



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/11.29.13.22-TDI

CONTROLE DA MOLHABILIDADE DE NANOTUBOS DE CARBONO VERTICALMENTE ALINHADOS

Sandra Cristina Ramos

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corrat, aprovada em 19 de dezembro de 2011.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3ASLRE8>>

INPE
São José dos Campos
2011

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Deicy Farabello - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/11.29.13.22-TDI

CONTROLE DA MOLHABILIDADE DE NANOTUBOS DE CARBONO VERTICALMENTE ALINHADOS

Sandra Cristina Ramos

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corrat, aprovada em 19 de dezembro de 2011.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3ASLRE8>>

INPE
São José dos Campos
2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Ramos, Sandra Cristina.

R147c Controle da molhabilidade de nanotubos de carbono verticalmente alinhados / Sandra Cristina Ramos. – São José dos Campos : INPE, 2011.

xxx + 154 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/11.29.13.22-TDI)

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.

Orientador : Dr. Evaldo José Corat.

1. Nanotubo de carbono. 2. Molhabilidade. 3. Superhidrofílico. 4. Superhidrofóbico. I.Título.

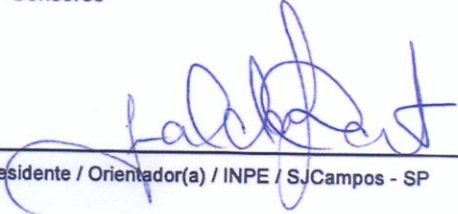
CDU 620.1:544.6

Copyright © 2011 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

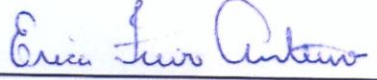
Copyright © 2011 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Doutor(a) em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores

Dr. Evaldo José Corat


Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dra. Erica Freire Antunes


Membro da Banca / ITA / São José dos Campos - SP

Dr. Vladimir Jesus Trava Airoidi


Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dr. Wido Herwig Schreiner


Convidado(a) / UFPR / Curitiba - PR

Dr. João Roberto Moro


Convidado(a) / IFSP / Bragança Paulista - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): 
Sandra Cristina Ramos

São José dos Campos, 19 de dezembro de 2011

“Nós somos o que fazemos repetidamente, a excelência não é um feito, e sim, um hábito.”

ARISTÓTELES

A meu querido esposo Jorge e a minha adorável filhinha Fernanda.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao meu grande orientador Dr. Evaldo José Corat, pelo conhecimento transmitido, tanto profissional quanto pessoal, pela oportunidade de crescimento, pela confiança, pela compreensão, pela paciência e pelas críticas construtivas que me foram concedidas nestes anos de trabalho. Destaque especial ao seu sempre bom humor.

Agradeço ao colaborador externo Getúlio de Vasconcelos, do Instituto de Estudos Avançados (IEAv), do CTA, pela disponibilidade sempre, pelas ideias enriquecedoras e pelo suporte dado na utilização do laser de CO₂, que foi muito importante para realização deste projeto.

Agradeço à colaboradora interna Dra. Érica Freire Antunes, por ter sido incansável no suporte fornecido aos experimentos laboratoriais e nas discussões dos resultados obtidos, que foram essenciais para a realização desta tese. Obrigada Érica!

Agradeço ao colaborador externo Dr. Anderson de Oliveira Lobo, pelo auxílio quanto aos experimentos laboratoriais e pelas ideias inovadoras, tão importantes para a execução deste trabalho.

Agradeço ao pesquisador Jorge Tadao Matsushima, por ter me auxiliado nos experimentos laboratoriais relacionados à caracterização eletroquímica. Obrigada pela paciência e discussões. E, ainda, não menos importante, Eduardo Saito e Dalva A. de Lima Almeida, por ter me auxiliado com as medidas de Espectroscopia por Impedância Eletroquímica.

A todos os amigos do Grupo DIMARE/LAS, que me auxiliaram de forma direta e/ou indireta na execução desta tese.

Aos professores e funcionários da Pós-graduação do LAS/INPE pela acolhida e amizade. Em especial ao Dr. Antonio Fernando Beloto, pela deposição de Ni, À Maria Lúcia Brison, pelas imagens de microscopia eletrônica, à Úrsula Andreia Mengui e Jefferson Suela, pelo auxílio e manuseio do raios-X, e ao Peixoto da oficina mecânica.

Agradeço a meu esposo, Jorge Anderson Paiva Ramos, pelo apoio e incentivo concedidos durante a realização deste trabalho. Obrigada por estar sempre ao meu lado.

A toda minha família pelo incentivo.

A todos os amigos e colegas de trabalho da UNEB-Campus VI Caetité, em especial a Adson Demétrio Silva Amparo e Márcio Oliveira D'Esquivel, pela compreensão e suporte relacionados a assuntos internos da Universidade.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais - LAS do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, pelo suporte e infraestrutura oferecidos para realização deste trabalho.

À Universidade do Estado da Bahia-UNEB e aos colegas do Departamento de Ciências e Colegiado de Matemática do Campus VI-Caetité, pela minha liberação e oportunidade de aprimoramento profissional.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), pelo suporte financeiro.

RESUMO

Nesta tese, foi realizado um amplo estudo sobre a molhabilidade da superfície dos nanotubos de carbono verticalmente alinhados (VACNTs). A característica principal desta investigação foi em termos da modificação da energia superficial dos VACNTs. Duas importantes técnicas de modificação superficial foram exploradas para avaliar e controlar a molhabilidade dos VACNTs: O plasma de oxigênio e laser de CO₂. Os filmes de VACNTs conforme obtidos são superhidrofóbicos, com um ângulo de contato (AC) de 144°. O ataque à superfície dos VACNTs a plasma de oxigênio, transformou-a em superhidrofílica, com uma significativa redução do AC para 0°. Este foi um resultado inédito, obtido pela primeira vez neste trabalho. Esta desejável característica foi o principal resultado da forte oxidação da superfície dos VACNTs, funcionalizando-a, efetivamente, por grupos polares. A superhidrofilicidade obtida permitiu avaliar os VACNTs funcionalizados a plasma aplicados como eletrodo para eletroquímica. Devido ao aumento na área superficial, dada à grande molhabilidade, foram obtidos excelentes resultados através da técnica de voltametria cíclica, dos testes de carga/descarga e da espectroscopia de impedância eletroquímica. Verificou-se o grande potencial destas amostras, para armazenamento de cargas, com uma capacitância específica de 915F/g, bem como sua viabilidade para uso como eletrodo. Investigou-se, aqui a utilização do eletrodo de VACNTs funcionalizados, na redução eletroquímica do nitrato. A outra técnica de modificação, o laser de CO₂, foi empregado neste trabalho, também com resultados inéditos: o que conferiu estabilidade à superfície dos VACNTs superhidrofóbicos resultando em um AC de 153° e, reestabeleceu a superhidrofobicidade dos VACNTs superhidrofílicos, garantindo o total controle da molhabilidade das superfícies dos VACNTs. Pela aplicação concomitante das duas técnicas, foi possível ainda, avaliar o efeito de confinamento e espalhamento de água dentro de microcanais formados sobre a superfície dos VACNTs superhidrofílicos, trazendo perspectivas de sua aplicação em dispositivos microfluídicos.

WETTABILITY CONTROL ON VERTICALLY ALIGNED MULTIWALLED CARBON NANOTUBES SURFACES.

ABSTRACT

In this thesis, we performed an extensive study on the surface wetting of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes (VACNTs). The main feature of this research was modifying VACNTs surface energy. Two important surface modification techniques were explored to assess and control the VACNTs wetting: The oxygen plasma and the CO₂ laser. The VACNTs films as obtained are superhydrophobic with a contact angle (CA) of 144°. The oxygen plasma etching on VACNTs surface turned it into superhydrophilic, with a significant decrease of the CA to 0°. This was an unprecedented result, first shown in this work. This desirable feature was the main result of strong surface oxidation of VACNTs, which effectively functionalized it by polar groups. This superhydrophilicity allowed the O₂ plasma functionalized VACNTs to be applied as electrode for electrochemistry. The high surface area given by the high wetting enabled excellent results using the cyclic voltammetry technique, the charge/discharge test and the electrochemical impedance spectroscopy. These samples showed great potential for charge storage as double layer capacitor, with a specific capacitance of 915 F/g. Its feasibility for use as an electrode was also further explored in the use of functionalized VACNTs electrode for electrochemical reduction of nitrate. The other modification technique used in this study, the CO₂ laser, also gave unpublished results. One was the stability conferred to superhydrophobic VACNTs surface, which resulted in an AC 153°. The other was re-establishment of the superhydrophobic behavior to superhydrophilic VACNTs. Both ensured total control of the VACNTs surface wetting. It was possible to assess the effect of water confinement and spreading into microchannels formed on the surface of superhydrophilic VACNTs by the concomitant application of the two techniques, bringing prospects for its application in microfluidic devices.

LISTA DE FIGURAS

| | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| 2.1 Corrediça horizontal em equilíbrio sob ação de uma força superficial. | 7 |
| 2.2 Regiões interfaciais: sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor. | 9 |
| 2.3 (a) Dois regimes de molhabilidade e (b) Determinação do ângulo de contato por cálculo do trabalho e energia. | 10 |
| 2.4 Diagrama mostrando forças atuantes com a linha de contato trifásica de uma gota em um sólido. | 11 |
| 2.5 Montagem de alguns exemplos de superhidrofobicidade na natureza: (a) Efeito lótus, (b) Glândulas de planta carnívora que secretam substância a base de adesivo para capturar insetos, (c) Inseto apoiado sobre as águas, (d) Pés de uma lagartixa, com efeito de adesão, (e) Estrutura da cartilagem de um tubarão para efeito de redução de arrasto, (f) Asas de um pássaro em aproximação para pouso, (g) Teia de aranha, feitas de material de seda, e (h) Olho de mariposa com efeito antirefletivo. | 14 |
| 2.6 (a) Imagens de microscopia eletrônica de varredura, (b) Imagem de microscopia de força atômica das estruturas criadas sobre uma superfície de cobre, (c) Modelo da matriz mostrando as nanoagulhas, gerando uma superfície superhidrofóbica, (d) Inseto repousando sobre a água, (e) Imagens de microscopia de uma perna de inseto mostrando numerosas estruturas em forma de agulha, (f) Imagem de microscopia da nanoestrutura de cada nanoagulha. | 16 |
| 2.7 Morfologia da folha salvinia molesta, mostrando o formato esférico de uma gota sobre sua superfície superhidrofóbica. | 17 |
| 2.8 Diferentes estados de superfícies superhidrofóbicas. | 18 |
| 2.9 Ângulo de contato sobre uma superfície rugosa para superfície do tipo Wenzel. | 21 |
| 2.10 Ângulo de contato sobre uma superfície rugosa para superfície do tipo Cassie-Baxter. | 22 |
| 3.1 Evolução do número de publicações científicas anuais relacionadas com os nanotubos de carbono desde sua descoberta em 1991. | 30 |
| 3.2 Representação esquemática de nanotubos de carbono de (a) Paredes múltiplas (MWCNTs) e (b) Parede simples (SWCNTs) | 31 |

| | | |
|-----|---|----|
| 3.3 | (a) Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado a partir da folha de grafite, (b) Definição do vetor quiral, para o caso $n=4$ e $m=2$, (c) Nanotubos com $\theta=0^\circ$ (15,0), $\theta=30^\circ$ (9,9) e $\theta=19^\circ$ (12,6). | 32 |
| 3.4 | Esquema dos mecanismos de crescimento via “ponta” e “raiz” para MWCNTs. | 36 |
| 3.5 | Imagens MEV das microestruturas de MWCNTs obtidos por método CVD sobre um micropadrão quadrado de silício. Em (a,b e c) Apresentam espaçamento dos micropadrões de 20,15 e 10 μm , respectivamente. (d) Imagem aumentada de (a), apresentando os MWCNTs crescidos sobre os micropadrões: (a) verticalmente a partir do topo, (b) horizontalmente a partir da face, e (c) crescidos a partir da base. | 41 |
| 3.6 | Ilustração da funcionalização de um SWNTC em regiões de defeitos e extremidades abertas. Grupos oxidados, como os ácidos carboxílicos, são introduzidos após tratamentos oxidativos e, a partir desses grupos, vários outros derivados podem ser obtidos. | 44 |
| 4.1 | (a) Vista do desenho do conjunto do reator de microondas, (b) Foto do reator de MWCVD. | 52 |
| 4.2 | (a) Esquema para irradiação do laser de CO_2 , (b) Foto do laser de CO_2 marca SYNRAD J48-5W. | 54 |
| 4.3 | Diagrama de Nyquist ideal para um filme fino com propriedades redox. | 59 |
| 4.4 | Célula eletroquímica de três eletrodos. Eletrodo de trabalho (A), Contra-eletrodo (B) e Eletrodo de platina (C). | 62 |
| 5.1 | Crescimento dos filmes de VACNTs sobre substrato de Ti. (a) Filme de Ni após prétratamento (5 min). (b) CNTs alinhados, obtidos após a etapa de deposição. | 66 |
| 5.2 | (a) Imagens MEV alta resolução (FEG-SEM): (a) VACNTs com tubos fechados e entrelaçados entre si (vista de topo), (b) VACNTs- O_2 mostrando a total destruição do tubos (vista de topo) | 67 |
| 5.3 | Espectro Raman: (a) VACNTs obtidos pela técnica MWCVD e (b) VACNTs- O_2 após funcionalização a plasma de oxigênio. | 68 |
| 5.4 | Espectro XPS para as amostras de VACNTs e VACNTs- O_2 mostrando o grande efeito do tratamento a plasma de O_2 | 70 |
| 5.5 | Imagens ópticas de uma gota de água sobre as superfícies: (a) VACNTs e (b) VACNTs- O_2 . Aumento de 20x. | 71 |

| | | |
|------|--|----|
| 5.6 | Imagens MEV mostrando interação dos VACNTs com os líquidos: (a) di-iodometano, (b) glicol, (c) glicerol, (d) água | 72 |
| 5.7 | Imagens MEV que mostram interação da superfície dos VACNTs-O ₂ com os seguintes líquidos: (a) di-iodometano, (b) glicol, (c) glicerol, (d) água. | 73 |
| 5.8 | Gráfico obtido a partir do método de Owens e Wendt com relação aos valores do AC das amostras em análise. | 75 |
| 5.9 | Voltamogramas cíclicos do sistema redox K ₄ Fe(CN) ₆ sobre o eletrodo de VACNT-O ₂ em diferentes velocidades de varredura. | 77 |
| 5.10 | (a) Potencial de pico anódico (I _{pa}) e catódico (I _{pc}), (b) Variação do potencial de pico em função da velocidade de varredura para o eletrodo de VACNT-O ₂ obtidos em solução de 1 x10 ⁻³ mol L ⁻¹ K ₄ Fe(CN) ₆ + 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ | 78 |
| 5.11 | Corrente de pico anódica e catódica em função de v ^{1/2} para o eletrodo de VACNT-O ₂ obtidas em solução de 1x10 ⁻³ mol L ⁻¹ K ₄ Fe(CN) ₆ + 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ | 79 |
| 5.12 | Curva carga/descarga para VACNTs-O ₂ em meio 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ | 80 |
| 5.13 | (a) Diagramas de Nyquist obtido para o eletrodo de VACNTs-O ₂ , em potencial de circuito aberto (2,2 V vs Li). O inserto traz detalhes referente a ampliação da região de altas frequências. Eletrólito: 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ . (b) Circuito equivalente obtido por ajuste do diagrama de Nyquist, para o espectro de EIE. | 81 |
| 5.14 | Imagens MEV: (a)vista de topo e (b) inclinada, do aspecto morfológico da superfície do eletrodo de VACNT-O ₂ , mostrando aglomerados contendo cobre que foi formado sobre o eletrodo. (c) Espectro EDS tomado sobre um dos aglomerados. | 84 |
| 5.15 | Voltamograma de varredura linear (10mV.s ⁻¹) obtido sobre os VACNTs-O ₂ em solução contendo 0,1 mol.L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ e 0,1 mol.L ⁻¹ CuSO ₄ , (pH = 2,3). Diferentes concentrações de cobre na faixa de 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ a 16x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , foi usada. Observa-se um aumento progressivo da corrente de fundo. Um detalhe do voltamograma cíclico (10mV.s ⁻¹) é apresentado para o mesmo eletrodo (linha tracejada). | 86 |
| 5.16 | Voltamograma de varredura linear (50m V.s ⁻¹) do eletrodo de VACNTs-O ₂ na presença de íons cobre e com adições de alíquotas de íons de nitrato a 0,1 mol.L ⁻¹ : (I) 25 μL, (II) 50μL, (III) 75μL, (IV) 100μL. Um deslocamento de -0,12 V para menor potencial e um efeito sobre o pico de evolução do hidrogênio são observados durante a eletroredução de nitrato. | 87 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.17 | Voltamograma de varredura linear ($50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), detalhando a resposta de redução de nitrato sobre o eletrodo de VACNTs- O_2 na presença de íons de cobre, após a adição de alíquotas de nitrato ($25\ \mu\text{L}$; $0,1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). No inserto da figura, está apresentado voltamogramas para dissolução do cobre sobre a superfície do eletrodo. | 89 |
| 5.18 | Relação entre a concentração de nitrato (C) e a corrente de pico (I_p). | 90 |
| 6.1 | Imagens MEV em alta resolução (topo) das amostras de (a) VACNTs- CO_2 irradiadas com os seguintes parâmetros: $N=20$, $V=500\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $R=300$ e $I=50\ \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$. (b) Apresenta um detalhe ampliado do efeito ablativo do laser. | 92 |
| 6.2 | Imagens MEV (topo) das superfícies dos VACNTs- CO_2 irradiadas com as seguintes Intensidades: (a) 15 (b) 25, (c) 35 e (d) $50\ \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ | 93 |
| 6.3 | Imagens MEV alta resolução (topo) dos VACNTs irradiados a $50\ \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) Diferença de altura dos CNTs, (b) Diferença no alinhamento dos CNTs, (c) Detalhe com maior ampliação do alinhamento. | 94 |
| 6.4 | Imagens MEV alta resolução (topo): (a) VACNTs antes do tratamento a laser, (b) VACNTs- CO_2 após irradiação a $50\ \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ | 95 |
| 6.5 | Espectro Raman (1^a e 2^a ordem) das amostras de VACNTs e VACNTs- CO_2 irradiadas a 15, 25, 35 e $50\ \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ | 97 |
| 6.6 | Difratometria de raios X obtidas das amostras de VACNTs crescidas sobre substrato de titânio e das amostras de VACNTs- CO_2 irradiadas a 25 e $50\ \text{kW}\ \text{cm}^{-2}$ | 99 |
| 6.7 | Imagens ópticas de uma gota de água sobre as superfícies de VACNTs e VACNTs- CO_2 a $50\ \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$. (a) e (b) Representam imagens antes da imersão das amostras em água por 24 h. (c) e (d) Representam imagens após a total imersão das amostras em água por 24 h. Aumento de 20x. | 101 |
| 6.8 | Imagens MEV (topo) das amostras de VACNTs: (a) Antes e (b) Após imersão em água por 24 horas; e das amostras VACNTs- CO_2 a $50\ \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$: (c) Antes e (d) Após imersão em água por 24 horas. | 103 |
| 6.9 | Imagens MEV (45^0) alta resolução das amostras (a) VACNTs, (b) VACNTs- O_2 , e (c) VACNTs- O_2CO_2 | 105 |
| 6.10 | Deconvolução dos espectros Raman ($514,5\text{nm}$) para as amostras: (a) VACNTs, (b) VACNTs- O_2 e ainda das amostras VACNTs- O_2CO_2 para as seguintes intensidades de irradiação: (c) 15, (d) 25, (e) 35, e (f) $50\ \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ | 107 |

| | | |
|------|--|-----|
| 6.11 | Espectros XPS de alta resolução da região de fotoemissão do carbono C1s (intervalo de energia entre 294 a 280 eV), ajustados utilizando-se software Fityk 0.92, para as seguintes amostras: a) Conforme obtidas (VACNTs), (b) Tratadas a plasma de oxigênio (VACNTs-O ₂) e (c) Tratadas a plasma e a laser de CO ₂ a 50 kW.cm ⁻² (VACNTs-O ₂ CO ₂). | 110 |
| 6.12 | Porcentagem atômica de Carbono e Oxigênio em função da Intensidade de irradiação do laser de CO ₂ sobre a superfície dos VACNTs-O ₂ | 112 |
| 6.13 | Valor medido do Ângulo de Contato para água em função da Intensidade de irradiação do laser de CO ₂ para as amostras de VACNTs e VACNTsO ₂ CO ₂ | 113 |
| 6.14 | Relação entre os ângulos de contato medidos em função da irradiação a laser de CO ₂ sobre as superfícies (a) VACNTs e (b) VACNTs-O ₂ | 115 |
| 6.15 | Correlação entre a energia de superfície em função da porcentagem de oxigênio das amostras analisadas. | 117 |
| 7.1 | Imagens MEV de um microcanal típico construído sobre a superfície funcionalizada a plasma de O ₂ pela irradiação a laser de CO ₂ , mostrando detalhes das dimensões dos canais. | 121 |
| 7.2 | (a) Imagens MEV apresentando o perfil dos microcanais formados sobre a superfície dos VACNTs, com detalhes das regiões irradiadas e não irradiadas. A profundidade do microcanal criado foi de ~ 15 μm. (b) Apresenta imagens por FEG-SEM, com detalhe da região de transição. | 122 |
| 7.3 | Imagens MEV: (a) Apresentando o perfil de molhabilidade das regiões superhidrofóbica e superhidrofílica dos microcanais formados, (b) Representa um detalhe da região de interface, sem interação com água. | 123 |
| 7.4 | Evolução do espalhamento da água dentro de 04 microcanais superhidrofílicos. (a) Microcanal típico para avaliar uma sequencia de 3μL de gota de água. Cada foto refere-se a um número equivalente de gotas de água dado por: (b) 3, (c) 10, (d) 15, (e) 24, and (f) 30 μL. | 124 |
| 7.5 | Efeito de preenchimento capilar: (a) Uma fina lâmina de vidro foi colocada sobre a superfície dos VACNTs-O ₂ para avaliar a evolução do espalhamento da água. (b) 3 μL de água foi gotejada no lado direito da amostra. (c-d) Mostra uma molhabilidade instantânea. Uma gota de 3 μL foi utilizada para preencher toda a área superhidrofílica. | 125 |

LISTA DE TABELAS

| | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| 4.1 Parâmetros de energia superficial e viscosidade dos líquidos-teste. | 56 |
| 4.2 Reagentes utilizados neste trabalho. | 61 |
| 5.1 Medida do Ângulo de Contato (AC) em função dos líquidos-teste das amostras de VACNTs e VACNTs-O ₂ | 74 |
| 6.1 Resultados dos ajustes das curvas Gaussiana e Lorentziana ao Espectro Raman (514,5 nm) para as amostras analisadas. | 106 |
| 6.2 Porcentagem relativa das diferentes componentes obtidas a partir do ajuste para o sinal C1s dos espectros XPS das amostras analisadas. | 109 |
| 6.3 Cálculo da energia superficial e componentes dispersiva e polar, calculada a partir do método de Owens e Wendt, das amostras analisadas em função da Irradiação a laser de CO ₂ | 116 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | | |
|---------|---|--|
| AC | – | Ângulo de Contato |
| AFM | – | Microscopia de Força Atômica |
| CNTs | – | Carbon nanotubes (nanotubos de carbono) |
| CVD | – | Chemical Vapour Deposition (deposição química via fase vapor) |
| DC | – | Direct Current (corrente direta) |
| DIMARE | – | Grupo de Diamante e Materiais Relacionados |
| DWCNTs | – | Doublewalled carbon nanotubes (nanotubos de carbono de paredes duplas) |
| DRX | – | Difração por Raios |
| EDS | – | Espectroscopia dispersiva de raios X |
| Ef | – | Potencial Final |
| Ei | – | Potencial Inicial |
| Einv | – | Potencial de inversão |
| EIE | – | Espectroscopia de Impedancia Eletroquímica |
| EPa | – | Potencial de pico anódico (Epa) |
| EPc | – | Potencial de pico catódico (Epc) |
| eV | – | elétron-Volt |
| FEG-SEM | – | Field Emission Gun - Scanning Electron Microscopy (Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução) |
| FWHM | – | Full Width at Half Maximum (largura a meia altura das bandas do espectro Raman) |
| FAPESB | – | Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado da Bahia |
| HOPG | – | High Ordened Pirolitic Graphite (Grafite Pirolítico Altamente Ordenado) |
| HFCVD | – | Hot Metal Filament Chemical Vapor Deposition |
| I | – | Intensidade de Irradiação a laser de CO ₂ |
| ID | – | Intensidade da banda D |
| IG | – | Intensidade da banda G |
| INPE | – | Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais |
| IEAv | – | Instituto de Estudos Avançados |
| IP | – | Corrente de pico |
| Ipa | – | Corrente de pico anódica |
| Ipc | – | Corrente de pico catódica |
| IEAv | – | Instituto de Estudos Avançados do CTA |
| LAS | – | laboratório Associado de Sensores e Materiais |
| LNLS | – | laboratório Nacional de luz Síncrotron |
| LD | – | limite de detecção |
| MWCNT | – | MultiWalled Carbon Nanotubes (nanotubos de carbono de paredes múltiplas) |
| MWCVD | – | Microwave Plasma assisted Chemical Vapor Deposition |

| | |
|---------------------------------------|---|
| | – (deposição química a partir da fase vapor assistida por plasma de microondas) |
| MEV | – Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MW | – Microwave(Microondas) |
| PANI | – Polianilina |
| PDMS | – Polidimetilsiloxano |
| PUC-Rio | – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro |
| RF | – Rádio Frequencia |
| RX | – Raios X |
| SWCNT | – Single-Walled Carbon Nanotubes – (nanotubos de carbono de paredes simples) |
| VACNTs | – Nanotubos de carbono de múltiplas paredes verticalmente alinhados |
| VACNTs-O ₂ | – Nanotubos de carbono de múltiplas paredes verticalmente alinhados superhidrofílicos |
| VACNTs-CO ₂ | – Nanotubos de carbono de múltiplas paredes verticalmente alinhados superhidrofóbicos |
| VACNTs-O ₂ CO ₂ | – Nanotubos de carbono de múltiplas paredes verticalmente alinhados superhidrofílicos irradiados a laser de CO ₂ |
| VC | – Voltametria Cíclica |
| VL | – Voltametria Linear |
| XPS | – X-Ray Photoelectron Spectroscopy – (Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X) |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | | |
|--------------------|---|--|
| Å | – | Ângstrom |
| $Ag/AgCl$ | – | Prata/cloreto de prata |
| CO_2 | – | Dióxido de carbono |
| $CuSO_4$ | – | Sulfato de cobre |
| γ | – | Tensão superficial |
| γ^d | – | Contribuição dispersiva da energia superficial |
| γ^p | – | Contribuição polar da energia superficial |
| γ_{sg} | – | Tensão superficial do filme sólido-gas |
| γ_{sl} | – | Tensão superficial do filme sólido-líquido |
| γ_{lg} | – | Tensão superficial do filme líquido-gas |
| HNO_3 | – | Ácido Nítrico |
| H_2SO_4 | – | Ácido Sulfúrico |
| KNO_3 | – | Nitrato de Potássio |
| $K_4Fe(CN)_6$ | – | Ferrocianeto de Potássio |
| Na_2SO_4 | – | Sulfato de sódio |
| NO_3^- | – | Íons nitrato |
| NO_2^- | – | Íons nitrito |
| r | – | Fator de rugosidade |
| S | – | Parâmetro de espalhamento |
| sp^1, sp^2, sp^3 | – | Hibridizações do elemento carbono |
| TiN/TiO_2 | – | Camada nitreto/óxido de titânio |
| θ | – | Ângulo de contato |
| ϕ | – | Parâmetro de interação superficial |
| $\pi - \pi^*$ | – | Energia de transição de ligação em XPS |
| σ, π | – | Ligações/Orbitais do elemento carbono |

SUMÁRIO

| | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 7 |
| 2.1 Energia de Superfície e Molhabilidade | 7 |
| 2.1.1 Molhabilidade e Ângulo de Contato | 9 |
| 2.2 Superhidrofobicidade de Superfícies Sólidas | 13 |
| 2.2.1 Modelo de Cassie-Baxter e Wenzel | 18 |
| 2.2.2 Transição entre os estados de Cassie-Baxter a Wenzel | 23 |
| 2.3 Determinação da Energia Superficial | 25 |
| 3 NANOTUBOS DE CARBONO E MOLHABILIDADE | 29 |
| 3.1 Nanotubos de Carbono - Estrutura | 29 |
| 3.2 Nanotubos de Carbono - Síntese | 33 |
| 3.3 Nanotubos de Carbono e Algumas Aplicações | 37 |
| 3.4 Molhabilidade dos Nanotubos de Carbono | 39 |
| 3.4.1 Molhabilidade dos Nanotubos de Carbono: Aspectos Estruturais e Modificação Química | 39 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 51 |
| 4.1 Obtenção dos VACNTs | 51 |
| 4.1.1 Preparação das Amostras | 51 |
| 4.1.2 Crescimento dos VACNTs por MWCVD | 51 |
| 4.1.3 Obtenção dos VACNTs Superhidrofílicos | 53 |
| 4.1.4 Obtenção dos VACNTs Superhidrofóbicos | 53 |
| 4.2 Caracterização Morfológica e Estrutural dos VACNTs, VACNTs-O ₂ e VACNTs-CO ₂ | 54 |
| 4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 54 |
| 4.2.2 Espectroscopia Raman | 55 |
| 4.2.3 Medidas de Difração de raios X | 55 |
| 4.2.4 Medidas do Ângulo de Contato e Molhabilidade | 55 |
| 4.2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS) | 57 |
| 4.3 Caracterização Eletroquímica dos VACNTs-O ₂ | 57 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.3.1 | Técnicas Voltamétricas: Voltametria Cíclica e Linear | 57 |
| 4.3.2 | Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Teste de Carga e Descarga | 58 |
| 4.3.3 | Solução Eletroquímica | 61 |
| 5 | PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VACNTs e VACNTs-O₂ | 65 |
| 5.1 | Resultados Experimentais | 65 |
| 5.1.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 65 |
| 5.1.2 | Espectroscopia Raman | 66 |
| 5.1.3 | Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS) | 69 |
| 5.2 | Experimento de Molhabilidade | 70 |
| 5.2.1 | Ângulo de Contato | 70 |
| 5.2.2 | Energia Superficial | 73 |
| 5.3 | Caracterização Eletroquímica dos VACNTs-O ₂ | 76 |
| 5.3.1 | Caracterização Eletroquímica: Reversibilidade | 76 |
| 5.3.2 | Caracterização Eletroquímica dos VACNTs-O ₂ | 78 |
| 5.4 | Eletroredução do Nitrato sobre o Eletrodo de VACNTs-O ₂ | 83 |
| 5.4.1 | Interação de íons de Cobre e o Eletrodo de VACNTs-O ₂ | 83 |
| 5.4.2 | Eletroredução de Nitrato sobre os VACNTs na Presença de íons de Cobre | 85 |
| 6 | CONTROLE DA MOLHABILIDADE DOS VACNTs | 91 |
| 6.1 | Resultados Experimentais: Obtenção de uma Superfície de VACNTs Superhidrofóbica e Estável | 91 |
| 6.1.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura | 91 |
| 6.1.2 | Espectroscopia Raman | 96 |
| 6.1.3 | Difratometria de raios X (DRX) | 98 |
| 6.1.4 | Ângulo de Contato | 100 |
| 6.2 | Resultados Experimentais: Controle da Molhabilidade da Superfície dos VACNTs | 104 |
| 6.2.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura | 104 |
| 6.2.2 | Espectroscopia de Espalhamento Raman | 106 |
| 6.2.3 | Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS) | 108 |
| 6.3 | Experimento de Molhabilidade | 112 |
| 6.3.1 | Ângulo de Contato e Energia Superficial | 113 |

| | |
|---|------------|
| 7 EFEITO DE CONFINAMENTO E ESPALHAMENTO DA ÁGUA DENTRO DOS MICROCANAIS FABRICADOS SO- BRE A SUPERFÍCIE DOS VACNTs-O₂. | 119 |
| 7.1 Resultados Experimentais: Fabricação dos microcanais | 120 |
| 7.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura | 120 |
| 7.1.2 Efeito de Confinamento e Espalhamento da água. | 122 |
| 8 CONCLUSÕES | 127 |
| 9 TRABALHOS FUTUROS | 129 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 131 |
| APÊNDICE A - LISTA DE PUBLICAÇÕES | 153 |
| A.1 Artigos publicados | 153 |

1 INTRODUÇÃO

A interação entre líquidos e superfícies é um fenômeno bastante estudado (JARN, 2010; BURKARTER, 2010), devido a inúmeras aplicações, como nas indústrias química, automobilística, alimentícia, construção, entre outras (GENNES et al., 2003). Esta interação depende da energia de superfície de um determinado substrato, o que pode levar ao espalhamento total ou parcial do líquido sobre o mesmo. A este espalhamento denomina-se molhabilidade.

A medida da molhabilidade e sua relação com a energia superficial se fazem pela medida do ângulo de contato entre um líquido e uma superfície sólida. Esta investigação tem sido alvo de muitos estudos, que passaram a receber especial destaque a partir do séc. XIX, com os conceitos da termodinâmica e equilíbrio de forças, os quais estão associados aos parâmetros relevantes no efeito da molhabilidade, conforme descrito pela conhecida equação de Young (ROURA; FORT, 2004).

O entendimento sobre os aspectos que caracterizam a molhabilidade permite-nos explicar por que a água espalha-se rapidamente sobre um determinado substrato, mas não o faz em outros. O controle destes processos significa capacidade de modificar uma superfície para torná-la ou não molhável, considerando efeitos que dependem fortemente da energia de superfície do sólido. Conceitos termodinâmicos (GENNES, 1985; JOHNSON, 1959) são usados para explicar estes processos e têm fortes contribuições sobre os aspectos que envolvem modificações químicas (LI et al., 2006; BUCK et al., 2009) ou estruturais (MCHALE et al., 2006; ZHANG et al., 2008) de superfície, para torná-las superhidrofílicas ou superhidrofóbicas. Esta última segue inspirada por um clássico exemplo da natureza, que é a folha de lótus (BARTHOLOTT; NEINHUIS, 1997), que exhibe efeitos importantes, como o de auto-limpeza, baixa adesão e redução de contaminantes, quando consegue remover resíduos de poeiras a partir de sua superfície. O que se percebe, no efeito lótus, é devido ao efeito combinado da baixa energia superficial com a alta rugosidade da sua superfície. A superfície destas folhas exhibe elevado ângulo de contato e baixo ângulo de histerese.

Uma vez que o interesse em tais superfícies é abrangente, o entendimento teórico, baseado principalmente nas hipóteses atribuída a Wenzel (WENZEL, 1936) e Cassie-Baxter (CASSIE; BAXTER, 1944) são amplamente citados. Embora existam outros modelos derivados destes, os quais são atribuídos a situações mais complexas do fenômeno de molhabilidade (GENNES et al., 2003), o que se nota é que na última

década, as citações que envolvem estes modelos cresceram exponencialmente (GAO; MCCARTHY, 2007). A maioria dos trabalhos desenvolvidos, tem sido motivados pela superhidrofobicidade das superfícies naturais, como das estruturas de superfície de plantas e animais (BHUSHAN; JUNG, 2011). Na maioria destas situações, a complexidade da superfície permite avaliar a sua microestrutura em termos de sua composição química e/ou geométrica. Neste sentido, grandes esforços estão sendo despendidos para fabricar estruturas artificiais semelhantes à folha de lótus, com uma desejável demanda por melhor desempenho na área tecnológica, através da modificação da superfície. Neste ponto, observa-se processo de funcionalização de superfície para o controle do fenômeno da molhabilidade, com uma combinação de modificação da superfície e estruturação de micro e nano estruturas hierarquicamente organizadas sobre as mesmas.

Bhushan et al. (2009a) estudaram a influência das micro e nanoestruturas hierarquicamente organizadas, criadas pela formação de micro padrões de alcanos hidrofóbicos e ceras de plantas, sobre o ângulo estático, ângulo de histerese, formação de ar, forças adesivas, bem como eficiência da autolimpeza destas superfícies. Eles mostraram que para micro e nano estruturas hierarquicamente organizadas, a introdução da rugosidade aumentou a hidrofobicidade da superfície. Esta composição de superfície levou a uma superhidrofobicidade com um ângulo de contato de 173° e um baixo ângulo de histerese (2°). Seguindo, Bhushan et al. (2009b), Jung e Bhushan (2009) produziram uma estrutura hierárquica de um compósito com nanotubos de carbono (nanotubos de carbono e resina epoxy) em que o ângulo estático superhidrofóbico foi de 170° e, também, com baixo ângulo de histerese (2°). Este compósito de nanotubos de carbono mostrou alta força mecânica e resistência à água, apresentando uma distribuição uniforme sobre o substrato de silício.

Superfícies de nanotubos de carbono surgem como promissoras nesta área (PASTINE et al., 2008; KAKADE et al., 2008), com estudos que vem sendo realizados desde 1994 por Dujardin et al. (1994). As características de sua superfície podem ser potencializadas para aplicações desejáveis. A molhabilidade dos nanotubos de carbono por líquidos é, neste sentido, uma das mais importantes propriedades de suas superfícies. O valor desta molhabilidade é determinado pela composição química e rugosidade da superfície.

Nesta tese de doutorado, a molhabilidade da superfície dos nanotubos de carbono de múltiplas paredes verticalmente alinhados (VACNTs) foi investigada em termos

de sua energia de superfície e aspectos estruturais. A modificação da energia de superfície foi conseguida pela efetiva incorporação de grupos polares à superfície dos VACNTs. Isto provocou uma drástica e desejável diminuição do ângulo de contato para 0° , tornando a superfície superhidrofílica. Quanto aos aspectos estruturais, foi observado que a formação de uma nova estrutura sobre a superfície dos VACNTs, denominada de estrutura tipo gaiola, foi responsável pelo aprisionamento de ar com um ângulo de contato de 153° , tornando a superfície superhidrofóbica e estável. O efeito concomitante destas duas características é investigado nesta tese pela primeira vez, o que possibilitou uma proposta para aplicações em dispositivos microfluídicos. Além disso, o elevado efeito de incorporação de grupos oxidados às superfícies dos VACNTs permitiu estudar o comportamento eletroquímico dos mesmos, quando aplicados como eletrodos.

Para o desenvolvimento desta tese, estruturou-se sua apresentação em oito capítulos. Nos Capítulos 2 e 3 seguem uma exposição dos fundamentos teóricos que nortearam esta tese, tendo como principal descrição os conceitos sobre molhabilidade de superfície sólidas. Um enfoque também foi dado para os recentes estudos sobre molhabilidade realizados com nanotubos de carbono, bem como uma breve descrição da literatura sobre os mesmos.

O Capítulo 4, subdividido em seções, descreve os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. Está descrita a técnica de obtenção dos VACNTs, métodos empregados para obtenção da superfície dos VACNTs superhidrofílicos e superhidrofóbicos e ainda as técnicas utilizadas para caracterização destas superfícies.

Características da superhidrofilicidade dos VACNTs foram estudadas no Capítulo 5. Os resultados obtidos nesta fase foram caracterizados em termos da modificação química superficial das amostras, o que foi promovida pelo ataque a plasma de oxigênio. Neste capítulo, duas seções descrevem a aplicação para os VACNTs superhidrofílicos, o que inclui sua caracterização eletroquímica, para aplicação como eletrodo na redução eletroquímica de nitrato.

O comportamento superhidrofóbico dos VACNTs está descrito no Capítulo 6. O principal resultado é a obtenção de uma superfície de VACNTs superhidrofóbico e estável, quando a técnica de irradiação a laser de CO_2 foi empregada. Isto foi possível pela formação de uma estrutura denominada de estrutura tipo gaiola, responsável

pelo aprisionamento de ar sobre a superfície, o que inibiu a sua interação com água.

Uma aplicação dos efeitos superhidrofílico e superhidrofóbico no controle da molhabilidade segue descrita no Capítulo 7. Este controle foi possível pela utilização das duas técnicas empregadas neste trabalho, o que permitiu investigar o espalhamento e confinamento de água dentro de microcanais superhidrofílicos, os quais foram formados por barreiras superhidrofóbicas. Neste item, é mostrado o grande potencial para aplicação em dispositivos microfluídicos, quando se tem o total controle sobre a molhabilidade dos VACNTs.

No Capítulo 8 é apresentado um conjunto de conclusões e perspectivas associadas ao presente trabalho. Os excelentes resultados obtidos, abrem possibilidades para aplicações das superfícies superhidrofílicas e superhidrofóbicas e sua grande potencialidade na área da biotecnologia, sensores e dispositivos microfluídicos. Os estudos desenvolvidos nesta tese acrescentam novas informações de caráter fundamental a respeito da modificação química superficial dos VACNTs, mostrando-se de grande interesse na área acadêmica e também na indústria.

Embora as expectativas sejam elevadas e sua importância tão antecipada, o contexto ainda é de possibilidades, potencialidades e de estudos aplicados concomitantes a estudos fundamentais. Com este estudo, buscamos neste trabalho a ampliação dos conhecimentos no que se diz respeito à obtenção e estudo de nanotubos de carbono alinhados, com o emprego eficiente de técnicas para sua modificação química, tendo como objetivo principal a obtenção do controle sobre a molhabilidade destas superfícies. E, no ensejo de atingir o que foi proposto para esta pesquisa, destacam-se os objetivos específicos, a saber:

- Produzir filmes de VACNTs através da técnica de CVD assistida por plasma de microondas, e sua caracterização;
- Obter filmes de VACNTs superhidrofílico utilizando a técnica de funcionalização a plasma de oxigênio, e sua caracterização;
- Obter de filmes de VACNTs superhidrofóbico utilizando a técnica por irradiação a laser de CO₂ e, sua caracterização;
- Determinar a caracterização eletroquímica dos VACNTs funcionalizados a plasma de oxigênio;

- Realizar a aplicação dos VACNTs funcionalizados a plasma de oxigênio na redução eletroquímica do nitrato;
- Obter o controle da molhabilidade dos VANCTs empregando as duas técnicas de modificação superficial dos VACNTs, e sua caracterização;
- Estudar o efeito de confinamento e espalhamento da água nos microcanais superhidrofílicos formados sobre a superfície de VACNTs funcionalizados, obtidos por barreiras superhidrofóbicas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para melhor entendimento dos efeitos da molhabilidade, a primeira parte deste Capítulo, apresenta uma breve revisão sobre tensão superficial, equação de Young, consideração sobre energia de superfície e fundamentos básicos para analisar interação de líquidos com superfícies sólidas. Na segunda parte, breve discussão sobre os modelos encontrados na literatura que tratam da descrição de superfícies rugosas e a interação com líquidos, como os modelos de Cassie- Baxter, de Wenzel, de Owens e Wendt, e ainda uma combinação entre esses modelos.

2.1 Energia de Superfície e Molhabilidade

Um dos primeiros estudos realizados com nanotubos de carbono, explorando os efeitos de molhabilidade e capilaridade, foram realizados por [Dujardin et al. \(1994\)](#). Neste estudo, observa-se que os nanotubos, conforme são obtidos apresentam caráter superhidrofóbico e podem ser molhados e preenchidos por substâncias que apresentam baixa tensão superficial.

Tensão superficial pode ser entendida através do esquema da [Figura 2.1](#).

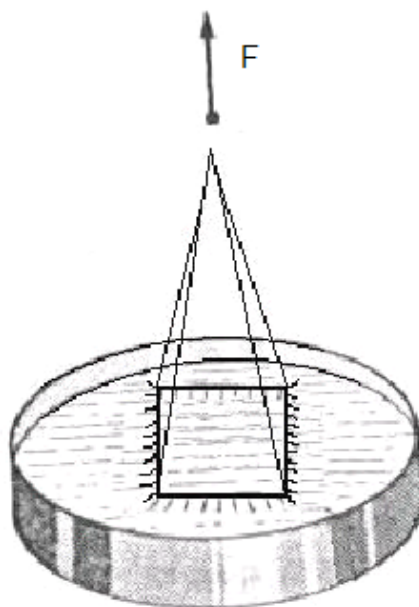


Figura 2.1 - Corrediça horizontal em equilíbrio sob ação de uma força superficial.
Fonte: Adaptada [Sears et al. \(1984\)](#)

Mergulhando-se o sistema da figura acima em água com sabão e, retirando-o, a corrediça (de peso ω_1 não muito grande) é rapidamente puxada para cima, podendo ser mantida em equilíbrio quando adiciona-se outro peso ω_2 . Surpreendentemente, a mesma força total $F=\omega_1+\omega_2$ mantém a corrediça em repouso em qualquer posição, independente da área do filme líquido, desde que este permaneça à temperatura constante. Embora este filme seja muito fino, sua espessura é grande comparada ao tamanho de uma molécula, o que permite considerá-lo formado de certo volume de líquido, limitado por duas camadas superficiais de espessura de algumas moléculas. Quando a barra transversal da [Figura 2.1](#) é puxada para cima, aumentando a área do filme, as moléculas pertencentes ao volume do líquido movem-se para as camadas superficiais. Considerando o esquema da [Figura 2.1](#), tem-se que a tensão superficial no filme, γ , é definida como a razão entre a força superficial e o comprimento ao longo do qual a mesma atua. Nesse caso, então:

$$\gamma = \frac{F}{2L} \quad (2.1)$$

Em que F é a força (considerando somente o módulo) necessária para contrabalancear as forças de superfícies, $2\gamma L$, devido aos dois filmes, em cada lado, o que pode ser medido por dinamometria. Verifica-se que a tensão superficial de uma superfície líquida em contato com seu próprio vapor ou com o ar depende apenas da natureza do líquido e da temperatura. A tensão superficial pode ser definida em termos de energia, ou energia superficial, neste caso, o sentido físico da definição é em termos do trabalho requerido para aumentar certa área superficial dA ; assim, pode-se escrever que:

$$\delta W = \gamma dA \quad (2.2)$$

Em que γ é a tensão superficial (ou interfacial). A tensão superficial pode também contribuir para o trabalho termodinâmico, sendo definido como um aumento da energia interna U , ou energia livre G , que acompanha o aumento da área superficial ([NUSSENZVEIG, 1984](#); [SEARS et al., 1984](#)). Este conceito permite verificar que uma superfície sob tensão tende a se contrair até que a área mínima seja consistente com os limites físicos existentes e com a pressão na superfície. Um exemplo é uma gota de líquido sem forças externas, que assume a forma esférica, que de todas as figuras geométricas, é a que apresenta a menor superfície. A energia de superfície

manifesta-se como forças internas, com o objetivo de reduzir a área de superfície. Essa energia é necessária para superar as interações que existem entre as diferentes moléculas. Dependendo dos grupos funcionais e da carga que transportam, diferentes interações ocorrem entre as moléculas. Assim, uma ligação intrínseca apresenta-se entre a energia de superfície e forças atrativas.

2.1.1 Molhabilidade e Ângulo de Contato

Existem casos em que além da interface líquido/gás, há também a sólida e líquida; outra sólida e vapor. As três interfaces e seus respectivos filmes, são mostrados na [Figura 2.2](#). Os filmes apresentam a espessura de apenas algumas moléculas. Associado a cada filme existe uma tensão superficial própria.

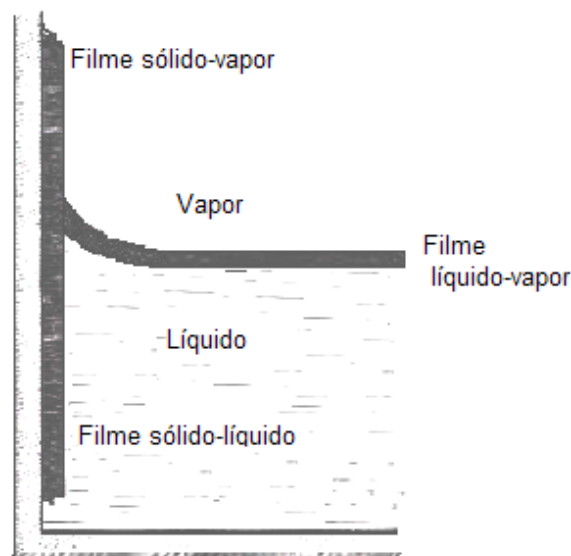


Figura 2.2 - Regiões interfaciais: sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor.
Fonte: Adaptada Sears et al. (1984)

Em que:

- γ_{sl} =tensão superficial do filme sólido-líquido;
- γ_{sg} =tensão superficial do filme sólido-vapor;
- γ_{lg} =tensão superficial do filme líquido-vapor;

A curvatura da superfície de um líquido próxima de uma parede sólida depende da diferença entre γ_{sg} e γ_{sl} e, estão relacionados através do ângulo de contato entre a superfície e o líquido. Este ângulo de contato definirá aspectos de molhabilidade entre uma dada superfície e o líquido e, ainda, alguns fenômenos capilares (GENNES et al., 2003; BARTHOLOTT; NEINHUIS, 1997). A molhabilidade de uma dada superfície corresponde ao deslocamento de um fluido por outro e envolve três fases das quais duas são fluidas. Pode-se avaliar a interação líquido/sólido através de dois tipos de molhabilidade: a molhabilidade total, quando o líquido tem uma forte afinidade com o sólido e, molhabilidade parcial, no caso oposto. Para melhor definir os tipos de molhabilidade, estabelece-se um parâmetro S (parâmetro de espalhamento) que mede a diferença entre a energia superficial (por unidade de área) do substrato quando seco e quando molhado.

$$S = [E_{substrato}]_{seco} - [E_{substrato}]_{molhado}$$

$$S = \gamma_{sg} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lg}) \quad (2.3)$$

Conforme Figura 2.3, se $S > 0$: molhabilidade total e se $S < 0$ tem-se molhabilidade parcial.

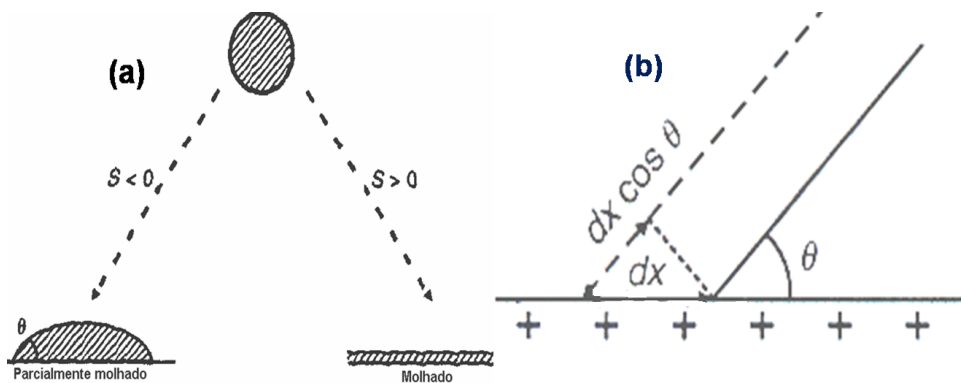


Figura 2.3 - (a) Dois regimes de molhabilidade e (b) Determinação do ângulo de contato por cálculo do trabalho e energia.

Fonte: Adaptada Gennes et al. (2003)

Para um parâmetro S positivo, tem-se que o líquido espalha-se completamente a fim

de diminuir sua energia superficial. Se S é negativo, a gota não espalha, mas forma uma capa esférica em equilíbrio que descansa sobre o substrato com um ângulo de contato θ . Quando o líquido molha muito, tem-se que $\theta < \pi/2$ e quando não molha $\theta > \pi/2$. O valor do ângulo medido indicará efeitos de molhabilidade, o qual pode ser obtido pela ação de forças ou de energia que agem sobre a linha de contato interfacial, denominada de linha trifásica.

Aplicando o somatório de forças para o esquema mostrado na [Figura 2.4](#) abaixo, tem-se:

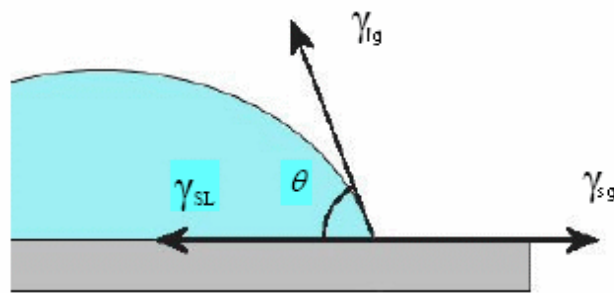


Figura 2.4 - Diagrama mostrando forças atuantes com a linha de contato trifásica de uma gota em um sólido.

Fonte: Adaptada Kazin (2004)

$$\gamma_{sg}dA = \gamma_{sl}dA + \gamma_{lg}\cos\theta dA \quad (2.4)$$

Substituindo a [Equação 2.4](#) na [Equação 2.3](#) tem-se que:

$$\begin{aligned} S &= \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} \\ S &= \gamma_{lg}\cos\theta - \gamma_{lg} \\ S &= \gamma_{lg}(\cos\theta - 1) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Pelo sinal do parâmetro de espalhamento e pelo cálculo do ângulo dado pela [Equação 2.5](#), pode-se avaliar a molhabilidade de uma dada superfície. Uma importante consideração sobre o fenômeno da molhabilidade deve ser dada com re-

lação ao cálculo da energia superficial em termos de trabalho de adesão. Para tanto, considera-se certa quantidade de energia necessária para movimentar uma linha de contato por uma distância dx , conforme esquematizado na [Figura 2.3 \(b\)](#) e, aplicando considerações de equilíbrio de forças representado na [Figura 2.4](#), tem-se que:

$$\begin{aligned}\delta W &= (\gamma_{sg} - \gamma_{sl})dx - \gamma_{lg}\cos\theta dx \\ \delta W &= 0 \\ \gamma_{sg} &= \gamma_{sl} + \gamma_{lg}\cos\theta\end{aligned}\tag{2.6}$$

A [Equação 2.6](#), conhecida como relação de Young, possibilita avaliar o trabalho de adesão entre o líquido e a superfície sólida. Teoricamente, a equação de Young é correta, mas esta se aplica para o caso de superfícies ideais (homogênea, pura e baixa rugosidade) o que é experimentalmente difícil de se obter. Diante disso, uma série de ângulos de contato são obtidos, em função da característica da superfície, em que se considera alguns fatores, como a contaminação do líquido e a heterogeneidade das superfícies sólidas, especialmente a heterogeneidade química e a variação da rugosidade, que são determinantes para o valor do ângulo de contato ([GENNES et al., 2003](#)). Assim, é possível pela análise da energia superficial, avaliar se uma superfície sólida é ou não molhável. Além dessas informações, é necessário ainda, avaliar melhor os critérios de molhabilidade, como a escolha adequada do par líquido/sólido para o controle e determinação do ângulo de contato. Os líquidos ideais para utilizar em experimentos de molhabilidade são aqueles puros e não voláteis, como líquidos do tipo van der Waals, líquidos com baixa tensão superficial e líquidos com um coeficiente de viscosidade ajustável (geralmente utilizado para experimentos que envolvam fenômenos de molhabilidade com dependência no tempo). Uma aplicação da interação de forças de longa escala sobre os fenômenos de molhabilidade, como as forças de van der Waals foi utilizada para estimar as propriedades de adesão entre as superfícies de nanotubos de carbono alinhados ([WIRTH et al., 2008](#)). No trabalho citado, a força de adesão foi avaliada por meio de uma carga que atua sobre a superfície dos nanotubos e, através da relação entre esta carga e o possível dobramento dos mesmos, calcula-se o efeito da adesão pelo valor da energia superficial. Além da análise de adesão, é possível entender outras características que afetam a energia total da superfície, como o efeito de rugosidade. Este efeito é muito importante para

aplicações específicas que, dependendo do parâmetro de rugosidade, permite determinar o grau de hidrofobicidade do sólido. A próxima seção discute e avalia o efeito da superhidrofobicidade em superfícies sólidas, tendo como parâmetro de análise a rugosidade, e a água como líquido de interação.

2.2 Superhidrofobicidade de Superfícies Sólidas

A natureza apresenta inumeráveis exemplos que podem ser utilizados como guia para imitar e produzir materiais de alto desempenho, como os nanomateriais e ainda nanodispositivos. A [Figura 2.5](#) mostra uma montagem de alguns destes exemplos.

Alguns destes exemplos baseiam-se em estruturas de superfícies que conferem características de superhidrofobicidade aos materiais, como é o caso das folhas que repelem a água, tais como nelumbo nucifera (lótus). Assim, desde a década de 1990, os biólogos e cientistas começaram a estudar os materiais naturais de superfícies hidrofóbicas, os que apresentam elevados ângulos de contato com água. A superfície destes materiais é muito áspera devido às chamadas células da epiderme papilosa, que formam microasperezas. Além da rugosidade em microescala, a superfície das papilas também apresenta asperezas em nanoescala formando um composto tridimensional à base de ceras, que são hidrocarbonetos de cadeia longa e hidrofóbicas ([BHUSHAN et al., 2009a](#)).

As gotas de água sobre estas superfícies facilmente repousam sobre estas nanoestruturas, porque as bolhas de ar preenchem os vazios da estrutura abaixo da gota. Portanto, essas folhas superhidrofóbicas, atingem ângulos de contato em torno de 164° com um ângulo de histerese em torno de 3° . As gotículas de água sobre as folhas removem partículas contaminantes de suas superfícies, levando à autolimpeza ([BARTHOLOTT; NEINHUIS, 1997](#)). Tem sido relatado ainda, que todas as folhas hidrofóbicas e autolimpantes são formadas por uma estrutura hierárquica intrínseca ([JUNG; BHUSHAN, 2009](#)), e que esta estrutura hierárquica proporciona formação de bolsa de ar, levando a menor área de contato com água, o que reduz o ângulo de contato por histerese.

O efeito da estrutura da superfície é um dos fatores que mais contribuem para a hidrofobicidade da superfície, bem como para o cálculo do ângulo de contato.

Desta forma, uma das maneiras de modificar as propriedades hidrofóbicas de uma superfície é aumentar ou diminuir a rugosidade da mesma, de modo que a hidrofo-

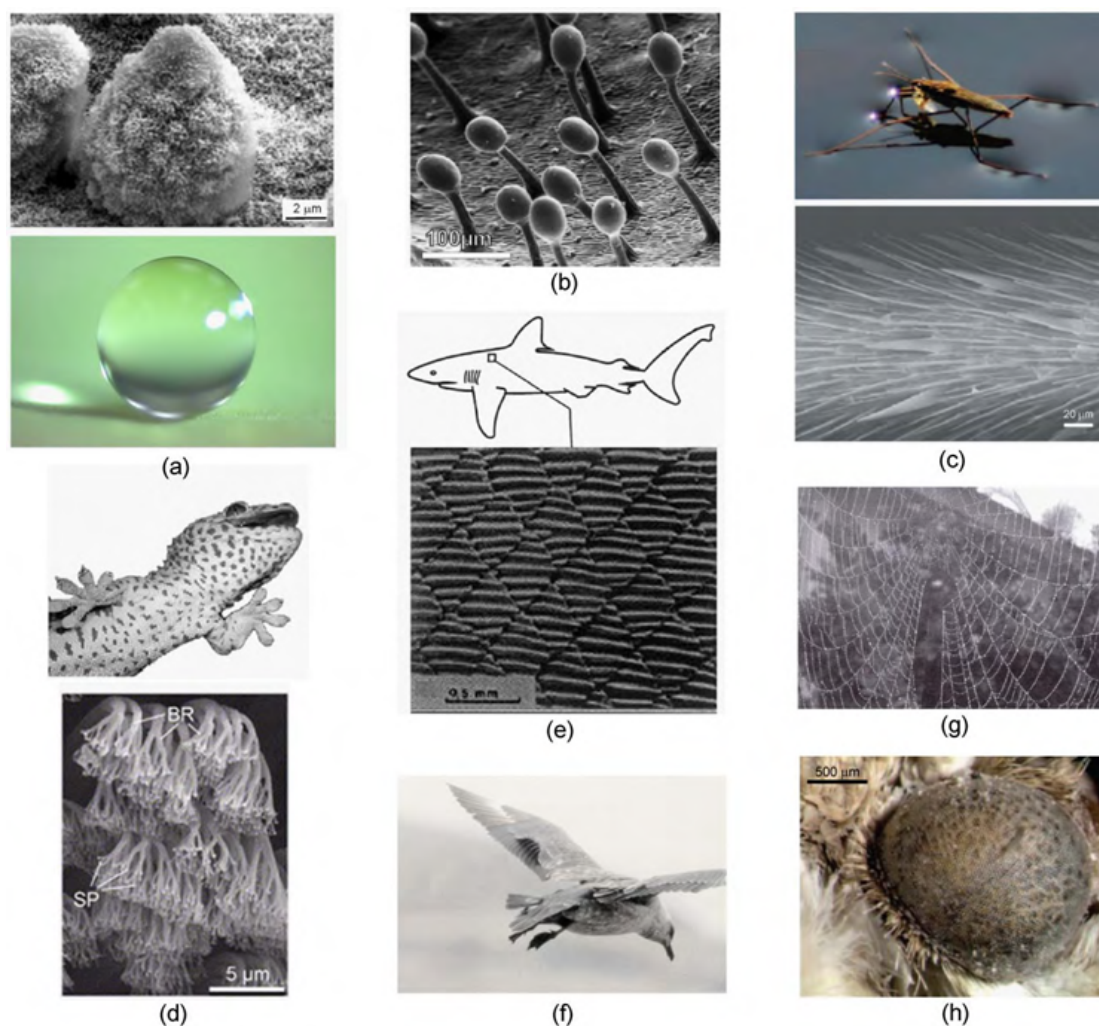


Figura 2.5 - Montagem de alguns exemplos de superhidrofobicidade na natureza: (a) Efeito lótus, (b) Glândulas de planta carnívora que secretam substância a base de adesivo para capturar insetos, (c) Inseto apoiado sobre as águas, (d) Pés de uma lagartixa, com efeito de adesão, (e) Estrutura da cartilagem de um tubarão para efeito de redução de arrasto, (f) Asas de um pássaro em aproximação para pouso, (g) Teia de aranha, feitas de material de seda, e (h) Olho de mariposa com efeito antirefletivo.

Fonte: Adaptada [Bhushan e Jung \(2011\)](#)

bicidade por rugosidade induzida tornou-se alvo de amplas investigações. [Yost et al. \(1995\)](#) observaram que a rugosidade de uma superfície de cobre feita a partir de uma solda eutética de Sn-Pb, elevou o ângulo de contato de $15-20^{\circ}$ se comparada à da superfície lisa do mesmo substrato. [Shibuichi et al. \(1998\)](#) mediu o ângulo de contato de vários líquidos a partir de misturas de água e 1,4-dioxano sobre um substrato

polimérico e descobriram que para estes líquidos investigados, o ângulo de contato diminuiu com o aumento da rugosidade. Ainda, [Erbil et al. \(2003\)](#) mediram o ângulo de contato para o polipropileno em função da rugosidade da superfície e descobriram que este também aumenta com o aumento da rugosidade. [Burton e Bhushan \(2005\)](#), mediu o ângulo de contato a partir de superfícies padronizadas e observou que, no caso de superfícies hidrofílicas, o ângulo de contato diminui com o aumento da rugosidade, e no caso de superfícies hidrofóbicas, o ângulo de contato aumenta. Todos estes estudos confirmam que o estado de molhabilidade está correlacionado à medida do ângulo de contato.

Cita-se também, efeitos combinados de estruturação de superfície e heterogeneidade química. A formação de uma superfície superhidrofóbica com alto grau de hidrofobicidade, foi conseguida por [Yao et al. \(2010\)](#), pela fabricação de uma superfície pontiaguda do tipo nanoagulhas, criadas sobre uma superfície de cobre. Pequenas estruturas do tipo ranhuras foram feitas sobre as nanoagulhas que foram cobertas por nanoestruturas de hidróxido de cobre. O esquema segue ilustrado na [Figura 2.6](#). Este esquema de superfície é semelhante à estrutura original das cerdas das pernas de um inseto. O ângulo de contato medido a partir desta superfície foi de 168° com um ângulo de histerese menor que 3° .

Outros estudos de superfície superhidrofóbica inspirados na natureza, também foram viabilizados. Pode-se citar um estudo recente, realizados por [Barthlott et al. \(2010\)](#), em que apresentam as propriedades da samambaia salvinia molesta, cuja superfície, mesmo apresentando componentes hidrofílicos, exibe a superhidrofobicidade. Os autores mostraram que as terminações hidrofílicas fixam uma camada ar-líquido, ao longo da superfície de contato, o que favorece a superhidrofobicidade. Estas estruturas podem ser visualizadas na [Figura 2.7](#). O interessante destas estruturas, é que os nanopelos tem uma característica hidrofílica e, contudo, a gota permanece suspensa sobre essas estruturas. A relevância deste fato traduz-se no conceito de que o efeito salvinia, leva ao estabelecimento de um novo conceito em estruturação de superfícies superhidrofóbicas ([FENG et al., 2007](#)), pois a estrutura presente nas folhas da salvinia molesta, permite o aprisionamento de ar. Neste tipo de estrutura, o cálculo do ângulo de contato aparente é um dos parâmetros a ser considerado, uma vez que este é influenciado não somente pela composição química da superfície, mas também pelo efeito de micro-nanoestrutura da superfície.

Na literatura, pode-se citar estudos como os realizados por [Wenzel \(1936\)](#), em que

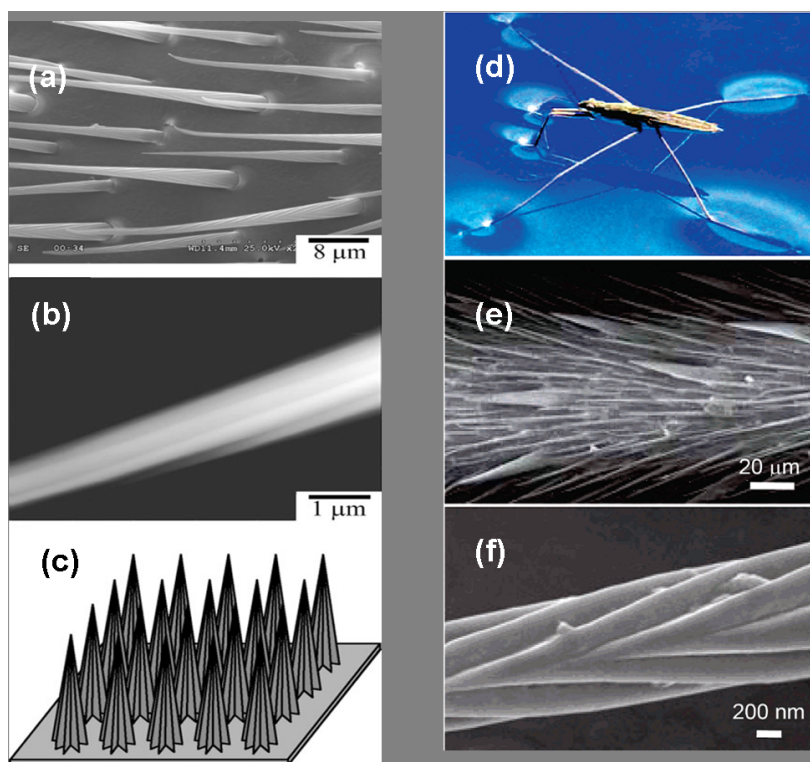


Figura 2.6 - (a) Imagens de microscopia eletrônica de varredura, (b) Imagem de microscopia de força atômica das estruturas criadas sobre uma superfície de cobre, (c) Modelo da matriz mostrando as nanoagulhas, gerando uma superfície superhidrofóbica, (d) Inseto repousando sobre a água, (e) Imagens de microscopia de uma perna de inseto mostrando numerosas estruturas em forma de agulha, (f) Imagem de microscopia da nanoestrutura de cada nanoagulha.
 Fonte: Adaptada Yao et al. (2010), Feng et al. (2007)

mostra um modelo em que o ângulo de contato de um líquido com uma superfície rugosa é diferente com o de uma superfície lisa. E ainda, Cassie e Baxter (1944) mostraram que uma fase gasosa incluindo o vapor d'água, vulgarmente designado por "ar" na literatura, pode ser preso em cavidades de uma superfície áspera, resultando em um compósito sólido-líquido-ar. Estes dois modelos descrevem duas possíveis formas de regime ou estados de molhabilidade: o homogêneo (Wenzel) e do compósito (Cassie-Baxter).

Seguindo esta linha, muitos autores (BARTHLOTT et al., 2010; BURKARTER, 2010; BICO et al., 2002) investigaram a estabilidade artificial de superfícies hidrofóbicas e mostraram que se a interface é homogênea ou se forma uma interface composta, isto dependerá da forma em que se avalia o sistema, em especial, se o líquido é aplicado

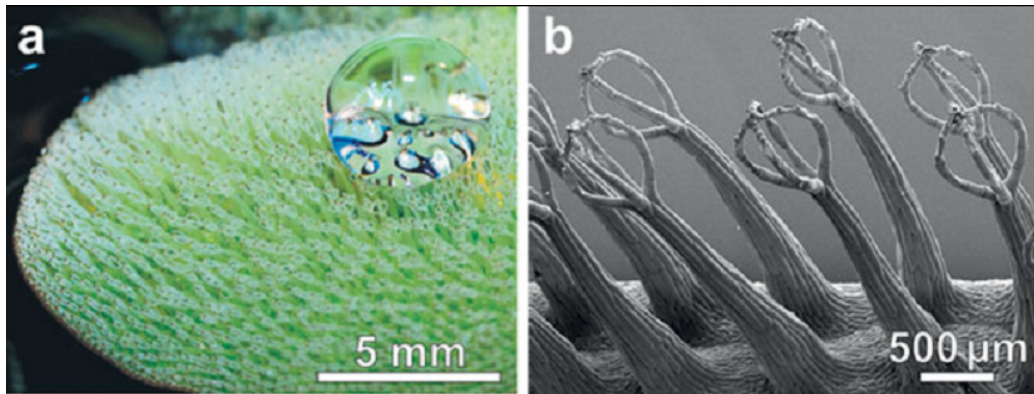


Figura 2.7 - Morfologia da folha salvinia molesta, mostrando o formato esférico de uma gota sobre sua superfície superhidrofóbica.

Fonte: Adaptada Barthlott et al. (2010)

a partir do topo da superfície ou se condensa na parte inferior do mesmo, ou ainda dos padrões de comprimentos da estrutura rugosa. Estes efeitos podem aumentar a superhidrofobicidade e afetar o processo de equilíbrio da gota. A partir de então, vários critérios foram formulados para prever as transições de um estado metaestável composto para um estado molhado. Lafuma e Quere (2003) formularam um critério de transição, como o critério de contato de linha trifásica, o qual foi obtido através do equilíbrio dos peso da gota e das forças de superfície ao longo da linha de contato. Patankar (2004) propôs um critério de transição com base no balanço energético, em que considera que há uma barreira de energia na transição do estado de Cassie-Baxter para Wenzel. O mecanismo provável é que a diminuição da energia potencial gravitacional durante a transição ajuda a superar a barreira de energia nestes dois estados. Esta barreira de energia foi estimada considerando um estado intermediário em que a água preenche os sulcos abaixo da área de contato de uma gota no estado de Cassie-Baxter, mas o contato líquido-sólido ainda está para ser formado no fundo dos vales.

Para efeitos de rugosidade controlada, experimentos constataram que a transição do regime de molhabilidade ocorre para um dado valor crítico de espaçamento. Este é dado como um parâmetro adimensional que é definido como o diâmetro dos pilares dividido pela distância entre eles (EXTRAND, 2003; SEMAL et al., 1999). A medida do ângulo de contato, tomado a partir destas superfícies contribui para o entendimento

de como a transição entre o regime de Cassie-Baxter e regime Wenzel ocorrem. Estas medidas foram analisadas a partir da alteração no valor do ângulo de contato estático e de histerese.

Nos últimos anos, muitos esforços tem sido despendidos para explicar os mecanismos de molhabilidade de superfícies superhidrofóbicas, incluindo histerese de ângulo de contato e transições de molhabilidade entre os estados de Cassie-Baxter e estado de Wenzel. Muitos destes estudos foram recentemente coletados nos trabalhos de revisão realizados por [Li et al. \(2007\)](#), [Dorrer e Ruhe \(2009\)](#).

2.2.1 Modelo de Cassie-Baxter e Wenzel

O estado superhidrofóbico em superfícies sólidas existe quando a medida de ângulo de contato estático é maior que 150° ([KAZIN, 2004](#); [WANG; JIANG, 2007](#)). A [Figura 2.8](#) apresenta superfícies superhidrofóbicas, relacionando-as com 5 estados possíveis de molhabilidade: (a) estado de Wenzel, (b) estado de Cassie-Baxter, (c) estado de “lotus”, (d) estado de transição entre Wenzel e Cassie-Baxter e (e) estado de “Gecko”.

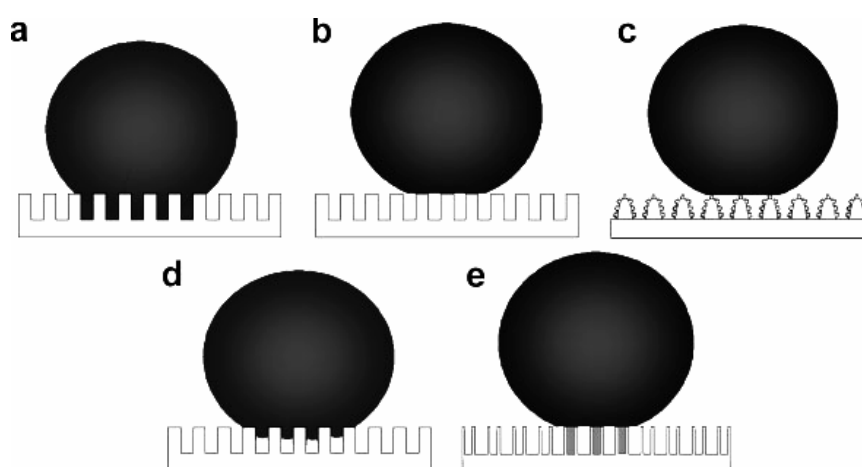


Figura 2.8 - Diferentes estados de superfícies superhidrofóbicas.
Fonte: Adaptada de [Wang e Jiang \(2007\)](#)

Para uma superfície rugosa, dois estados são predominantes, os estados de Wenzel e Cassie-Baxter. No estado de Wenzel a gota de água fica presa à superfície por um estado de contato molhado. No estado de Cassie-Baxter, a gota de água adota um modo de ângulo de contato não molhado sobre a superfície sólida e pode rolar

facilmente devido à baixa força de adesão. A folha de lótus é exemplo de superfícies superhidrofóbica no estado de Cassie-Baxter.

Superfícies superhidrofóbicas com diferentes estados têm sua própria vantagem em diferentes aspectos e aplicações tecnológicas, uma destas, é a resposta de superfícies que apresentam características entre superhidrofobicidade e superhidrofilicidade. Estas superfícies frequentemente apresentam o estado de transição entre Wenzel e Cassie-Baxter, e são aplicadas para desenvolvimento de dispositivos microfluídicos e fenômenos capilares (DHINDSA et al., 2006; MCHALE et al., 2011).

Os métodos experimentais que utilizam da investigação de molhabilidade de superfícies analisam a interação entre a superfície com líquidos de diferente composição química. Neste caso, mantém-se inalterada a superfície sólida e efetua-se investigação do efeito entre líquido-superfície, com o uso de líquidos de diferentes polaridades (DHINDSA et al., 2006). A investigação das condições físicas da superfície é muito relevante, em alguns casos mais relevantes que simplesmente avaliar propriedades química das substâncias, como a tensão superficial (WENZEL, 1936). O que isto sugere é efetuar uma análise das condições físicas da superfície sem desconsiderar as características específicas da tensão interfacial ou contaminação da mesma. Para isso é necessário considerar o fato que dentro de uma unidade de área medida de uma superfície rugosa, existe uma grande intensidade de energia de superfície, ou seja, o líquido (água) penetra em todas as asperezas que caracterizam a rugosidade. O que advém desta consideração é avaliar uma mudança proporcional das características da molhabilidade do sólido rugoso.

No processo que envolve molhabilidade de um sólido por um líquido, três diferentes superfícies interfaciais são avaliadas. Cada interface tem sua própria energia superficial específica e a relação entre as interfaces sobre a molhabilidade contribuirá para o aumento ou diminuição da energia superficial total. Assim sendo, considera-se que a molhabilidade é um processo termodinâmico e a magnitude da mudança da energia livre envolve determinar se o processo é espontâneo ou não e, ainda saber a qual taxa e quão rápido o processo ocorre.

Se uma gota de água está em repouso sobre uma superfície sólida, a energia específica da interface sólida será em geral diferente da energia da interface líquida, bem como da interface gasosa, podendo ser maior. Mas suponha que, neste caso, a área molhada (interface líquida) tenha a menor energia específica e que, portanto, a gota tenda

a se espalhar espontaneamente. Assumindo que a gota não atinja o equilíbrio, diz-se então, que a gota assume forma semiesférica. A molhabilidade acontecerá então, e ambas as áreas, a molhada abaixo da gota e a superfície líquida livre sobre ela, aumentarão. Para aumentar a área molhada observa-se liberação de energia, e o aumento da superfície líquida (formação da gota) envolverá consumo de energia. A diferença está na diminuição da energia total (energia livre de Gibbs) a qual determina a velocidade da molhabilidade e, também, da medida das características desta para o sólido. Analogamente, para o mesmo aumento da área líquida livre da superfície da gota, uma maior quantidade real de superfície será molhada abaixo dela, desde que a superfície do sólido seja mais rugosa que quando lisa. O mesmo princípio se aplica para uma superfície que repele água (hidrofóbica), neste caso, a interface com o ar tem uma energia específica menor. A gota assumirá então, espontaneamente, a forma mais esférica. Novamente, para uma mudança idêntica na forma da gota e, portanto, na área e na energia total da superfície líquida, existirá mais superfície real envolvida na mudança da interface sólido-líquido se a superfície é mais rugosa, que quando lisa. Neste caso, pode-se, então, identificar uma diferença entre a superfície total ou real de uma superfície geométrica. A superfície geométrica é a superfície medida através de um plano da interface, que pode ser considerada perfeitamente suave, como por exemplo, interfaces líquido-líquido ou líquido-gás. Para superfície de um sólido, a superfície real será maior que a superfície geométrica devido à rugosidade. Esta razão de superfície é definida por um fator de rugosidade designado por: r .

$$r = \frac{S_{Real}}{S_{Geometrica}} \quad (2.7)$$

Os valores das energias específicas são relativos à unidade da superfície real. Mas quando a água espalha sobre a superfície real de um sólido, as forças que se opõem ao longo do contorno da área molhada são proporcionais em magnitude, não para a tensão de superfície da respectiva interface, mas para sua energia total por unidade de superfície geométrica. A partir da [Figura 2.9](#), é possível relacionar o ângulo de contato aparente (θ^*) com o ângulo de contato medido experimentalmente. Para uma superfície sólida, lisa e quimicamente homogênea, o ângulo de contato θ é dado pela equação de Young $\cos\theta = (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lg}$, o qual é medido pela ação de forças estáticas quando a gota está em equilíbrio, tendo como referência uma linha de contato em que atuam as três componentes de tensão superficial ([SHIRTCCLIFFE et al., 2010](#)).

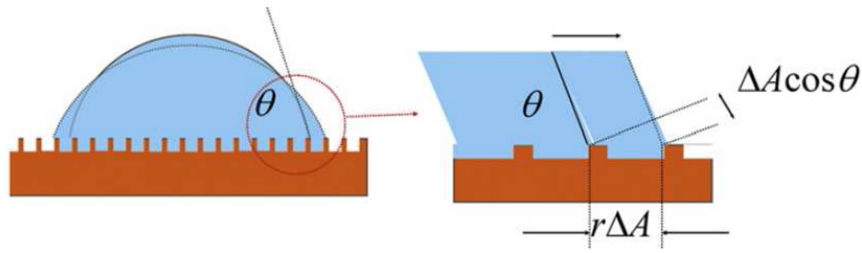


Figura 2.9 - Ângulo de contato sobre uma superfície rugosa para superfície do tipo Wenzel.
 Fonte: Adaptada de Shirtecliffe et al. (2010)

Como pode ser observado a partir da Figura 2.9, a área superficial para as interfaces sólido-líquido e sólido-vapor, associada com o avanço da linha de contato, aumenta por um fator de r . Isto leva a uma mudança na energia livre do sistema, que é dada por:

$$dF = \vec{F} \cdot d\vec{A} = r(\gamma_{sl} - \gamma_{sg})dA + \gamma_{lg}\cos\theta^*dA \quad (2.8)$$

Em que r é a rugosidade da superfície. Utilizando a equação de Young e considerando o sistema no equilíbrio tem-se:

$$\cos\theta^* = r\cos\theta \quad (2.9)$$

A Equação 2.9 é conhecida como relação de Wenzel. O fator de rugosidade r atua como uma amplificação do efeito da química da superfície. Se $\theta < 90^\circ$ (sólido hidrofílico), ter-se-á $\theta^* < \theta$, desde que $r > 1$. Se $\theta > 90^\circ$ ter-se-á $\theta^* > \theta$. Este comportamento entre os ângulos medidos experimentalmente, leva à compreensão de que o comportamento aparentemente hidrofílico deve ser tratado em termos do cálculo do ângulo aparente para superfícies rugosas. Então, a rugosidade do tipo Wenzel enfatiza a tendência intrínseca de uma superfície apresentar uma molhabilidade total ou parcial.

Outra hipótese é quando a água fica suspensa sobre as asperezas da superfície,

como mostra a [Figura 2.10](#). Neste caso, o ângulo de contato aparente é dado pelas diferentes espécies que compõem a superfície. A água, neste caso, somente fica em contato com a parte lisa da superfície formando um menisco abaixo da gota. Isto implica em uma diferença de curvatura da gota devido ao peso da gota e à pressão exercida pelo menisco.

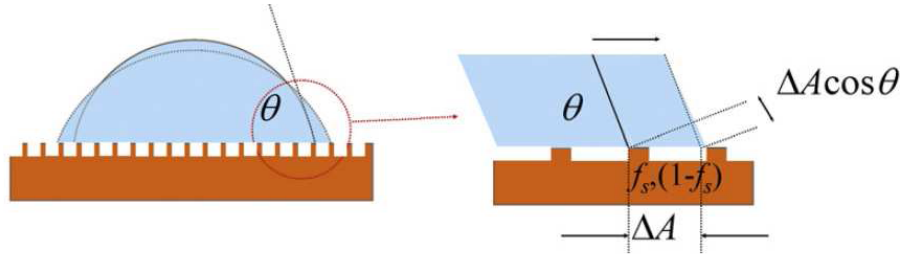


Figura 2.10 - Ângulo de contato sobre uma superfície rugosa para superfície do tipo Cassie-Baxter.

Fonte: Adaptada de [Shirtcliffe et al. \(2010\)](#)

Denomina-se f_1 e f_2 a fração de área superficial ocupada por cada uma dessas espécies e, em que $f_1 + f_2 = 1$. Assume-se ainda que as áreas individuais sejam pequenas comparadas com o tamanho da gota. Quando a água espalha sobre uma unidade de área, a interface sólido-ar de área f_1 é destruída enquanto tem-se um ganho em energia de $f_1 \gamma_{sg}$. Uma energia $f_1 \gamma_{sl}$ é gasta para formar a interface sólido-líquido sobre a mesma área. E, uma energia $f_2 \gamma_{lg}$ é também gasta para formar a superfície de ar-água. Assim, a energia total gasta para deslocar certa distância é dada por:

$$dF = f_1(\gamma_{ls} - \gamma_{sg})_1 r dA + f_2(\gamma_{sl} - \gamma_{sg})_2 r dA + \gamma_{lg} \cos \theta^* r dA \quad (2.10)$$

Combinando a equação acima com a de Young e tomando no equilíbrio onde $dF=0$ tem-se a equação de Cassie e Baxter.

$$f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 = \cos \theta^* \quad (2.11)$$

A partir da equação de Cassie e Baxter, o ângulo aparente restrito a um intervalo de θ_1 e θ_2 é dado por uma média envolvendo os ângulos característicos de cada constituinte, mas a média é aplicada para os cossenos desses ângulos. Embora a superfície seja topograficamente estruturada, pode-se ainda dizer que é difícil o fator de rugosidade r não entrar diretamente na fórmula Cassie-Baxter. Indiretamente a rugosidade não importa, porque o equilíbrio entre a rugosidade da superfície sólida e a fração de área, determina o limite do ângulo de contato de Young na qual o estado Cassie-Baxter torna-se mais energeticamente estável em relação ao estado Wenzel; um ponto examinado em detalhes por [Bico et al. \(2002\)](#).

2.2.2 Transição entre os estados de Cassie-Baxter a Wenzel

Tal como acontece com todas as equações, é importante entender como essas equações são obtidas e como aplicá-las. A equação de Young introduz conceitos que são investigativos de ângulos de contato em equilíbrio. Isto é importante porque, na prática, o ângulo de Young relaciona-se a um conceito idealizado de ângulo de contato que nem sempre é observado, particularmente sobre superfícies rugosas ou heterogêneas. Embora a característica do espaçamento abaixo da gota determine a penetração da mesma na estrutura da superfície, é a forma da linha de contato que determina o ângulo de contato observado ([SHIRTCLIFFE et al., 2010](#)). Além disso, os modelos para o ângulo de Cassie-Baxter e Wenzel descrevem uma mudança de área molhada como fundamental para caracterização da molhabilidade da superfície. Para uma estrutura de superfície aleatória, é razoável tomar um ângulo de contato médio para caracterização da molhabilidade, entretanto, quando a superfície tem uma característica simétrica, este pressuposto torna-se incerto. Similarmente, para superfícies com elevado grau de rugosidade, o ângulo de contato local torna-se distorcido, tornando-se difícil a medida do ângulo médio ([SHIRTCLIFFE et al., 2010](#)). O uso de pequenas mudanças na linha de contato para o cálculo do equilíbrio local tem implicações significativas. Em particular, isso significa que, parte da superfície, dentro ou fora de uma pequena região próxima à linha de contato, não será afetada pelo estado de equilíbrio local ([SHIRTCLIFFE et al., 2010](#)). Isso também significa que as grandes variações de escala na superfície, incluindo rugosidade, só poderão ser consideradas localmente. Isto leva a considerações mais específicas sobre a rugosidade da superfície para o cálculo do ângulo de contato. Para os ângulos de contato dados nas formas de Cassie-Baxter e Wenzel, é necessária uma simetria de superfície, isto é imposto pelo fator de rugosidade r , que é dada por uma geometria conveniente, levando

ao cálculo das porcentagens da área. Pelo cálculo de r e com o valor do ângulo de contato medido, determina-se o ângulo de contato de Wenzel. Desta forma, tem-se a relação entre os estados de Cassie e Wenzel. Entretanto, para superfícies mistas, aquelas que apresentam característica rugosa e que são aparentemente hidrofílicas, não é correto afirmar que ocorre molhabilidade total (somente se $\theta^*=0$), mas ocorre um regime parcialmente molhado. Para uma superfície hidrofóbica, o ângulo de contato deve ser maior que 90° , significa dizer que a tensão ou energia superficial da interface sólido-ar é menor que da interface sólido-líquido. Nestas condições, não se espera que a interface sólido/líquido se adéque às características topográficas da superfície, contrariamente ao que prediz a equação de Wenzel, mas o que acontece é que o ar pode estar aprisionado dentro dos buracos ou defeitos abaixo da gota e, mesmo assim, a equação de Young ser satisfeita. Deve-se, desta forma, avaliar o efeito do ar aprisionado debaixo da gota (bolsas de ar) e determinar o resultado macroscópico do ângulo de contato. O problema será resolvido considerando uma superfície mista com tais bolsas de ar, como as do tipo apresentado na [Figura 2.9 \(b\)](#). Neste tipo de configuração, as duas fases envolvidas sólido e ar apresentam ângulo de contato diferenciado. Isto leva a um comportamento bem diferente daquele previsto pela equação de Wenzel, e fornece dificuldades para cálculo dos ângulos de contato aparente, que muitas vezes é refletida na prática, quando do preparo de superfícies rugosas e mistas. Um ponto importante desta discussão envolve a estabilidade do regime de aprisionamento de ar. O sistema de aprisionamento seria mais favorável a se adequar à rugosidade da superfície e se manter aprisionado dentro da textura do sólido.

Quando se faz a análise de uma gota sobre uma superfície rugosa hidrofóbica, pode-se verificar que o ângulo de contato pode estar no estado de Cassie-Baxter ou de Wenzel. Apesar do fato de que os valores teóricos para os ângulos de contato derivados, tanto de Cassie-Baxter ou de Wenzel, muitas vezes estejam em boa concordância com os ângulos de contato determinados experimentalmente, nem sempre isto é regra. [Extrand \(2003\)](#) mostrou que o ângulo de contato medido para uma superfície heterogênea não pode ser descrito seguindo o formalismo de Cassie-Baxter, quando o tamanho da gota é comparável à escala de heterogeneidade da superfície. [Nosonovsky \(2007\)](#) usou parâmetros de energia de superfície para mostrar que as equações de Cassie-Baxter e Wenzel são válidas para superfícies heterogêneas e com rugosidade uniforme. [Marmur e Bittoun \(2009\)](#), [McHale \(2007\)](#) enfatizaram que ambas as equações são aproximações e que a validade das mesmas aumenta quando o

tamanho da gota torna-se maior em relação à heterogeneidade química e rugosidade.

Considerando o descrito, a caracterização de uma superfície rugosa e suas complexidades ainda é objeto de estudo. Mas, boas aproximações podem ser feitas para estruturação de tais superfícies. Uma dessas superfícies é a de nanotubos de carbono, objeto de discussão do próximo capítulo.

2.3 Determinação da Energia Superficial

A energia de superfície é uma das quantidades termodinâmicas que descrevem o estado de átomos em equilíbrio na camada superficial dos materiais. Esta quantidade é uma característica de cada substância. Ela reflete o estado de desequilíbrio das interações intermoleculares. A base para o cálculo da energia superficial é dada por meio da medida do ângulo de contato dado pela equação de Young. Um grande problema surge quando se tenta determinar a energia de superfície utilizando esta equação, pois a mesma trata de situações idealizadas, sendo derivadas a partir de considerações teóricas e muitas vezes não confirmadas empiricamente. Nesta equação, a energia interfacial sólido-líquido (γ_{sl}) é desconhecida, uma vez que não pode ser medida diretamente. A relação entre as energias interfaciais γ_{sl} , γ_{sg} e γ_{lg} é dada pela equação de Girifalco-Good (GIRIFALCO; GOOD, 1957)

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\phi\sqrt{\gamma_{sg}\gamma_{lg}} \quad (2.12)$$

Onde o parâmetro de interação ϕ é dado em função da energia de superfície. Combinando a Equação 2.12 e a Equação 2.6, elimina-se γ_{sl} , tendo como resultado:

$$\gamma_{lg}(1 + \cos\theta) = 2\phi\sqrt{\gamma_{sg}\gamma_{lg}} \quad (2.13)$$

No entanto, o parâmetro de interação ϕ ainda permanece desconhecido. Um grande número de métodos tem sido proposto para determinação da energia de superfície, através de considerações feitas a partir de ϕ . Os métodos que se destacam nesta

análise são os de Owens-Wendt, Fowkes and Wu. Outros incluem o de Zisman e van Oss-Chaudhury-Good. Estes métodos foram discutidos em um trabalho de revisão por [Zenkiewicz \(2007\)](#). Para o cálculo da energia de superfície dos nanotubos de carbono, foi empregado neste trabalho, o método de Owens-Wendt, o qual segue abaixo descrito. O método de [Owens e Wendt \(1969\)](#) tem sido amplamente empregado para cálculo da energia de superfície de materiais poliméricos. Segundo dados do ISI Web of Science, ocorreram 2.106 citações do método, o que aconteceu desde 1969, sendo que 433 destas ocorreram entre 2009 - 2010. Isto comprova a viabilidade do método e ainda o interesse nesta área de pesquisa, que continua em crescimento.

O método de Owens-Wendt, baseia-se na afirmação de que a energia interfacial das moléculas se deve às forças de interação dispersivas e polares. As forças de interação dispersivas contêm as interações de Coulomb entre dipolos permanentes e entre dipolos permanentes e dipolos induzidos, que ocorrem em todas as moléculas existentes. As interações polares devem-se às flutuações temporárias na distribuição de carga nas moléculas. Assim, a energia de superfície é dada como a soma das duas componentes polares e dispersivas, quer para líquidos, quer para sólidos.

$$\begin{aligned}\gamma_l &= \gamma_l^d + \gamma_l^p \\ \gamma_s &= \gamma_s^d + \gamma_s^p\end{aligned}\tag{2.14}$$

A tensão superficial ou energia superficial pode ser calculada de acordo com Owens-Wendt, através das contribuições do líquido e do sólido, de acordo com a relação apresentada abaixo:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\sqrt{\gamma_s^d \times \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \times \gamma_l^p})\tag{2.15}$$

Substituindo o valor de γ_{sl} na [Equação 2.6](#) e resolvendo a equação para as incógnitas desconhecidas, obtém-se a equação de uma reta.

$$y = ax + b \tag{2.16}$$

Em que:

$$y = \frac{1 + \cos \theta}{2} \times \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}}$$

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}$$

$$a = \sqrt{\gamma_s^p}; b = \sqrt{\gamma_s^d} \tag{2.17}$$

Posteriormente, através do gráfico de y em função de x obtém-se o valor da inclinação da reta para γ_s^p e o valor da intersecção com o eixo vertical para γ_s^d . Os valores destas grandezas são indicativos da mudança da energia superficial.

3 NANOTUBOS DE CARBONO E MOLHABILIDADE

Os nanomateriais, em geral, são muito importantes porque se diferenciam de forma dramática dos seus precursores “bulk”. As propriedades destes materiais são determinadas pelo tamanho e pela morfologia, originando uma fascinante sintonia em suas propriedades físico-químicas. Talvez os exemplos mais claros e ilustrativos desses fenômenos possam ser tomados da ciência do carbono após a descoberta dos fulerenos e dos nanotubos de carbono.

Devido à vasta aplicabilidade, observa-se que, desde sua descoberta, os Nanotubos de Carbono - CNTs (“Carbon Nanotubes” - CNTs) vêm despertando grande interesse pelos pesquisadores, o que elevou exponencialmente o número de publicações científicas anuais, como pode ser verificado na [Figura 3.1](#). Nesta figura também estão apresentados os estudos envolvendo nanotubos de carbono e sua molhabilidade. Hoje, pesquisas com os CNTs cruzam as fronteiras da Física, da Química, das Ciências dos materiais, da Biologia e desenvolvem-se rapidamente com uma diversidade de aplicações, o que envolve principalmente o conhecimento da constituição/estrutura dos mesmos, bem como do domínio dos processos de funcionalização, o que é primordial para obtenção da interação de CNTs e fluidos em geral.

Os nanotubos de carbono apresentam estruturas de carbono que são bastante versáteis para se integrarem a diferentes áreas do conhecimento e são capazes de promover uma inter/multidisciplinaridade bem eficiente. O nome nanotubo de carbono é derivado de seu tamanho, o qual tem somente poucos nanômetros de diâmetro. Os nanotubos têm a tendência de formar feixes, os quais são paralelos e consistem de dezenas a centenas de nanotubos. Em termos de sua estrutura, os CNTs podem ser classificados em duas formas: nanotubos de multicamadas (“multiwalled carbon nanotubes - MWCNTs”) e camada simples (“single walled carbon nanotubes - SWCNTs”). Um tipo especial de MWCNTs é o nanotubo de parede dupla (“doublewalled carbon nanotubes - DWCNTs”). O que corresponde, respectivamente, às estruturas apresentadas na [Figura 3.2](#) (a) e (b).

3.1 Nanotubos de Carbono - Estrutura

Os nanotubos de carbono são formados pelo tipo de hibridização sp^2 e conceitualmente construído como sendo formado a partir de uma folha de grafite (grafeno) enrolada em forma cilíndrica. Isto pode ser visto na [Figura 3.3\(a\)](#). Apesar de muitos

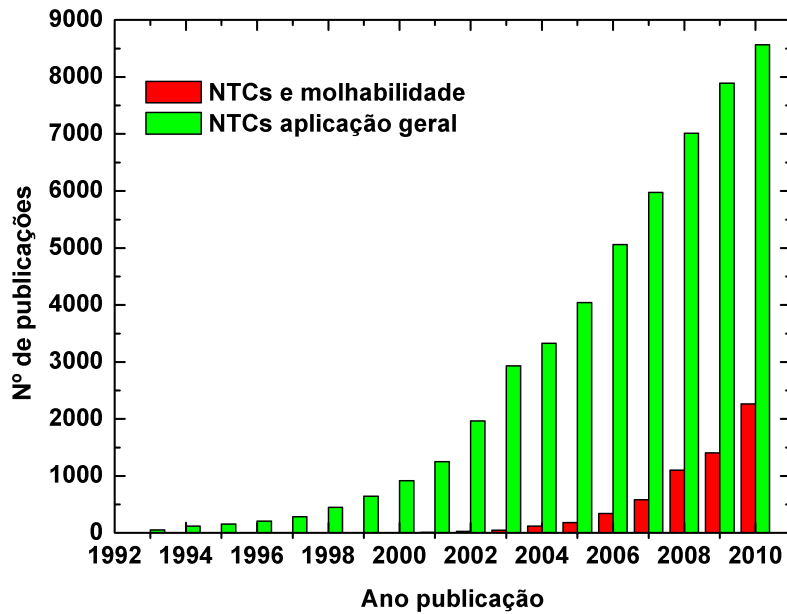


Figura 3.1 - Evolução do número de publicações científicas anuais relacionadas com os nanotubos de carbono desde sua descoberta em 1991.

Fonte: Pesquisa feita na Web of Science em novembro de 2011.

progressos terem sido realizados para o aprimoramento dos diferentes métodos de síntese dos nanotubos, o entendimento do processo de crescimento ainda não atingiu um estágio onde seja possível controlar a estrutura do mesmo. É importante notar que a maneira pela qual a folha de grafeno é enrolada determina a estrutura dos nanotubos bem como suas propriedades. Os dois parâmetros estruturais relevantes para as propriedades dos nanotubos são diâmetro e ângulo quiral, (também chamado de quiralidade ou helicidade). Usando a estrutura de uma rede hexagonal bidimensional, conforme representado na [Figura 3.3\(b\)](#) pode-se descrever, em primeira aproximação, a estrutura dos nanotubos.

O vetor quiral Ch é definido como sendo uma combinação dos vetores de base (a_1 e a_2) da rede do grafeno. O vetor quiral Ch conecta dois pontos cristalograficamente equivalentes da rede hexagonal sendo definido como:

$$Ch = na_1 + ma_2 \quad (3.1)$$

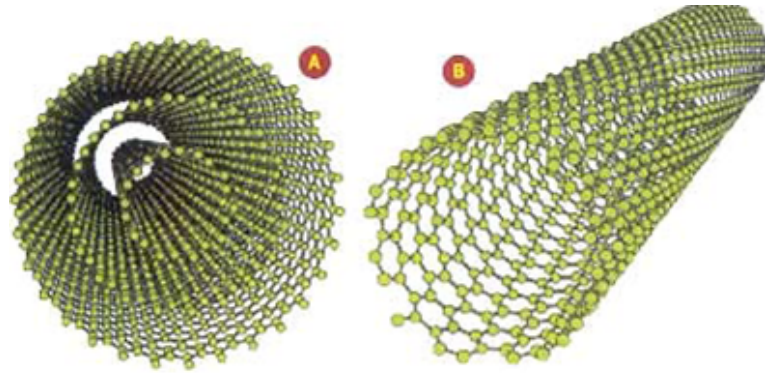


Figura 3.2 - Representação esquemática de nanotubos de carbono de (a) Paredes múltiplas (MWCNTs) e (b) Parede simples (SWCNTs)
 Fonte: Adaptada de (ZIDOI, 2010)

Onde, n e m são inteiros, chamados de índices de Hamada (HAMADA et al., 1992). Os vetores a_1 e a_2 possuem módulos iguais sendo:

$$|a_1| = |a_2| = 2,46\text{Å} \quad (3.2)$$

Desprezando os efeitos de curvatura no comprimento das ligações, o diâmetro do nanotubo pode ser determinado a partir do módulo do vetor quiral Ch . Avalia-se também, o ângulo quiral, o qual é definido por:

$$\theta = \arctan\left(\frac{-\sqrt{3}m}{2n+m}\right), 0 \leq \theta \leq 30^\circ \quad (3.3)$$

Cada par (n,m) gera um modo diferente da camada de grafite quando enrolado, levando a um nanotubo de certa quiralidade. Casos limites aparecem quando $n=m \neq 0$, formando tubos “armchair” e quando $n \neq 0$ e $m=0$, formando tubos “zigzag”. Tubos quirais são formados nas demais combinações de n e m , na qual a direção do vetor quiral difere daquelas dos eixos de simetria.

As propriedades dos nanotubos são fortemente influenciadas pelo diâmetro e quiralidade, principalmente, as eletrônicas, pois a maneira com que a camada de grafite é enrolada, influencia diretamente na posição das bandas de valência e de condução das nanoestruturas (FILHO et al., 2003). Desta maneira, os nanotubos apresentam com-

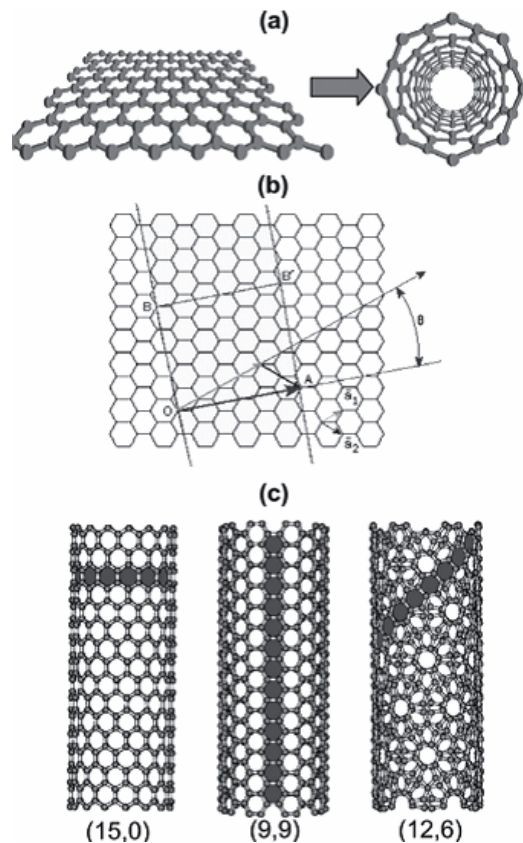


Figura 3.3 - (a) Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado a partir da folha de grafite, (b) Definição do vetor quiral, para o caso $n=4$ e $m=2$, (c) Nanotubos com $\theta=0^\circ$ (15,0), $\theta=30^\circ$ (9,9) e $\theta=19^\circ$ (12,6).
 Fonte: Adaptada de (DAENEN et al., 2003)

portamento metálico ou semicondutor, dependendo da simetria. Em nanotubos de múltiplas paredes, cada parede pode ter quiralidade diferente e, devido aos maiores diâmetros, os índices quirais são altos, por isso eles têm propriedades metálicas.

Além das propriedades eletrônicas, as demais propriedades como ópticas, magnéticas e mecânicas fazem dos CNTs nanoestruturas fascinantes e atrativas para muitas outras aplicações. Com tantas aplicações almeçadas, torna-se claro que a síntese é um fator fundamental para o desenvolvimento da tecnologia ligada aos nanotubos, por que algumas das aplicações, demandam nanotubos com uniformidade de diâmetro e de quiralidade e ainda, às vezes, requerem grandes quantidades, boa qualidade, e alta pureza dos nanotubos. Além disso, uma completa caracterização da estrutura atômica dos nanotubos é essencial para entender as propriedades almeçadas. A caracterização estrutural também é importante para entender os mecanismos de

crescimento e estudar a influência das condições de síntese sobre os nanotubos produzidos.

3.2 Nanotubos de Carbono - Síntese

Os métodos de preparação mais utilizados na obtenção dos CNTs são: descarga por arco, ablação por laser e deposição química a vapor (do inglês “Chemical Vapour Deposition-CVD”). A seguir, serão descritos brevemente os principais métodos de síntese relatados na literatura, sendo que o método CVD foi o utilizado neste trabalho.

O método de descarga por arco elétrico foi o que gerou a amostra onde foram observados os nanotubos de carbono pela primeira vez (KRATSCHMER *et al.*, 1990). Hoje, trata-se ainda de um método bastante utilizado para gerar fulerenos e nanotubos de carbono em grandes quantidades. O método é baseado na produção de uma descarga elétrica gerada entre dois eletrodos de grafite, em atmosfera inerte (hélio ou argônio). Quando aplicada uma alta diferença de potencial, um plasma é gerado entre esses eletrodos e inicia-se uma transferência de material do eletrodo positivo para o negativo, com o consequente desgaste do primeiro. A temperatura desse plasma é extremamente alta ($\sim 4000\text{K}$), excedendo a temperatura de sublimação do carbono. Os átomos de carbono daí provenientes vão se acumular no eletrodo negativo e nas paredes do interior da câmara na forma de uma fuligem negra e fina. Na produção de nanotubos de carbono, os eletrodos de grafite podem ser ou não carregados de metais catalisadores. Quando ocorre a vaporização do grafite puro sem a utilização de catalisador, obtém-se uma amostra enriquecida com fulerenos e MWCNTs (JOURNET; BERNIER, 1998).

Os catalisadores podem ser escolhidos entre uma gama muito extensa de partículas metálicas, normalmente metais de transição (AJAYAN *et al.*, 1993; MASER *et al.*, 2002). Um inconveniente da utilização dos catalisadores é a sua presença na amostra, muitas vezes em fases quimicamente resistentes e, em alguns casos, preenchendo os tubos. Geralmente, tratamentos químicos são empregados para remoção dos mesmos.

Outro método utilizado para obtenção de nanotubos é o método de ablação por laser. Nesse método, realiza-se a vaporização do grafite mediante radiação laser (Nd, Nd-YAG ou CO_2) numa atmosfera de gás inerte (He ou Ar). Historicamente, a ablação à laser foi a primeira técnica utilizada para sintetizar fulerenos (GU *et al.*,

2002). É provável que desde as primeiras amostras, já havia presença dos nanotubos de carbono, embora ainda não tivessem sido observados. Neste sistema, o alvo de grafite é colocado dentro de um tubo de quartzo, sob vácuo, que, por sua vez, fica dentro de um forno com temperatura controlada usualmente em 1200°C. O tubo de quartzo é então preenchido com o gás inerte e o feixe de laser passa a varrer uniformemente a superfície do alvo de grafite, vaporizando-o. O resultado desse processo é a formação de uma nuvem de partículas de carbono que é então arrastada pelo fluxo de gás até um coletor de cobre resfriado, localizado no interior de uma das extremidades do tubo. Essa fuligem que se deposita no coletor e que também envolve o tubo e a superfície da amostra contém nanotubos de carbono. Similarmente ao método de descarga por arco elétrico, a utilização ou não de catalisadores metálicos permite determinar o produto final nesse processo. A não utilização de catalisadores fornece preferencialmente MWCNTs, e o seu uso permite a síntese de SWCNTs. A eficiência, também nesse caso, está ligada ao tipo de catalisador utilizado, sendo que os metais que têm se mostrado mais eficientes são o Ni e o Co e suas misturas e ligas (EBBESEN; AJAYAN, 1992). Uma característica interessante dessa técnica é a pequena quantidade de material amorfo produzida.

Outro método utilizado para síntese de nanotubos é o método de deposição química na fase vapor CVD (do inglês “Chemical Vapor Deposition”) que consiste na produção de nanotubos de carbono a partir da decomposição térmica de precursores voláteis, como os hidrocarbonetos metano, acetileno, benzeno, etc. (ENDO et al., 1993; QIN et al., 1998), através de um tratamento térmico controlado. Esses a fonte de carbono para a síntese e a sua decomposição é ativada pela utilização de catalisadores nanométricos, depositados em substratos gases constituem que podem, inclusive, funcionar como molde durante a nucleação e crescimento dos nanotubos de carbono. Parte dos átomos decompostos se deposita no substrato, enquanto outra parte é arrastada para fora do sistema ou depositada na superfície interna da câmara. Para esse método, parâmetros como tipo de gás, tipo e tamanho do catalisador, temperatura, entre outros, são bastante importantes. Observa-se na literatura o uso de metano ou acetileno como precursores mais utilizados, desde 1994 por Ivanov et al. (1994), enquanto outros têm sido experimentados. Quanto ao catalisador, destacam-se para o Ni, Fe e Co (LEE et al., 1999). O método CVD apresenta uma vantagem que é a possibilidade de gerar nanotubos de carbono ordenados sobre um substrato, tornando-se interessante para aplicações em dispositivos eletrônicos, como, por exemplo, emissores de campo, além de favorecer os estudos de mecanismos

de crescimento dos tubos. Outra vantagem é que esse método é mais barato quando comparado aos métodos de arco elétrico ou vaporização por laser. As temperaturas de síntese são relativamente baixas ($< 1000^{\circ}\text{C}$) (LEE *et al.*, 1999). O método CVD produz quantidades relativamente grandes de nanotubos de carbono, sendo, portanto, um dos processos que já se encontra em escala industrial. Os nanotubos de carbono assim obtidos possuem baixa concentração de carbono amorfo, no entanto, podem possuir muitos defeitos estruturais (DAI, 2000), além de, geralmente, serem preenchidos parcialmente por partículas metálicas catalisadoras. Esses defeitos são possivelmente atribuídos às baixas temperaturas praticadas no processo, que não permitem o crescimento de nanotubos bem grafitados. A utilização de temperaturas mais altas inviabiliza, por sua vez, a utilização da maioria dos substratos.

Existem outras variantes do método CVD, por exemplo, utilizando catalisadores em forma de óxidos metálicos (Fe_2O_3 , CoO , NiO ou a mistura NiO/CoO) suportados em substratos cerâmicos (alumina e sílica) (KONG *et al.*, 1998) ou CVD assistido por filamento quente (HFCVD) do inglês “Hot Metal Filament Chemical Vapor Deposition” (GAN *et al.*, 2000) ou CVD assistido por plasma de microondas (MWCVD) do inglês “Micro wave” plasma (DAI, 2000). Este último foi o método empregado neste trabalho. Em particular, a técnica de MWCVD é eficiente para a produção de CNTs com elevado grau de pureza, sendo quase totalmente livres da presença de carbonos amorfos e de partículas metálicas fora dos CNTs. O método MWCVD tem como característica a produção de MWCNTs, verticalmente alinhados, organizados em feixes. O controle do diâmetro, comprimento, estrutura e densidade de tubos por área é facilmente obtido por essa técnica.

Desde a obtenção dos primeiros CNTs por este método, pesquisadores experimentais e teóricos têm proposto inúmeros mecanismos de crescimento. Devem-se notar algumas suposições confirmadas por várias experiências e que aparecem na maioria das teorias de formação de CNTs por CVD:

- Um catalisador ativo (Fe, Ni, Co, etc.) e matérias-primas de carbono, são essenciais para a formação de CNTs;
- Uma vez que o CNTs começa a crescer, seu diâmetro é definido e não irá modificar com seu crescimento contínuo;
- No início do crescimento, as partículas do catalisador e os CNTs resultantes são de tamanho similar o que leva à suposição de que uma partícula fornece

um único CNTs durante uma única etapa de crescimento (SINNOTT et al., 1999).

Quando a interação substrato/catalisador é forte, os CNTs crescem com a partícula de catalisador enraizada na sua base, conhecido então como “modelo de crescimento via raiz”. E quando a interação substrato/catalisador é fraca, a partícula de catalisador é levada pelo crescimento do CNTs e continua a promover o seu crescimento em sua ponta, chamado de “modelo de crescimento via ponta”. A Figura 3.4 mostra o esquema de crescimento de MWCNTs citados.

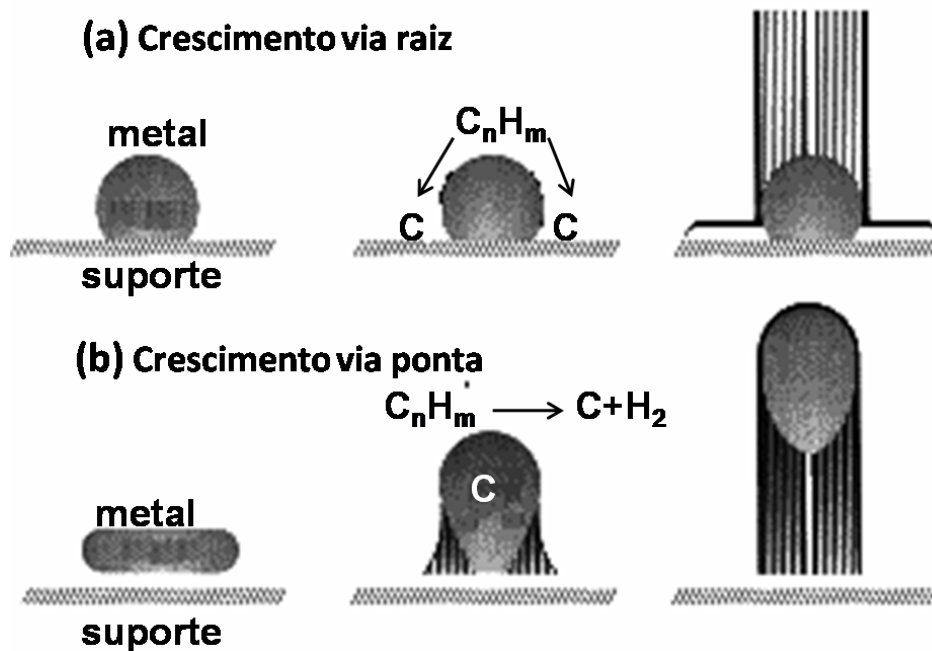


Figura 3.4 - Esquema dos mecanismos de crescimento via “ponta” e “raiz” para MWCNTs. Fonte: Adaptada de (SINNOTT et al., 1999)

Conforme observado a partir da figura acima, no modelo de crescimento via “ponta”, considera-se que o hidrocarboneto se decompõe sobre a parte superior da superfície de uma partícula metálica para formar átomos de carbono e hidrogênio e, em seguida, os átomos de carbono se difundem através dela, ou sobre sua superfície, até que finalmente se depositam sobre a superfície inferior, formando os CNTs. As partículas ficam nas pontas dos mesmos durante o crescimento. No modelo via “raiz”, um

hidrocarboneto é decomposto sobre a superfície lateral da partícula metálica, e os átomos de carbono difundem-se através delas, formando os CNTs na parte superior da superfície do metal. Neste caso, a partícula metálica permanece como um suporte para os CNTs.

3.3 Nanotubos de Carbono e Algumas Aplicações

Algumas das aplicações para os CNTs podem ser encontradas em sistemas integrados. Desta maneira, a obtenção de nanotubos autosustentável e com alto controle de distribuição espacial é um dos pré-requisitos para tais aplicações. Neste contexto, o método CVD para obtenção dos CNTs é considerado um dos mais utilizados, principalmente pelo seu baixo custo. Uma das outras aplicações altamente desejáveis para os MWCNTs envolvem aplicações em sistemas eletroquímicos, como para baterias de íons de lítio, capacitores elétricos de dupla camada, células combustíveis e ainda como eletrodos. Para aplicação como baterias de lítio, características básicas dos CNTs como o pequeno diâmetro, torna possível a distribuição homogênea dos CNTs com uma grande área superficial. Outra característica é a condutividade elétrica, a qual é melhorada devido à alta condutividade elétrica dos tubos. Para uso como capacitores, estes apresentam sistema de dupla camada-elétrica, apresentando uma alta taxa de descarga, tornando-os aplicáveis como uma fonte de energia para veículos elétricos híbridos e equipamentos elétricos portáteis (ENDO et al., 2006).

Como outra aplicação, pode-se citar as células combustíveis, as quais têm sido consideradas como dispositivos promissores para geração de energia. Isto porque estes tipos de sistemas podem transformar a energia da reação química de hidrogênio e oxigênio em energia elétrica. Os CNTs quando decorados com nanopartículas metálicas, podem ser utilizados como eletrodos apresentando um grande desempenho nesta área. Isto é devido ao aumento da atividade catalítica dos CNTs baseados em eletrodos (ENDO et al., 2006). Neste contexto, pode-se verificar no trabalho de SINNOTT et al. (1999) no qual a impregnação de nanopartículas de Pt nos CNTs, melhorou surpreendentemente, o desempenho da célula de PtRu em aproximadamente 2 vezes mais que a do PtRu / Vulcan XC-72 (amostra comercial). O alto poder do eletrodo PtRu/CNTs exibiu, desta forma, interesse prático nas aplicações em vários dispositivos.

Ainda, exige-se em alguns casos da aplicabilidade, o controle da solubilidade e purificação dos CNTs por processos como oxidação e tratamentos químicos. Neste

ponto, destaca-se a funcionalização ou a modificação química dos CNTs, através do “ancoramento” de átomos ou moléculas às superfícies dos tubos, o que tem sido a estratégia utilizada para conferir especificidade química e permitir a manipulação dos CNTs nas diversas aplicações, com possibilidade inclusive de controle do grau de alteração em suas propriedades. Isto é muito importante, pois garante, somente com o aumento da solubilidade dos nanotubos, os seguintes exemplos: o desenvolvimento de toda uma química de forma reprodutível na superfície de um material de escala nanométrica; estudos fundamentais importantes, já que muitas técnicas de caracterização físico-química e analítica requerem amostras em solução; a interação facilitada de grupos funcionais sobre a superfície dos nanotubos e a deposição desses sistemas sobre outros substratos; a organização dos nanotubos em dispositivos moleculares funcionais; a confecção de sistemas híbridos e compósitos; e etc.

Recentemente, estudos têm demonstrado que os CNTs podem apresentar uma excelente atividade eletrocatalítica, dados a habilidade dos eletrodos de CNTs. Por isso, estes têm sido efetivamente explorados em eletroquímica como um meio de facilitar a reação de transferência de elétron em diversos compostos e, ainda, nas investigações eletroquímicas. Estes eletrodos têm apresentado uma melhor estabilidade podendo assim, serem utilizados para uma ampla variedade de moléculas, contando com uma promissora aplicação do uso destes, como sensores eletroquímicos (SALEH A.J. AND; RAHMAN, 2009). Neste sentido, técnicas de preparação dos eletrodos envolvem a preparação, dispersão (funcionalização) e ainda formação de compósitos dos CNTs.

Técnicas de funcionalização são as mais utilizadas nestes propósitos, o que facilita a obtenção de materiais adequados à confecção de dispositivos de alta sensibilidade e seletividade e que possam melhor interagir por exemplo com sistemas biológicos, orgânicos e inorgânicos. Cita-se então, os biosensores a base de CNTs funcionalizados, que são dispositivos que tem demonstrado a capacidade de detectar a presença de moléculas através de mudanças no ambiente eletrostático em que se encontram (BRITTO et al., 1999). Outro exemplo é um sensor de gás baseado em SWCNTs que exibem um limite de detecção de 1ppb (parte por bilhão) para o NO₂ (LI et al., 2003). Esta extraordinária sensibilidade demonstra a possibilidade de detectar moléculas em níveis tão baixos quanto os alcançados através de técnicas espectroscópicas. Moléculas relacionadas à atividade biológica como, por exemplo, a glicose, a lactose, o fenol, a dopamina, etanol e aminoácidos, também, têm sido avaliadas recentemente por esses tipos de eletrodos a base de nanotubos de carbono (RIVAS et al., 2007). Por

fim, os nanotubos de carbono funcionalizados, têm sido também investigados para o uso em aplicações biológicas e biomédicas, como por exemplo: inibidores de proteínas e bloqueio dos canais de transporte de íons (PARK et al., 2003) e na investigação da interação de fármacos com o DNA celular (ROJAS-CHAPANA et al., 2004).

3.4 Molhabilidade dos Nanotubos de Carbono

Estudos da molhabilidade envolvendo nanotubos de carbono representam uma área de pesquisa que continua a atrair interesse, com grandes possibilidades para produção de novas pesquisas, com resultados significantes nas áreas de aplicação e científicas. Observa-se que esta área de pesquisa tem crescido e um número de tópicos interessantes, como medida de ângulo de contato, química e estrutura de superfície e, fenômenos de rugosidade, têm sido avaliados para este fim. Neste sentido, descrevem-se brevemente alguns tópicos relacionados com a molhabilidade de nanotubos de carbono envolvendo aplicações práticas. Isto se justifica, pois é o tópico de discussão desta tese.

3.4.1 Molhabilidade dos Nanotubos de Carbono: Aspectos Estruturais e Modificação Química

Uma área de estudos envolvendo molhabilidade de nanotubos de carbono é aquela relacionada com fluxo de líquidos dentro e fora de canais. Estes estudos começaram a despertar interesse desde que os nanotubos foram descobertos, em 1990. A molhabilidade dos nanotubos neste sentido é altamente desejável, pois permite manipular e controlar o processo de fluxo de líquidos em micro-nanocanais para, por exemplo, aplicações em dispositivos microfluídicos (BEKOU; MATTIA, 2011). Experimentos mostraram que a água e outros líquidos apresentaram elevadas taxas de fluxo através de membrana de nanotubos de carbono com uma escala nanométrica, permitindo investigações para aplicações destas membranas para uso de filtros e dessalinização de água (MATTIA; GOGOTSI, 2008).

Estudos de simulação computacional foram realizados para avaliar as condições de aumento da taxa de fluxo de líquido através dos nanotubos por efeito capilar e nanobombas. Um destes estudos envolve aplicações das propriedades elétricas e mecânicas dos nanotubos (HOLT, 2009). Ligado a este estudo, Horsch et al. (2010) apresentaram um estudo computacional recente em que mostra, especificamente, que a interação do líquido com uma dada parede são dominadas por forças dispersivas.

Esta interação é mais forte que as interações eletrostáticas entre um fluido não polar e as paredes consideradas. Tal abordagem pode ser extremamente útil para os nanotubos e canais, especialmente para sistemas bem projetados onde os valores dos potenciais de interação são bem conhecidos, tais como água-CNTs.

Outro avanço sobre molhabilidade de nanotubos, envolve aqueles que possuem estrutura com alta densidade. Estes têm sido aplicados como base para crescimento de hematita, em que o ângulo de contato para água é próximo de 0° . A combinação do baixo ângulo de contato e propriedades magnéticas da hematita possibilita aplicações como filtros na captura magnética de contaminantes (LIU *et al.*, 2008). Ainda, nanotubos de carbono com estas estruturas tem sido usados em células combustíveis para melhorar a difusão seletiva dos gases reagentes à água (STUCKEY *et al.*, 2010). Os nanotubos usados para este propósito são superhidrofóbicos, apresentando ângulo de contato de 168° .

O comportamento da molhabilidade em termos de hidrofobicidade e hidroflicidade dos CNTs também pode ser obtido pela variação da anisotropia da superfície, sem modificação química (SUN *et al.*, 2003; LIU *et al.*, 2006). Apresenta-se um exemplo para nanotubos de carbono obtidos pelo método CVD, crescidos sobre microestruturas de silício, efetuada por fotolitografia. Os nanotubos obtidos são do tipo alinhado e de múltiplas paredes. Mostrou-se que, pela variação da anisotropia dos MWCNTs, foi possível obter comportamento de molhabilidade diferente que variou com o ângulo de contato de 30° a 150° , ou seja, com caráter hidrofílico para superhidrofóbico, respectivamente. O foco do estudo foi a obtenção dos MWCNTs variando a coexistência destes na sua forma de crescimento, vertical e horizontal, com altura de $10\ \mu\text{m}$ e diâmetro em torno de $25\ \text{nm}$ e $50\ \text{nm}$. Neste tipo de sistema, o que se observa é que a molhabilidade isotrópica leva à deformação dos alinhamentos dos CNTs em micro padrões, causado pela autodeformação dos CNTs, formando padrões que podem ser regulares ou irregulares, conforme mostra a [Figura 3.5](#). Neste caso, a gota de água molha a superfície, e necessita do controle sobre o crescimento para formação dos padrões regulares, como por exemplo, a densidade, altura, raio dos CNTs, ou ainda o crescimento destes dentro de uma estrutura controlada. Pela dificuldade em manter o alinhamento dos CNTs durante o contato com a gota d'água, pode-se efetuar uma modificação da superfície para torná-lo superhidrofóbico, até mesmo por longo tempo. Esta modificação envolve a redução da energia superficial e rugosidade da superfície.

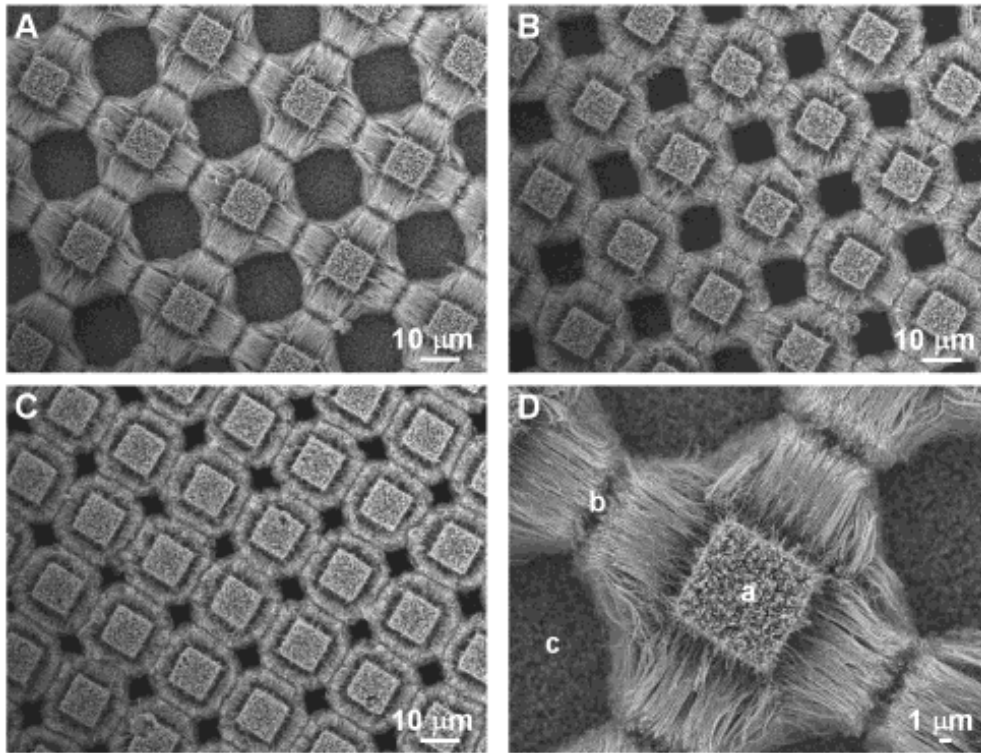


Figura 3.5 - Imagens MEV das microestruturas de MWCNTs obtidos por método CVD sobre um micropadrão quadrado de silício. Em (a,b e c) Apresentam espaçamento dos micropadrões de 20,15 e 10 μm , respectivamente. (d) Imagem aumentada de (a), apresentando os MWCNTs crescidos sobre os micropadrões: (a) verticalmente a partir do topo, (b) horizontalmente a partir da face, e (c) crescidos a partir da base.

Fonte: Adaptada de (SUN et al., 2003)

A hidrofobicidade para nanotubos de carbono com caráter químico, ou seja, pela modificação da energia superficial, pode ser produzida empregando hidrocarboneto, fluoreto ou materiais ricos em siloxano na química da superfície dos nanotubos (HOLT, 2009). Um material bem conhecido é o material hidrofóbico politetrafluoroetileno. Alguns destes materiais formam uma ligação covalente estável com o carbono, diminuindo a energia livre superficial.

Superfícies como as de VACNTs são difíceis de manter o alinhamento dos tubos quando estes interagem com a água, devido à complexidade de sua estrutura (GAU et al., 1999). Para evitar o colapso ou destruição do alinhamento, é necessário tornar a superfície superhidrofóbica e estável, sendo que os fatores como energia livre de superfície e a estrutura geométrica são consideradas importantes para ter sucesso nesta

formação. A modificação química com baixa energia de superfície é um método direto e eficiente para obter uma superfície superhidrofóbica. Recentemente, várias estratégias (KONG et al., 2005; KHARE et al., 2002) têm sido empregadas para a modificação química dos CNTs, mas com poucos relatos sobre os CNTs verticalmente alinhados. Estes formam um modelo adequado para anexar alguns compostos funcionais pela manipulação da sua estrutura de superfície em microescala. Neste sentido, o revestimento dos VACNTs por uma camada de composto com baixa energia de superfície é eficiente para a construção de um filme superhidrofóbico, em que a água não penetra em sua estrutura mesmo depois de um longo período de tempo. O poli(tetrafluoroetileno)(PTFE), é um composto clássico, com energia de superfície extremamente baixa (18 mJ.m^{-2}) (FOX et al., 1952), e pode impedir a penetração da água nos VACNTs até a nível microscópico. O AC para estes filmes pode atingir valores de 170° , e permanecer estável por um longo tempo se a evaporação for negligenciada. Além desse revestimento, os VACNTs podem ser modificados por fluoroalkilsilano (FAS), outro composto típico com energia superficial baixa, e o filme revestido apresenta elevado AC, em torno de 171° . Neste último caso, a gota de água quase não interage com o filme, rolando sobre o mesmo, e assim o ângulo de histerese é imperceptível (LIU et al., 2006). Aqui se cita apenas dois métodos para transformar os VACNTs em superhidrofóbico pela modificação química, mas existem outros citados no artigo de revisão por Melechko et al. (2005). Observa-se que em cada caso de modificação superficial dos VACNTs, o efeito de repelência com água fornece propriedades como de autolimpeza e antierosão, que dependem de novas funções dos compostos selecionados.

Além da modificação química, o controle do alinhamento dos VACNTs é outro meio de alterar e controlar a molhabilidade. Sabe-se que em superfícies com diferentes microestruturas, a rugosidade é responsável pelo elevado valor de AC e por efeitos de histerese. Mas, pela variação da microestrutura dos VACNTs, a molhabilidade pode ser alterada de hidrofóbica e até mesmo superhidrofóbica, sem variação de AC por histerese ou com um valor bem pequeno. Muitas pesquisas (OTTEN; HERMINGHAUS, 2004) têm verificado que estruturas hierárquicas podem fornecer alta hidrofobicidade em certas superfícies, e esta não se limita apenas a estruturas como as da folha de lótus. Cita-se o crescimento de VACNTs com estruturas em forma de “clusters” que são distribuídas aleatoriamente sobre o substrato, com espaçamento internanotubo menor que $25 \mu\text{m}$, e apresentando um AC de 166° para um ângulo de histerese de 2° (ZHANG et al., 2008). Além dessas estruturas, filmes de VACNTs

com estrutura tipo favo de mel (LIU et al., 2006) foram fabricadas pela técnica CVD, o que mostrou um elevado AC de 163° para um ângulo de histerese menor que 5° . À semelhança do efeito lótus, VACNTs superhidrofóbicos podem ser formados e apresentar grandes quantidades de ar aprisionados em sua estrutura, tendo um elevado valor de AC e pequenos efeitos de histerese (PATANKAR, 2004; FENG et al., 2002). A obtenção de VACNTs superhidrofóbicos e estáveis é objeto de interesse, principalmente para o controle da molhabilidade dos mesmos. Este controle é importante, pois permite diversas aplicações, como para transporte de líquidos em sistemas baseados em sistemas microfluidicos (PARK et al., 2006), para aplicações biológicas (SUN et al., 2005) e, também, em sistemas de biocompatibilidade que exigem baixa adesão celular (MATTSON et al., 2000).

Além do aspecto da molhabilidade dos nanotubos dada pela modificação estrutural, estudos têm sido realizados para molhabilidade dos nanotubos em termos de sua modificação química pela alteração da energia de superfície. Estes estudos envolvem, por exemplo, o efeito de plasma de NO, O₂, N₂, e H₂O (HUESO et al., 2007) e CF₄ (NIYOGI, 2002) sobre a superfície de carbono e conseqüentemente sua funcionalização. Isto pode ser feito por que as extremidades dos CNTs podem ser consideradas hemisférios fullerênicos, onde os átomos de carbono se ligam formando hexágonos e pentágonos. Essas regiões são altamente curvas em duas dimensões, resultando em altas tensões nas ligações C-C. Qualquer alívio de tensão por conversão de átomos de carbono trigonais em tetragonais é favorecido no processo, sendo assim, essas são as regiões de maior reatividade química nos nanotubos de carbono, como as reações de adição (reações de adição eletrofílica, nucleofílica, cicloadições, reações de polimerização, etc.)(BANERJEE et al., 2005).

A adição de uma molécula de O₂ por exemplo, à ligação C=C entre dois hexágonos e dois pentágonos da unidade de piracileno, sítio mais reativo da estrutura fullerênica, leva, devido à grande reatividade química nessas extremidades, procedimentos comuns de purificação para oxidação de impurezas, que são muitas vezes suficientes para causar a abertura dos tubos. Já as extremidades abertas dos tubos, por quebra de simetria da rede hexagonal, geram distorções locais, podendo ser tratadas de maneira semelhante às regiões de defeitos na parede dos tubos. São nestas regiões de defeitos que acontecem os processos de funcionalização química dos CNTs. Outros tipos de alterações estruturais nos nanotubos de carbono, como vacâncias, hibridizações sp³ e ligações pendentes dos átomos de carbono, e extremidades

abertas, podem ser tratadas de maneira semelhante às regiões de defeitos na parede do nanotubo. Com o grande número de ligações pendentes, as extremidades são consideradas as regiões de maior imperfeição da rede hexagonal, onde a modificação química irá ocorrer preferencialmente. Grupos contendo oxigênio, como carboxila, aldeído, cetona, fenol, álcool, anidrido, quinona e lactona podem ser introduzidos às vacâncias formadas (NIYOGI, 2002). A quantidade de defeitos formada e a natureza do grupo envolvido dependem do agente oxidante e das condições de reação. A partir desses primeiros derivados, inúmeras outras reações subsequentes podem ocorrer, como funcionalização com nanopartículas metálicas ou macromoléculas orgânicas, formação de complexos, reações de oxidação, obtendo-se assim, uma grande diversidade de derivados. Este processo de funcionalização encontra-se esquematizado na Figura 3.6.

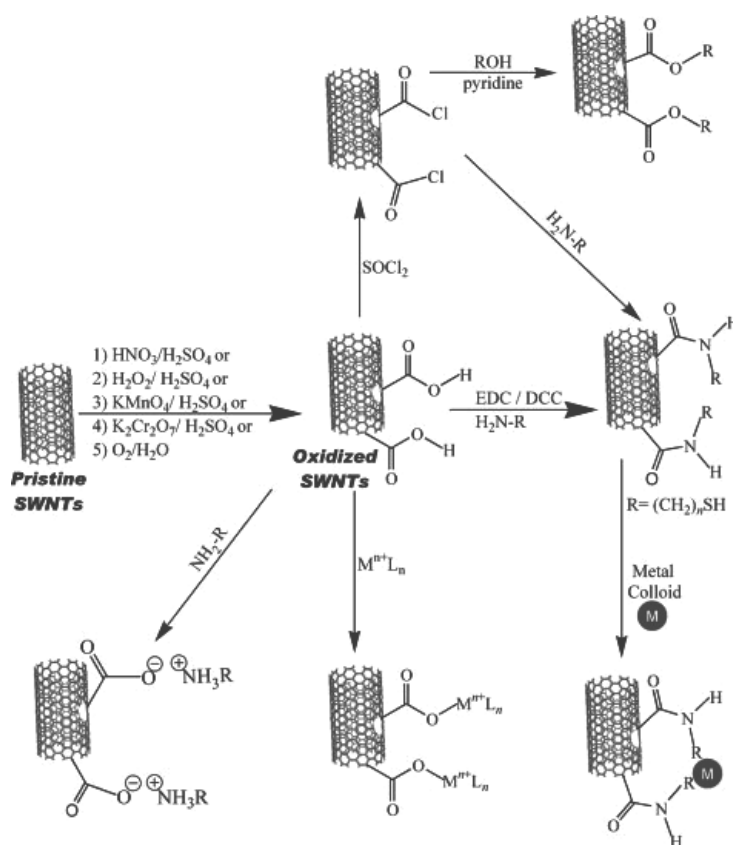


Figura 3.6 - Ilustração da funcionalização de um SWNTC em regiões de defeitos e extremidades abertas. Grupos oxidados, como os ácidos carboxílicos, são introduzidos após tratamentos oxidativos e, a partir desses grupos, vários outros derivados podem ser obtidos.

Fonte: Adaptada de (BANERJEE et al., 2005)

Estudos sobre a funcionalização, ou a modificação química dos nanotubos de carbono, através do “ancoramento” de átomos ou moléculas à superfície dos tubos, tem sido a estratégia utilizada para conferir especificidade química e permitir a manipulação dos nanotubos nas diversas aplicações, com possibilidade inclusive de controle do grau de alteração em suas propriedades. Um desses estudos, envolvendo os SWCNTs e MWCNTs, funcionalizados por oxidação, foram estudados por [Banerjee e Stanislaus \(2002\)](#) e [Datsyuka et al. \(2008\)](#), respectivamente. Este tipo de funcionalização tem despertado grande interesse, pois conferem aos nanotubos de carbono caráter de diferentes polaridades, o que pode ser caracterizada quimicamente pelo cálculo da energia superficial, empregando o método de Owens e Wendt. Além disso, e mais importante é que as características polares dos CNTs podem potencializar a sua aplicabilidade na área da eletroquímica ([CHEN et al., 2001](#); [ABIMAN et al., 2008](#)).

A modificação química dos VACNTs obtidos neste trabalho, permite a aplicação destes no campo da eletroquímica, devido ao grande efeito da incorporação de grupos polares promovidos pelo plasma de O_2 . Embora existam estudos de crescimento e aplicação dos CNTs nesta área ([LIN et al., 2005](#); [CHEN et al., 2002](#); [AHAMMAD et al., 2009](#)), nossos estudos focam o desenvolvimento e aplicação de um eletrodo de nanotubos de carbono. Destaca-se que os CNTs apresentam propriedades eletroquímicas diferenciadas, devido ao arranjo de seus átomos. Os átomos de carbono dos CNTs posicionados nas paredes dos tubos apresentam disposições diferentes daqueles localizados nas pontas dos tubos. Então, o comportamento característico destas ligações é diferente. [Banks et al. \(2009\)](#), estudaram a reação redox para $Fe(CN)_6^{4-}$ para os planos basais e bordas do HOPG e compararam com a reação redox para os CNTs. Os autores observaram que a taxa de transferência de elétrons para os CNTs era similar àquelas obtidas para o eletrodo de HOPG. Concluíram que os CNTs promovem uma efetiva taxa de transferência de elétrons, podendo ser utilizado eletroquimicamente. [Holloway et al. \(2008\)](#) estudaram por métodos voltamétricos, dois padrões do processo redox, um para $Fe(CN)_6^{4-}$ e outro para $Ru(NH_3)_6^{3+}$. Na análise dos autores três tipos de MWCNTs foram caracterizados: MWCNTs com seus planos-bordas oxidados; MWCNTs com planos-bordas com poucos defeitos; e outros MWCNTs com planos-bordas livre de defeitos. A taxa de transferência de elétrons foi mais rápida para os MWCNTs com planos-bordas com defeitos. Isto indicou que os sítios eletroativos para os MWCNTs estão localizados nas pontas dos tubos, região com maior quantidade de defeitos e de ligações livres.

As propriedades eletroquímicas para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ de um eletrodo SWCNTs alinhado e modificado por tratamento em meio ácido e de um eletrodo SWCNT, também tratado em meio ácido e disperso aleatoriamente, foram estudados por [Chou et al. \(2005\)](#). Ressalta-se que o tratamento em meio ácido promove defeitos sobre a superfície dos CNTs. Para o eletrodo modificado por tratamento em meio ácido e alinhado foi observado um pico de separação do par redox a 59 mV para o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Por outro lado, para o eletrodo SWCNTs modificado e aleatoriamente disperso, o pico de separação foi observado em 99mV. O eletrodo modificado e alinhado mostrou uma melhor propriedade eletroquímica. Isto significa que a eletroquímica dos CNTs é dominada pelas pontas dos tubos. Destaca-se no estudo realizado pelos autores a importância das espécies oxigenadas incorporadas nas pontas dos nanotubos para sua aplicação eletroquímica. Estes grupos foram incorporados durante o tratamento em meio ácido.

A funcionalização dos CNTs por grupos contendo oxigênio e nitrogênio, para aplicações eletroquímicas foram estudados por [Luais et al. \(2010\)](#). Os CNTs verticalmente alinhados, foram tratados a plasma de N_2/H_2 e a plasma de CO_2 . A caracterização eletroquímica destes eletrodos por voltametria cíclica mostrou que os mesmos podem ser utilizados como biosensores amperométricos. A análise dos voltamogramas cíclicos do sistema redox $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ sobre o eletrodo mostrou que os mesmos são quase-reversíveis. A análise de impedância, dado por diagrama de Nyquist demonstrou que os mesmos apresentaram certa capacidade de armazenamento de carga com uma capacitância de $3\mu\text{F}$ e de $5\mu\text{F}$, para o eletrodo modificado a plasma de N_2/H_2 e a plasma de CO_2 , respectivamente. [Lin e Yen \(2007\)](#) também realizaram um estudo sobre as características de um eletrodo de CNTs modificados a plasma de oxigênio. O enfoque do trabalho foi avaliar o efeito do tratamento dos CNTs por plasma de rádio frequência em função da capacitância, o que apresentou uma correlação linear.

A aplicação para eletroredução do nitrato se deve ao fato de que os CNTs possuem propriedades ótimas, como efeitos eletrocatalíticos e forte capacidade de adsorção de íons ([YANG et al., 2010](#); [WANG et al., 2009](#)) para serem utilizados nesta área. Os MWCNTs oferecem vantagens adicionais devido à maximização de sua superfície ([WANG, 2005](#)). Eles têm sido propostos para aplicações na prevenção de poluição ([JIANG et al., 2005](#); [REZAEI; DAMIRI, 2010](#)) e, potencialmente, na prevenção ambiental para análise “in situ” ([FUGESTSU et al., 2004](#)). Destaca-se aqui o analito nitrato, por ser potencialmente prejudicial ao organismo, uma vez que pode ser transformado

em nitrito no corpo humano, causando a síndrome do bebê azul. Além disso, este é um precursor das nitrosaminas cancerígenas e, pode originar eutroficação em rios e lagos (WU et al., 2004).

Vários métodos tais como biológicos, físico-químicos, químicos e eletroquímicos tem sido propostos para remover íons nitrato de água potável e águas residuais. Embora a desnitrificação biológica seja o melhor método para tal propósito, este método ainda apresenta várias desvantagens. Trata-se de um método demorado, difícil para ser controlado, além de produzir resíduos orgânicos, requerendo manutenção intensiva sendo necessário fornecer constantemente um substrato orgânico (SANTOS, 2010). Os processos físico-químicos, tais como troca iônica, osmose reversa e eletrodialise produzem resíduos secundários, porque os íons nitratos são simplesmente separados e não destruídos. Os métodos químicos produzem subprodutos tóxicos, tais como íons nitrito e amônia que requerem grandes quantidades de metais ou hidrogênio como agente redutor, que é um gás perigoso e difícil de ser manuseado. Nos últimos 30 anos, os métodos eletroquímicos tem sido amplamente estudados, por serem métodos que se utilizam elétrons como reagentes. Três métodos diferentes de redução eletroquímica de íons nitrato são conhecidos: (i) adição de íons eletroquimicamente ativos, tais como VO_3^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} (PANYOR; FABIANI, 1996) ou complexos de cobalto (XIANG et al., 1997), diretamente à solução; (ii) imobilização do catalisador na superfície catódica, por exemplo, eletrodo de carbono modificado com complexos ftalocianinas (CHEBOTAREVA; NYOKONG, 1997) e (iii) redução eletroquímica em eletrodos sólidos. Muitos sólidos têm sido testados, incluindo Pb (BOCKRIS; KIM, 1996), Ni (BOUZEK et al., 2001), Fe (BOCKRIS; KIM, 1997), Cu (VOOYS et al., 1997), Pt (HORANYI; RIZMAYER, 1998), Zn (CHAMBERS et al., 1998), Ru (DIMA et al., 2003), Pd e C (GOOTZEN et al., 1997). Dentre estes o Cu mostrou ser o mais eficiente eletrocatalisador (GENDERS et al., 1996) quanto à velocidade de redução de íons nitrato.

Na literatura atual encontram-se trabalhos que utilizam eletrodos de nanotubos de carbono (SALOME et al., 2010) e/ou de materiais carbonosos (WU et al., 2004; WANG et al., 2005) para análise eletroquímica de nitrato (SOLAK et al., 2000) e nitrito (ZHAO et al., 2004). Visando a esta aplicação, diferentes formas de obtenção dos eletrodos de nanotubos são propostos, como aqueles que utilizam compósito polímero/CNTs, obtidos por Guo et al. (2005) e colaboradores que fabricaram um eletrodo de polímero polianilina(PANI) e MWCNTs, formando o compósito PANI/MWCNTs. Este eletrodo foi fabricado por eletropolimerização galvonostática

da anilina sobre os MWCNTs, que foram previamente modificados por partículas de ouro. Este eletrodo teve suas propriedades eletrocatalíticas testadas para a redução do nitrito, com um limite de detectividade de $1\mu\text{M}$. Zhao et al. (2004) estudaram a redução do nitrito utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado por nanotubos de carbono e na presença de íons de cobre. O limite de detectividade para íons de nitrito foi de $0,5\mu\text{M}$. A eletroredução do nitrato foi estudada por Solak et al. (2000) e colaboradores, que utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado por partículas de cobre. O limite de detecção para os íons de nitrato foi de $2,8\mu\text{M}$ sendo que o método de voltametria por pulso diferencial foi empregada para avaliar curvas de detectividade. Já Zhao et al. (2003) avaliou o mecanismo de redução e oxidação do nitrito e nitrato para os microeletrodos de nanotubos de carbono. Neste estudo, está mostrado que a cinética de oxidação e redução especificamente para o nitrito é altamente melhorada quando se emprega-se nanotubos. Os autores concluíram que os CNTs podem catalizar eletroquimicamente o nitrito. Quando este microeletrodo foi utilizado como sensor para nitrito, os resultados mostraram um limite de detecção de $8\mu\text{M}$. A maioria dos trabalhos citados na literatura sobre eletrodo de nanotubos de carbono, são utilizados para avaliar a eletroredução do nitrito, uma vez que estes podem ser eletroreduzidos diretamente sobre os CNTs funcionalizados (ZHAO et al., 2004). Para o nitrato, no entanto, partículas metálicas e/ou ligas metálicas, são requeridas, pois estas aceleram a catálise com estes íons (KERKENI et al., 2002). Porém, a composição da superfície e as propriedades da catálise metálica são difíceis de caracterizar ‘in situ’, especialmente para reações realizadas em soluções aquosas. Assim, métodos eletroquímicos podem ser facilmente utilizados para caracterização eletroquímica na presença de íons metálicos. Este método foi investigado para um eletrodo de diamante dopado com boro, aplicado na eletroredução de nitrato e na presença de íons de cobre (WARD-JONES et al., 2005). O método de voltametria linear foi empregado para caracterização e levantamento da curva de calibração, o que forneceu para este eletrodo um limite de detecção para o nitrato de $0.76\mu\text{M}$. Utilizando da técnica da eletroredução de nitrato e nitrito na presença de íons de cobre, Zhao et al. (2004) e colaboradores, apresentaram um estudo para eletroredução dos analitos citados, sobre um eletrodo de nanotubos de carbono modificado. Os autores mostraram por voltametria linear que o analito pode ser eletroreduzido sobre este eletrodo e que ao adicionar íons de cobre à solução analisada, a corrente de pico aumenta significativamente, sendo esta proporcional à concentração das espécies analisadas. Os autores mostraram que para o eletrodo considerado, o nitrato e o nitrito reduziam quase que em um mesmo potencial, em torno de -0.6V .

O que foi descrito, nos fornece subsídios para investigar as propriedades eletroquímicas dos VACNTs-O₂ e avaliar sua aplicação para redução eletroquímica do nitrato. A eficiência da incorporação de grupos polares sobre a superfície dos VACNTs, permite anexar partícula e óxidos de cobre sobre a superfície dos mesmos. Este efeito tem sido estudado recentemente na literatura por alguns autores (WANG et al., 2009; LI et al., 2009; SONG et al., 2010) envolvendo a interação de CNTs e estas partículas. Um destaque é dado para um dos estudos precursores desta investigação, realizados por Bodini e Sawyer (1977), que mostraram que o nitrato pode ser reduzido sobre um eletrodo de HOPG modificado pela eletrodeposição de cobre e cádmio. Uma vez que partículas metálicas potencializam a catálise do nitrato e, que estas apresentam interação com nanotubos de carbono funcionalizados polarmente, investigamos estas interações para os VACNTs-O₂ na redução eletroquímica do nitrato na presença de íons de cobre.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será abordada a metodologia empregada para a obtenção dos filmes de nanotubos de carbono verticalmente alinhados (VACNTs), dos nanotubos de carbono verticalmente alinhados e modificados por oxidação a plasma de oxigênio (VACNTs-O₂), para se tornarem superhidrofílicos e, ainda, dos nanotubos de carbono verticalmente alinhados superhidrofóbicos, obtidos por laser de CO₂ (VACNTs-CO₂). Seguem também descritos, os procedimentos e técnicas utilizados para caracterização destas amostras.

4.1 Obtenção dos VACNTs

Os filmes de VACNTs foram sintetizados pela técnica de deposição química a partir da fase vapor assistida por plasma de microondas (MWCVD, Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition). Esta técnica foi utilizada principalmente pelo grau de pureza e alinhamento das amostras obtidas. A partícula catalisadora utilizada foi o níquel, obtidas pela técnica de evaporação por feixe de elétrons. Como gases precursores, foram utilizados uma mistura gasosa de N₂, H₂ e CH₄.

4.1.1 Preparação das Amostras

As amostras de VACNTs foram sintetizadas sobre o substrato de uma liga de titânio (Ti6Al4V). Estes substratos foram previamente tratados, sendo lixados com lixa 600 para uma limpeza superficial e, em seguida, submetida a banho de ultrassom com álcool isopropílico, por 15 minutos. Após este procedimento, foram aquecidas a uma temperatura próxima a 400^oC ao ar para a formação de uma camada nitreto/óxido de titânio (TiN/TiO₂). Sobre a camada de TiN/TiO₂ foi depositada uma camada de níquel, por uma evaporadora por feixe de elétrons (Auto 306 EB3 Multihearth Electron Beam Source), localizada no laboratório de Células Solares do laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE. Utilizando esta técnica é possível controlar a espessura da camada do catalisador metálico utilizado. Os filmes de níquel foram obtidos sobre o substrato com a espessura previamente determinada de 10 nm.

4.1.2 Crescimento dos VACNTs por MWCVD

A síntese dos filmes de VACNTs foi realizada em um reator de plasma de microondas. Um esquema do conjunto do reator de microondas, cuja câmara é de alumínio

anodizado, pode ser visto na [Figura 4.1](#). O controle de pressão no reator é feito através de um sensor tipo Barocel. A entrada de gases é monitorada por um controlador de fluxo de massa MKS-247C. Vale ressaltar que existem janelas de quartzo na altura do porta-amostra, que permitem a observação da amostra e do plasma.

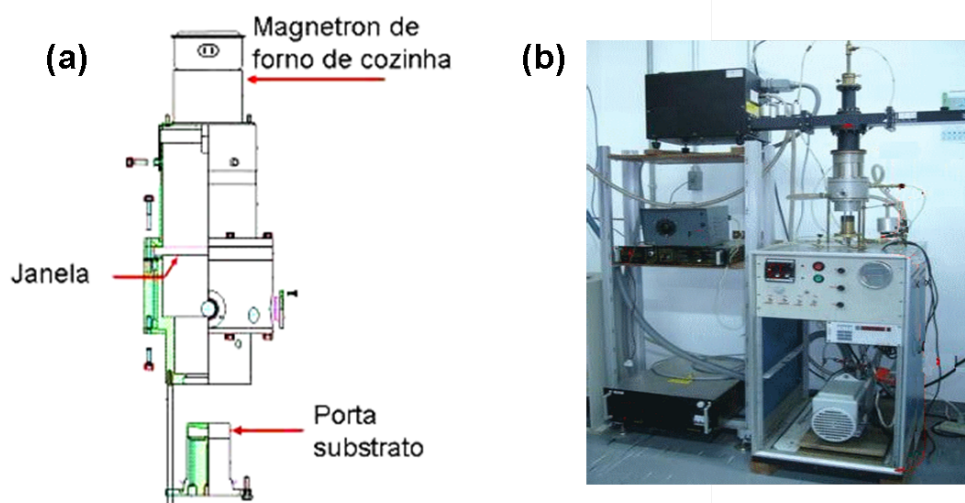


Figura 4.1 - (a) Vista do desenho do conjunto do reator de microondas, (b) Foto do reator de MWCVD.

As amostras de VACNTs foram crescidas em duas etapas, denominadas de prétratamento e deposição, respectivamente. A etapa de prétratamento foi realizada com o objetivo de criar nanoilhas do material catalisador, a partir das quais os nanotubos foram nucleados. Antes de iniciar esse processo, foram inseridos 90 sccm de H_2 + 10 sccm de N_2 a uma pressão de 4×10^3 Pa, aquecendo o porta-amostra com uma resistência elétrica até atingir uma temperatura aproximada de 300 °C. Na fase de prétratamento, com duração de 5 minutos, a potência do gerador de microondas foi mantida em 800 W, e a temperatura atingiu cerca de 760 °C. Na etapa de deposição, 14 sccm de CH_4 foram adicionados como fonte de carbono, por um período de 2 minutos. Nesta fase, os filmes de CNTs foram obtidos totalmente alinhados ao substrato. Ressalta-se que os parâmetros de crescimento dos VACNTs, seguiram os melhores resultados obtidos por [Antunes et al. \(2006\)](#).

4.1.3 Obtenção dos VACNTs Superhidrofílicos

A superhidrofilicidade dos VACNTs deste trabalho foi obtida utilizando tratamento a plasma de O_2 . Para esse procedimento, utilizou-se um reator montado pelo grupo de diamante e materiais relacionados - DIMARE, que está ajustado para utilizar a técnica de plasma DC pulsado. Nessa técnica utiliza-se uma fonte chaveada pulsada e bipolar, com características especiais de pulsos de saída, para a geração do plasma e tratamento das amostras utilizadas neste trabalho. A fonte tem uma frequência de operação que pode ser ajustada entre 10 e 80 kHz com uma duração do pulso variável de 5 a 95 % do ciclo total. Para este trabalho, a fonte foi configurada a frequência de 20 kHz e uma duração de pulsos de 47% do período total. O gás utilizado foi o O_2 com fluxo de 1 sccm controlado através de controladores de fluxo de massa. Foram realizados estudos preliminares de determinação de parâmetros ideais para o tratamento em plasma de O_2 das amostras utilizadas neste trabalho. Visou-se estabelecer o tempo de tratamento, a tensão aplicada e a pressão de operação da câmara. Assim, foram determinados os seguintes parâmetros experimentais: Tempo de tratamento a plasma: 2 minutos, Tensão aplicada: - 400 V e Pressão de trabalho: 80 mTorr. O resultado do tratamento a plasma de O_2 é uma das grandes novidades apresentadas por este trabalho, como será mostrado ao longo de seu desenvolvimento. O ataque em plasma de O_2 , nessas condições, viabilizou uma profunda modificação superficial dos VACNTs, promovendo a inclusão de grupos carboxílicos altamente polares sobre a superfície. Como principal resultado dessa modificação superficial, os VACNTs se convertem de superhidrofóbicos instáveis para superhidrofílicos, habilitando-os para inúmeras aplicações. Explora-se mais detalhadamente a sua aplicação como eletrodos.

4.1.4 Obtenção dos VACNTs Superhidrofóbicos

A superhidrofobicidade dos VACNTs obtida neste trabalho foi alcançada pelo tratamento por irradiação a laser de CO_2 , modelo SYNRAD J48-5W. Para esse procedimento, utilizou-se o laser especificado, montado pela divisão de fotônica do Instituto de Estudos Avançados-IEAv. As características deste laser tem uma potência de saída igual a 50W e diâmetro de feixe de 300 μm . O esquema de operação do laser, segue ilustrado na [Figura 4.2](#).

Durante o processo de irradiação, o feixe de laser movimenta-se sobre a superfície da amostra, comandado por espelhos galvanométricos, gerando trilhas de largura

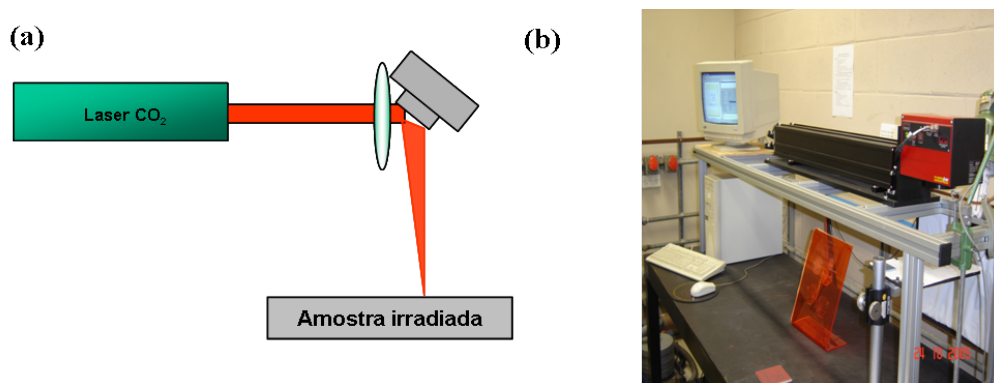


Figura 4.2 - (a) Esquema para irradiação do laser de CO₂, (b) Foto do laser de CO₂ marca SYNRAD J48-5W.

e espessuras controladas. A velocidade de deslocamento do feixe também pode ser controlada de acordo com a aplicação desejada. A intensidade de saída do feixe de laser é de $70 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$, isto corresponde a 100% da potência disponível do laser. Os parâmetros do laser como intensidade, velocidade de varredura do feixe e número de ciclos de aquecimento foram utilizados neste experimento, para melhor irradiação das amostras de VACNTs e VACNTs-O₂, afim de torná-las superhidrofóbicas estáveis e, ainda, promover um controle da molhabilidade dos VACNTs. Esta técnica foi muito importante neste trabalho, pois associada ao efeito do tratamento a plasma de O₂, possibilitou criar canais, com tamanhos controlados, sobre a superfície dos VACNTs-O₂, o que favoreceu o efeito de confinamento e espalhamento de água sobre as amostras.

4.2 Caracterização Morfológica e Estrutural dos VACNTs, VACNTs-O₂ e VACNTs-CO₂

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a realização das análises morfológicas das amostras analisadas neste trabalho foram usados dois microscópios eletrônicos de varredura (MEV): um JEOL JSM 5310 VPI, instalado no laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Este microscópio foi utilizado para ampliações que variaram entre 100 a 25.000 vezes. Para as análises de maior resolução foi usado o MEV de alta resolução (Field Emission Gun, FEG-SEM JSM 6330F) do Laboratório de caracterização estrutural da Universidade Federal de São Carlos. Este microscópio foi utilizado para ampliações que variaram entre 10.000 a

100.000 vezes.

4.2.2 Espectroscopia Raman

Os espectros das amostras analisadas, foram coletados pelo sistema micro Raman, modelo Renishaw 2000, com excitação no visível (514,5 nm), utilizando um laser de argônio. O equipamento está instalado no LAS/INPE. Para a calibração do sistema utilizou-se uma amostra de diamante cristalino, para centralizar as grades de dispersão de acordo com o pico característico do diamante (1332 cm^{-1}). O objetivo desta técnica é caracterizar as amostras de VACNTs obtidas, bem como avaliar as modificações estruturais ocorridas após cada tratamento. Os espectros Raman foram obtidos na região de 400 a 3600 cm^{-1} .

4.2.3 Medidas de Difração de raios X

As medidas de difração de raios x foram realizadas no LAS/INPE, usando um difratômetro de raios X de alta resolução (marca Philips X'Pert MRD). As medidas foram realizadas no modo de ângulo rasante (2°). O espectro de refletividade foi ajustado com uma varredura de $w/2Q$ entre $w=0.05^\circ$ e $w=7^\circ$. Esta técnica foi utilizada para avaliar somente as amostras submetidas à irradiação a laser de CO_2 . Uma vez que o mesmo promove um grande aquecimento local, o qual pode modificar a estrutura gráfica dos CNTs.

4.2.4 Medidas do Ângulo de Contato e Molhabilidade

As análises do Ângulo de Contato (AC) foram realizadas para as amostras de VACNTs, VACNTs- O_2 e VACNTs- CO_2 . Esta técnica foi importante para avaliar a molhabilidade dos filmes após cada um dos tratamentos citados. Nesta etapa pôde-se calcular a energia superficial das amostras e ainda avaliar o efeito do plasma de O_2 e do laser CO_2 . O equipamento utilizado para a realização destas medidas foi o gonímetro Kruss, modelo Easy Drop Contact Angle Measuring Instrument (EasyDrop DAS 100). O equipamento está instalado no LAS/INPE.

O método utilizado para as medidas do AC foi o Sessile Drop, em temperatura ambiente e pressão atmosférica. As medidas foram realizadas imediatamente após a interação da gota com a superfície, o que minimizou efeitos de perturbações pelo processo de evaporação ou adsorção. Os experimentos de molhabilidade para as amostras foram repetidos pelo menos 03 vezes sobre diferentes regiões das amostras,

utilizando um total de 02 amostras para avaliar cada interação líquido substrato. A partir das medidas dos ângulos de contato, foi possível calcular a energia superficial das amostras. Utilizamos o método de Owens e Wendt para este propósito em que se considera (RUDAWSKA; JACNIACKA, 2009; BARBER et al., 2004; CHURAEV, 2003; VAN-OSS, 2002; RUDAWSKA; JACNIACKA, 2009):

- Tamanho de gota: O volume da gota deve estar entre 28 e 0,5 mm³. Neste experimento, o volume da gota foi 4 mm³ (4 µl);
- Temperatura de até 80 °C: Neste trabalho a temperatura foi em torno de 25 °C;
- Módulo de Young (rigidez da superfície): O módulo de Young deve ser superior a 10 kPa. Isso impediria a deformação da gota. Não foi realizado experimento para calcular o módulo de Young dos VACNTs, mas certamente é superior a 10 kPa, uma vez que valores calculados do módulo de Young para MWCNTs estão em torno de 270-950 GPa (YU et al., 2000).

Outros fatores também são importantes, como homogeneidade física e química da superfície, a heterogeneidade química e tipos de líquido-teste (polar e dispersivo).

A Tabela 4.1 apresenta as características dos líquidos testados, com seus respectivos componentes polar e dispersivo, valores estes, obtidos a 25 °C; e as unidades para tensão superficial dada em mJ.m⁻².

Tabela 4.1 - Parâmetros de energia superficial e viscosidade dos líquidos-teste.

| <i>Líquidos</i> | γ_1^t | γ_1^d | γ_1^p | <i>Viscosidade (mPa.s)</i> |
|---------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------------------|
| <i>di-iodometano</i> | 50,8 | 48,5 | 2,3 | 2,7 |
| <i>polietileno glicol</i> | 48 | 29 | 19 | 21,8 |
| <i>glicerol</i> | 63,4 | 37 | 26,4 | 1037,3 |
| <i>água</i> | 72,8 | 21,3 | 51 | 1,0 |

4.2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)

A fim de avaliar modificações químicas ocorridas na superfície das amostras de nanotubos, utilizou-se a técnica de XPS (XPS, do inglês “X-ray photoelectron spectroscopy”), que é o método direto mais importante para análise química de superfícies. Esta análise é efetuada pela energia de elétrons emitidos de uma amostra atingida por raios X. As análises de XPS foram realizadas no laboratório de Acelerador Van de Graaff, empregando um analisador hemisférico CIAM4 MCD da VG Microtech, (modelo XR 705), pertencente ao Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). As análises foram feitas empregando como fonte excitadora a radiação $K\alpha$ do alumínio, com energia de 1486,6 eV e potência de 168 W.

Como referência de energia de ligação foi usado o valor de 284,5 eV para a linha fotoelétrica C1s associada a C-C e/ou C-H. O ajuste dos picos foram feitos através do software Fityk 0.92 (<http://www.unipress.waw.pl/fityk/>) e a subtração do sinal de fundo (“background”) pelo método Shirley, muito comumente utilizado.

4.3 Caracterização Eletroquímica dos VACNTs-O₂

Nesta seção descreve-se brevemente os métodos empregados para caracterização das amostras de VACNTs-O₂ para serem empregadas como eletrodo. Devido à característica de superhidrofilicidade dos VACNTs-O₂, uma caracterização eletroquímica dos mesmos se fez necessária. As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato da Autolab modelo PGSTAT 302, localizado no laboratório de eletroquímica do LAS-INPE, conectado a um microcomputador para a aquisição dos dados eletroquímicos, com o software GPES.

4.3.1 Técnicas Voltamétricas: Voltametria Cíclica e Linear

No presente estudo, há o interesse de avaliar a aplicação dos eletrodos de VACNTs-O₂ na análise de íons nitrato, para tanto, utilizou-se a técnica de Voltametria Cíclica (VC) e Voltametria Linear (VL), para caracterizar os processos envolvidos. A primeira técnica consiste em aplicar uma varredura cíclica de potencial ao eletrodo de trabalho que, por sua vez, gera um fluxo de corrente entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho. A técnica pode ser descrita basicamente pelo potencial inicial (E_i), pelo potencial de inversão (E_{inv}), pelo potencial final (E_f) e pela velocidade de varredura (v), resultando em um perfil de corrente como função do potencial,

denominado de voltamograma cíclico. A corrente elétrica registrada no eletrodo de trabalho pode estar associada à reação de oxidação-redução (de espécies eletroativas) que ocorre em solução, gerando uma corrente faradaica, que também tem a contribuição de uma corrente capacitiva, devido ao carregamento da dupla camada elétrica. Essa segunda contribuição aumenta quando há um aumento da velocidade de varredura. A corrente faradaica depende da cinética, do transporte por difusão das espécies eletroativas e da reação de transferência de carga na interface. Uma das principais limitações da VC em relação à sensibilidade é a chamada corrente capacitiva, uma das principais componentes da corrente de fundo ou corrente residual, que surge devido a fenômenos relacionados à dupla camada elétrica. Quando um potencial é aplicado a um eletrodo ele adquire uma carga, devido o carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica. Como na voltametria usa-se a varredura de potencial, a cada etapa de potencial aplicado, o eletrodo desenvolverá uma corrente, devido à carga adquirida, chamada de corrente capacitiva. Outra corrente de fundo gerada é a corrente faradaica, que ocorre devido a processos gerados por diversos fatores como, impurezas presentes no eletrólito de suporte, ou em outro reagente utilizado, e ao oxigênio dissolvido no meio (ALEIXO, 2010).

A Voltametria de Varredura Linear (VL) apresenta todas as propriedades e características da técnica de VC e, além disso, fornece todas as informações sobre a presença de espécies eletroativas em solução e/ou na superfície do eletrodo. No entanto, a varredura de potencial é realizada apenas em uma direção, tendo um valor de potencial escolhido. A direção da varredura pode ser positiva ou negativa e, a princípio, a velocidade de varredura pode ter qualquer valor (ALEIXO, 2010).

4.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Teste de Carga e Descarga

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foi utilizada para caracterizar as amostras de VACNTs-O₂, em termos principalmente da grande capacidade destas amostras no armazenamento de cargas. Pela análise por EIE obtêm-se informações a respeito das diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos do eletrodo, sendo possível relacioná-las a componentes de um circuito elétrico, como resistores, capacitores ou indutores. O princípio da técnica envolve a aplicação de perturbação ao sistema eletroquímico em equilíbrio. Esta perturbação pode ser do potencial ou da corrente aplicada. O fato de a perturbação ao sistema ser pequena, traz vantagens em termos da solução de equações matemáticas relevantes

na descrição do sistema, pois é possível usar formas limite destas equações.

Frequentemente, os resultados da EIE estão associados a um circuito elétrico onde é possível distinguir e calcular parâmetros tais como: condutividade iônica, resistência do eletrólito, capacitância da dupla camada, resistência de transferência de cargas, etc. Um dos modos utilizados para representar os resultados de impedância é através do gráfico de Nyquist ou de Bode. Para o gráfico de Nyquist, pode-se observar os valores da parte imaginária da impedância (Z'') em função dos valores da parte real (Z'). Se os experimentos são feitos em uma ampla faixa de frequência, é possível a separação de diferentes eventos ocorridos no sistema, distinguindo-se os processos controlados pela cinética das reações redox, na região de altas frequências ($\omega \geq 10^5$ Hz), dos processos controlados pelo transporte de massa, visualizados na região de baixas frequências ($\omega \geq 10^{-1}$ Hz), como mostra a Figura 4.3.

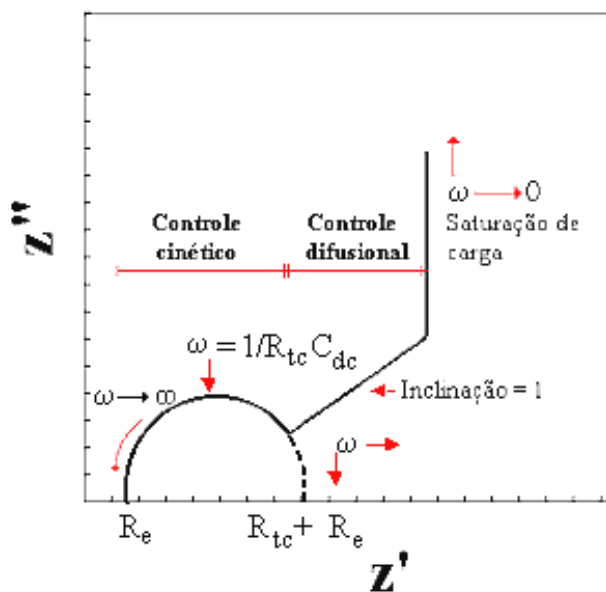


Figura 4.3 - Diagrama de Nyquist ideal para um filme fino com propriedades redox.
Fonte: (MACDONALD, 1990)

Na região de médias e altas frequências, o efeito da relaxação de transferência de carga é mostrado através de um semicírculo de onde se podem obter os valores de R_e , R_{tc} e C_{dc} . R_e é a resistência do eletrólito + eletrodo e, pode ser obtida pela primeira intersecção do semicírculo com o eixo real. Na segunda intersecção do semicírculo

com o eixo real, encontra-se o valor de $Re + R_{tc}$. R_{tc} é a resistência de transferência de carga associada à interface eletrodo/eletrólito. E, C_{dc} é a capacitância da dupla camada, resultante do acúmulo de cargas na interface. Como pode-se observar no diagrama de Nyquist da [Figura 4.3](#), a região de médias e baixas frequências apresenta dois comportamentos distintos: uma região de difusão semi-infinita definida por uma reta cuja inclinação é 1 (Warburg) e outra, onde o transporte de massa é limitado em favor de um acúmulo de cargas, adquirindo um comportamento puramente capacitivo, que é representado no diagrama de impedância por uma reta vertical em relação ao eixo real. Na literatura observa-se que há duas formas de tratamento dos dados de impedância: Uma através de equações matemáticas (equações de transporte, expressão de Nernst-Planck, equação de Poisson, etc) que possibilitam a obtenção de resoluções analíticas exatas para várias características do sistema, como resistência de transferência de carga, coeficiente de difusão, etc ([VOROTYNTSEV et al., 1994](#)). E, outra forma é simular a resposta a.c. através de circuitos equivalentes constituídos por resistores, que simulam o comportamento resistivo do eletrodo, eletrólito e material do eletrodo, capacitores, que simulam o comportamento capacitivo das interfaces eletrodo/material do eletrodo e material do eletrodo/eletrólito, linhas de transmissão que simulam a impedância de difusão, também conhecida como impedância de Warburg, e através de elementos de fase constante (CPE).

O eletrodo de VACNTs-O₂ desenvolvido neste trabalho, obtido por oxidação da superfície dos CNTs, foi submetido à análise de EIE. A análise foi executada em potencial de circuito aberto, a 0,22V. Perturbações senoidais foram aplicadas com amplitudes de 0,010V na faixa de frequência entre 10⁻¹ e 10⁵ Hz. Todas as caracterizações eletroquímicas foram realizadas com a célula eletroquímica dentro de uma câmara utilizando um potenciostato PGSTAT 30 com módulo FRA (AUTOLAB-EcoChemie).

Finalmente, para avaliar o desempenho capacitivo do eletrodo, o mesmo foi submetido a 5 ciclos de carga e descarga, aplicando uma faixa de potencial de 0 a 1,2 V versus Ag/AgCl. A densidade de corrente aplicada foi de 100 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. A partir deste teste, é possível determinar a capacitância específica do eletrodo a partir da equação abaixo: Em que i é a densidade de corrente aplicada, dada por 100 μA ; t é o tempo de descarga de cada ciclo, m é massa ativa do eletrodo, dado em gramas (g), com valor estimado de 182 μg ; ΔE é a faixa de potencial de trabalho utilizada.

$$Cp = \frac{i \times t_{descarga}}{m \times \Delta E} \quad (4.1)$$

4.3.3 Solução Eletroquímica

Na Tabela 4.2 encontram-se listados todos os reagentes utilizados neste trabalho, com as suas respectivas procedências e purezas.

Tabela 4.2 - Reagentes utilizados neste trabalho.

| <i>Reagentes</i> | <i>Marca</i> | <i>Pureza</i> |
|---------------------------------|--------------|---------------|
| <i>Acido Sulfúrico</i> | <i>MERCK</i> | <i>95%</i> |
| <i>Sulfato de sódio</i> | <i>MERCK</i> | <i>99%</i> |
| <i>Sulfato de cobre</i> | <i>VETEC</i> | <i>98%</i> |
| <i>Nitrato de Potássio</i> | <i>IMPEX</i> | <i>99%</i> |
| <i>Ferrocianeto de Potássio</i> | <i>VETEC</i> | <i>98%</i> |

A caracterização dos eletrodos de VACNTs-O₂ foi realizada por VC e VL em uma solução de ferrocianeto de potássio 1m mol L⁻¹ com 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Este procedimento visa detectar possíveis erros na construção dos eletrodos como: infiltrações e mau contato elétrico com o fio condutor, além, é claro, de avaliar o perfil voltamétrico frente a um par redox bem conhecido na literatura. Deste modo, os eletrodos de trabalho foram ciclados na solução anteriormente descrita variando a velocidade de varredura entre 10 e 200 mV s⁻¹.

A resposta eletroquímica do eletrodo de VACNTs-O₂ para redução eletroquímica do nitrato foi avaliada em eletrólito suporte de 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0,01 mol L⁻¹ H₂SO₄, contendo íons cobre em 0,1 mol L⁻¹ CuSO₄ + 1 mol L⁻¹ Na₂SO₄. A solução estoque para nitrato foi de 0,1 mol L⁻¹ K NO₃+ 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄. Os testes para redução eletroquímica do nitrato foram realizados pela técnica voltametria lineares (VL). Todas as soluções utilizadas nos experimentos eletroquímicos foram preparadas com água deionizada a partir de um Millipore (Direct-Q3), com uma resistividade de 7 MΩ cm. Além disso, as soluções foram desoxigenadas pelo borbulhamento de N₂ durante 10 min antes do início de cada série de medida.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um equipamento PGSTAT Autolab 302, localizado no laboratório de eletroquímica do LAS/INPE. Um sistema convencional de três eletrodos foi utilizado, o qual consistiu de um eletrodo de VACNT-O₂ (0,3 cm²) como eletrodo de trabalho, uma serpentina de platina como contra eletrodo, e um eletrodo de referência de Ag /AgCl (3 mol L⁻¹ KCl). Os valores de pH das soluções foram obtidos com o auxílio de um medidor de pH ORION-720A. Os estudos foram realizados sob condições de agitação à temperatura ambiente (25 °C).

A Figura 4.4 mostra a célula eletroquímica de três eletrodos utilizada neste trabalho. Ela tem uma capacidade de 50 mL e é composta de um copo de vidro Pyrex e possui uma tampa de acrílico, construída com orifícios para 3 eletrodos e para a entrada e saída de gás. O eletrodo de trabalho neste caso foi o filme de VACNTs-O₂ crescido sobre substrato de Ti. O eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo, que serve para suprir a corrente exigida pelo eletrodo de trabalho foi o fio de platina (Pt) e, o eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl, em relação ao qual se aplica o potencial do eletrodo de trabalho.

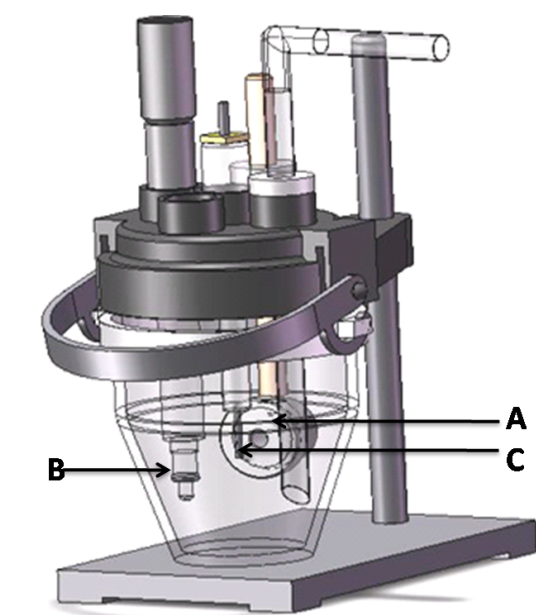


Figura 4.4 - Célula eletroquímica de três eletrodos. Eletrodo de trabalho (A), Contra-eletrodo (B) e Eletrodo de platina (C).

Fonte: (SANTOS, 2010)

As demais metodologias para caracterização do eletrodo seguem resumidamente descritas na parte experimental. Tais características envolvem o efeito da otimização das condições experimentais para a técnica de VC, VL e do limite de detecção deste eletrodo para íons de nitrato.

5 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VACNTs e VACNTs-O₂

Neste capítulo segue descrito, primeiramente, o processo de obtenção e caracterização dos VACNTs e VACNTs-O₂. Segue, também, discutida, a importante característica dos VACNTs-O₂ em termos da sua molhabilidade, conseguida neste trabalho, através da modificação superficial promovida pelo processo de oxidação a plasma de O₂. Apresenta-se nas duas últimas seções deste capítulo, uma caracterização eletroquímica dos VACNTs-O₂, propostos aqui como eletrodos, e sua subsequente aplicação na redução eletroquímica do nitrato.

5.1 Resultados Experimentais

As amostras de nanotubos de carbono verticalmente alinhadas brutas ou como sintetizadas - VACNTs, e, as funcionalizadas - VACNTs-O₂, foram inicialmente caracterizadas, quanto aos aspectos morfológicos e estruturais, por MEV e espectroscopia Raman, respectivamente. Nesta seção, faz-se também uma comparação dos aspectos da modificação química, empregando análise XPS, e da molhabilidade, realizada através da medida de ângulo de contato.

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os VACNTs foram sintetizados por processo MWCVD, tendo como nanopartícula catalisadora o Ni. A [Figura 5.1](#) (a) mostra imagens obtidas por MEV das nanopartículas de Ni, formadas sobre o substrato de Ti, após a etapa de pré-tratamento. A [Figura 5.1](#) (b) mostra os VACNTs alinhados ao substrato. Estes foram sintetizados sob as condições já citadas no capítulo anterior. Observa-se que as nanopartículas de Ni estão uniformemente distribuídas sobre o substrato de Ti. Os diâmetros médios das nanopartículas, após o pré-tratamento, estão entre 30 e 70 nm. O comprimento médio dos tubos está em torno de 15 μ m. Isto levou à formação de CNTs com uma alta densidade e perpendicularmente alinhados ao substrato. Ressalta-se aqui que todo o processo investigativo dos parâmetros de síntese dos VACNTs, foi estudado por [Antunes \(2006\)](#), em seu trabalho de doutoramento.

A [Figura 5.2](#) apresenta imagens por MEV em alta resolução. A [Figura 5.2](#) (a) mostra os filmes de VACNTs conforme obtidos e a [Figura 5.2](#) (b) as amostras de VACNTs-O₂, após o processo de funcionalização a plasma de O₂. Pode-se notar, a partir das imagens de topo, que apesar do aparente alinhamento visto por ampliações

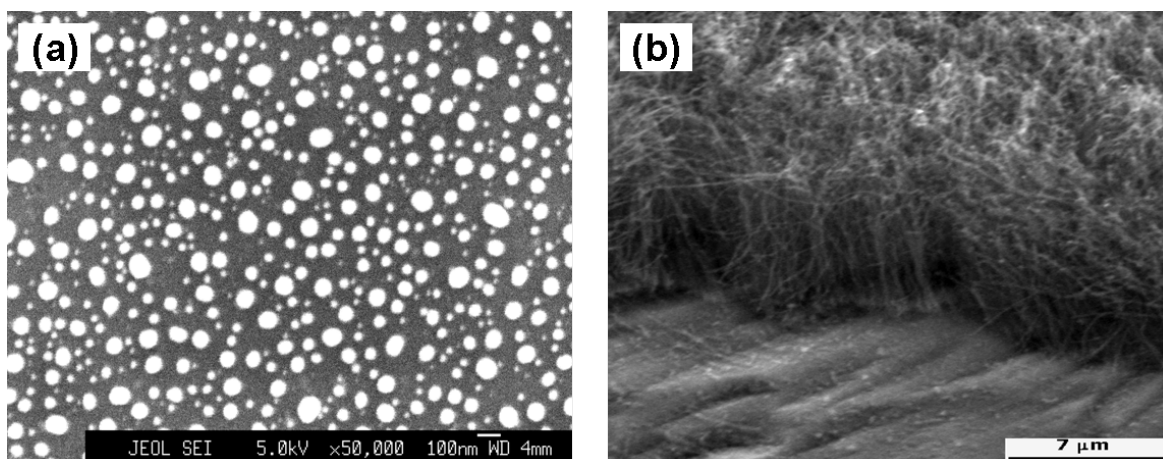


Figura 5.1 - Crescimento dos filmes de VACNTs sobre substrato de Ti. (a) Filme de Ni após prétratamento (5 min). (b) CNTs alinhados, obtidos após a etapa de deposição.

menores, os tubos crescem perpendiculares ao substrato, mas não são totalmente retos, apresentando algumas curvas que acabam por entrelaçá-los uns com os outros. Alguns pontos brancos, visualizados nesta imagem podem ser um indicativo das nanopartículas de Ni nas pontas dos tubos, o que segue destacado na figura. Pode-se observar, também, que o diâmetro médio dos tubos está condizente com os tamanhos das partículas de Ni, ou seja, em torno de 30 a 70 nm. As partículas metálicas influenciam no diâmetro médio dos tubos formados (ANTUNES et al., 2007).

Após o ataque a plasma de oxigênio, observa-se na Figura 5.2 (b) que os emaranhados ainda persistem, mas as paredes dos nanotubos são severamente destruídas, isto é, devido ao processo de ataque pelo oxigênio, promovido pelo plasma DC pulsado, que é altamente reativo.

5.1.2 Espectroscopia Raman

Neste trabalho, a espectroscopia Raman foi utilizada para confirmação da presença de nanotubos de carbono, tanto na amostra bruta - VACNTs, quanto na funcionalizada - VACNT-O₂, e ainda, como verificação da qualidade estrutural (presença de defeitos).

A Figura 5.3 apresenta os espectros Raman de primeira e segunda ordem de VACNTs e dos VACNT-O₂. Estes espectros foram coletados com comprimento de onda de excitação de 514,5 nm. Os espectros Raman de CNTs apresentam similaridades

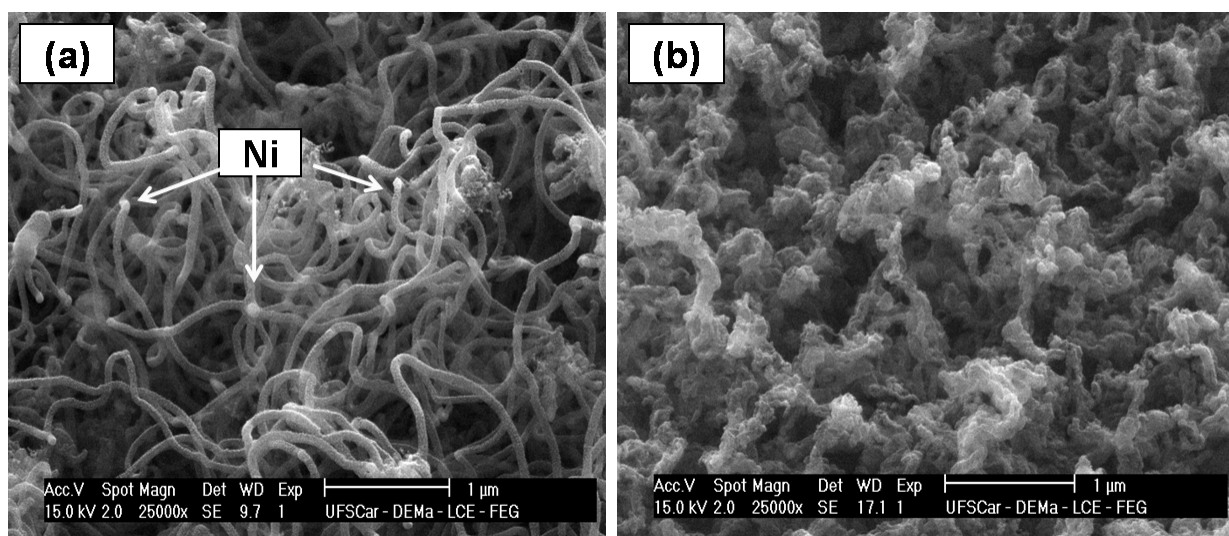


Figura 5.2 - (a) Imagens MEV alta resolução (FEG-SEM): (a) VACNTs com tubos fechados e entrelaçados entre si (vista de topo), (b) VACNTs-O₂ mostrando a total destruição do tubos (vista de topo)

aos espectros do grafite (LI et al., 1997). Desta forma, pode-se verificar que eles apresentam um forte pico na região de 1580 cm^{-1} (banda G), que é o modo de primeira ordem, conhecido como E2g, uma banda adicional próxima ao 1350 cm^{-1} (banda D), e uma banda pouco intensa em torno de 1620 cm^{-1} (banda D'). No espectro Raman de segunda ordem as principais bandas são: 2450 cm^{-1} , 2705 cm^{-1} (G'), 2945 cm^{-1} (D+G), 3176 cm^{-1} (2G) e 3244 cm^{-1} (2D'). Podem-se considerar os espectros dos VACNTs como típicos de materiais grafíticos. Ressalta-se que o pico D também é característico dos modos de respiração dos átomos sp^3 nos anéis grafíticos. A origem das linhas D em materiais carbonosos tem sido atribuída como característica de desordem induzida devido ao efeito do tamanho finito de partículas ou distorção na rede. Em outras palavras, a intensidade relativa do pico D em relação ao G depende do tamanho do domínio planar do cristal de grafite. Uma importante característica do espectro Raman de materiais grafíticos está associada à dispersão da banda característica de desordem (D), com a variação do comprimento de onda do laser, ocorrendo em todos os materiais que contenham carbono sp^2 com certo grau de desordem (FERRARI; ROBERTSON, 2000) e, ainda, associada à incorporação de defeitos na estrutura dos CNTs (ZHU et al., 2003).

Alterações na largura e na intensidade relativa das bandas D, em torno de 1350 cm^{-1} , e G, em torno de 1590 cm^{-1} , estão relacionadas à quebra de simetria da

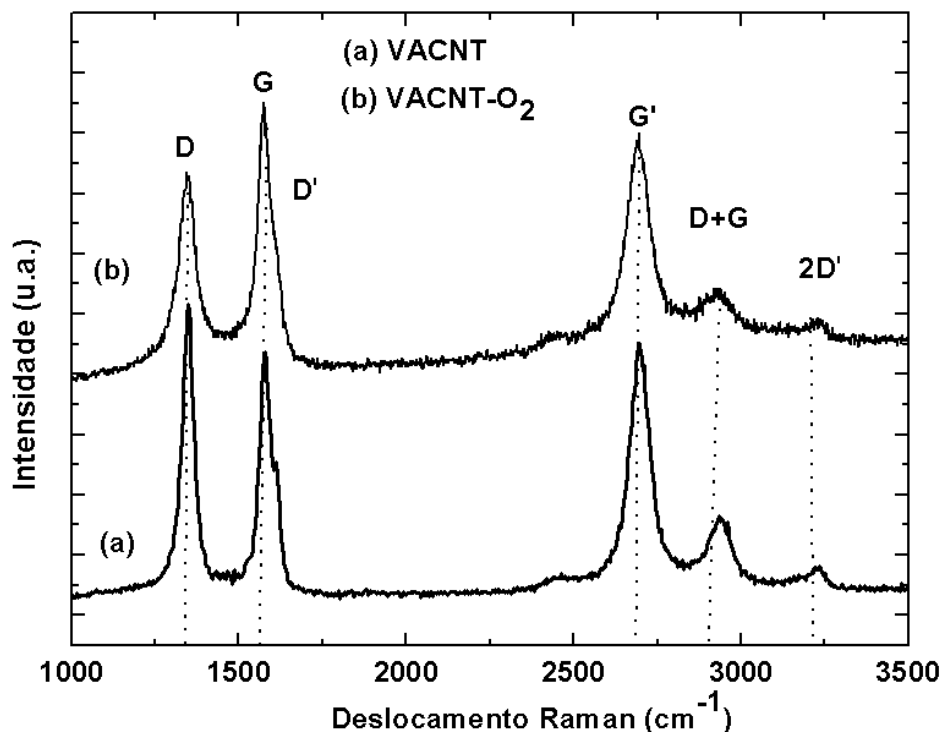


Figura 5.3 - Espectro Raman: (a) VACNTs obtidos pela técnica MWCVD e (b) VACNTs-O₂ após funcionalização a plasma de oxigênio.

estrutura hexagonal ordenada da parede do tubo. Esta quebra de simetria, com alteração das ligações em hibridização sp^2 para ligações em hibridização sp^3 , pode ocorrer durante os processos oxidativos. A presença de outras formas de carbono com hibridização sp^3 , como carbono amorfo, também contribuem para o aumento da intensidade da banda D. Assim, outro meio de avaliar a desordem estrutural nas amostras utilizadas nesta investigação antes e após o tratamento a plasma de O₂, seria considerando a razão entre intensidades ou áreas integradas relativas às bandas D e G (ID/IG ou AD/AG , respectivamente). Experimentalmente, a razão das intensidades da banda D e G (ID/IG) é frequentemente usadas como uma indicação do nível de funcionalização química em amostras de carbono gráfitica (HOU et al., 2008; VIX-GUTERL et al., 2004). Pode-se observar então, que os VACNTs-O₂ tratados a plasma de oxigênio apresentam uma diminuição no valor de ID/IG acompanhado por um significativo alargamento quase em todas as bandas, quando comparados aos

espectros dos VACNTs. [Antunes et al. \(2006\)](#) mostraram que a relação ID/IG obtida para VACNTs é um resultado da alta densidade de defeitos das pontas dos tubos. A diminuição de ID/IG para as amostras tratadas indica que o plasma de oxigênio afeta a estrutura dos tubos pelo processo de funcionalização, com a introdução de defeitos na sua estrutura, principalmente nas pontas. O alargamento das bandas após plasma de oxigênio indica também que este processo de funcionalização levou à exposição de carbono amorfo na estrutura dos nanotubos e, adicionalmente, atribui-se ao fato das análises serem realizadas no topo dos CNTs alinhados, região em que os defeitos com relação à estrutura gráfica são mais pronunciados, devido ao pequeno diâmetro. Um efeito similar de alargamento das bandas D e D+G foi observado por [Mattia et al. \(2006\)](#) após um tratamento de oxidação de CNTs com HNO_3 .

Destaca-se que todo efeito de alargamento das bandas, mostrando as deconvoluções dos espectros, foi estudado em detalhes juntamente com os resultados obtidos com o tratamento a laser de CO_2 , o que será discutido em detalhes no próximo capítulo.

5.1.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)

Os CNTs produzidos por CVD são hidrofóbicos, devido às suas características gráficas, e ainda pelas terminações C-H sobre sua superfície ([SHAFRIN; ZISMAN, 1960](#)). A técnica XPS foi utilizada para confirmação do efeito da oxidação da superfície dos nanotubos. A [Figura 5.4](#) apresenta os espectros XPS das amostras conforme crescidas - VACNTs, e das amostras tratadas - VACNTs- O_2 . Para amostras tratadas, observa-se que a intensidade do pico O1s é maior que para as amostras não tratadas, indicando um aumento relativo do teor de oxigênio, após o tratamento. Este efeito está associado à formação de grupos funcionais compostos de oxigênio na superfície dos CNTs ([RETZKO; UNDER, 2003](#)), o que caracteriza sua efetiva funcionalização. Para a amostra tratada aparece um pico em torno de 870 eV, relacionado com a energia de ligação do níquel (Ni2p) ([NESBITT; BANCROFT, 2000](#)) indicando que as pontas dos CNTs foram corroídas, expondo a nanopartícula de Ni usada na catálise do crescimento dos mesmos, a qual se apresentava originalmente encapsulada por uma camada gráfica.

O plasma de oxigênio foi, portanto, responsável pela introdução de grupos oxigenados na superfície dos VACNTs. Para avaliar e quantificar os grupos funcionais introduzidos na superfície dos VACNTs, processos de ajustes dos espectros de XPS foram realizados. Estes resultados seguem mostrados no próximo capítulo, quando

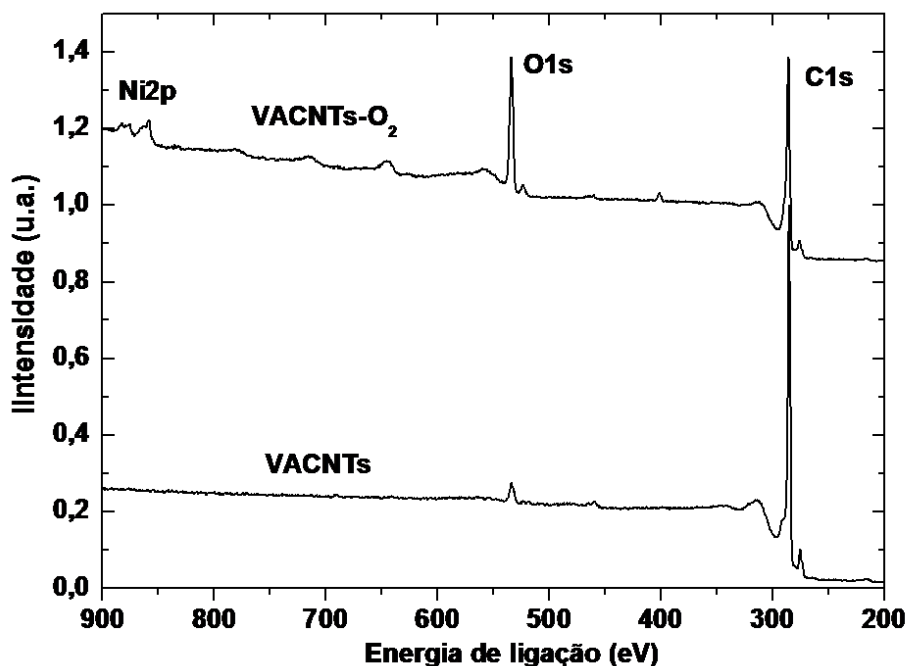


Figura 5.4 - Espectro XPS para as amostras de VACNTs e VACNTs-O₂ mostrando o grande efeito do tratamento a plasma de O₂.

da discussão sobre o efeito dos tratamentos a plasma de oxigênio e laser de CO₂, empregados para obtenção do controle da molhabilidade dos VACNTs.

5.2 Experimento de Molhabilidade

5.2.1 Ângulo de Contato

O principal efeito do plasma de oxigênio sobre as amostras dos filmes VACNTs foi a conversão dos filmes de superhidrofóbico para superhidrofílico. A Figura 5.5 mostram imagens ópticas de uma gota de água (4μl), tomadas a partir de câmera CCD acoplada ao equipamento goniômetro, das amostras (a) VACNTs e (b) VACNTs-O₂.

O AC com a água, medido para as amostras antes e após o plasma, variou de $144^{\circ} \pm 6^{\circ}$ para 0° , respectivamente. Isto comprova a grande modificação química promovida pelo plasma de oxigênio. Este efeito foi melhor investigado pelo completo estudo

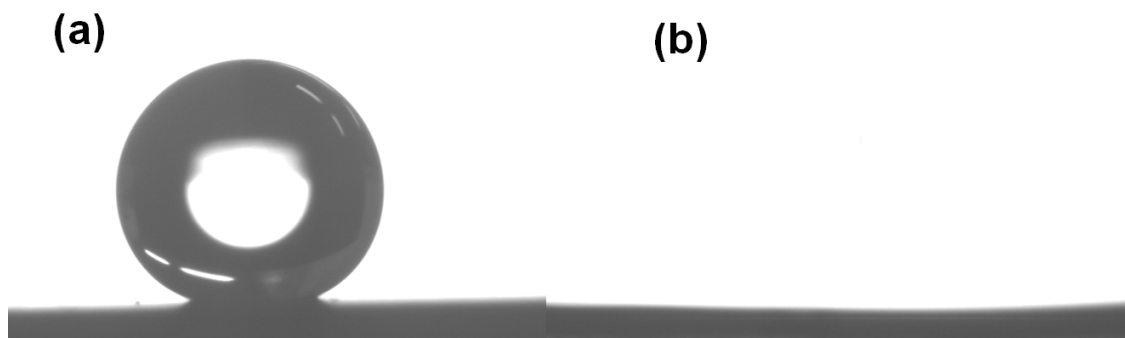


Figura 5.5 - Imagens ópticas de uma gota de água sobre as superfícies: (a) VACNTs e (b) VACNTs-O₂. Aumento de 20x.

da molhabilidade das amostras via cálculo do AC para alguns líquidos-teste. Estes líquidos apresentam diferentes polaridades e são bastante utilizados (MATTIA et al., 2006; NURIEL et al., 2005; HONG et al., 2006) para cálculo da energia superficial de filmes de CNTs, em que emprega-se o método de Owens e Wendt.

O estudo da molhabilidade das amostras pela medida do AC de cada líquido-teste, revelou propriedades qualitativas e quantitativas dos filmes de VACNTs obtidos neste trabalho, bem como o grande efeito do plasma de oxigênio sobre a superfície dos mesmos. Diferentes aspectos morfológicos da interação destes líquidos podem ser observados a partir das imagens MEV da Figura 5.6 e da Figura 5.7 que mostram a morfologia resultante da interação líquido-superfície, de cada amostra analisada. O grupo de imagens apresentados na Figura 5.6 mostra o efeito dos líquidos sobre os nanotubos: (a) di-iodometano, (b) polietileno glicol, (c) glicerol e (d) água, antes do tratamento, enquanto que o grupo de imagens da Figura 5.7 mostra a interação com os respectivos líquidos, porém, após o tratamento a plasma de O₂.

A interação dos VACNTs com os líquidos-teste, apresentados na Figura 5.6, mostra aspectos morfológicos de molhabilidade semelhantes, ou seja, observa-se a formação de alguns micro-padrões irregulares em todas as imagens. Estes micro-padrões estão mais bem definidos para os líquidos glicól, glicerol e água, que apresentam valores crescentes das suas componentes polares.

A formação de micro-padrões irregulares é devido ao processo de interação destes líquidos com a superfície instável dos VACNTs. Os líquidos polares molham os nanotubos, mesmo apresentando elevado AC. Este processo de molhabilidade não

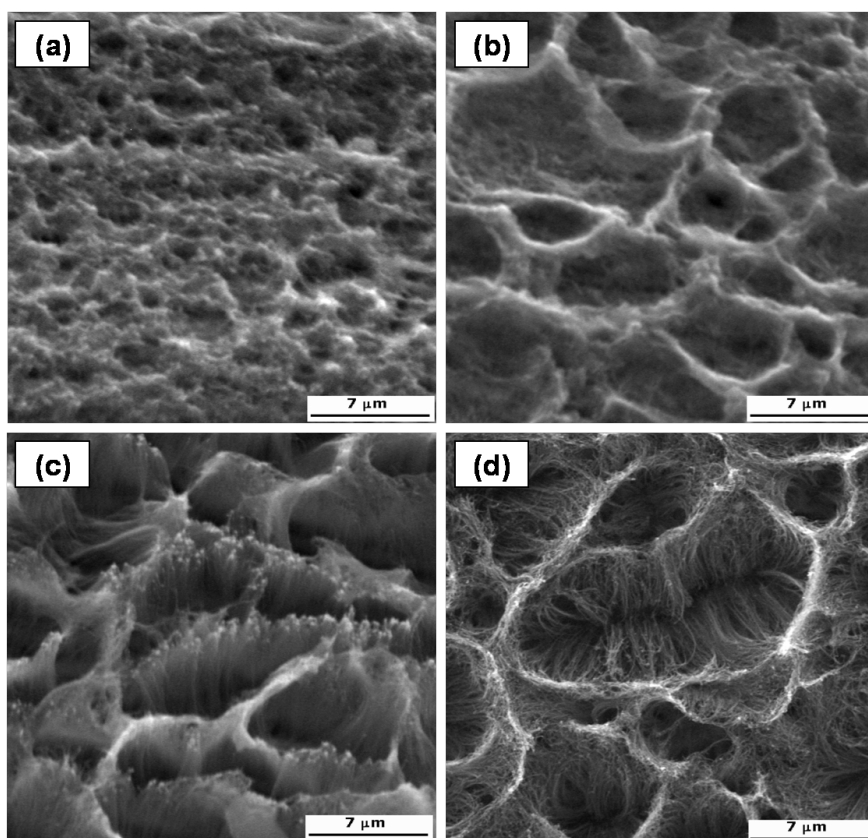


Figura 5.6 - Imagens MEV mostrando interação dos VACNTs com os líquidos: (a) diiodometano, (b) glicol, (c) glicerol, (d) água

é exatamente instantâneo, o que leva alguns segundos. Neste período, o líquido vai permeando a superfície dos VACNTs pelos espaços vazios, que são formados pela alta rugosidade dos filmes. Com a posterior evaporação do líquido, os tubos tendem a dobrar-se na direção radial das paredes, formando os micro-padrões irregulares. A definição dos micro-padrões depende dos aspectos físicos e químicos da superfície, pois para cada líquido testado tem-se uma variante nas definições dos mesmos, quanto ao tamanho e à rugosidade. Estes são mais perceptíveis para a água. O que se observa é que efeitos capilares e forças que mantém os tubos alinhados, como as de van der Waals, tem forte influência sobre o controle da molhabilidade dos VACNTs. O controle do dobramento dos tubos tem sido estudados por (SUN et al., 2003; LIU et al., 2006) principalmente pelos processos de crescimento dos CNTs com alteração da densidade e tamanho dos tubos, para controlar tamanho e forma dos micro-padrões construídos.

A Figura 5.7 mostra que o comportamento de molhabilidade das amostras tratadas é

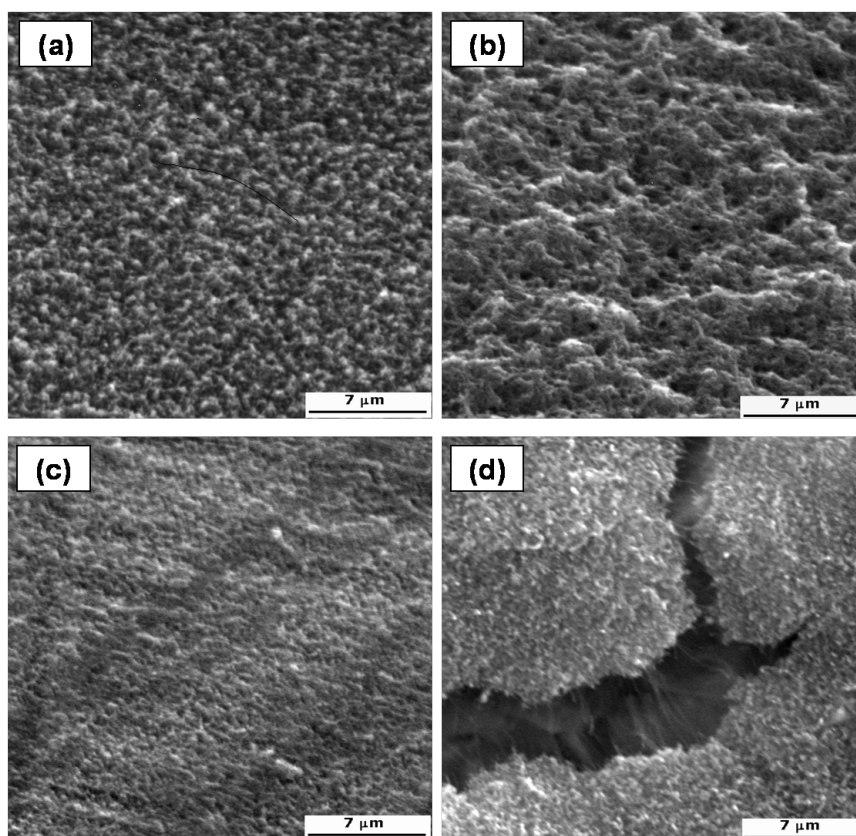


Figura 5.7 - Imagens MEV que mostram interação da superfície dos VACNTs-O₂ com os seguintes líquidos: (a) di-iodometano, (b) glicol, (c) glicerol, (d) água.

diferente daquelas apresentadas na Figura 5.6. Observa-se formações de rachaduras nas superfícies dos VACNTs-O₂ para os líquidos testados. Esta morfologia também se torna mais evidente para o líquido com maior teor polar, a água. Isto por que o plasma de oxigênio modificou toda a química superficial dos nanotubos, tornando-o altamente polar. Os líquidos testados para este estágio interagem com uma superfície com elevada energia superficial, o que garante uma molhabilidade instantânea. Isto foi comprovado pela diminuição do valor de AC ($\cong 0$). A química da superfície neste caso supera efeitos físicos da superfície dos CNTs.

5.2.2 Energia Superficial

Os valores dos AC medidos para cada líquido sobre as amostras de VACNTs e VACNTs-O₂ seguem resumidos na Tabela 5.1. Cada líquido apresentou interação diferente com as superfícies das amostras, dado pela variação do valor do AC.

Tabela 5.1 - Medida do Ângulo de Contato (AC) em função dos líquidos-teste das amostras de VACNTs e VACNTs-O₂

| <i>líquidos</i> | <i>Ângulo de Contato</i> | |
|----------------------|--------------------------|----------------------------|
| | <i>VACNT</i> | <i>VACNT-O₂</i> |
| <i>di-iodometano</i> | 6,2±0,5 | 7,4±0,5 |
| <i>glicol</i> | 36,3±0,5 | 8,1±0,5 |
| <i>glicerol</i> | 56,4±1,2 | 30±2 |
| <i>água</i> | 144±1,1 | 0 |

Os dados da Tabela 4.1 e os dados do cosseno do AC medidos da Tabela 5.1 versus energia superficial, podem ser correlacionados pela equação de Owens e Wendt, dada pela Equação 2.17, na forma do gráfico mostrado na Figura 5.8.

O eixo Y representa valores $\frac{1+\cos\theta}{2} \times \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}}$, enquanto o eixo x representa valores $\sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}$. A componente polar da tensão superficial das amostras corresponde à inclinação da reta obtida pelo gráfico, e a componente dispersiva é dada pela intersecção com o eixo y. Os valores calculados para as componentes polar e dispersiva dos filmes de VACNTs foram de 1,8 e 48,7 mJ.m⁻², respectivamente. Após o tratamento a plasma, os valores destas componentes passaram para 24,7 e 40 mJ.m⁻². Observa-se a grande modificação dada na componente polar. Este resultado indica que o plasma de O₂ não altera significativamente a estrutura dos VACNTs, mas torna mais evidente a modificação da química de superfície. O valor calculado da tensão superficial total para os filmes de VACNTs é de 50,5 mJ.m⁻², dada pela soma das componentes polar e dispersiva. Este resultado está de acordo com o valor de 40 a 80 mJ.m⁻² estimado por Dujardin et al. (1994), calculados para SWCNTs e, também, com o valor calculado de 45,3 mJ.m⁻² para MWCNTs, realizados por Nuriel et al. (2005), em que utiliza-se polietileno glicol e polipropileno como líquidos-teste. A energia superficial total dos filmes de VACNTs-O₂ aumentou para 64,7 mJ.m⁻² após o tratamento a plasma, indicando uma superfície mais hidrofílica.

A fim de comparar o efeito da modificação química da superfície dos VACNTs a plasma de oxigênio obtido neste trabalho, segue uma breve revisão de trabalhos encontrados na literatura sobre oxidação de superfície de nanotubos de carbono.

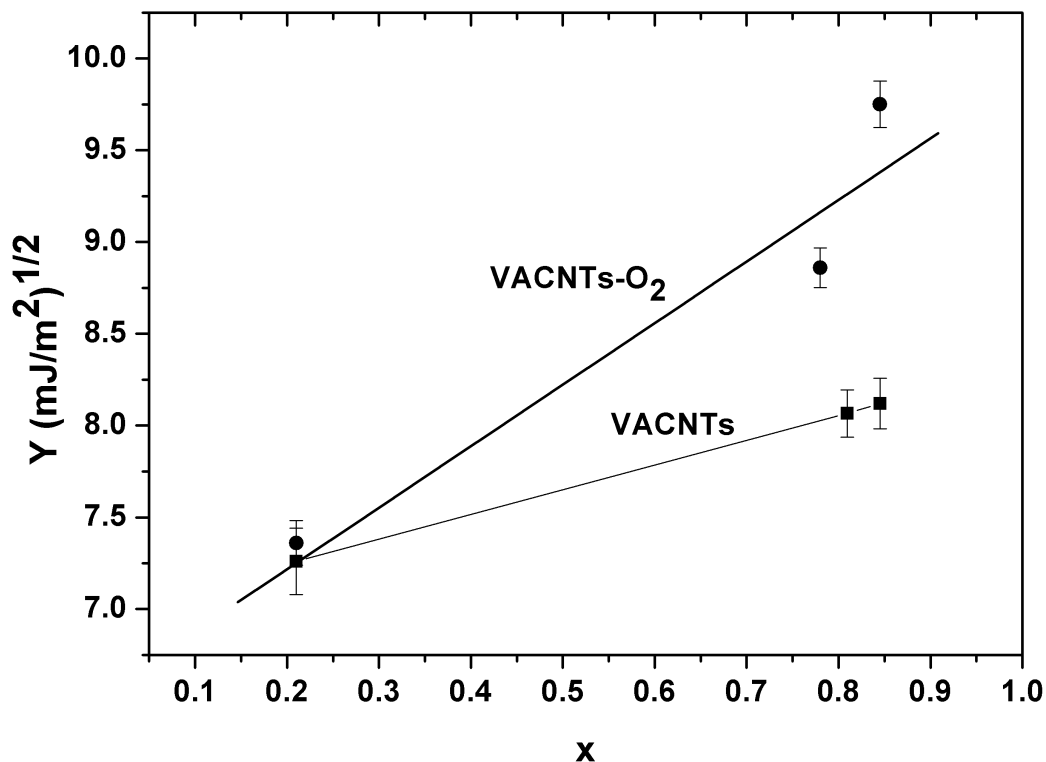


Figura 5.8 - Gráfico obtido a partir do método de Owens e Wendt com relação aos valores do AC das amostras em análise.

Chirila et al. (2005) e colaboradores estudaram os parâmetros do plasma de RF e MW (efeito da potência, pressão e frequência) e suas influências sobre quantidades e incorporações de grupos funcionais à superfície dos CNTs. Eles observaram que o tratamento químico por plasma provocava uma diminuição do ângulo de contato em 68% (AC=30°), após o tratamento com MW, e 20% (AC=70°) com RF, comparados aos CNT não tratados. Xu e colaboradores (XU et al., 2007) observam que um longo tratamento por plasma de RF para purificação de VACNTs, obtidos na forma de pó, não só foi capaz de aumentar a molhabilidade, mas também destruí-los. BRANDL e MARGINEAN (2004) e colaboradores mostram que o tratamento com plasma de oxigênio introduz grupos funcionais (hidroxílico, carbonílico e grupos carboxílicos) nas superfícies, aumentando também a sua porosidade. Após o tratamento a plasma, o AC medido com a água, sobre esta superfície, apresentou um decréscimo de 88° para 58°, melhorando a molhabilidade do compósito fibra-polipropileno. Comparando os resultados aqui apresentados, verifica-se que o tratamento a plasma de oxigênio é

eficaz para modificação superficial dos filmes de VACNTs pela incorporação de grupos funcionais, o que melhora a molhabilidade dos mesmos, tornando-os hidrofílicos. A superhidrofilicidade conseguida neste trabalho tem um significado maior, pois não foi encontrado na literatura um efeito tão alto na variação do AC das amostras. E isto foi obtido com apenas 2 min de tratamento a plasma. Isto foi essencial para obtenção de resultados importantes (RAMOS *et al.*, 2010b), como os apresentados nas próximas seções, e ainda na área de citocompatibilidade, em que as amostras tornaram-se mais susceptíveis à adesão celular (LOBO *et al.*, 2010). Demais efeitos e aplicações na área, seguem descritos na seção de trabalhos publicados.

5.3 Caracterização Eletroquímica dos VACNTs-O₂

5.3.1 Caracterização Eletroquímica: Reversibilidade

A Figura 5.9 traz os voltamogramas cíclicos do sistema redox $K_4Fe(CN)_6$ sobre o eletrodo de VACNT-O₂, com potencial inicial de 0,2 V; potencial de inversão em 1,2 V e potencial final de 0,2 V, para diferentes velocidades de varredura. O voltamograma para estudo de reversibilidade dos filmes de VACNTs conforme obtidos não estão apresentados, pois os mesmos são hidrofóbicos e não servem como eletrodo.

Através do voltamograma acima, é possível avaliar a capacitância específica do eletrodo dada pela corrente aplicada pelo inverso da velocidade de varredura e da massa. Qualitativamente, observa-se que a capacitância específica diminui continuamente com o aumento da velocidade de varredura, isto porque há uma pequena distorção da forma retangular do voltamograma. Neste caso, menos íons interagem com a superfície. Em menores velocidades de varredura, a difusão de íons a partir do eletrólito, pode interagir com quase toda a superfície, que aqui está efetivamente funcionalizada, resultando em uma alta capacitância específica. Este resultado será confirmado pelos demais testes eletroquímicos, como ciclo de carga e descarga e de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Pode-se avaliar, a partir dos voltamogramas cíclicos deste sistema, que está associado aos valores obtidos para os gráficos apresentado nas Figura 5.10 (a e b), que há uma corrente de pico anódica (I_{pa}) durante a varredura para potenciais mais positivos. Esta está associada à corrente de oxidação do $K_4Fe(CN)_6$. Após atingir o potencial de pico anódico (E_{pa}) em torno de 0,47V, que segue mostrado na Figura 5.10 (a) para todos os voltamogramas cíclicos, independente da velocidade de varredura, é

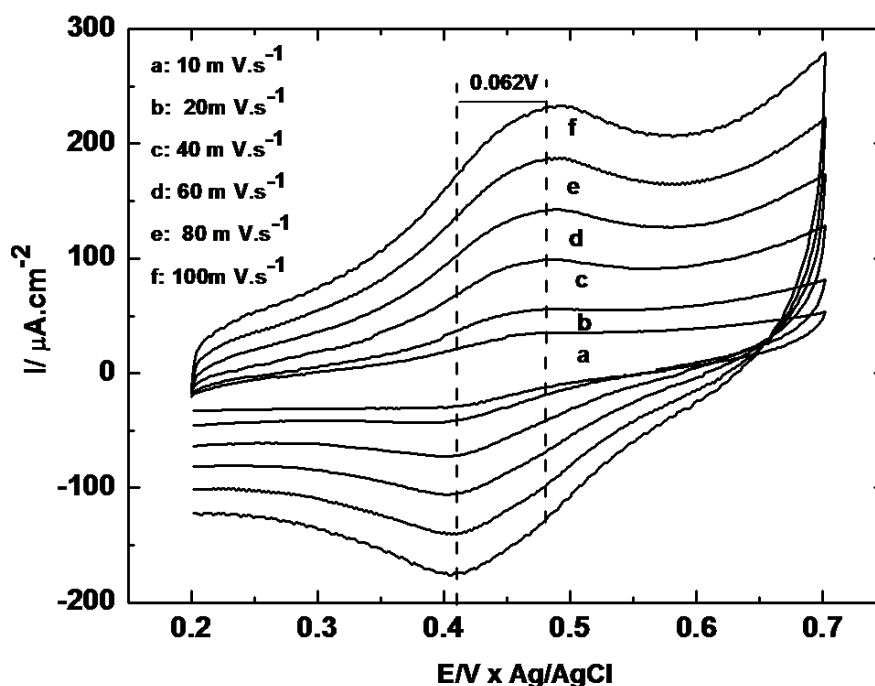


Figura 5.9 - Voltamogramas cíclicos do sistema redox $K_4Fe(CN)_6$ sobre o eletrodo de VACNT- O_2 em diferentes velocidades de varredura.

observada uma diminuição da corrente de oxidação do $K_4Fe(CN)_6$. Até atingir a corrente difusional, o comportamento referente à oxidação da espécie $K_4Fe(CN)_6$ é controlado por este processo difusional.

Quando a varredura inverte para potenciais menores, uma corrente de pico catódica (I_{pc}) associada à corrente de redução do $K_4Fe(CN)_6$ foi observada. Esta segue a partir do potencial de pico catódico (E_{pc}), mostrado na Figura 5.10 (a), que foi de aproximadamente 0,40V para quase todos os voltamogramas cíclicos. Ocorreu uma oscilação em torno deste valor para maiores velocidades de varredura, devido à alta rugosidade da superfície dos nanotubos de carbono. Já o ΔE_p como uma função da velocidade de varredura, apresentado na Figura 5.10 (b), permaneceu constante, próximo de 60 mV, que é o valor esperado para um sistema reversível para o processo de 1 elétron.

Para ambas as reações, a intensidade da corrente de pico tanto anódico (I_{pa}) como

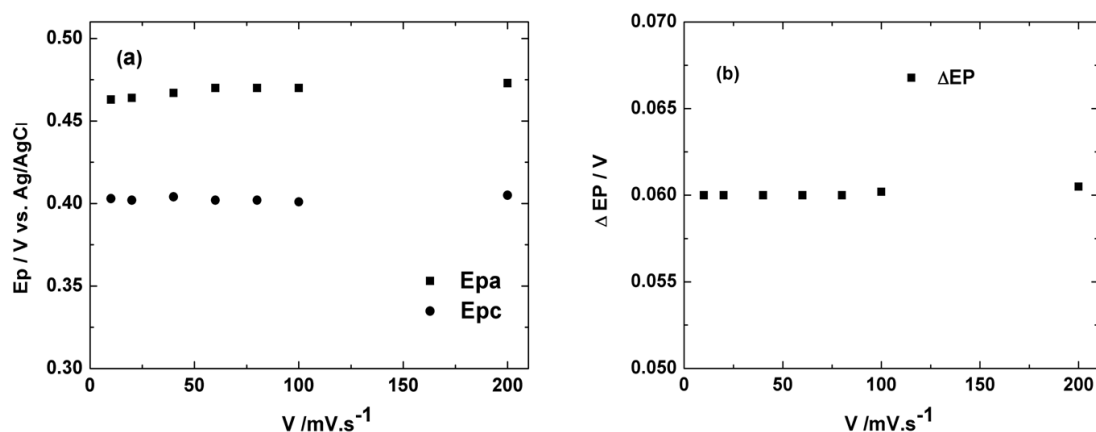


Figura 5.10 - (a) Potencial de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}), (b) Variação do potencial de pico em função da velocidade de varredura para o eletrodo de VACNT- O_2 obtidos em solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

catódico (I_{pc}) aumentou em função do aumento da velocidade de varredura, com uma linearidade para o gráfico de I_p em função de $v^{1/2}$. Este comportamento está apresentado na Figura 5.11 em que mostra esta relação linear entre I_p e $v^{1/2}$, confirmando a reversibilidade do sistema redox $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ sobre o eletrodo de VACNT- O_2 .

O comportamento eletroquímico para reversibilidade do par redox $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ para nanotubos de carbono foi estudado por Krivenko e Komarova (2008) que, também, obteve um comportamento reversível para os MWCNTs quando estes foram funcionalizados a tratamento em meio de ácido nítrico. Luais et al. (2010), observou um comportamento quase-reversível para MWCNTs tratados a plasma de CO_2 e H_2/N_2 , e que este comportamento mostrou-se dependente do tipo de tratamento. Nessa investigação, demonstrou-se que o tratamento a plasma de O_2 foi efetivo para a ocorrência de transferência de um elétron, devido à forte interação dos nanotubos funcionalizados com a solução.

5.3.2 Caracterização Eletroquímica dos VACNTs- O_2

O desempenho eletroquímico do eletrodo de VACNTs- O_2 foi analisado através do teste de carga/descarga e por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Observa-se que os VACNTs- O_2 podem ser usados como excelentes capacitores eletroquímicos, dado pelos excelentes resultados obtidos em função da alta capacitância

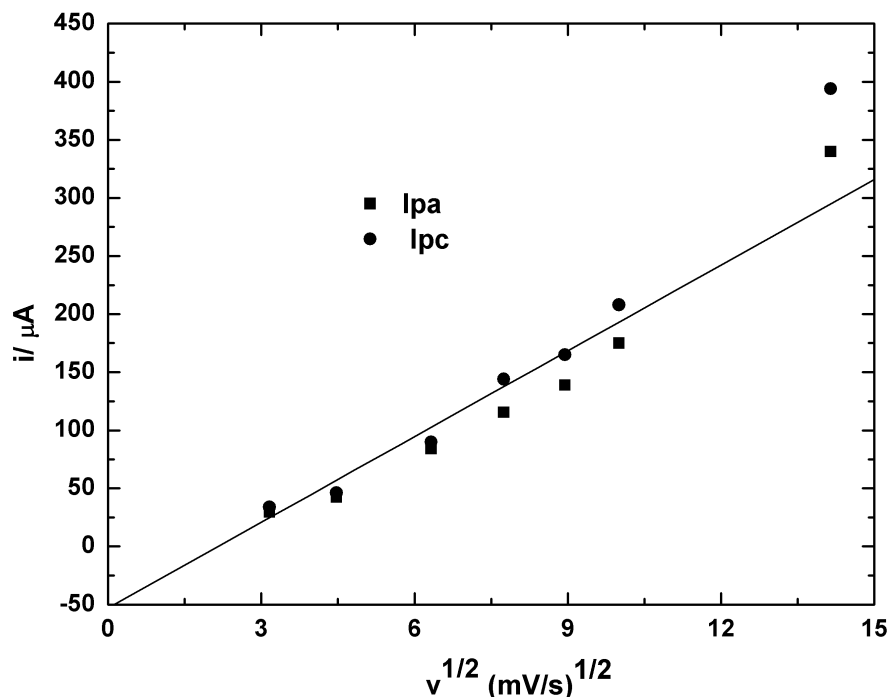


Figura 5.11 - Corrente de pico anódica e catódica em função de $v^{1/2}$ para o eletrodo de VACNT-O₂ obtidas em solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

específica do eletrodo e baixa resistência de interação deste com o eletrólito.

A Figura 5.12 apresenta um perfil de teste carga/descarga, obtido para os 5 primeiros ciclos, em uma faixa de potencial de 0 a 1,2 V versus Ag/AgCl. A densidade de corrente aplicada foi de $100 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

A partir da curva de carga/descarga e da equação Equação 4.3.2, é possível estimar a capacitância específica (C_p) dos VACNTs-O₂. O valor da capacitância específica estimada para este eletrodo foi de 915 F/g. Este valor foi maior que para alguns dos valores encontrados na literatura (DU et al., 2005; ZHANG et al., 2007; GAO et al., 2008) para supercapacitores de nanotubos de carbono verticalmente alinhados. Como um dos exemplos destes trabalhos, pode-se citar os estudos realizados por Shah et al. (2009) e colaboradores, que avaliaram o comportamento eletroquímico de um supercapacitor de dupla camada, formado por nanotubos verticalmente alinhados crescidos sobre substrato metálico. Os valores da capacitância específica, obtidos por teste de carga/descarga para uma corrente de 5mA, foram obtidos em função

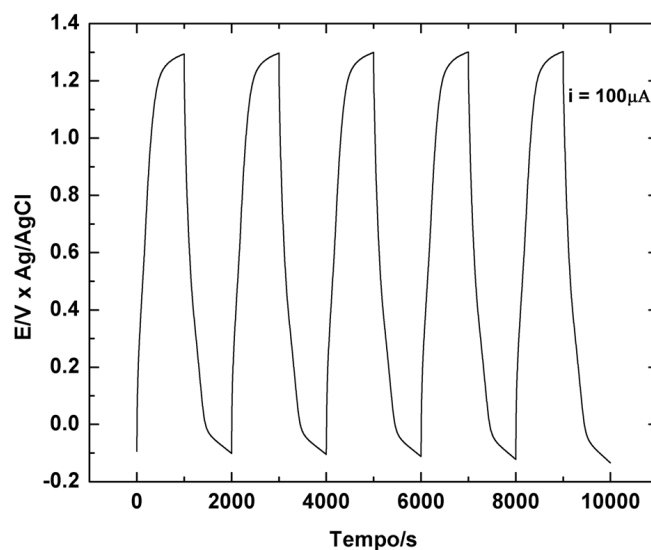


Figura 5.12 - Curva carga/descarga para VACNTs-O₂ em meio 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄.

do comprimento dos nanotubos. Os valores foram de 21,57, 14,6 e 10,75 F/g, para comprimentos de 290, 450, e 600 μm , respectivamente. Por este resultado, observa-se que a capacitância específica foi inversamente proporcional ao comprimento dos tubos. No trabalho investigado, este efeito foi devido à formação de carbono amorfo introduzidos durante o processo de crescimento dos nanotubos.

Nessa pesquisa, a funcionalização por grupos polares melhorou a interação com os íons da solução eletrolítica, o que ofereceu uma baixa resistência de transferência de cargas. O alto valor de capacitância específica obtida se deve à extensa modificação superficial, com uma oxidação maior que a obtida por outros autores citados na literatura. Por todas estas características apresentadas aqui, os VACNTs-O₂ podem ser utilizados como um grande potencial em aplicações para supercapacitores de dupla camada (KRIVENKO; KOMAROVA, 2008).

As propriedades eletroquímicas do eletrodo de VACNTs-O₂ também foram analisadas por meio da técnica Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Esta técnica foi empregada para avaliar a resposta do eletrodo em função da frequência e ainda determinar o circuito equivalente do sistema. As condições para análise foram previamente estabelecidas e descritas em técnicas experimentais. A Figura 5.13 apresenta o gráfico de Nyquist, obtido para o eletrodo de VACNTs-O₂. O comportamento

de impedância mostra processos que ocorrem em regiões de baixa, média e alta frequências. Observa-se que, para regiões de médias e baixas frequências, tem-se processos de difusão de cargas e, outra, uma região de quase verticalidade com o eixo real. Esta última indica o comportamento altamente capacitivo deste eletrodo. Para regiões de altas frequências, representada no inserto da Figura 5.13 (a), verifica-se a presença de um semicírculo, que está relacionado com processos de transferência de cargas do eletrodo.

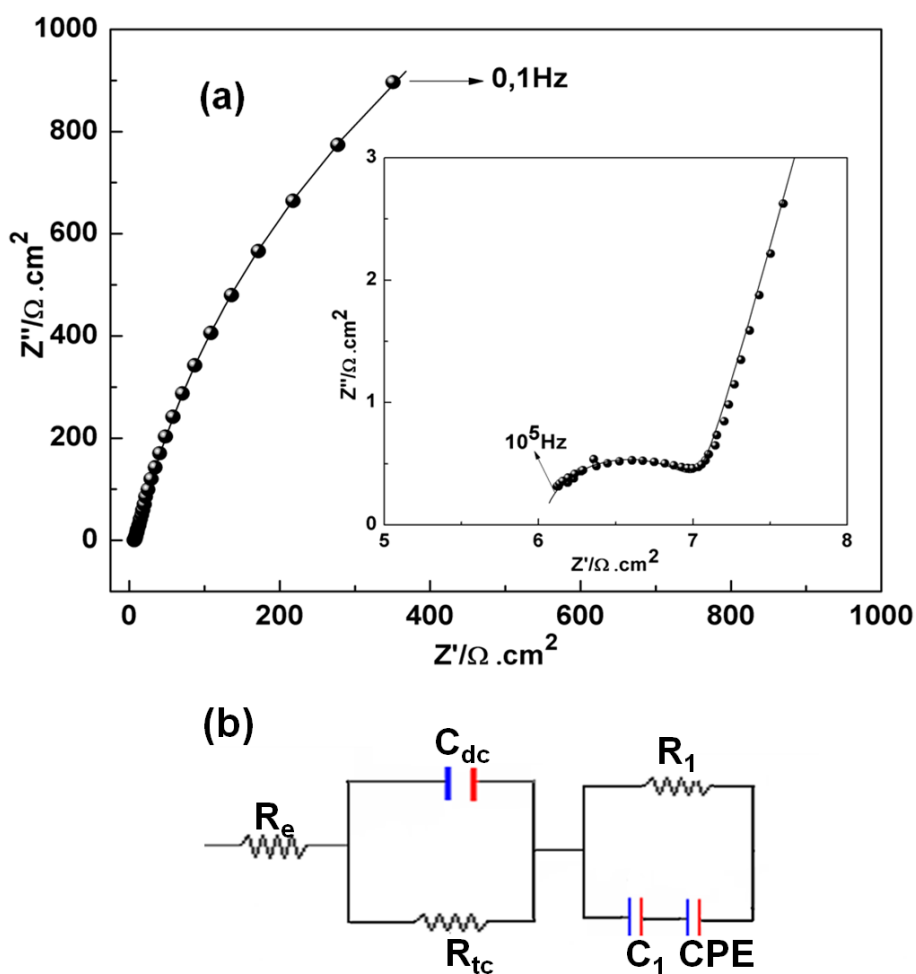


Figura 5.13 - (a) Diagramas de Nyquist obtido para o eletrodo de VACNTs-O₂, em potencial de circuito aberto (2,2 V vs Li). O inserto traz detalhes referente a ampliação da região de altas frequências. Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄. (b) Circuito equivalente obtido por ajuste do diagrama de Nyquist, para o espectro de EIE.

Devido à boa definição do diagrama de Nyquist, determina-se os parâmetros do

sistema através da análise e extrapolação do gráfico. Efetua-se também o ajuste do espectro de EIE através de um circuito equivalente, o que está representado na [Figura 5.13 \(b\)](#). Neste circuito identifica-se R_e , R_{tc} e R_1 , bem como C_{dc} , C_1 e CPE. A primeira parte deste circuito refere-se a processos que ocorrem em regiões de médias e altas frequências sendo que neste caso R_e é resistência do eletrólito e é igual a $6,03 \Omega$. Neste alto valor de R_e reside a grande deficiência deste eletrodo, pois certamente a resistência do eletrólito é bem menor que isso. Este alto valor de R_e indica uma resistência adicional em série com o eletrólito, que estima-se, seja a resistência de contato entre os nanotubos de carbono e o substrato de Ti6Al4V. R_{tc} é a resistência de transferência de cargas, igual a $0,94 \Omega$, um valor que mostra a excelente interação dos VACNTs-O₂ com o eletrólito, resultante da sua superhidrofilicidade. C_{cd} representa a capacitância da dupla camada e é igual a $25,4 \mu\text{F}$. A segunda parte deste circuito refere-se ao comportamento em baixas frequências. Este comportamento é eminentemente capacitivo, com C_1 , igual a $2,44 \text{ mF}$ em série com CPE, que é igual a $3,52 \text{ m}\Omega$ e, mais uma resistência em paralelo, R_1 , igual a $3,94 \text{ k}\Omega$. A primeira parte do circuito é bem característica, indicando um comportamento bem estabelecido na região de frequências altas e intermediárias, com todos os aspectos físicos correlacionados. A região de baixa frequência pode ter mais de uma solução, com diferentes circuitos equivalentes. O fato é que todos eles indicam um comportamento de alta capacitância, com um elemento difusivo crescente à medida que a frequência decresce. Foram feitas medidas para frequências ainda menores ($0,01 \text{ Hz}$) e a impedância total continuou crescente. Estes dados não são apresentados pela dificuldade de estabelecer um ajuste adequado a um circuito equivalente. A impedância capacitiva continuou crescente, mas houve um aumento mais significativo da parte real, indicando que os efeitos difusivos são cada vez mais importantes quanto menor a frequência. Isso provavelmente se deve à alta porosidade do eletrodo de VACNTs-O₂, onde, reduzindo-se a frequência, dá-se tempo para ocorrer a interação nos poros mais internos, que dependem de um processo difusivo lento para serem acessados.

No limite de mais baixa frequência está exatamente o teste de carga e descarga, que permite acessar o máximo possível da superfície ativa do eletrodo dando tempo para toda a difusão necessária. Esta é a razão porque a capacitância medida no teste de carga e descarga foi bem maior que a obtida pelo método EIE.

5.4 Eletroredução do Nitrato sobre o Eletrodo de VACNTs-O₂

5.4.1 Interação de íons de Cobre e o Eletrodo de VACNTs-O₂

Os nanotubos de carbono funcionalizados por grupos polares tem sido aplicados para a obtenção de materiais híbridos como nanotubos de carbono/íons metálicos bivalentes (BOUZEK et al., 2001; CHOI et al., 2002; STAFIEJ; PYRZYNSKA, 2007). Os eletrodos VACNT-O₂ obtidos neste trabalho também apresentaram interações com íons bivalentes como cálcio e cobre. A interação entre eletrodo VACNT-O₂ e cálcio foi estudada pelo pesquisador do grupo DIMARE (Diamante e Materiais Relacionados), Lobo et al. (2011). O objetivo desta interação foi a formação de cristais de hidroxiapatita na superfície dos VACNT-O₂ para aplicação em biocompatibilidade.

A interação entre o eletrodo de VACNT-O₂ com íons de cobre segue brevemente descrita. A eletrodeposição de cobre sobre o eletrodo de VACNT-O₂ foi realizada a partir de uma solução 0,1 mol.L⁻¹ CuSO₄ e 0,1 mol.L⁻¹ Na₂SO₄ ajustado para pH=2,3 com 0,1 mol.L⁻¹ H₂SO₄. Um potencial em -0,4 V foi aplicado por cinco minutos, o qual foi suficientemente negativo para reduzir o cobre na superfície do eletrodo VACNT-O₂. O pH igual a 2,3 foi escolhido, uma vez que tem sido relatado que este favorece a redução de cobre (SOLAK et al., 2000) sobre materiais carbonosos.

A Figura 5.14 mostra imagens MEV e espectro EDS, tomados a partir do eletrodo VACNT-O₂ após a eletrodeposição de cobre. A Figura 5.14 (a) e Figura 5.14 (b) mostram imagens MEV da superfície (vista de topo) e inclinada (45°), respectivamente. Uma concentração de íons de cobre equivalente a 100 μ mol.L⁻¹ foi utilizada para eletrodeposição. Através destas imagens observa-se que um aglomerado cristalino foi formado sobre a superfície do eletrodo e que estes tem dimensões diferentes. Estes aglomerados estão homogeneamente distribuídos nas laterais dos nanotubos bem como sobre sua superfície. Observa-se que a interação VACNTs-O₂ com a solução contendo cobre levou à quebra do alinhamento dos tubos, facilitando a incorporação de cobre também nas laterais dos mesmos. O espectro EDS, apresentado pela Figura 5.14 (c), que foi tomado logo após a eletrodeposição, mostra os percentuais atômicos de Ti, Cu, O e C que foram de 82,7%, 8,6%, 5,8% e 2,8%, respectivamente. O aglomerado formado sobre a superfície do eletrodo foi exclusivamente devido à funcionalização da superfície dos VACNTs por grupos contendo oxigênio, uma vez que, os íons de cobre podem ligar-se ao oxigênio, formando compostos como CuO, Cu₂O ou apenas a redução de Cu (WANG et al., 2009).

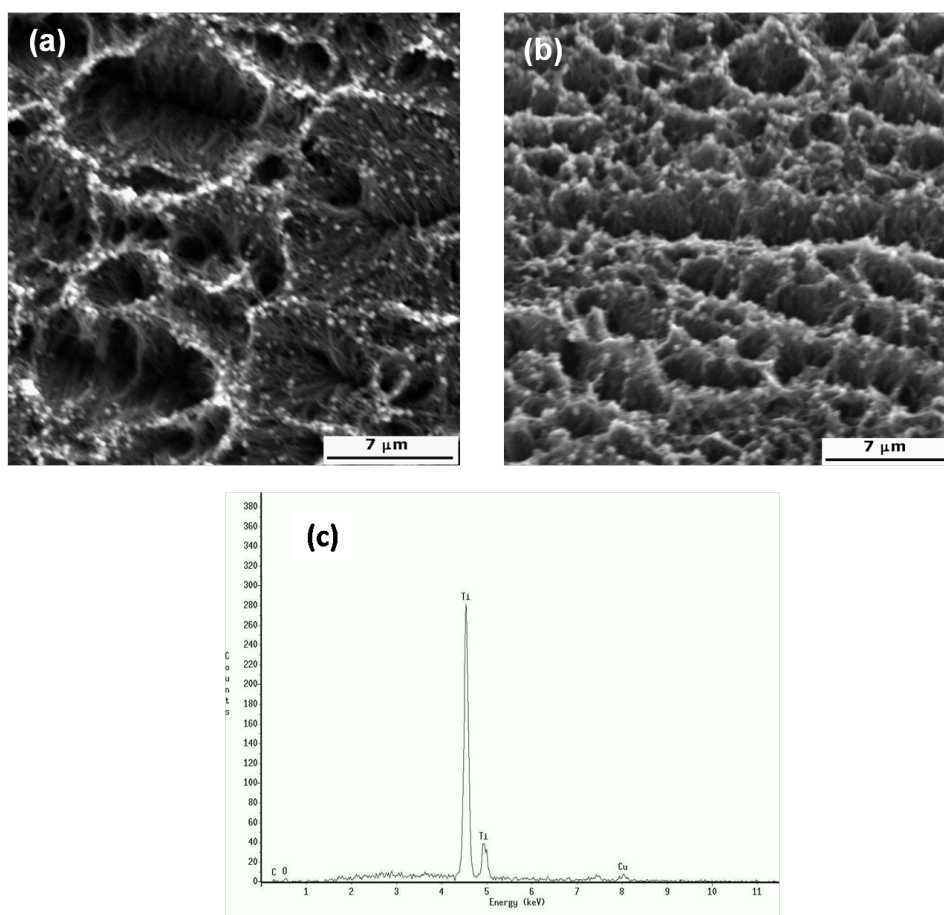


Figura 5.14 - Imagens MEV: (a) vista de topo e (b) inclinada, do aspecto morfológico da superfície do eletrodo de VACNT-O₂, mostrando aglomerados contendo cobre que foi formado sobre o eletrodo. (c) Espectro EDS tomado sobre um dos aglomerados.

A densidade de defeitos dos VACNT funcionalizados criados pelos íons de oxigênio durante o seu bombardeamento favoreceu a obtenção de um material híbrido de Cu/VACNTs. A forte interação entre os defeitos dos VACNT funcionalizados promoveu a transferência de elétrons em catálise através dos grupos carboxílicos que ocupam parte desta superfície modificada (WANG et al., 2009; LI et al., 2009). Este resultado é interessante porque possibilita maiores aplicações destes como eletrodos além do exposto aqui. Os processos catalíticos envolvendo a interação de íons de cobre e a superfície funcionalizada de nanotubos de carbono verticalmente alinhados foi amplamente investigada por Song et al. (2010). Os autores mostram o mecanismo de interação de íons de cobre e a superfície dos MWCNTs por reação espontânea de óxido-redução. Os autores destacam que o processo acontece devido aos defeitos

dos MWCNTs, que é a região de maior atividade catalítica. Os VACNT-O₂, deste trabalho também apresentam regiões defeituosas, dada a modificação estrutural da banda D, caracterizado por Raman (514,5 nm). Além de favorecer a formação de defeitos, os VACNT-O₂ também foram funcionalizados por grupos oxigenados, o que tem forte interação com íons metálicos bivalentes. Este estudo, reserva futuras investigações para aplicação dos VACNT-O₂ como eletrodo na análise seletiva de íons metálicos bivalentes.

A redução direta de nitrato sobre o eletrodo VACNT-O₂ não foi observada. No entanto, verificou-se que a redução do nitrato foi catalisada em presença de íons de cobre. Neste sentido, o comportamento eletroquímico do eletrodo VACNT-O₂ com diferentes concentrações de cobre foi inicialmente avaliada. A concentração de cobre variou de 1×10^{-3} mol.L⁻¹ a 16×10^{-3} mol.L⁻¹. A Figura 5.15 mostra voltamogramas por VL do eletrodo em estudo com diferentes concentrações de cobre. Como se pode observar, a resposta do eletrodo para o branco (solução de 0,1 mol.L⁻¹ Na₂SO₄) apresentou uma grande corrente de fundo que foi devido à grande área superficial deste eletrodo. Esta corrente de fundo pode comprometer a sensibilidade na detecção da redução de nitrato. Aumentando a concentração de cobre de 1×10^{-3} mol.L⁻¹ para 16×10^{-3} mol.L⁻¹ a corrente de fundo também aumenta. A menor concentração usada neste trabalho foi de 1×10^{-3} mol.L⁻¹, o que apresentou menor corrente de fundo.

5.4.2 Eletroredução de Nitrato sobre os VACNTs na Presença de íons de Cobre

Na Figura 5.16 tem-se um VL a 50 mVs^{-1} tomado sobre o eletrodo VACNTs-O₂ com resposta para íons de nitrato na presença de íons de cobre. O eletrodo de VACNTs-O₂ foi imerso na solução eletrolítica já descrita anteriormente e, em seguida, os íons de cobre a 1×10^{-3} mol.L⁻¹ foram eletrodepositados na superfície do eletrodo. Alíquotas de nitrato de $25 \mu\text{L}$ a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, foram adicionadas à solução.

A partir deste VL verifica-se que para o branco, ou seja, para a solução sem íons de cobre, o eletrodo VACNTs-O₂ não apresentou resposta quando apenas o nitrato está presente na solução. Após adição do cobre observou-se dois picos: Um em torno de $-0,6 \text{ V}$ e outro em $-1,0 \text{ V}$, correspondentes à redução de nitrato e ao pico de evolução de hidrogênio, respectivamente. Esses picos foram observados também, quase que no mesmo potencial, para redução de nitrato em diamante dopado com boro (WARD-JONES et al., 2005; WELCH et al., 2005).

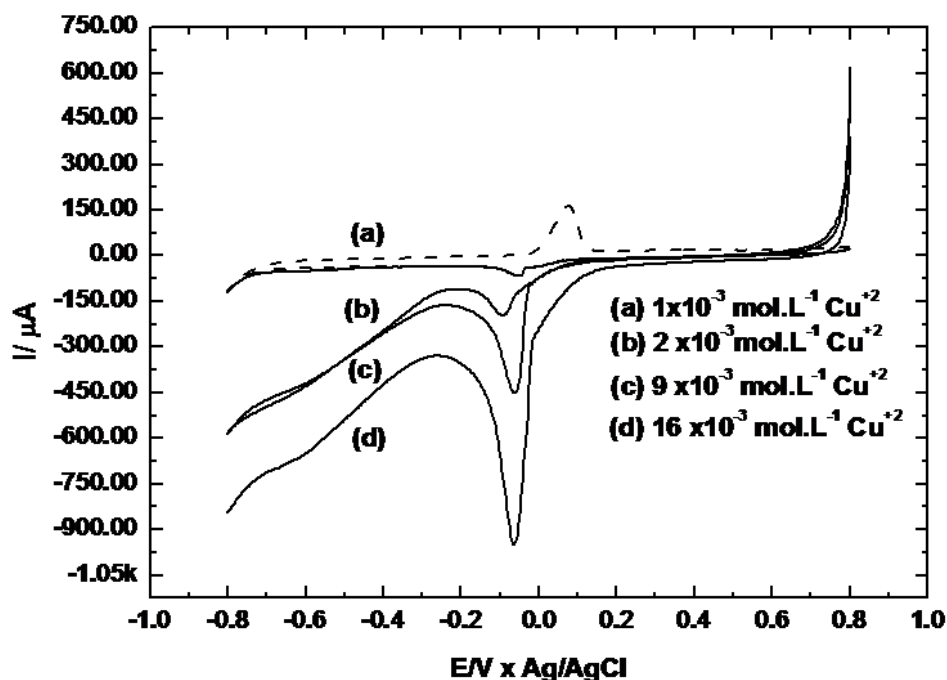


Figura 5.15 - Voltamograma de varredura linear (10 mV.s^{-1}) obtido sobre os VACNTs- O_2 em solução contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ CuSO}_4$, ($\text{pH} = 2,3$). Diferentes concentrações de cobre na faixa de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a $16 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, foi usada. Observa-se um aumento progressivo da corrente de fundo. Um detalhe do voltamograma cíclico (10 mV.s^{-1}) é apresentado para o mesmo eletrodo (linha tracejada).

A magnitude do pico de corrente de nitrato aumentou com adições de alíquotas de nitratos e concomitantemente um deslocamento de $-0,12 \text{ V}$, para menor potencial foi observado. Este deslocamento, pode ter ocorrido devido a velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} que apresentou ser alta para equilibrar o processo eletroquímico na superfície deste eletrodo, o qual tem alta rugosidade de superfície (KRIVENKO; KOMAROVA, 2008). Outro efeito que pode contribuir para o deslocamento do potencial é o processo de dissolução do cobre da superfície do eletrodo. Em cada varredura contínua, no sentido negativo, o cobre é novamente reduzido. Isto porque mais cobre é depositado na superfície do eletrodo, afetando o traço voltamétrico. Desta forma, observa-se que o cobre eletrodepositado na superfície do eletrodo deve ser controlado para melhor quantificar a redução eletroquímica de nitrato.

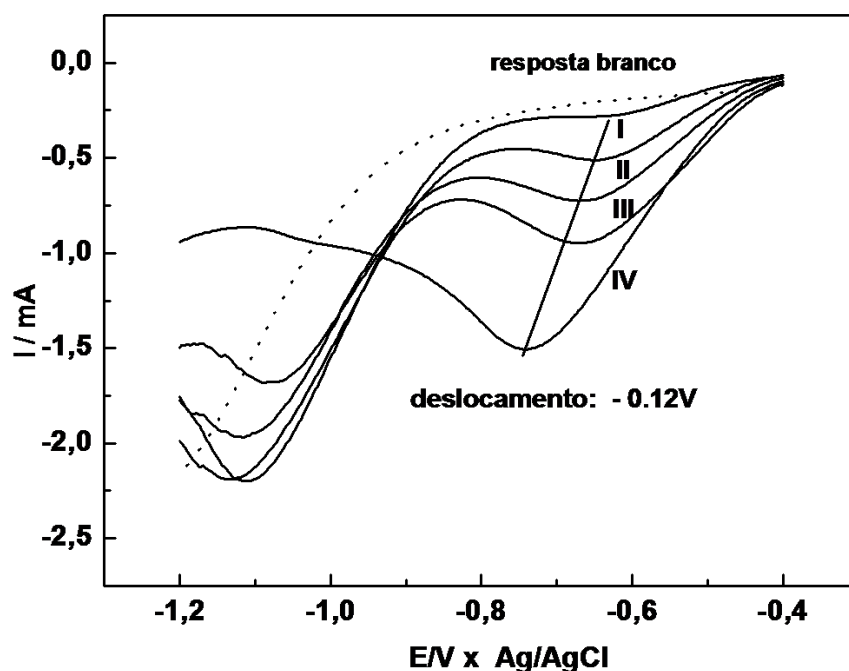


Figura 5.16 - Voltamograma de varredura linear ($50\text{ m V}\cdot\text{s}^{-1}$) do eletrodo de VACNTs-O₂ na presença de íons cobre e com adições de alíquotas de íons de nitrato a $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: (I) $25\ \mu\text{L}$, (II) $50\ \mu\text{L}$, (III) $75\ \mu\text{L}$, (IV) $100\ \mu\text{L}$. Um deslocamento de $-0,12\text{ V}$ para menor potencial e um efeito sobre o pico de evolução do hidrogênio são observados durante a eletroredução de nitrato.

Além desta análise, observa-se também que o pico de evolução de hidrogênio também foi afetado pela redução eletroquímica de nitrato dada pela diminuição da altura do pico de corrente. Este efeito foi estudado por (SALOME et al., 2010) e colaboradores, que mostraram o processo de diminuição do pico de corrente para evolução de hidrogênio para um eletrodo de platina-cobre (Cu/Pt) quando utilizado na redução eletroquímica de nitratos e nitritos. No estudo realizado pelos autores foi demonstrado que apenas uma fração da superfície do eletrodo (Cu/Pt) era ocupada pelos íons cobre. Se estes íons de cobre, não são capazes de adsorver hidrogênio, a quantidade de hidrogênio adsorvido inicialmente sobre o cobre é diminuída. Esta diminuição do pico de hidrogênio na redução eletroquímica de nitrato, observada também neste trabalho, pode ter sido devido a este mesmo efeito. De fato, a composição ativa da superfície do eletrodo de VACNTs-O₂ deve ser melhor estudada,

pois são processos difíceis de serem controlados, principalmente para reações realizadas em soluções aquosas.

A Figura 5.17 mostra um VL a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para uma resposta eletroquímica para diferentes concentrações de íons de nitrato sobre o eletrodo de VACNTs- O_2 . A concentração de íons de cobre utilizado nesta fase foi de $1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. É interessante notar que a corrente de pico para a redução de íons de cobre permaneceu fixa com as concentrações de nitrato adicionadas. Isso foi possível, pois, antes de cada varredura, foi realizado um processo de dissolução de cobre. A dissolução de cobre que segue mostrado no inserto da Figura 5.17, foi realizada imediatamente a partir da varredura e leitura do nitrato. Dessa forma, a superfície do eletrodo torna-se livre de cobre depositado no início de cada varredura. Além disso, como pode ser visto na Figura 5.17, o potencial de pico da redução de nitrato é observado em aproximadamente $-0,56\text{V}$ para $\text{pH} = 2,3$. Ou seja, inferior ao potencial em que ocorre a evolução de hidrogênio e maior que para o potencial de redução do cobre. Desde que a concentração de cobre permaneça inalterada em meio de H_2SO_4 , a altura do pico de corrente observado para o nitrato ocorreu somente devido às alíquotas de nitrato adicionadas à solução. Para $1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentração de íons de cobre utilizado, o pico de nitrato apresentou valor máximo de $7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e, a altura do pico tornou-se relativamente constante para maiores concentrações. Deve-se observar que o aumento da concentração de nitrato tem um efeito que não é exatamente linear para altas concentrações utilizadas. Isto porque o nitrato eletroreduzido na presença de íons cobre, sofre um processo de contaminação após um período de tempo, e assim, as curvas podem tornar-se irreprodutíveis.

Como pode ser observado na Figura 5.17, o pico do nitrato aumenta com acréscimos de $25 \mu\text{l}$, tornando possível a obtenção de uma curva de calibração para o eletrodo analisado. Esta curva segue mostrada na Figura 5.18. A fim de avaliar estatisticamente esta curva de calibração, cinco diferentes soluções padrões de cobre foram preparadas. Após, avaliar a relação entre a concentração de íons nitrato e o pico de corrente, o limite de detecção (LD) foi calculado usando a equação $\text{LD} = k\sigma/b$, onde $k = 3$, para o nível de confiança de 99,86%. $\sigma = 1,53 \times 10^{-6}$ é o desvio padrão da corrente de fundo, e b é a inclinação da curva de calibração. Como pode ser visto a partir da Figura 5.18, a inclinação da curva de I_p versus concentrações de nitrato é uma linha reta com uma equação dada por:

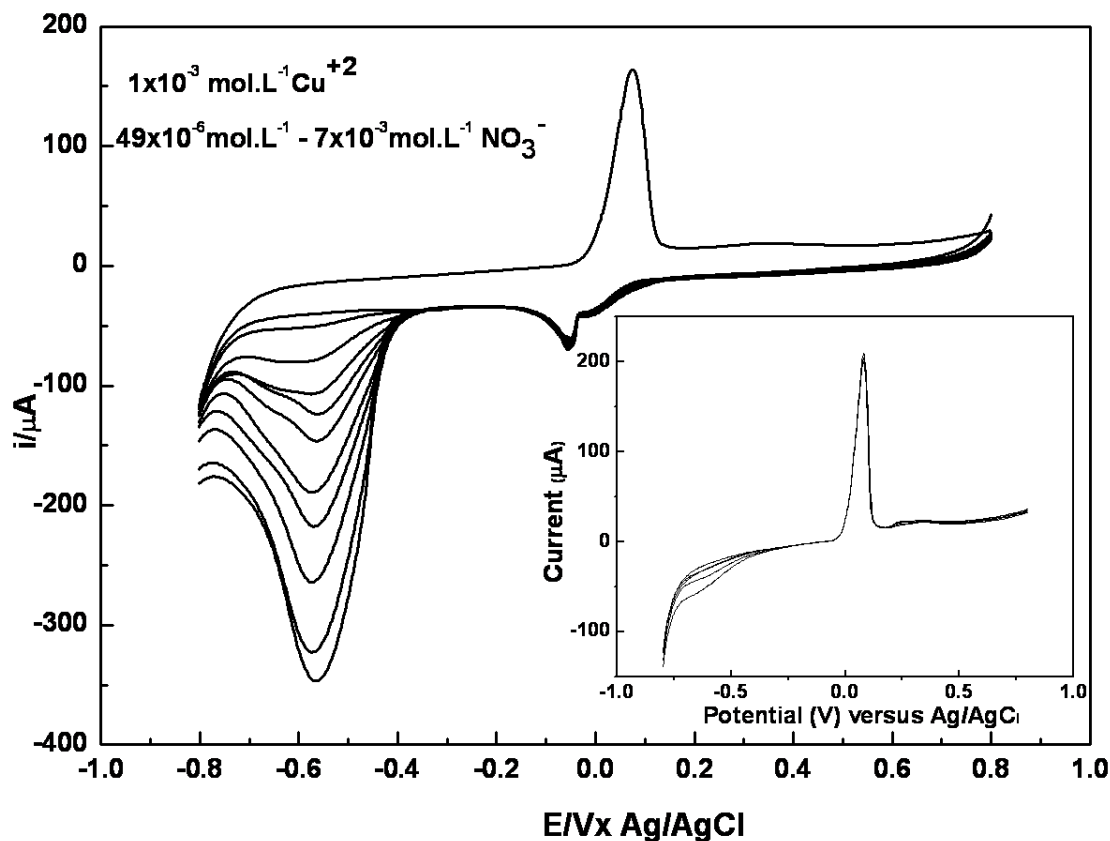


Figura 5.17 - Voltamograma de varredura linear ($50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), detalhando a resposta de redução de nitrato sobre o eletrodo de VACNTs- O_2 na presença de íons de cobre, após a adição de alíquotas de nitrato ($25\ \mu\text{L}$; $0,1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). No inserto da figura, está apresentado voltamogramas para dissolução do cobre sobre a superfície do eletrodo.

$$I_p = (0,055 + 1,29 \times 10^{-3})C\text{NO}_3^- + (4,93 \times 10^{-5} \pm 3,04 \times 10^{-6}) \quad (5.1)$$

O valor do LD foi $8,3 \times 10^{-5}$. A faixa de trabalho para o método proposto está entre $8,3 \times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a $7 \times 10^3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. O valor calculado para LD não foi tão baixo, mas está na mesma ordem de grandeza daqueles estabelecidos pela comunidade europeia (WARD-JONES et al., 2005). Este valor poderá ser melhorado, uma vez que este está limitado pela corrente de fundo estabelecida pelo eletrodo VACNTs- O_2 obtido por VL. Uma tentativa de melhorar o valor LD é pela aplicação de uma técnica mais

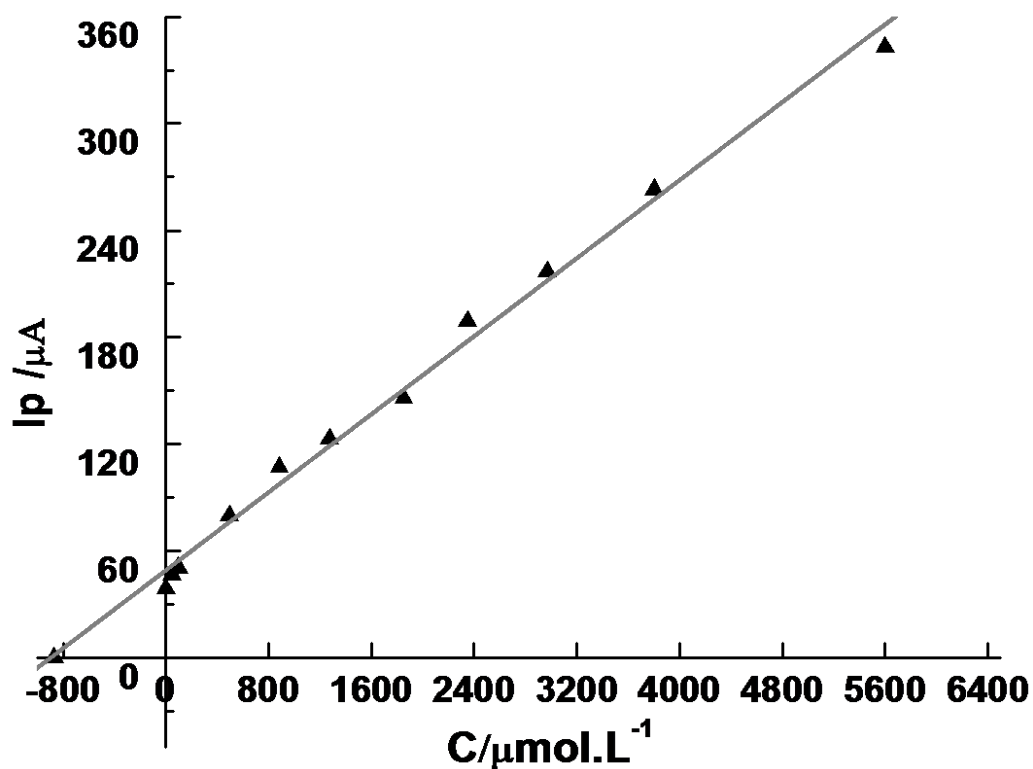


Figura 5.18 - Relação entre a concentração de nitrato (C) e a corrente de pico (I_p).

sensível como voltametria de pulso diferencial. No entanto, como a área superficial eletroquimicamente ativa deste eletrodo é alta, não foi possível estabilizar a superfície do eletrodo de VACNTs- O_2 nas condições experimentais estabelecidas. Para verificar este ponto, outros parâmetros serão avaliados e trabalhos futuros destes resultados serão comparados estatisticamente aos obtidos por outras técnicas analíticas. Apesar de vários trabalhos encontrados na literatura para detecção de nitrato apresentarem melhor sensibilidade, o que inclui estudos que têm sido feitos desde 1995 (HUTCHINS; BACHAS, 1995), neste trabalho, o diferencial é destacado pela método de fabricação do eletrodo de nanotubos de carbono, o que se mostrou rápido e fácil, com uma grande eficiência da incorporação de grupos oxigenados à superfície dos CNTs.

6 CONTROLE DA MOLHABILIDADE DOS VACNTs

Neste capítulo seguem discutidos os resultados obtidos para o controle da molhabilidade dos filmes de VACNTs, pela aplicação das técnicas de plasma DC pulsado e laser de CO₂. Os filmes de nanotubos de carbono submetidos ao tratamento a laser, e as amostras funcionalizadas a plasma de O₂ e subsequentemente tratadas a laser de CO₂, seguem denominadas por VACNTs-CO₂ e VACNTs-O₂CO₂, respectivamente. Nestes processos de tratamento, dois principais e importantes efeitos foram obtidos; um desses efeitos foi a obtenção de uma superfície superhidrofóbica e estável dos VACNTs e o outro, foi a total reestabilização da superhidrofobicidade das amostras de VACNTs-O₂, pela concomitante aplicação das duas técnicas de modificação da superfície dos VACNTs.

6.1 Resultados Experimentais: Obtenção de uma Superfície de VACNTs Superhidrofóbica e Estável

Nesta seção são abordados os resultados obtidos pelo comportamento da superhidrofobicidade estável dos filmes de VACNTs pela aplicação da técnica de irradiação a laser de CO₂. Uma comparação morfológica e estrutural das amostras VACNTs e VACNTs-CO₂) foi realizada.

6.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os VACNTs obtidos neste trabalho são superhidrofóbicos, devido à forte interação entre os tubos dada pelas forças de van der Waals. Entretanto, gotas de água sobre a superfície dos VACNTs não são estáveis e eventualmente espalha-se sobre a superfície após poucos minutos de interação. Para torná-los superhidrofóbicos estáveis, desenvolveu-se a técnica de irradiação a laser, que foi primordial para os resultados obtidos. O laser utilizado neste trabalho, como fonte de irradiação, tem potência de saída igual a 50 W e diâmetro de feixe de 300 μm . Os parâmetros de ajuste para irradiação, são: número de ciclos de aquecimento (N), velocidade de varredura (V), resolução em pontos por polegadas (R) e intensidade de irradiação (I) e, ainda distância do feixe de laser à amostra, o que foi mantido em 90 cm. Cada um desses parâmetros deve ser cuidadosamente ajustado, a fim de evitar danos à superfície dos VACNTs. A [Figura 6.1](#) mostra imagens MEV em alta resolução das amostras: (a) VACNTs irradiadas a laser com os seguintes parâmetros: N=20, V=500 mm.s⁻¹, R=300 e I=50 kW.cm⁻², e em (b) um detalhe ampliado da estrutura formada. Por

estes parâmetros, observa-se que ocorreram grandes danos à superfície dos VACNTs como a formação de uma estrutura rugosa dada pelo grande efeito ablativo do laser.

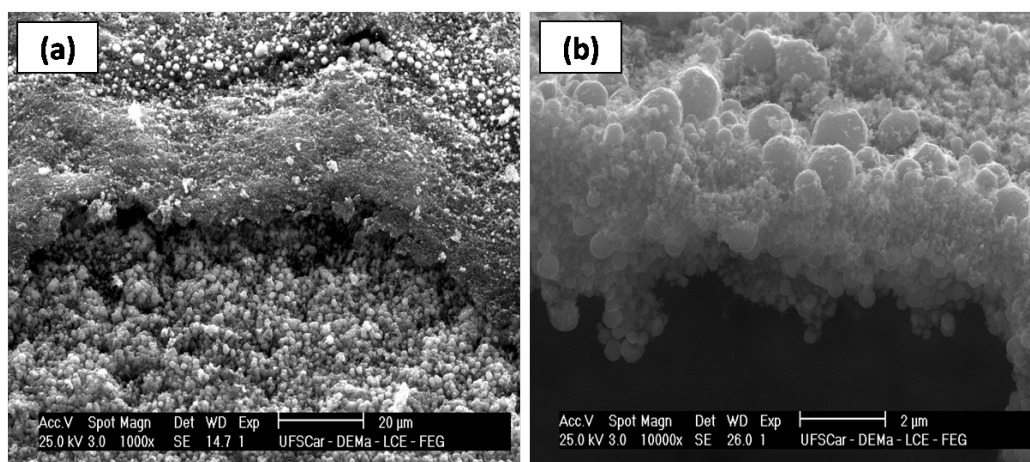


Figura 6.1 - Imagens MEV em alta resolução (topo) das amostras de (a) VACNTs-CO₂ irradiadas com os seguintes parâmetros: N=20, V=500 mm.s⁻¹, R=300 e I=50 kW.cm⁻². (b) Apresenta um detalhe ampliado do efeito ablativo do laser.

Para o desenvolvimento deste trabalho, é interessante que a superfície dos VACNTs seja preservada ao máximo. Assim, os melhores parâmetros de ajuste do laser foram em manter inalterados os valores para N=20, V=1000 mm.s⁻¹ e R=300. Escolheu-se apenas por variar os valores de I, que foi de 15, 25, 35 e 50 kW.cm⁻². O número de ciclos e velocidade de varredura afetam mais exclusivamente no processo de erosão das amostras, sendo que aumentando estes valores, maiores serão os danos, uma vez que materiais carbonosos são altamente absorvedores de energia. Os valores para I também provocaram processos de erosão concomitante com a formação de estruturas morfológicas mais ou menos rugosas. Na Figura 6.2, estão apresentadas imagens MEV da superfície das amostras de VACNTs irradiadas a laser, em função dos valores das Intensidades de irradiação de (a) 15, (b) 25 (c) 35 e (d) 50 kW.cm⁻². De acordo estas imagens observa-se que a rugosidade tende a aumentar com o aumento do valor das intensidades, com tendência à formação de microestruturas padronizadas. Estas microestruturas são mais acentuadas para o valor de I=50 kW.cm⁻². Desta forma, salienta-se que o efeito da superhidrofobicidade estável foi investigada somente para este valor de Intensidade. A formação das microestruturas também se relaciona com a resolução do laser, o qual foi mantido constante e igual a 300 pontos por polegada (300 ppp). Neste caso, tem-se que cada lado da amostra

de 1cm é irradiada com 300 pulsos. Isto nos leva a entender que haverá regiões na superfície dos VACNTs em que o laser irradia mais vezes, ou seja, ocorre uma sobreposição da área irradiada. Estas áreas serão mais afetadas para maiores valores de intensidade de irradiação, que provoca maiores efeitos ablativos.

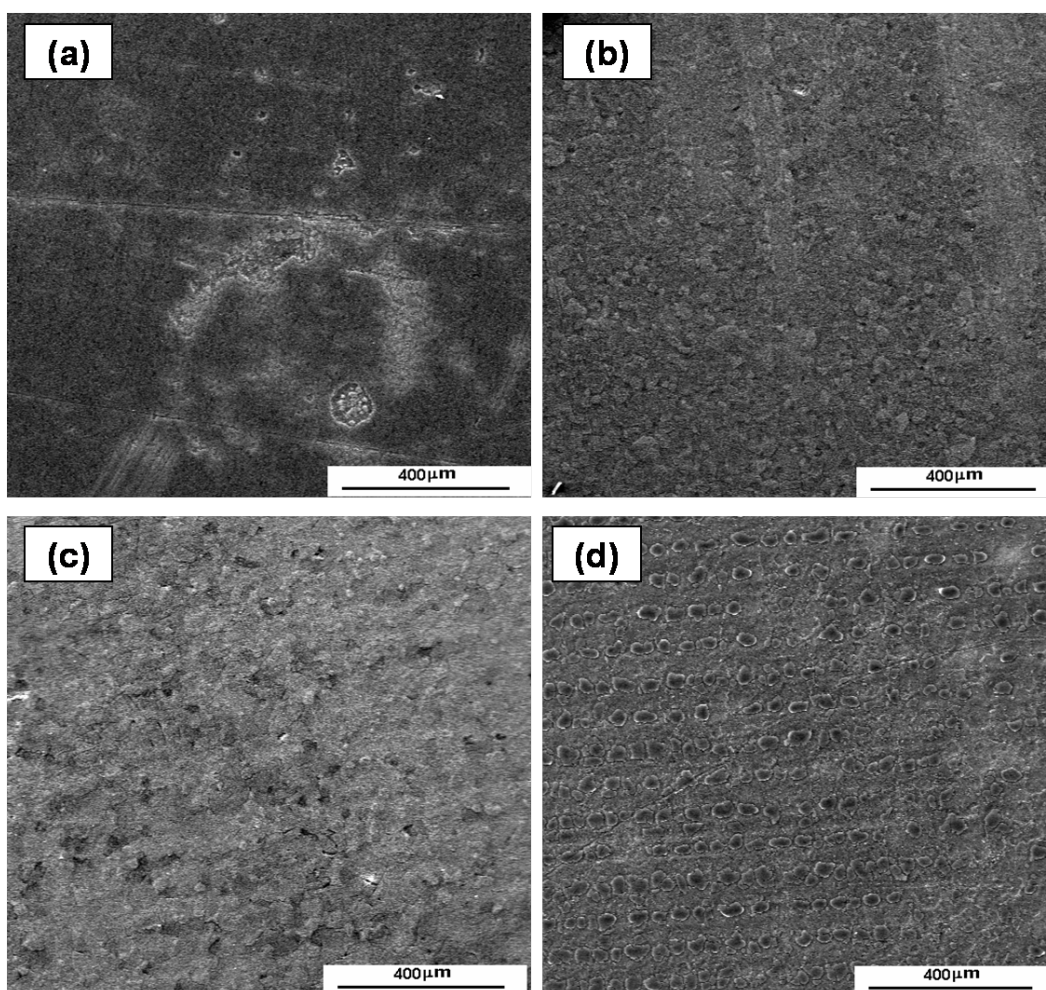


Figura 6.2 - Imagens MEV (topo) das superfícies dos VACNTs-CO₂ irradiadas com as seguintes Intensidades: (a) 15 (b) 25, (c) 35 e (d) 50 kW.cm⁻²

Verificou-se também que os VACNTs expostos ao laser de CO₂, sofrem um processo de encurtamento, devido à taxa de erosão do laser. A Figura 6.3 apresentam-se imagens MEV em alta resolução dos VACNTs após serem irradiados a 50 kW.cm⁻². Mostra-se em (a) diferença de regiões irradiadas, (b) região de irradiação com destaque do alinhamento dos CNTs após o tratamento a laser, e (c) um detalhe do alinhamento com maior ampliação.

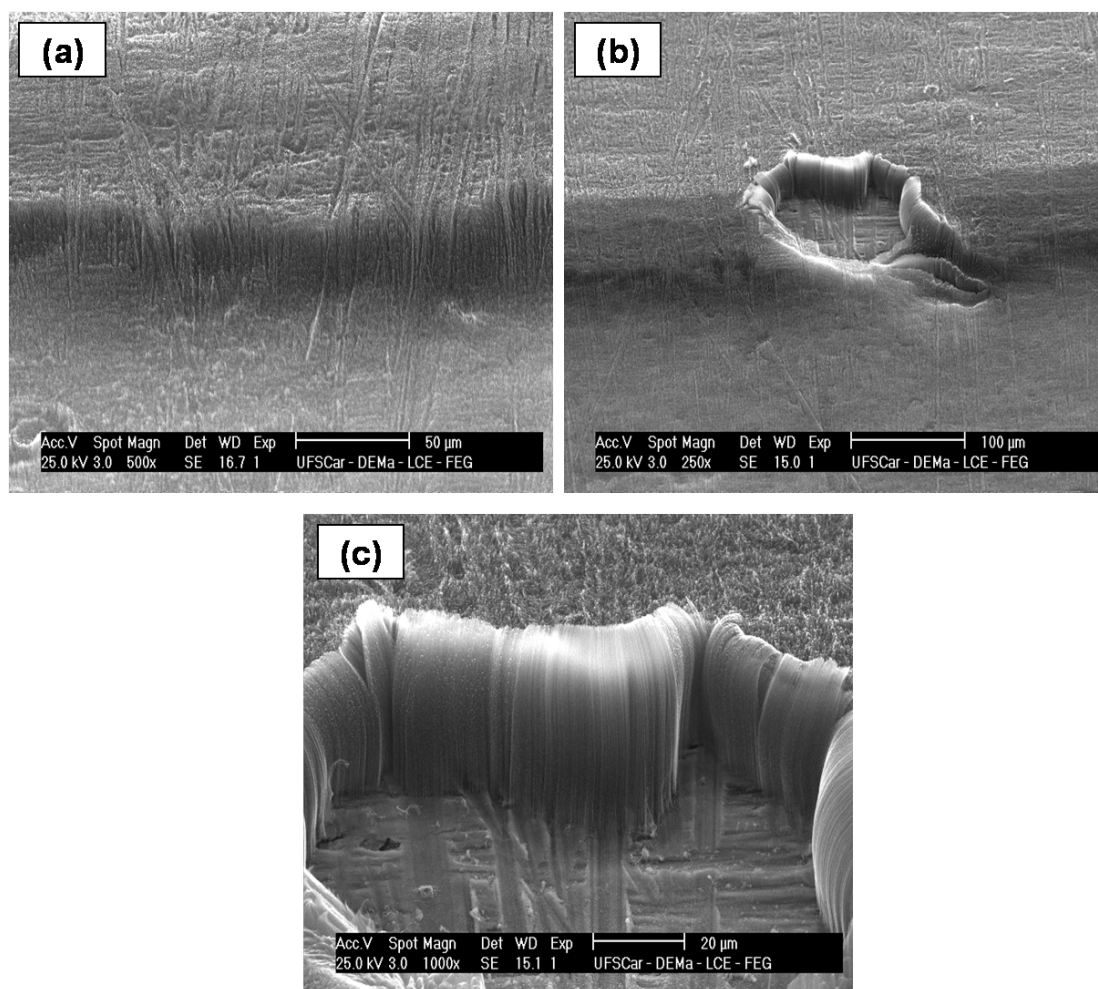


Figura 6.3 - Imagens MEV alta resolução (topo) dos VACNTs irradiados a 50 kW.cm^{-2}
 (a) Diferença de altura dos CNTs, (b) Diferença no alinhamento dos CNTs,
 (c) Detalhe com maior ampliação do alinhamento.

Conforme pode ser visto a partir da [Figura 6.3](#), a técnica de irradiação a laser de CO_2 cria regiões mais profundas na superfície dos VACNTs, provocada pelo encurtamento dos nanotubos a partir da superfície dada pelo corte e ablação dos mesmos. Devido a este efeito, a técnica a laser de CO_2 possibilita formar canais na superfície dos VACNTs, somente pela adequação e manipulação do feixe do laser. O mais interessante ainda, é que o alinhamento dos VACNTs após a irradiação mantém-se inalterados, preservando algumas das características dos nanotubos alinhados.

Os efeitos de corte de nanotubos alinhados foram investigados por [Cheong et al. \(2003\)](#). Estes usaram a técnica de laser pulsado (lambda physik excimer pulsed laser-complex 201) para formação de áreas padronizadas sobre a superfície dos nanotubos

alinhados. Para isso, os nanotubos foram devidamente crescidos sobre substrato de silício após serem modificados por processos litográficos. Os padrões formados pelo corte do laser apresentam aspectos morfológicos interessantes, mas nenhuma atenção foi dispensada quanto aos aspectos físicos e estruturais do efeito do tratamento a laser. Neste trabalho de tese, o tratamento da superfície dos VACNTs a laser de CO₂, vai além da possibilidade de formar regiões padronizadas, o objetivo maior é efetuar o controle da molhabilidade dos VACNTs e criar microcanais para análise de interação com a água. Neste sentido, buscou-se o entendimento e investigação da superfície superhidrofóbica estável quando da interação da superfície irradiada com a água. Os resultados apresentados demonstram que a técnica de irradiação a laser, aqui desenvolvida, foi altamente eficiente para este propósito.

A Figura 6.4 apresenta imagens MEV em alta resolução dos filmes de VACNTs: (a) antes e (b) após o tratamento a laser de CO₂. A Figura 6.4 (a) mostra que a superfície das amostras como crescidas (VACNTs) têm um arranjo de tubos emaranhados, que se apresentam não só nas pontas dos VACNTs mas também nas regiões prolongada de sua superfície até as laterais. Já a Figura 6.4 (b) mostra que a superfície após o tratamento a laser a 50 kW.cm⁻², apresenta uma morfologia totalmente diferenciada, dada por uma estrutura denominada aqui de estrutura de aprisionamento de ar do tipo gaiola e, que pode ser observada por toda a extensão da superfície tratada. Esta estrutura foi criada devido à fusão das pontas dos tubos, provocada pela potência de ablação do laser de CO₂.

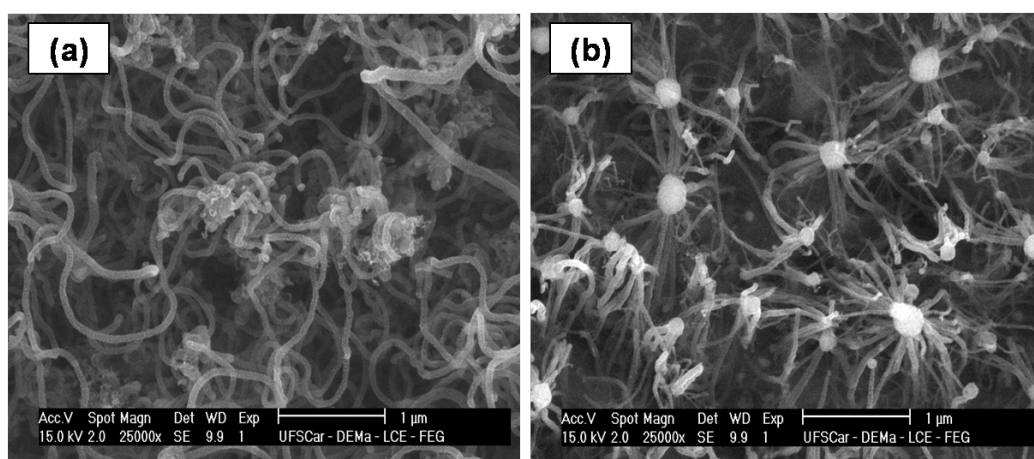


Figura 6.4 - Imagens MEV alta resolução (topo): (a) VACNTs antes do tratamento a laser, (b) VACNTs-CO₂ após irradiação a 50 kW.cm⁻².

Estrutura semelhante a esta se apresenta na natureza como as das folhas de samambaia salvinia molesta (conforme já apresentada na [Figura 2.7](#)). Esta planta é conhecida pela sua característica de superhidrofobicidade, devido uma complexa estrutura, que é capaz de manter um filme de ar abaixo de uma gota de água por um longo tempo (dias a meses), o que previne molhabilidade até mesmo sob imersão ([THOMAZ; ROOM, 1986](#)). O efeito salvinia molesta foi estudado por [Barthlott et al. \(2010\)](#) e previsto pelos modelos de Cassie e Baxter ([CASSIE; BAXTER, 1944](#)). [Barthlott et al. \(2010\)](#) avaliou as propriedades da interface ar-água, pelo congelamento da gota de água sobre a superfície da samambaia salvinia e, analisaram características da superfície que previne a molhabilidade por um microscópio óptico. Importante destacar que o efeito estrutural que previne o espalhamento da água sobre estruturas do tipo efeito salvínea são governados pela equação de Young Laplace. O efeito de aprisionamento de ar constitui uma das características de superfície superhidrofóbicas. O importante é entender que estas estruturas de aprisionamento de ar, mesmo sendo altamente complexas, previnem a interação da gota de água com a superfície, pois não favorece o processo de transição de Cassie-Baxter para Wenzel.

A semelhança visual entre a [Figura 6.4 \(b\)](#) com a folha da salvínea, indica a possibilidade do efeito salvínea ser responsável pela superhidrofobicidade estável observado nas amostras VACNTs-CO₂. No entanto devem-se destacar alguns pontos. Na salvínea molesta a superhidrofobicidade é observada mesmo que o material formador de sua estrutura gaiola ser hidrofílico. Nos VACNTs-CO₂ os próprios nanotubos formadores da estrutura de gaiola são hidrofóbicos. Outra característica que pode garantir a estabilidade do caráter superhidrofóbico dos VACNTs-CO₂ é o fato de ser muito mais difícil dobrar a estrutura de nanotubos criada, evitando a molhabilidade por dobramento dos tubos, como amplamente investigado na literatura e demonstrado aqui para os VACNTs como crescidos.

6.1.2 Espectroscopia Raman

O tratamento a laser de CO₂ afeta a estrutura física dos filmes de VACNTs. Isto por que o laser provoca um alto aquecimento local, levando à purificação dos filmes de VACNTs pela remoção de carbono amorfo. Para avaliar estas considerações, a [Figura 6.5](#) mostra os espectros Raman (514,5 nm) de primeira e segunda ordem, das amostras de VACNTs e VACNTs-CO₂, obtidos com diferentes intensidades de irradiação do laser, de 15 a 50 kW.cm⁻².

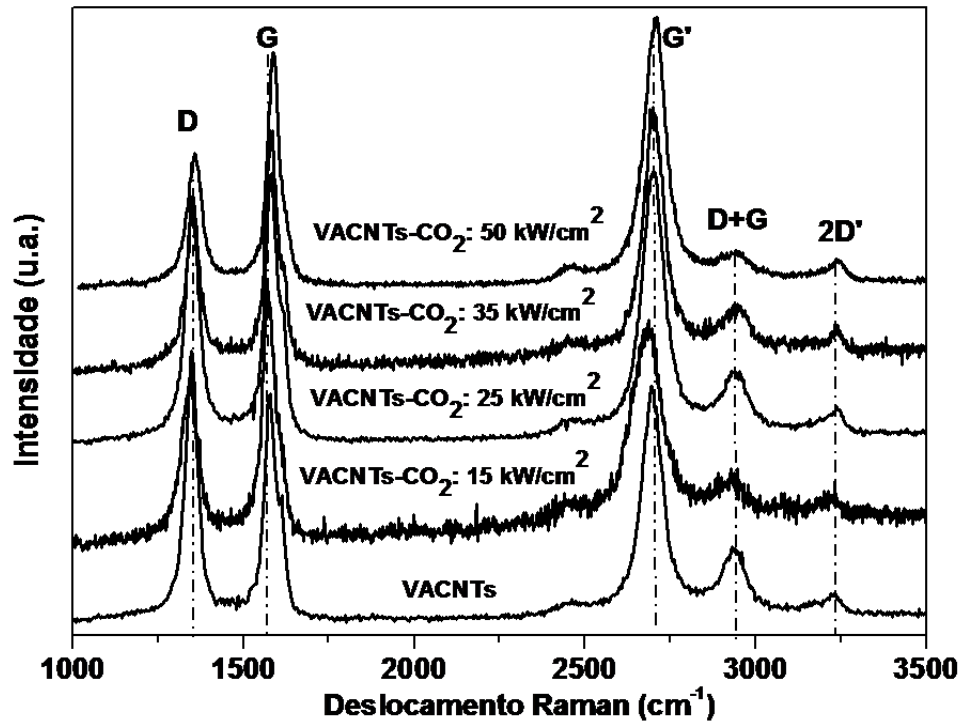


Figura 6.5 - Espectro Raman (1^a e 2^a ordem) das amostras de VACNTs e VACNTs-CO₂ irradiadas a 15, 25, 35 e 50 kW.cm⁻².

Para o espectro de primeira ordem, a principal análise se refere aos picos 1350 e 1582 cm⁻¹, atribuídas a materiais carbonosos desordenados e aos planos vibracionais da grafite, respectivamente. Pode-se observar que os filmes de VACNTs-CO₂ mostram uma significativa redução da razão entre as intensidades das bandas D e G, o que está relacionada com uma significativa redução de densidade de defeitos. A energia fornecida pelo laser de CO₂, foi responsável pela remoção de carbono desordenado presente na superfície dos VACNTs, o que expôs os tubos das camadas mais internas, que por sua vez são menos afetados por efeitos de desordem. Com isso, reduzem-se consideravelmente possíveis efeitos de adsorção de oxigênio, que podem ser incorporados nas regiões defeituosas das ligações de carbono. A evolução da razão das intensidades destes picos mostra que defeitos estruturais originalmente presentes nos filmes conforme obtidos - VACNTs foram gradualmente removidos como consequência do aquecimento provocado pelo aumento da intensidade do laser. Além disso, a

irradiação por laser de CO₂ resultou em um concomitante estreitamento das bandas D e G para as amostras tratadas pela técnica de irradiação a laser de CO₂.

As bandas de segunda ordem a 2700 e 3230-3250 cm⁻¹, são atribuídas aos modos vibracionais G' e 2D', respectivamente. Verifica-se que estas bandas mostraram algumas diferenças para todas as intensidades de irradiação do laser. Em específico, o alargamento da banda a 2940 cm⁻¹, atribuído ao modo de combinação D+G, está consistente com os resultados de que o maior efeito da irradiação do laser a 50 kW.cm⁻², provoca maiores modificações na superfície dos filmes. Destaque para a significativa diminuição da banda em 2940 cm⁻¹ comparada às demais.

6.1.3 Difratomia de raios X (DRX)

Espectros de difratometria de raios X, foram obtidos para avaliar o efeito estrutural, em termos de impurezas, promovidos pela técnica de irradiação a laser de CO₂. Devido às suas naturezas intrínsecas, as características de DRX para os filmes de VACNTs estão muito próximas às observadas para grafite, apresentando o pico (002) e uma família de picos (hk0). O perfil do DRX é aparentemente pouco útil para diferenciar detalhes microestruturais entre os VACNTs e a grafite, mas, de fato, podem ajudar a determinar a presença de impurezas e de particularidades, como o alinhamento e a desordem dos tubos (BURIAN *et al.*, 2005). As reflexões (002) trazem informações sobre o espaçamento entre as paredes do tubo. As reflexões (hk0) são atribuídas à estrutura das paredes individuais, compreendendo as reflexões das camadas de grafeno (SAITO *et al.*, 1993).

Na Figura 6.6 mostram-se os espectros de DRX obtidos das amostras de VACNTs crescidas sobre substrato de titânio, apresentando os picos para o TiN (nitreto de titânio), TiN/VACNTs e TiN/VACNTs irradiadas a 25 e 50 kW.cm⁻². Uma importante informação obtida pelo espectro de DRX está em torno do pico (200) em 42°, relacionado à formação de carbeto de titânio (TiCN). Pela formação desse composto, pode-se considerar que ocorre a difusão de carbono sobre as superfícies dos substratos, limitando a espessura dos VACNTs alinhados. O pico (002) a 26,5°, está relacionado aos VACNTs alinhados (pico da grafite). Os outros picos estão relacionados ao substrato de titânio. Os catalisadores metálicos não são detectáveis por essa técnica, devido às suas pequenas concentrações presentes no interior dos VACNTs.

CAO *et al.* (2001) sugerem um método para determinar o grau de alinhamento dos

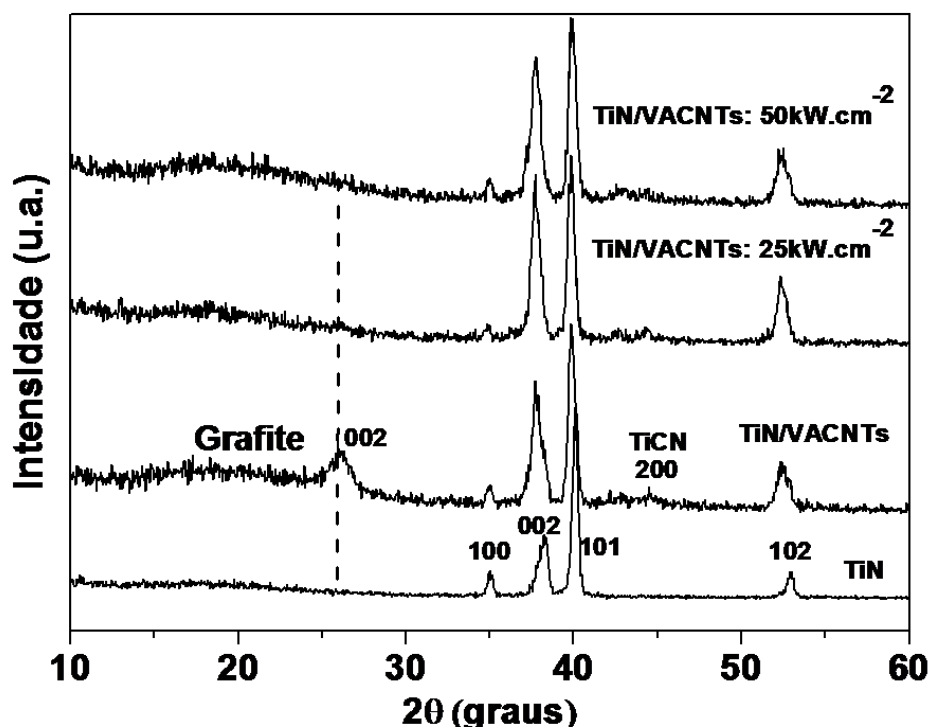


Figura 6.6 - Difractometria de raios X obtidas das amostras de VACNTs crescidas sobre substrato de titânio e das amostras de VACNTs- CO_2 irradiadas a 25 e 50 kW.cm^{-2} .

CNTs sintetizados por catálise sobre substrato de quartzo. A técnica empregada para avaliar o grau de alinhamento dos filmes foi por DRX. No trabalho destes autores, avaliou-se que a intensidade de reflexão (002) diminui uniformemente com o aumento do grau de alinhamento dos CNTs. Eles associam a este comportamento, o fato dos planos (002) estarem dispostos perpendiculares à superfície do substrato. Outro dado importante analisado é que a intensidade da reflexão (002) aumentava com a desordem dos CNTs alinhados. A partir destas considerações, verifica-se da Figura 6.6 que os picos em torno de (002) e (102) apresentam alguma mudança de fase, com a diminuição de intensidade do primeiro e aumento de intensidade e alargamento do segundo pico, para as intensidades de 25 e 50 kW.cm^{-2} . Estas características podem ocorrer devido à alta taxa de evaporação e difusão de carbono pelo aquecimento do laser. A intensidade do pico em (002) diminui e não foi mais

detectada após $I=25 \text{ kW.cm}^{-2}$. A eventual diminuição deste pico é um indicativo que o tratamento a laser CO_2 expõe os tubos mais internos dos filmes de VACNTs, os quais estão livres de carbono amorfo e defeitos, promovendo uma purificação indireta dos VACNTs, além dos mesmos estarem mais definitivamente alinhados. O efeito da diminuição do pico em (002) pela aplicação da técnica de irradiação a laser também foi observado por Bai et al. (2004) para CNTs alinhados.

O que foi avaliado pela técnica DRX, comprova que a energia do laser desempenha um importante papel para efeitos de purificação indireta dos nanotubos, no sentido de que elimina efeitos de pontas dos nanotubos pelo corte, provocado pela evaporação e ablação das pontas a partir da superfície. Isto só é possível pela alta taxa de aquecimento local das amostras em uma limitada região de irradiação. Os resultados apresentados estão de acordo com os resultados obtidos por Espectroscopia Raman.

6.1.4 Ângulo de Contato

A medida do Ângulo de Contato (AC) estático da água é um dos parâmetros usados para caracterizar a superhidrofobicidade. A partir dos resultados anteriores investigados por espectroscopia Raman e DRX, que mostraram que as camadas mais internas dos filmes de VACNTs são expostas após a irradiação a laser a 50 kW.cm^{-2} , e, conseqüentemente, mais livres de defeitos, avalia-se a necessidade de verificar o efeito da interação com água, pela medida do ângulo de contato sobre a superfície destas amostras. A superhidrofobicidade estável foi confirmada aqui, após a metodologia de imersão total das amostras dentro de um becker contendo 50 mL de água. O período para análise das medidas dos ACs foi de 24h de imersão. Este procedimento foi denominado de procedimento de teste de estabilidade.

A Figura 6.7 apresenta imagens ópticas de uma gota de água sobre as amostras analisadas. Nas partes (a) e (b) da figura, são apresentadas imagens da gota, para a situação antes do teste de estabilidade. Em que (a) mostra imagens da gota sobre a superfície dos VACNTs e (b) imagens da gota sobre a superfície dos VACNTs- CO_2 para $I=50 \text{ kW.cm}^{-2}$. Nas partes (c),(d), mostra-se imagens da gota para as amostras analisadas, após 24 h de total imersão dentro da água. Sendo que (c) apresenta foto da gota sobre VACNTs e (d) sobre a superfície dos VACNTs- CO_2 para $I=50 \text{ kW.cm}^{-2}$.

As formas das gotas estão bem definidas em todas as situações apresentadas. E,

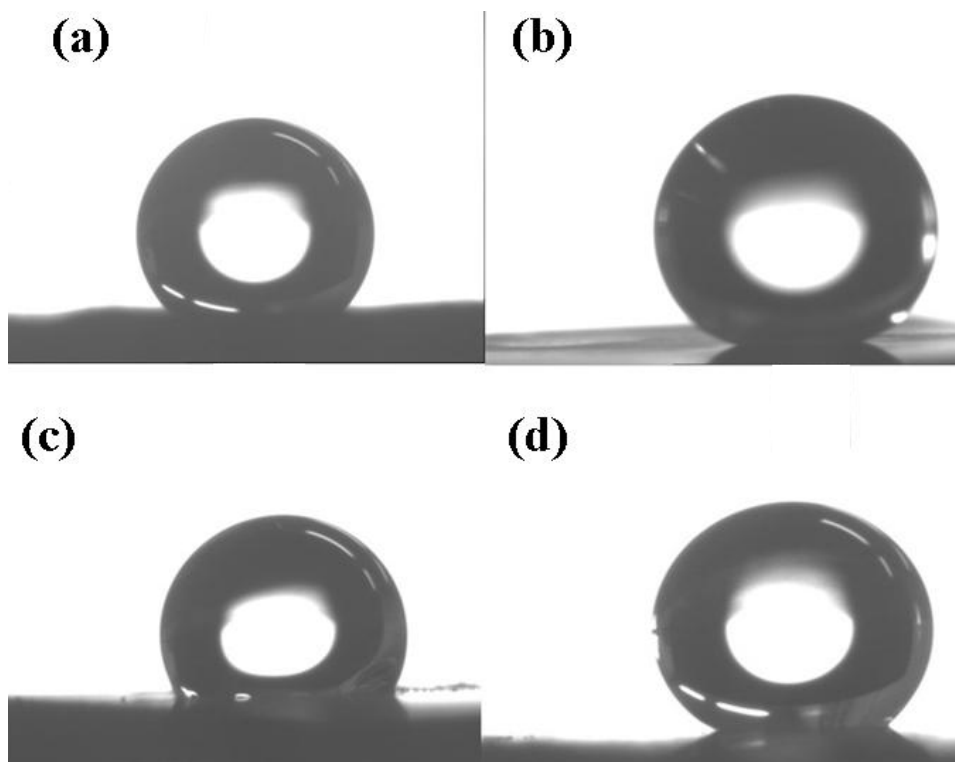


Figura 6.7 - Imagens ópticas de uma gota de água sobre as superfícies de VACNTs e VACNTs-CO₂ a 50 kW.cm⁻². (a) e (b) Representam imagens antes da imersão das amostras em água por 24 h. (c) e (d) Representam imagens após a total imersão das amostras em água por 24 h. Aumento de 20x.

a medida para o AC, nas situações (a) e (b), ou seja, antes do teste de estabilidade, são de $136^{\circ} \pm 4^{\circ}$ e $161^{\circ} \pm 4^{\circ}$, para as amostras VACNTs e VACNTs-CO₂ a 50 kW.cm⁻², respectivamente. Em ambas as situações tem-se efeitos e comportamento de superhidrofobicidade devido ao elevado valor de AC. Entretanto, a gota de água sobre a superfície dos VACNTs não é estável (WIRTH et al., 2008; LAU et al., 2003) e eventualmente espalha-se após um período de tempo. Este comportamento pode ser observado na forma da gota obtida após a completa imersão da amostra de VACNTs dentro da água, o que está apresentado na parte (c) da figura. Agora, o valor de AC passou para $125^{\circ} \pm 7^{\circ}$. Verifica-se que a mudança do valor de AC, embora não seja tão significativo, vem acompanhada por um observável aumento da área molhada abaixo da gota sobre esta superfície. Esta eventual penetração da gota de água sobre a superfície dos VACNTs é devido ao processo de transição dos estados de Cassie-Baxter para Wenzel. Observa-se que na parte (d) da figura, a forma da gota sobre a superfície irradiada após teste de estabilidade, apresenta-se totalmente

esférica e semelhante ao estado inicial (b). O AC medido na situação pós-teste foi de $160^0 \pm 6^0$. Vale ressaltar que o valor do volume da gota para análise sobre a superfície dos VACNTs (a e c) foi de $4\mu\text{l}$, mas para análise após a irradiação (b e d) foi necessário aumentar o volume da gota para $6\mu\text{l}$, afim de romper efeitos super-hidrofóbicos ou efeito “pinning” (KAZUTOMO et al., 2008), tornando consideráveis os efeitos gravitacionais.

Huang et al. (2005) estudaram a estabilidade de superfície de CNTs pelo recobrimto de um filme fino de oxido de zinco (ZnO), que tem baixa energia superficial. O valor de AC ($5\mu\text{l}$) sobre o sistema CNTs/ZnO foi de 159^0 para um período de teste de molhabilidade de 12h. A conversão da superfície superhidrofóbica para hidrofílica também foi analisada pelos autores. O sistema CNTs/ZnO foi submetido a luz UV por 5h, e neste estágio, o valor de AC passou para 46^0 . O que não alcançou o valor obtido neste trabalho, que foi de 0^0 para somente 2 min de tratamento a plasma.

O AC medido para as amostras irradiadas com Intensidades de 15, 25 e 35 $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$, também foi medido. O valores para ACs nestes casos foram de $136^0 \pm 6^0$, $137^0 \pm 4^0$, $139^0 \pm 6^0$, respectivamente. Para todas as intensidades utilizadas, tem-se o efeito de superhidrofobicidade, mas o efeito principal das irradiações para estas intensidades será descrito na seção seguinte, quando da aplicação do tratamento a laser na reestabilização da superhidrofobicidade a partir das amostras superhidrofílicas (VACNTs- O_2).

Maiores detalhes do efeito do laser de CO_2 sobre as amostras irradiadas, foram obtidos com a análise das imagens MEV. Estas corroboram com o resultado sobre a estabilidade da superfície dos VACNTs após tratamento a laser a $50 \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ e após teste de estabilidade. A Figura 6.8 apresentam superfícies dos VACNTs: (a) antes e (b) após teste de estabilidade, bem como imagens dos VACNTs- CO_2 : (c) antes e (d) após imersão em água por 24 h. Conforme observou-se, os VACNTs são crescidos perpendicularmente alinhados e formam uma densa floresta de nanotubos. Este alinhamento é destruído quando as amostras são submetidas ao teste de estabilidade, mas, por outro lado, este comportamento não foi observado para amostra tratada a laser a $50 \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$. A superfície das amostras irradiadas antes e após o teste de estabilidade mantém-se inalteradas morfologicamente, indicando ausência de qualquer efeito de interação superfície-água, mesmo após 24h de imersão dentro deste líquido.

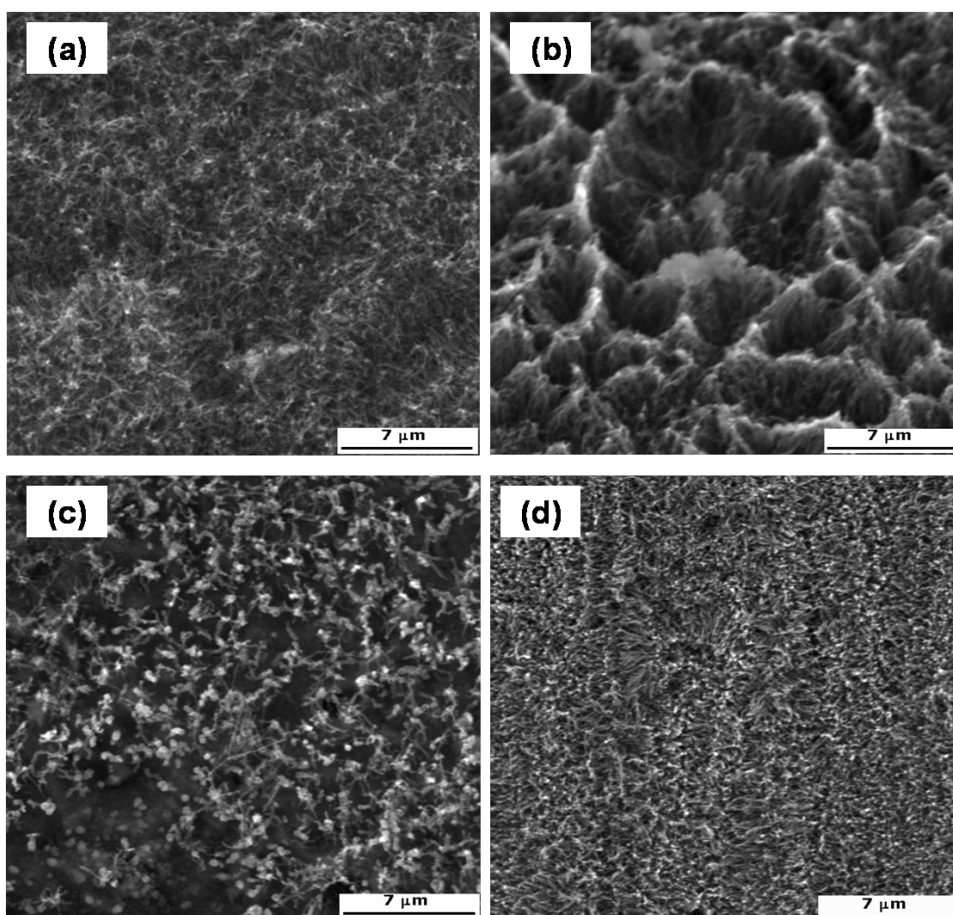


Figura 6.8 - Imagens MEV (topo) das amostras de VACNTs: (a) Antes e (b) Após imersão em água por 24 horas; e das amostras VACNTs-CO₂ a 50 kW.cm⁻²: (c) Antes e (d) Após imersão em água por 24 horas.

Pode-se inferir, a priori, que o efeito da redução do comprimento dos tubos pelo laser, acompanhado pela formação da estrutura tipo gaiola, permite obter uma superfície de VACNTs superhidrofóbica e estável. O primeiro efeito atua no sentido de diminuir a ação capilar dado pela diferença da força de Van der Waals que mantém o alinhamento dos tubos. O segundo efeito, ainda mais importante, favorece o aprisionamento de ar na superfície abaixo da gota, o que previne o espalhamento da água. A baixa densidade de defeitos observada pelos espectros Raman e RDX, está provavelmente correlacionados com o elevado AC obtidos para estas amostras, indicando também que o tratamento a laser não só previne a interação com água pela modificação estrutural dada pela estrutura do tipo gaiola, mas também, provoca alterações químicas, no sentido de diminuir adsorção de oxigênio sobre a superfície dos VACNTs, o que diminui a energia superficial dos mesmos.

6.2 Resultados Experimentais: Controle da Molhabilidade da Superfície dos VACNTs

Nesta seção segue discutido o efeito do controle da molhabilidade dos VACNTs, principalmente pelo efeito da transição de superhidrofílica para superhidrofóbica. Este controle foi alcançado pela irradiação a laser de CO₂ da superfície dos VACNTs-O₂. Pela caracterização das amostras, principalmente pelo cálculo da energia superficial, demonstra-se a grande influência de grupos polares no comportamento da molhabilidade dos filmes de VACNTs. Existe forte correlação entre a parte polar da energia de superfície e o teor de oxigênio incorporado sobre as amostras, durante o processo de oxidação a plasma de O₂. O tratamento a laser, aplicado à superfície superhidrofílica, foi responsável pela progressiva remoção dos grupos contendo oxigênio, tornando assim a superfície superhidrofóbica. Análise de XPS foi empregada nesta fase, o que levou à comprovação dos principais resultados.

6.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 6.9 mostra imagens MEV em alta resolução das seguintes superfícies: (a) Conforme crescidas - VACNTs, (b) Tratadas a plasma de O₂ - VACNTs-O₂ e, (c) Tratadas a plasma de O₂ e subsequentemente tratadas a laser (50 kW.cm⁻²) de CO₂ - VACNTs-O₂CO₂. Embora imagens semelhantes às apresentadas em (a) e (b) já tenham sido discutidas, optou-se por repeti-las nesta seção, apresentando-as em ângulo de 45⁰, para avaliar o efeito morfológico do tratamento a laser de CO₂ sobre a superfície das amostras tratadas a plasma de O₂.

Uma comparação das imagens apresentadas em (a),(b) e (c), permite avaliar que o efeito do laser de CO₂ a 50 kW.cm⁻² sobre a superfície das amostras de VACNTs-O₂, foi o de remoção dos tubos superficiais que foram totalmente danificados durante o ataque a plasma de O₂. Além disso, e mais importante, é que a estrutura da superfície dos CNTs formada em (c) difere sobremaneira da estrutura apresentada em (a), ou seja, o laser de CO₂ aplicado à superfície superhidrofílica dos VACNTs, não só remove os defeitos incorporados à superfície, mas também expõe os tubos das camadas mais internas. Estes tubos estão mais bem organizados e apresentam-se altamente alinhados e livres dos emaranhados iniciais.

Avalia-se também, que o laser de CO₂ a 50 kW.cm⁻² (com demais parâmetros invariáveis), quando aplicado sobre a superfície dos VACNTs-O₂, não levou à for-

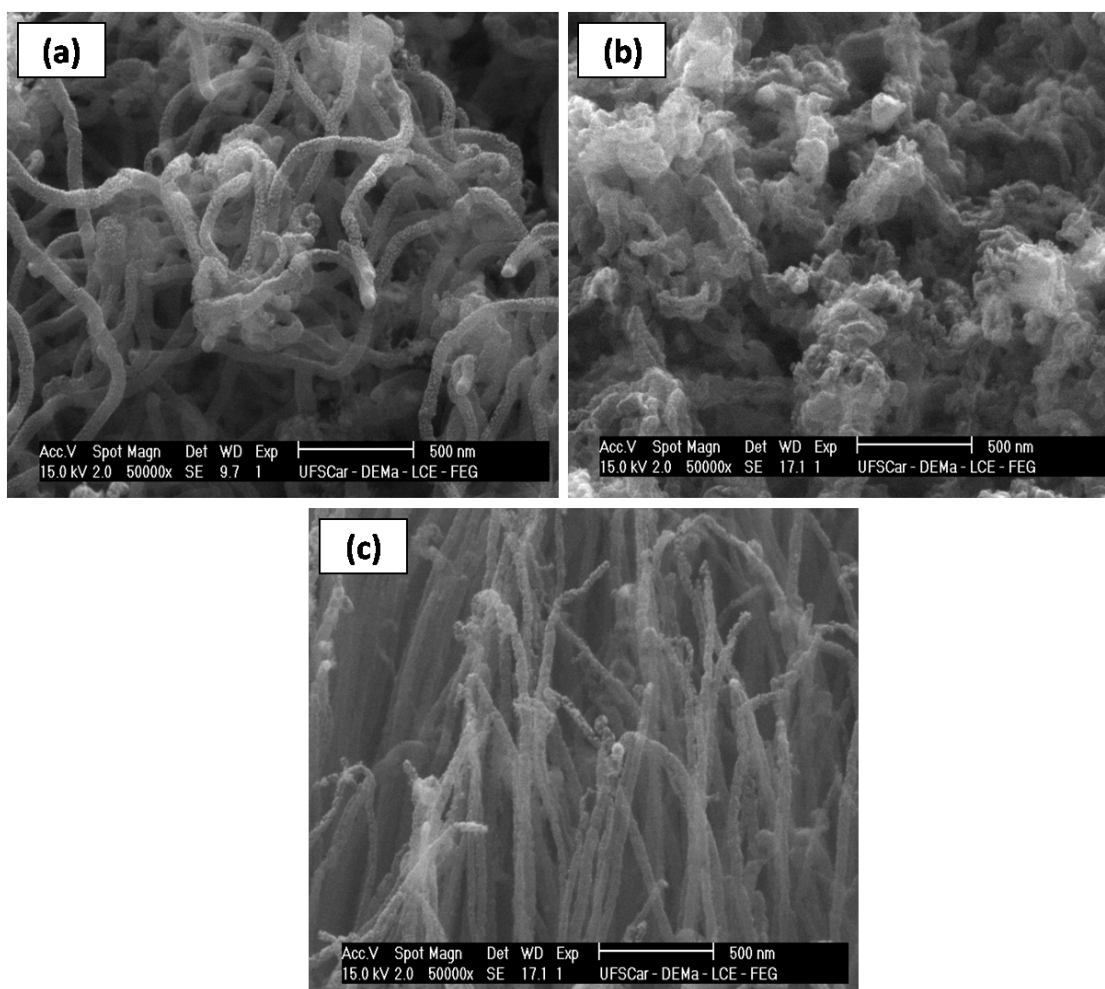


Figura 6.9 - Imagens MEV (45°) alta resolução das amostras (a) VACNTs, (b) VACNTs- O_2 , e (c) VACNTs- O_2CO_2

mação da estrutura do tipo gaiola observada sobre os VACNTs, conforme apresentado nas imagens da Figura 6.4. Para tanto, seria necessário aumentar a energia do laser ou modificar algum dos outros parâmetros, a fim de atingir as camadas mais internas, promovendo a união e ablação das pontas dos tubos. Porém, isto não foi necessário neste estágio, pois a exposição dos tubos alinhados das camadas internas já foi suficiente para que a superfície dos VACNTs- O_2CO_2 se restabelecesse e se tornasse novamente superhidrofóbica. Isto demonstra que a organização inicial da estrutura da superfície dos VACNTs é altamente importante para o efeito do tratamento a laser: sobre as amostras conforme crescidas, o laser confere estabilidade superhidrofóbica, e sobre as amostras submetidas ao plasma de O_2 , confere o reestabelecimento da característica superhidrofóbica.

6.2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Nesta subseção, está apresentada na [Figura 6.10](#) a deconvolução dos espectros Raman (514,5 nm) de primeira ordem para as amostras de (a) VACNTs, (b) VACNTs-O₂ e VACNTs-O₂CO₂ com as seguintes intensidades de irradiação: (c) 15 e (d) 25 (e) 35 e (d) 50 kW.cm⁻². Para a deconvolução dos espectros foi utilizada a curva de ajuste Lorentziana para as bandas D e G e para a banda D' foi utilizada a curva de ajuste Gaussiana. Este procedimento para deconvolução de espectros Raman de primeira ordem tem sido usado por [Mennella et al. \(1995\)](#) e [Antunes et al. \(2007\)](#).

Para a deconvolução do espectro apresentado em (b), (c), e (d) foi necessário adicionar uma banda em torno de ~ 1525 cm⁻¹ para melhor ajuste das curvas, uma vez que é visível a diferença destes espectros com relação aos demais. Esta banda ~ 1525 cm⁻¹ foi utilizada para deconvolução de espectro Raman a 514,5nm por [Osswald et al. \(2005\)](#) para CNTs e, sua origem é a existência de grupos polares incorporados à superfície dos nanotubos. Neste trabalho, não foram avaliadas em detalhe, possíveis mudanças nesta banda, mas somente as mudanças ocorridas nas bandas D e G.

A mudança na banda D pode indicar modificações estruturais das paredes dos nanotubos ([COMPAGNINI et al., 1997](#)), devido à introdução de defeitos e incorporação de diferentes espécies químicas ([FILHO et al., 2003](#)). Também, a banda D' traz informações sobre a desordem da rede em termos da hibridização sp² ([RAO et al., 2000](#)). Os parâmetros de ajustes das curvas para os espectros apresentados, seguem resumidos na [Tabela 6.1](#), com os principais parâmetros de largura de linha, (FWHM do inglês “full width at half maximum”) e razão das áreas integrada para as bandas D e G (ID/IG).

Tabela 6.1 - Resultados dos ajustes das curvas Gaussiana e Lorentziana ao Espectro Raman (514,5 nm) para as amostras analisadas.

| <i>Amostras</i> | <i>banda D(cm⁻¹)</i> | <i>banda G(cm⁻¹)</i> | <i>ID/IG</i> | <i>FWHM(D)</i> | <i>FWHM(G)</i> |
|--|---------------------------------|---------------------------------|--------------|----------------|----------------|
| VACNTs | 1348,4±1,3 | 1577,8±2,2 | 1,6 | 42,0±1,3 | 35,8±2,1 |
| VACNTs-O ₂ | 1350,5±1,5 | 1580,2±2,5 | 1,7 | 91,2±4,8 | 44,5±3,3 |
| VACNTs-O ₂ CO ₂ (15) | 1352,3±2,1 | 1579,9±3,4 | 1,1 | 71,1±1,5 | 48,3±2 |
| VACNTs-O ₂ CO ₂ (25) | 1345,3±2,0 | 1572,7±2,0 | 0,8 | 66,8±2,4 | 46,7±3,1 |
| VACNTs-O ₂ CO ₂ (35) | 1346±2,8 | 1578,2±2,0 | 0,9 | 55,2±1,3 | 38,0±1,8 |
| VACNTs-O ₂ CO ₂ (50) | 1345±1,4 | 1579,4±1,2 | 1,0 | 49,3±3,2 | 36,7±3,7 |

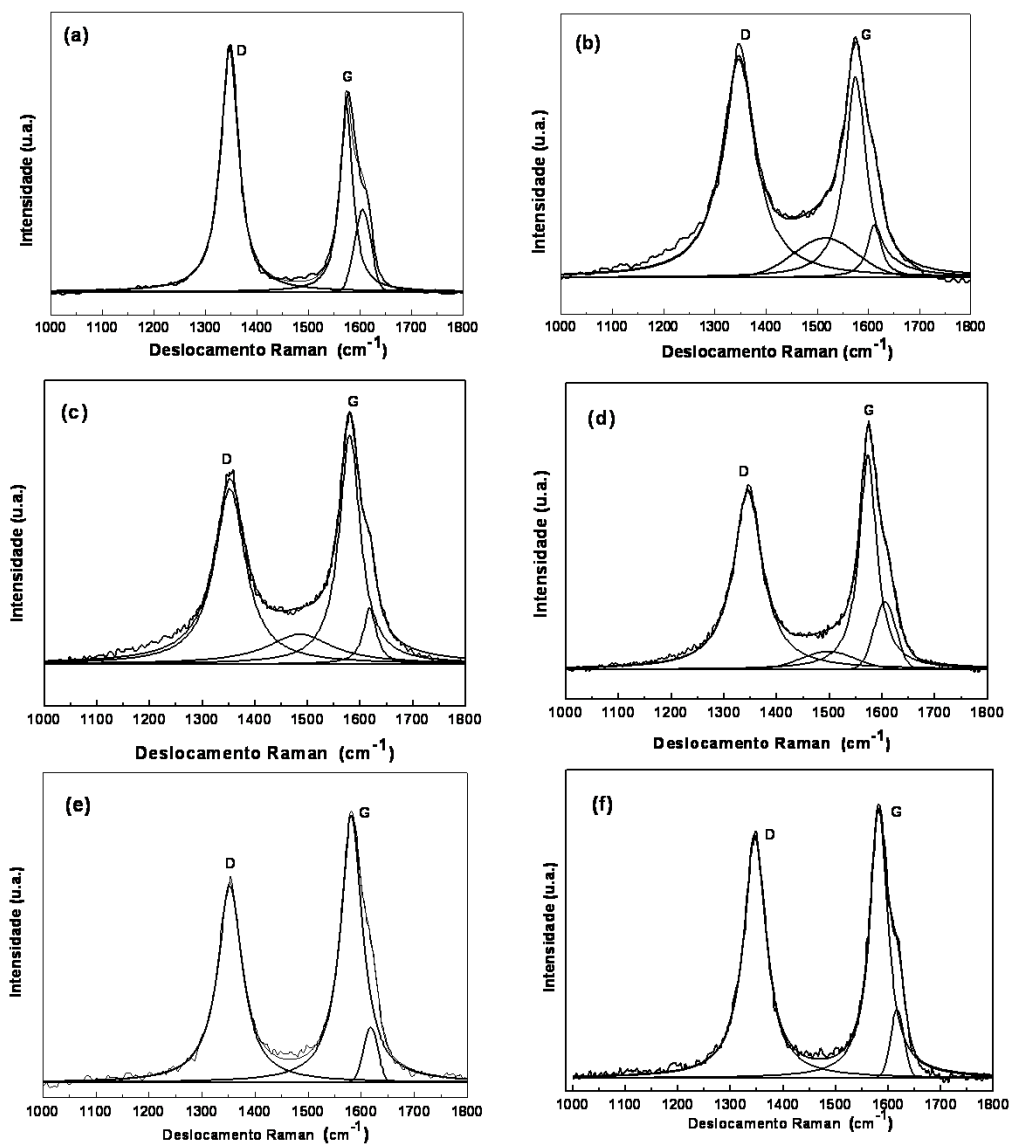


Figura 6.10 - Deconvolução dos espectros Raman (514,5nm) para as amostras: (a) VACNTs, (b) VACNTs-O₂ e ainda das amostras VACNTs-O₂CO₂ para as seguintes intensidades de irradiação: (c) 15, (d) 25, (e) 35, e (f) 50 kW.cm⁻².

A razão das intensidades para as bandas D e G (I_D/I_G) é frequentemente usada como um indicativo do nível de funcionalização ou densidade de defeitos para superfície de CNTs (RAO et al., 2000). Entretanto, esta razão mantém-se quase que inalterada para as amostras VACNTs e VACNTs-O₂. A diminuição da intensidade da banda D ocorre simultaneamente com seu alargamento, bem como o alargamento da banda G. Se ambos os espectros mostram similaridades para as razões I_D/I_G , isto sugere que

as amostras conforme crescidas e a tratada a plasma de O₂ apresentam uma quantidade similar de defeitos estruturais. Entretanto, uma comparação dos espectros das figuras (a) e (b), mostra claramente que este não é o caso, pois o alargamento da banda D é notável. O valor para caracterização do alargamento (FWHM) para a banda D passou de 42 para 91 cm⁻¹. Considerou-se que este parâmetro foi o mais sensível de modificação para mostrar que o tratamento a plasma de O₂ foi efetivo para provocar uma modificação estrutural com diferentes espécies químicas anexadas à superfície dos VACNTs. De acordo com [Dorai e Kushner \(2003\)](#) e outros estudos ([BOUDOU et al., 2003](#)), é razoável assumir que a reação do oxigênio atômico altamente energético, quebra algumas ligações do tipo C-C da cadeia de carbono, facilitando a incorporação de grupos carboxílicos, o que melhora a molhabilidade dos VACNTs-O₂ pela mudança em sua polaridade. No entanto, observa-se que o tratamento a laser de CO₂, aplicado às amostras funcionalizadas por O₂, foi responsável pelo reestabelecimento das características dos VACNTs, isto pode ser observado pelas características dos espectros apresentado em (c),(d),(e) e (f), e dados da [Tabela 6.1](#), que gradativamente vai assemelhando-se ao espectro apresentados em (a). O tratamento a laser de CO₂ melhorou a cristalinidade das amostras de VACNT-O₂ pela remoção das espécies químicas incorporadas à superfície por oxidação. Esta remoção se mostra gradativa e é dada em função da intensidade de irradiação do laser. A razão ID/IG para as amostras irradiadas diminui significativamente, o que mostra uma redução gradual da densidade de defeitos promovido pela elevada taxa de aquecimento local do laser. Este tratamento também promove um estreitamento das bandas D, G das amostras tratadas a plasma, para um nível similar ao da amostra conforme crescidas, comprovando que realmente ocorre uma recuperação das características estruturais das amostras oxidadas.

6.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)

A técnica XPS fornece, entre outras, informações sobre a composição química da superfície de um material, o estado de coordenação e hibridização dos elementos presentes e o tipo de ligação química formada, com sensibilidade suficiente para analisar alterações em ambientes químicos complexos, como a superfície de nanotubos de carbono. Aqui, a técnica foi utilizada para confirmação e quantificação dos grupos funcionais oxigenados introduzidos na superfície dos nanotubos após tratamento a plasma de O₂ e, subseqüentemente para confirmar a remoção destes grupos por tratamento a laser de CO₂, conforme já caracterizado por Raman.

A Figura 6.11 apresenta os espectros de alta resolução para o sinal de fotoemissão do carbono C1s, assim como o resultado dos ajustes realizados, para as amostras de (a) Conforme obtidas (VACNTs), (b) Após o tratamento a plasma de oxigênio (VACNTs-O₂) e (c) Após tratamento a plasma de O₂ e a laser de CO₂ a 50 kW.cm⁻² (VACNTs-O₂CO₂). Os valores de posição dos picos (energia de ligação) e, porém, a porcentagem relativa (área sob as curvas do ajuste) está disposta na Tabela 6.2. Observa-se que a porcentagem relativa dos grupos oxigenados apresentados na Tabela 6.2 é referente ao oxigênio ligado a carbono.

A área integrada do pico é proporcional ao número de fotoelétrons ejetados no volume detectado, fornecendo informações quantitativas das ligações químicas na superfície da amostra. Os parâmetros de ajuste para cada componente, como posição do pico (energia de ligação) e largura a meia altura, foram estimados levando-se em consideração valores médios obtidos na literatura para o estudo de materiais carbonáceos oxidados (BANERJEE; STANISLAUS, 2002; YANG, 2002; YING, 2003; OKPALUGO, 2005; DE-QUAN; SACHER, 2006).

Tabela 6.2 - Porcentagem relativa das diferentes componentes obtidas a partir do ajuste para o sinal C1s dos espectros XPS das amostras analisadas.

| Atribuição | Energia de ligação(eV) e e % referente | | |
|----------------------------------|--|-----------------------|---------------------------------------|
| | VACNTs | VACNTs-O ₂ | VACNTs-O ₂ CO ₂ |
| C-C (sp ²) | 284,7(61,7) | 284,8(48,8) | 284,6(63,3) |
| C-C sp ³ | 285,5(21,6) | 285,9(9,8) | 285,7(14,3) |
| C-O, C-O-C ou C-OH | 286,6(7,7) | 286,6(16,8) | 286,7(10) |
| C=O (<i>aldeídos, cetonas</i>) | 287,5(2,2) | 287,9(10,8) | 287,8(6,7) |
| COO- (<i>ac. carboxílicos</i>) | 289,2(2,9) | 289,4(7,9) | 289,7(3,7) |
| π - π^* | 291,3(3,9) | 291,6(5,9) | 291,5(2,0) |

Análises XPS, também foram utilizadas para avaliar o efeito do laser de CO₂ sobre a superfície dos VACNTs tratados a plasma. A deconvolução do XPS foi realizada para a intensidade de irradiação do laser a 50 kW.cm⁻². A deconvolução do pico em C1s das amostras, neste caso, mostrada na Figura 6.11 (c), mostrou que a irradi-

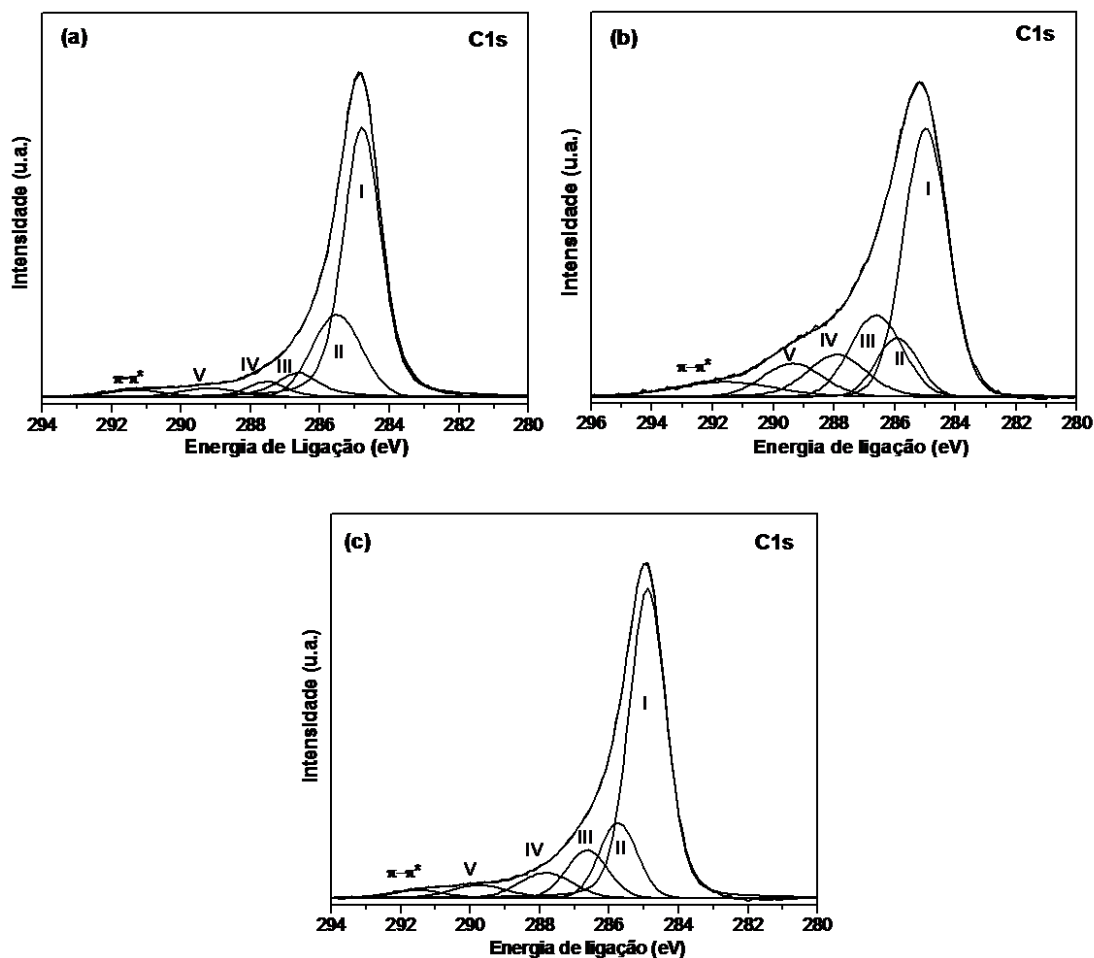


Figura 6.11 - Espectros XPS de alta resolução da região de fotoemissão do carbono C1s (intervalo de energia entre 294 a 280 eV), ajustados utilizando-se software Fityk 0.92, para as seguintes amostras: a) Conforme obtidas (VACNTs), (b) Tratadas a plasma de oxigênio (VACNTs-O₂) e (c) Tratadas a plasma e a laser de CO₂ a 50 kW.cm⁻² (VACNTs-O₂CO₂).

ação a laser restaura as características dos VACNTs-O₂CO₂ para os VACNTs. Ou seja, os espectros XPS Figura 6.11 (c) e Figura 6.11 (a) são similares. Os picos C1s deconvoluídos, apresentam energia de ligações em 284,6, 285,7, 286,7, 287,8, 289,7 e 291,5 eV. Observa-se que pela irradiação do laser sobre os VACNTs-O₂, os grupos funcionais oxigenados introduzidos na superfície dos nanotubos foram removidos. Isto pode ser averiguado pelo estreitamento do espectro XPS e pelos dados da porcentagem relativa nas respectivas energias de ligações desses grupos, que diminuía

sensivelmente, levando a valores próximos aos dos VACNTs. A curva para o pico C1s da amostra de VACNTs dada na [Figura 6.11 \(a\)](#) foi deconvoluída em 06 componentes, com energias de ligação localizadas a: 284,7, 285,5, 286,6, 287,5, 289,7 and 291,3 eV. Estas energias de ligações correspondem a carbonos alifáticos com ligações C-C tipo sp^2 , C-C tipo sp^3 , átomos de carbono oxidados com ligações C-O, C-O-C ou C-OH (álcool eter, etc.), átomos de carbono com ligações duplas C=O (aldeídos), e átomos de carbono com ligações COO- (ácidos carboxílicos), respectivamente ([HUESO et al., 2007](#); [BOUDOU et al., 2003](#); [ESTRADE-SZWARCKOPF, 2004](#)). A última componente a 291,3 eV, refere-se à energia de transição da ligação $\pi-\pi^*$ ([OKPALUGO et al., 2005](#)). Após exposição da amostra VACNTs ao ataque a plasma de oxigênio, da [Figura 6.11 \(b\)](#), a curva para ajuste do pico em C1s também foram deconvoluídos em 06 componentes com energias de ligações a 284,8, 285,9, 286,6, 287,9, 289,4, and 291,6 eV. Conforme pode ser visto no espectro (b) e também pelos dados da [Tabela 6.2](#), os principais picos a 286,6, 287,9 e 289,4 eV tiveram um significativo aumento de área, bem como um aumento percentual relativo nas suas energias de ligação, em relação ao espectro dos VACNTs. Isto infere que a formação de ligações de átomos de carbono com oxigênio, foi predominante na etapa após plasma de oxigênio. Principalmente, com a formação de grupos carboxílicos que foram anexados nas pontas dos CNTs. Além disso, o pico com energia de ligação em torno de 284,9 eV e 285,9 eV apresentaram um deslocamento de energia com relação à energia de ligação dos VACNTs conforme crescidas.

De fato, a técnica a plasma de oxigênio, promove uma forte introdução de espécies oxigenadas sobre a superfície dos VACNTs. A porcentagem de Carbono e Oxigênio sobre a superfície das amostras, medidas a partir de análises XPS variou de 97,2 % e 2,8 % para as amostras de VACNTs e de 78,1 % e 18,9 % após o tratamento a plasma. Ainda, a técnica a laser de CO_2 efetivamente promove a remoção dos grupos oxigenados introduzidos durante a funcionalização e esta é gradativa. Isto pode ser demonstrado a partir da [Figura 6.12](#) que mostra a porcentagem total de Carbono e Oxigênio sobre a superfície em função da intensidade de irradiação a laser de CO_2 a 25, 35 e 50 $kW.cm^{-2}$.

A porcentagem de oxigênio diminui em função da intensidade do laser, e foi neste caso de 15,9, 10,9 e 7,2 %, respectivamente. E a porcentagem de carbono, aumentou e foi de 79,5, 88,7 e 92,2 %. Estes dados permitem dizer que as espécies químicas introduzidas durante a funcionalização, foram responsáveis pela grande variação da

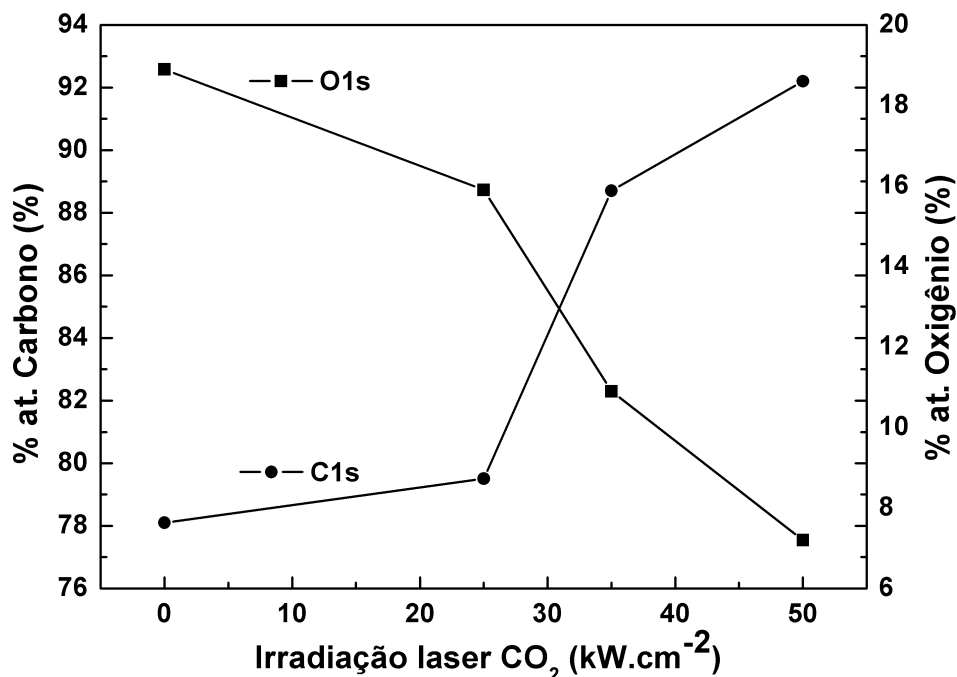


Figura 6.12 - Porcentagem atômica de Carbono e Oxigênio em função da Intensidade de irradiação do laser de CO₂ sobre a superfície dos VACNTs-O₂.

molhabilidade dos VACNTs, dada pela abrupta diminuição do AC, conferindo então característica superhidrofílica. Com a irradiação a laser de CO₂ sobre estas amostras funcionalizadas, a restituição da superfície em termos dos aspectos morfológicos, estruturais e de composição química, também foram demonstradas nesta seção. Faz-se necessário agora, avaliar medidas de molhabilidade após a aplicação da técnica de irradiação a laser, para confirmar o total controle de molhabilidade em termos de energia de superfície.

6.3 Experimento de Molhabilidade

Pela aplicação da irradiação a laser a diferentes intensidades (15, 25 35 e 50 kW.cm⁻²) sobre a superfície dos VACNTs e sobre a superfície superhidrofílicas (VACNTs-O₂), foi possível obter a total restituição da superhidrofobicidade dos VACNTS e o controle da molhabilidade dos mesmos. Medidas do ângulo de contato e de energia de superfície para ambas as técnicas empregadas nesta tese, comprovam os resultados.

6.3.1 Ângulo de Contato e Energia Superficial

A princípio, avalia-se que a restituição da superhidrofobicidade das amostras superhidrofílicas, se faz progressivamente em função da intensidade da energia do laser. Já observou-se que os filmes de VACNTs são superhidrofóbicos instáveis com um AC de $144^\circ \pm 6$. Após plasma de oxigênio, o valor de AC destes filmes passou para 0° , devido a modificação da energia de superfície, principalmente em termos da polaridade da energia superficial. Aplicou-se o laser de CO_2 sobre a superfície dos VACNTs e, também, sobre a superfície dos VACNTs- O_2 , e observou-se que o valor dos ACs variaram significativamente com a intensidade de irradiação sobre a superfície funcionalizada. O comportamento da mudança no valor de AC em função da intensidade do laser está representado na [Figura 6.13](#).

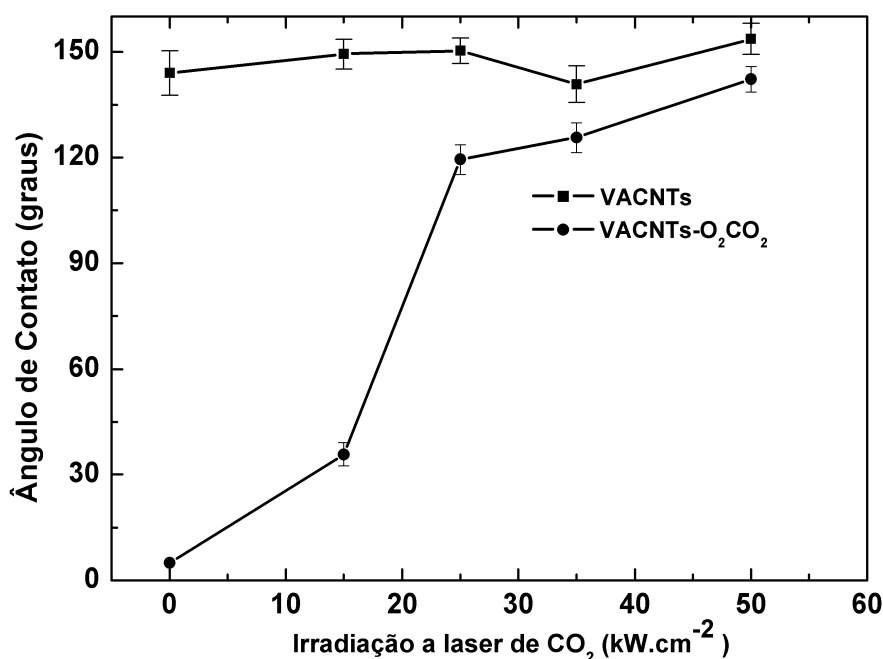


Figura 6.13 - Valor medido do Ângulo de Contato para água em função da Intensidade de irradiação do laser de CO_2 para as amostras de VACNTs e VACNTs O_2CO_2 .

Observou-se que o valor do AC para os filmes de VACNTs não teve grandes modificações em função da intensidade de irradiação do laser de CO_2 , neste caso, o valor

médio de AC ficou em torno de $146^\circ \pm 4$, atingindo um valor máximo de $157^\circ \pm 4,4^\circ$, para uma intensidade de 50 kW.cm^{-2} . Conforme já discutido, o grande efeito do laser de CO_2 sobre a superfície dos VACNTs é torná-los superhidrofóbicos estáveis, mesmo que grandes alterações no AC não seja observado para a faixa de intensidade de irradiação utilizada. Por outro lado, o laser de CO_2 aplicado sobre a superfície das amostras de VACNTs funcionalizadas promove um aumento gradativo do AC em função da intensidade de irradiação, até que este atinge um valor máximo em torno de $142^\circ \pm 4,4^\circ$ ($I=50 \text{ kW.cm}^{-2}$). Neste caso, o laser de CO_2 remove progressivamente as camadas superficiais dos CNTs e com estas, grupos oxigenados que foram introduzidos durante a funcionalização. Estes resultados evidenciam o reestabelecimento da superhidrofobicidade dos filmes de VACNTs a partir da característica superhidrofílica, o que permite o controle total sobre a molhabilidade dos mesmos.

Mais detalhes sobre o efeito da irradiação do laser de CO_2 , são avaliados pela interação da superfície das amostras analisadas com diferentes líquidos-teste. Estes resultados podem ser vistos na [Figura 6.14](#), que mostra os valores de AC para cada líquido utilizado, em função do aumento da intensidade do laser de CO_2 , sobre as superfícies dos VACNTs conforme crescidos, apresentado na [Figura 6.14 \(a\)](#) e, após plasma de oxigênio, mostrado na [Figura 6.14 \(b\)](#).

Como se observa, em ambas situações, ocorreu um aumento do valor dos ACs para líquidos polares com o aumento da intensidade de irradiação do laser, indicando um aumento na hidrofobicidade ([MATTIA et al., 2006](#)) dos filmes de VACNTS. Para comprovar este efeito foi realizado um estudo sistemático da interação da superfície dos VACNTs e VACNTs- O_2 em função da intensidade de irradiação a laser, com os líquidos-teste. Este estudo analisa o efeito da modificação química ocorrida para cada tratamento de superfície investigado a partir do método de Owens e Wendt, o que segue descrito na [Tabela 6.3](#).

Enfatiza-se que o valor da energia de superfície para as amostras conforme crescidas (VACNTs) foi de $50,5 \text{ mJ.m}^{-2}$, com $48,7$ e $1,8 \text{ mJ.m}^{-2}$ para suas componentes dispersiva e polar, respectivamente. Para as amostras funcionalizadas (VACNTs- O_2), foi de $64,7 \text{ mJ.m}^{-2}$, com $24,7$ e 40 mJ.m^{-2} . Nota-se que ocorre um grande aumento da parte polar da energia de superfície das amostras funcionalizadas. O tratamento a laser de CO_2 sobre a superfície dos VACNTs não altera significativamente os valores da energia superficial total, ficando esta em torno de $49,5 \text{ mJ.m}^{-2}$, sendo $47,2$ e $2,3 \text{ mJ.m}^{-2}$ para suas componentes dispersiva e polar, respectivamente. Mas,

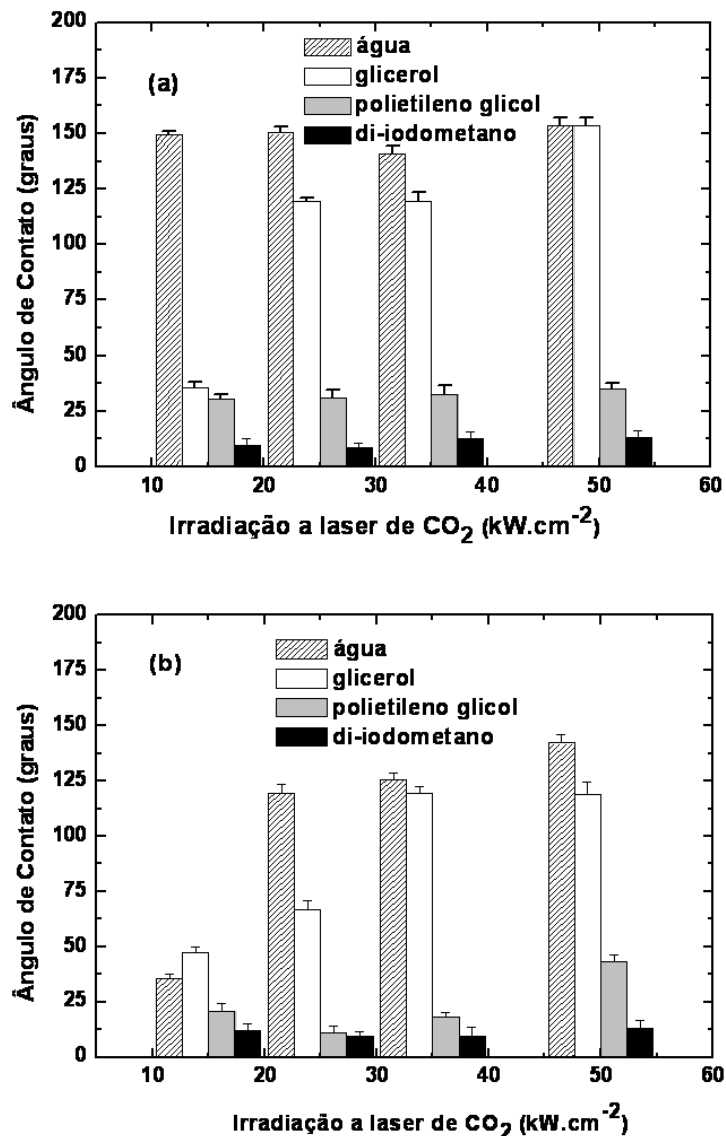


Figura 6.14 - Relação entre os ângulos de contato medidos em função da irradiação a laser de CO₂ sobre as superfícies (a) VACNTs e (b) VACNTs-O₂.

observa-se que o tratamento a laser provoca uma profunda modificação da energia de superfície quando aplicado à superfície das amostras funcionalizadas. Verifica-se um aumento gradual da componente dispersiva e uma diminuição da componente polar, em função da intensidade de irradiação. A componente dispersiva passou de 24,7 mJ.m⁻² (0 kW.cm⁻²) para 49,2 mJ.m⁻² (50 kW.cm⁻²), enquanto que a componente polar diminuiu de 40 mJ.m⁻² (0 kW.cm⁻²) para 1,7 mJ.m⁻² (50 kW.cm⁻²). O valor

Tabela 6.3 - Cálculo da energia superficial e componentes dispersiva e polar, calculada a partir do método de Owens e Wendt, das amostras analisadas em função da Irradiação a laser de CO₂.

| <i>Laser CO₂</i> | γ (mJ.m ⁻²) | | γ^d (mJ.m ⁻²) | | γ^p (mJ.m ⁻²) | |
|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|
| | VACNTs | VACNTs-O ₂ | VACNTs | VACNTs-O ₂ | VACNTs | VACNTs-O ₂ |
| 0 | 50,5 | 64,7 | 48,7 | 24,7 | 1,8 | 40 |
| 15 | 49,2 | 50,7 | 43,7 | 44,9 | 7,5 | 5,8 |
| 25 | 47,6 | 52,3 | 44,6 | 44,5 | 3 | 7,8 |
| 35 | 49,5 | 50,1 | 46,3 | 46,5 | 3,2 | 3,6 |
| 50 | 49,5 | 50,9 | 47,2 | 49,2 | 2,3 | 1,7 |

da componente polar em I=50 kW.cm⁻², atinge o valor obtido para as amostras de VACNTs, que foi de 1,8 mJ.m⁻², o que mostra a restauração ao valor original das amostras conforme crescidas (VACNTs), mas o valor da componente dispersiva atinge um valor consideravelmente maior. Isto contribui para o fato de que com o tratamento a laser de CO₂, principalmente para I=50 kW.cm⁻² das amostras de VACNTs fornece um elevado valor de AC, com maior hidrofobicidade.

Para melhor esclarecimento sobre o efeito do laser de CO₂ sobre as amostras funcionalizadas, segue mostrado na [Figura 6.15](#) uma interessante relação entre a energia de superfície, dada pelos valores apresentados na [Tabela 6.3](#) em função da porcentagem de oxigênio das amostras tratadas.

Nesta figura, podem-se verificar três curvas: Uma para energia de superfície total, e as outras duas correspondendo à parte dispersiva e polar. O valor da energia de superfície total é aproximadamente constante, mas aumenta para maiores valores de porcentagem de oxigênio. A curva da parte dispersiva diminui suavemente com o aumento do teor de oxigênio. Por outro lado, no entanto, a parte polar varia significativamente com o teor de oxigênio, dado por uma curva exponencial crescente, com um parâmetro de correlação R=0,9984. Por esta figura, torna-se claro que a energia de superfície dos VACNTs e assim seu comportamento de molhabilidade, estão correlacionados com o efeito da introdução de grupos polares à superfície dos mesmos, e que o laser de CO₂ permite o controle total desta molhabilidade. Apesar de encontrar na literatura estudos que mostram a variação da energia de superfície dos VACNTs, empregando outros métodos de funcionalização, nenhum destes mostra a

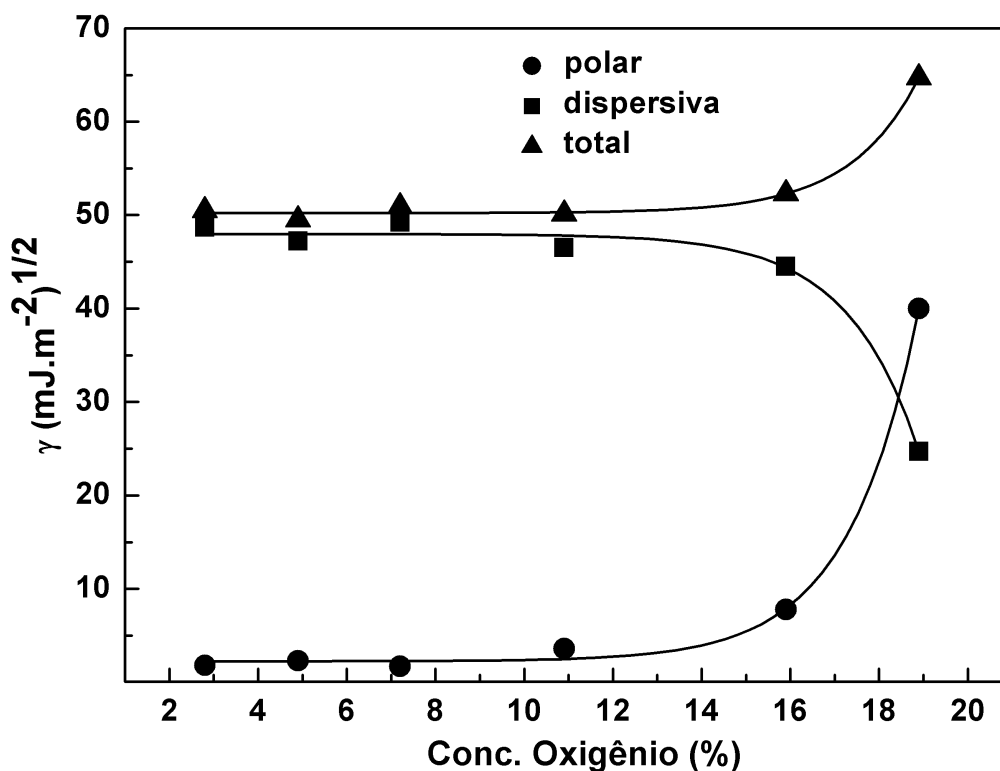


Figura 6.15 - Correlação entre a energia de superfície em função da porcentagem de oxigênio das amostras analisadas.

grande variação e a precisão do controle da molhabilidade, encontrada neste trabalho (RAMOS et al., 2011). A razão disto, é que o plasma de oxigênio é realmente efetivo para introduzir grupos oxigenados à superfície dos VACNTs, com um elevado teor de oxigênio, encontrado aqui a 18% para apenas 2 min de tratamento a plasma; enquanto que na literatura encontra-se valor máximo de 14,4 % de oxigênio para um processo de oxidação da superfície de CNTs em ácido nítrico para um tratamento a 24 h (LAKSHMINARAYANAN et al., 2004). A dependência exponencial mostrada na Figura 6.15, para a parte polar da energia de superfície, explica porque obtivemos o caráter superhidrofílico enquanto outros autores apenas observaram uma redução limitada do ângulo de contato.

O estudo apresentado nesta seção, mostra que as duas técnicas utilizadas para tratamento da superfície dos VACNTs, foram efetivas para o total controle da molhabilidade destes filmes, de superhidrofílico a superhidrofóbico. Além disso, demonstrou-se a grande influência dos grupos polares anexados à superfície dos filmes, o que aumen-

tou a energia superficial das amostras tratadas a plasma. Além disso, tem-se os filmes tratados a laser de CO₂, que em primeiro momento foi responsável pela superhidrofobicidade permanente dos VACNTs e, quando esta técnica foi aplicada à superfície superhidrofílica, reestabeleceu a superhidrofobicidade dos VACNTs (RAMOS *et al.*, 2010a).

No próximo capítulo, seguem mostrados estudos obtidos pela associação das duas técnicas aqui utilizadas. O efeito associado de ambas possibilitou criar microcanais na superfície das amostras, através dos quais, observou-se efeito de confinamento e espalhamento de água.

7 EFEITO DE CONFINAMENTO E ESPALHAMENTO DA ÁGUA DENTRO DOS MICROCANAIS FABRICADOS SOBRE A SUPERFÍCIE DOS VACNTs-O₂.

Neste capítulo apresentam-se alguns resultados obtidos pelo controle da molhabilidade dos VACNTs utilizando ambas as técnicas de modificação superficial, ataque a plasma de oxigênio e irradiação a laser de CO₂. Descreveu-se a criação de microcanais pela técnica de irradiação a laser de CO₂ sobre a superfície superhidrofílica dos filmes de VACNTs. Um efeito de confinamento e espalhamento da água através destes canais foi avaliado preliminarmente. O que se espera com este estudo é a possibilidade de aplicação destes sistemas para condução superficial de líquidos como os utilizados em sistemas microfluídicos.

Dispositivos microfluídicos são basicamente compostos por canais que permitem o fluxo de líquidos em escala nano ou de micro-litros. Atualmente, a tecnologia de dispositivos microfluídicos é utilizada nas áreas da química, biologia e medicina, com a proposta de aplicação para redução de custo de análises. Um microcanal típico de vidro, sobre o qual nanotubos de carbono foram crescidos, encontrado na literatura, tem as seguintes dimensões: 10 mm de comprimento x 100 μm de largura x 10 μm de profundidade (HU; LI, 2007; WU et al., 2008). Além desses, existem sistemas que permitem a condução de líquidos a sistemas ainda menores, como sistemas utilizados para detecção de moléculas em sistemas biológicos, ou para detecção de analitos para concentrações em partes por bilhão (CHOONG et al., 2008). Interesses em dispositivos nanom e microfluídicos aumentou com a grande viabilidade dos nanotubos de carbono para este sistema, como suas dimensões para condução capilar de líquidos, sendo empregadas como sensores, para reconhecimento de enzimas específicas, proteínas e DNA (TSANG et al., 1995; SOTIROPOULOU; CHANIOTAKIS, 2003). Para detecção e redução de íons metálicos em ambientes aquáticos (STAFIEJ; PYRZYNSKA, 2007; LEE et al., 2007) e eletrodos (SHARIAR; HINOUE, 2010), o efeito de preenchimento capilar e dinâmica de fluidos são considerados importantes (HALDEMAN et al., 1969; ROWELL et al., 2006).

Com toda esta potencialidade neste campo, avalia-se que o estudo realizado neste trabalho, fornece subsídios para os filmes de VACNTs serem utilizados para sistemas de fluxo de líquidos, pois o controle da molhabilidade destes foi conseguido e, este é essencial para o sucesso da fabricação de tais sistemas. O controle da molhabilidade da superfície dos VACNTs levou Kim et al. (2009) a produzir dispositivos

formados por canais na ordem de nano e micro escalas. Estes foram compostos por CNTs e polidimetilsiloxano (PDMS), fotolitograficamente fabricados. Especificamente o PMDS foi usado para estabilizar a superfície superhidrofóbica dos filmes de CNTs. Os canais micro-fabricados neste trabalho, foram feitos sobre a superfície dos VACNTs-O₂, sem utilização de nenhuma forma litográfica complexa. Apenas foi utilizado o efeito combinado da funcionalização a plasma de oxigênio e tratamento a laser de CO₂.

7.1 Resultados Experimentais: Fabricação dos microcanais

Os filmes de VACNTs hidrofóbicos, foram obtidos sobre substrato de Ti com 1x1 cm². Os filmes apresentam aproximadamente comprimento de 25 μm e 50 nm de diâmetro. Os filmes superhidrofílicos (VACNTs-O₂) foram obtidos pelo ataque a plasma de oxigênio e as regiões superhidrofóbicas (VACNTs-CO₂), pela irradiação a laser de CO₂. Os microcanais foram criados sobre a superfície dos VACNTs-O₂ pela irradiação a laser de CO₂. Estes microcanais são superhidrofóbicos e estáveis. O parâmetro do laser utilizado tem diâmetro de feixe de 300 μm, número de ciclos de aquecimento igual a 20, velocidade de varredura de 1000 mm.s⁻¹, resolução igual a 300 ppp, intensidade de irradiação igual a 50 kW.cm⁻² e distância do feixe à amostra de 90 cm. Com estes parâmetros, a largura do menor microcanal fabricado foi de 20 μm.

7.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 7.1 mostra imagens MEV de um microcanal típico formado sobre a superfície dos VACNTs-O₂. Conforme pode ser visto, na Figura 7.1 (a) estes canais são bem definidos e apresentam dimensões na ordem de 1 cm de comprimento e, 240 μm de largura. Na Figura 7.1 (b) é apresentado outro canal com largura maior, em torno de 1500 μm. Pode-se verificar também, que em ambas as figuras, os microcanais formados apresentam pequenas trilhas, que estão estimadas na ordem de 15 a 20 μm de largura.

Os microcanais formados pela irradiação a laser de CO₂, são superhidrofóbicos e estáveis. O papel desempenhado pelo laser é o de evaporação e/ou corte superficial dos tubos a partir de sua superfície, o que leva à formação de um perfil superhidrofóbico que é mais profundo, ou seja, os canais superhidrofóbicos estão em um nível menor que os canais superhidrofílicos.

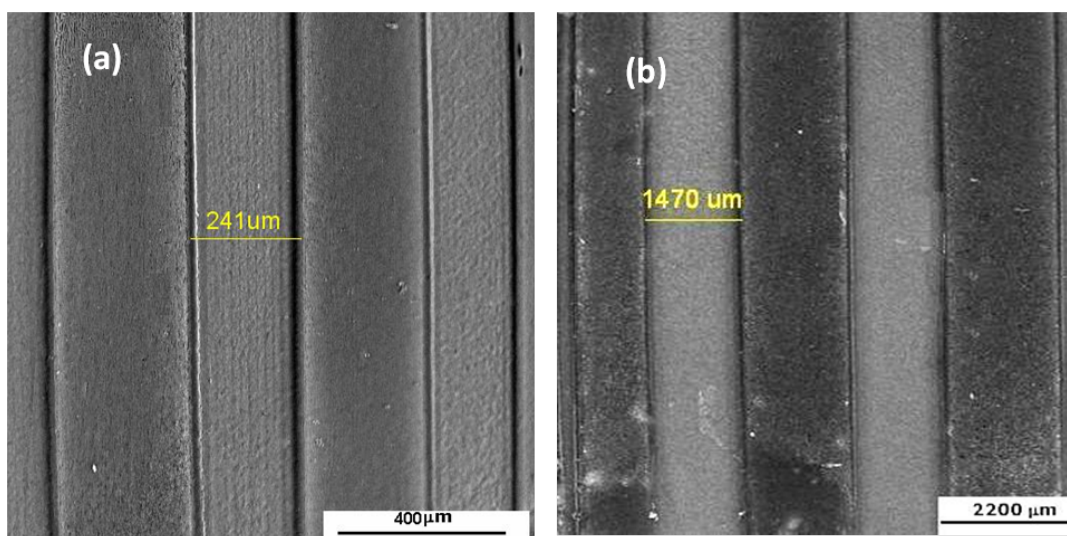


Figura 7.1 - Imagens MEV de um microcanal típico construído sobre a superfície funcionalizada a plasma de O_2 pela irradiação a laser de CO_2 , mostrando detalhes das dimensões dos canais.

O perfil dos microcanais está representados na Figura 7.2. A Figura 7.2 (a) mostra que ocorreu um encurtamento dos tubos, formando um microcanal com uma profundidade da ordem de $\sim 15 \mu m$. Uma vez que o tamanho total dos tubos é de aproximadamente $31 \mu m$, observou-se que o laser foi responsável pela redução do tamanho destes em aproximadamente 50%. Notou-se ainda, que o microcanal está delimitado pela região irradiada e não irradiada, sendo que esta última correspondente à região funcionalizada por grupos polares. Imagens FEG-SEM, mostrada na Figura 7.2 (b), notou-se que existe uma região de transição, criada pelo efeito de aquecimento do laser. Esta região é de extrema importância para manter o confinamento da água na superfície superhidrofílica, que neste caso, está em um nível mais elevado.

Os microcanais foram adequadamente construídos sobre a superfície funcionalizada dos VACNTs. Suas dimensões permitem utilizá-los para aplicações de condução superficial de microfluídicos, o que será objeto de investigação futura. O fato de que o aspecto de condução superficial de líquidos utilizando nanotubos de carbono, bem como o comportamento de fluídos dentro dos nanotubos ser ainda uma questão não totalmente entendida, exige, portanto, investigação à parte. Apresenta-se aqui um estudo que abre possibilidades de uma aplicação tecnológica que permite o desenvolvimento de dispositivos microfluídicos de nanotubos de carbono. O que se

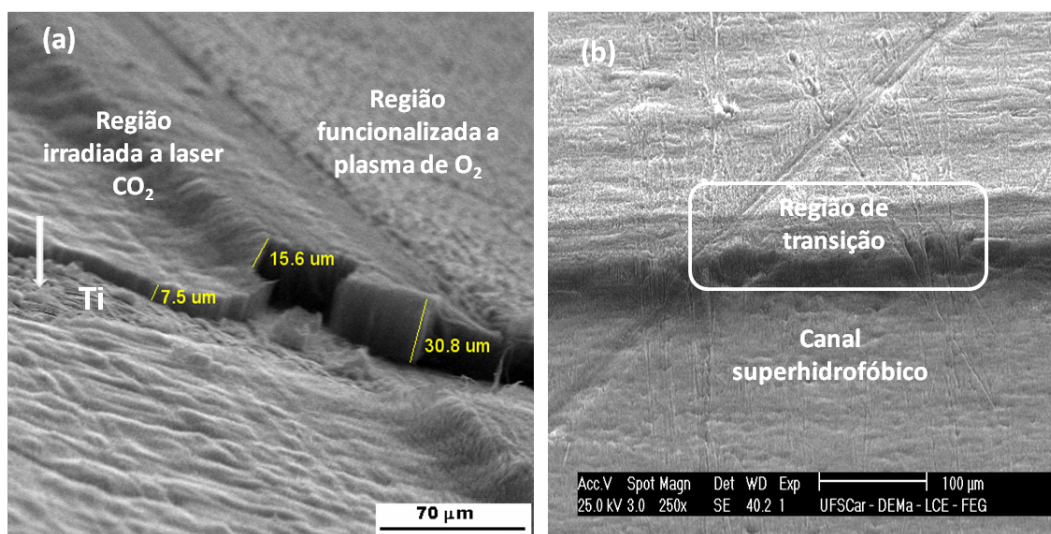


Figura 7.2 - (a) Imagens MEV apresentando o perfil dos microcanais formados sobre a superfície dos VACNTs, com detalhes das regiões irradiadas e não irradiadas. A profundidade do microcanal criado foi de $\sim 15 \mu\text{m}$. (b) Apresenta imagens por FEG-SEM, com detalhe da região de transição.

verificará, é o aspecto de transferência de líquidos pelos microcanais, sem considerar efeitos de dinâmica de fluidos.

7.1.2 Efeito de Confinamento e Espalhamento da água.

Aspectos morfológicos das regiões superhidrofóbica (dentro dos microcanais) e superhidrofílica (fora dos microcanais) após a interação com a água, são mostrados nas imagens MEV da Figura 7.3 (a e b). Conforme o esperado, diferentes padrões de molhabilidade podem ser vistos para cada região. Na Figura 7.3 (a) observa-se que para a região superhidrofílica, os tubos estão unidos pelas pontas, isto devido ao enfraquecimento das interações dadas por Van der Waals, enquanto que na região superhidrofóbica os tubos mantêm totalmente alinhados. Um detalhe da região de interface, mostrado na Figura 7.3 (b), também demonstra o efeito superhidrofóbico promovido pelo laser de CO_2 , que comprova efetivamente que a água somente tem interação com a região superhidrofílica.

A Figura 7.4, mostra uma sequência de fotos tomadas a partir do microscópio Leica Stereoscope-EC3, instalada no LAS/INPE, que mostram o efeito de confinamento e espalhamento de água nos microcanais formados sobre a superfície dos VACNTs- O_2 . A Figura 7.4 (a) mostra as características dos microcanais formados, que neste

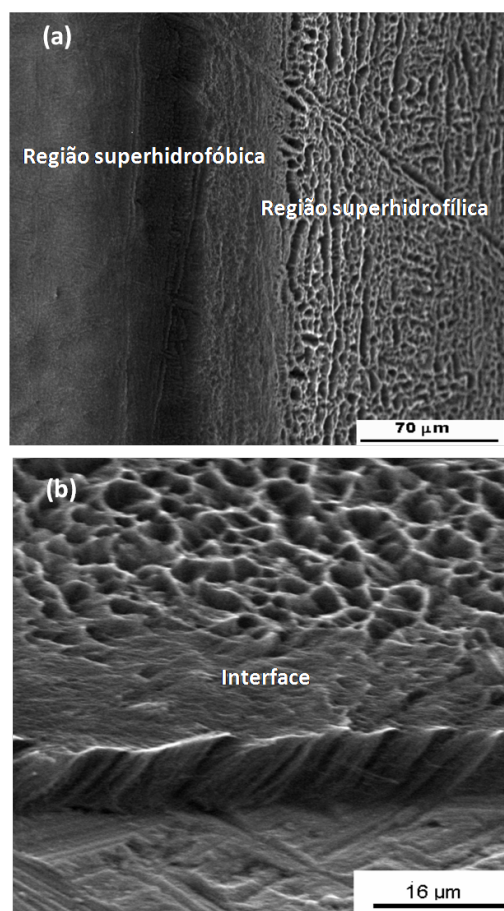


Figura 7.3 - Imagens MEV: (a) Apresentando o perfil de molhabilidade das regiões superhidrofóbica e superhidrofílica dos microcanais formados, (b) Representa um detalhe da região de interface, sem interação com água.

caso, apresenta $665 \mu\text{m}$ de largura sendo delimitado por regiões superhidrofílicas de $1880 \mu\text{m}$ de largura. Observa-se a evolução do espalhamento de uma gota de água, estrategicamente pipetada no topo da superfície superhidrofílica, que está trada na Figura 7.4 (b). Salienta-se que esta superfície está aberta ao ar. Uma gota de água equivalente a $3 \mu\text{L}$ foi utilizada para este experimento, o que foi suficiente para molhar a área que envolve a Figura 7.4 (b).

Gotas de água adicionais, de $3 \mu\text{L}$ foram necessárias para o progresso da molhabilidade levando a área molhada apresentada na Figura 7.4 (c), (d), (e), (f). Estima-se uma quantidade equivalente a $\sim 10 \mu\text{L}$, $15 \mu\text{L}$, $24 \mu\text{L}$ e $30 \mu\text{L}$, respectivamente. Observa-se que para a evolução do espalhamento da água, não existe nenhuma barreira vertical, então, após o primeiro processo de molhabilidade, mais volume de água

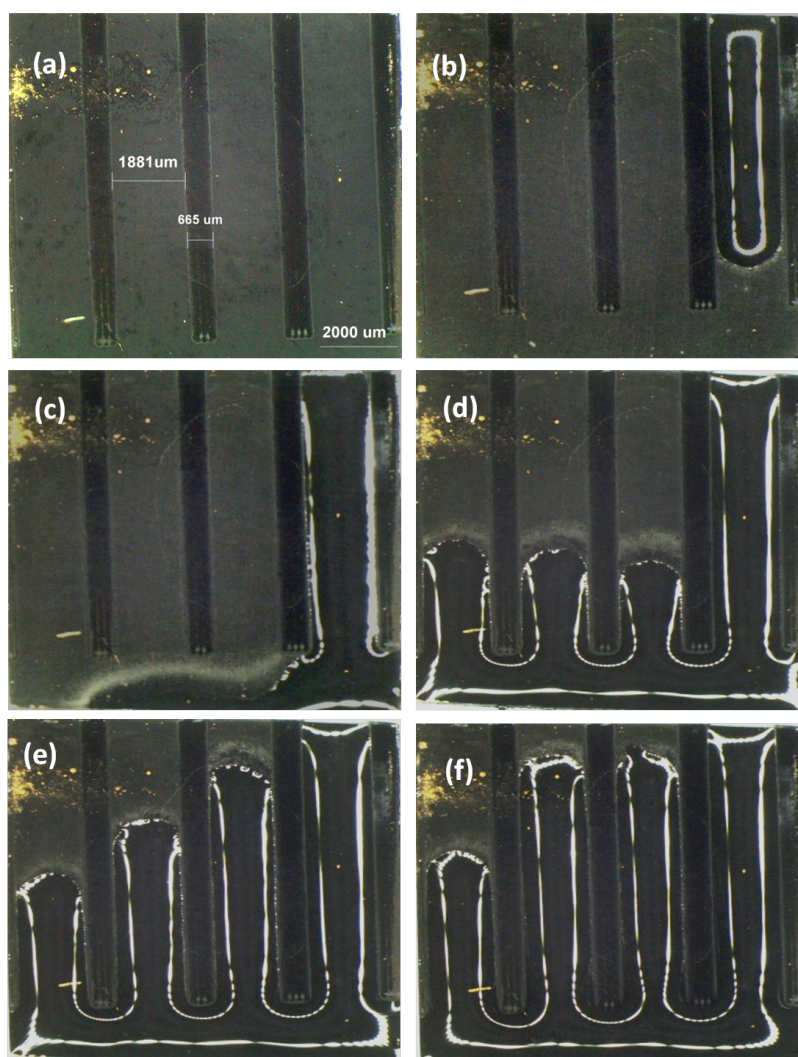


Figura 7.4 - Evolução do espalhamento da água dentro de 04 microcanais superhidrofílicos. (a) Microcanal típico para avaliar uma sequência de $3\mu\text{l}$ de gota de água. Cada foto refere-se a um número equivalente de gotas de água dado por: (b) 3, (c) 10, (d) 15, (e) 24, and (f) $30\mu\text{L}$.

é requerido para preencher a área já molhada, e, conseqüentemente, observa-se uma diminuição de área a ser molhada. Note que a água é totalmente confinada na região superhidrofílica, mesmo após a adição de $30\mu\text{L}$ de água. Neste caso, observa-se uma forte evidência de que a funcionalização dos VACNTs é efetivamente importante para retenção de líquidos polares. Enfatiza-se que apesar dos microcanais superhidrofóbicos serem mais profundos que a região superhidrofílica, a água não ultrapassa a região de interface.

A Figura 7.5 mostra uma sequência de fotos equivalente, da mesma amostra apresentada na Figura 7.4. O diferencial se destaca por uma explícita barreira vertical colocada sobre a superfície da amostra, dada por uma fina lâmina de vidro. Este efeito pode ser visto na Figura 7.5 (a). A lâmina de vidro está apoiada sobre a região mais elevada, que é a região superhidrofílica. O espaço deixado entre a região superhidrofílica e a lâmina de vidro é extremamente pequeno, e que pode caracterizar o efeito para condução superficial de dispositivos microfluídicos, devido à pequena quantidade de líquido conduzido.

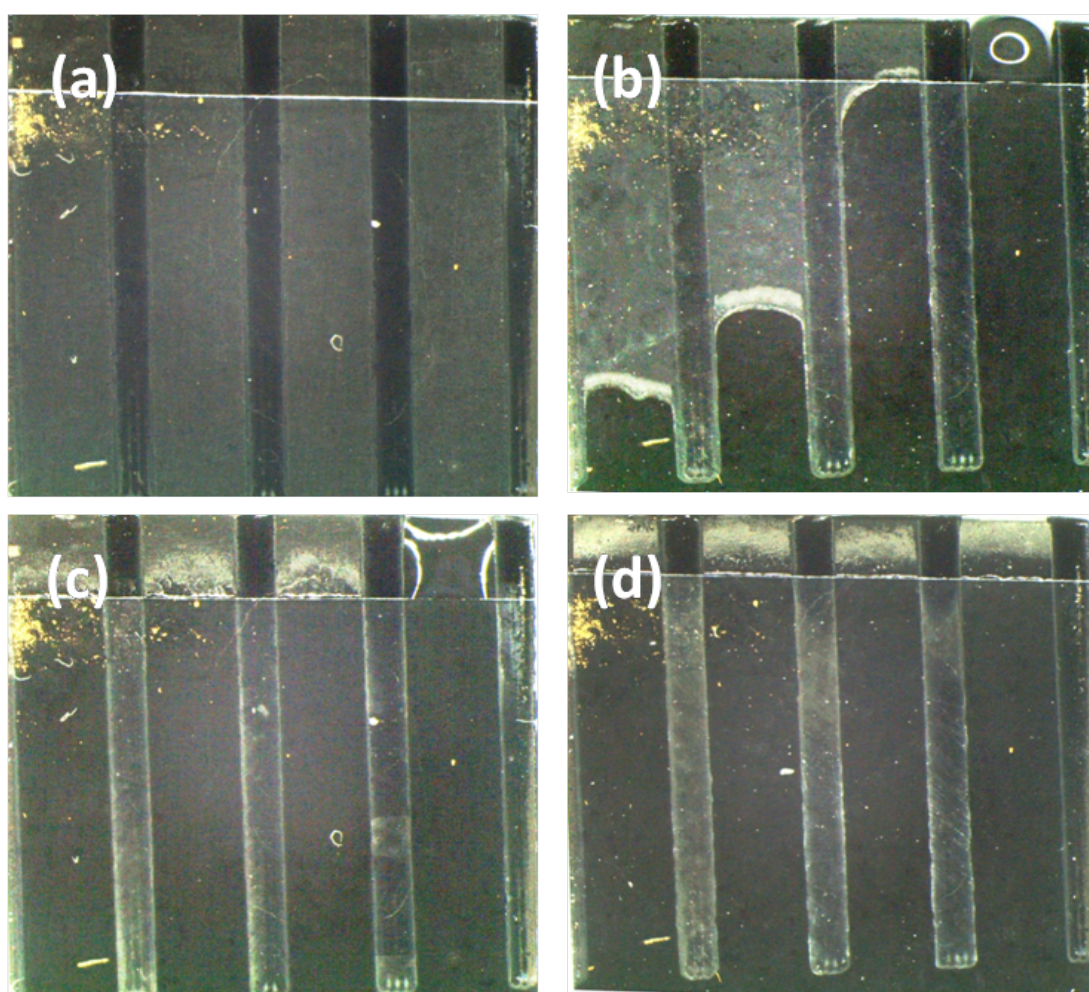


Figura 7.5 - Efeito de preenchimento capilar: (a) Uma fina lâmina de vidro foi colocada sobre a superfície dos VACNTs-O₂ para avaliar a evolução do espalhamento da água. (b) 3 μL de água foi gotejada no lado direito da amostra. (c-d) Mostra uma molhabilidade instantânea. Uma gota de 3 μL foi utilizada para preencher toda a área superhidrofílica.

Para este procedimento, uma gota de $3 \mu\text{L}$ foi mais que suficiente para preencher instantaneamente toda a área superhidrofílica, levando ao preenchimento das áreas apresentadas na [Figura 7.5](#) (b), (c) e (d). As figuras apresentadas, foram tomadas por uma câmara de digitalização, sendo assim, somente foi avaliada uma figura intermediária, a ([Figura 7.4](#) (c)). O que ocorreu durante um rápido intervalo de tempo ($< 1\text{s}$) de molhabilidade. A rápida molhabilidade observada neste experimento foi devida ao confinamento da água entre a região superhidrofílica e a lâmina de vidro, criando forças capilares que melhoraram consideravelmente as características de condução do líquido.

A rápida fluidez da água dentro dos microcanais fornece subsídios para estudo de dispositivos microfluídicos fabricados apenas com nanotubos de carbono. Observa-se, portanto que, o controle da molhabilidade dos VACNTs foi essencial para obtenção destes resultados. Por este estudo, uma proposta da utilização dos microcanais aliado ao efeito de força capilar, permite utilizá-los como modelos para preenchimento de líquidos polares para, por exemplo, aplicação de eletrodos de células delgadas ([ROWELL et al., 2006](#); [LEE et al., 2007](#)) e/ou para aplicações que forneçam rápida resposta eletroquímica ([CHEN et al., 2002](#)).

8 CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou como obter o controle da molhabilidade dos nanotubos de carbono verticalmente alinhados (VACNTs), dentro de uma ampla faixa: de superhidrofóbico até superhidrofílico. Duas técnicas foram desenvolvidas para este propósito: O tratamento de funcionalização a plasma de oxigênio e o tratamento de ablação pelo laser de CO₂. Cada uma destas técnicas foi empregada de forma inédita e, conseqüentemente, resultados inéditos foram obtidos em vários aspectos do desenvolvimento do mesmo. Abaixo seguem apontadas as principais conclusões obtidas:

- Os VACNTs obtidos pelo processo MWCVD são naturalmente superhidrofóbicos e instáveis e têm seu alinhamento quebrado quando interagem com água.
- O tratamento a plasma de oxigênio transformou os VACNTs em superhidrofílicos, devido à incorporação de grupos polares à sua superfície, o que modificou toda a energia superficial destes filmes. Foi demonstrado que a parte polar da energia superficial foi a principal responsável pela transformação dos VACNTs em superhidrofílicos. Observou-se que uma grande quantidade de oxigênio foi introduzida na superfície dos VACNTs-O₂, atingindo um valor de 18%, com apenas 2 minutos de tratamento. Este teor de oxigênio foi responsável pela funcionalização polar dos filmes de VACNTs.
- A transformação de superhidrofóbico para superhidrofílico foi seguida pela grande e importante mudança do AC de 144⁰ para 0⁰, melhorando a molhabilidade dos VACNTs-O₂. Propriedades eletroquímicas foram investigadas, constatando-se boa reversibilidade e alta capacitância específica, com um valor de 915 F.g⁻¹. As excelentes propriedades eletroquímicas, também foram confirmadas por análise de EIE, que pelo ajuste realizado ao diagrama de Nyquist, permitiu obter um circuito equivalente, que apresentou para este eletrodo, uma baixa resistência à transferência de carga e alta capacidade de acúmulo de carga. O valor para resistência de transferência de carga foi de 0,94 Ω e da capacitância do eletrodo foi de 2,44mF.
- Como eletrodo, os VACNTs-O₂, apresentaram afinidades por íons de cobre⁺², e estudou-se uma aplicação para redução eletroquímica do nitrato

em meio a estes íons. Foi demonstrado, pela técnica de voltametria linear, um limite de detectividade para íons de nitrato na ordem de 10^{-5} molar.

- Pela aplicação do laser de CO_2 , observou-se dois efeitos: Quando estes são aplicados à superfície dos VACNTs, que já são superhidrofóbicos, demonstrou-se a formação de uma superfície superhidrofóbica estável. E, quando aplicado sobre a superfície superhidrofílica, constatou-se a reestauração da superhidrofobicidade da superfície. Neste estágio, foi possível obter o total controle da molhabilidade dos filmes de VACNTs.
- Pela comprovação do controle da molhabilidade da superfície dos VACNTs, demonstrou-se o efeito de confinamento e espalhamento da água nos microcanais superhidrofílicos de VACNTs- O_2 . Estes efeitos permitem a fabricação de dispositivos microfluídicos, com resolução de até $20 \mu\text{m}$, totalmente fabricada em VACNTs.

9 TRABALHOS FUTUROS

Diante de tantos resultados promissores, sugerem-se os seguintes tópicos como trabalhos futuros:

- Propõe-se aplicar outras técnicas voltamétricas mais sensíveis, como de voltametria de pulso diferencial, para estudo do eletrodo de VACNTs-O₂, a fim de obter um maior limite de detectividade para íons de nitrato;
- Propõe-se avaliar a dectectividade do eletrodo de VACNTs-O₂, para investigar afinidade com outros tipos de íons bivalentes, como alguns dos metais pesados, o Hg⁺² e Pb⁺².
- Propõe-se avaliar e investigar o grande efeito capacitivo do eletrodo de VACNTs-O₂.
- Propõe-se, a partir do controle da molhabilidade dos VACNTs, uma aplicação para dispositivos microfluídicos, utilizando também o potencial destes como eletrodo, como os dispositivos de células delgadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIMAN, P.; GREGORY, G.; RICHARD, G.; COMPTON, R. Investigating the mechanism for the covalent chemical modification of multiwalled carbon nanotubes using aryl diazonium salts. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 3, p. 104–117, 2008. 45

AHAMMAD, A.; LEE, J.; RAHMAN, A. Electrochemical sensors based on carbon nanotubes. **Sensors**, v. 9, p. 2289–2319, 2009. 45

AJAYAN, P.; LAMBERTB, J.; BARBEDETTEB, L.; COLLIEXA, C.; PLANEIX, J. Growth morphologies during cobalt-catalyzed single-shell carbon nanotube. **Chemical Physics Letters**, v. 215, p. 509–517, 1993. 33

ALEIXO, L. Voltametria conceitos e técnicas. **Campinas-Unicamp**, p. varias paginas, 2010. Acesso 20 julho de 2011, disponível em www.chemkeys.com. 58

ANTUNES, E. **Estudo de nanotubos de carbono como fonte de elétrons na geração de plasmas**. 193 p. INPE-14658-TDI/1214. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2006. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/02.15.17.21><<http://urlib.net/rep/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/02.15.17.21?languagebutton=pt-BR>>. Acesso em: 22 out. 2011. 65

ANTUNES, E.; LOBO, A.; CORAT, E.; TRAVA-AIROLDI, V.; MARTIN, A.; VERÍSSIMO, C. Comparative study of first and second-order raman spectra of mwcnt at visible and infrared laser excitation. **Carbon**, v. 44, p. 2202–2211, 2006. 52, 69

ANTUNES, E.; LOBO, A.; CORAT, E.; TRAVA-AIROLDI, V. Influence of diameter in the raman spectra of aligned multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 45, p. 913–921, 2007. 66, 106

BAI, X.; LI, D.; DU, D.; ZHANG, H.; CHEN, L.; LIANG, J. Laser irradiation for purification of aligned carbon nanotube films. **Carbon**, v. 42, p. 2125–2127, 2004. 100

BANERJEE, S.; HEMRAJ-BENNY, T.; WONG, S. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Advanced Materials**, v. 17, p. 17–29, 2005. [43](#), [44](#)

BANERJEE, S.; STANISLAUS, W. Rational sidewall functionalization and purification of single-walled carbon nanotubes by solution-phase ozonolysis. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 12144–12151, 2002. [45](#), [109](#)

BANKS, C.; MOORE, R.; DAVIES, T.; COMPTON, R. Electrochemical sensors based on carbon nanotubes. **Sensors**, v. 26, p. 2289–2293, 2009. [45](#)

BARBER, A.; COHEN, S.; WAGNER, H. Static and dynamic wetting measurements of single carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 92, p. 186103–186101, 2004. [56](#)

BARTHLOTT, W.; SCHIMMEL, T.; WIERSCH, S.; KOCH, K.; BREDE, M.; BARCZEWSKI, M.; WALHEIM, S.; WEIS, A.; KALTENMAIER, A.; LEDER, A.; HOLGER, F.; BOHN, H. The salvinia paradox: Superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water. **Advance Materials**, v. 22, p. 2328–2328, 2010. [15](#), [16](#), [17](#), [96](#)

BARTHOLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, v. 202, p. 1–8, 1997. [1](#), [10](#), [13](#)

BEKOU, S.; MATTIA, D. Wetting of nanotubes. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 16, p. 259–265, 2011. [39](#)

BHUSHAN, B.; JUNG, Y. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. **Progress in Materials Science**, v. 56, p. 105–109, 2011. [2](#), [14](#)

BHUSHAN, B.; JUNG, Y.; NIEMIETZ, A.; KOCH, K. Lotus-like biomimetic hierarchical structures developed by the self-assembly of tubular plant waxes. **Langüimир**, v. 25, p. 1659–1666, 2009. [2](#), [13](#)

BHUSHAN, B.; KOCH, K.; JUNG, Y. Fabrication and characterization of the hierarchical structure for superhydrophobicity. **Langüimир**, v. 109, p. 1029–1034, 2009. [2](#)

BICO, J.; THIELE, U.; QUERE, D. Wetting of textured surfaces. **Colloids and Surfaces A**, v. 206, p. 41–46, 2002. [16](#), [23](#)

BOCKRIS, J.; KIM, J. Electrochemical reductions of HgII, ruthenium-nitrosyl complex, chromate, and nitrate in a strong alkaline solution. **Journal of Electrochemistry Society**, v. 12, p. 3801–3805, 1996. 47

_____. Electrochemical treatment of low-level nuclear wastes. **Journal of applied electrochemistry**, v. 27, p. 623–634, 1997. 47

BODINI, M.; SAWYER, D. Voltammetric determination of nitrate ion at parts-per-billion levels. **Analytical Chemistry**, v. 49, p. 485–489, 1977. 49

BOUDOU, J.; MARTINEZ-ALONZO, A.; TASCÓN, J. Introduction of acidic groups at the surface of activated carbon by microwave-induced oxygen plasma at low pressure. **Carbon**, v. 38, p. 1021–1029, 2003. 108, 111

BOUZEK, K.; PAIDAR, M.; SADLIKOVÁ, A.; BERGMANN, H. Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions. **Journal of applied electrochemistry**, v. 27, p. 1185–1189, 2001. 47, 83

BRANDL, W.; MARGINEAN, G. Functionalisation of the carbon nanofibres by plasma treatment. **Thin Solid Films**, v. 447, p. 181–186, 2004. 75

BRITTO, P.; SANTHANAM, K.; RUBIO, A.; ALONSO, J.; AJAYAN, P. Improved charge transfer at carbon nanotube electrodes. **Advanced Materials**, v. 11, p. 154–157, 1999. 38

BUCK, M.; BREITBACH, A.; BELGRADE, S.; BLACKWELL, H.; LYNN, D. Chemical modification of reactive multilayered films fabricated from poly 2-alkenyl azlactones: design of surfaces that prevent or promote mammalian cell adhesion and bacterial biofilm growth. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 1564–1574, 2009. 1

BURIAN, A.; DORE, J.; KYOTANI, T.; HONKIMAKI, V. Structural studies of oriented carbon nanotubes in alumina channels using high energy x-ray diffraction. **Carbon**, v. 43, p. 2727–2729, 2005. 98

BURKARTER, E. **Desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas de politetrafluoretileno**. tese de doutorado — Física do Setor de Ciências Exatas-Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2010. 1, 16

BURTON, Z.; BHUSHAN, B. Hydrophobicity, adhesion, and friction properties of nanopatterned polymers and scale dependence for micro- and nanoelectromechanical systems. **Nano Letters**, v. 5, p. 1607–1613, 2005. 15

CAO, A.; XU, C.; LIANG, J.; WU, D.; WEI, B. X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 344, p. 13–17, 2001. 98

CASSIE, A.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, v. 40, p. 546–551, 1944. 1, 16, 96

CHAMBERS, H.; LI, J.; HOBBS, D. Electroreduction of nitrate ions in concentrated sodium hydroxide solutions at lead, zinc, nickel and phthalocyanine modified electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 18, p. 454–458, 1998. 47

CHEBOTAREVA, N.; NYOKONG, T. Metallophthalocyanine catalysed electroreduction of nitrate and nitrite ions in alkaline media. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, p. 105–114, 1997. 47

CHEN, J.; LI, W.; WANG, D.; YANG, S.; WEN, J.; REN, Z. Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors. **Carbon**, v. 40, p. 1193–1197, 2002. 45, 126

CHEN, R.; ZHANG, Y.; WANG, D.; DAI, H. Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 3838–3846, 2001. 45

CHEONG, F.; LIM, K.; SOW, C.; LIN, J.; ONG, C. Large area patterned arrays of aligned carbon nanotubes via laser trimming. **Nanotechnology**, v. 17, p. 433–437, 2003. 94

CHIRILA, V.; MARGINEAN, G.; BRANDL, W. Effect of the oxygen plasma treatment parameters on the carbon. **Surface Coating Technology**, v. 200, p. 548–551, 2005. 75

CHOI, H.; SHIM, M.; BANGSARUNTIP, S.; DAI, H. Spontaneous reduction of metal ions on the sidewalls of carbon nanotubes. **Journal of American Chemistry Society**, v. 124, p. 9058–9059, 2002. 83

CHOONG, C.; MILNE, W.; TEO, K. Review: Carbon nanotube for microfluidic lab-on-a-chip application. **Int.Journal Mater Form**, v. 1, p. 117–125, 2008. 119

CHOU, A.; BOCKING, T.; SINGH, N.; GOODING, J. Demonstration of the importance of oxygenated species at the ends of carbon nanotubes for their

favourable electrochemical properties. **Chemical Communications**, v. 26, p. 842–847, 2005. 46

CHURAEV, N. Surface forces in wetting films. **Colloid Journal**, v. 103, p. 197–218, 2003. 56

COMPAGNINI, G.; PUGLISI, O.; FOTI, G. Raman spectra of virgin and damaged graphite edge planes. **Carbon**, v. 35, p. 1793–1797, 1997. 106

DAENEN, M.; FOUW, R.; HAMERS, B.; JANSSEN, P.; SCHOUTEDEN, K.; VELD, M. The wondrous world of carbon nanotubes: a review of current carbon nanotube technologies. **Eindhoven University of Technology**, v. 1, p. 1–96, 2003. 32

DAI, H. Controlling nanotube growth. **Physics World**, v. 598, p. 43–48, 2000. 35

DATSYUKA, V.; KALYVAA, M.; PAPAGELISB, K.; PARTHENIOSA, J.; TASISB; SIOKOUA, A.; KALLITSIS, I.; GALIOTIS, C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, p. 833–840, 2008. 45

DE-QUAN, Y.; SACHER, E. Carbon 1s x-ray photoemission line shape analysis of highly oriented pyrolytic graphite: the influence of structural damage on peak asymmetry. **Langüimир**, v. 22, p. 860–862, 2006. 109

DHINDSA, M.; SMITH, N.; HEIKENFELD, J. Reversible electrowetting aligned superhydrophobic carbon nanofibers. **Langüimир**, v. 23, p. 9030–9034, 2006. 19

DIMA, G.; VOOYSDE, A.; KOPER, M. Electroreduction of nitrate ions in concentrated sodium hydroxide solutions at lead, zinc, nickel and phthalocyaninmodified electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 143, p. 454–458, 2003. V.15. 47

DORAI, R.; KUSHNER, M. A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges. **Physical Review Letters**, v. 36, p. 666–668, 2003. 108

DORRER, C.; RUHE, J. Some thoughts on superhydrophobic wetting. **Soft Matter**, v. 5, p. 51–56, 2009. 18

DU, C.; YEH, J.; PAN, N. High power density supercapacitors using locally aligned carbon nanotube electrodes. **Nanotechnology**, v. 16, p. 350–353, 2005. 79

DUJARDIN, E.; EBBESEN; HIURA, H.; ; TANIGAKI, K. Capillarity and wetting of carbon nanotubes. **Science**, v. 265, p. 1850–1852, 1994. [2](#), [7](#), [74](#)

EBBESEN, T.; AJAYAN, P. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. **Nature**, v. 358, p. 220–222, 1992. [34](#)

ENDO, M.; HAYAHI, T.; KIM, Y. Large-scale production of carbon nanotubes and their applications. **Pure Applied Chemistry**, v. 78, p. 1703–1708, 2006. [37](#)

ENDO, M.; TAKEUCHI, K.; AKEUCHI, K.; IGARASHI, S.; KOBORI, K.; SHIRAISHI M. KROTO, H. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (pcnts). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 12, p. 1841–1848, 1993. [34](#)

ERBIL, H.; DEMIREL, A. L.; AVCI, Y. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface. **Science**, v. 299, p. 1377–1380, 2003. [15](#)

ESTRADE-SZWARCKOPF, H. XPS photoemission in carbonaceous materials: a defect peak beside the graphitic asymmetric peak. **Carbon**, v. 42, p. 1713–1717, 2004. [111](#)

EXTRAND, C. Contact angle hysteresis on surfaces with chemically heterogeneous islands. **Langüimír**, v. 19, p. 3793–3796, 2003. [17](#), [24](#)

FENG, L.; LI, S.; LI, Y.; ZHANG, L.; ZHAI, J.; SONG, Y.; LIU, B.; JIANG, J.; ZHU, D. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. **Advance Materials**, v. 14, p. 1857–1860, 2002. [43](#)

FENG, X.; GAO, X.; WU, X.; JIANG, L.; SHUI, Q. Superior water repellency of water strider legs with hierarquical structures: Experiments and analysis. **Languimír**, v. 23, p. 4892–4896, 2007. [15](#), [16](#)

FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, p. 14095–14107, 2000. [67](#)

FILHO, A.; JORIO A. SAMSONIDZE, G.; DRESSELHAUS G. SAITO, R.; DRESSELHAUS, M. Raman spectroscopy for probing chemically/physically induced phenomena in carbon nanotubes. **Nanotechnology**, v. 14, p. 1130–1139, 2003. [31](#), [106](#)

FOX, H.; ; ZISMAN, W. The spreading of liquids on low-energy surfaces. modified tetrafluoroethylene polymers. **Journal of Colloid Science**, v. 7, p. 109–121, 1952. 42

FUGESTSU, B.; SATOH, S.; SHIBA, T.; MIZUTANI, T. Caged multiwalled carbon nanotubes as the adsorbents for affinity-based elimination of ionic dyes. **Environment Science Technology**, v. 38, p. 6890–6896, 2004. 46

GAN, B.; AHNA, J.; ZHANGA, Q.; YOON, S.; HUANG, Q.; YANG, H.; YU, M.; LI, W. Branching carbon nanotubes deposited in hfcvd system. **Diamond and Related Materials**, v. 9, p. 897–900, 2000. 35

GAO, L.; MCCARTHY, T. How wenzel and cassie were wrong. **Langüimир**, v. 23, p. 3762–3765, 2007. 2

GAO, L.; PENG, A.; WANG, Z. Y.; ZHANG, H.; SHI, Z.; GU, Z.; CAO, G.; DING, B. Growth of aligned carbon nanotube arrays on metallic substrate and its application to supercapacitors. **Solid State Communications**, v. 146, p. 380–383, 2008. 79

GAU, H.; HERMINGHAUS, S.; LENZ, P.; LIPOWSKY, R. Liquid morphologies on structured surfaces : From microchannels to microchips. **Science**, v. 11, p. 46–49, 1999. 41

GENDERS, J.; HARTSOUGH, D.; HOBBER, D. Electrochemical reduction of nitrates and nitrites in alkaline nuclear waste solutions. **Journal Applied Electrochemical**, v. 26, p. 1–9, 1996. 47

GENNES, P. Wetting: static and dynamics. **Reviews of Modern Physics**, v. 57, p. 827–863, 1985. 1

GENNES, P.; BROCHARD-WYART, F.; QUÉRÉ, D. **Capillarity and wetting phenomena: Drops, bubbles, pearls, waves**. 1. ed. New York: Springer-Verlag, 2003. 291 p. 1, 10, 12

GIRIFALCO, L. A.; GOOD, R. A theory for the estimation of surface and interfacial energies. **Journal of Physical Chemistry**, v. 61, p. 904–909, 1957. 25

GOOTZEN, J.; PEETERS, P.; DUKERS, J.; LEFFERTS, L.; VISSCHER, W.; VEEN, J. A. V. The electrocatalytic reduction of NO₃⁻ on Pt, Pd electrodes

- activated with Ge. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 434, p. 171–173, 1997. 47
- GU, Z.; PENG, H.; HAUGE, R.; SMALLEY, R.; MARGRAVE, J. Cutting single-wall carbon nanotubes through fluorination. **Nano Letters**, v. 2, p. 1009–1013, 2002. 34
- GUO, M.; CHEN, J.; LI, J.; TAO, B.; YAO, S. Fabrication of polyaniline/carbon nanotube composite modified electrode and its electrocatalytic property to the reduction of nitrite. **Analytica Chimica Acta**, v. 532, p. 71–77, 2005. 47
- HALDEMAN, R.; COLMAN, W.; LANGER, S.; BARBER, W. Thin fuel cell electrodes. advances in chemistry. **Advances in Chemistry**, v. 47, p. 106–110, 1969. 119
- HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v. 68, p. 1579–1581, 1992. 31
- HOLLOWAY, A.; WILDGOOSE, G.; COMPTON, R.; SHAO, L.; GREEN, M. The influence of edge plane defects and oxygencontaining surface groups on the voltammetry of acid treated, annealed and super-annealed multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Solid State Electrochemical**, v. 12, p. 137–141, 2008. 45
- HOLT, J. Carbon nanotubes and nanofluidic transport. **Advance Materials**, v. 21, p. 3542–3550, 2009. 39, 41
- HONG, Y.; SHIN, D.; CHO, S.; UHM, H. Surface transformation of carbon nanotube power into super-hydrophobic and measurement of wettability. **Chemical Physics Letters**, v. 427, p. 390–393, 2006. 71
- HORANYI, E.; RIZMAYER, E. Role of inhibition by anion adsorption in oscillatory phenomena produced in the course of electrocatalytic reduction of nitric acid at a platinized platinum electrode. **Journal of Electroanalyst Chemical**, v. 143, p. 323–336, 1998. 47
- HORSCH, M.; HEITZIG, M.; DAN, C.; HARTING, J.; HASSE, H.; VRABEC, J. Contact angle dependence on the fluid wall dispersive energy. **Languimir**, v. 13, p. 10913–10917, 2010. 39
- HOU, P.; LIU, C.; CHENG, H. Purification of carbon nanotubes. **carbon**, v. 274, p. 2003–2025, 2008. 68

HU, G.; LI, D. Multiscale phenomena in microfluidics and nanofluidics. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 3443–3454, 2007. 119

HUANG, L.; LAU, S.; YANG, H.; LEONG, E.; YU, S. Stable superhydrophobic surface via carbon nanotubes coated with a ZNO thin film. **Journal of Physical Chemistry**, v. 109, p. 7746–7748, 2005. 102

HUESO, J. L.; ESPINOS, J.; CABALLERO, A.; COTRINO, J.; GONZALEZ-ELIPE, A. R. XPS investigation of the reaction of carbon with NO, O₂, N₂ and H₂O plasmas. **Carbon**, v. 45, p. 89–94, 2007. 43, 111

HUTCHINS, R.; BACHAS, L. Nitrate-selective electrode developed by electrochemically mediated imprinting/doping of polypyrrole. **Analytical Chemistry**, v. 67, p. 1654–1659, 1995. 90

IVANOV, V.; NAGY, J.; LAMBIN, P.; LUCAS, A.; ZHANG, X.; ZHANG, X. The study of carbon nanotubules produced by catalytic method. **Chemistry Physical Letters**, v. 223, p. 329–335, 1994. 34

JARN, M. **Influence of topography and surface chemistry on the wetting properties of TiO₂-based ceramic coatings**. 176 p. Thesis — Laboratory of Physical Chemistry-Finland, Finland, 2010. 1

JIANG, L.; WANG, R.; LI, X.; JIANG, L.; LU, G. Electrochemical oxidation behavior of nitrite on a chitosan-carboxylated multiwall carbon nanotube modified electrode. **Electrochemical Communications**, v. 7, p. 597–601, 2005. 46

JOHNSON, R. Conflicts between gibbsian thermodynamics and recent treatments of interfacial energies in solid-liquid-vapor systems. **Interfacial Energies in Solid-Liquid-Vapor Systems**, v. 63, p. 1655–1658, 1959. 1

JOURNET, C.; BERNIER, P. Production of carbon nanotubes. **Materials Science and Processing**, v. 67, p. 1–9, 1998. 33

JUNG, Y.; BHUSHAN, B. Mechanically durable cnt-composite hierarchical structures with superhydrophobicity, selfcleaning, and low-drag. **ACS Nano**, v. 3, p. 4155–4163, 2009. 2, 13

KAKADE, B.; MEHTA, R.; DURGE, A.; KULKARNI, S.; PILLAI, V. Electric field induces, superhydrophobic to superhydrophilic switching in multiwalled carbon nanotube papers. **Nano Letters**, v. 9, p. 2693–2696, 2008. 2

KAZIN, A. **Generation of superhydrophobic surfaces by electrospinning process**. Tese de doutorado — School of Engineering and Natural Sciences, Sabanci University, 2004. 11, 18

KAZUTOMO, K.; HU, Y.; KAORU, T. Importance of pinning effect of wetting in super water-repellent surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 317, p. 592–597, 2008. 102

KERKENI, S.; LAMY-PITARA, E.; BARBIER, J. J. Copper platinum catalysts prepared and characterized by electrochemical methods for the reduction of nitrate and nitrite. **Catalysis Today**, v. 75, p. 35–39, 2002. 48

KHARE, B.; MEYYAPPAN, M.; KRALJ, J.; WILHITE, P.; SISAY, M.; IMANAKA, H.; KOEHNE, J.; BAUSHCHLICHER, C. A glow-discharge approach for functionalization of carbon nanotubes. **Applied Physical Letters**, v. 81, p. 5237–5240, 2002. 42

KIM, G.; MATTIA, D.; NOH, H. A novel technique for fabrication of micro and nanofluidic device with embedded single carbon nanotube. **Sensors and actuators B**, v. 154, p. 67–72, 2009. 119

KONG, H.; LUO, P.; GAO, C.; YAN, D. Polymer electrolyte functionalization of MWCNTS. **Polymers**, v. 46, p. 2472–2475, 2005. 42

KONG, J.; CASSELL, A. M.; DAI, H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 292, p. 567–574, 1998. 35

KRATSCHMER, W.; FOSTIROPOULOS, L.; HUFFMAN, K. A new form of carbon. **Nature**, v. 347, p. 354–359, 1990. 33

KRIVENKO, A.; KOMAROVA, N. Electrochemistry of nanostructured carbon. **Russian Chemical Reviews**, v. 77, p. 927–932, 2008. 78, 80, 86

LAFUMA, L.; QUERE, D. Superhydrophobic states. **Nature Materials**, v. 2, p. 457–460, 2003. 17

LAKSHMINARAYANAN, P.; TOGHIANI, H.; PITTMAN, C. Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers. **Carbon**, v. 42, p. 2422–2433, 2004. 117

- LAU, K.; BICO, J.; TEO, K.; CHHOWALLA, M.; AMARATUNGA, G.; MILNE, W. Superhydrophobic carbon nanotube forests. **Journal of Physical Chemistry**, v. 3, p. 1701–1721, 2003. 101
- LEE, C. J.; KIM, D.; LEE, T.; CHOI, Y. C.; PARK, Y. S.; KIM, W. S.; LEE, Y. H.; CHOI, W. B.; LEE, N. Synthesis of uniformly distributed carbon nanotubes on a large area of si substrates by thermal chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 75, p. 1721–1727, 1999. 34, 35
- LEE, S. J.; LEE, J.; SEO, J.; JEONG, Y.; LEE, S.; JUNG, J. Optical sensor based on nanomaterial for the selective detection of toxic metal ions. **Advance Functional Materials**, v. 17, p. 3441–3446, 2007. 119, 126
- LI, H.; MISRA, A.; ZHU, Y.; HORITA, Z.; KOCH, C.; HOLESINGER, T. Processing and characterization of nanostructured cu-carbon nanotube composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 523, p. 60–64, 2009. 49, 84
- LI, J.; LU, Y.; YE, Q.; CINKE, M.; HAN, J.; MEYYAPPAN, M. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection. **Nano Letters**, v. 3, p. 929–931, 2003. 38
- LI, W.; H., Z.; WANG, C.; Y., Z.; XU, L.; ZHU, K.; XIE, S. Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor. **Applied Physics Letters**, v. 70, p. 2684–2687, 1997. 67
- LI, X.; REINHOUDT, D.; CALAMA, M. Enhancing surface free energy and hydrophilicity through chemical modification of microstructured titanium implant surfaces. **Journal of Biomedical Materials Research A**, v. 76, p. 323–334, 2006. 1
- _____. What do we need for a superhydrophobic surface? a review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. **Chemical Society Reviews**, v. 36, p. 1350–1368, 2007. 18
- LIN, C.; YEN, C. RF oxygen plasma treatment of activated carbon electrodes for electrochemical capacitors. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 813–817, 2007. 46
- LIN, Y.; CUI, X.; YE, X. Electrocatalytic reactivity for oxygen reduction of palladium-modified carbon nanotubes synthesized in supercritical fluid. **Electrochemical Communication**, v. 7, p. 264–274, 2005. 45

LIU, H.; LIAO, L.; LI, J.; SHUAI, M.; LIU, Y. Hematite nanochain networks: Simple synthesis, magnetic properties, and surface wettability. **American Institute of Physics**, v. 92, p. 10913–10916, 2008. 40

LIU, H.; ZHAI, J.; LEI, L. Wetting and anti-wetting on aligned carbon nanotube films. **The royal Society of chemistry**, v. 21, p. 811–821, 2006. 40, 42, 43, 72

LOBO, A.; CORAT, M.; ANTUNES, E.; RAMOS, S.; PACHECO-SOARES, C.; CORAT, E. Cytocompatibility studies of vertically-aligned multi-walled carbon nanotubes: raw material and functionalized by oxygen plasma. **Materials Science and Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems**, v. 67, p. 1–12, 2010. 76

LOBO, A.; CORAT, M.; RAMOS, S.; MATSUSHIMA, J.; GRANATO, A.; PACHECO-SOARES, C.; CORAT, E. Fast preparation of hydroxyapatite/superhydrophilic vertically aligned multiwalled carbon nanotube composites for bioactive application. **Langüimír**, v. 26, p. 18308–18314, 2011. 83

LUAIS, E.; THOBIE-GAUTIER, C.; TAILLEUR, A.; DJOUADI, M.; GRANIER, A.; TESSIER, P.; DEBARNOT, D.; PONCIN-EPAILLAR, F.; BOUJTITA, M. Preparation and modification of carbon nanotubes electrodes by cold plasmas processes toward the preparation of amperometric biosensors. **Electrochimica Acta.**, v. 55, p. 7916–7922, 2010. 46, 78

MACDONALD, J. Impedance spectroscopy: old problems and new developments. **Electrochimica Acta**, v. 35, p. 1483–1492, 1990. 59

MARMUR, A.; BITTOUN, E. When wenzel and cassie are right: Reconciling local and global considerations. **Langüimír**, v. 25, p. 1277–1281, 2009. 24

MASER, W.; BENITO, A.; MARTINEZ, M. Production of carbon nanotubes: the light approach. **Carbon**, v. 40, p. 1685–1695, 2002. 33

MATTIA, D.; BAU, H.; GOGOTSI, Y. Wetting of CVD carbon films by polar and non-polar liquids and implications for carbon nanopipes. **Langüimír**, v. 22, p. 1789–1792, 2006. 69, 71, 114

MATTIA, D.; GOGOTSI, Y. Review: static and dynamic behavior of liquids inside carbon nanotubes. **Microfluid Nanofluid**, v. 5, p. 289–305, 2008. 39

MATTSON, M.; HADDON, R.; RAO, A. M. Molecular functionalization of carbon nanotubes and use as substrates for neuronal growth. **Journal of Molecular Neuroscience**, v. 14, p. 175–182, 2000. 43

MCHALE, G. Cassie and wenzel: Were they really so wrong? **Langüimír**, v. 23, p. 8200–8205, 2007. 24

MCHALE, G.; NEWTON, M.; SHIRTCLIFFE, N.; GERALDI, N. Capillary origami: superhydrophobic ribbon surfaces and liquid marbles. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 2, p. 145–151, 2011. 19

MCHALE, G.; SHIRTCLIFFE, J.; NEWTON, I. Super-hydrophobic and super-wetting surfaces: Analytical potential. **Analyst**, v. 41, p. 3793–3797, 2006. 1

MELECHKO, A.; MERKULOV, V.; MCKNIGHT, T.; GUILLORN, M.; KLEIN, K.; LOWNDES, D.; SIMPSON, M. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 041301–041340, 2005. 42

MENNELLA, V.; MONACO, G.; COLANGELI, L.; BUSSOLETTI, E. Raman spectra of carbon based materials. **Carbon**, v. 33, p. 115–121, 1995. 106

NESBITT, H.; BANCROFT, G. Interpretation of Ni2p XPS spectra of NI conductors and NI insulators. **Physical Chemistry Minerals**, v. 27, p. 357–381, 2000. 69

NIYOGI, S. Chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p. 1105–1113, 2002. 43, 44

NOSONOVSKY, M. On the range of applicability of the wenzel and cassie equations. **Langüimír**, v. 23, p. 9919–9923, 2007. 24

NURIEL, S.; LIU, L.; BARBER, A.; WAGNER, H. Direct measurement of multiwall nanotube surface tension. **Chemical Physical Letters**, v. 404, p. 263–266, 2005. 71, 74

NUSSENZVEIG, H. **Curso de Física básica 2-Fluidos, oscilações e ondas-calor**. 4. ed. Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 1984. varias páginas p. 8

OKPALUGO, T.; PAPAKONSTANTINO, P.; MURPHY, H.; MCLAUGHLIN, J.; BROWN, N. High resolution xps characterization of chemical functionalized MWCNTs and SWCNTs. **Carbon**, v. 43, p. 153–158, 2005. 111

- OKPALUGO, T. I. T. Surface-to-depth analysis of functionalized multi-wall carbon nanotubes (FMWCNTS). **Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures**, v. 13, p. 477–484, 2005. 109
- OSSWALD, S.; FLAHAUT, E.; YE, Y.; GOGOTSI, Y. Elimination of d-band in raman spectra of doublewall carbon nanotubes by oxidation. **Chemical Physical Letters**, v. 402, p. 422–427, 2005. 106
- OTTEN, A.; HERMINGHAUS, S. How plants keep dry: A physicists point of view. **Langüimир**, v. 20, p. 2405–2408, 2004. 42
- OWENS, D.; WENDT, R. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, p. 1741–1747, 1969. 26
- PANYOR, L.; FABIANI, C. Functionalization of multi-walled carbon nanotube for electrocatalytic oxidation of nitric oxide. **Desalination**, v. 104, p. 165–168, 1996. 47
- PARK, J.; MEITL, M.; HUR, S.; USREY, M.; STRANO, M.; KENIS, P.; ROGERS, J. In situ deposition and patterning of single-walled carbon nanotubes by laminar flow and controlled flocculation in microfluidic channels. **Angew. Chem.**, v. 118, p. 581–585, 2006. 43
- PARK, K.; CHHOWALLA, M.; IQBAL, Z.; SESTI, F. Single-walled carbon nanotubes are a new class of ion channel blockers. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 278, p. 50212–50216, 2003. 39
- PASTINE, S.; OKAWA, D.; KESSLER, B.; ROLANDI, M.; LLORENTE, M.; ZETTTL, A. A facile and patternable method for the surface modification of carbon nanotube forests using perfluoroarylazides. **Journal of American Chemistry Society**, v. 130, p. 4238–4240, 2008. 2
- PATANKAR, N. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces. **Langüimир**, v. 20, p. 7097–7102, 2004. 17, 43
- QIN, C.; ZHOU, D.; KRAUSS, A. R.; GRUEN, D. Growing carbon nanotubes by microwave plasma - enhanced chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 72, p. 3437–3442, 1998. 34
- RAMOS, S.; VASCONCELOS, G.; ANTUNES, E.; LOBO, A.; TRAVA-AIROLDI, V.; CORAT, E. CO₂ laser treatment for stabilization of the superhydrophobicity of

carbon nanotube surfaces. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 28, p. 1153–1157, 2010. 118

_____. Wettability control on vertically-aligned multi-wall carbon nanotubes surfaces with oxygen pulsed dc plasma and CO₂ laser treatments. **Diamond and Related Materials**, v. 19, p. 752–755, 2010. 76

RAMOS, S. C.; LOBO, A. O.; VASCONCELOS, G.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Influence of polar groups on the wetting properties of vertically aligned multiwalled carbon nanotube surfaces. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 130, p. 1061–1069, 2011. 117

RAO, A.; JORIO, A.; PIMENTA, M.; DANTAS, M.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. Polarized raman study of aligned multiwalled carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 84, p. 1820–1824, 2000. 106, 107

RETZKO, I.; UNDER, W. Analysis of carbon materials by x-ray photoelectron spectroscopy and x-ray absorption spectroscopy. **Advanced Engineering Materials**, v. 5, p. 519–523, 2003. 69

REZAEI, B.; DAMIRI, S. Using of multi-walled carbon nanotubes electrode for adsorptive stripping voltammetric determination of ultratrace levels of RDX explosive in the environmental samples. **Journal Hazard Materials**, v. 183, p. 138–142, 2010. 46

RIVAS, G.; RUBIANES, M.; PEDANO, M.; FERREYRA, N.; LUQUE G.L. RODRIGUEZ, M.; MISCORIA, S. Carbon nanotubes paste electrodes. a new alternative for the development of electrochemical sensors. **Electroanalysis**, v. 19, p. 823–831, 2007. 38

ROJAS-CHAPANA, J.; CORREA-DUARTE, A.; REN, Z.; KEMPA, K.; GIERSIG, M. Enhanced introduction of gold nanoparticles into vital acidithiobacillus ferrooxidans by carbon nanotube-based microwave electroporation. **Nano Letters**, v. 4, p. 985–988, 2004. 39

ROURA, P.; FORT, J. Local thermodynamic derivation of young equation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 272, p. 420–429, 2004. 1

ROWELL, M.; TOPINKA, M.; MCGEHEE, M. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. **Applied Physical Letters**, v. 88, p. 233506–233508, 2006. 119, 126

RUDAWSKA, A.; JACNIACKA, E. Analysis for determining surface free energy uncertainty by the owen-wendt method. **International Journal of Adhesion Adhesives**, v. 29, p. 451–457, 2009. 56

SAITO, Y.; BANDOW, S.; TOMITA, M.; HAYASHI, T. Interlayer spacing in carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 48, p. 1907–1912, 1993. 98

SALEH A.J. AND, L. J.; RAHMAN, M. A. Electrochemical sensors based on carbon nanotubes. **Sensors**, v. 9, p. 2289–2319, 2009. 38

SALOME, O.; SOARES, G.; ORFÃO, J.; PEREIRA, M. Nitrate reduction catalyzed by PD-CU and PT-CU supported on different carbon materials. **Catalysis Letters**, v. 143, p. 97–101, 2010. 47, 87

SANTOS, L. **Detecção analítica de nitrato em soluções aquosas para monitoramento ambiental: aplicação de eletrodos de diamante modificados com partículas metálicas**. 2010. 119 p. (sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/07.08.03.58-TDI). Dissertação — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, laboratório Associado a Sensores e Materiais, São José dos Campos, 2010. 47, 62

SEARS, F.; ZEMANSKY, W.; YOUNG, D. **Mecânica dos Fluidos**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1984. varias paginas p. 7, 8, 9

SEMAL, S.; BLAKE, T.; GESKIN, V.; RUIJTER, M.; CASTELEIN, G.; CONICK, J. Influence of surface roughness on the wetting dynamics. **Languimir**, v. 15, p. 8765–8770, 1999. 17

SHAFRIN, E. G.; ZISMAN, W. A. Constitutive relations in the wetting of low energy surfaces and the theory of the retraction method of preparing surfaces and the theory of the tetraction method of preparing monolayers. **Journal of Physical Chemistry**, v. 64, p. 519–532, 1960. 69

SHAH, R.; ZHABG, X.; TALAPATRA, S. Electrochemical double layer capacitor electrodes using aligned carbon nanotubes grown directly on metals. **Nanotechnology**, v. 20, p. 395202–395208, 2009. 79

SHARIAR, S.; HINOUE, T. Simultaneous voltammetric determination of nitrate and nitrite ions using a copper electrode pretreated by dissolution/redeposition. **Analytical sciences**, v. 26, p. 1173–1178, 2010. 119

SHIBUICHI, S.; YAMAMOTO, T.; ONDA, T.; TSUJII, K. Super water- and oil-repellent surfaces resulting from fractal structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 208, p. 287–291, 1998. [14](#)

SHIRTCCLIFFE, J.; MCHALE, G.; ATHERTON, S.; NEWTON, M. An introduction to superhydrophobicity. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 161, p. 124–138, 2010. [20](#), [21](#), [22](#), [23](#)

SINNOTT, S.; ANDREWS, R.; QIAN, D.; RAO, A.; MAO, Z.; DICKEY, E.; DERBYSHIRE, F. Model of carbon nanotubes growth through chemical vapor deposition. **Chem. Phys.lett.**, v. 315, p. 25–30, 1999. [36](#), [37](#)

SOLAK, A.; GÜLSER, P.; GÖKMESE, E.; F., G. A new differential pulse voltammetric method for the determination of nitrate at a copper plated glassy carbon electrode. **Microchemical Acta.**, v. 134, p. 77–82, 2000. [47](#), [48](#), [83](#)

SONG, S.; RAO, R.; YANG, H.; ZHANG, A. CU₂O/MWCNTs prepared by spontaneous redox: Growth mechanism and superior catalytic activity. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 13998–14003, 2010. [49](#), [84](#)

SOTIROPOULOU, S.; CHANIOTAKIS, N. Carbon nanotube array-based biosensor. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, p. 103–105, 2003. [119](#)

STAFIEJ, A.; PYRZYNSKA, K. K. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. **Separation and Purification Technology**, v. 58, p. 49–52, 2007. [83](#), [119](#)

STUCKEY, P.; LIN, J.; KANNAN, A.; GHASEMI-NEJHAD, M. Gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells using in situ modified carbon papers with multiwalled carbon nanotubes nanoforest. **Fuel Cells**, v. 74, p. 369–371, 2010. [40](#)

SUN, T.; TAN, H.; HAN, D.; FU, Q.; JIANG, L. No platelet can adhere-largely improved blood compatibility on nanostructured superhydrophobic surfaces. **Small**, v. 1, p. 959–963, 2005. [43](#)

SUN, T.; WANG, G.; LIU, H.; FENG, L.; JIANG, L.; ZHU, D. Control over the wettability of an aligned carbon nanotube film. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 14996–14997, 2003. [40](#), [41](#), [72](#)

THOMAZ, P.; ROOM, P. Taxonomy and control of salvinia molesta. **Nature**, v. 320, p. 581–584, 1986. [96](#)

TSANG, S.; DAVIS, J.; GREEN, M.; HILL, A.; LEUNG, Y.; SADLER, P. Immobilization of small proteins in carbon nanotubes: high-resolution transmission electron microscopy study and catalytic activity. **Journal Chemical Society Chemical Communications**, v. 42, p. 1803–1804, 1995. [119](#)

VAN-OSS, C. Use of the combined lifshitz-van der walls and lewis acid-base approaches in determining the a polar and polar contributions to surface and interfacial tensions and free energies. **Journal of Adhesion Science Technology**, v. 16, p. 669–672, 2002. [56](#)

VIX-GUTERL, C.; COUZI, M.; DENTZER, J.; TRINQUECOSTE, M.; DELHAES, P. Surface characterizations of carbon multiwall nanotubes: Comparison between surface active sites and raman spectroscopy. **Journal Physical Chemical B**, v. 108, p. 19361–19382, 2004. [68](#)

VOOYS, A.; SANTENVAN, R.; VEEN, J. V. Electrochemical treatment of low-level nuclear wastes. **Journal of applied electrochemistry**, v. 27, p. 623–627, 1997. [47](#)

VOROTYNTSEV, M.; DAIKIN, L.; LEVI, M. Modelling the impedance properties of electrodes coated with electroactive polymer films. **Electroanalytical Chemistry**, v. 364, p. 37–49, 1994. [60](#)

WANG, J. Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review, electroanalysis. **Electroanalysis**, v. 17, p. 1027–1036, 2005. [46](#)

WANG, S.; JIANG, L. Definition of superhydrophobic states. **Chemical Society Reviews**, v. 19, p. 3423–3424, 2007. [18](#)

WANG, X.; ZHANG, F.; XIA, X.; ZHU, X.; CHEN, J.; QIU, S.; ZHANG, P.; LI, J. Controlled modification of multi-walled carbon nanotubes with CUO, CU2O and CU nanoparticles. **Solid State Sciences**, v. 11, p. 655–659, 2009. [49](#), [83](#), [84](#)

WANG, Y.; LI, Q.; HU, S. A multiwall carbon nanotubes film-modified carbon fiber ultramicroelectrode for the determination of nitric oxide radical in liver mitochondria. **Bioelectrochemistry**, v. 65, p. 135–142, 2005. [47](#)

- WANG, Y.; WEI, W.; LIU, X.; ZENG, X. Carbon nanotube/chitosan/gold nanoparticles-based glucose biosensor prepared by a layer-by-layer technique. **Material Science Engineering C**, v. 29, p. 50–54, 2009. 46
- WARD-JONES, S.; BANKS, C.; SIMM, A.; JIANG, L.; COMPTON, R. An in situ copper plated boron-doped diamond microelectrode array for the sensitive electrochemical detection of nitrate. **Electroanalysis**, v. 17, p. 1806–1815, 2005. 48, 85, 89
- WELCH, W.; HYDE, M.; BANKS, C.; COMPTON, R. Detection of nitrate using in-situ copper nanoparticle deposition at a boron doped diamond electrode. **Analytical Sciences**, v. 12, p. 1421–1426, 2005. 85
- WENZEL, R. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 28, p. 988–994, 1936. 1, 15, 19
- WIRTH, C.; HOFMANN, S.; ROBERTSON, J. Surface properties of vertically aligned carbon nanotubes arrays. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 1518–1521, 2008. 12, 101
- WU, F.; ZHAO, G.; WEI, X. Electrocatalytic oxidation of nitric oxide at multi-walled carbon nanotubes modified electrode. **Electrochemical Communications**, v. 4, p. 690–694, 2004. 47
- WU, H.; TING, J.; MISHRA, D. Growth of carbon nanotubes in the microchannels of glass substrates. **Diamond and Related Material**, v. 17, p. 1462–1466, 2008. 119
- XIANG, Y.; ZHOU, D.; RUSHLING, J. F. Electrochemical conversion of nitrate to ammonia in water using cobalt-dim as catalyst. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 424, p. 1–3, 1997. 47
- XU, T.; YANG, J.; LIU, J.; FU, Q. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by O₂ plasma. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 8945–8951, 2007. 75
- YANG, S.; XIA, B.; ZENG, X.; LUO, S.; WEI, W.; LIU, K. Fabrication of DNA functionalized carbon nanotubes/cu²⁺ complex by one-step electrodeposition and its sensitive determination of nitrite. **Analytical Chim. Acta**, v. 667, p. 57–62, 2010. 46

- YANG, Y. Enrichment of large-diameter single-walled carbon nanotubes by oxidative acid treatment. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 7160–7162, 2002. [109](#)
- YAO, X.; CHEN, Q.; XU, L.; LI, Q.; SONG, Y.; GAO, X.; QUERE, D.; JIANG, L. Bioinspired ribbed nanoneedles with robust superhydrophobicity. **Advance Functional Materials**, v. 20, p. 656–662, 2010. [15](#), [16](#)
- YING, Y. Functionalization of carbon nanotubes by free radicals. **Organic Letters**, v. 5, p. 1471–1473, 2003. [109](#)
- YOST, F.; MICHAEL, J. R.; EISENMANN, E. T. Extensive wetting due to roughness. **Acta Metall. Mater.**, v. 45, p. 299–305, 1995. [14](#)
- YU, M.; LOURIE, O.; DYER, M.; MOLONI, K.; KELLY, T.; RUOFF, R. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. **Science**, v. 28, p. 637–640, 2000. [56](#)
- ZENKIEWICZ, M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 24, p. 137–145, 2007. [26](#)
- ZHANG, H.; CAO, G.; YANG, Y. S. Using a cut-paste method to prepare a carbon nanotube for electrode. **Nanotechnology**, v. 18, p. 195607–195611, 2007. [79](#)
- ZHANG, X.; SHI, F.; YUGUI, J.; WANG, Z. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. **Journal Materials Chemistry**, v. 18, p. 621–633, 2008. [1](#), [42](#)
- ZHAO, G.; LIU, K.; LIN, S.; LIANG, J.; GUO, X.; ZHANG, Z. Electrocatalytic reduction of nitrite using a carbon nanotube electrode in the presence of cupric ions. **Microchimistry Acta.**, v. 144, p. 75–80, 2004. [47](#), [48](#)
- ZHAO, Y.; ZHANG, W.; LUO Q.M. AND, L. F. The oxidation and reduction behavior of nitrite at carbon nanotube powder microelectrodes. **Microchemical Journal**, v. 75, p. 189–198, 2003. [48](#)
- ZHU, W.; MISER, D.; CHAN, W.; HAJALIGOL, M. Characterization of multiwalled carbon nanotubes prepared by carbon arc cathode deposit. **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, p. 638–647, 2003. [67](#)

ZIDOI, L. **Avaliação de desempenho de diferentes tipos de nanotubos de carbono na determinação de íons metálicos e ácido mefenâmico.** Tese de doutorado — Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - Dep. Química, Universidade de São Carlos, São Paulo, 2010. 31

APÊNDICE A - LISTA DE PUBLICAÇÕES

A.1 Artigos publicados

RAMOS, S.C.; VASCONCELOS, G.; ANTUNES, E.F.; LOBO, A.O.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; MASSI, M.; Corat, E.J. Confinement effect and spreading of water into microchannels fabricated on the VACNT surfaces. *Diamond and Related Materials*, v. 20 p. 931-936, 2011.

RAMOS, S. C.; LOBO, A. O.; VASCONCELOS, G.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Influence of polar groups on the wetting properties of vertically aligned multiwalled carbon nanotube surfaces. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 130, p.1061-1069, 2011.

RAMOS, S.C.; VASCONCELOS, G.; ANTUNES, E.F.; LOBO, A.O.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. Wettability control on vertically-aligned multi-wall carbon nanotubes surfaces with oxygen pulsed dc plasma and CO₂ laser treatments. *Diamond and Related Materials*, v. 19, n. 7-9, p.752-755, 2010.

RAMOS, S.C.; VASCONCELOS, G.; ANTUNES, E.F.; LOBO, A.O.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. CO₂ Laser treatment for stabilization of the superhydrophobicity of carbon nanotube surfaces. *Journal of Vacuum Science and Technology*, v. 28, n.6, p.1153-1157, 2010.

RAMOS, S.C.; CORAT, E.J.; VASCONCELOS, G.; ANTUNES, E.F.; LOBO, A.O.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Total re-establishment of superhydrophobicity of vertically aligned carbon nanotubes by CO₂ laser treatment. *Surface and Coatings Technology*, v. 204, n. 18-19, p.3073-3077, 2010.

LOBO, A.O.; CORAT, M.A.F.; ANTUNES, E.F.; RAMOS, S.C.; PACHECO-SOARES, C.; CORAT, E.J. Cytocompatibility studies of vertically-aligned multiwalled carbon nanotubes: Raw material and functionalized by oxygen plasma. *Materials Science and Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems*, p. 1-12, 2010.

LOBO, ANDERSON O.; CORAT, MARCUS, A. F.; RAMOS, SANDRA C.; MATSUSHIMA, JORGE T.; GRANATO, ALESSANDRO E. C.; PACHECO-SOARES, CRISTINA; CORAT, EVALDO J. Fast Preparation of Hydroxyap-

atite/Superhydrophilic Vertically Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Composites for Bioactive Application. *Langmuir*, v. 26, p. 18308-18314, 2010.

LOBO, A. O.; MARCIANO, F. R.; REGIANI, I.; RAMOS, S. C.; MATSUSHIMA, J. T.; CORAT, E. J. Proposed model for growth preference of plate-like nanohydroxyapatite crystals on superhydrophilic vertically-aligned carbon nanotubes by electrodeposition. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 130, p. 1071-1082, 2011.

LOBO, A. O.; MARCIANO, F. R.; REGIANI, I.; MATSUSHIMA, J. T.; RAMOS, S. C.; CORAT, E. J. Influence of Temperature and Time For Direct Hydroxyapatite Electrodeposition on Superhydrophilic Vertically Aligned Carbon Nanotube Films. *Journal of Nanomedicine and Nanotechnology*, v. 2, p. , 2011.

LOBO, A.O.; MARCIANO, F.R.; RAMOS, S.C.; MACHADO, M.M.; CORAT, E.J.; CORAT, M.A.F. Increasing mouse embryonic fibroblast cells adhesion on superhydrophilic vertically aligned carbon nanotube films. *Materials Science and Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems* , v. 31, p. 1505-1511, 2011.

LOBO, A.O.; RAMOS, S.C; ANTUNES, E.F.; MARCIANO, F.R.; TRAVAIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. Fast functionalization of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes using oxygen plasma. *Materials Letters*, v. 70, p.89-93, 2012.