

Análise das Interações entre Nanotubos de Carbono e Solventes Amida em termos dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen e Flory-Huggins

Sirlaine D F Brandão (PG)^{1*}, Daniel Andrada (PQ)¹, Anderson F Mesquita (PQ)¹, Adelina P Santos (PQ)¹, Honória F Gorgulho (PQ)³, Roberto Paniago (PQ)², Marcos A Pimenta (PQ)², Cristiano Fantini (PQ)² e Clascídia A Furtado (PQ)^{1*}. *sdfb@cdtn.br, clas@cdtn.br.

¹ CDTN/CNEN - Belo Horizonte – MG, ² UFMG - Belo Horizonte - MG, ³ UFSJ - São João Del Rei – MG.

Palavras Chave: nanotubo de carbono, funcionalização, dispersão, solventes amida, parâmetros de solubilidade.

Introdução

Desde que as singulares propriedades mecânicas e condutoras dos nanotubos de carbono estão associadas a tubos individuais isolados, a dispersão e estabilização de seus feixes em diferentes líquidos são de extrema importância em estudos fundamentais e aplicados. Amostras brutas são compostas por feixes contendo até centenas de tubos com distribuição em diâmetro, comprimento, quiralidade e caráter eletrônico, unidos por interações de van der Waals. Para a dispersão desses feixes, o potencial atrativo entre os tubos deve ser balanceado por um potencial repulsivo. Assim, o custo energético das interações nanotubo-solvente, que depende fortemente da composição química da superfície dos tubos e das propriedades dielétricas do meio, precisa ser entendido. Solventes do tipo amida são atualmente considerados os melhores candidatos e a funcionalização favorece a dispersão dos tubos em determinados meios.

Teorias de solubilidade têm sido recentemente aplicadas no entendimento dos sistemas nanotubo-solvente¹. Nelas, a dispersão é favorecida quando os parâmetros de solubilidade do soluto e do solvente têm valores próximos. Nos parâmetros de Hansen, contribuições de forças dispersivas (δ_d), dipolares (δ_p) e de ligação de hidrogênio (δ_h) são consideradas nas interações intermoleculares. O parâmetro de Flory-Huggins pode ser expresso em termos dos parâmetros de Hansen.

Neste sentido, apresentamos um estudo sistemático da dispersão de nanotubos de carbono de parede única (SWNTs), como preparados e funcionalizados com grupos contendo oxigênio, em solventes amida. As interações SWNT-solvente foram analisadas em termos dos parâmetros de solubilidade de Hansen e de Flory-Huggins².

Resultados e Discussão

Por refluxo em solução de HNO₃ diluída, quantidades similares (~ 0,3 mmol/g C) de grupos ácidos carboxílicos e fenólicos foram covalentemente introduzidos à superfície do SWNT sem criar defeitos adicionais ou destruir tubos de diâmetros menores. Os materiais de partida (HiPco-AP) e funcionalizado (HiPco-F) foram amplamente caracterizados por termogravimetria, microscopia eletrônica, espectroscopias por energia dispersiva, Raman, no infravermelho, de fotoelétrons excitados por raios X e titulação potenciométrica.

As dispersões por sonificação/centrifugação dos SWNTs, antes e após funcionalização, em N-metilpirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida (DMA), N-dodecilpirrolidona (N12P) e ciclohexil-pirrolidona (CHP) foram caracterizadas por absorção óptica na região do ultravioleta ao visível. Em estudo em função da concentração, foram estimados os limites de dispersão e os coeficientes de absorção dos SWNTs em cada solvente. A presença dos grupos funcionais aumentou a dispersabilidade dos tubos em NMP, DMF e DMA, mas diminuiu em N12P e CHP. Os coeficientes de absorção, entretanto, diminuíram para todos os solventes após oxidação, refletindo o enfraquecimento do dipolo efetivo da transição $\pi-\pi^*$ com a funcionalização e a interação com o solvente (efeito hipocrômico).

Os parâmetros de solubilidade de Hansen e Flory-Huggins foram calculados para as amostras HiPco-AP e HiPco-F. Enquanto forças dispersivas mostram-se dominantes na dispersão dos tubos não-funcionalizados, interações dipolares e ligações de hidrogênio exerceram uma maior influência na dispersão dos tubos funcionalizados com grupos oxigenados ácidos.

Conclusões

Um processo de oxidação controlado é capaz de purificar e introduzir grupos funcionais contendo oxigênio à superfície dos SWNTs em uma extensão limitada e sem alterar sua qualidade estrutural.

Variações em ordem de magnitude dos coeficientes de absorção mostram o efeito que a modificação do ambiente químico (funcionalização e interação com solventes) pode ter sobre as propriedades optoeletrônicas dos SWNTs.

Os parâmetros de Hansen e Flory-Huggins descrevem bem o comportamento da mistura SWNT-solvente amida. Entretanto, estudos sistemáticos envolvendo diferentes amostras e solventes são necessários, uma vez que os resultados parecem ser muito influenciados pela composição da amostra e condições experimentais.

Agradecimentos

Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, INCT de Nanomateriais de Carbono, Centro de Microscopia da UFMG, CNPq, FAPEMIG e CNEN.

¹ Bergin S. D., *et al.*, *ACS Nano* **2009**, 3, 2340.

² Brandão S. D. F., *et al.*, *submetido*.