



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102015016424-6 A2



(22) Data do Depósito: 08/07/2015

(43) Data da Publicação Nacional: 26/03/2019

(54) **Título:** PREPARAÇÃO, FUNCIONALIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

(51) **Int. Cl.:** C01B 32/19; C01B 32/205.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE.

(72) **Inventor(es):** CELSO PINTO DE MELO; ISAAC AARÓN MORALES FRÍAS.

(57) **Resumo:** Na presente patente descrevemos uma rota físico-química para produzir nanofitas grafíticas (de grafite ou grafeno), NFG, por exfoliação de nanotubos de carbono de uma camada, duas camadas ou múltiplas camadas, todos eles aqui referidos como CNTs, via tratamento com uma solução ácida, seguido de um tratamento com peróxido. As amostras foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman. O método aqui apresentado é uma proposta para conseguir a exfoliação dos CNTs de modo a eliminar a necessidade de tratamentos químicos tóxicos, normalmente realizados com o uso de sais oxidantes, metais alcalinos ou tratamentos térmicos extremos. As dimensões médias das NFG obtidas são de aproximadamente 20-150 nm de largura e um comprimento de pelo menos 5 micrômetros. Mais ainda, a característica química das bordas expostas do material exfoliado foi aproveitada para sua modificação química empregando uma molécula de amplo uso em aplicações biológicas. Muito embora o material resultante possua características homogêneas, sua funcionalização permite uma separação mais refinada com base no grau de exfoliação e/ou na abertura individual de cada tubo.

	Presente trabalho	WO/2013/040356-A1	WO/2013/162668-A2	US2015050193-A1	US2015013896-A1	WO/2014/171931-A1
Partículas catalíticas	Não	Não	Não	Não	Não	Sim
Metais alcalinos ou sais oxidantes	Não	Sim	Sim	Sim	Não	Sim
Ácido diluído	Sim	Não	Não	Não	Não	Não
Ácido concentrado	Não	Não	Não	Sim	Não	Não
Peróxido de hidrogênio	Sim	Não	Não	Não	Não	Não
Necessidade de tratamento térmico	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
Atmosfera controlada	Não	Sim	Sim	Sim	Não	Não

PREPARAÇÃO, FUNCIONALIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

→ Campo da invenção

01. O processo aqui apresentado é um método para conseguir a exfoliação e/ou abertura de nanotubos de carbono de uma camada, duas camadas, ou multicamadas, todos eles aqui referidos como CNTs. Com este processo, dispensamos a necessidade do uso de reagentes químicos tóxicos, normalmente utilizados como oxidantes. As dimensões médias das nanofitas gráficas (grafite e grafeno) produzidas são de aproximadamente 50-80nm de largura e com um comprimento de pelo menos 5 micrômetros. Mais ainda, as nanofitas assim produzidas podem ser facilmente modificadas quimicamente com grupos funcionais de interesse biotecnológico e nanotecnológico mais geral, como grupos tiol e amino, o que as deixa prontas para diversas aplicações biológicas ou para sua posterior decoração com nanopartículas metálicas.

02. O método de produção descrito na presente patente é relevante para as mais diversas aplicações e desenvolvimento de dispositivos baseados em nanoestruturas de carbono unidimensionais ultrafinas, tais como para armazenamento de gases, cabos eletrônicos, sensores, biossensores, substratos catalíticos, fontes de emissão de campo, e baterias, entre outras aplicações. Mais ainda, é conhecido que as propriedades intrínsecas deste novo material unidimensional viabilizam a criação de sensores químicos com um baixo limiar de detecção. Muito embora o material resultante possua características homogêneas, o método de funcionalização aqui apresentado permite uma separação mais refinada com base no grau de exfoliação e/ou na abertura individual de cada tubo. Nosso método de funcionalização

representa um procedimento importante para a purificação de NFGs que, como apresentaremos no presente texto, possuam propriedades magneto-resistivas preditas teoricamente.

→ **Sumário**

03. A presente patente descreve um processo físico-químico para a síntese de nanofitas gráficas de grafite e grafeno (NFGs) por via de um tratamento ácido, seguido de tratamento com peróxido. Desta forma, descrevemos um método de química molhada por etapas, começando pela exposição dos CNTs a um tratamento ácido, para posteriormente, expô-los a um tratamento em peróxido de hidrogênio. Em nenhuma das etapas é requerido o uso de soluções concentradas de ácido ou de agentes oxidantes fortes como permanganato de potássio, ou outros sais oxidantes. Mais ainda, se dispensa o uso de tratamento térmico extremo, seja curto ou prolongado, ou de qualquer tipo. Entre outras vantagens da presente invenção, salientamos a simplicidade do processo de produção das NFGs, e também o fato de que as NFGs obtidas apresentam singularmente um comprimento de pelo menos 5 micrômetros e características homogêneas entre elas.

→ **Anterioridades: estado da técnica**

04. Durante a maior parte do século XX, carbono amorfo, grafite e diamante eram os únicos três alótropos conhecidos para o elemento carbono. Após 1985, com a descoberta do fulereno C₆₀, e a dos nanotubos de carbono em 1991, a pesquisa sobre nanomateriais gráficas se desenvolveu com um crescente entusiasmo. Até a data de hoje, já foram descritas um grande número de nanoestruturas de carbono formadas unicamente com carbonos ligados por enlaces sp², tais como os nanocones, nanodiscos, toróides, *schwarzitas*, nanotubos

de carbono de uma camada, o grafeno e, posteriormente, as nanofitas de grafeno (NFGs). Essas últimas estruturas são interessantes devido à riqueza de novas propriedades apresentadas por elas e ao grande potencial para sua aplicação nas mais diversas áreas, como sensores, compósitos e dispositivos eletrônicos. Em particular, elas mantêm a espessura característica do grafeno, porém diferentemente dele, apresentam dimensionalidade 1D.

05. Interessantemente, antes mesmo que as NFGs fossem descobertas, suas propriedades já haviam sido muito estudadas do ponto de vista teórico, já que estes materiais representam o sistema ideal para compreender as propriedades dos nanotubos de uma camada e as do grafeno, o qual se apresenta como um dos candidatos à substituição do silício na indústria eletrônica.

06. Após a exfoliação dos nanotubos de carbono, o material resultante é formado pelas NFGs. Dentre suas propriedades mais valorizadas, se sobressai que embora a resistência axial dos nanotubos de carbono se mantenha, as NFGs apresentam uma rigidez à flexão que é de duas ordens de magnitude menor que o relatado para os nanotubos de carbono, do que resulta o possível desenvolvimento de dispositivos mais flexíveis, porém ainda bastante resistentes. Mais ainda, é bem conhecido que as propriedades eletrônicas das NFGs mudam de acordo com o número de camadas e da posição relativa dos átomos nas camadas adjacentes; assim, as NFGs exibem estados eletrônicos peculiares, a depender de sua forma e largura. Fitas menores que 10nm são consideradas semicondutoras, enquanto que a forma da borda determina as propriedades das fitas de maiores larguras. Bordas na forma de zigzag devem ter característica metálica e as NFGs com bordas na forma *armchair* (tipo poltrona) podem ser semicondutoras, ou quase metálicas, a depender de sua largura.

07. Mostraremos a seguir que o maior diferencial encontrado na presente invenção, com relação aos trabalhos publicados, tanto na literatura científica quanto na de patentes, corresponde à produção das NFGs por um método menos agressivo e tóxico ao meio ambiente, no qual, a exfoliação dos nanotubos de carbono acontece unicamente pelos tratamentos considerados “suaves” (quando comparados com os procedimentos atuais) a serem descritos. A combinação da facilidade de produção e a diminuição de rejeitos tóxicos são atributos específicos que se sobressaem dentre aquilo que pode ser encontrado na literatura atual, onde a prática usual consiste na exfoliação de tubos de carbono pela sua exposição a uma combinação de tratamentos oxidativos com reagentes de difícil manuseio e descarte, assim como na imposição de tratamentos térmicos extremos de mais de 1000°C.

08. As primeiras NFGs foram descritas em 1990 por Murayama e Maeda [1]. Estas fitas foram sintetizadas pela técnica de deposição química de vapor (CVD) a partir da decomposição de hidrocarbonetos catalisados por partículas metálicas de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, na presença de uma mistura de gases CO/H_2 . Outro método de produção por CVD [2] utiliza a pirólise do *spray* de ferroceno em etanol; no resultado final não são encontradas partículas catalíticas. Na última década, surgiram diversas propostas para obter NFGs diretamente da exfoliação de grafite [3] e também pela exfoliação de MWCNT; neste último caso, por intercalação de lítio em amônia líquida [4], abertura longitudinal de MWCNT utilizando nanopartículas de Co ou Ni como escalpelos [1], pela oxidação conjunta de KMnO_4 e tratamento térmico [5, 6] e por expansão térmica abrupta [7]. Como característica comum desses métodos pode ser observado o uso excessivo de reagentes tóxicos e/ou tratamento térmico realizado sob um fluxo de gás inerte. Outros métodos empregados para construir NFGs são por litografia com feixe de elétrons e corrosão química ou por plasma, ruptura sono-química e corte

oxidativo catalisado por metais [8]. A característica mais importante desses métodos é que se tem um maior controle sobre o processo de corte, criando à vontade fitas de diversas larguras e formas; porém, as fitas criadas apresentam bordas rugosas, fazendo que os dispositivos em que são empregadas apresentem um comportamento imprevisível.

09. Não é numerosa a literatura específica de patentes identificada por sua similaridade com os termos contidos no presente trabalho. Em geral, quando comparadas entre si, as patentes identificadas descrevem a utilização de tratamentos ácidos ou oxidativos, com uso conjunto de nanopartículas ou monômeros catalíticos para desestabilizar a estrutura do tubo. O tratamento térmico extremo pode ser realizado em fornos e sob atmosfera inerte ou de hidrogênio, ou então provido por meio de micro-ondas ou com *laser*.

10. Dessa maneira, por exemplo, a patente WO 2013 040356 A1 descreve a preparação de nanofitas de grafeno usadas para desenvolver circuitos de degelo, compósitos e fibras transparentes, etc. Esse processo envolve a exposição de nanotubos de carbono a metais alcalinos na presença de solventes apróticos. A patente WO 2013 162660 A2 descreve a produção de nanofitas de carbono magnéticas empregadas como cátodos. A preparação envolve a separação das camadas de nanotubos de carbono multicamadas pela incorporação de metais alcalinos, e, após a separação, as fitas de carbono são associadas com materiais magnéticos. A patente US 2015 050193 A1 descreve a produção de nanofitas de grafeno para manufatura de telas transparentes sensíveis ao tato. As nanofitas são produzidas por um processo em fluxo contínuo, onde o recipiente inicial contém nanotubos de carbono em ácido ou combinação de ácidos H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl , HNO_3 . Primeiramente um agente oxidante $KClO_3$, $NaClO_3$, $KClO_4$, $KMnO_4$, ou mistura deles, é adicionado ao contêiner. Este processo oxidativo é

realizado com a única intenção de oxidar os nanotubos de carbono, quebrando os enlaces duplos C=C da superfície do tubo. Posteriormente, o material é exposto à radiação micro-ondas para que, por meio do aquecimento, os grupos oxidantes possam se enxertar na superfície do tubo. Em seguida, o material é transferido para um segundo contêiner para que seja aplicado outro tratamento térmico por micro-ondas para que ocorra a abertura dos tubos. A patente US 2015 013896 A1 descreve a fabricação de nanofitas de grafeno pela aplicação de radiação *laser* sobre um filme de nanotubos de carbono, de modo a abrir um ou mais nanotubos de carbono no filme de nanotubos de carbono de uma camada ou multicamada. O processo consiste na deposição de uma ou duas camadas de nanotubos de carbono. A espessura do filme de nanotubos de carbono está na faixa de 50 a 250nm. As nanofitas produzidas são multicamadas ou de uma única camada. A patente WO 2014 171931 A1 descreve a síntese de nanofitas de grafeno para seu uso em transistores. Inicialmente, os nanotubos de carbono são tratados com cloreto de ferro III (um oxidante forte), para sua posterior exposição a monômeros que contenham o grupo reativo arilo. Na Figura 1, mostramos uma comparação entre as características de cada processo.

→ Problemas e limitações do estado da técnica

11. As limitações dos processos atuais, aqui comparados, são as seguintes: primeiro, eles dependem do uso de reagentes químicos fortemente oxidantes e, portanto, de difícil manuseio e descarte, como é o caso de sais como $KClO_3$, $NaClO_3$, $KClO_4$, $KMnO_4$, etc., e dos ácidos concentrados como H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , etc. Em segundo lugar, deve ser salientado que atualmente não existe ainda um processo estabelecido para produção de nanofitas de grafeno, e, por conta disso,

novas propostas que ofereçam menor agressividade ao meio ambiente são bem-vindas.

12. Quando comparado com os sais oxidantes normalmente utilizados para preparar NFGs, o peróxido de hidrogênio (uma das alternativas empregadas como exemplo no presente trabalho) aparece como uma opção amigável ao meio ambiente. A quantidade desse reagente inicialmente utilizada em nosso processo pode ser reutilizada para recomençar o tratamento com mais nanotubos de carbono, até que o peróxido de hidrogênio seja naturalmente convertido em água e oxigênio; neste contexto, o processo aqui apresentado diminui a necessidade de uso de reagentes de difícil manuseio para a exfoliação dos nanotubos. Mais ainda, à maneira de exemplo e sem intenção de limitar seu uso, o processo aqui apresentado permite a fácil funcionalização das NFGs com moléculas orgânicas, como por exemplo, os alquiltrialcoxisilanos.

→ **Objetivos da invenção**

13. O escopo da presente invenção compreende: a) uma metodologia para a preparação de NFGs a partir da exfoliação de nanotubos de carbono de uma camada, duas camadas ou multicamadas que acontece pela ação simultânea de um tratamento “suave” com ácido diluído seguido de um tratamento com peróxido, b) mais ainda, apresentamos, sem intenção de limitá-la, uma das formas de funcionalização em um único passo, que se desenvolve através de um método de química molhada, na presença de agentes estabilizadores e/ou surfactantes, e c) propomos sua aplicação em dispositivos de armazenamento de gases, cabos eletrônicos, sensores, biossensores, substratos catalíticos, fontes de emissão de campo, e baterias, dentre outras aplicações. Deve ser observado ainda que no processo

apresentado para a exfoliação de nanotubos de carbono não são requeridos processos térmicos nem tratamento químico com reagentes considerados altamente agressivos ao meio ambiente.

14. A presente invenção tem como objetivo o desenvolvimento de um novo processo de formação de NFGs de uma, duas ou múltiplas camadas com estrutura em dimensões nanométricas, para produção em pequena, média ou grande escala, sempre com custo operacional reduzido e fácil manuseio dos rejeitos químicos.

→ **Solução**

15. A patente relacionada com o presente processo se refere à obtenção de nanofitas gráficas de grafite ou grafeno, de uma, duas ou múltiplas camadas com comprimentos de pelo menos 5 micrômetros, através do processo específico de tratamento suave com ácido diluído seguido de tratamento com peróxido, fornecendo vantagens operacionais e de disposição de rejeitos químicos com resultados na economia de tempo e custo. O conjunto de características como, a) o fenômeno de exfoliação e abertura dos nanotubos de carbono, b) o método de funcionalização e c) a purificação após funcionalização, reflete o objetivo da patente. Na hipótese atual, a exfoliação e a abertura dos nanotubos de carbono são atribuídas à desestabilização da rede de átomos de carbono C=C, primeiramente conseguida com o tratamento de ácido diluído, o que deve começar levemente com a criação de defeitos na superfície do tubo, para posteriormente prosseguir o tratamento com o uso do peróxido, que continuaria com a atividade exfoliante.

→ Vantagens

16. As vantagens mais destacadas do processo aqui descrito estão associadas ao fato de dispensar: a) do uso de um ou mais sais oxidantes, conhecidos pela sua agressividade e toxicidade ao meio ambiente, b) o uso de metais alcalinos que são conhecidos por serem de difícil manuseio, por serem altamente instáveis e explosivos e, mais ainda, c) dispensando o tratamento térmico extremo em fornos, com ou sem atmosfera controlada, ou tratamentos térmicos, localizados ou não, como são o uso de *laser* ou micro-ondas. Já as NFGs resultantes estão providas de características que se destacam em relação a aquelas discutidas na literatura atual, pois o seu comprimento é de ao menos 5 micrômetros, podendo estas NFGs serem de uma, duas ou então, multicamadas. A depender do tempo empregado para cada etapa do processo, as NFGs podem apresentar distintos graus de abertura e exfoliação, mas sempre com resultados homogêneos entre as características do material final na condição escolhida.

17. A depender do método de funcionalização, as NFGs podem ser ainda purificadas com base no grau de abertura e exfoliação. Deve ser salientado que o fato de ser possível selecionar frações de NFGs com maior ou menor abertura e exfoliação representa uma vantagem essencial de nosso processo, pois existem estudos teóricos para nanotubos de carbono parcialmente exfoliados que preveem a existência de novas propriedades magneto-resistivas nesse tipo de material [9].

18. As NFGs, como um material gráfico que foi exfoliado e que apresenta uma alta concentração de defeitos e grupos oxidados nas bordas (onde aconteceu a abertura), podem ser também utilizados para a extração e purificação de componentes biológicos (como, por exemplo, proteínas, DNA, RNA, etc.) e também como sensores

biológicos para a identificação ou detecção de patologias de interesse clínico, médico-veterinário ou fitossanitário. Ainda, pelas suas conhecidas características de flexibilidade quando comparados com o material predecessor (os nanotubos de carbono), as NFGs podem ser facilmente incorporadas com materiais poliméricos para criação de nanocompósitos, ou serem processados conjuntamente com polímeros para uso na eletrofição ou deposição de filmes, abrangendo assim, aplicações nas mais diversas áreas dos dispositivos elétricos, eletroluminescentes e fotovoltaicos.

19. Nanoestruturas como as aqui descritas não apenas não são agressivas ao meio ambiente [10], como ainda existem estudos que demonstram sua presença natural na composição de solos férteis da região Amazônica [11-13]; mais ainda, quando empregadas em dispositivos as NFGs passam a oferecer suas características intrínsecas para a melhora do desempenho próprio dos produtos fabricados com elas.

→ A novidade e o efeito técnico alcançado

20. Ao melhor do nosso conhecimento, até o momento nenhuma instituição de pesquisa, ensino ou indústria identificou qualquer uma das novidades da presente invenção, quais sejam: a) a exfoliação e/ou abertura de nanotubos de carbono de uma camada, duas camadas ou multicamadas, pelo efeito consecutivo do tratamento “suave” com ácido diluído seguido do tratamento com peróxido, b) o controle sobre o processo de exfoliação e/ou abertura que facilita sua separação física, por meio da funcionalização inteligente com agentes estabilizadores e/ou surfactantes, e c) o uso e subsequente reciclagem ou disposição de rejeitos químicos que são considerados menos agressivos e tóxicos ao

meio ambiente. Mais ainda, nosso procedimento consegue exfoliar os nanotubos de carbono em comprimentos de pelo menos 5 micrômetros.

→ **Descrição detalhada**

21. Sem a intenção de limitar o escopo de nossa invenção, mas apenas para exemplificar uma das muitas possibilidades de realizar o processo apresentado, passamos a descrever uma metodologia de obtenção das NFGs.

22. Fica compreendido, como “ácido diluído”, o grupo que inclui reagentes químicos como H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , ou qualquer outro, que apresente característica de ácido, e que se encontre diluído, em concentrações menores que 5M.

23. Fica compreendido, como “peróxido”, o grupo que inclui os reagentes químicos com essa característica química, como peróxido de acetona, de benzoíla, de hidrogênio, ou quaisquer moléculas com a fórmula geral R-O-O-R', ou precursoras dos respectivos peróxidos.

24. Fica compreendido, como “estabilizador”, o grupo que inclui o 3-aminopropil trimetoxisilano (APTMS), 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS), (3-glicidoxipropil)-dimetil-etoxisilano (GPMES), ou qualquer outro alquiltrialcoxisilano, ou então, surfactantes, como dodecil-sulfato de sódio (SDS), brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB), brometo de catiltrimetilamônio (CTAB), Triton X-405 e/ou mistura dos mesmos.

25. De forma geral, o presente processo pode ser realizado colocando certa quantidade de CNT em uma solução ácida, para, posteriormente, dispersar o material em um banho ultrassônico moderado (entre 20 e 200kHz), por um período não inferior a 5min, seguido de sua agitação por um tempo determinado, podendo manter a agitação por um período não inferior a 5min. Uma vez concluído o

tempo de agitação, o material é separado da solução e lavado até ser retirado o ácido. Posteriormente, o material é colocado em uma solução de peróxido, a qual será colocada em um banho ultrassônico moderado por um período não inferior a 5min, seguido de sua agitação por outro tempo determinado, podendo ser mantida a agitação durante um período não inferior a 5min. Desta feita, concluído o tempo de agitação, o material é separado da solução e lavado para remoção do peróxido remanescente. Uma vez finalizados estes processos, foi conseguida a exfoliação e/ou abertura dos NTs e, agora, o material pode ser colocado na estufa para secagem a uma temperatura entre 30 a 150°C, com ou sem vácuo. Mais especificamente, a solução ácida pode ser constituída por ácido clorídrico entre 1 e 5M e a solução de peróxido pode ser peróxido de hidrogênio entre 5 e 35% de concentração.

26. Para a posterior separação e/ou funcionalização das NFGs, certa quantidade do material é colocada em uma solução alcoólica com uma concentração de 0,05 a 1M do alquiltrialcoxilano, para posteriormente dispersarmos o material em um banho ultrassônico moderado por um período não inferior a 5min, seguido de sua agitação por um período não inferior a 5min. Ao finalizar este tempo, o material é separado da solução, para então ser lavado do silano excedente com uma solução contendo um catalisador de transferência de fase, podendo ser esta conformada por uma molécula aglomerante como ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), hidróxido de tetrabutylamônio, etc., em uma concentração de 0,1 a 1,5M. A separação do material pode ser realizada agora, devido à diferença de solubilidade que o material mais funcionalizado (com um maior grau de exfoliação e/ou abertura) tem quando colocado em solventes orgânicos.

→ Produção e caracterização das NFGs**• Preparação das NFGs**

27. Sem intenção de limitar o processo e com o único objetivo de exemplificar uma das muitas metodologias para exfoliação de CNT que são cobertas por esta patente, detalhamos o processo de exfoliação, que começa com a dispersão de 0,5g de MWCNT dentro de um balão que contém uma solução de ácido nítrico 3M, seguido de sua exposição em um banho ultrassônico a 40kHz por pelo menos 5min. Logo em seguida, o balão foi colocado em agitação magnética durante não menos de 5min, e depois deste tratamento os MWCNT foram lavados com água destilada. Posteriormente, o procedimento foi repetido, mas desta feita utilizando uma solução de peróxido 5% v/v, em seguida, os MWCNT foram lavados com uma solução de TBA 0,1M para logo serem secos na estufa a 40°C sob vácuo.

28. Para realizar a tiolação, dispersamos as NFGs em uma solução do alquiltrialcoxissilano, que foi então colocada em agitação por um tempo não menor a 5min. Depois desse tempo de reação, as nanofitas de carbono, agora funcionalizadas com grupos tiol (NFGTh), foram separadas e lavadas com uma solução alcoólica do catalisador de transferência de fase para removermos o excesso de silano. Finalmente, o material foi lavado e seco. O ácido e o peróxido foram comprados da Dinâmica (Diadema, SP, Brasil). O tri-alcoxi-silano e o catalisador de transferência de fase foram obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA).

• Caracterização das NFGs

29. As amostras foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), fazendo uso de um microscópio Quanta FEG 200 (FEI,

Hillsboro, EUA), e a espectroscopia Raman foi realizada com um WITec DV401 A-BV-352 (*WITec Instruments Corp.*, Knoxville, TN, EUA).

→ **Características das NFGTh**

30. Ao finalizar o tratamento de tiolação, encontramos uma população de CNT mais exfoliados, que se solubilizam facilmente em acetona, criando uma solução preta translúcida (NFGThS), ao mesmo tempo em que uma pequena fração do material precipita (NFGThP). O processo de tiolação, realizado com o alquiltrialcoxisilano, é o resultado da condensação da parte do trialcoxisilano com os grupos -OH e -COOH, criados nas bordas das NFGs. O grupo tiol se mantém disponível para a possível ancoragem de moléculas biológicas ou nanopartículas de ouro. Para analisar a natureza do material, obtivemos micrografias de MEV, que são mostradas na Figura 2. Podemos observar, na Figura 2a, que o material recebido está formado apenas por nanotubos de carbono, com uma largura entre 30 a 40nm. O material, obtido após a exfoliação e a tiolação, é mostrado na Figura 2b, onde podemos observar a existência de fitas com diferentes larguras, e, ainda, a presença de alguns nanotubos residuais que não conseguiram ser abertos. Os tubos fechados residuais aparentam ter menor diâmetro que os iniciais, sugerindo que pode ocorrer a separação dos tubos mais internos das multicamadas, durante o processo de exfoliação. O material tiolado foi então separado em duas fases, de acordo com sua solubilidade em acetona. O material que solubiliza facilmente (NFGThS) é mostrado na Figura 2c. Nesta fase, podemos observar um maior número de nanotubos exfoliados e abertos longitudinalmente por comprimentos até de 5µm. A abertura de um maior número de camadas permitiria a criação de um maior número de defeitos nas bordas do material e também uma maior área para permitir a ligação ao alquiltrialcoxisilano; devido a isto, associamos o fato de

serem mais solúveis à existência de um maior número de grupos tiol ancorados em sua superfície. Na Figura 2d, mostramos a fração precipitada (NFGThP), ou que não consegue se solubilizar, após o limiar de saturação da solução. Podemos observar que, mesmo nesta fase, também existem nanotubos completamente exfoliados. Imaginamos que os mesmos poderiam pertencer à fase solúvel, mas tenham ficado aprisionados entre a fração menos solúvel. Contudo, nestas micrografias detectamos que no material precipitado existe uma maior quantidade de tubos parcialmente exfoliados. Esta característica quer dizer que o tubo se encontra majoritariamente fechado, com algumas regiões abertas (esse fenômeno é mais bem mostrado na Figura 3). Na Figura 3a, mostramos um tubo com abertura parcial, que foi encontrado na fração NFGThP. Muito embora tubos deste tipo possam ser encontrados tanto na fase solúvel como na fase precipitada, é mais comum encontrá-los na fase precipitada, pois os tubos com pequenos trechos abertos apresentam pouca solubilidade em acetona. Na fase solúvel, é mais comum encontrar nanofitas em que, após vários micrômetros de abertura longitudinal, exista uma ponta fechada (isto é, em que a exfoliação não ocorreu por completo). Existem estudos teóricos que preveem a existência de novas propriedades magneto-resistivas neste tipo de tubos parcialmente abertos [9]. Por esta razão, o fato de termos conseguido separar esta fração do material total representa um marco importante para o estudo experimental destes materiais. Na Figura 3b mostramos o material NFGThS; nessa micrografia podemos observar uma grande quantidade de fitas que se encontram aglomeradas, naquilo que parece ser uma matriz polimérica. Este efeito poderia ser ocasionado pela polimerização do grupo silano ao entrar em contato com o metanol ou durante a secagem na estufa. Sabemos, porém, que essas fitas podem ser facilmente dispersadas em acetona, mediante um tratamento em um banho ultrassônico.

31. Na Figura 4 mostramos o espectro Raman das frações estudadas. Podemos observar como ao ser usada a linha de *laser* de 532nm, o espectro obtido a partir da fração NFGThS apresenta interferência causada por fluorescência. Este efeito é bem conhecido no estudo de moléculas orgânicas com linhas *laser* no espectro visível [14]. Tendo em vista o acima discutido, sugerimos que isso poderia ser causado pela polimerização dos silanos na superfície da NFG [15]. O espectro Raman característico desses materiais grafíticos está composto principalmente por duas bandas: a banda D, ou de desordem, que acontece próxima a 1350cm^{-1} e a banda G, ou cristalina, que acontece próxima a 1580cm^{-1} . A razão entre as intensidades da banda D e da banda G (ID/IG) é um parâmetro qualitativo amplamente usado para determinar a pureza dos nanotubos de carbono [16] e estudar modificações na estrutura dos materiais grafíticos, número de camadas do grafeno e interações elétron-fônon [17]. A banda G representa a estrutura cristalina criada entre os carbonos ligados por enlaces sp^2 . Por sua vez, a banda D se origina das bordas onde a configuração cristalina é interrompida por defeitos. Este modo pode ser observado nas bordas das folhas de grafeno ou nas pontas abertas dos nanotubos de carbono. Na Figura 4, podemos observar um aumento na intensidade de ambas as bandas, mostrando que os nanotubos estão sendo abertos, ao mesmo tempo que mantêm a cristalinidade da folha de grafeno. A banda G', que acontece próxima a 2700cm^{-1} , e conhecida também como a banda 2D, é um harmônico da banda D. Esta banda de segunda ordem deve ser utilizada com precaução para distinguir o número de camadas presentes no grafeno, pois em geral ela é mais larga e aparece ligeiramente deslocada para números de onda maiores, à medida que o número de camadas aumenta [18, 19]. Neste caso, podemos observar na Figura 4 que, após o processo de abertura e tiolação, a intensidade desta banda aumenta. Este efeito indica que fomos bem-sucedidos na criação das

nanofitas pela abertura dos tubos. É bem mais difícil estabelecer o número de camadas aparentes apenas deste espectro, mas tentativamente, podemos dizer que as NFGs teriam um número de camadas similar ao material inicial.

32. Os processos usualmente utilizados hoje em dia para conseguir a exfoliação dos CNTs (separação das camadas da nanofita em camadas individuais de grafeno) consistem na intercalação de átomos ou moléculas como Li, K, H₂SO₄, FeCl₃, Br₂ entre as camadas do material gráfitico. Após a intercalação, uma mudança abrupta de temperatura se faz necessária para conseguir a separação das camadas [2].

33. As nanofitas de grafeno que apresentem uma quantidade considerável de camadas (mais de 10), podem ser exfoliadas ou funcionar como dispositivo de armazenar gases, ou como cabos eletrônicos, sensores, substratos catalíticos, fontes de emissão de campo e baterias, entre outras aplicações [2]. Ainda, é conhecido que as propriedades intrínsecas deste novo material unidimensional viabilizam a criação de sensores químicos, com um baixo limiar de detecção [7-9], pois elas apresentam um alto número de defeitos e grupos funcionais nas bordas da fita, enquanto que, ao centro do material, as propriedades de transporte eletrônico do grafeno são mantidas [20]. Mais ainda, estes tipos de materiais gráfiticos são conhecidos por serem biocompatíveis [10], e por formarem parte da composição dos solos férteis da região Amazônica [11-13], pelo que seu uso não representa um risco à saúde nem ao meio ambiente.

→ Referências

- [1] Terrones, M.; *et al.* Graphene and graphite nanoribbons: morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today*, 2010, 5(4):351-372.
- [2] Campos-Delgado, J.; *et al.* Bulk production of a new form of sp^2 carbon: crystalline graphene nanoribbons. *Nano Letters*, 2008, 8(9):2773-2778.
- [3] Li, X.; *et al.* Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science*, 2008, 319(5867):1229-1232.
- [4] Cano-Márquez, A. G.; *et al.* Ex-MWNTs: graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. *Nano Letters*, 2009, 9(4):1527-1533.
- [5] Kosynkin, D. V.; *et al.* Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 2009, 458(7240):872-876.
- [6] Cruz-Silva, R.; *et al.* Formation of nitrogen-doped graphene nanoribbons via chemical unzipping. *ACS Nano*, 2013, 7(3):2192-2204.
- [7] Morelos-Gómez, A.; *et al.* Clean nanotube unzipping by abrupt thermal expansion of molecular nitrogen: graphene nanoribbons with atomically smooth edges. *ACS Nano*, 2012, 6(3):2261-2272.
- [8] Ma, L.; Wang, J.; Ding, F. Recent progress and challenges in graphene nanoribbon synthesis. *ChemPhysChem*, 2013, 14(1):47-54.
- [9] Elías, A. L.; *et al.* Longitudinal cutting of pure and doped carbon nanotubes to form graphitic nanoribbons using metal clusters as nanoscalpels. *Nano Letters*, 2010, 10(2):366-372.
- [10] Chen, H.; *et al.* Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper. *Advanced Materials*, 2008, 20(18):3557-3561.

- [11] Jorio, A.; *et al.* **Microscopy and spectroscopy analysis of carbon nanostructures in highly fertile Amazonian anthrosoils.** *Soil and Tillage Research*, 2012, 122(0):61-66.
- [12] Ribeiro-Soares, J.; *et al.* **The use of Raman spectroscopy to characterize the carbon materials found in Amazonian anthrosoils.** *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, 44(2):283-289.
- [13] Archanjo, B. S.; *et al.* **Nanoscale mapping of carbon oxidation in pyrogenic black carbon from ancient Amazonian anthrosoils.** *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, 17(4):775-779.
- [14] Kagan, M. R.; McCreery, R. L. **Reduction of fluorescence interference in Raman spectroscopy via analyte adsorption on graphitic carbon.** *Analytical Chemistry*, 1994, 66(23):4159-4165.
- [15] Moerner, W. E.; Orrit, M. **Illuminating single molecules in condensed matter.** *Science*, 1999, 283(5408):1670-1676.
- [16] Chacón-Torres, J. C.; Wirtz, L.; Pichler, T. **Raman spectroscopy of graphite intercalation compounds: charge transfer, strain, and electron-phonon coupling in graphene layers.** *Physica Status Solidi (b)*, 2014, 251(12):2337-2355.
- [17] Terrés, B.; *et al.* **Raman spectroscopy on mechanically exfoliated pristine graphene ribbons.** *Physica Status Solidi (b)*, 2014, 251(12):2551-2555.
- [18] Ferrari, A. C.; *et al.* **Raman spectrum of graphene and graphene layers.** *Physical Review Letters*, 2006, 97(18):187-401.
- [19] Jiao, L.; *et al.* **Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes.** *Nature*, 2009, 458(7240):877-880.
- [20] Chowdhury, R.; *et al.* **Graphene-based biosensor using transport properties.** *Physical Review B*, 2011, 83(4):45-401.

REIVINDICAÇÕES

1. PREPARAÇÃO, FUNCIONALIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, caracterizadas por serem obtidas pela exposição de nanotubos de carbono, de uma, duas ou múltiplas camadas, todos eles aqui referidos como CNTs, a uma solução ácida e a posterior exposição a uma solução de peróxido.

2. PREPARAÇÃO, FUNCIONALIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, conforme Reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que o referido ácido seja do grupo que inclui reagentes químicos como H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , ou qualquer outro que apresente característica de ácido, ficando compreendido, como peróxido, o grupo que inclui os reagentes com essa característica química, como peróxido de acetona, de benzoíla, de hidrogênio, ou quaisquer moléculas com a fórmula geral R-O-O-R', ou precursores dos respectivos peróxidos.

3. PREPARAÇÃO, FUNCIONALIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, conforme Reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que a funcionalização é realizada com um estabilizador, do grupo que inclui o 3-aminopropil-trimetoxisilano (APTMS), 3-mercaptopropil-trimetoxisilano (MPTMS), (3-glicidoxipropil)-dimetil-etoxisilano (GPMES), ou qualquer outro alquiltrialcoxisilano, ou então, surfactantes como dodecil sulfato de sódio (SDS), brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB), brometo de catiltrimetilamônio (CTAB), TRITON X-405 e/ou mistura dos mesmos, ou aplicável a qualquer derivado que possua a capacidade de surfactante ou estabilizante.

4. PREPARAÇÃO, FUNCIONALIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE

CARBONO, conforme Reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que o referido processo dispensa a necessidade de sais oxidantes, metais alcalinos e tratamento térmico extremo (acima de 500°C).

5. PREPARAÇÃO, FUNCIONALIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, conforme Reivindicações 1-4, caracterizadas pelo fato de que os referidos nanomateriais apresentam dimensões entre 1 e 10 micrômetros de comprimento, e larguras de 150nm ou menos.

6. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, conforme Reivindicações 1-5, caracterizadas por a primeira etapa compreender a dispersão dos CNTs em solução ácida, mantendo a solução num banho ultrassônico, por um período não inferior a 5min e não maior que 24h, antes de começar a agitação, por um período não inferior a 5min e não maior que 24h, para, finalmente, lavar o material com água destilada.

7. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, conforme Reivindicações 1-5, caracterizadas pelo fato de a segunda etapa começar com a dispersão do material da Reivindicação 6 em solução de peróxido, mantendo a solução num banho ultrassônico, por um período não inferior a 5min e não maior que 24h, antes de começar a agitação, por um período não inferior a 5min e não maior que 24h, para, finalmente, lavar o material.

8. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, conforme Reivindicações 6 e 7, caracterizadas pelo fato de que o controle do grau de exfoliação das NFGs é definido pela concentração e natureza do ácido, do peróxido, do tempo de permanência no banho ultrassônico, e do tempo de permanência em agitação.

9. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, conforme Reivindicações 6 e 7, caracterizadas pelo fato de que a referida solução ácida se encontra diluída, em concentrações menores que 5M.

10. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, conforme Reivindicações 6 e 7, caracterizadas pelo fato de que a referida solução de peróxido se encontra diluída, em concentrações menores que 60% v/v.

11. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, conforme Reivindicações 9 e 10, caracterizadas pelo fato de que o referido solvente das soluções é água.

12. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, conforme Reivindicação 3, caracterizadas pelo fato de que o referido solvente é do grupo do metanol, etanol, propanol, ou qualquer outro álcool.

13. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, conforme Reivindicações 6 e 7, caracterizadas pelo fato de que o referido banho ultrassônico ocorre numa frequência entre 20 e 200kHz.

14. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, conforme Reivindicação 6, caracterizadas pelo fato de que a referida agitação ocorre entre, pelo menos, 100rpm e 2500rpm.

15. USO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, conforme Reivindicações 6-14, caracterizadas por se encontrarem funcionalizadas ou não, com, pelo menos, um estabilizador, para a preparação de reativos e/ou insumos para ensaios clínicos, de diagnóstico e/ou processos biotecnológicos.

16. USO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, conforme Reivindicações 6-14, caracterizadas por se encontrarem funcionalizadas ou não, com, pelo menos, um estabilizador, para a preparação de dispositivos armazenadores de gases, como o hidrogênio.

17. USO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, caracterizadas por se encontrarem funcionalizadas ou não, com, pelo menos, um estabilizador, para preparação de cabos eletrônicos, contatos eletrônicos, ou em baterias.

18. USO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, caracterizadas por se encontrarem funcionalizadas ou não, com, pelo menos, um estabilizador, para serem incorporadas em dispositivos biossensores ou substratos catalíticos.

19. USO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, caracterizadas por se encontrarem funcionalizadas ou não, com, pelo menos, um estabilizador, para a preparação de testes de diagnóstico simples.

20. USO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, caracterizadas por se encontrarem funcionalizadas ou não, com, pelo menos, um estabilizador, para o desenvolvimento de reativos e/ou insumos de remediação ecológica e/ou ambiental.

21. USO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, conforme Reivindicações 6-14, caracterizadas por serem as com, pelo menos, uma molécula de interesse biológico, para desenvolvimento de sensores e dispositivos.

22. USO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO, conforme Reivindicações 6-14, caracterizadas por se encontrarem funcionalizadas ou não, com, pelo

menos, um estabilizador, para preparação de dispositivos magnetorre-sistivos.

FIGURAS

	Presente trabalho	WO/2013/ 040356-A1	WO/2013/ 162660-A2	US2015050 193-A1	US2015013 896-A1	WO/2014/ 171931-A1
Partículas catalíticas	Não	Não	Não	Não	Não	Sim
Metais alcalinos ou sais oxidantes	Não	Sim	Sim	Sim	Não	Sim
Ácido diluído	Sim	Não	Não	Não	Não	Não
Ácido concentrado	Não	Não	Não	Sim	Não	Não
Peróxido de hidrogênio	Sim	Não	Não	Não	Não	Não
Necessidade de tratamento térmico	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
Atmosfera controlada	Não	Sim	Sim	Sim	Não	Não

Figura 1

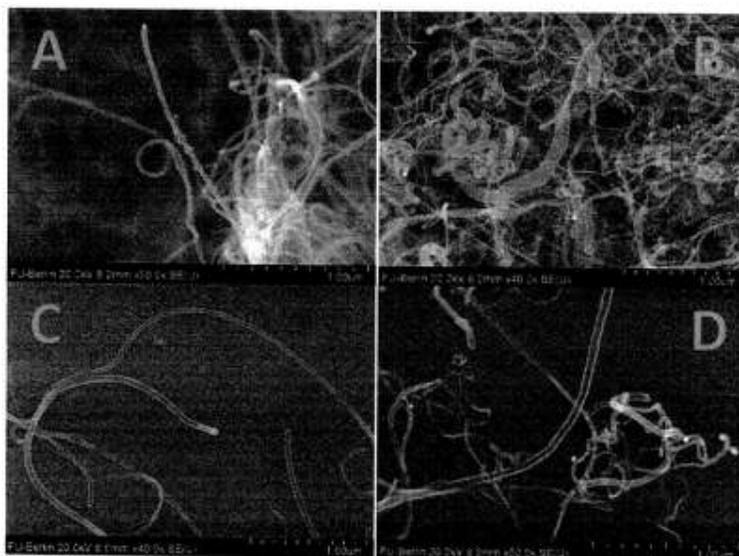


Figura 2

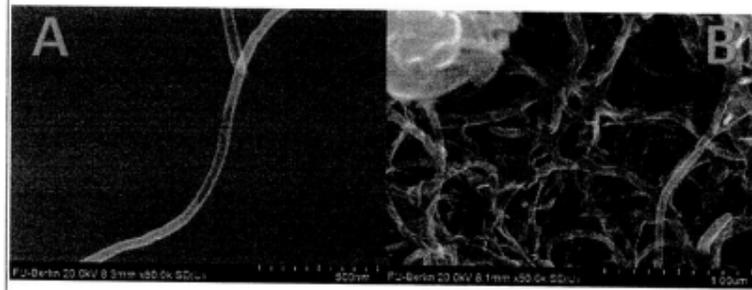


Figura 3

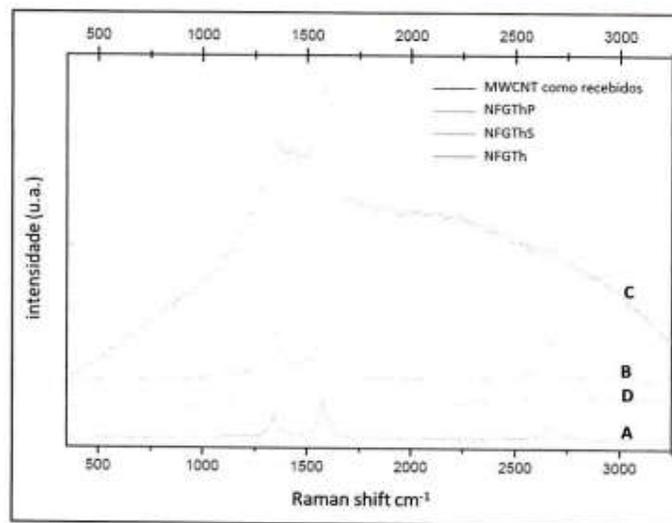


Figura 4

RESUMO**PREPARAÇÃO, FUNCIONALIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFITE E GRAFENO PRODUZIDAS POR EXFOLIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO**

No presente pedido de patente, descrevemos uma rota físico-química para produzir nanofitas gráficas (de grafite ou grafeno), NFG, por exfoliação de nanotubos de carbono de uma, duas ou múltiplas camadas, todos eles aqui referidos como CNTs, via tratamento com uma solução ácida, seguido de um tratamento com peróxido. As amostras foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman. O método, aqui apresentado, é uma proposta para conseguir a exfoliação dos CNTs de modo a eliminar a necessidade de tratamentos químicos tóxicos, normalmente realizados com o uso de sais oxidantes, metais alcalinos ou tratamentos térmicos extremos. As dimensões médias das NFG obtidas são de, aproximadamente, 20-150nm de largura, e um comprimento de, pelo menos, 5 micrômetros. Mais ainda, a característica química das bordas expostas do material exfoliado foi aproveitada para sua modificação química, empregando uma molécula de amplo uso em aplicações biológicas. Muito embora o material resultante possua características homogêneas, sua funcionalização permite uma separação mais refinada, com base no grau de exfoliação e/ou na abertura individual de cada tubo.