

Carbono e os materiais relacionados com nanotecnologia **(Carbon and related materials with nanotechnology)**

M.I.F.Macêdo*; Souza, P.L.F; Camilo, E.A; Tapanes, N.C.O; Gaidzinsky, R

Laboratório de Processos Industriais & Nanotecnologia, Fundação Centro Universitário
Estadual da Zona Oeste - UEZO/RJ, Av. Manuel Caldeira de Alvarenga, 1203,
23070-200, Campo Grande, Rio de Janeiro
<mariamacedo@uezo.rj.gov.br>

Resumo

Os nanotubos de carbono (NTC) e os grafenos são materiais com grande perspectiva de inovações nas diversas áreas de interesse da nanotecnologia em carbono e materiais relacionados, em razão das suas propriedades únicas e a possibilidade de produção dos mesmos a partir de matéria-prima renovável. Entretanto, a aplicação comercial desses ainda depende de questões ligadas à reprodutibilidade de resultados e processos de produção em escala. Nesse contexto, serão discutidas as principais questões e avanços da nanotecnologia em carbono e materiais relacionados na área de energia e materiais compósitos.

Palavras chave: nanotecnologia, nanotubos de carbono, grafeno, compósito

Abstract

Carbon nanotubes (NTCs) and graphene are materials with a great prospect of innovations in the various areas of interest in nanotechnology in carbon and related materials, due to their unique properties and the possibility of producing them from renewable raw material. However, the commercial application of these still depends on issues related to the reproducibility of results and production processes at scale. In this context, the main issues and advances of nanotechnology in carbon and related materials in the area of energy and composite materials will be discussed.

Keywords: nanotechnology, carbon nanotubes, graphene, composite

INTRODUÇÃO

A ciência e tecnologia em nanoescala têm atraído considerável atenção nos últimos anos, pela expectativa do impacto que os materiais nanoestruturados podem causar na melhoria da qualidade de vida e na preservação do meio ambiente. Espera-se que o avanço da nanociência e da nanotecnologia estimule não apenas a exploração de novos fenômenos e novas teorias, mas também conduza a uma revolução industrial, se tornando a nova força motora do crescimento econômico neste século.

O termo nanotecnologia foi introduzido pelo engenheiro japonês Norio Taniguchi, para designar uma nova tecnologia que ia além do controle de materiais e da engenharia em microescala. Entretanto, o significado do termo atualmente se aproxima mais da formulação de Eric Drexler, que corresponde à metodologia de processamento envolvendo a manipulação átomo a átomo. Por outro lado, a nanociência se refere ao estudo do fenômeno e da manipulação de sistemas físicos que produzam informações significativas em uma escala conhecida como nano ($10^{-9}\text{m}=1\text{ nm}$) com comprimentos típicos que não excedam 100 nm em comprimento em pelo menos uma direção. Portanto, a nanotecnologia foca o projeto, a caracterização, a produção e aplicação de sistemas e componentes em nanoescala. [1]

Neste sentido, novos materiais com propriedades diferenciadas, passaram a ser preparados pelo controle de tamanho e forma de materiais já conhecidos, visando ampliar o leque de oportunidades.

Considerando-se os processos químicos, físicos e biológicos que ocorrem na natureza, é possível identificar a presença da nanotecnologia em períodos remotos da história da humanidade. Há aproximadamente 4000 anos A.C., os alquimistas egípcios utilizavam o *elixir de ouro* para estimular a mente e restaurar a juventude. Este elixir, era constituído por partículas de ouro em suspensão com tamanho da ordem de 1-100 nm [2]

O interesse por materiais com potencial para aplicação na área da nanotecnologia cresceu muito no fim do século XX e vem evoluindo em várias áreas em razão da possibilidade de aplicação das nanopartículas, que podem ser o diferencial na busca por determinadas propriedades em alguns campos de aplicação nas mais diversificadas áreas como a saúde, a energia, o meio ambiente, a informação e os novos materiais como mostra a Figura 1 [3].

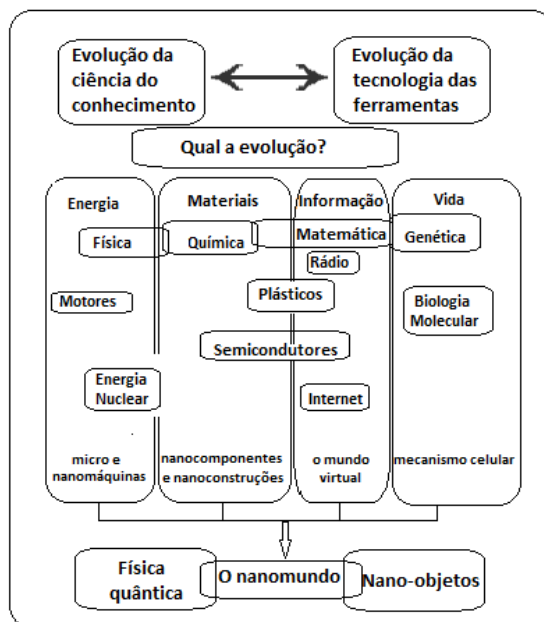


Figura 1. Presença da nanotecnologia na evolução de diferentes áreas [3].

O carbono e suas formas alotrópicas

O carbono é o elemento químico que possui seis elétrons distribuídos nos orbitais eletrônicos 1s, 2s e 2p. Os quatro elétrons da camada de valência responsáveis pelas ligações com outros átomos podem formar três tipos de orbitais híbridos: sp , sp^2 ou sp^3 . Esses diferentes estados de hibridização permitem ao carbono formar distintos materiais com propriedades completamente diferentes, como o diamante (sp^3), grafite (sp^2) e o acetileno (sp). O grafite é um material que já é empregado há séculos, embora os estudos com mais detalhes sobre suas propriedades sejam mais recentes [3].

O carbono é um dos materiais mais inusitado, além da formação de longas cadeias de carbono, apresenta formas alotrópicas, e que em meados dos anos 80 somente duas formas alotrópicas do carbono eram conhecidas, o grafite e o diamante. Hoje temos uma variedade de compostos alótropos ou seja, substâncias simples diferentes, compostas por um único tipo de elemento como por exemplo: Negro de fumo C_n (estrutura amorfa, com predominância de carbono sp^2), Grafite C_n (folhas paralelas de anéis aromáticos unidos, com carbono sp^2), Diamante C_n (cristais com carbono sp^3), Fullerenos C_{60} é o mais comum, mas existem dezenas de outras moléculas, como C_{20} e C_{70} , Nanotubos de carbono C_n , são tubos com estrutura semelhante às folhas de grafite, e ainda, grafeno e grafino (Figura 2a). Esses alótropos do carbono apresentam uma infinidade de aplicações.

O que difere o diamante de outras formas alotrópicas, é o fato de cada átomo de carbono estar hibridizado em sp^3 , e encontrar-se ligado a outros 4 átomos de carbono por meio de ligações covalentes em um arranjo tridimensional tetraédrico.

O diamante pode ser convertido em grafite, que é o alótropo termodinamicamente estável em baixas pressões, aplicando-se temperaturas acima de 1.500°C sob vácuo ou atmosfera inerte, e em condições ambientes a conversão é extremamente lenta.

Na década de 80, as pesquisas acerca de diferentes formas que poderiam ser obtidas a partir do carbono, pela descoberta do fulereno foram identificadas diferentes classes de alótropos de carbono, de acordo com suas dimensões [4].

As diferentes classes foram baseadas na forma como a folha de grafeno se arranja no sistema. Uma monocamada plana de átomos de carbono ligados em uma estrutura bidimensional (2D) é chamada de grafeno, e é a estrutura básica para a construção de materiais baseados em carbono de outras dimensionalidades.

O grafeno pode ser enrolado com estrutura de um tubo unidimensional (1D) como NTC, pode ser empilhado com diferentes camadas formando o grafite com estrutura tridimensional (3D), ou até mesmo formar estruturas esféricas (0D) como os fulerenos [5] (Figura 2b)

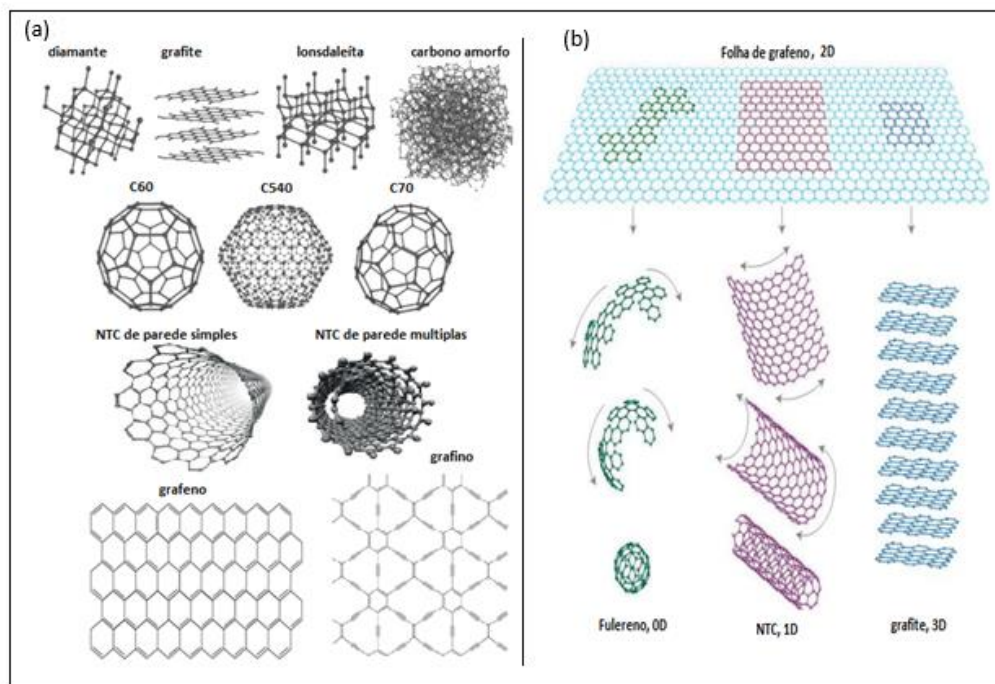


Figura 2. (a) Formas alotrópicas do carbono e (b) as três estruturas formadas a partir das diferentes formas de enrolamento da folha de grafeno (material bidimensional). Observam-se Fulereno, o NTC (material unidimensional) e o grafite (material tridimensional).

É possível encontrar variações como o grafano, que é o grafeno hidrogenado, um material com alto potencial para armazenamento de hidrogênio para aplicação em células a combustível [6].

Outro tipo de estrutura muito recente baseada no carbono é o grafino, que possui uma estrutura parecida com grafeno, exceto pelo tipo de ligação existente entre os átomos de carbono, que apresentam também ligações triplas. Várias geometrias podem ser formadas, com aplicação potencial em diversas áreas, especialmente no setor de eletrônica [7].

Síntese dos nanotubos de carbono, grafeno e nanofitas de grafeno

Os nanotubos podem ser classificados em duas categorias: nanotubos de parede simples (SWNTs, *Single-Wall Nanotubes*), que são constituídos por apenas uma camada cilíndrica de grafite e nanotubos de paredes múltiplas (MWNT, *Multi-Walls Nanotubes*), constituídos por vários cilíndricos concêntricos, sendo os primeiros de maior interesse na pesquisa. Os nanotubos de carbono podem ser sintetizados com extremidades fechadas ou abertas [8].

Os nanotubos de carbono podem ser preparados por uma grande variedade de técnicas, tais como decomposição de hidrocarbonetos, descarga por arco, ablação por laser e decomposição química catalítica a vapor (CCVD).

As técnicas de descarga por arco e ablação por laser são baseadas na condensação de átomos de carbono gerados pela sublimação de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente grafite de alta pureza. A temperatura de evaporação utilizada em tais técnicas aproxima-se da temperatura de fusão da grafite (3000 a 4000 °C). A técnica de CCVD baseia-se na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, sobre um catalisador metálico. A decomposição é realizada, geralmente, em temperaturas inferiores a 1000 °C [9-11]. duas primeiras técnicas proporcionam a formação de nanotubos de carbono de parede única com boa qualidade, porém envolvem custos mais elevados que as técnicas de decomposição de hidrocarbonetos e aquelas de deposição química catalítica a vapor. Além dessa vantagem, esses últimos métodos possibilitam um maior controle das variáveis de síntese quando comparadas aos demais.

O grafeno foi sintetizado pela primeira vez em 2004, pelos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov, através do método de esfoliação micromecânica [12], que também ficou conhecido como o método da fita adesiva.

A partir deste momento, diversas estratégias diferentes foram sendo utilizadas para a produção deste material de maneira mais eficiente.

Atualmente, os métodos mais utilizados são esfoliação mecânica, esfoliação química em fase líquida, sublimação de carbetos e deposição química a partir da fase vapor [26].

Esfoliação mecânica [13,14] - Nesta técnica se utiliza uma fita adesiva para esfoliar grafite de alta pureza e em seguida gruda-se esta fita num substrato de silício com 300 nm ou 90 nm de espessura de óxido de silício. Alguns resíduos de cola podem permanecer no grafeno esfoliado e retirá-los com acetona ou aquecendo a amostra em vácuo. O grafeno esfoliado possui a melhor qualidade cristalográfica em relação às outras técnicas, mas este método não é utilizado em larga escala em razão de o grafeno obtido ser irregular e as áreas de grafeno serem muito pequenas.

Esfoliação química em fase líquida [15,16] - se baseia em adicionar grafite em um solvente orgânico e, em seguida, expor essa mistura a uma fonte de ultrassom por um tempo específico. Assim, o grafite é esfoliado quimicamente através do rompimento das interações de van der Waals que existem entre as camadas de grafeno que formam o grafite, formando diversas amostras de grafeno com número de camadas diversas. Após a mistura passa por um processo de centrifugação para retirar o excesso de grafite que não foi esfoliado. Esse método pode ser escalonado, permitindo a produção de grandes volumes de grafeno, mas a qualidade eletrônica das camadas é baixa e há sobreposição de pequenos flocos formados.

Sublimação de carbetos [17-19] - utiliza-se em geral SiC, que é tratado termicamente em vácuo ou atmosfera inerte para que ocorra a sublimação do material ligado ao carbono, neste caso, o silício. Assim, o carbono que sobra forma o grafeno. Este método de crescimento pode ser feito tanto na face carbono quanto na face silício e tem a vantagem de não precisar de etapas de transferência para outro substrato. Porém o crescimento em ambas as faces do SiC apresenta desvantagens, sendo que na face C o número de camadas crescidas ainda não é controlado e na face Si a mobilidade é significativamente menor em relação ao crescimento na outra face. Além disso, o custo do SiC é alto, o que dificulta a aplicação desta técnica de síntese na indústria.

Deposição química a partir da fase vapor (CVD) [15, 20] - A técnica de Deposição Química a partir da fase Vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD) tem sido relatada como a melhor técnica para obter grafeno monocamada em grandes áreas. As principais vantagens de usar a técnica CVD para o crescimento de grafeno são o crescimento de grandes áreas com excelente qualidade, o controle do número de camadas crescidas e é uma técnica compatível com a tecnologia CMOS. A principal desvantagem do uso de CVD é que o grafeno crescido é policristalino, o que diminui sua excelente condutividade elétrica, mas apesar disso ainda é a técnica com melhor custo-benefício e a mais usada para obter grafeno monocamada. Em

2009, Li et al. mostraram como são os dois mecanismos de crescimento de grafeno que ocorrem na técnica CVD [20]. Eles fizeram isso usando marcação isotópica, inserindo na câmara de reação primeiro ^{13}C e depois ^{12}C .

Nesse processo foi observado que crescimento de grafeno em substrato de Ni ocorre por um processo de segregação ou precipitação. Isso porque o carbono tem uma solubilidade considerável no Ni, então os átomos de carbono difundem pelo volume do metal, e segregam ou precipitam para a superfície podendo formar uma ou mais camadas de grafeno. Já com o substrato de Cobre foi constatado que ocorre um processo de adsorção, pois o carbono tem uma solubilidade muito baixa no cobre, então os átomos são mantidos na superfície e formam núcleos de grafeno, que vão aumentando de tamanho até a coalescência dos grãos (Tabela 1).

Tabela 1. Comparação das técnicas de síntese de grafeno: vantagens e desvantagens [15,21].

Técnica de síntese	Vantagens	Desvantagens
Esfoliação mecânica	<ul style="list-style-type: none"> □ Excelente qualidade eletrônica □ Superfície plana 	<ul style="list-style-type: none"> □ Pequenas áreas (fragmentos) □ Não reprodutível
Esfoliação química em fase líquida	<ul style="list-style-type: none"> □ Baixo custo □ Pode ser escalonado para produção de grandes volumes 	<ul style="list-style-type: none"> □ Pequenos fragmentos sobrepostos □ Baixa qualidade eletrônica
Sublimação de carbetos	<ul style="list-style-type: none"> □ Excelente qualidade eletrônica □ Superfície plana □ Não precisa de transferência 	<ul style="list-style-type: none"> □ Processo em altas temperaturas □ Áreas limitadas ao tamanho de cristal de SiC □ Dificuldade de transferência
Deposição química de vapor	<ul style="list-style-type: none"> □ Monocamadas de grafeno □ Excelente qualidade eletrônica □ Grandes áreas □ Compatível com tecnologia CMOS □ Reprodutível 	<ul style="list-style-type: none"> □ Alta pressão de vapor do Cu □ Superfície rugosa □ Requer transferência para outros substratos □ Substratos policristalinos – não uniformidade □ Grande diferença de coeficiente de expansão térmica com o substrato

Nanofitas de grafeno

Nos últimos anos, o grafeno tem sido celebrado como um novo material para o advento de novos dispositivos eletrônicos. No entanto, o grande problema em fazer dispositivos eletrônicos a partir dele é que naturalmente esse material não possui gap de energia, ou seja, não se comporta como um semicondutor - essencial para a lógica digital. Trabalhos anteriores mostraram que esse obstáculo pode ser superado cortando a folha de grafeno em fitas manométricas (as nanofitas). Quando o grafeno é cortado em uma nanofita, os portadores ficam confinados a um sistema quase-unidimensional ocasionando um confinamento quântico. Assim, temos uma quantização das funções de onda dos elétrons na

nanofita, o que leva ao aparecimento de um gap de energia. Este gap depende da largura e do tipo de borda da nanofita de grafeno (Graphenenanoribbon-GNR) .

O grafeno pode ser considerado o material 6 do futuro, apresentando resistência a compressão e tração, é flexível e transparente a radiação ultravioleta, luz visível e infravermelha e possui um transporte de carga peculiar. É estável à temperatura ambiente e um excelente condutor de corrente elétrica e calor. Com tais características, e infinidade de aplicações têm sido estudadas utilizando esse material, incluindo chips de computador, telas de toque e células solares.

Os avanços da nanotecnologia em NTC e grafeno

A literatura reporta as várias aplicações dos NTC e grafeno em diversas áreas como: compósitos, energia, catálise, meio ambiente sensores/biosensores, eletrônica e filmes finos. NTC e GR muito aplicado *na* área de **compósitos** [22-25]. Pequenas quantidades de NTC com polímeros favorece um aumento na resistência mecânica e química, aumento de condutividade e melhoria nas propriedades térmicas. Na *área de energia* tanto os NTC [26-28] quanto o grafeno [29,30] são usados no armazenamento, conversão e transmissão de energia elétrica, suporte para catalisadores em células a combustível.

Na área de **eletrônica** [31,32] os NTC *de* paredes simples, com um elevado controle de quiralidade e alta pureza, são usados em transistores (FET – *field-effect transistors*), com performances superiores aos encontrados para dispositivos baseados em silício. Já no grafeno, a aplicação em eletrônica, principalmente em FET, seja a mais próxima de uma aplicação real, utilizando-se grafeno crescido por CVD como componente ativo.

Na área de **filmes finos** [33-35] uma das aplicações mais divulgadas nos últimos anos para nanotubos de carbono, grafeno e seus diferentes nanocompósitos (incluindo com polímeros condutores e nanofios metálicos) está na preparação de eletrodos transparentes condutores, visando substituir o ITO (óxido de índio dopado com óxido de estanho), para utilização em *touchscreens*, LED's e OLED's, células solares flexíveis, entre outros; filmes para recobrimento e proteção anti-corrosão também encontram forte apelo de aplicação para estes materiais. Na área de **meio ambiente** [36,37] diversas aplicações de NTC em processos de purificação e descontaminação de águas, ou como foto- e eletro-catalisador para oxidação de contaminantes vêm sendo reportados na literatura. Na área de **catálise** [38] os NTC e grafeno são materiais ideais para suporte de catalisadores, óxidos, metálicos ou mesmo

moleculares, e também várias reações são também catalisadas pelo próprio nanotubo ou grafeno.

CONCLUSÕES

A possibilidade de manipular estruturas do tamanho de moléculas ou até átomos tem revolucionado diversos segmentos da indústria. Passados vinte e dois anos de sua primeira descrição, os nanotubos de carbono deixaram de ser uma promessa em potencial e atingiram o último estágio do desenvolvimento tecnológico, sendo comercializados como componentes de diversos produtos, dispositivos e sistemas.

O estágio de desenvolvimento atual dos diferentes aspectos relacionados ao grafeno é bem maior que aqueles relacionados aos nanotubos de carbono no ano 2000, o que pode nos fazer inferir que o estágio de maturidade do grafeno se dará em um tempo menor. Hoje, o maior desafio da área consiste em preparar amostras estruturalmente perfeitas, com grandes tamanhos de folhas, com controle no número de folhas empilhadas (mono-, bi-, tri-camadas, etc.), e fundamentalmente, em grande quantidade. Novamente, a química adota um papel de destaque nos avanços alcançados até o momento e naqueles que naturalmente virão.

A humanidade fabrica, processa e usa materiais há milênios. A diferença da nanotecnologia é que na produção desses materiais usando ferramentas nanotecnológicas, se consegue colocar ali quase que átomo a átomo ou dar um ordenamento, um alinhamento molecular, e esse controle na produção desses materiais é que faz toda a diferença, é que faz surgir novas propriedades ou propriedades muito melhoradas.

A área da nanotecnologia pode trazer impactos positivos para a indústria, inclusive em nível nacional. No Brasil, o impacto na geração de empregos ou bens e produtos de indústrias brasileiras de nanotecnologia talvez ainda seja um pouco limitados, porque são poucas indústrias, obviamente, comparado com outros setores. Mas a tendência é que se tenha um aumento nos próximos anos, e uma vez incorporado essas nanotecnologias vão afetar a geração de empregos, a qualificação dos funcionários e tudo isso obviamente tem um impacto importante na nossa economia. Tudo indica que, nessa passagem de escala, o material que vai dominar a tecnologia é o carbono.

É possível afirmar que são muitos os benefícios que os materiais carbonáceos, interligado com as nanotecnologias, gerará a humanidade, desde a formação de profissionais, desenvolvimento de novos produtos e processos, melhoria na qualidade de vida, materiais com novas propriedades até o desenvolvimento científico, tecnológico, econômico e social.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERJ pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1]. Uskokovi, V. *Technology in Society* 2007, 29, 43.
- [2]. NOUAILHAT, A. *An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*. London, New Jersey: John Willey & Sons Inc, 2008.
- [3]. SOLDANO, C. et al. *Carbon* 48, 2127-2150, 2010.
- [4]. TERRONES et al, *Nano today* 5, 351-372, 2010.
- [5]. KIM, H et al. *Macromolecules* 43, 6515-6530, 2010.
- [6]. ELIAS, D. C. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- [7]. MALKO, D. et al. *Physics* 5, 24, 2012.
- [8]. HERBEST, M.H., MACEDO, MIF, *Química Nova*, 986-992 2004
- [9]. COLOMBO, L. et al. *Proceedings of the IEEE* 107, 1736- 1756 (2016).
- [10]. Neocil Silva. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- [11]. Rocco, A.M. et al. *J. Mater Sci*, 43, 557-567, 2008.
- [12]. GEIM, A. K; NOVOSELOV, K. S. *Nature Materials* 6, 183-191, 2007.
- [13]. FREIRE, E. et al. VII Congresso Nacional de Excelência em Gestão (2011).
- [14]. NOVOSELOV, K. S. *Review Modern Physics (Nobel Lecture)* 83, 837 (2011).
- [15]. NOVOSELOV, K. S. et al. *Science*, v. 306, p. 666-669, 2004.
- [16]. VIEIRA, J. et al. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n2, p.54–57, 2016.
- [17]. GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. *Nature Materials*, v. 6, p. 185-191, 2007.
- [18]. GHANY, N. A. A. et al. *Surfaces and Interfaces*, v. 9, p. 93-106, 2017.
- [19]. XU, C. et al. *Energy & Environmental Science*, v. 6, p. 1388–1414, 2013.
- [20]. ZHANG, L. et al. *Technology in Society* 2007, 29, 43
- [21]. COLOMBO, L. et al. *Proceedings of the IEEE* 101, 1536- 1556 (2013)
- [22]. SINGH, V. et al. *Prog. Mater. Sci.* 2011, 56, 1178.
- [23]. Luo, B.; Liu, S.; Zhi, L.; *Small* 2012, 8, 630.
- [24]. Byrne, M. T.; Gun'ko, Y. K.; *Adv. Mater.* 2010, 22, 1672.
- [25]. Matos, C. F. et al. *Carbon* 2012, 50, 4685.
- [26]. Kroto, H. W. et al. *Nature* 1985, 318, 162.
- [27]. De Volder, M. F. L. et al. *Science* 2013, 339, 535.
- [28]. Yang, Z. et al. *J. Power Sources* 2013, 236, 238.
- [29]. Singh, V. et al. *Prog. Mater. Sci.* 2011, 56, 1178.
- [30]. Franklin, A. D. et al. *Nano Lett.* 2012, 12, 758.
- [31]. Wei, D. C. et al. *Acc. Chem. Res.* 2013, 46, 106.
- [32]. De Volder, M. F. L et al. *Science* 2013, 339, 535.
- [33]. Salvatierra, R. V. et al. *Adv. Funct. Mater.* 2013, 23, 1490.
- [34]. Domingues, S. H. et al. *Chem. Commun.* 2011, 47, 2592.
- [35]. Kholmanov, I. N. et al. *ACS Nano* 2013, 7, 1811.
- [36]. Gupta, V. K.; Saleh, T. A.; *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013, 20, 2828.
- [37]. An, X. Q.; Yu, J. C.; *RSC Adv.* 2011, 1, 1426.
- [38]. Zhu, J.; Holmen, A.; Chen, D.; *Chem Cat Chem* 2013, 5, 378.