: Equipamento de Ultra-Sons utilizado. Ponta de ultra-sons UP100H (esquerda); Aparelho electrónico acoplado (direita)

Este procedimento experimental foi também aplicado aos CNTs não funcionalizados. Estes estudos foram efectuados com duas pontas diferentes, nomeadamente a sonda MS2 e MS7D. A **tabela 5** descreve as características de cada uma destas sondas.

Tabela 5: Descrição das características de cada sonda utilizada

	MS2	MS7D
		
Diâmetro (mm)	2	7
Amplitude Máxima (μm)	220	125
Densidade de Potência Acústica (W/cm^2)	600	130

Foram então preparadas suspensões dos diferentes tipos de CNTs em diferentes solventes, que posteriormente foram sujeitas a ultra-sons. Para a sonda MS7D, efectuaram-se apenas ensaios em diclorometano, utilizando um volume de 50ml de solvente e uma massa de 5mg de cada tipo de CNT funcionalizado. A **tabela 6** representa as condições utilizadas para esta sonda. Para a ponta MS2 efectuaram-se os ensaios para solventes diferentes, utilizando um volume de 10ml de solvente, uma vez que esta ponta requer volumes mais pequenos. Foram preparadas e sujeitas a ultra-sons suspensões de 5mg de CNTs funcionalizados e não funcionalizados.

Tabela 6: Condições de aplicação de ultra-sons utilizadas para as suspensões, em diclorometano, dos CNTs funcionalizados utilizando a sonda MS7D

Tempo de Ultra-sons (min.)	Amostra	Energia (KJ)	Potência mínima (W)	Potência máxima (W)
30	F-SWNT	36	15	27
5		4	14	17
10	F-MWNT_NC3100	11	16	26
30		40	14	29
180		194	13	28
5		4	13	16
10	F-MWNT_NC7000	7	12	15
30		25	14	18
5		4	15	18
10	F-MWNT_Aldrich	7	13	17
30		25	13	17
120		104	13	20

A tabela seguinte (**tabela 7**) representa as condições utilizadas para as suspensões em diclorometano dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados utilizando a sonda MS2.

Tabela 7: Condições de aplicação de ultra-sons utilizadas para as suspensões, em diclorometano, dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados utilizando a sonda MS2

	Tempo de Ultra-sons (min.)	Amostra	Energia (KJ)	Potência mínima (W)	Potência máxima (W)
CNTs funcionalizados	15	F-SWNT	7	9	9
	15	F-MWNT_NC3100	7	8	9
	30		14	8	9
	15	F-MWNT_NC7000	7	8	9
	30		14	8	10
	15	F-MWNT_Aldrich	7	9	9
	30		14	8	8
CNTs não funcionalizados		SWNT		9	10
	15	MWNT_NC3100	7	9	9
		MWNT_NC7000		9	9
		MWNT_Aldrich		9	9

A tabela seguinte (**tabela 8**) representa as condições de aplicação de ultra-sons para as suspensões em metanol dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados utilizando a sonda MS2.

Tabela 8: Condições de aplicação de ultra-sons utilizadas para as suspensões, em metanol, dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados utilizando a sonda MS2

	Tempo de Ultra-sons (min.)	Amostra	Energia (KJ)	Potência mínima (W)	Potência máxima (W)
CNTs funcionalizados	15	F-MWNT_NC3100	7	8	9
	30		14	8	9
	15	F-MWNT_NC7000	7	8	9
	30		14	9	9
	15	F-MWNT_Aldrich	7	9	10
	30		14	9	9
CNTs não funcionalizados		MWNT_NC3100		9	9
	15	MWNT_NC7000	7	9	9
		MWNT_Aldrich		9	9

A tabela seguinte (**tabela 9**) representa as condições de aplicação de ultra-sons utilizadas nas suspensões em etanol dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados utilizando a sonda MS2.

Tabela 9: Condições de aplicação de ultra-sons utilizadas para as suspensões, em etanol, dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados utilizando a sonda MS2

	Tempo de Ultra-sons (min.)	Amostra	Energia (KJ)	Potência mínima (W)	Potência máxima (W)
CNTs funcionalizados	15	F-MWNT_NC3100	7	9	9
	30		14	9	9
	15	F-MWNT_NC7000	7	9	9
	30		14	9	9
	15	F-MWNT_Aldrich	7	9	10
	30		14	9	10
CNTs não funcionalizados		MWNT_NC3100		9	10
	15	MWNT_NC7000	7	9	10
		MWNT_Aldrich		9	10

A tabela seguinte (**tabela 10**) representa as condições de aplicação de ultra-sons utilizadas nas suspensões em éter etílico dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados utilizando a sonda MS2.

Tabela 10: Condições de aplicação de ultra-sons utilizadas para as suspensões, em éter etílico, dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados utilizando a sonda MS2

	Tempo de Ultra-sons (min.)	Amostra	Energia (KJ)	Potência mínima (W)	Potência máxima (W)
CNTs funcionalizados	15	F-MWNT_NC3100	7	7	9
	30		14	8	8
	15	F-MWNT_NC7000	7	8	8
	30		14	8	9
	15	F-MWNT_Aldrich	7	8	9
	30		14	8	9
CNTs não funcionalizados		MWNT_NC3100		9	10
	15	MWNT_NC7000	7	9	10
		MWNT_Aldrich		9	10

3.3. Técnicas de caracterização utilizadas

3.3.1. Análise termogravimétrica (TGA)

A técnica de TGA mede a variação da massa da amostra em função do aumento da temperatura. Os CNTs têm, geralmente, temperaturas de decomposição mais elevadas que o carbono amorfo e que as moléculas adsorvidas ou ligadas covalentemente à sua superfície. Como tal, esta técnica pode ser utilizada para estimar a pureza dos CNTs ou a presença de grupos funcionais ligados às suas paredes.⁽²⁷⁾

Esta técnica foi utilizada para caracterização dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados, para os nanotubos recolhidos através da filtração das suspensões após a aplicação de ultra-sons e para as fitas de grafeno, obtidas em solução. Os ensaios foram efectuados no equipamento TA Q500 da TA *instruments*. As amostras foram aquecidas de 100 a 800°C, a uma velocidade de 10°C/min sob um fluxo constante de azoto (60ml/min.).

3.3.2. Espectroscopia de UV - Visível

A espectroscopia de UV – Visível é um dos métodos analíticos mais utilizados na caracterização de compostos orgânicos e inorgânicos. A absorção molar no ultra-violeta (UV) e na região do visível do espectro depende da estrutura electrónica da molécula. Normalmente esta técnica está limitada a sistemas conjugados e grupos cromóforos contendo heteroátomos.

Esta técnica permite a identificação de grupos característicos numa molécula, bem como a determinação quantitativa de compostos que apresentem absorção nesta gama de comprimentos de onda (200-800nm). Esta determinação quantitativa pode ser efectuada aplicando a Lei de Lambert-Beer, onde a absorvância, A , da solução a analisar é directamente proporcional ao caminho percorrido pelo feixe de luz, l (largura da célula que contém a solução, em cm), e à concentração da molécula, c (mol/dm³), de acordo com a seguinte equação:

$$A = \epsilon cl$$

Onde ϵ é a absortividade molar, que é um valor característico do grupo que absorve a radiação.

Quando a concentração, c , é expressa em gramas por litro (g/L) a equação representa-se:

$$A = \alpha cl$$

Onde α é a absortividade mássica e esta relacionada com a absortividade molar da seguinte forma:

$$\epsilon = \alpha M$$

Onde M é o peso molecular do soluto, expresso em gramas por mole (g/mol).

Esta Lei só é válida para soluções diluídas, sendo que o valor de absorvância tem que ser inferior a 1.^{(90) (91)}

Com o objectivo de se verificar a presença de fitas de grafeno e quantificar, embora numa escala relativa, as soluções obtidas foram caracterizadas por esta técnica.

As análises foram efectuadas num espectrofotometro UV-240 1 PC, da Shimadzu. Inicialmente foram colocadas as duas células com o solvente para se obter uma linha de base. De seguida o solvente de uma das células é substituída pela solução a analisar, obtendo-se assim o espectro de absorvância da solução.

3.3.3. Microscopia óptica

A Microscopia óptica foi utilizada para observação dos depósitos obtidos por evaporação do solvente das soluções contendo fitas de grafeno. Esta técnica tem sido utilizada para visualização de grafenos obtidos a partir da exfoliação de grafite, depositadas sobre lamelas de quartzo ou lamelas de vidro, em reflexão, a 550nm (comprimento de onda da cor verde).^{(66) (67)}

Foram analisadas as soluções de grafeno obtidas em diclorometano preparadas com a sonda MS7D, que obtiveram maior valor de absorvância no espectro de UV - Visível. As soluções foram depositadas, gota a gota, e evaporadas sobre uma lamela de quartzo. Estas amostras foram observadas num Microscópio Óptico de Reflexão DIC (Differential Interference Contrast – contraste de interferência diferencial), Olympus BH2. Foi utilizado um filtro do feixe de luz que permitiu a observação das amostras na cor verde. A ampliação utilizada foi 50×3,3 vezes. Com a ajuda de uma câmara digital e software informático, foi possível recolher fotos das imagens observadas.

3.3.4. Microscopia electrónica de transmissão (TEM)

A microscopia electrónica de transmissão é uma técnica muito utilizada na caracterização de nanoestruturas. Baseia-se na formação de um feixe focado de electrões que atravessa a amostra de dimensões nanométricas, interagindo com a mesma. A imagem é formada a partir da interacção dos electrões transmitidos através da amostra. É obtida uma imagem bastante ampliada e de boa resolução onde se conseguem observar detalhes com grande resolução, ou mesmo, dependendo do equipamento e das características da amostra, com resolução à escala atómica.⁽²⁰⁾

A preparação da amostra consistiu em mergulhar um suporte com uma rede de níquel (Ni) recoberta por uma membrana de carbono, disponível comercialmente, na solução de grafeno obtida a partir dos F-MWNT_NC7000, preparada com a sonda MS7D na condição de 10 minutos de aplicação de ultra-sons, em diclorometano.

Os ensaios foram efectuados no laboratório INMETRO, no Rio de Janeiro, Brasil, num equipamento de TEM - Titan de 80 kV que permite alta resolução.

3.3.5. Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é um método não destrutivo que estuda a dispersão não elástica da radiação infra-vermelha quando esta interacciona com o material. Esta técnica tem sido amplamente utilizada para caracterização de materiais grafiticos, dando informação sobre o tipo de estrutura do material bem como do grau de desordem da rede cristalina. Os espectros de Raman de materiais à base de carbono apresentam características semelhantes na gama dos 800-3000 cm^{-1} que são um elemento fundamental para a identificação da sua estrutura e da sua perfeição estrutural. Podem ser identificados, num espectro de Raman de materiais grafiticos, a banda G, a cerca de 1580 cm^{-1} , que dá informação sobre as vibrações no plano dos átomos de carbono com hibridação sp^2 , e a banda D, a cerca de 1340 cm^{-1} , presente no espectro de

Raman do diamante, que dá informação sobre a presença de carbono com hibridação sp^3 , ou seja, em materiais grafiticos dá informação sobre o nível de defeitos presentes na estrutura. Por este motivo a banda D é designada tanto por “banda do diamante” como por “banda de desordem. A presença de defeitos na grafite pode ainda induzir a formação da banda D’, a cerca de 1620 cm^{-1} , assim como a banda resultante das duas, D+D’, a cerca de 3000 cm^{-1} .

Quanto aos processos de Raman associados à estrutura sp^2 , para além da banda G é frequente observar a banda G’, entre $2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, correspondente a um processo de segunda ordem. Esta banda é muito sensível a pequenas alterações estruturais, e a sua posição pode variar consideravelmente conforme a energia de excitação do laser usado para realizar o espectro de Raman⁽⁹²⁾. A forma, posição e intensidade desta banda fornece informação do número de camadas do grafeno sobrepostas, por exemplo.^{(20) (93)}

A **figura 11** ilustra os espectros de Raman para diferentes estruturas de carbono baseadas em grafeno.⁽⁹⁴⁾

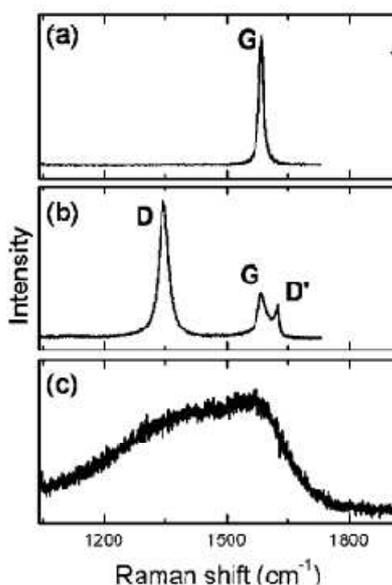


Figura 11: Espectro de grafeno de a) grafeno cristalino, b) grafeno com defeitos na estrutura e c) camada única de grafeno com estrutura desordenada depositado sobre um substrato de SiO_2 .⁽⁹⁴⁾

As soluções obtidas a partir dos F-MWNT_NC3100, F-MWNT_NC7000 e F-MWNT_Aldrich, preparadas com a sonda MS2, na condição de 15 minutos de aplicação de ultra-sons, em etanol, foram analisadas por espectroscopia de

Raman. As amostras foram obtidas por deposição e evaporação de 10 ml de cada solução sobre uma superfície de silício (“waffer” de Si). Os espectros de Raman foram efectuados utilizando um microscópio de Raman equipado com um laser de HeCd de 532nm. O equipamento utilizado e a realização dos ensaios foram disponibilizados pelo Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

3.3.6. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

A espectroscopia de infravermelho detecta as transições entre os níveis de energia vibracional de uma molécula, envolvendo o estiramento ou a flexão das ligações da molécula.⁽⁹¹⁾

Esta técnica permite identificar grupos funcionais orgânicos que estão ligados à superfície dos CNTs. Não permite uma análise quantitativa da concentração dos grupos funcionais, mas detecta a presença destes grupos funcionais apresentando bandas características do modo de vibração das ligações destes.⁽²⁷⁾

Esta técnica foi utilizada para a caracterização dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados. Foi utilizado nesta análise um espectrómetro de infravermelho FT-IR 4100 da *Jasco Analytical instruments*. Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando reflectância total atenuada (ATR – Attenuated total reflectance).

3.4. Correlação das soluções obtidas com as técnicas de análise utilizadas

A maior parte da caracterização realizada das soluções das fitas de grafeno obtidas baseou-se na análise por espectroscopia de UV-Visível. No entanto, para uma melhor interpretação dos resultados, algumas das soluções obtidas foram caracterizadas por outras técnicas.

A **tabela 11** encontra-se um resumo das soluções obtidas e das respectivas técnicas de caracterização utilizadas.

Tabela 11: Correlação entre as soluções de grafeno obtidas e as técnicas de caracterização utilizadas

Tipo de solução filtrada	Sonda	Tempo de tratamento (min.)	Solventes	Técnicas de caracterização utilizadas
SWNT funcionalizados	MS7D	30	DCM	UV – Visível Microscopia Óptica
	MS2	15	DCM	UV – Visível TGA
SWNT não funcionalizados	MS2	15	DCM	UV - Visível
MWNT_NC3100 funcionalizados	MS7D	5/10/30/180	DCM	UV – Visível M. Óptica (180min.)
	MS2	15/30	DCM, EtOH, MeOH; Éter Et.	UV – Visível TGA (15min.)/DCM Raman(15min.)/EtOH
MWNT_NC3100 não funcionalizados	MS2	15	DCM, EtOH, MeOH; Éter Et.	UV - Visível
MWNT_NC7000 funcionalizados	MS7D	5/10/30	Diclorometano	UV – Visível M. Óptica (10min.) TEM (10min.)
	MS2	15/30	DCM, EtOH, MeOH; Éter Et	UV – Visível TGA (15min.)/DCM Raman(15min.)/EtOH
MWNT_NC7000 não funcionalizados	MS2	15	DCM, EtOH, MeOH; Éter Et	UV - Visível
MWNT_Aldrich funcionalizados	MS7D	5/10/30/120	Diclorometano	UV – Visível M.Óptica (10min.)
	MS2	15/30	DCM, EtOH, MeOH; Éter Et	UV – Visível TGA (15min.)/DCM Raman(15min.)/EtOH
MWNT_Aldrich não funcionalizados	MS2	15	DCM, EtOH, MeOH; Éter Et	UV - Visível

A **tabela 12** apresenta as técnicas de caracterização utilizadas para os CNTs funcionalizados e não funcionalizados e para os CNTs recolhidos por filtração após a aplicação de ultra-sons (CNTs exfoliados)

Tabela 12: Técnicas de caracterização utilizadas para os CNT puros, CNTs funcionalizados e para os CNTs exfoliados

Tipo de CNT	Tipo de tratamento	Sonda	Solvente	Técnica de caracterização utilizada
SWNT	CNTs puros e CNTs funcionalizados	-	-	TGA FTIR
MWNT_NC3100				
MWNT_NC7000	Após exfoliação em solução (15 minutos)	MS2	DCM	TGA
MWNT_Aldrich	e recolha por filtração			

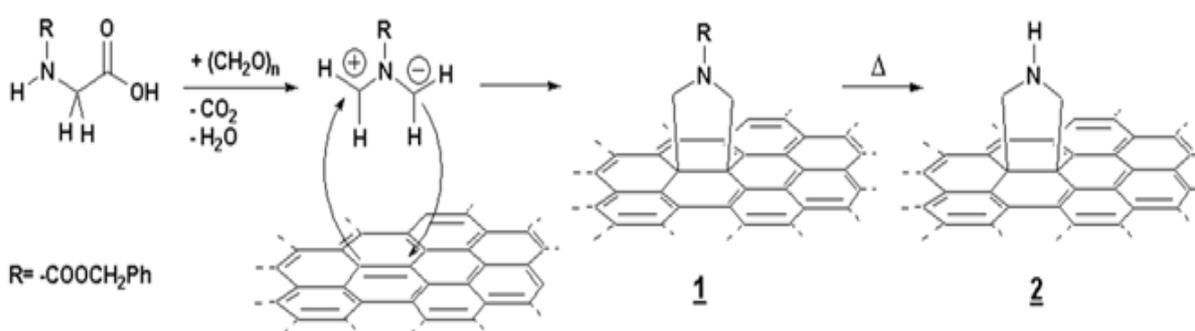
Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. Caracterização dos nanotubos de carbono funcionalizados

4.1.1. Funcionalização dos nanotubos de carbono

A modificação da superfície dos diferentes tipos de nanotubos de carbono foi efectuada através da reacção de cicloadição dipolar 1,3 activada termicamente, fazendo reagir um aminoácido com um aldeído, de onde resulta a formação de um dipolo 1,3 que se liga covalentemente à superfície dos CNTs. É então obtida uma amina cíclica protegida **1**. O aumento da temperatura da reacção (entre 180 a 250°C) promove a clivagem parcial do grupo protector originando uma pirrolidina **2** (**esquema 10**).



Esquema 10: Reacção de ciclo adição dipolar 1,3

4.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Os CNTs funcionalizados foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA). A **figura 12** representa os resultados de TGA para os SWNTs, funcionalizados e não funcionalizados.

Verifica-se que a perda de massa para os SWNTs não funcionalizados é cerca de 12%, o que poderá ser resultado de uma quantidade de carbono amorfo considerável resultante do processo de produção destes nanotubos. Através da derivada da massa, também se verifica que a perda de massa ocorre em pelo menos dois processos distintos. O primeiro processo observado para os SWNTs com o pico da derivada centrado cerca dos 200°C, pode corresponder à degradação de uma fracção mais impura ou mesmo oxidada de carbono amorfo da estrutura. Os processos que se observam a temperaturas superiores devem corresponder à degradação de carbono amorfo presente.

Quanto aos SWNTs funcionalizados, o primeiro processo de degradação observado para estes F-SWNTs, com o pico da derivada centrado cerca dos 160°C, poderá corresponder à perda de massa relativa à decomposição de um produto de reacção termicamente sensível, o segundo processo é complexo, dá-se entre os 210-450°C e deve corresponder à perda de massa relativa aos grupos ligados à superfície dos nanotubos devido à funcionalização. O primeiro processo de degradação observado nos SWNTs não funcionalizados não se encontra presente nos F-SWNTs, indicando que a fracção de impurezas a que corresponde foi eliminada no processo de funcionalização e lavagem dos SWNTs.

Verifica-se ainda que as curvas de perda de massa para os SWNT funcionalizados (F-SWNT_1 e F-SWNT_2) são semelhantes apresentando uma percentagem de perda de massa de aproximadamente 21%.

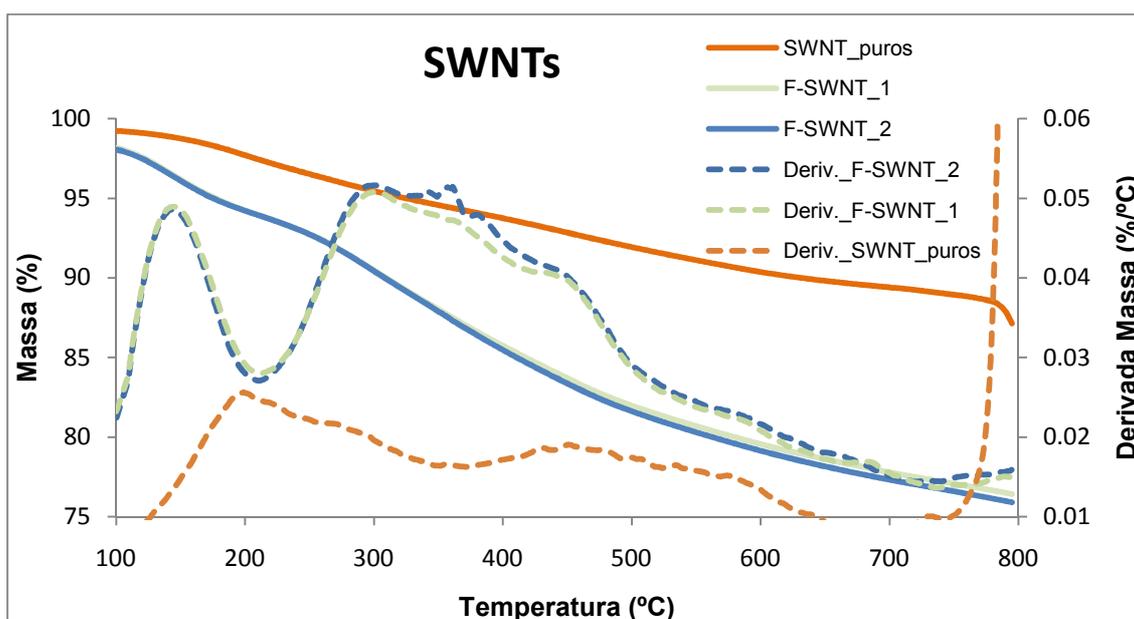


Figura 12: Ensaios de TGA para os SWNTs funcionalizados e não funcionalizados

A **figura 13** representa os resultados dos ensaios de TGA para os MWNT_NC3100 funcionalizados e não funcionalizados.

Verifica-se que a percentagem de perda de massa para os MWNTs NC3100 puros é muito baixa, dando indicação que estes MWNTs têm pureza elevada. A percentagem de perda de massa para os nanotubos funcionalizados é cerca de

17%, sendo que as curvas dos dois ensaios efectuados se apresentam muito semelhantes. Através da derivada da massa observa-se que a perda de massa para os F-MWNT_NC3100 acontece apenas num único processo, que corresponderá à perda de massa dos grupos funcionais ligados à superfície destes MWNTs.

No entanto este processo de degradação acontece entre os 250-500 °C, uma ampla gama de temperatura. Assim, é possível que se trate de mais do que um processo de degradação. Para verificar se é este o caso, seria necessário repetir a análise de TGA a uma velocidade muito inferior.

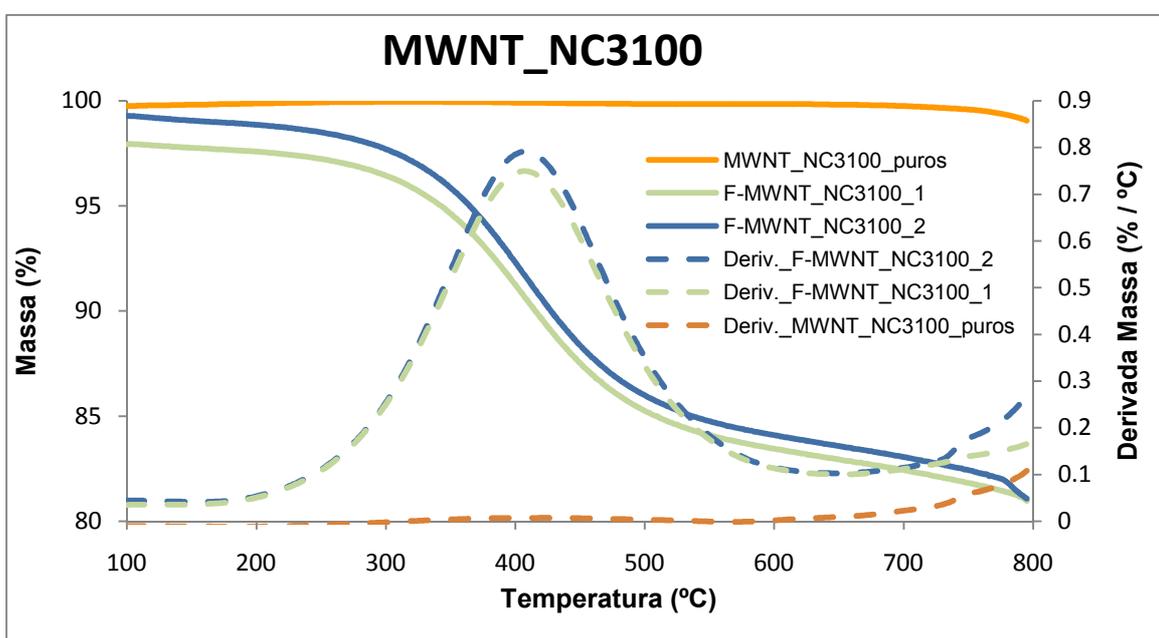


Figura 13: Ensaio de TGA para os MWNT_NC3100 funcionalizados e não funcionalizados

Na **figura 14** estão representados os resultados dos ensaios de TGA para os MWNT_NC7000, funcionalizados e não funcionalizados.

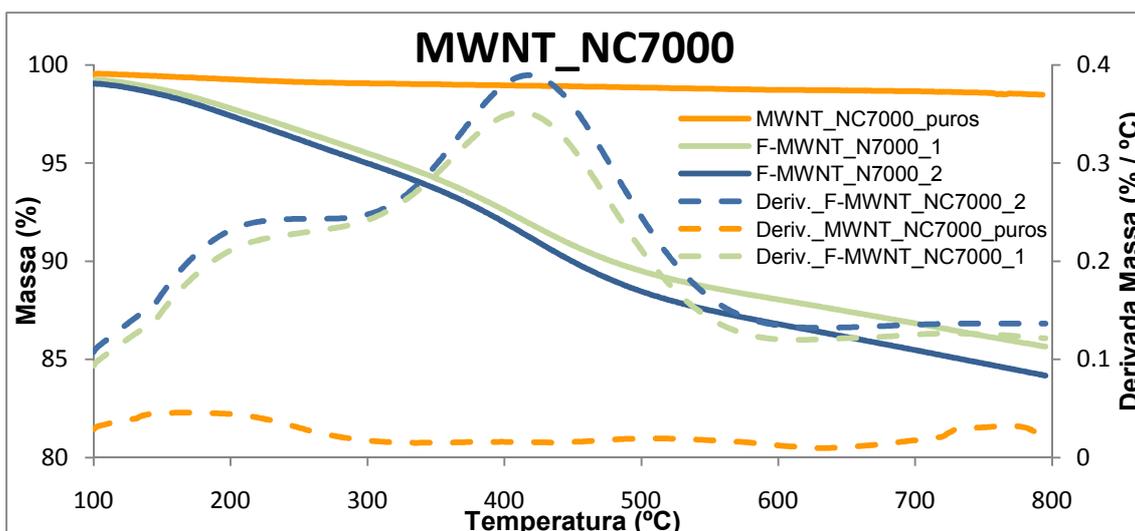


Figura 14: Ensaios de TGA para os MWNT_NC7000 funcionalizados e não funcionalizados

Verifica-se que a perda de massa para os MWNT_NC7000 puros é cerca de 1%. Os MWNTs funcionalizados apresentam uma perda de massa entre 13 e 14%. Através das curvas da derivada da massa, observa-se que a perda de massa para estes CNTs funcionalizados ocorre em dois processos, sendo o primeiro coincidente com a degradação observada nos nanotubos não funcionalizados, correspondendo portanto a impurezas contidas nestes nanotubos. O segundo processo é muito mais acentuado que o primeiro correspondendo à perda de massa por degradação dos grupos funcionais ligados à superfície dos CNTs.

A **figura 15** representa os resultados dos ensaios de TGA para os MWNT_Aldrich funcionalizados e não funcionalizados.

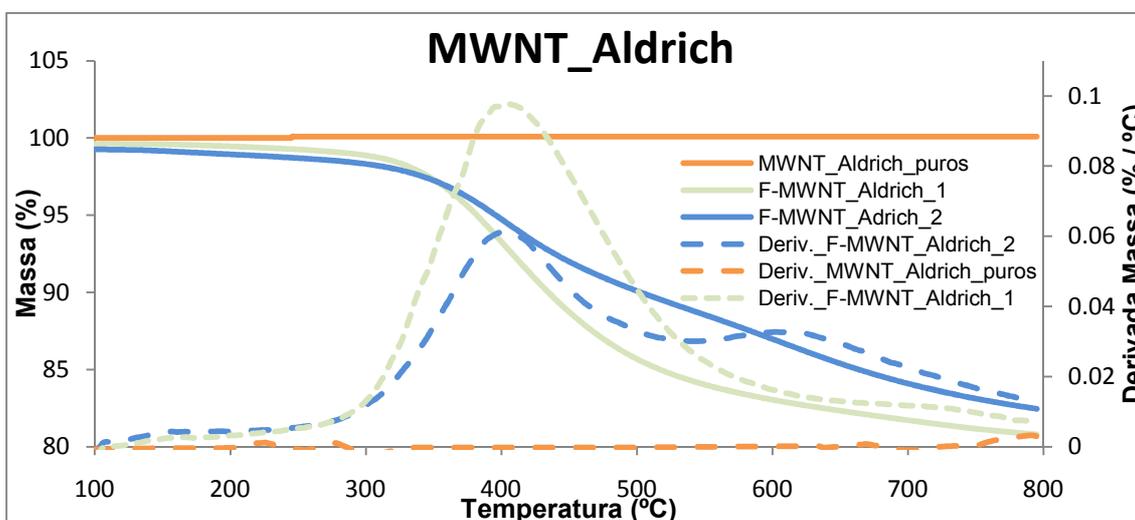


Figura 15: Ensaios de TGA para os MWNT_Aldrich funcionalizados e não funcionalizados

Os resultados indicam que a perda de massa dos MWNT_Aldrich puros é mínima, mostrando assim a sua elevada pureza. Os MWNT_Aldrich funcionalizados apresentam uma perda de massa de aproximadamente de 17%.

Através da derivada da massa verifica-se que a perda de massa para estes CNTs funcionalizados ocorre num processo, que inicia a aproximadamente 300°C, que corresponderá à perda de massa por degradação dos grupos funcionais ligados à superfície dos CNTs. Uma das amostras estudadas apresentou um segundo passo de decomposição a temperatura muito elevada (aproximadamente 600 °C), que não deve corresponder a processos de degradação de moléculas orgânicas.

As diferenças de percentagem de perda de massa dos diferentes CNTs funcionalizados podem dever-se às diferentes condições utilizadas na funcionalização e também às diferentes características de cada um dos CNTs. Outro factor importante é a área superficial disponível para a funcionalização. Quanto maior o diâmetro dos CNTs, menor a sua área superficial, e portanto menor será a quantidade (em massa) de grupos funcionais que se podem ligar a uma determinada massa de CNT. Existem estudos na literatura sobre a influência das variações das condições neste tipo de funcionalização para os MWNT_NC7000. ⁽⁹⁵⁾ Os autores fazem um estudo deste tipo de funcionalização para os MWNT_NC7000, fazendo variar os parâmetros de temperatura e tempo da reacção. É feita uma correlação entre os resultados de TGA com os resultados de XPS (espectroscopia fotoelectrónica de raio-X), onde se verifica que o aumento da temperatura e o aumento do tempo de reacção promovem a clivagem do grupo protector da amina, **espécie 1**, originando assim uma amina secundária, **espécie 2 (esquema 10)**. ⁽⁹⁵⁾

A **tabela 13** representa alguns dos resultados obtidos na literatura da razão elementar de oxigénio (O) e azoto (N) obtida através da análise de XPS e a percentagem de perda de massa (TGA) para os MWNT_NC7000 funcionalizados pela reacção de cicloadição dipolar-1,3. É apresentada uma comparação com alguns valores de perda de massa dos CNTs funcionalizados obtidos neste trabalho experimental.

Tabela 13: Comparação dos valores de perda de massa por análise de TGA dos CNTs funcionalizados experimentais com alguns valores descritos na literatura de perda de massa por análise TGA e razão elementar de N e O por análise XPS para os MWNT_NC7000

Valores ref. ⁽⁹⁵⁾ (F-MWNT_NC7000)				
Temperatura (°C)	Tempo (h)	[N]:[C]	[O]:[C]	m_(TGA) (%)
180	6	0,018	0,034	18,5±1
230	3	0,036	0,020	11,1±1
	9	0,028	0,013	13,7±4
250	3	0,020	0,014	17,0±2
	5	0,019	0,002	14,0±2
Valores Experimentais				
Temperatura (°C)	Tempo (h)	Amostra	m_(TGA) (%)	
200	14	F-SWNT	21	
250	3	F-MWNT_NC3100	17	
230	5	F-MWNT_NC7000	14	
250	3	F-MWNT_Aldrich	17	

Verifica-se que a perda de massa para os F-MWNT_NC7000 nas condições experimentais de 230°C e 5 horas é de cerca de 14%. Esta percentagem de perda de massa é comparável com os valores de referência para os mesmos CNTs funcionalizados na condição de 230°C e 9 horas.

De uma forma qualitativa, verifica-se que os F-MWNT_NC3100 e os F-MWNT_Aldrich apresentam uma perda de massa aproximadamente de 17%, que é igual ao valor de percentagem de perda de massa, descrito na literatura, para os MWNT_NC7000 funcionalizados nas mesmas condições (250°C, 3h).

Os F-SWNT apresentam uma perda de massa de cerca de 21% que é superior relativamente aos outros CNTs funcionalizados. Sendo a temperatura utilizada para a funcionalização destes SWNTs mais baixa, esta percentagem de perda de massa poderá estar relacionada com uma maior predominância da

espécie 1 (amina protegida) à superfície destes CNTs. No entanto é de esperar que se observe um grau de funcionalização mais elevado para os SWNT devido à sua elevada área superficial, relativamente aos outros CNTs. Uma análise detalhada do estado de funcionalização necessitaria do conhecimento das áreas superficiais dos CNTs e ainda a realização da análise de espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS)

4.1.3. Análise por espectroscopia de Infravermelhos (FTIR)

Os CNTs funcionalizados e não funcionalizados foram também caracterizados por espectroscopia de Infravermelhos. Apesar da baixa resolução dos picos e da baixa intensidade, é possível, através destes espectros extrair alguma informação das regiões de infravermelho correspondentes às ligações químicas com maior absorvidade.

A **figura 16** representa o espectro de FTIR para os SWNTs funcionalizados e não funcionalizados. Através deste espectro conseguem-se observar umas bandas com uma intensidade razoável, para os SWNTs funcionalizados, nomeadamente a banda entre os $1650-1800\text{cm}^{-1}$ que corresponde ao estiramento vibracional das ligações C=O, a banda entre os 1150 e 1250cm^{-1} , que corresponde ao estiramento vibracional das ligações C-O.

Estes resultados podem ser relacionados com a predominância da **espécie 1** (amina protegida) à superfície destes CNTs funcionalizados, que vai de encontro com resultados descritos na literatura, onde se verifica a predominância da **espécie 1** à superfície dos CNTs funcionalizados quando se utiliza uma temperatura de funcionalização mais baixa (180°C).⁽⁹⁵⁾

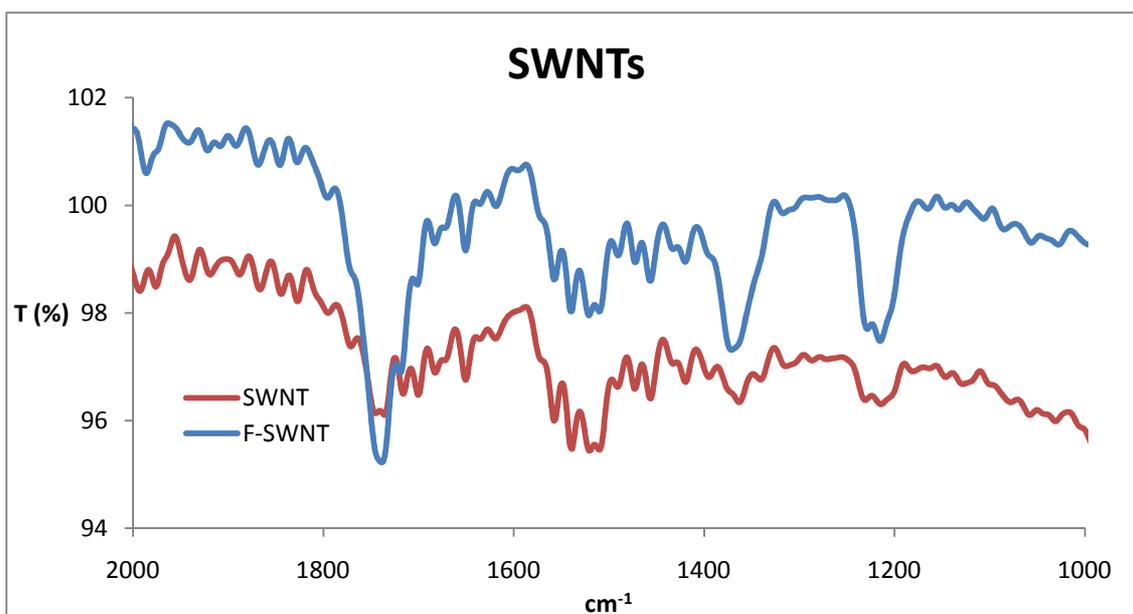


Figura 16: Espectro de FTIR dos SWNT funcionalizados e não funcionalizados

A **figura 17** representa o espectro de FTIR dos MWNT_NC3100 funcionalizados e não funcionalizados.

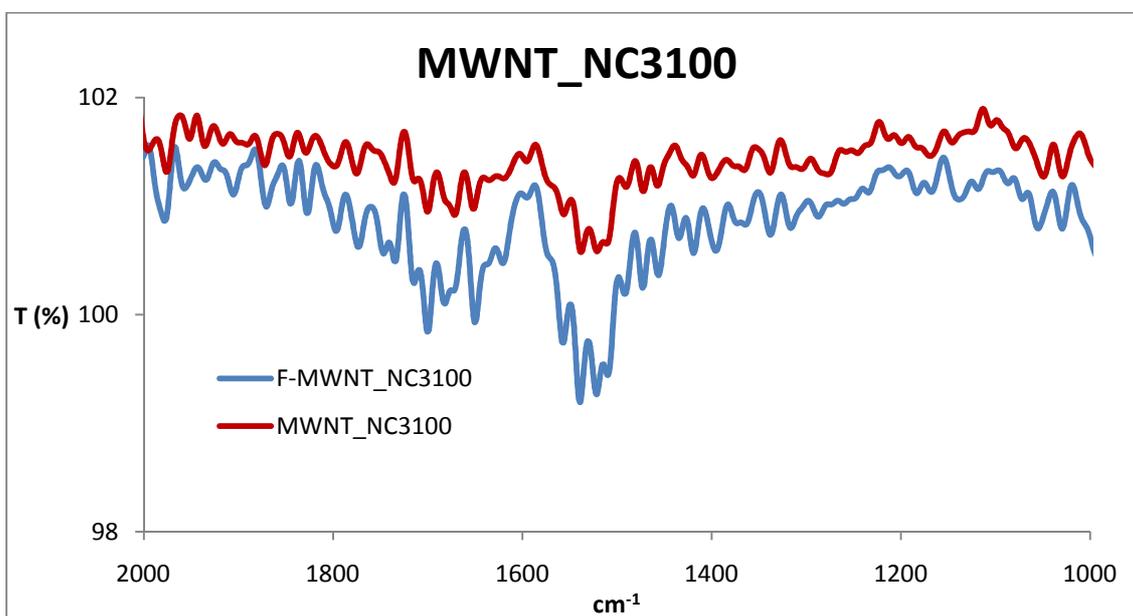


Figura 17: Espectro de FTIR dos MWNT_NC3100 funcionalizados e não funcionalizados

Verifica-se que a intensidade das bandas de absorção é menor que no caso dos SWNTs. No entanto, consegue-se observar que existe um ligeiro aumento da banda de absorção para os F-NC3100 por volta dos 1490 a 1580cm⁻¹. Isto

poderá ser relacionado com a perda de conjugação na estrutura dos CNTs funcionalizados, havendo uma maior quantidade de ligações C-C sp^3 relativamente aos não funcionalizados. Não se verificam as bandas características das ligações C=O e C-O o que reforça a ideia de que os grupos funcionais ligados à superfície dos CNTs estão essencialmente na forma de amina desprotegida (**espécie 2**). O facto da intensidade das bandas ser menor, está relacionado com o facto de a quantidade de carbono sp^2 presente na análise dos CNTs aumentar, relativamente à funcionalização, pois são CNTs com múltiplas camadas e com um diâmetro maior.

A **figura 18** representa o espectro de FTIR dos MWNT_NC7000 funcionalizados e não funcionalizados.

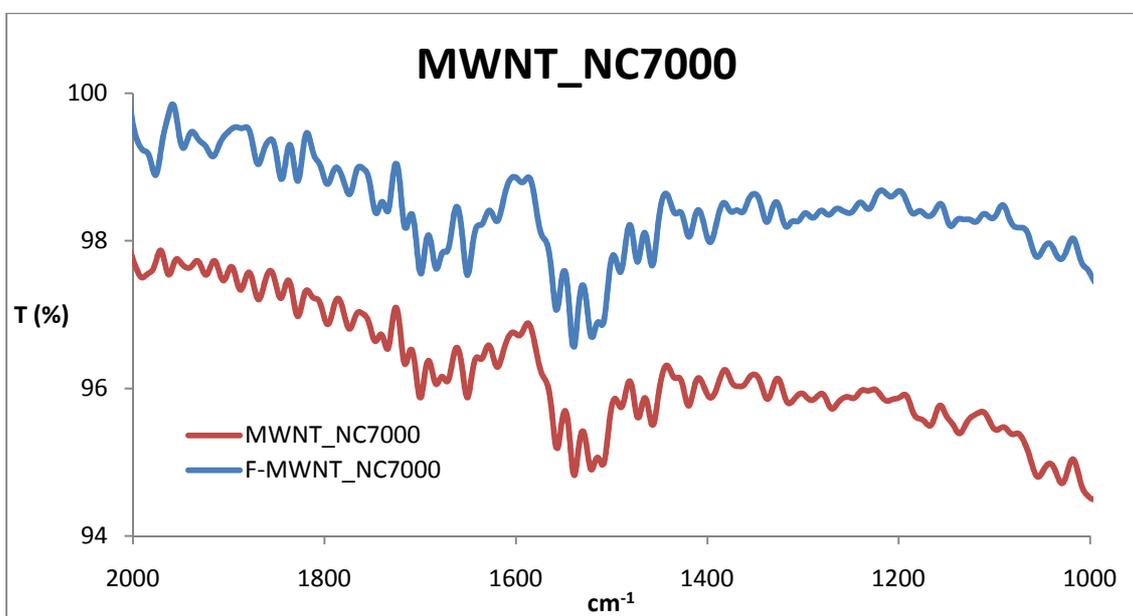


Figura 18: Espectro de FTIR para os MWNT_NC7000 funcionalizados e não funcionalizados

Tal como no caso do MWNT_NC3100, a intensidade de absorção das bandas é menor, no entanto, para os MWNT_NC7000 funcionalizados verifica-se um ligeiro aumento da absorção por volta dos $1490 - 1580\text{cm}^{-1}$. Isto poderá estar relacionado com a existência de uma maior quantidade de ligações C-C sp^3 à superfície dos nanotubos, devido à funcionalização, tal como no caso dos MWNT_NC3100. Da mesma forma não se verificam bandas de absorção nas zonas características das ligações C=O e C-O o que indica que o grupo

funcional ligado á superfície destes CNTs esta essencialmente na forma de **espécie 2** (amina desprotegida).

A **figura 19** representa o espectro de FTIR dos MWNT_Aldrich funcionalizados e não funcionalizados.

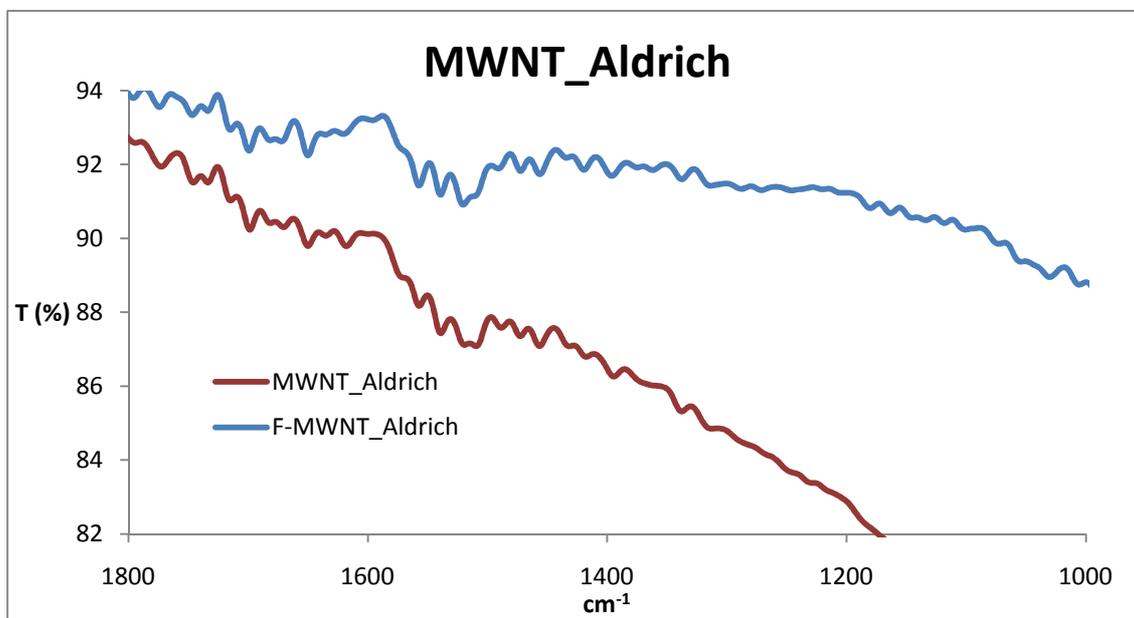


Figura 19: Espectro de FTIR dos MWNT_Aldrich funcionalizados e não funcionalizados.

Devido à elevada quantidade de carbono sp^2 que é observada na análise de FTIR relativamente aos grupos funcionais presentes (pois estes CNTs tem um diâmetro muito grande relativamente aos anteriores), a intensidade das bandas de absorção é ainda menor do que nos casos anteriores. No entanto ainda se pode identificar um ligeiro aumento de intensidade por volta dos 1490 – 1580 cm^{-1} , que poderá estar relacionado, tal como nos casos anteriores, a uma maior quantidade de ligações C-C sp^3 à superfície dos CNTs, devido à funcionalização. Também nestes CNTs não se verificam as bandas características das ligações C=O e C-O, reforçando a ideia de que nestas condições de funcionalização a espécie resultante da funcionalização está na forma da **espécie 2** (amina desprotegida).

4.2. Estudo da formação das fitas de grafeno

A caracterização das fitas de grafeno obtidas em solução baseou-se essencialmente na análise por UV - Visível. Existem estudos na literatura que demonstram que soluções de folhas de grafeno, obtidas a partir de exfoliação da grafite, exibem um pico de absorvância, na análise por UV – Visível, a 230nm (**figura 20**), cuja localização exacta varia com o solvente utilizado.⁽⁹⁶⁾

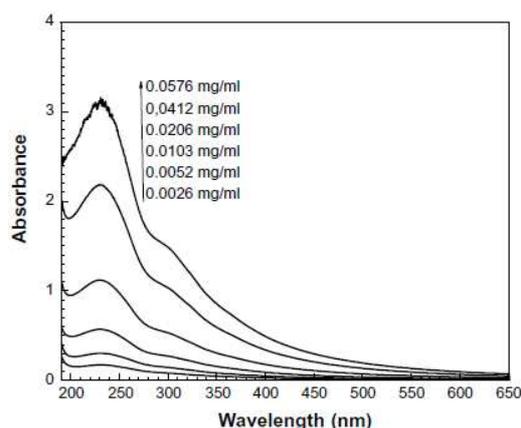


Figura 20: Espectros de UV - Visível de folhas de grafeno oxidado em solução aquosa, a diferentes concentrações.⁽⁹⁶⁾

Neste sentido, a caracterização por UV – Visível das soluções das fitas de grafeno obtidas neste trabalho foi efectuada fazendo um estudo do efeito de diferentes parâmetros, nomeadamente o efeito da utilização de diferentes sondas de ultra-sons e o efeito de diferentes solventes utilizados.

Para uma caracterização mais completa e estruturada, algumas das soluções obtidas foram também analisadas por outras técnicas.

4.2.1. Efeito da utilização de diferentes sondas de ultra-sons

Estudos anteriores efectuados no nosso laboratório demonstraram que é possível a formação de fitas de grafeno através do “unzipping” de CNTs previamente funcionalizados em diclorometano.⁽⁹⁷⁾

Neste trabalho foi estudada a formação de fitas de grafeno em diclorometano através do “unzipping” dos vários tipos de CNTs funcionalizados, fazendo variar o tempo de aplicação de ultra-sons bem como a sonda utilizada.

As sondas utilizadas foram a MS2 e MS7D, cujas características foram explicadas no capítulo anterior.

A **figura 21** representa os espectros de UV – Visível para as soluções filtradas dos F-CNTs após aplicação de ultra-sons com a sonda MS2.

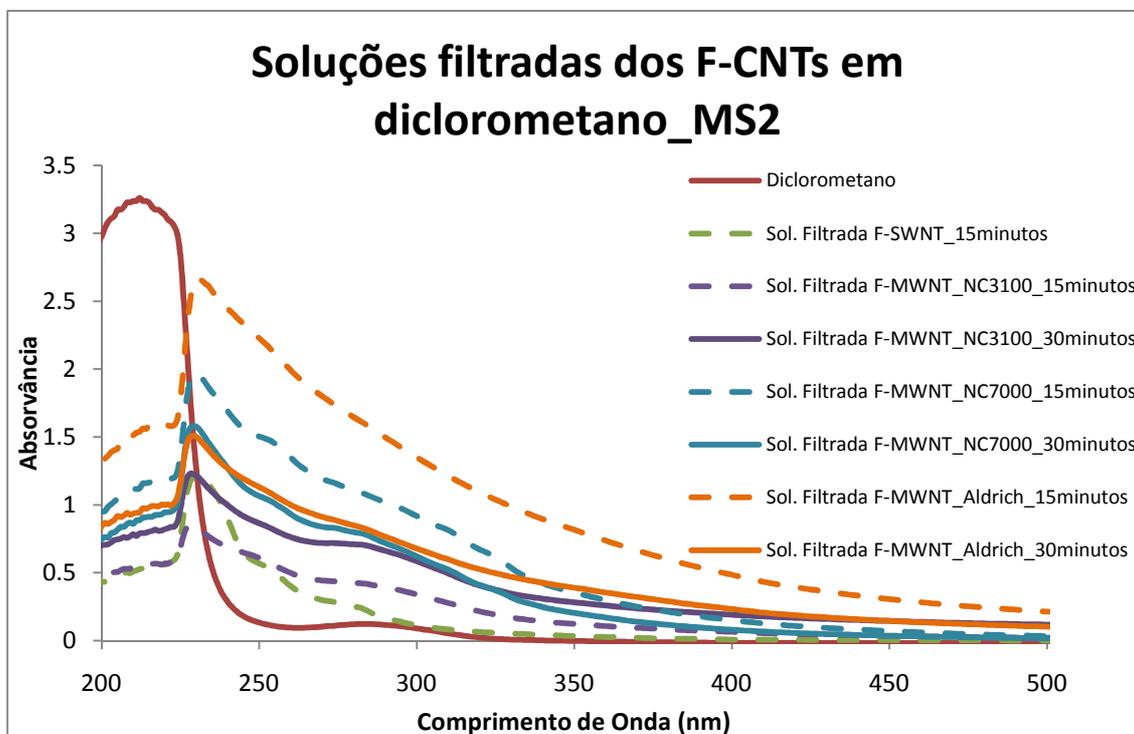


Figura 21: Espectros das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados, em diclorometano, preparadas com a sonda MS2

Devido à pequena quantidade existente dos F-SWNT, foi apenas efectuado um ensaio para cada sonda.

Verifica-se que para as soluções filtradas dos F-MWNT_NC7000 e F-MWNT_Aldrich a absorvância máxima tem um valor mais elevado para a condição de 15 minutos de aplicação de ultra-sons. Para as soluções filtradas dos F-MWNT_NC3100 o valor máximo de absorvância ocorre na condição de 30 minutos de aplicação de ultra-sons.

Observa-se ainda que os picos de absorvância máxima para as soluções filtradas dos F-SWNT e F-MWNT_Aldrich ocorrem no comprimento de onda de 230 nm. Para as soluções filtradas dos F-MWNT_NC3100 e F-MWNT_NC7000

o comprimento de onda onde ocorrem os picos de absorvância máxima têm um valor ligeiramente inferior (cerca de 229nm).

Para todas as soluções filtradas dos F-CNTs verifica-se que a absorvância ocorre fora da zona de absorvância do solvente.

Foi efectuada ainda uma comparação destas soluções filtradas dos CNTs funcionalizados com soluções filtradas dos mesmos CNTs não funcionalizados preparadas com a sonda MS2 (**figura 22**).

Verifica-se que os espectros das soluções filtradas dos CNTs não funcionalizados apresentam uma absorvância muito menor que as soluções dos CNTs funcionalizados. Neste sentido, a funcionalização torna-se um factor fundamental para que o “unzipping” dos CNTs ocorra.

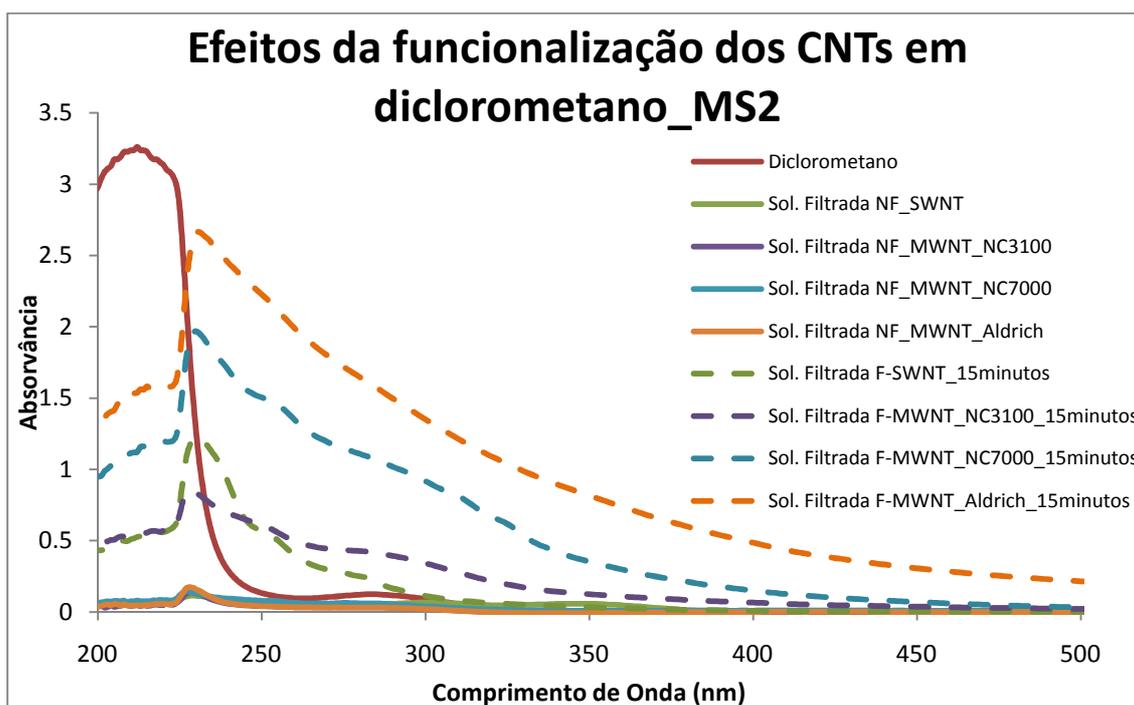


Figura 22: Efeito da funcionalização dos CNTs na obtenção de fitas de grafeno em soluções em diclorometano preparadas com a sonda MS2

A **figura 23** representa o espectro de UV – Visível, em absorção, da solução filtrada dos F-SWNT, após tratamento de ultra-sons com a sonda MS7D.

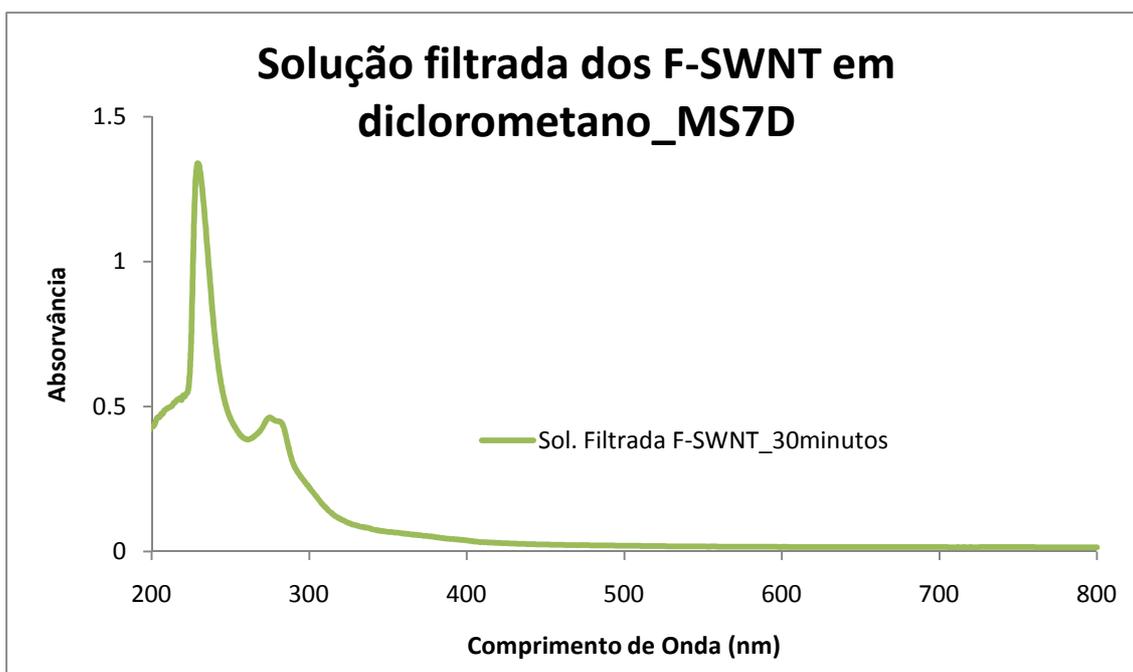


Figura 23: Espectro da solução filtrada dos F-SWNT, em diclorometano, preparada com a sonda MS7D

O espectro apresenta, dois picos de absorvância que ocorrem nos comprimentos de onda de 230nm (pico máximo) e 275nm.

A **figura 24** representa os espectros de UV – Visível, em absorção, para as soluções filtradas dos F-NC3100, preparadas com a sonda MS7D.

Verifica-se, neste caso, um aumento da absorvância à medida que o tempo de aplicação de ultra-sons aumenta. Para os 5 minutos de aplicação de ultra-sons, o pico de absorvância máximo tem um valor muito pequeno, sendo que para a solução que esteve sujeita a 3h (180 minutos) de ultra-sons não se consegue identificar um pico máximo, pois a absorvância da solução satura (**figura 27**).

Para todas as soluções, o pico máximo de absorvância ocorre a cerca de 230nm.

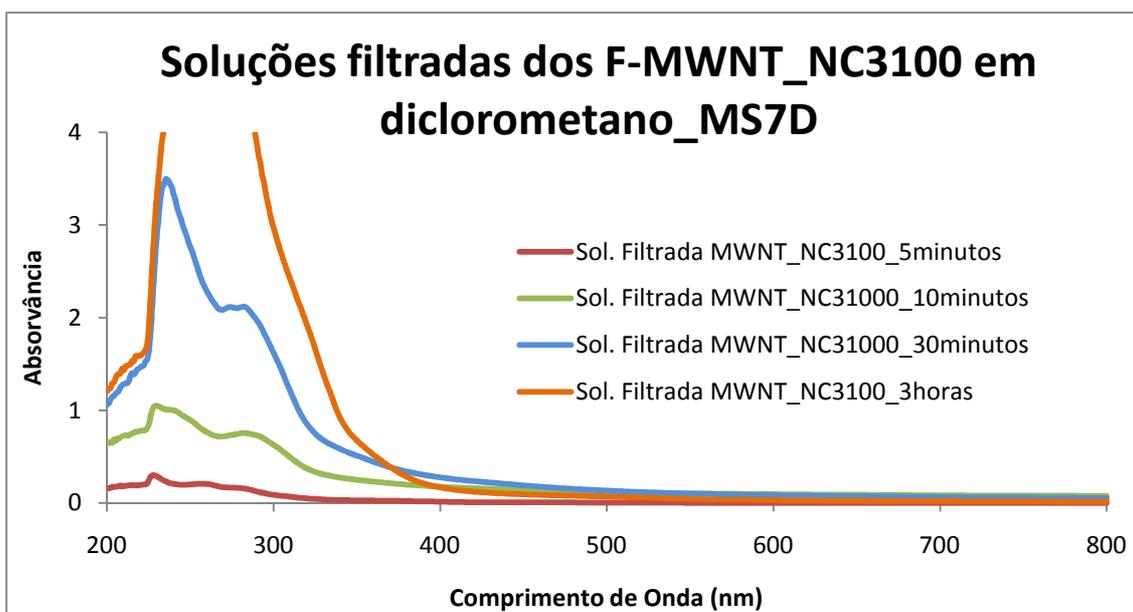


Figura 24: Espectro das soluções filtradas dos F-MWNT_NC3100, em diclorometano, preparadas com a sonda MS7D

A figura 25 representa o espectro das diluições efectuadas para a solução filtrada dos F-MWNT_NC3100 na condição de 3h de aplicação de ultra-sons.

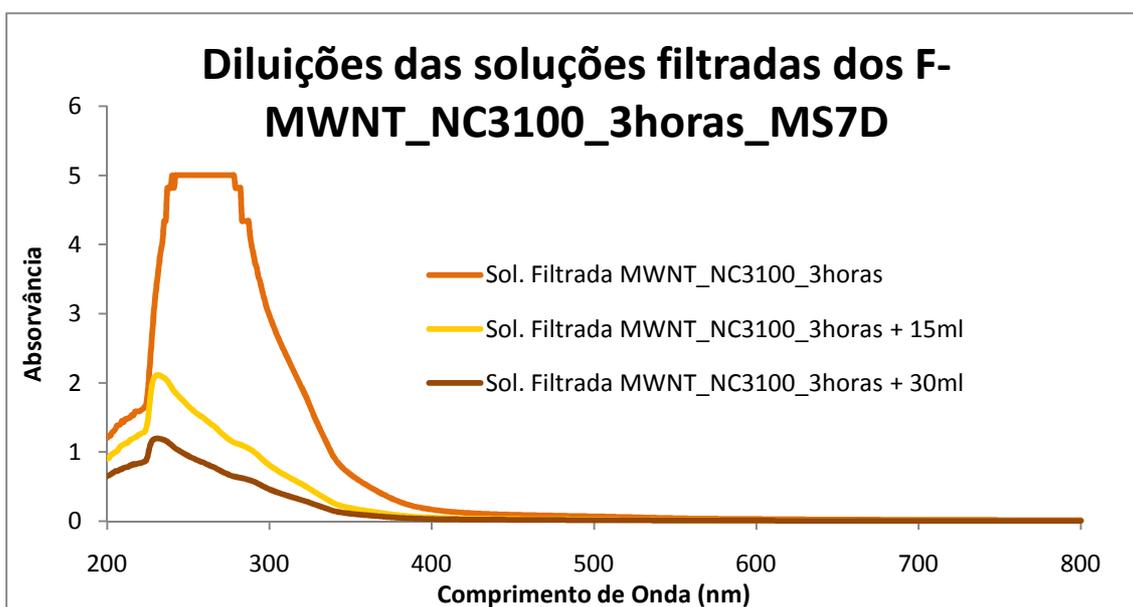


Figura 25: Diluições da solução filtrada dos F-MWNT_NC3100 na condição de 3h (180min.) de aplicação d ultra-sons

Estas diluições da solução foram efectuadas para se poder observar um pico bem definido de absorvância máximo. Aos 5ml da solução inicialmente

analisada adicionou-se 15ml de solvente e posteriormente mais 15ml de solvente. Em ambos espectros relativos a estas diluições consegue-se observar um pico máximo de absorvância bem definido que ocorre aos 230nm.

A **figura 26** representa os espectros de UV – Visível, em absorção, para as soluções filtradas dos F-MWNT_NC7000, preparadas com a sonda MS7D.

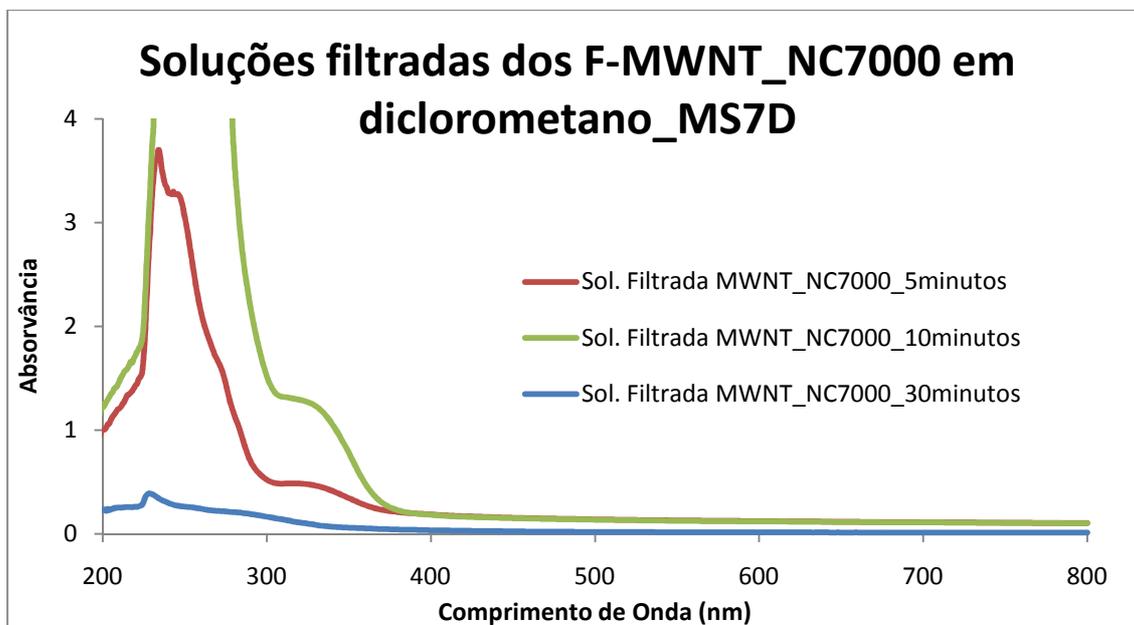


Figura 26: Espectros de UV - Visível para as soluções filtradas dos F-MWNT_NC7000, em diclorometano, preparadas com a sonda MS7D

Neste caso, não existe uma correlação entre o tempo de aplicação de ultra-sons e a absorvância máxima. Para 30 minutos de aplicação de ultra-sons o pico de absorvância máximo é pequeno, e para 10 minutos de aplicação de ultra-sons ocorre a saturação da absorvância. Nas soluções onde se consegue identificar um pico máximo de absorvância (5 minutos e 30 minutos) o comprimento de onda correspondente a este pico é 230nm, observando-se a presença de ombros a 315nm.

Para identificação do pico máximo de absorvância, efectuaram-se diluições da solução que esteve sujeita a 10 minutos de ultra-sons. Aos 5ml de solução analisada inicialmente, adicionaram-se mais 5ml e posteriormente mais 10ml. Os espectros obtidos estão representados na **figura 27**.

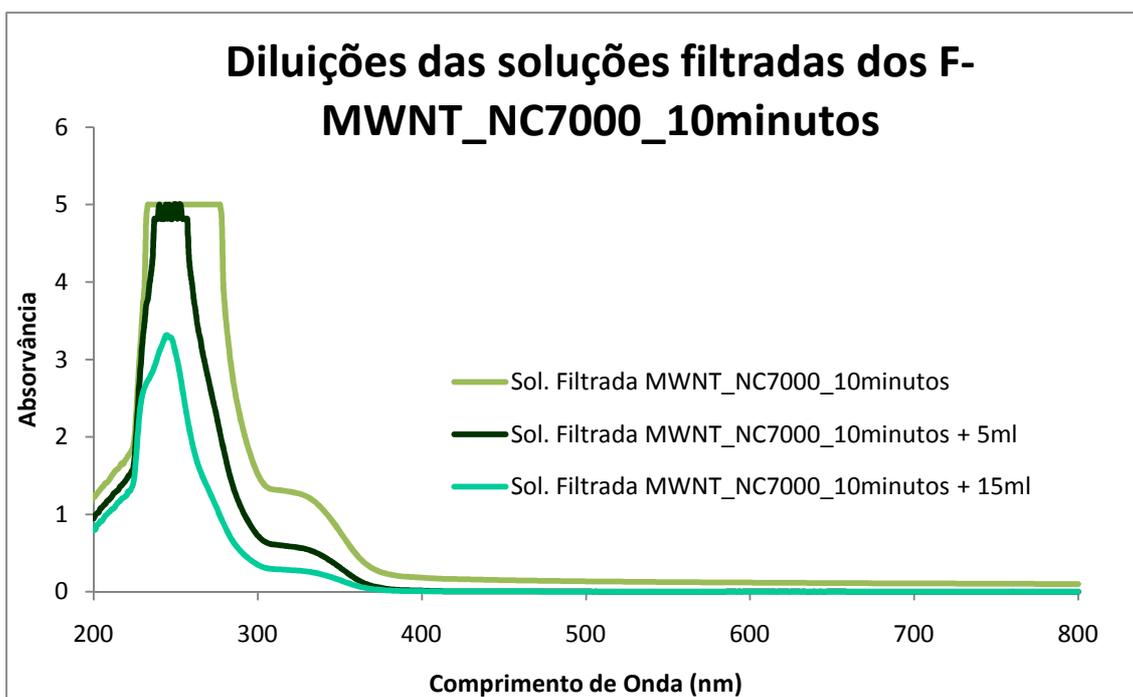


Figura 27: Diluições da solução filtrada dos F-MWNT_NC7000 na condição de 10 minutos de aplicação de ultra-sons com a sonda MS7D

Esta solução apresenta um pico de absorvância máximo por volta dos 244nm, sendo este valor um pouco desviado dos valores de comprimento de onda apresentado para as soluções anteriores.

O espectro destas soluções apresenta-se muito semelhante aos resultados obtidos anteriormente para este tipo de CNTs funcionalizados, com uma condição de tempo de aplicação de ultra-sons de 4h. ⁽⁹⁷⁾

A **figura 28** representa os espectros de UV – Visível, em absorção, para as soluções filtradas dos F-MWNT_Aldrich, preparadas com a sonda MS7D.

Também neste caso não se verifica uma correlação entre o tempo de aplicação de ultra-sons e a absorvância máxima. De uma forma geral, os picos de absorvância máxima têm valores mais baixos e ocorrem a um comprimento de onda de 230nm.

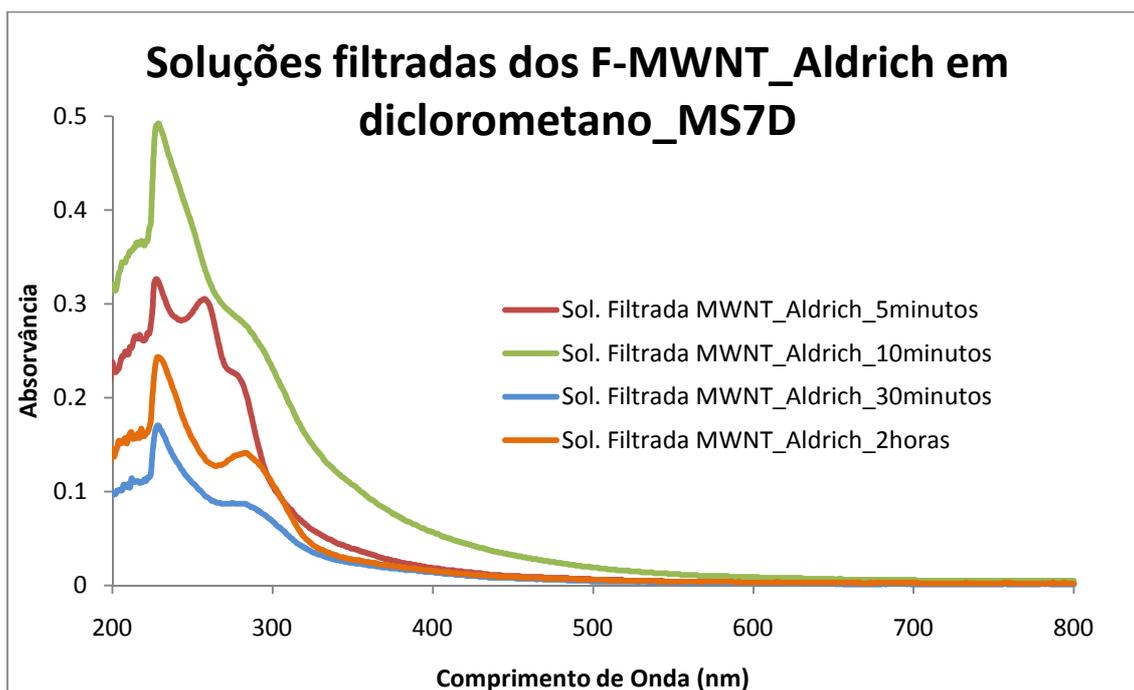


Figura 28: Espectros de UV - Visível para as soluções filtradas dos F-MWNT_Aldrich, em diclorometano, preparadas com a sonda MS7D

Como se pode verificar ainda não se consegue estabelecer uma relação entre o tempo aplicado de ultra-sons e absorvância máxima das soluções para ambas as sondas. Contudo, apesar da maior estabilidade da sonda MS2, é com a sonda MS7D que ocorrem os valores mais elevados de absorvância.

A **tabela 14** apresenta os valores de absorvância máxima bem como o comprimento de onda onde ocorrem estes picos, para ambas as sondas, utilizando como solvente o diclorometano.

Tabela 14: Absorvância máxima para as soluções filtradas dos CNTs funcionalizados, em diclorometano

Sonda	Tipo de CNT	Tempo de ultra-sons	Absorvância máxima	Comprimento de onda (nm)	
MS2	F-SWNT	15minutos	1,22	230	
		15minutos	0,848	229	
	F-MWNT_NC3100	30minutos	1,23	229	
		15minutos	1,97	229	
	F-MWNT_NC7000	30minutos	1,50	229	
		15minutos	2,67	230	
	F-MWNT_Aldrich	30minutos	1,51	230	
		F-SWNT	30minutos	1,34	230
	MS7D	F-SWNT	5minutos	0,229	230
			10minutos	1,05	230
F-MWNT_NC3100		30minutos	3,50	230	
		3horas	5,0	-	
		5minutos	3,70	230	
F-MWNT_NC7000		10minutos	5,0	-	
		30minutos	0,388	230	
		5minutos	0,326	230	
F-MWNT_Aldrich		10minutos	0,492	230	
		30minutos	0,170	230	
		2horas	0,243	230	

4.2.2. Efeito do solvente utilizado

Uma vez estudada a formação de fitas de grafeno em diclorometano, procedeu-se ao estudo da sua formação utilizando outros solventes, com polaridade diferente. A sonda utilizada para este estudo foi a MS2 e as condições foram as mesmas utilizadas para esta sonda, com diclorometano.

A **figura 29** representa os espectros de UV – Visível, em absorção, para as soluções filtradas dos CNTs funcionalizados, em metanol.

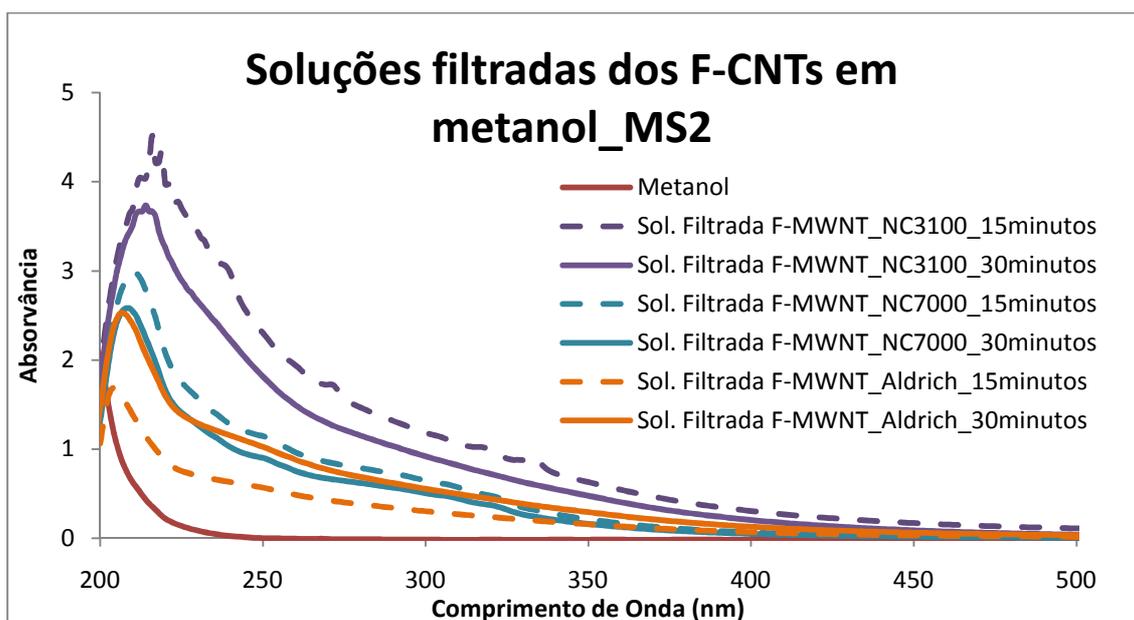


Figura 29: Espectros de UV - Visível das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados, em metanol, preparadas com a sonda MS2

Verifica-se que para as soluções filtradas dos F-MWNT_NC3100 e F-MWNT_NC7000 na condição de 15 minutos de aplicação de ultra-sons a absorvância é maior. Contrariamente, para as soluções filtradas dos F-MWNT_Aldrich é na condição de 30 minutos de aplicação de ultra-sons que a absorvância é maior. Para as soluções dos MWNT_NC3100 o pico de absorvância máxima ocorre por volta dos 215nm e para as soluções dos MWNT_NC7000 e MWNT_Aldrich ocorre próximo dos 209nm.

Observa-se ainda que a absorvância das soluções está fora da área de absorvância do solvente.

Foi efectuada uma comparação dos espectros das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados com os espectros das soluções filtradas dos mesmos CNTs não funcionalizados, utilizando as mesmas condições de tempo de ultrasons para todas as soluções (15 minutos) A **figura 30** representa estes espectros.

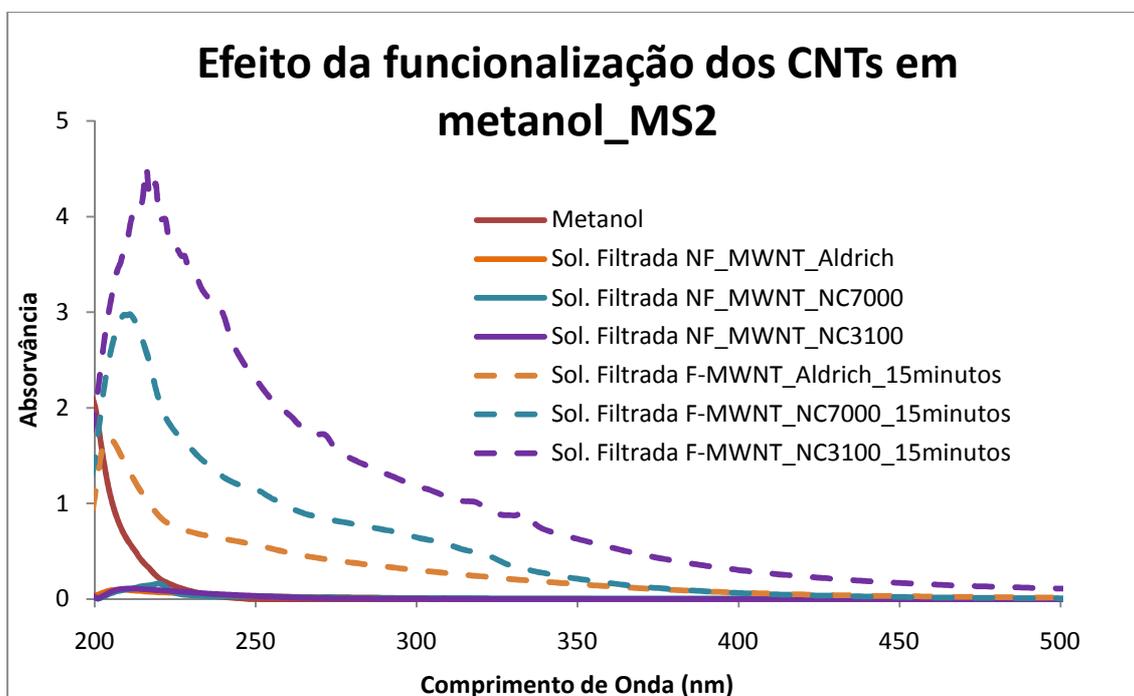


Figura 30: Espectros de UV - Visível das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados, em metanol, preparadas com a sonda MS2

A **figura 30** mostra que os espectros das soluções filtradas dos CNTs não funcionalizados têm uma absorvância muito inferior relativamente às soluções filtradas dos CNTs funcionalizados. Mais uma vez, observa-se que a funcionalização é um factor importante para que a camada funcionalizada dos CNTs fique em solução na forma de fitas de grafeno.

A **figura 31** representa os espectros de UV – Visível das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados em etanol.

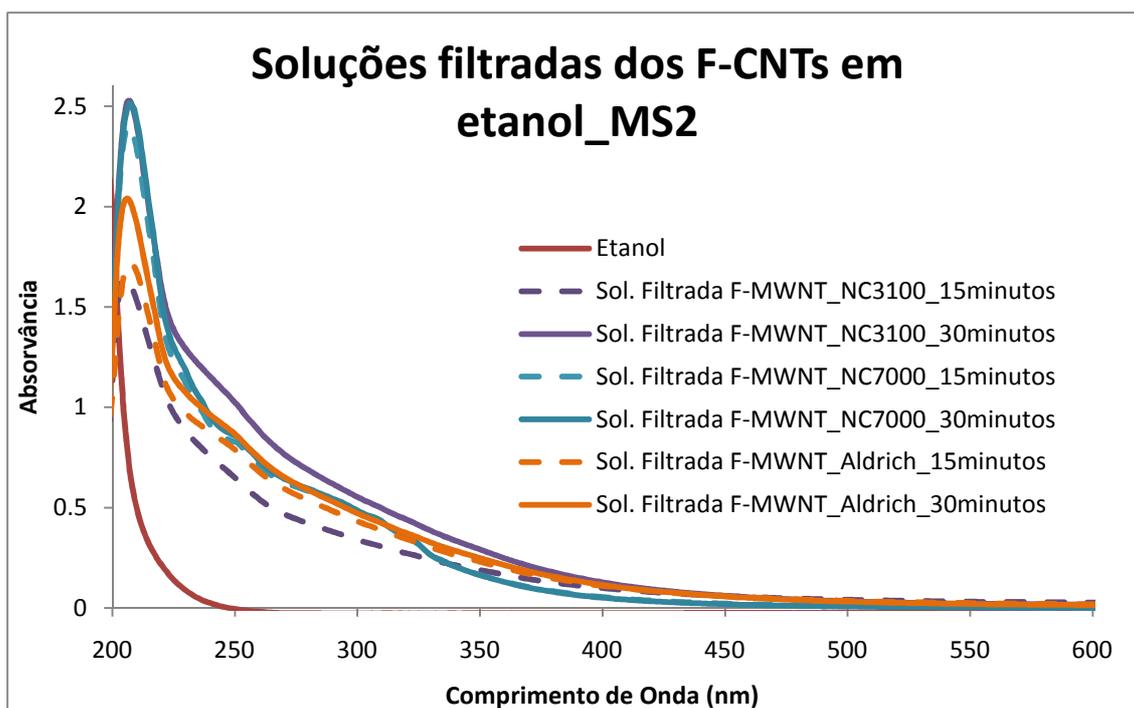


Figura 31: Espectros de UV - Visível das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados, em etanol, preparadas com a sonda MS2

Neste caso observa-se uma relação entre o tempo de aplicação de ultra-sons e a absorvância máxima. Para as soluções na condição de 30 minutos de aplicação de ultra-sons o pico de absorvância máximo ocorre a valores mais elevados que nas soluções filtradas na condição de 15 minutos de aplicação de ultra-sons. Para todas as soluções este pico máximo de absorvância ocorre próximo dos 207nm. Observa-se ainda que a absorção máxima das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados está fora da zona de absorção do próprio solvente.

A **figura 32** representa os espectros de UV – Visível das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados para o etanol, utilizando as mesmas condições de aplicação de ultra-sons para ambas (15 minutos com a sonda MS2).

Como se pode verificar, as soluções filtradas dos CNTs não funcionalizados tem uma absorvância muito menor que as soluções filtradas dos CNTs funcionalizados.

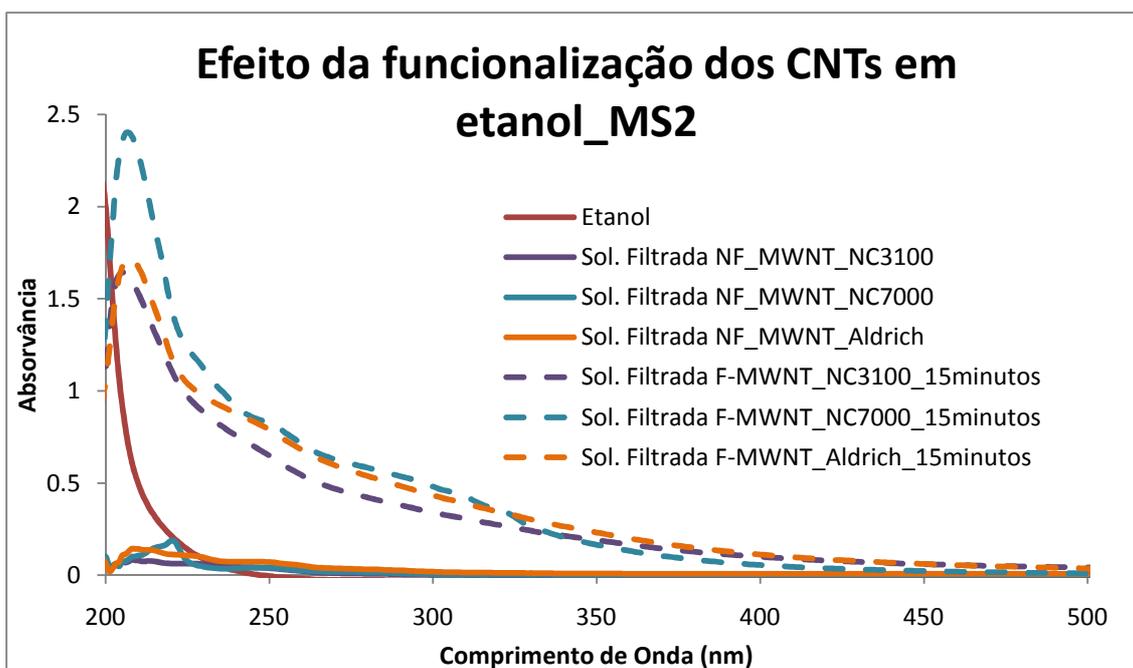


Figura 32: Espectros de UV - Visível das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados, em etanol, preparadas com a sonda MS2

A figura 33 representa os espectros de UV – Visível das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados, após aplicação de ultra-sons realizada em éter etílico.

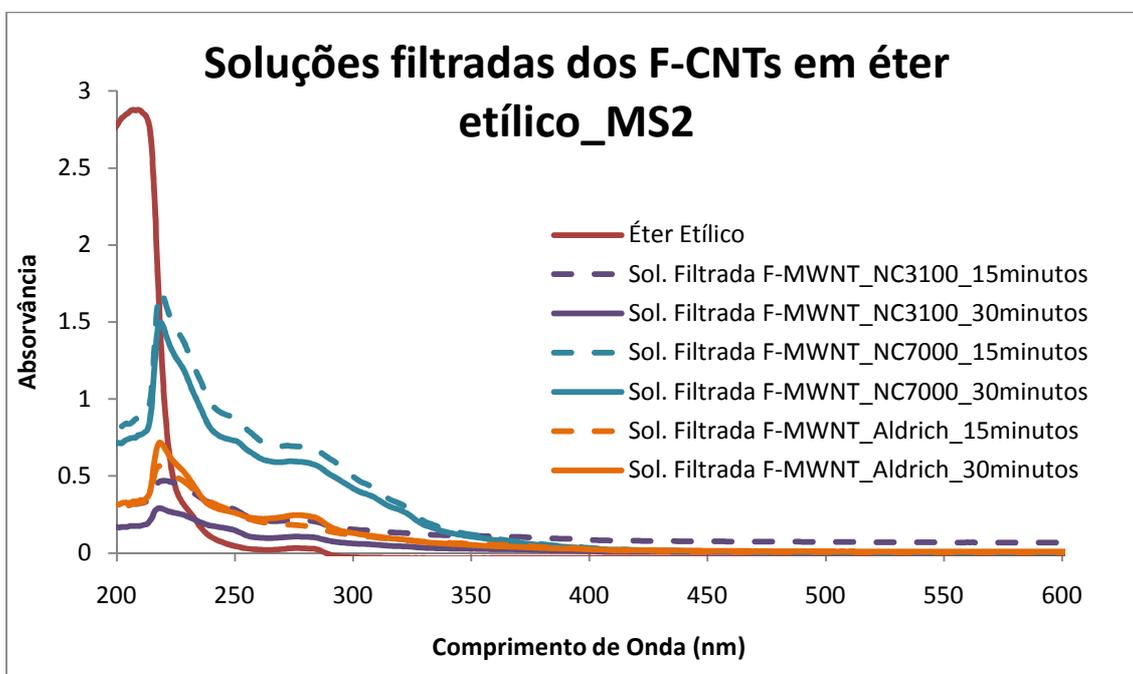


Figura 33: Espectros de UV - Visível das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados, em éter etílico, preparadas com a sonda MS2

Verifica-se que para as soluções filtradas dos F-MWNT_Aldrich a absorvância maior ocorre para a solução na condição de 30 minutos de aplicação de ultra-sons. Contrariamente, os valores mais elevados de absorvância para as soluções filtradas dos F-MWNT_NC3100 e F-MWNT_NC7000 ocorrem na condição de 15 minutos de aplicação de ultra-sons. Verifica-se ainda que os valores de absorvância mais elevados encontrados para este solvente são inferiores quando comparados com os outros solventes utilizados neste estudo. Os picos de absorvância máxima ocorrem, para estas soluções, a um comprimento de onda de 218nm.

Na **figura 34** apresenta-se a comparação dos espectros de UV – Visível para as soluções filtradas dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados, obtidos em éter etílico.

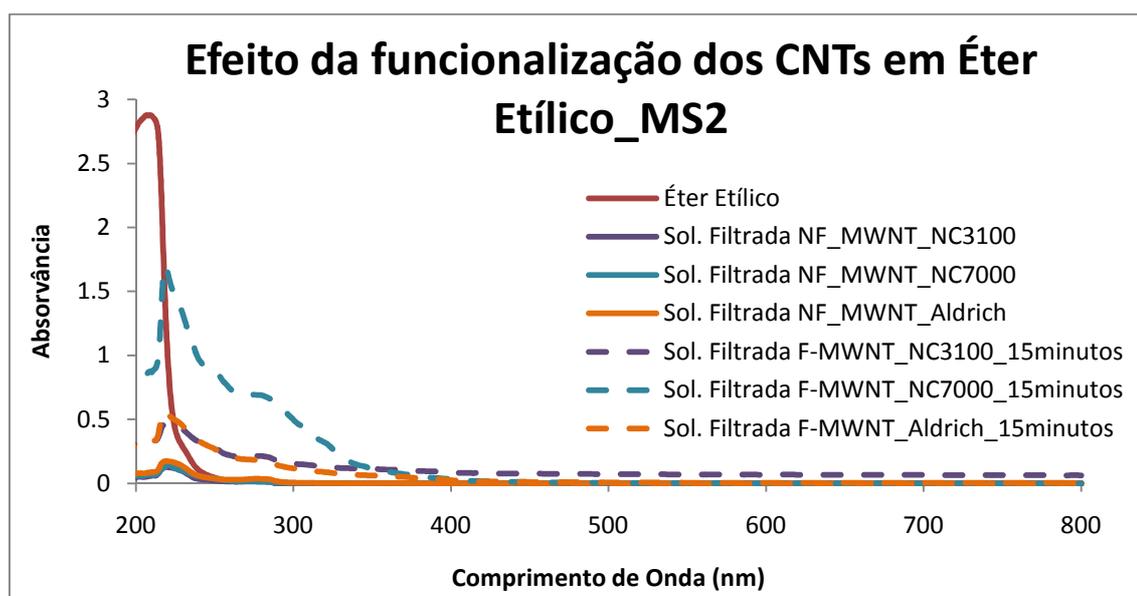


Figura 34: Espectros de UV - Visível das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados, em éter etílico, preparadas com a sonda MS2

Como se pode verificar, a absorvância das soluções filtradas dos CNTs não funcionalizados, após a aplicação de ultra-sons, é inferior à absorvância das soluções filtradas dos CNTs funcionalizados. Contudo, esta diferença não é tão acentuada como nos casos anteriores.

De uma forma geral, as soluções filtradas que apresentam maiores valores de absorvância são as soluções obtidas a partir de F-MWNT_NC7000.

Observa-se que o comprimento de onda a que ocorre o pico de absorvância máxima varia conforme o solvente. A **tabela 15** apresenta os valores dos picos de absorvância e comprimento de onda a que ocorrem.

Tabela 15: Comprimentos de onda a que ocorrem os picos de absorvância máxima nos diferentes solventes

Solvente	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)			
	SWNT	MWNT_NC3100	MWNT_NC7000	MWNT_Aldrich
Diclorometano	230	229	229	230
Metanol	-	215	209	209
Etanol	-	207	207	207
Éter Etilico	-	218	218	218

O índice polaridade do solvente pode provocar um desvio nos comprimentos de onda onde ocorrem os picos de absorvância. ⁽⁹¹⁾

A **tabela 16** apresenta os índices de polaridade para os solventes utilizados neste estudo. ⁽⁹⁸⁾

Tabela 16: Índice de polaridade dos solventes utilizados

Solvente	Metanol	Etanol	Diclorometano	Éter Etilico
Índice de polaridade	5,2	5,1	3,1	2,8

A camada externa dos CNTs que passou para a solução está funcionalizada, tendo assim mais afinidade para solventes polares. Assim, a solubilidade das nanofitas de grafeno será menor em éter etílico, apresentando menor absorção das suas soluções em comparação com os valores de absorção medidos nos solventes com maior polaridade.

Os picos de absorção observados na região do espectro compreendida entre 200 e 800nm correspondem a transições electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$. O

solvente em que se efectuam as medições afecta a posição destes picos de absorção. Assim, os picos correspondentes a transições $n \rightarrow \pi^*$ são deslocados para comprimentos de onda menores com o aumento de polaridade do solvente (desvio para o azul, ou “blue shift”). Para as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ é mais frequente observar o inverso: em solventes com maior polaridade as fortes interações entre o solvente e o soluto originam a uma redução da energia das orbitais ligantes e anti-ligantes, sendo este efeito normalmente maior para as anti-ligantes, reduzindo a diferença de energia entre π e π^* e produzindo um desvio para comprimentos de onda superiores (desvio para o vermelho, ou “red shift”).

O diclorometano apresenta um índice de polaridade mais elevado que o éter etílico e induz um deslocamento dos picos de absorvância máxima para comprimentos de onda mais elevados (230nm, desvio para o vermelho).

O etanol e o metanol são os solventes mais polares e apresentam um índice de polaridade semelhante, logo compreende-se que o comprimento de onda onde ocorrem os picos de absorvância máxima seja próximo. Sendo mais polares do que o éter etílico, seria de esperar que os picos de absorção máxima estivessem deslocados para comprimentos de onda superiores relativamente ao obtido em éter etílico, o que não se verifica. No entanto, a absorção do éter etílico coincide com a região do pico de absorvância das soluções (**Figuras 33 e 34**), e apesar de se recolher o espectro de diferença entre a solução e o solvente puro, é provável que o comprimento de onda do pico do grafeno obtido na solução esteja afectado de um erro considerável.

Observou-se que os picos de absorção máxima obtidos em diclorometano apresentam um grande desvio para o vermelho. Apesar do valor intermédio de índice de polaridade deste solvente, o grafeno produzido absorve a um comprimento de onda muito superior do que em qualquer dos outros solventes. Este desvio pode ser devido a um maior grau de funcionalização do grafeno produzido em diclorometano. Num trabalho recente, ainda em curso, observou-se que o simples aquecimento de CNTs em diclorometano originava a funcionalização dos nanotubos. Assim, é provável que os grafenos obtidos a partir de CNT funcionalizados, exfoliados em diclorometano, se encontrem

funcionalizados em maior extensão do que os exfoliados noutros solventes. Se assim for, as nanofitas de grafeno produzidas neste solvente devem ter uma interação muito maior com o próprio solvente e, por esse motivo, apesar da diferença de índice de polaridade relativamente ao etanol e metanol, a posição do pico de absorção sofrerá um desvio para comprimentos de onda superiores. Deve-se ainda ter em atenção que há outros factores que podem ter influência nestes desvios, tais como a dimensão das fitas de grafeno e a sua tendência para aglomerar.

4.2.3. Análise por espectroscopia de Raman

As soluções de grafeno obtidas a partir dos F-MWNT_NC3100, F-MWNT_NC7000 e F-MWNT_Aldrich, preparadas com a sonda MS2, na condição de 15 minutos de aplicação de ultra-sons, em etanol, foram analisadas por espectroscopia de Raman. As amostras foram obtidas por evaporação do solvente numa superfície de Si.

Os espectros de Raman, representados na **figura 35**, foram obtidos num microscópio de Raman equipado com um laser de HeCd, com o comprimento de onda de 532nm.

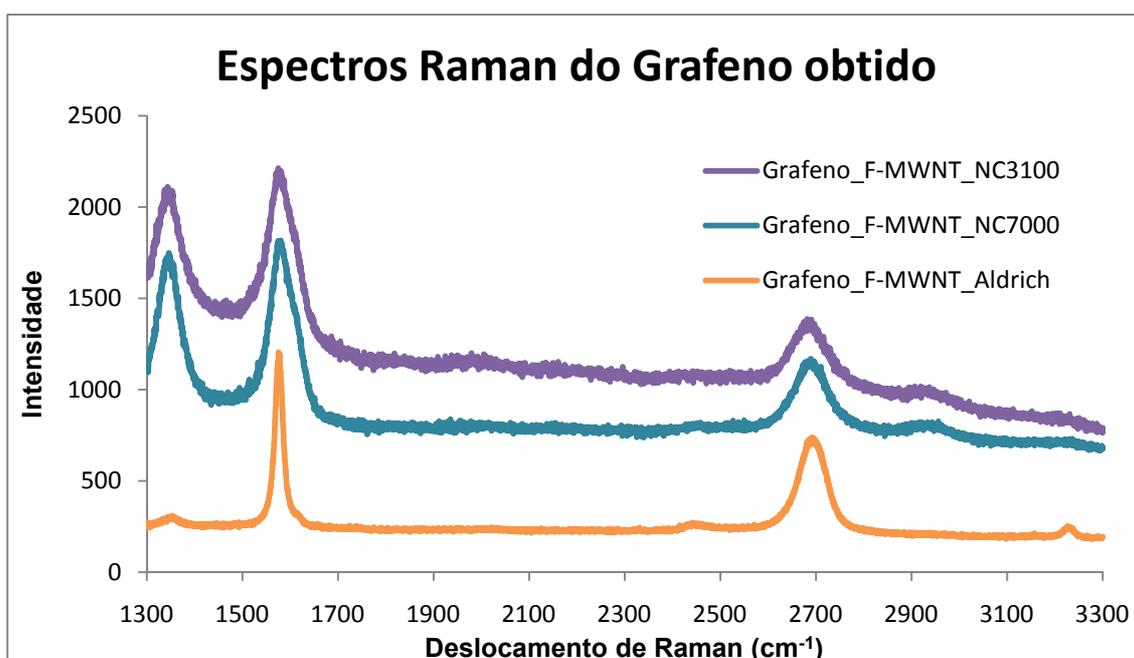


Figura 35: Espectros de Raman obtidos para as soluções de grafeno, em etanol, depositada sobre uma superfície de Si.

Observa-se que os espectros das amostras analisadas apresentam 3 picos que correspondem à banda D, G e G', que são característicos de estruturas grafíticas. O grafeno obtido a partir dos F-MWNT_Aldrich, apresenta uma banda D com uma intensidade muito baixa, com máximo do pico cerca dos 1333 cm^{-1} ; apresenta uma banda G intensa com um pico cerca dos 1575 cm^{-1} , e uma banda G' com uma intensidade cerca de metade da banda G, com um pico centrado nos 2678 cm^{-1} . Surge ainda uma banda a cerca de 3200 cm^{-1} , de menor intensidade, que pode corresponder à banda de ressonância de G (2G).

O grafeno obtido a partir dos F-MWNT_NC7000 e dos F-MWNT_NC3100 apresenta um espectro muito semelhante. Ambos os materiais têm uma banda D com uma intensidade mais elevada que no caso anterior, com o pico centrado cerca dos 1338 cm^{-1} . Apresentam uma banda G intensa com um pico por volta dos 1573 cm^{-1} e a banda G', tal como no caso anterior, com uma intensidade cerca de metade da banda G, com o pico centrado cerca dos 2670 cm^{-1} . O grafeno obtido a partir destes dois tipos de CNT apresenta ainda um ombro na banda G que pode corresponder à banda D' (próximo de 1610 cm^{-1}). A presença de uma banda de pequena intensidade próximo de 2920 cm^{-1} pode ser, por esse motivo, devida à combinação de D+D'. Esta banda não se encontra presente no espectro do grafeno obtido de F-MWNT_Aldrich pois esse grafeno não apresenta banda D'.

De uma forma geral todos os espectros apresentam a banda D com um pico próximo dos 1350 cm^{-1} , a banda G com um pico próximo dos 1580 cm^{-1} e uma banda G' muito simétrica e com um pico abaixo dos 2700 cm^{-1} , sendo estes os valores característicos do espectro de grafeno. ^{(93) (99) (94)}

A banda D corresponde à desordem da estrutura das nanofitas de grafeno. Verifica-se que, para o grafeno obtido a partir dos F-MWNT_NC3100 e F-MWNT_NC7000, esta banda apresenta uma intensidade razoável, o que poderá estar relacionado com o grau de funcionalização destas nanofitas de grafeno. Por outro lado, o grafeno obtido a partir dos F-MWNT_Aldrich apresenta uma banda D com uma intensidade muito baixa. Estas nanofitas apresentam uma largura muito superior uma vez que o diâmetro dos CNTs que lhes dão origem é também muito elevado (110-170nm). A intensidade desta

banda D poderá estar relacionada com a largura das nanofitas de grafeno, pois possui uma menor percentagem de carbono situado nas extremidades das nanofitas. As extremidades contribuem para a intensidade da banda D, quer pela funcionalização que poderão ter, quer pela sua estrutura (*armchair* ou *zigzag*).⁽⁹⁹⁾

A estrutura simétrica da banda G' é semelhante à estrutura apresentada na literatura⁽⁹⁴⁾ para o espectro de uma folha de grafeno apenas.

4.2.4. Observação das fitas de grafeno por microscopia óptica

As soluções filtradas dos CNTs funcionalizados que apresentaram maior absorvância no espectro de UV – Visível, quando foi utilizada a sonda MS7D, em diclorometano, foram analisadas por microscopia óptica. As amostras foram preparadas por deposição destas soluções numa lamela de quartzo.

A **figura 36** ilustra as imagens obtidas para a solução depositada dos F-SWNT.

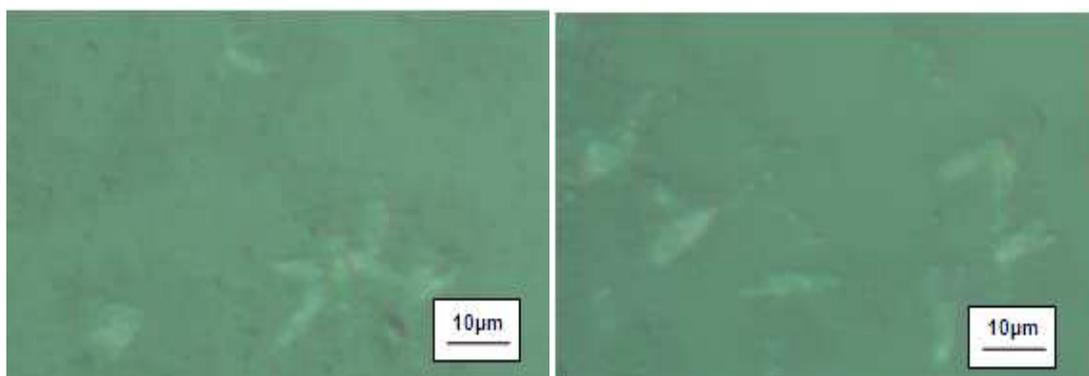


Figura 36: Imagens Microscopia Óptica em reflexão da solução filtrada dos F-SWNTs, em diclorometano, depositada sobre quartzo

As imagens referentes à solução depositada dos F-MWNT_NC3100 estão representadas na **figura 37**.

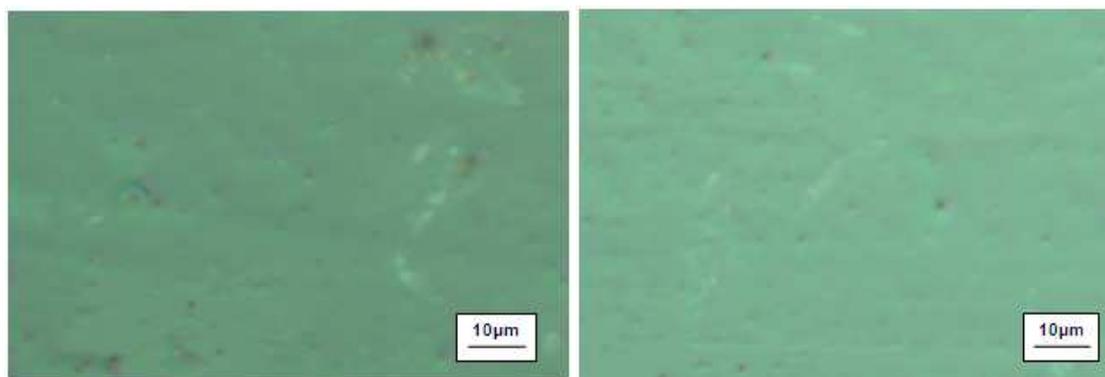


Figura 37: Imagens Microscopia Óptica em reflexão da solução filtrada dos F-MWNT_NC3100, em diclorometano, depositada sobre quartzo

A **figura 38** representa os resultados obtidos de microscopia óptica para a solução depositada dos F-MWNT_NC7000.



Figura 38: Imagens Microscopia Óptica em reflexão da solução filtrada dos F-MWNT_NC7000, em diclorometano, depositada sobre quartzo

A **figura 39** representa os resultados de microscopia óptica em reflexão para a solução depositada dos F-MWNT_Aldrich

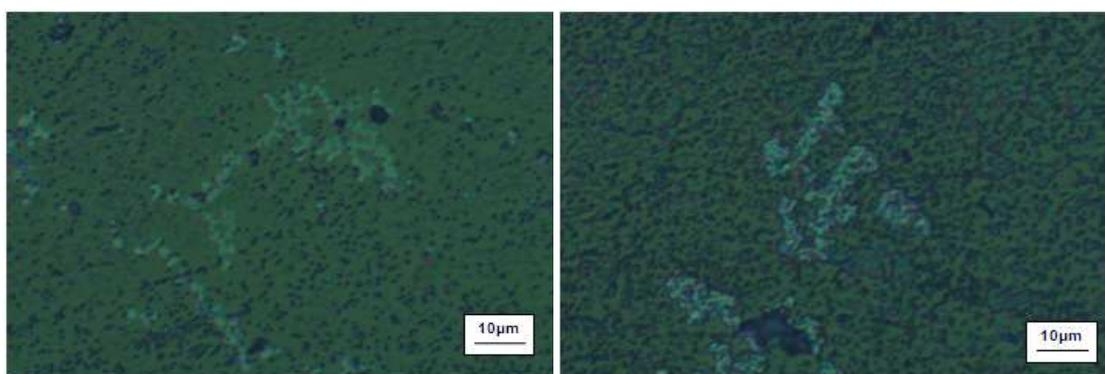


Figura 39: Imagens Microscopia Óptica em reflexão da solução filtrada dos F-MWNT_Aldrich, em diclorometano, depositada sobre quartzo

De uma forma geral todas as soluções depositadas dos diferentes CNTs apresentam partículas, que poderão ser aglomerados de fitas de grafeno. Pelas dimensões apresentadas, não se trata de fitas de grafeno individuais, mas tal como se observou por TEM, estas tendem a aglomerar ao longo do seu comprimento formando aglomerados alongados com dimensões que são possíveis observar por microscopia óptica.

Estudos anteriores efectuados no nosso laboratório mostraram a análise por STEM (microscopia electrónica de transmissão por varrimento) de uma solução dos F-MWNT_NC7000, que esteve sujeita a aplicação de ultra-sons durante 4h, com a mesma sonda e que apresenta um espectro de UV – Visível semelhante aos obtidos neste trabalho experimental para o diclorometano. ⁽⁹⁷⁾

A **figura 40** representa essas imagens de STEM

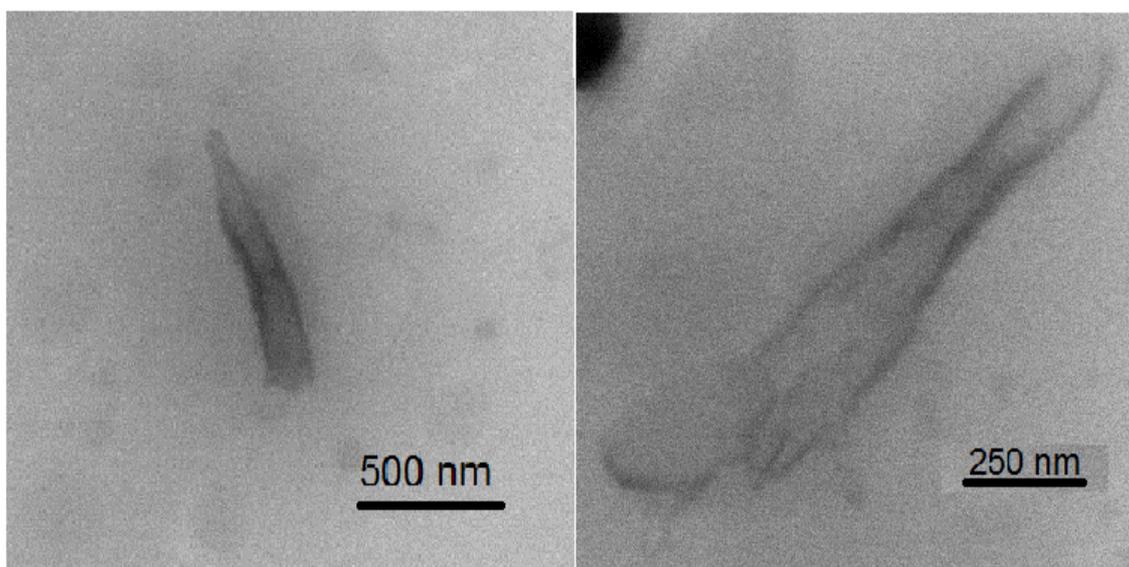


Figura 40: Imagens obtidas por STEM da solução filtrada dos F_MWNT_NC7000 na condição de 4 horas de aplicação de ultra-sons ⁽⁹⁷⁾

Da mesma forma a autora ⁽⁹⁷⁾ refere que estas partículas alongadas podem ser aglomerados de fitas de grafeno obtidas durante o “unzipping” da última camada dos CNTs funcionalizados.

4.2.5. Observação das fitas de grafeno por microscopia electrónica de transmissão (TEM)

A solução filtrada dos F-MWNT_NC7000 que esteve sujeita a 10 minutos de aplicação de ultra-sons com a sonda MS7D, em diclorometano, foi observada por microscopia electrónica de transmissão (TEM).

A técnica permitiu a observação de fitas de grafeno com cerca de 30 nm de largura, como se observa na **Figura 41**. No entanto, não foi possível efectuar observações com alta resolução, pois as nanofitas de grafeno não apresentavam estabilidade sob o feixe de electrões do microscópio. Este efeito é evidenciado na sequência de imagens obtidas da mesma amostra, ao longo do tempo de exposição ao feixe de electrões, apresentadas na **Figura 41** de **a** até **c**. Nesta figura observa-se o mesmo aglomerado de nanofitas progressivamente mais perturbado pela incidência do feixe de electrões.

A degradação das nanofitas poderá dever-se ao seu elevado grau de funcionalização. Estas fitas de grafeno observadas em TEM foram obtidas por exfoliação dos CNTs funcionalizados em diclorometano. Este solvente, tal com já foi referido, parece promover a funcionalização da superfície dos CNTs por si só, originando um elevado grau de funcionalização dos CNTs que dão origem às nanofitas. Estas retêm a funcionalização existente na última camada de grafeno dos CNTs, e ficam assim muito susceptíveis a degradação.

As dimensões dos aglomerados de nanofitas encontrados no TEM são semelhantes às dimensões dos domínios alongados observados por microscopia óptica e por STEM.

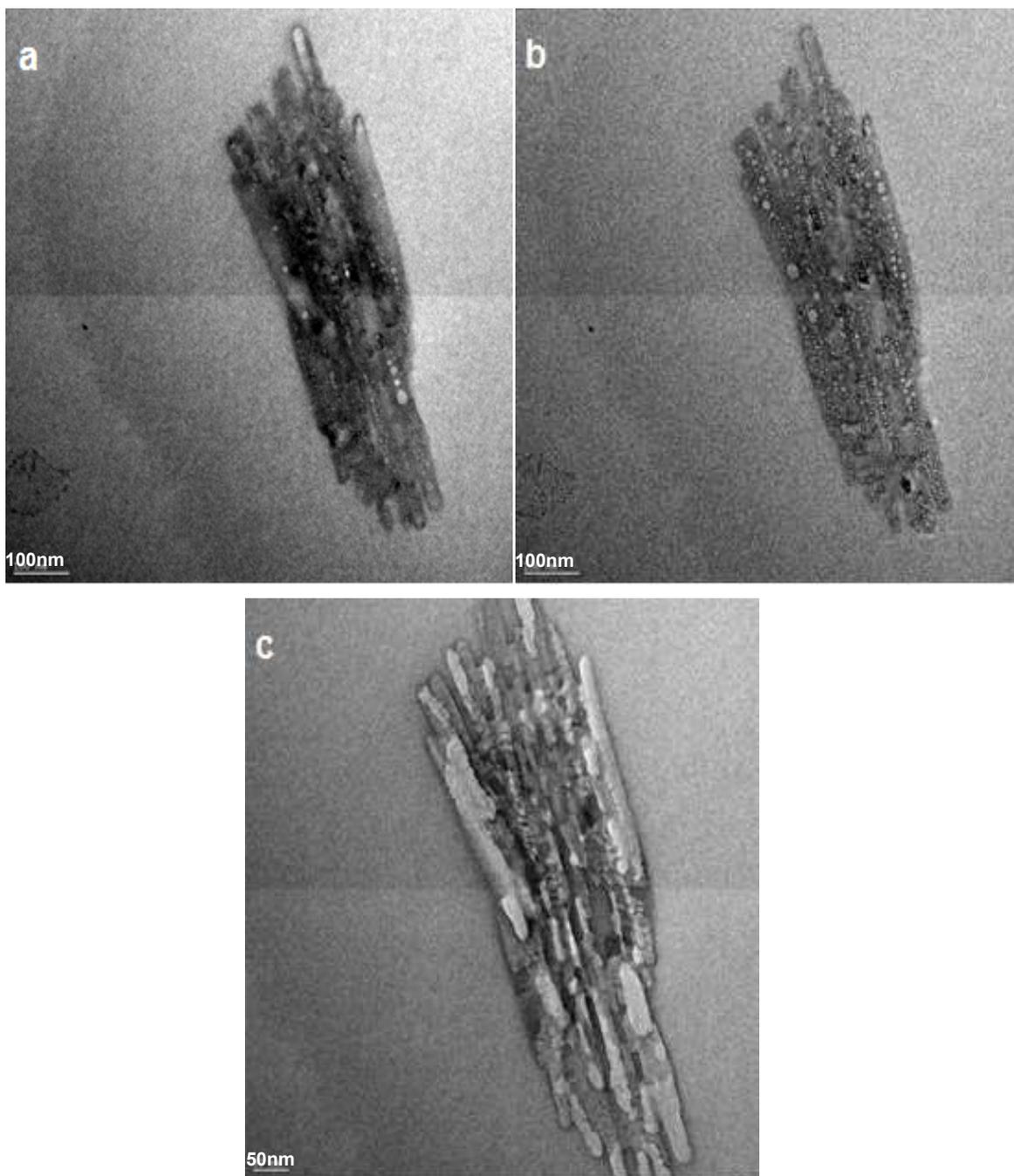


Figura 41: Imagens de TEM da solução filtrada dos F-MWNT_NC7000, em diclorometano, na condição de 10 minutos, com a sonda MS7D. De a para c as imagens correspondem ao mesmo conjunto de nanofitas com tempos de exposição ao feixe de electrões crescente.

4.2.6. Análise termogravimétrica das fitas de grafeno formadas em solução

Efectuaram-se ensaios de TGA dos resíduos sólidos obtidos por evaporação de algumas soluções de grafeno. Estas soluções foram preparadas, efectuando uma pesagem rigorosa dos CNTs funcionalizados, adicionando 10ml de diclorometano, e aplicando ultra-sons, com a sonda MS2, durante 15 minutos.

A **tabela 17** apresenta as condições utilizadas.

Tabela 17: Condições utilizadas na preparação das soluções de grafeno

Tipo de CNT	Massa (mg)	P _{min} (W)	P _{máx} (W)	Tempo de ultra-sons (min.)	Energia (KJ)
F-SWNT	4,0±0,5				
F-MWNT_NC3100	4,0±0,5	8	9	15	8
F-MWNT_NC7000	4,0±0,5				
F-MWNT_Aldrich	4,1±0,5				

Após a aplicação de ultra-sons, as soluções foram filtradas para balões volumétricos de 25ml, perfazendo o volume com a adição de solvente (**figura 42**).

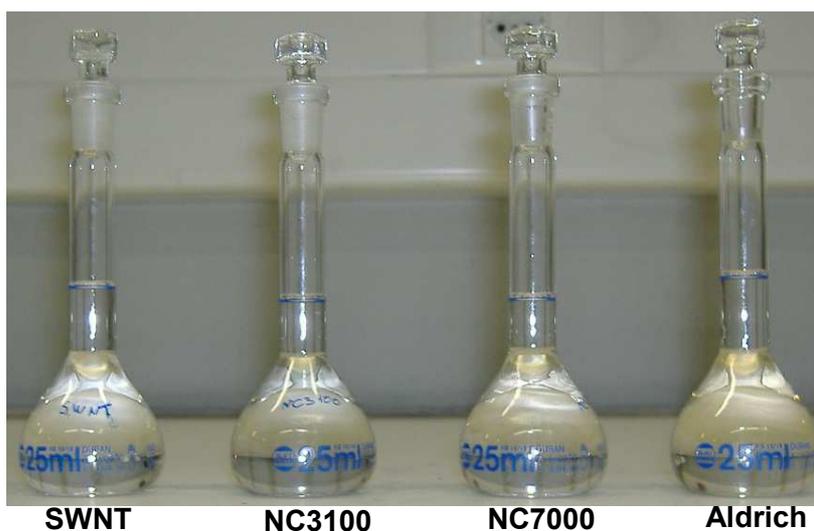


Figura 42: Soluções de grafeno após aplicação de ultra-sons aos CNTs funcionalizados, com a sonda MS2

Foram retirados 10ml de cada solução, dos balões volumétricos, com uma pipeta volumétrica. Cada 10ml de solução foi evaporado sobre o cadinho do equipamento de TGA cuja tara foi efectuada previamente, antes de cada deposição. Após a estabilização do valor da massa, foram efectuados os ensaios de termogravimetria sobre as amostras de grafeno depositadas

A **tabela 18** representa as concentrações de grafeno (mg/ml) obtidas para cada amostra.

Tabela 18: Concentrações obtidas para as soluções de grafeno

Solução	Massa (mg)	Concentração (mg/ml)
Grafeno F-SWNT	0,4186 ± 0,0005	0,0419 ± 0,0002
Grafeno F-MWNT_NC3100	0,4286 ± 0,0005	0,0429 ± 0,0002
Grafeno F-MWNT_NC7000	0,7020 ± 0,0005	0,0702 ± 0,0003
Grafeno F-MWNT_Aldrich	0,6355 ± 0,0005	0,0635 ± 0,0002

A **figura 43** representa os ensaios de TGA efectuados para os resíduos das diversas soluções.

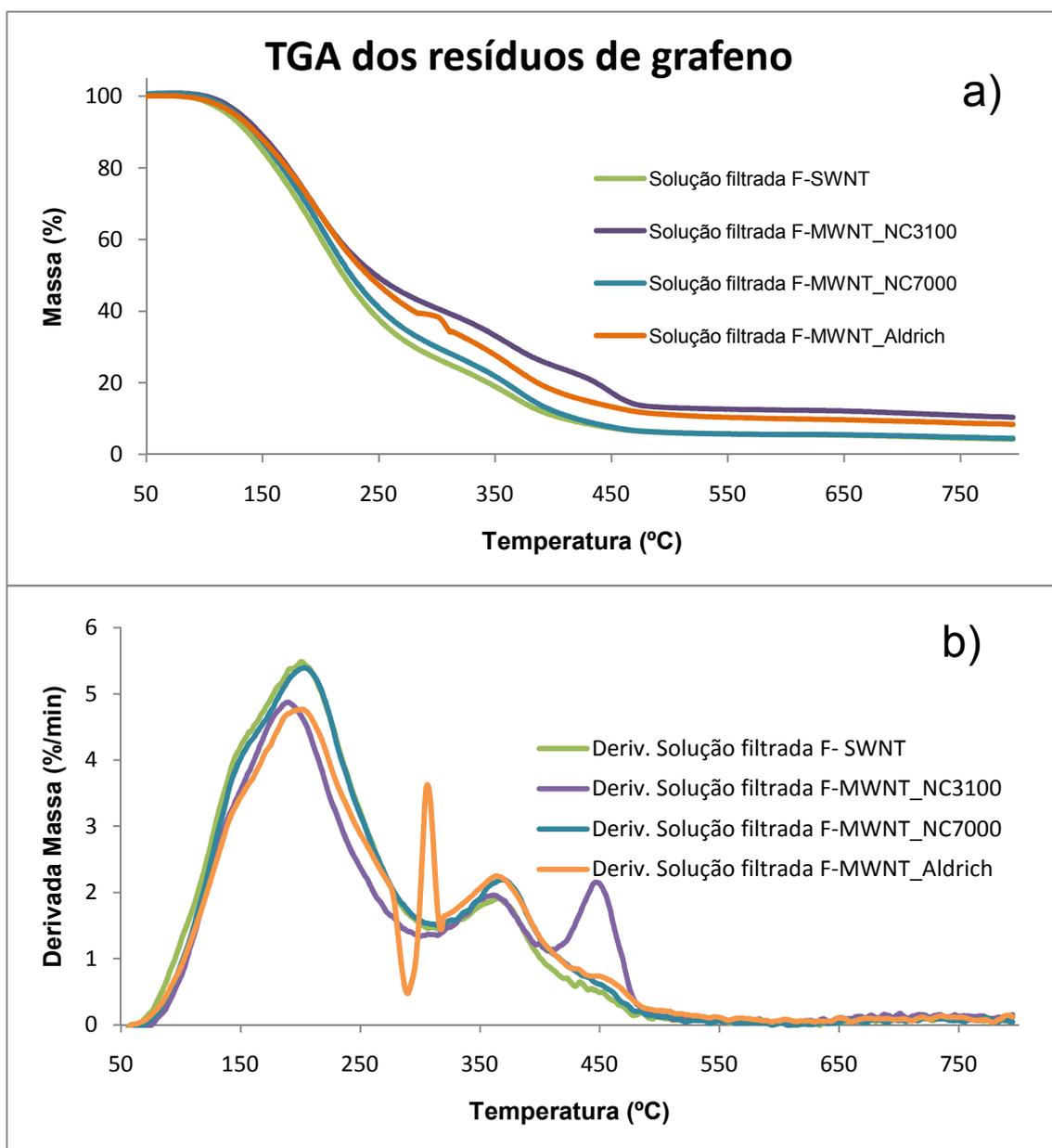


Figura 43: Ensaios de TGA para os resíduos formados a partir das diferentes soluções de grafeno: a) curvas de perda de massa; b) derivadas da perda de massa

Apesar de a massa de grafeno usada nos ensaios de TGA ser muito pequena e o ensaio ter sido realizado no limite de sensibilidade do aparelho, verifica-se que todas as curvas de perda de massa apresentam um comportamento semelhante. Observa-se que a perda de massa ocorre em dois processos, sendo o segundo processo no intervalo de temperatura muito próximo ao intervalo de temperatura que corresponde à perda de massa dos grupos funcionais dos nanotubos funcionalizados.

Com o objectivo de avaliar a extensão da exfoliação dos CNTs funcionalizados, efectuaram-se também ensaios de TGA dos CNTs filtrados após a aplicação de ultra-sons (Ex_F-CNTs).

A **figura 44** representa os resultados de TGA para os F-SWNT filtrados, fazendo também uma comparação com os F-SWNT antes da exfoliação.

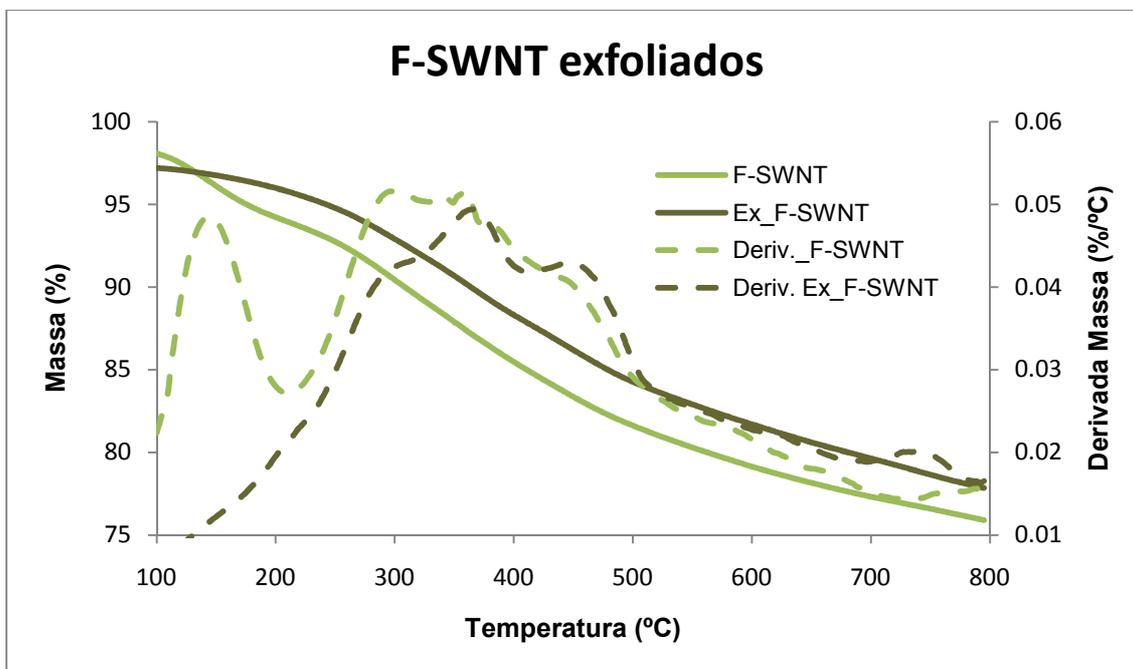


Figura 44: Resultados de TGA para os F-SWNT exfoliados e F-SWNT antes da aplicação de ultra-sons

Verifica-se através do gráfico que a percentagem de perda de massa dos F-SWNT exfoliados é ligeiramente menor que os F-SWNT de partida, em cerca de 2%. Não é uma diferença muito significativa ao contrário do que se esperaria. Este resultado pode ser devido a dois motivos diferentes: i) a maior parte do SWNT filtrados ainda contém funcionalização ou ii) devido à possibilidade indicada anteriormente de que os CNTs podem ser funcionalizados apenas por reacção com o diclorometano. Através das curvas da derivada da massa observa-se que para os F-SWNT exfoliados a perda de massa ocorre apenas num passo, não apresentando o processo inicial dos F-SWNT de partida.

A **figura 45** representa as curvas de TGA para os F-MWNT_NC3100 exfoliados e a sua comparação com a curva de TGA dos mesmos CNTs antes da aplicação de ultra-sons.

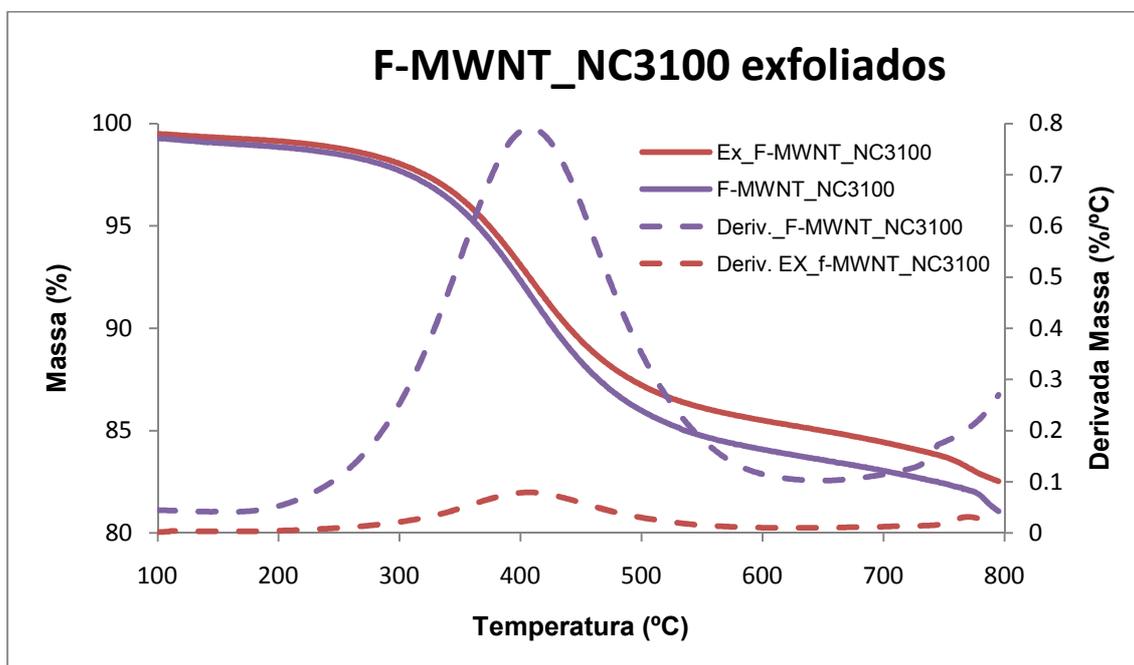


Figura 45: Resultados de TGA para os F-MWNT_NC3100 exfoliados e F-MWNT_NC3100 antes da aplicação de ultra-sons

Através da figura observa-se que a percentagem de perda de massa dos F-MWNT_NC3100 exfoliados é ligeiramente inferior à dos F-MWNT_NC3100 de partida em cerca de 2%. Através das curvas da derivada da massa verifica-se que a perda de massa para ambos ocorre apenas num processo, processo este que ocorre no mesmo intervalo de temperatura.

A **figura 46** representa as curvas de TGA para os F-MWNT_NC7000 exfoliados e a sua comparação com a curva de TGA dos mesmos CNTs antes da aplicação de ultra-sons.

Verifica-se que a perda de massa dos F-MWNT_NC7000 exfoliados é menor que a dos F-MWNT_NC7000 de partida em cerca de 5%.

As curvas da derivada da massa, para este caso, apresentam-se também muito semelhantes.

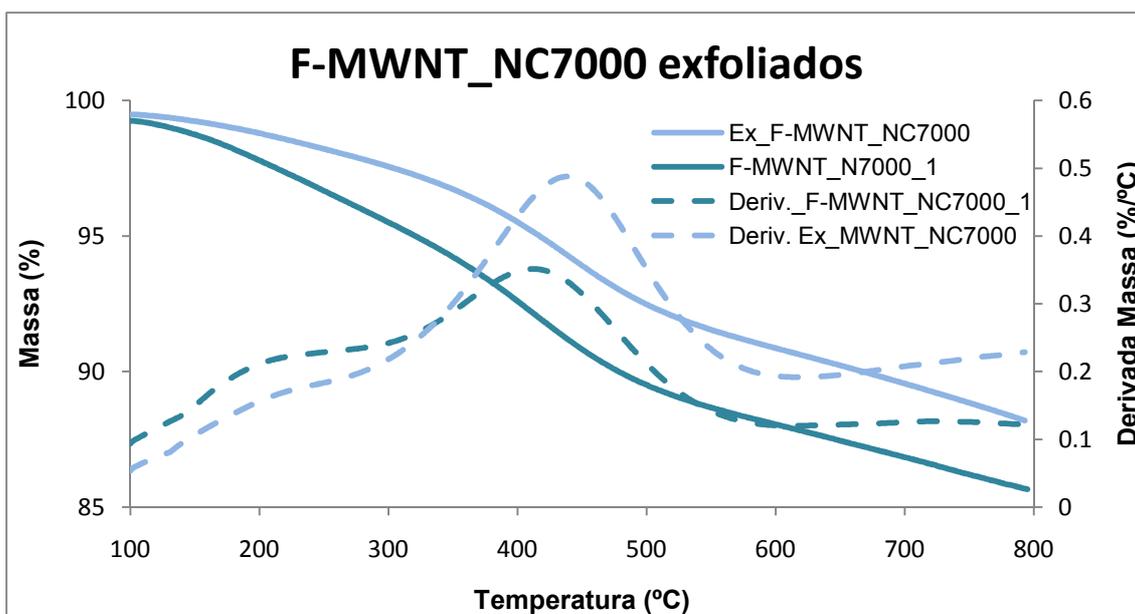


Figura 46: Resultados de TGA para os F-MWNT_NC7000 exfoliados e F-MWNT_NC7000 antes da aplicação de ultra-sons

A **figura 47** representa as curvas da TGA para os F-MWNT_Aldrich exfoliados e a sua comparação com os F-MWNT_Aldrich de partida.

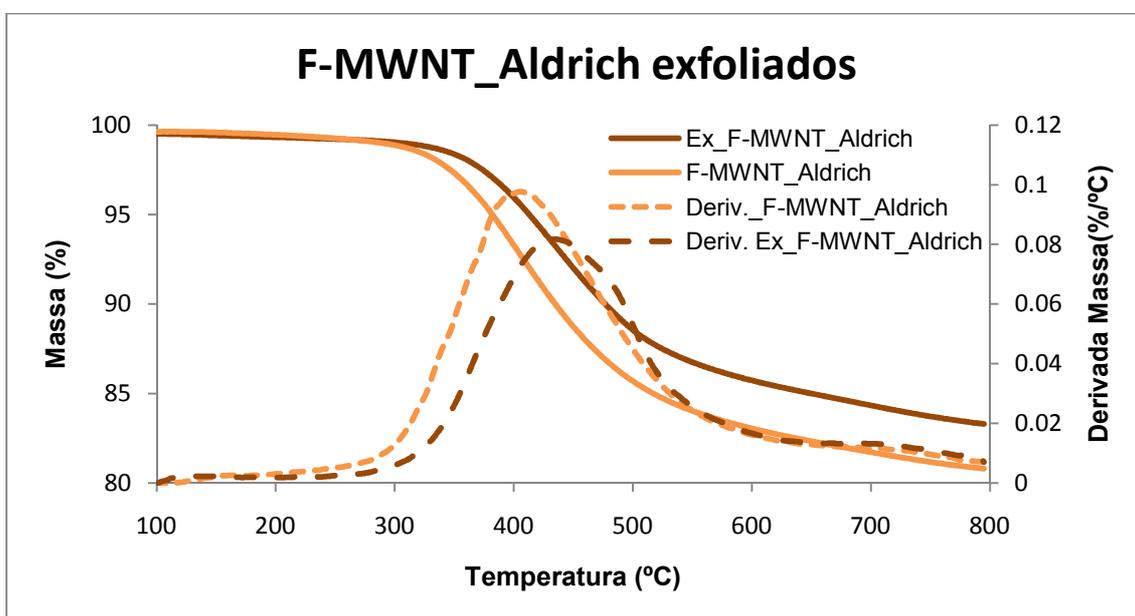


Figura 47: Resultados de TGA para os F-MWNT_Aldrich exfoliados e F-MWNT_Aldrich antes da aplicação de ultra-sons

Verifica-se, através do gráfico, que a percentagem de perda de massa dos F-MWNT_Aldrich exfoliados é menor que a dos F-MWNT_Aldrich de partida em

cerca de 5%, tal como os F-MWNT_NC7000 exfoliados. As curvas da derivada da massa apresentam-se neste caso também muito semelhantes.

Verificou-se que os nanotubos que apresentavam maior grau de pureza, os MWNT_NC3100 e os MWNT_Aldrich, eram termicamente estáveis até temperaturas próximas de 300 °C, sofrendo degradação dos grupos funcionais até cerca dos 450-500 °C. Para estes nanotubos verificou-se que, após a exfoliação, o processo de decomposição térmica era semelhante mas iniciava a uma temperatura ligeiramente superior. Os nanotubos com maior grau de contaminação por impurezas, os SWNT e os MWNT_NC7000, apresentavam ambos um passo de decomposição térmica a temperatura inferior (150-200 °C) que desapareceu na totalidade (SWNTs) ou reduziu consideravelmente (MWNT_NC7000) após exfoliação, confirmando que a funcionalização e posteriores passos de lavagem eliminaram grande parte das impurezas e carbono amorfo presente nos nanotubos originais. Para além disso apresentavam outro passo de decomposição térmica a temperatura superior, tal como para os nanotubos de maior grau de pureza, e a mesma tendência para aumento da temperatura de decomposição após a exfoliação.

Esta observação é compatível com a observação da funcionalização dos nanotubos pelo próprio solvente (diclorometano), e mostra que os grupos funcionais introduzidos são um pouco mais estáveis termicamente do que os grupos funcionais introduzidos pela cicloadição dipolar 1,3.

4.3. Determinação da absorvidade mássica das fitas de grafeno em diclorometano

As soluções de grafeno preparadas como indicado em **4.2.6**, com concentração mássica de grafeno aproximadamente conhecida, foram usadas para a determinação do valor de absorvidade mássica, α , para o grafeno produzido a partir de cada tipo de nanotubos de carbono. Para tal efectuaram-se os espectros de UV – Visível, em absorção, para todas as soluções

A **figura 48** representa os espectros de UV – Visível para as soluções preparadas.

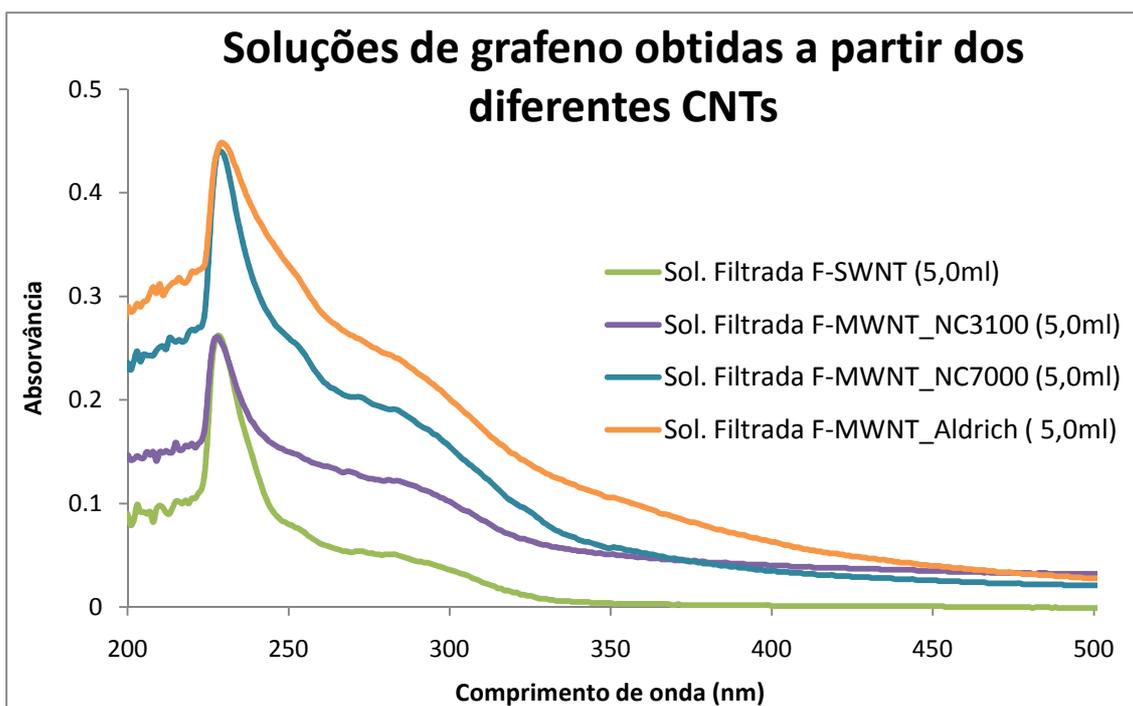


Figura 48: Espectros de UV - Visível das soluções de grafeno obtidas a partir dos diferentes CNTs

Verifica-se que os picos de absorvância ocorrem, para todas as soluções, a 229nm. As soluções dos F-MWNT_Aldrich e dos F-MWNT_NC7000 apresentam maior intensidade de absorvância do que as soluções dos F-SWNT e F-MWNT_NC3100. Estes resultados vão de encontro aos valores de concentração calculados anteriormente (**tabela 18**). Segundo a lei de Lambert Beer, a absorvância é directamente proporcional à concentração da solução, neste sentido os valores de concentração para as soluções dos F-SWNT e F-MWNT_NC3100 também são menores que as concentrações das soluções dos F-MWNT_NC7000 e F-MWNT_Aldrich.

A partir dos 5ml iniciais de cada solução, foram efectuadas diluições sucessivas adicionando 0,5ml de solvente com uma pipeta automática de volume ajustável. De cada vez que se adicionou 0,5ml de solvente, foi obtido o espectro de UV- Visível da solução resultante.

A **figura 49** representa os espectros das diluições da solução dos F-SWNT.

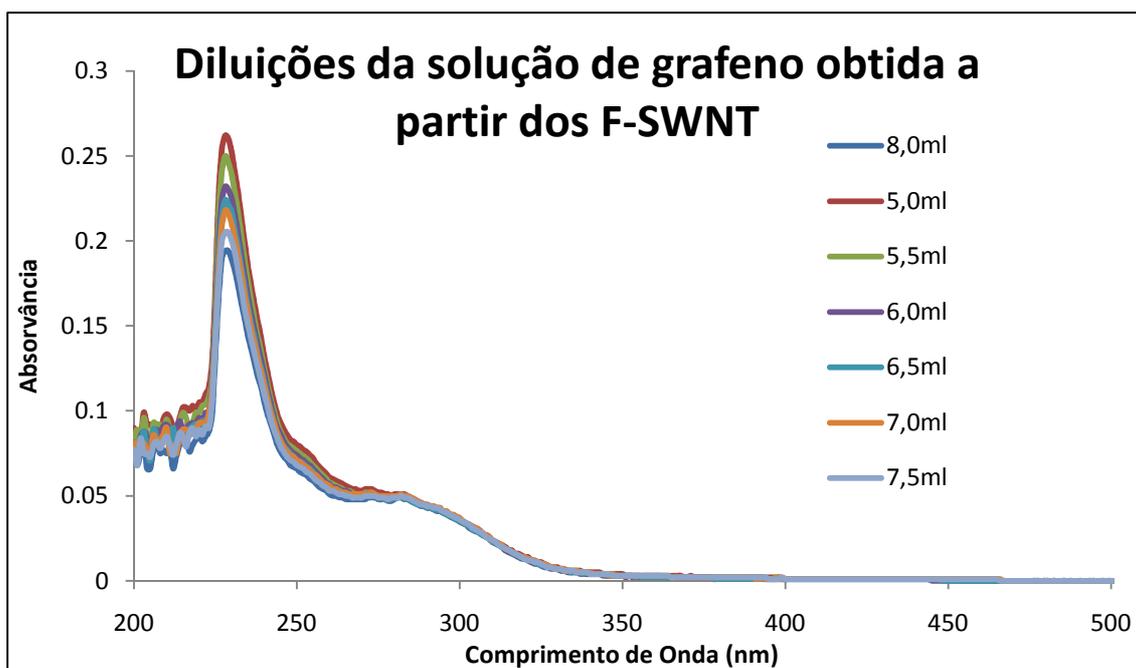


Figura 49: Espectros de UV - Visível das soluções de grafeno produzidas a partir dos F-SWNT a várias diluições

A figura 50 representa os espectros de UV – Visível das diluições da solução dos F-MWNT_NC3100

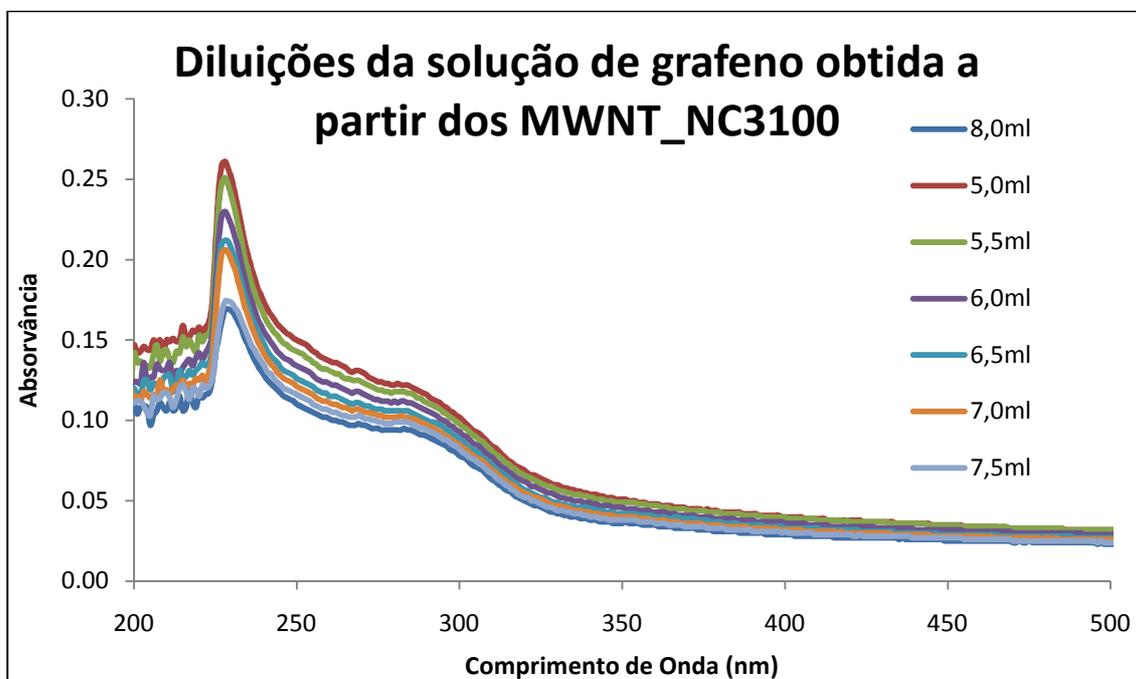


Figura 50: Espectros de UV - Visível das soluções de grafeno produzidas a partir dos F-MWNT_NC3100 a várias diluições

A **figura 51** representa os espectros de UV – Visível das diluições da solução dos F-MWNT_NC7000.

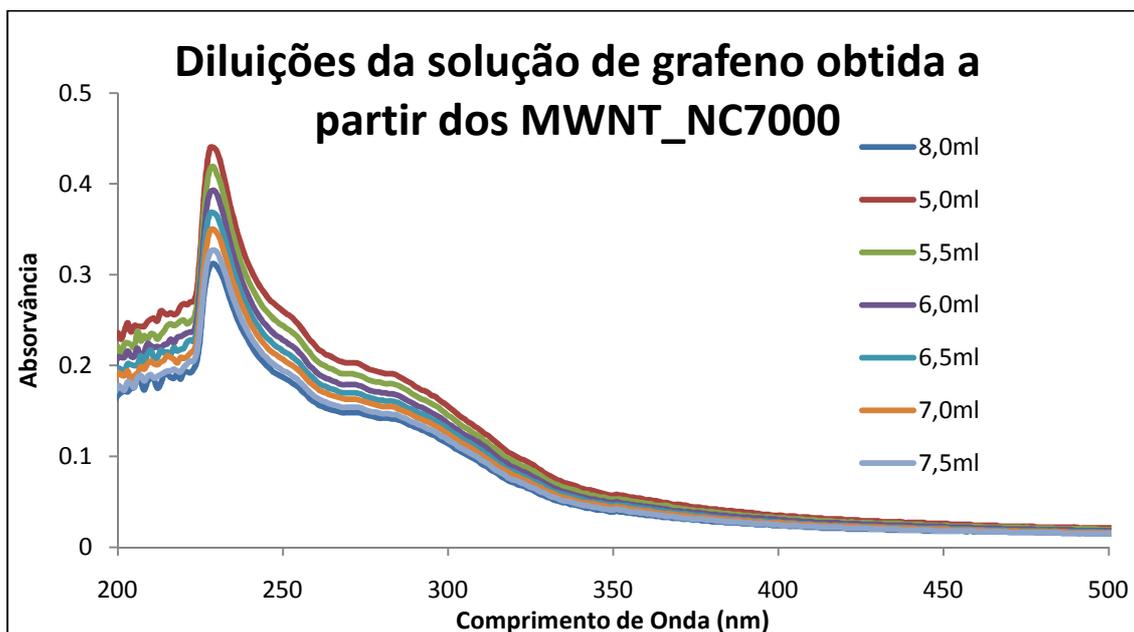


Figura 51: Espectros de UV - Visível das soluções de grafeno produzidas a partir dos F-MWNT_NC7000 a várias diluições

A **figura 52** representa os espectros de UV – Visível das diluições da solução dos F-MWNT_Aldrich.

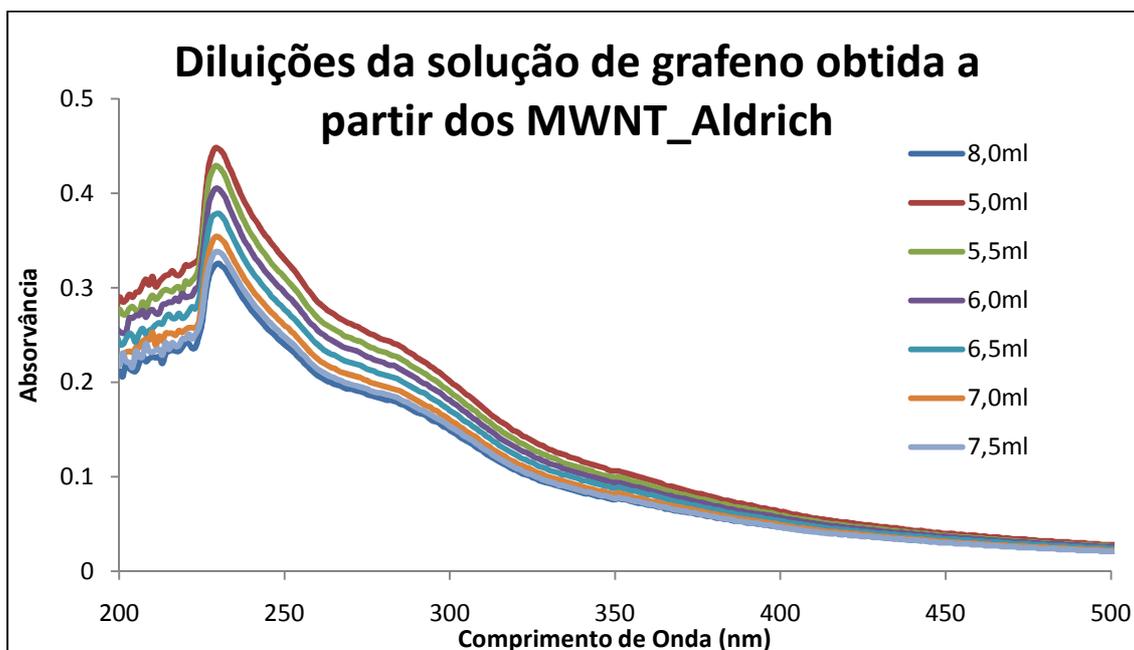


Figura 52: Espectros de UV - Visível das soluções de grafeno produzidas a partir dos F-MWNT_Aldrich a várias diluições

A partir dos espectros obtidos na gama de diluições realizadas e das concentrações calculadas anteriormente (**Tabela 18**) foram traçadas as curvas que representam a variação da absorvância das soluções de grafeno com a concentração. Assim, obtiveram-se as rectas de calibração para cada solução, o que permitiu obter o valor da absorvidade mássica para cada uma das soluções de grafeno a partir dos respectivos declives.

A **figura 53** representa as rectas obtidas para cada solução.

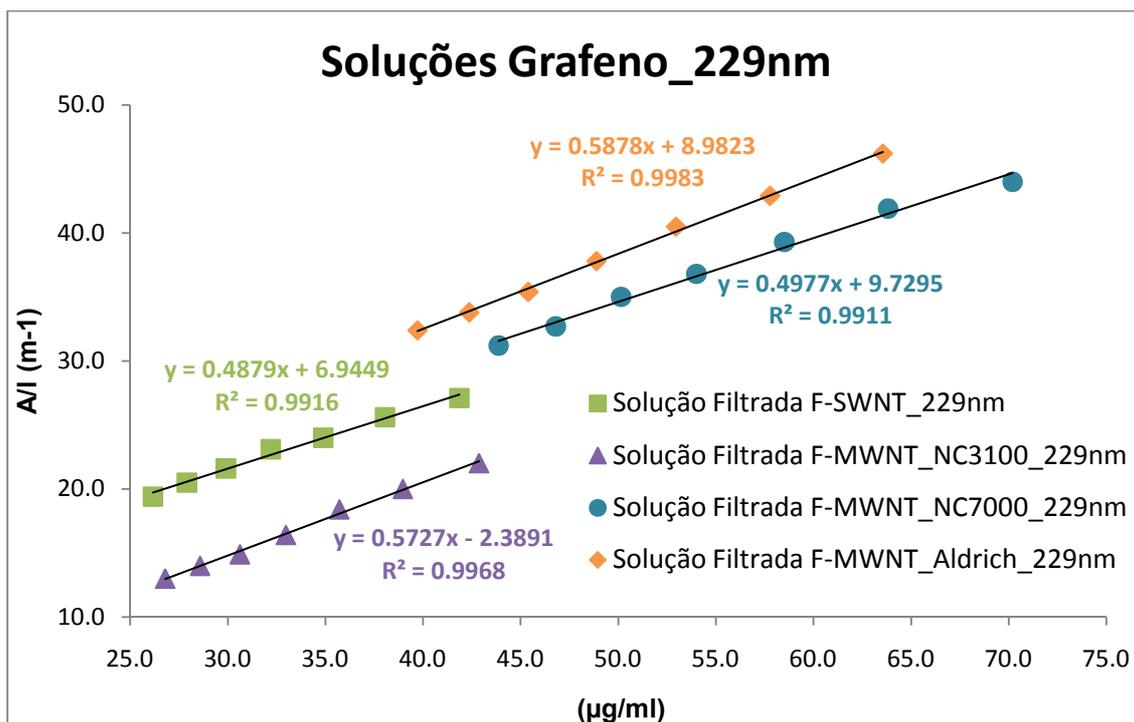


Figura 53: Rectas de calibração para as diferentes soluções de grafeno

Verifica-se através do gráfico que todas as soluções apresentam curvas de calibração com declives semelhantes. As soluções apresentam um comportamento linear, de acordo com a lei de Lambert-Beer.

A **tabela 19** apresenta os valores experimentais de absorvidade mássica (α) obtidos neste trabalho, assim como valores de absorvidade mássica encontrados na literatura.

Tabela 19: Valores de absorvidade mássica experimentais e comparação com valores descritos na literatura.

Solução	α (L.g ⁻¹ .m ⁻¹)	$\alpha_{ref.}$ (L.g ⁻¹ .m ⁻¹)
Grafeno F-SWNT	488	5300 (230 nm) ⁽⁹⁶⁾
Grafeno F-MWNT_NC3100	573	
Grafeno F-MWNT_NC7000	498	2460 (660 nm) ⁽¹⁰⁰⁾
Grafeno F-MWNT_Aldrich	588	2400 (419 nm) ⁽¹⁰¹⁾

Os valores de referência dizem respeito a soluções de grafeno obtidas através da exfoliação da grafite. O valor de α de referência 5300 L.g⁻¹m⁻¹ corresponde a folhas de grafeno em solução obtidas a partir de grafite muito oxidada, o valor de α de referência 2460 L.g⁻¹m⁻¹ corresponde a folhas de grafeno obtidas a partir da exfoliação da grafite não funcionalizada, em solução e o valor de α de referência 2400 L.g⁻¹m⁻¹ corresponde a folhas de grafeno obtidas a partir da exfoliação da grafite, também funcionalizadas, em solução.

Os valores de absorvidade para o grafeno obtido neste trabalho experimental, a partir dos diferentes CNTs, são semelhantes entre si. Tratando-se de fitas de grafeno obtidas a partir de exfoliação de diferentes CNTs é de esperar que apresentem algumas diferenças entre si, no que diz respeito aos valores de absorvidade mássica obtidos. A diferença entre os valores experimentais e os valores de referência pode estar relacionada com as dimensões das folhas de grafeno e com a própria funcionalização.

No entanto, os valores medidos encontram-se cerca de uma ordem de grandeza abaixo de outros valores encontrados na literatura. Este resultado pode ser justificado pelo excessivo grau de funcionalização em que estas nanofitas se encontram. Como as nanofitas foram produzidas a partir dos CNTs funcionalizados em diclorometano, e uma vez que as fitas de grafeno obtidas se devem encontrar muito funcionalizadas, haverá uma maior quantidade de carbonos sp³, o que irá afectar profundamente a estrutura conjugada

característica do grafeno. Assim, a absorvância no UV - Visível devida à estrutura de grafeno deve diminuir significativamente.

Para este material, a massa (e por consequência a concentração mássica) das fitas de grafeno é elevada, uma vez que haverá um grande número de grupos funcionais ligados covalentemente à sua superfície. Estudos recentes efectuados no nosso laboratório, no âmbito de uma outra tese de mestrado, mostraram que os valores de absorvância mássica calculados para soluções de fitas de grafeno produzidas em etanol, a partir dos F-MWNT_NC7000, se encontram na mesma ordem de grandeza dos valores descritos na literatura, apesar da massa de grafeno que deu origem às soluções preparadas ser inferior.

É ainda interessante notar que as soluções de grafeno obtidas a partir dos CNTs com maior grau de pureza (MWNT_NC3100 e MWNT_Aldrich) apresentam valores de α próximos, observando-se o mesmo relativamente às soluções de grafeno obtidas a partir dos CNTs com maior grau de contaminação com impurezas (SWNTs e MWNT_NC7000). Considerando estas duas classes (CNT mais puros e menos puros) e comparando os valores de α obtidos, observa-se um aumento de absorvância mássica para o grafeno de maiores dimensões, ou seja, obtido a partir de CNT de maiores dimensões.

Conclusões

Neste trabalho testou-se a possibilidade de obtenção de fitas de grafeno por exfoliação ou “unzipping” de diferentes tipos de CNTs funcionalizados usando a reacção de cicloadição dipolar 1,3. A obtenção destas fitas de grafeno foi efectuada em solução, em diferentes solventes, por aplicação de energia suficiente para produzir o efeito de “unzipping” nos CNTs funcionalizados. As soluções preparadas foram analisadas de modo a encontrar evidência para a produção das fitas de grafeno.

As análises de TGA dos diferentes tipos de CNTs funcionalizados mostraram que ocorreu a modificação da superfície dos CNTs promovida pela reacção de cicloadição dipolar 1,3. Os SWNT funcionalizados apresentaram uma percentagem de perda de massa de cerca de 21%, os MWNT_NC3100 e os MWNT_Aldrich funcionalizados cerca de 17%, e os MWNT_NC7000 cerca de 14%. Estes resultados, de uma forma qualitativa, estão de acordo com valores descritos na literatura.⁽⁹⁵⁾

A análise de FTIR-ATR dos CNTs funcionalizados permitiu identificar bandas características de alguns grupos funcionais resultantes da funcionalização, nomeadamente as bandas de absorção relativas às ligações C=O ($1650-1800\text{cm}^{-1}$), C-O ($1150-1250\text{cm}^{-1}$) e um aumento da intensidade da banda relativa às ligações C-C sp^3 ($1490-1580\text{cm}^{-1}$), para os CNTs funcionalizados. No entanto, quanto maior o diâmetro dos CNTs, menor a intensidade das bandas obtidas no espectro, pois a análise da superfície inclui uma proporção cada vez maior de material com estrutura de grafite relativamente à porção de superfície efectivamente analisada.

Através da análise das soluções filtradas por UV – Visível verificou-se não ser possível estabelecer uma relação directa entre o tempo de aplicação de ultra-sons e a absorvância máxima obtida para ambas as sondas. Contudo, apesar da maior estabilidade e maior densidade de energia fornecida pela sonda MS2, foi com a sonda MS7D que ocorreram os valores mais elevados de absorvância. As medições realizadas em diferentes solventes revelaram um deslocamento do comprimento de onda onde ocorre a absorvância máxima. Este facto pode estar relacionado com a polaridade do solvente, assim como com o grau de funcionalização dos CNT. O éter etílico apresenta-se como o solvente em que os valores de absorvância máxima são menores. Sendo este o solvente menos polar,

deve apresentar menor afinidade com as fitas de grafeno produzidas uma vez que estas se encontram funcionalizadas.

A análise por espectroscopia de Raman indicou que os resíduos depositados por evaporação do solvente numa superfície de Si apresentam um espectro característico de uma estrutura graffítica, devendo corresponder a grafeno, já que não se encontram em solução outras espécies que possam originar o mesmo tipo de sinal.

As imagens obtidas por TEM permitiram identificar a presença de aglomerados de fitas de grafeno. Estes resultados estão em concordância com as imagens obtidas por microscopia óptica para a mesma solução. As observações realizadas por microscopia óptica mostraram, para todos os resíduos depositados por evaporação do solvente sob quartzo, partículas alongadas com dimensões semelhantes, que podem ser aglomerados de fitas de grafeno.

A análise de TGA das fitas de grafeno depositadas por evaporação do solvente sobre o cadinho usado na balança deste equipamento apresentaram curvas de percentagem de perda de massa semelhantes para todas as amostras. Os ensaios foram, no entanto, realizados sobre quantidades muito pequenas de grafeno, por isso não foi possível a análise quantitativa. Observou-se que o segundo processo de perda de massa ocorreu num intervalo de temperatura semelhante ao intervalo de temperatura correspondente à perda de massa dos grupos funcionais dos CNTs funcionalizados de partida.

A análise de TGA realizada sobre os CNTs exfoliados apresentou uma percentagem de perda de massa significativa, inferior apenas em cerca de 2 a 5% dos CNTs funcionalizados de partida. Esta observação pode ser devida a funcionalização dos CNT pelo próprio solvente (diclorometano).

Determinaram-se os valores de absorvidade mássica das soluções de fitas de grafeno em diclorometano, obtidas a partir dos diferentes tipos de CNT testados, tendo-se encontrado valores de absorvidade mássica semelhantes entre si para os diferentes tipos de CNT, mas cerca de uma ordem de grandeza abaixo de alguns valores encontrados na literatura, podendo estes resultados estar relacionados com a forte funcionalização dos CNTs pelo próprio solvente (diclorometano).

Perspectivas Futuras

A evolução do trabalho de produção de nanofitas de grafeno a partir de CNT necessita de estudos teóricos que contribuam para a compreensão do processo de “unzipping”, e que ajudem a planear de forma sustentada o trabalho experimental de produção de grafeno.

Do ponto de vista experimental seria interessante levar a cabo a caracterização das nanofitas de grafeno produzidas nos diferentes solventes, a partir de CNT com diferentes graus de funcionalização. Esta caracterização deveria incluir técnicas como a espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS), para a caracterização química do grafeno funcionalizado, a espectroscopia de Raman, para a sua caracterização estrutural, a técnica de microscopia electrónica de transmissão, e ainda a análise destas estruturas por microscopia de efeito de túnel (STM).

Outro tipo de caracterização importante para estes materiais será a caracterização das suas propriedades eléctricas. Para isso seria importante depositar estas nanofitas sobre superfícies isoladoras seleccionadas, e medir a resistividade superficial. Neste sentido encontra-se em curso um trabalho de deposição de soluções contendo fitas de grafeno sobre circuitos impressos sobre silício, em pontos específicos dos circuitos, para posterior medição de resistividade (no CENIMAT-UNL). Este trabalho não foi ainda terminado devido à necessidade de aquisição de uma seringa adequada à deposição da gota com a dimensão adequada, que será adaptada a um sistema de medição de ângulos de contacto existente no IPC (**Figura 54**), mas que ainda não se encontra disponível.

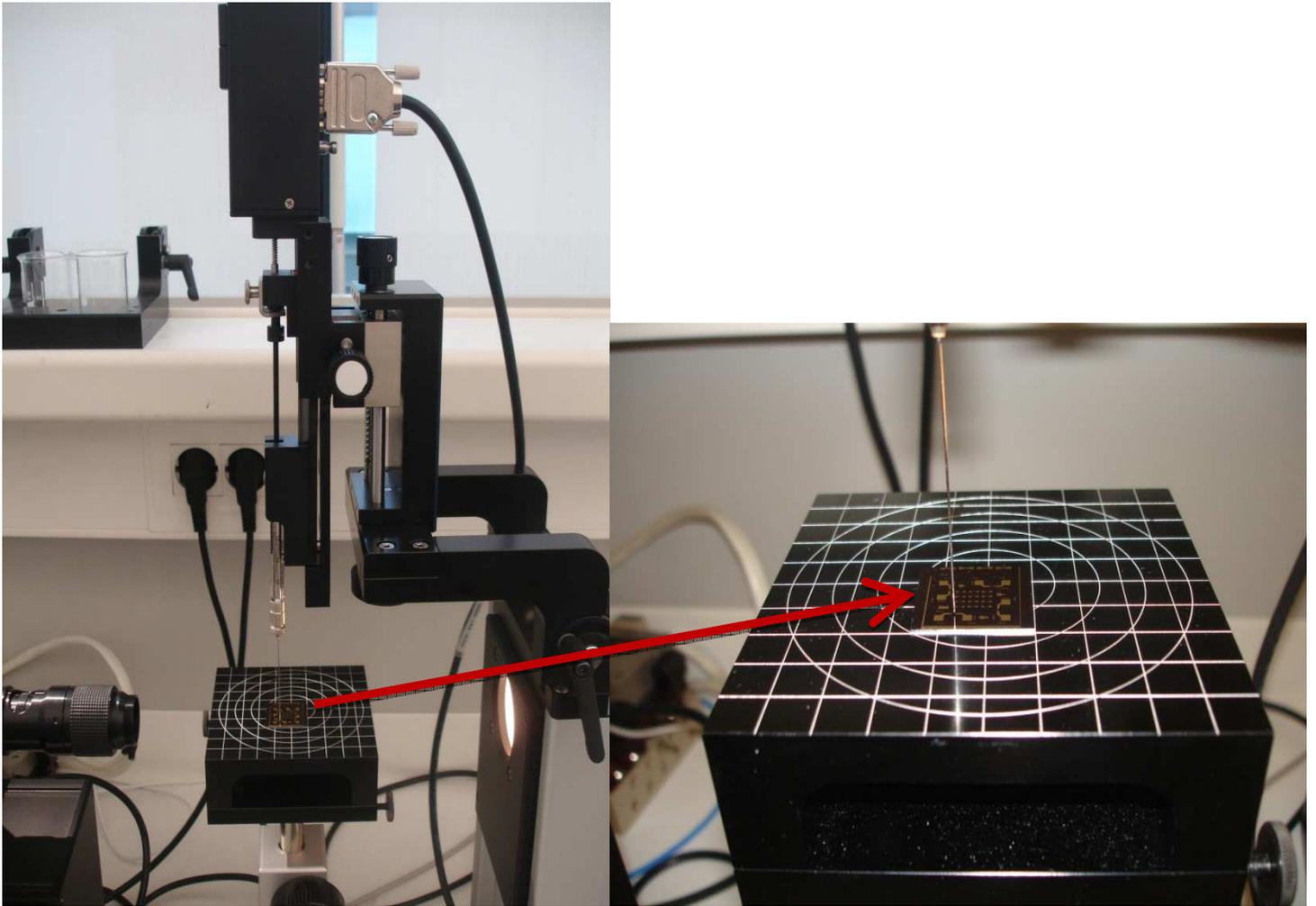


Figura 54: Sistema a utilizar para a deposição das gotas da solução de grafeno no circuito depositado em silício.

Bibliografia

Bibliografia

1. Delgado, J., Herranz, M. e Martín, N.. *The nano-forms of carbon*. Journal of Materials Chemistry, **2008**, Vol. 18, pp. 1417–1426.
2. Neto, A., et al.. *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, **2009**, Vol. 81, pp. 109 - 162.
3. Akasaka, Takeshi, Wudl, Fred e Nagase, Shigeru, [ed.]. *Chemistry of Nanocarbons*. John Wiley & Sons Ltd, **2010**. pp. 1-72; 106-128; 301-412; 433-462.
4. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E.. *C-60 - Buckminsterfullerene*. Nature, **1985**, Vol. 318, pp. 162-163.
5. Iijima, S.. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, **1991**, Vol. 354, pp. 56-58.
6. Novoselov, K., et al.. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, **2004**, Vol. 306, pp. 666–669.
7. Mylvaganam, K. e Zhang, L. C.. *Important issues in a molecular dynamics simulation for characterising the mechanical properties of carbon nanotubes*. Carbon, **2004**, Vol. 42, pp. 2025–2032.
8. Ragab, T. e Basaran, C.. *A framework for stress computation in single-walled carbon nanotubes under uniaxial tension*. Computational Materials Science, **2009**, Vol. 46, pp. 1135–1143.
9. Baughman, R., Zakhidov, A. e Heer, W.. *Carbon Nanotubes—the Route Toward Applications*. Science 's Compass, Vol. **2002**, 297, pp. 787 - 792.
10. Bahr, J., et al.. *Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents?* Chem. Commun., **2001**, pp. 193–194.
11. Ausman, K., et al.. *Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Solutions of Pristine Nanotubes*. Journal of Physical Chemistry, **2000**, Vol. 104, pp. 8911-8915.
12. Tasis, D., et al.. *Chemistry of Carbon Nanotubes*. Chemical Reviews, **2006**, Vol. 106, pp. 1105-1136.
13. Castro Neto, A., et al.. *The electronic properties of graphene* . Reviews of Modern Physics, **2009**, Vol. 81, pp. 109-162.
14. Wang, Y., et al.. *Large area, continuous, few-layered graphene as anodes in organic photovoltaic devices*. Applied Physics Letters, **2009**, Vol. 95, p. 063302.
15. Terrones, M.. *Nanotubes unzipped*. Nature, **2009**, Vol. 458, pp. 845-846.
16. Park, S. e Ruoff, R.. *Chemical methods for the production of graphenes*. Nature Nanotechnology, **2009**, Vol. 4, pp. 217-224 .

17. Huang, L., et al.. *Graphene: learning from carbon nanotubes*. Materials Chemistry, **2010**, Vol. 21, pp. 919-929.
18. Li, D., et al.. *Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets*. Nature Nanotechnology, **2008**, Vol. 3, pp. 101-105.
19. Li, X., et al.. *Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films*. Nature Nanotechnology, **2008**, Vol. 3, pp. 538-541.
20. Soldano, C., Mahmood, A. e Dujardin, E.. *Production, properties and potential of graphene*. Carbon, **2010**, Vol. 48, pp. 2127-2150.
21. Berger, C., et al.. *Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene*. Nature Materials, **2006**, Vol. 312, pp. 1191-1196.
22. Sutter, P., Flege, J. e Sutter, E.. *Epitaxial graphene on ruthenium*. Nature Materials, **2008**, Vol. 7, pp. 406-411 .
23. Li, X., et al.. *Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process*. Nano Letters, **2010**, Vol. 10, pp. 4328-34.
24. Paiva, M., et al.. *Unzipping of Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes Induced by STM*. Nano Letters, **2010**, Vol. 10, pp. 1764-1768.
25. Ranjbartoreh, A. e Wang, G.. *Molecular dynamic investigation of mechanical properties of armchair and zigzag double-walled carbon nanotubes under various loading conditions*. Physics Letters, **2010**, Vol. 374, pp. 969–974.
26. Bhushan, Bharat, [ed.]. *Handbook of Nanotechnology*. Spinger-Verlag Berlin Heidelberg New York, **2003**. pp. 39-86.
27. Wepasnick, K., et al.. *Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces*. Anal Bioanal Chem, **2010**, Vol. 396, pp. 1003–1014.
28. Mamalis, A., Vogtländer, L. e Markopoulos, A.. *Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes*. Precision Engineering, **2004**, Vol. 28, pp. 16–30.
29. Balasubramanian, K. e Burghard, M.. *Chemically Functionalized Carbon Nanotubes*. Small, **2005**, Vol. 1, pp. 180 –192.
30. Guldi, D. e Martín, N., [ed.]. *Carbon Nanotubes and Related Structures*. Wiley-VCH, **2010**. pp. 53-72; 103-384; 405-454.
31. Snow, E., et al.. *High-mobility carbon-nanotube thin-film transistors on a polymeric substrate*. Applied Physics Letters, **2005**, Vol. 86, p. 033105.
32. Ma, R., et al.. *Electrical Conductivity and Field Emission Characteristics of Hot-Pressed Sintered Carbon Naotubes*. Materials Research Bulletin, **1999**, Vol. 34, pp. 741–747.

33. Kim, P., et al.. *Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes*. Physical Review Letters, **2001**, Vol. 87, p. 215502.
34. Zhao, W., Li, M. e Peng, H.. *Functionalized MWNT-Doped Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites for Aerospace Coating Applications*. Macromolecular Materials Engineering, **2010**, Vol. 295, pp. 838–845.
35. Endo, M., Strano, M. e Ajayan, P.. *Potential Applications of Carbon Nanotubes*. Topics Applied Physics, **2008**, Vol. 111, pp. 13–62.
36. Thostenson, E., Ren, Z. e Chou, T.. *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. Composites Science and Technology, **2001**, Vol. 61, pp. 1899–1912.
37. Biercuk, M., et al. .*Carbon nanotube composites for thermal management*. Applied Physics Letters, **2002**, Vol. 80, pp. 2767-2769.
38. Meuer, S., Braun, L. e Zentel, R.. *Pyrene Containing Polymers for the Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes*. Macromolecular Chemistry and Physics, **2009**, Vol. 210, pp. 1528–1535.
39. Araújo, R., et al.. *Functionalization of carbon nanofibres by 1,3-dipolar cycloaddition reactions and its effect on composite properties*. Composites Science and Technology, **2007**, Vol. 67, pp. 806–810.
40. Paiva, M., et al.. *Organic Functionalization of Carbon Nanofibers for Composite Applications*. Polymer Composites, **2010**, pp. 369-376.
41. Wang, C., et al.. *Effects of vacancy-carboxyl pair functionalization on electronic properties of carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, **2006**, Vol. 89, pp. 173130-173133.
42. Vázquez, E. e Prato, M.. *Functionalization of carbon nanotubes for applications in materials science and nanomedicine*. Pure Applied Chemistry, **2010**, Vol. 82, pp. 853–861.
43. Singh, P., et al.. *Organic functionalisation and characterisation of single-walled carbon nanotubes*. Chemical Society Reviews, **2009**, Vol. 38, pp. 2214–2230.
44. Liu, J., et al.. *Fullerene Pipes*. Science, **1998**, Vol. 280, pp. 1253-1255.
45. Hamon, M., et al.. *Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Advanced Materials , **1999**, Vol. 11, pp. 834-840.
46. Pompeo, F. e Resasco, D.. *Water Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Functionalization with Glucosamine*. Nano Letters, **2002**, Vol. 2, pp. 369-373.
47. Li, H., et al.. *Single-walled carbon nanotubes tethered with porphyrins: Synthesis and photophysical properties*. Advanced Materials , **2004**, Vol. 16, pp. 896-900.

48. Baskaran, D., et al.. *Carbon Nanotubes with Covalently Linked Porphyrin Antennae: Photoinduced Electron Transfer*. Journals American Chemical Society, **2005**, Vol. 127, pp. 6916-6917.
49. Tagmatarchis, N., et al.. *Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes through electrophilic addition*. Chem. Commun, **2002**, pp. 2010-2011.
50. Balaban, T., et al.. *Polyacylation of Single-Walled Carbon Nanotubes under Friedel–Crafts Conditions: An Efficient Method for Functionalizing, Purifying, Decorating, and Linking Carbon Allotropes*. Advanced Materials, **2006**, Vol. 18, pp. 2763–2767.
51. Viswanathan, G., et al.. *Single-Step in Situ Synthesis of Polymer-Grafted Single-Wall Nanotube Composites*. Journal of American Chemical Society , **2003**, Vol. 125, pp. 9258-9259.
52. Syrgiannis, Z., et al.. *Covalent Sidewall Functionalization of SWNTs by Nucleophilic Addition of Lithium Amides*. European Journal of Organic Chemistry, **2008**, pp. 2544–2550.
53. Peng, H., et al.. *Sidewall Carboxylic Acid Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Journal of American Chemical Society, **2003**, Vol. 125, pp. 15174-15182.
54. Maggini, M., Scorrano, G. e Prato, M.. *Addition of azomethine ylides to C60: synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines*. Journal of American Chemical Society, **1993**, Vol. 115, pp. 9798–9799.
55. Prato, M. e Maggini, M.. *Fulleropyrrolidines: A Family of Full-Fledged Fullerene Derivatives*. Accounts of Chemical Reserach, **1998**, Vol. 31, pp. 519-526.
56. Georgakilas, V., et al.. *Organic Functionalization of Carbon Nanotubes*. Journal of American Chemical Society , **2002**, Vol. 124, pp. 760-761 .
57. Wang, Y., Iqbal, Z. e Mitra, S.. *Microwave-induced rapid chemical functionalization of single-walled carbon nanotubes*. Carbon, **2005**, Vol. 43, pp. 1015–1020.
58. Brunetti, F., et al.. *Microwave-Induced Multiple Functionalization of Carbon Nanotubes*. Journal of American Chemical Society, **2008**, Vol. 130, pp. 8094-8100.
59. Choi, W., et al.. *Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, **2010**, Vol. 35, pp. 52–71.
60. Geim, A. e Novoselov, K.. *The Rise of Graphene*. Nature, **2007**, Vol. 6, pp. 183-191.
61. Terrones, M., et al.. *Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications*. Nano Today, **2010**, Vol. 5, pp. 351-372.
62. Balandin, A., et al.. *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*. Nano Letters, **2008**, Vol. 8, pp. 902-907.

63. Lee, C., et al.. *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. Science, **2008**, Vol. 321, pp. 385-388.
64. Pumera, M.. *Electrochemistry of Graphene: New Horizons for Sensing and Energy Storage*. The Chemical Record, **2009**, Vol. 9, pp. 211–223.
65. Casiraghi, C., et al.. *Rayleigh Imaging of Graphene and Graphene Layers*. Nano Letters, **2007**, Vol. 7, pp. 2711-2717.
66. Blake, P., et al.. *Making graphene visible*. Applied Physics Letters, **2007**, Vol. 91, p. 063124.
67. Hendry, E., et al.. *Coherent Nonlinear Optical Response of Graphene*. Physical Review Letters, **2010**, Vol. 105, p. 097401.
68. Nair, R., et al.. *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*. Science, **2008**, Vol. 320, pp. 1308-1308.
69. Watcharotone, S., et al.. *Graphene-Silica Composite Thin Films as Transparent Conductors*. Nano Letters, **2007**, Vol. 7, pp. 1888-1892.
70. Xin, G., et al.. *A graphene sheet exfoliated with microwave irradiation and interlinked by carbon nanotubes for high-performance transparent flexible electrodes*. Nanotechnology, **2010**, Vol. 21, p. 405201.
71. Shang, N., et al.. *Platinum Integrated Graphene for Methanol Fuel Cells*. Journal of Physical Chemistry, **2010**, Vol. 114, pp. 15837–15841.
72. Liang, M. e Zhi, L.. *Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries*. Journal of Materials Chemistry, **2009**, Vol. 19, pp. 5871–5878.
73. Stoller, M., et al.. *Graphene-Based Ultracapacitors*. Nano Letters, **2008**, Vol. 8, pp. 3498-3502.
74. Sordan, R., Traversi, F. e Russo, V.. *Logic gates with a single graphene transistor*. Applied Physics Letters, **2009**, Vol. 94, p. 073305.
75. Dan, Y., et al.. *Intrinsic Response of Graphene Vapor Sensors*. Nano Letters, **2009**, Vol. 9, pp. 1472-1475.
76. Shao, Y., et al.. *Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review*. Electroanalysis, **2010**, Vol. 22, pp. 1027 – 1036.
77. Avouris, P.. *Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices*. Nano Letters, **2010**, Vol. 10, pp. 4285-4294.
78. Han, M., et al.. *Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons*. Physical Review Letters, **2007**, Vol. 98, p. 206805.
79. Barone, V., Hod, O. e Scuseria, G.. *Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons*. Nano Letters, **2006**, Vol. 6, pp. 2748–2754.

80. Tapasztó, L., et al. [ed.]. *Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography*. Nature nanotechnology, **2008**, pp. 397 - 401 .
81. Cano-Márquez, A., et al.. *Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes*. Nano Letters, **2009**, Vol. 9, pp. 1527-1533.
82. Kosynkin, D., et al.. *Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons*. Nature, **2009**, Vol. 458, pp. 872-876.
83. Ci, L., et al.. *Controlled Nanocutting of Graphene*. Nano Research, **2008**, Vol. 1, p. 116 122.
84. Datta, S., et al.. *Crystallographic Etching of Few-Layer Graphene*. Nano Letters, **2008**, Vol. 8, pp. 1912-1915.
85. Cano-Mrquez, A., et al.. *Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes*. Nano Letters, **2009**, Vol. 9, pp. 1527 -1533 .
86. Janowska, I., et al.. *Catalytic unzipping of carbon nanotubes to few-layer graphene sheets under microwaves irradiation*. Applied Catalysis, **2009**, Vol. 371, pp. 22–30.
87. Jiao, L., et al.. *Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes*. Nature, **2009**, Vol. 458, pp. 877-880.
88. Zhang, L., et al.. *Aligned Graphene Nanoribbons and Crossbars from Unzipped Carbon Nanotubes*. Nano Research, **2010**, Vol. 3, pp. 387–394.
89. Kim, K., Sussman, A. e Zettl, A.. *Graphene Nanoribbons Obtained by Electrically Unwrapping Carbon Nanotubes*. ACS Nano, **2010**, Vol. 4, pp. 1362–1366.
90. Silverstein, R. M., Bassler, G. C. e Morrill, T. C.. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5ª Edição. John Wiley, **1991**. pp. 289 - 315.
91. Anderson, R. J., Bendell, D. J. e Groundwaer, P. W.. *Organis Spectroscopy Analysis*. The Royal Society of Chemistry, **2004**. pp. 7 - 19.
92. Ni, Zhenhua, et al.. *Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene*. Nano Research, **2008**, Vol. 1, pp. 273-291.
93. Ferrari, A., et al.. *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. Physical Review Letters, **2006**, Vol. 97, p. 187401 (4).
94. Dresselhaus, M., et al.. *Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy*. Nano Letters, **2010**, Vol. 10, pp. 751–758.
95. Paiva, M. C., et al.. *Controlled Functionalization of Carbon Nanotubes by a Solvent-free Multicomponent Approach*. ACS Nano, **2010**, Vol. 4, pp. 7379-7386.

-
96. Wang, G., et al.. *Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method*. Carbon, **2009**, Vol. 47, pp. 68-72.
97. Oliveira, E. *Estudo da Formação de Compósitos de Policarbonato/Grafenos*. Departamento de Polímeros, Universidade do Minho. **2010**. Dissertação de Mestrado.
98. Robards, K., Haddad, P. e Jackson, P. *Principles and Practice of Modern Chromatographic methods*. Academic Press inc., **1994**, p 204.
99. Xie, L., et al.. *Graphene nanoribbons from unzipped carbon nanotubes: atomic structures, Raman spectroscopy and electrical properties*. Journal of American Chemical Society, **2011**, DOI: 10.1021/ja203860a.
100. Hernandez, Y., et al.. *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. Nature Nanotechnology, **2008**, Vol. 3, pp. 563-568.
101. Xu, B., et al. *A Graphene Hybrid Material Covalently Functionalized with Porphyrin: Synthesis and Optical Limiting Property*. Advanced Materials, **2009**, Vol. 21, pp. 1275–1279.

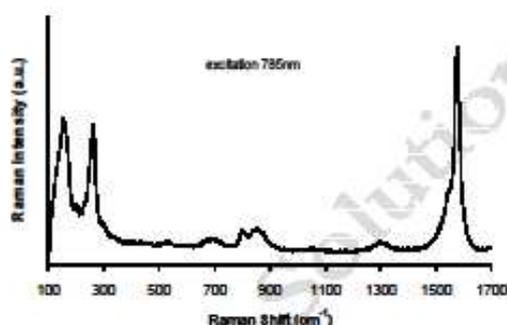
Anexos

Anexo 1

HELIX Material Solutions, Inc.

HIGH PURITY SINGLE WALLED CNT DATASHEET

The single walled carbon nanotubes (SWCNTs) are produced by a *state-of-the-art* proprietary chemical vapor deposition (CVD) process providing the highest quality nanotubes available on the market.



Raman data:

The relative intensity between the G band ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) representing crystalline carbon and the D-band ($\sim 1300\text{ cm}^{-1}$) found in amorphous carbon is greater than 10 times indicating a high quality SWCNT. The peaks located around 200 cm^{-1} are the radial breathing modes (RBM).

	Specifications	Test Method
External Diameter	$\sim 1.3\text{ nm}$	TEM, Raman
Length	$0.5 \sim 40\ \mu\text{m}$	TEM, SEM
Purity	$> 90\%$	TGA, SEM
Amorphous Carbon	$< 5\%$	TGA
Ash	$< 2\text{ wt}\%$	TGA
Specific Surface Area	$300 - 600\text{ m}^2/\text{g}$	BET

819 W Arapaho Road, Suite 24B-187, Richardson, TX 75080 tel: 214-738-7036 email: tech@helixmaterial.com

Proprietary & Confidential

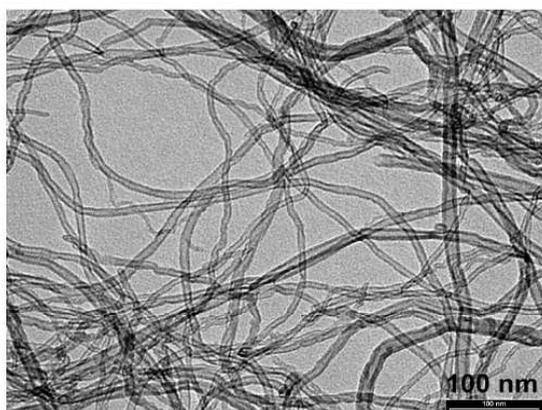
Anexo 2



Ref: NANOCYL™ NC3100 – 10 March 2009 - V03

NANOCYL™ NC3100 series - Product Datasheet – Thin Multi-Wall Carbon Nanotubes

General information



NANOCYL™ NC3100 series thin multi-wall carbon nanotubes are produced via the catalytic carbon vapor deposition (CCVD) process. Nanotubes which exit the reactor are then purified to greater than 95% carbon to produce the 3100 grade. This grade is then functionalized with COOH to produce the 3101 grade. These products are available in 1 g to 1 kg order quantities.

AA primary interest is in applications requiring a high level of purity.

Characterization NC3100, NC3101

PROPERTY	UNIT	VALUE	METHOD OF MEASUREMENT
Average Diameter	nanometers	9.5	TEM
Average Length	microns	1.5	TEM
Carbon Purity	%	> 95	TGA
Metal Oxide	%	< 5	TGA
Amorphous Carbon	-	*	HRTEM
-COOH Functionalization (NC3101)	%	< 4	XPS

* Pyrolytically deposited carbon on the surface of the CNT

+ Further information is available upon request

The information contained on this datasheet is believed to be reliable— yet Nanocyl makes no warranties and assumes no liability in connection with any use of this information. Nothing herein is to be taken as a license to operate under or infringe any patent. While this information is accurate at the time of publication, please contact Nanocyl or check <http://www.nanocyl.com> for the most up-to-date information.

Nanocyl S.A.

Rue de l'Essor 4
B-5060 Sambreville
BELGIUM

Tel +32 71 750 380
Fax +32 71 750 390
sales@nanocyl.com

US contact

info-us@nanocyl.com

www.nanocyl.com

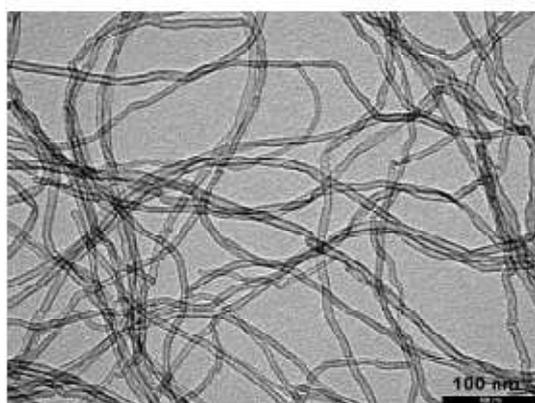
Anexo 3



Ref: NANOCYL™ NC7000 – 10 March 2009 - V05

NANOCYL™ NC7000 series - Product Datasheet – Thin Multi-Wall Carbon Nanotubes

General information



NANOCYL™ NC7000 series, thin multi-wall carbon nanotubes, are produced via the catalytic carbon vapour deposition (CCVD) process.

A primary interest is in applications requiring low electrical percolation threshold such as high-performance electrostatic dissipative plastics or coatings.

NC7000 is available in powder form in quantities starting at 2 kg to multi-tons.

Pre-dispersed forms are also available (PLASTICYL™, EPOCYL™, AQUACYL™).

Characterization NC7000

PROPERTY	UNIT	VALUE	METHOD OF MEASUREMENT
Average Diameter	nanometers	9.5	TEM
Average Length	microns	1.5	TEM
Carbon Purity	%	90	TGA
Metal Oxide	%	10	TGA
Amorphous Carbon		*	HRTEM
Surface Area	m ² /g	250-300	BET

* Pyrolytically deposited carbon on the surface of the NC7000

+ Further information is available upon request

The information contained on this datasheet is believed to be reliable—yet Nanocyl makes no warranties and assumes no liability in connection with any use of this information. Nothing herein is to be taken as a license to operate under or infringe any patent. While this information is accurate at the time of publication, please contact Nanocyl or check <http://www.nanocyl.com> for the most up-to-date information.

Nanocyl S.A.

Rue de l'Essor 4
B-5060 Sambreville
BELGIUM

Tel +32 71 750 380

Fax +32 71 750 393

sales@nanocyl.com

US contact

info-us@nanocyl.com

www.nanocyl.com

Anexo 4

Specification Sheet

SIGMA-ALDRICH

Product Name	Carbon nanotube, multi-walled, >90% carbon basis, D × L 110-170 nm × 5-9 μm
Product Number	659258
Product Brand	ALDRICH
CAS Number	308068-56-6

TEST**SPECIFICATION**

Appearance (Color)	Black
Appearance (Form)	Powder
Multi-Wall Nanotubes	≥90 %
Iron (Fe)	≤0.1 %
Note	Confirmed Diameter = 110 - 170nm; Length = 5 - 9 microns