

# FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Bárbara Catarina Ferreira Bonalume<sup>1</sup>; Guilherme Wolf Lebrão<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUM-IMT);

<sup>2</sup>Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUM-IMT).

**Resumo.** Foram estudados dois métodos de oxidação de nanotubos de carbono: O tratamento convencional com ácidos, e o tratamento por meio de microondas. Para a oxidação acelerada via microondas foi estudada a influência da potência e tempo de exposição às microondas. Em comparação com o tratamento convencional com ácidos, o uso de microondas oferece benefícios em relação ao tempo de reação, menor quantidade de ácidos e não necessita de agitação. Também foi obtido sucesso na funcionalização dos nanotubos de carbono com 3-aminopropiltrióxisilano.

## Introdução

### Nanotubos de carbono

Os usos dos nanotubos de carbono (NTC) têm sido de grande interesse para pesquisadores, uma vez que apresenta propriedades mecânicas, elétricas e térmicas únicas, as quais podem ter vasta aplicação na engenharia (Hiraki; Hirak, 2008).

Conceitualmente um nanotubo de carbono é constituído de uma folha de grafeno enrolada em forma de cilindro (Figura 1). Suas características inclusive são similares as do grafite em termos de reatividade, ou seja, as ligações covalentes entre carbonos são tão estáveis quanto na estrutura do grafite (SOUZA; FAGAN, 2007).

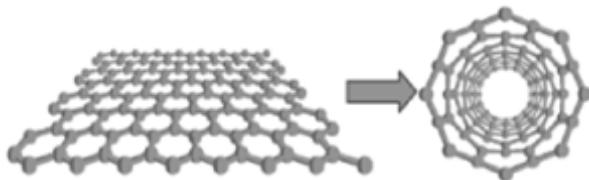


Figura 1 - Formação de nanotubo de carbono a partir de uma folha de grafeno (SAITO; DRESSELHAUS, 1998).

Portanto, são necessários tratamentos que alterem a superfície do nanotubo possibilitando sua interação, por exemplo, por meio da sua oxidação. A oxidação gera ligações de grupos carboxílicos, hidroxilos ou ácidos sulfônicos na superfície dependendo das condições de reação e reagentes. Essas alterações são ‘defeitos’ na camada externa, a qual pode interagir diretamente com um polímero (Kathi; Rhee; Lee, 2009; Yuan et al. 2009). Ou ainda, após a oxidação o nanotubo pode ser funcionalizado e por meio desse agente se acoplar a um material, por exemplo, uma resina. No presente trabalho estudaremos a oxidação acelerada por microondas comparada ao tratamento térmico convencional com ácidos.

### Oxidação acelerada por microondas

As microondas são radiações ou ondas eletromagnéticas cujo espectro varia de 300 MHz a 300 GHz, freqüências essas inferiores às radiações ionizantes. Radiações ionizantes são aquelas capazes de ionizar material biológico, com possíveis consequências graves as pessoas quando expostas a elas. Exemplos são o ultravioleta curto, raios X e raios gama. Portanto, as microondas são classificadas como radiações não ionizantes, não causam esse tipo de perigo.

As microondas podem ser utilizadas para o aquecimento de materiais, neste caso o fenômeno ocorre de maneiras diferentes, dependendo se este é condutor ou isolante térmico.

Se o material for condutor, o campo magnético irá causar o movimento dos elétrons deste condutor – produzirá corrente elétrica. Se o material oferecer alguma resistência, esta corrente elétrica provocará o aquecimento do mesmo. Este fenômeno é conhecido como aquecimento resistivo.

Em materiais isolantes não há movimento de elétrons, o que ocorre é a orientação elétrica dos dipolos das suas moléculas devido à indução eletromagnética. Essa orientação é variada constantemente já que a grande freqüência das ondas eletromagnéticas causará uma rápida e constante variação do campo magnético. É esta variação de dipolos que causará o aquecimento do material isolante.

As características de aquecimento de algum material exposto a microondas são dependentes de suas propriedades dielétricas. A habilidade de uma substância de converter energia eletromagnética em calor em uma dada frequência e temperatura é determinada pelo fator de dissipaçāo ( $\tan \delta$ ), onde  $\delta$  é denominado ângulo de perdas e corresponde ao ângulo entre a corrente capacitiva e a resultante entre a corrente capacitiva e a corrente resistiva em fase com a tensão quando uma tensão senoidal é aplicada.

O fator de dissipaçāo é dado pela relação entre a perda dielétrica ( $\square''$ ) e a constante dielétrica do material ( $\square'$ ):  $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ . Alguns valores de constante dielétrica são encontrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de constante dielétrica.

Constante dielétrica ( $\square'$ )	
Ácido nítrico	40
Ácido Sulfúrico	100
Teflon (PTFE)	2.1

A perda dielétrica indica a eficiência com que a radiação eletromagnética é convertida em calor. E a constante dielétrica descreve a capacidade das moléculas de serem polarizadas pelo campo magnético. Quanto maior for o fator de dissipaçāo, mais a substância absorverá radiação e consequentemente mais rápido será o aquecimento.

Esse método de aquecimento via microondas já tem sido empregado em algumas sínteses orgânicas e além de ser mais rápido é ainda vantajoso em outro sentido. Como o calor fornecido ao sistema tradicionalmente é de fonte externa – banho-maria, por exemplo- este tem de penetrar em vários materiais até aquecer o meio reacional. O que resulta em que a temperatura do recipiente seja maior que a da reação. Portanto, é um método comparativamente lento, ineficiente e com perdas na transferência de energia (Strauss; Trainor, 1995; Hamelin; Bazureau; Texier-Bouller, 2002; Olofsson; Larhed, 2004).

Enquanto que o aquecimento via microondas produz eficiente aquecimento interno do recipiente, ou seja, aquece o meio reacional. Isso ocorre, pois as microondas agitam as próprias moléculas da reação (solventes, reagentes, catalisadores). A Figura 2 apresenta esta comparação entre as temperaturas dos recipientes.

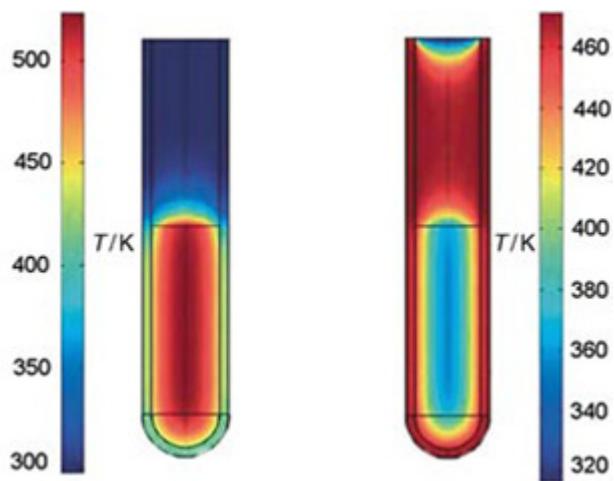


Figura 2-Inversão do gradiente de temperatura entre o aquecimento via microondas por 1 min (esquerda) e do tratamento térmico convencional (direita). As microondas aumentam a temperatura simultaneamente em todo o volume enquanto que o banho-maria primeiro provoca o aquecimento da mistura em contato com o recipiente (SCHANCHE, 2003).

O processo de oxidação é acelerado quando exposto as radiações eletromagnéticas. O emprego de microondas é para fins de aquecimento da solução ácida, embora existam estudos sobre o efeito não térmico das microondas em sínteses orgânicas (Stuerga; Delmotte, 2002; Mingos, 2004; Baghurst; Mingos, 1991; Gabriel et al. 1998).

### Funcionalização

A funcionalização foi feita com um composto organossilano. Estes agentes de acoplamento possuem uma característica única - grupos funcionais que reagem com materiais orgânicos e outro que reage com materiais inorgânicos. Em outras palavras ele possibilita a interação entre materiais orgânicos e inorgânicos.

O grupo orgânico (R) pode variar incluindo grupos epoxy, amino, vinil, mercapto, polisulfido e entre outros grupos orgânicos. Há também diferentes grupos hidrolisáveis (X) como cloro, metoxi e etoxi. A Figura 3 apresenta a estrutura genérica de um organossililano.



Figura 3 - Estrutura genérica de um organossililano.

A interação com materiais inorgânicos ocorre com a hidrólise e posterior desidratação e condensação do silano. O resultado é múltiplas ligações de hidrogênio entre a superfície inorgânica e a orgânica.

Algumas propriedades do silano, 3-aminopropiltrietoxisilano, utilizado no trabalho são mostradas a seguir na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades do silano utilizado no trabalho.

Grupo funcional	Nome	Fórmula	Peso Molecular	Peso Específico (25°C)	Ponto de ebulição (°C)	CAS No.
Amino	3-aminopropil trietoxisilano	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O)SiC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>	221,4	98	217	919-30-2

De acordo com o fabricante a quantidade de silano deve ser de 0,5 a 2,0% em massa de material inorgânico.

## Material e Métodos

Os nanotubos de carbono de multicamadas (MWCNT) usados neste experimento foram obtidos do Instituto de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Foram produzidos via deposição química de vapor, têm diâmetro entre 10 a 30 nm, comprimento de 200 nm e pureza acima 95%.

Os seguintes reagentes foram usados sem nenhuma purificação adicional: ácido sulfúrico, ácido nítrico, acetona e etanol.

### Oxidação via microondas

0,25g de MWCNT foram dispersos em 5 ml de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> 3:1 (v/v) e colocados no forno de microondas (Microwave Labstation, modelo Milestone ML 1200 mega; vaso de 100 mL teflon com PEEK) por diferentes tempos de reação e potencia. Chamaremos de M10-150 a amostra com reação de 10 minutos e 150 W. A amostra com tempo de 20 minutos e 150 W chamaremos de M20-150. A amostra com potencia de 300 W e 10 minutos de reação chamará M10-300. Todas as amostras tiveram resfriamento de 30 minutos. Então a solução foi filtrada e lavada com 10 ml de solução de água/acetona 1:1 (v/v). O produto filtrado foi seco em um forno por 9 horas a 100 °C.

### Oxidação pelo tratamento térmico convencional

0,5g de MWCNT foram dispersos em 50 ml de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> 3:1 (v/v) a 55°C por 9 horas. Então a solução foi filtrada a vácuo e lavada com 10 ml de solução de água/acetona 1:1 (v/v). O produto filtrado foi seco em um forno por 9 horas a 100 °C. Esta é a amostra de c-MWCNT.

### Silanização

0,20g de MWCNT foram dispersos em 50 ml de etanol via ultrasonificação por 30 minutos. Então acrescentar 3-aminopropiltriethoxisilano mantendo a agitação por 4 horas entre 55 – 60 °C. O produto foi filtrado e lavado com água seguido por acetona e, então seco em forno por 20 h a 80 °C. Esta amostra foi chamada de Si-MWCNT.

## Resultados e Discussão

### Infravermelho

Espectro de Infravermelho (Perkin Elmer, modelo Spectrum One) de amostras do nanotubo de carbono puro, oxidado e silanizado foram feitos com pastilhas de 1% em massa de amostra e KBr. Todas as amostras oxidadas apresentaram o mesmo perfil de espectro.

A Figura 4 apresenta o espectro de infravermelho (IV) correspondente a amostra não modificada (p-MWCNT). De acordo com a literatura as bandas em  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$  correspondem a ligação entre carbonos.

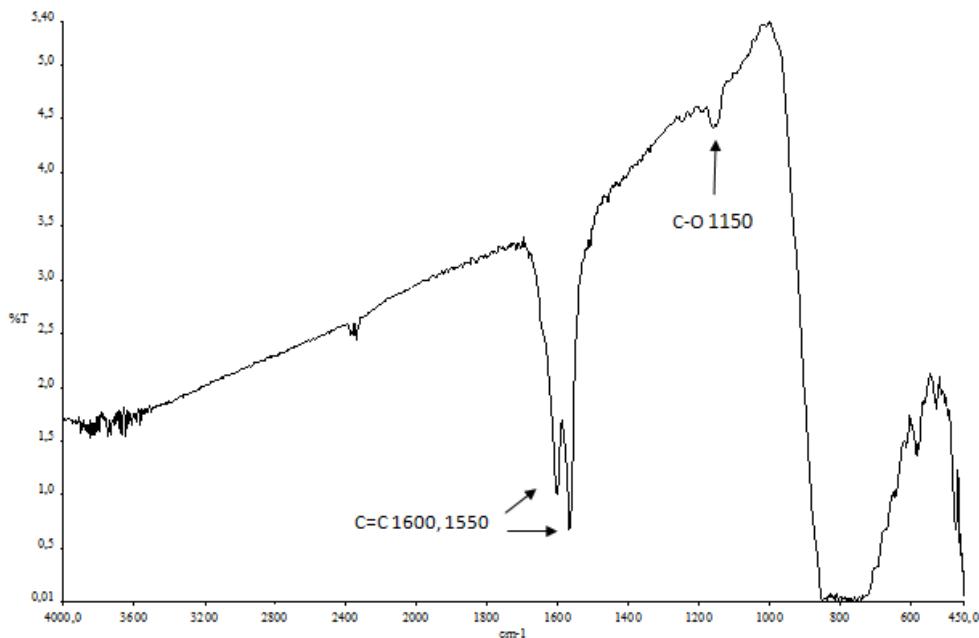


Figura 4 - Espectro IV da amostra p-MWCNT.

A Figura 5 apresenta o espectro de IV da amostra m-MWCNT. É possível observar, apesar da interferência, a presença de banda correspondente aos grupos hidroxila, o que caracteriza a oxidação.

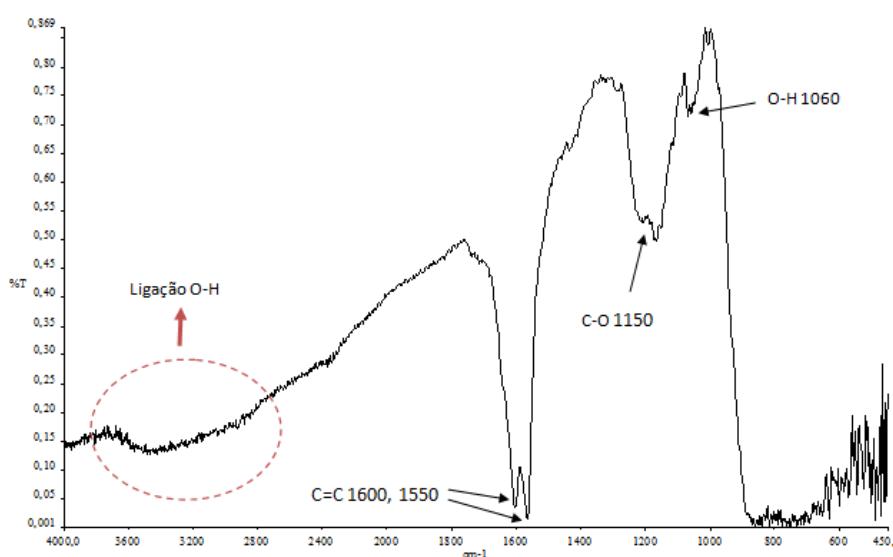


Figura 5 - Espectro IV da amostra m-MWCNT.

Por fim, a Figura 6 mostra o espectro da amostra silanizada (Si-MWCNT) que apresenta além do pico característico da presença de silício em  $795\text{ cm}^{-1}$ , os picos característicos da oxidação.

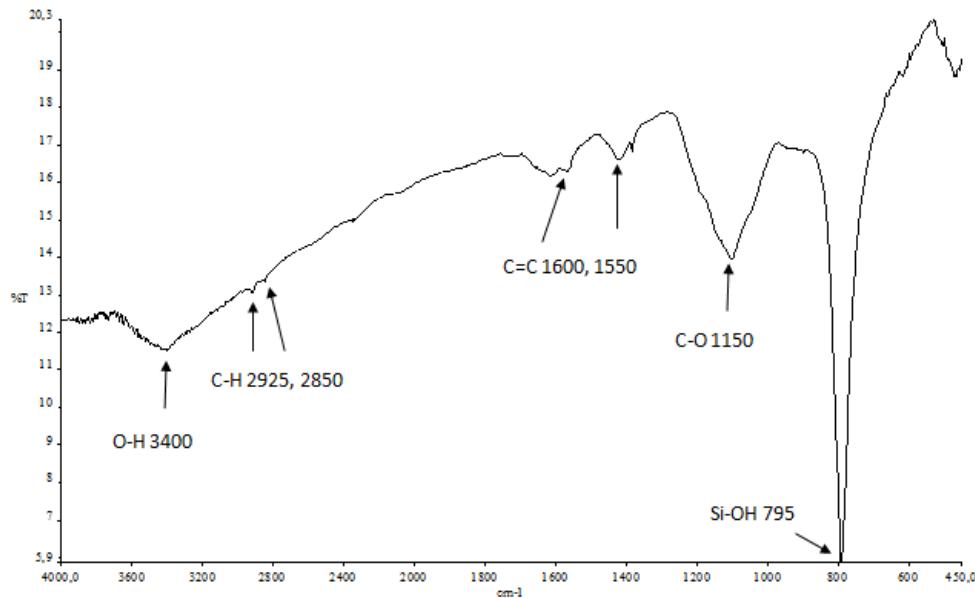


Figura 6 - Espectro IV da amostra Si-MWCNT.

Os espectros de Infravermelho confirmam que o método utilizado foi bem sucedido tanto em oxidar quanto em silanizar o nanotubo de carbono.

### Análise EDS

Essa técnica foi utilizada para o estudo da influência tanto do tempo de exposição à radiação de microondas quanto da potencia das mesmas. A Tabela 3 apresenta a porcentagem em peso de cada elemento nas amostras oxidadas e silanizada. É possível observar que o aumento da potencia não beneficia a oxidação, portanto não foram realizados ensaios com 300 W e 20 minutos. É interessante que nem maior tempo de exposição às radiações de microondas aumentam a quantidade de amostra oxidada.

Tabela 3 - Apresenta a porcentagem em peso de cada elemento das amostras.

Elemento	Amostras				Silanizado Wt%
	150 W/10 min Wt%	150 W/20 min Wt%	300 W/10 min Wt%	Silanizado Wt%	
CK	79.96	84.45	92.34	81.27	
OK	15.50	12.65	6.02	11.72	
SK	4.53	01.13	1.63	0.62	
SiK				6.38	

Estudos mostraram que o tempo de reação com as microondas determina o quão oxidado ficará o nanotubo, uma vez que se exposto por muito tempo a reação toma o rumo contrário e desfuncionaliza a molécula. De forma que a própria radiação das microondas

passam a agir como catalisadores, facilitam as duas direções de reação. De modo que o tempo e potencia ótimos são 150 W e 10 minutos.

O tratamento convencional em promover a oxidação por meio do aumento da temperatura, demanda alta temperatura ou pressão, longo período de reação e maiores quantidade e concentração dos ácidos envolvidos. Enquanto que a oxidação promovida pelas microondas apresenta benefícios como remoção de impurezas como carbono amorfo e resíduos de catalisadores isso porque o HNO<sub>3</sub> pode absorver rapidamente o calor e energia das microondas e dissolver os metais que residem nos nanotubos sem causar danos.

## Conclusões

A oxidação acelerada por microondas não necessita agitação, diminui consideravelmente o tempo de reação e demanda menor quantidade de solução ácida quando comparada com a oxidação térmica convencional.

O método empregado funcionaliza os nanotubos de carbono com o 3-aminopropiltrióxilosilano.

## Referências Bibliográficas

- Baghurst, D. R.; Mingos, D. M. P. (1991) Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry, *Chemical Society Reviews*, **20**, 1– 47.
- Ciambelli, P.; Sannino, D.; Sarno, M.; Leone, C. (2010) Wide Characterization to Compare Conventional and Highly Effective Microwave Purification And Functionalization of Multi- wall Carbon Nanotubos. *Thin Solids Films*.
- Chen, C. M. et al. (2004) Purification of Multi-wallet Carbon Nanotubos by Microwave Digestion Method. *Diamond Related Mater*, **13**, 1182- 1186.
- Gabriel, C.; Gabriel, S.; Grant, E. H.; Halstead, B. S.; Mingos, D. M. P. (1998) Dielectric Parameters Relevant to Microwave Dielectric Heating, *Chemical Society Reviews*, **27**, 213 – 223.
- Hamelin, J.; Bazureau, J.P.; Texier-Bouller, F. (2002) *Microwave-Assisted Organic Synthesis*. A. Loupy, 253 – 294.
- Hiraki A.Hirak H. (2008) Unique Carbon-Nano-Structure for High Quality Electron-Emitter to Be Employed in a Variety of Applications. *Revista Mexicana*, **54**.
- Kathi, J.; Rhee, K. Y.; Lee, J. H. (2009) Effect of Chemical Functionalization of Multi-Wallet Carbon Nanotubos with 3-Aminopropyltriethoxysilane on Mechanical and Morphological Properties of Epoxy Nanocomposites. *Composites: Part A* **40**, 800-809.
- Liu, J.; Zubiri, M. R.; Vigolo, B.; Dossot, M.; Fort, Y.; Ehrhardt, J. J.; McRae, E. (2007) Efficient Microwave-Assisted Radical Functionalization of Single-wall Carbon Nanotubos. *Carbon*, **45**, 885-891.
- Mingos, D. M. P. (2004) *Microwave-Assisted Organic Synthesis*. Blackwell Publishing, Oxford.
- Olofsson, K.; Larhed, M. (2007) *Microwave-Assisted Organic Syntesis*. Blackwell Publishing.
- Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. (1998) Physical Properties of Carbon Nanotubes, *Imperial College Press*, London.
- Kappe, C. O. (2004) Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angewandte Chemie*, **43**, 6250- 6284.
- Souza Filho, A. G.; Fagan, S.B. (2007) Funcionalização de Nanotubos de Carbono. *Química Nova*, **30** n° 7.
- Strauss, C.R.; Trainor, R. W. (1995) Developments in Microwave-Assisted Organic Chemistry, *Australian Journal of Chemistry*. **48** (10), 1665 – 1692.
- Stuerga, D.; Delmotte, M. (2002) *Microwaves in Organic Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, 1–34.
- Yuan, J. M.; Fan, Z. F.; Chen, X. H.; X.H.; Wu, Z. J.; He, L.P. (2009) Preparation of Polystyrene-Multiwallet Carbon Nanotubo Composites with Individual-Dispersed Nanotubos and Strong Interfacial Adhesion. *Polymer* **50**, 3285-3291.