



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

(21) BR 102017019169-9 A2



(22) Data do Depósito: 06/09/2017

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

(54) **Título:** PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE DISPERSÃO AQUOSA ESTÁVEL DE NANOTUBOS DE CARBONO SEM O USO DE PASSIVANTES OU SURFACTANTES, E SEM TRATAMENTO QUÍMICO SUPERFICIAL

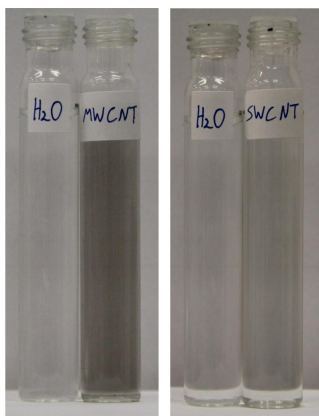
(51) **Int. Cl.:** C01B 32/158; C01B 32/159; C01B 32/16; C01B 32/174; C01B 32/20; (...).

(52) **CPC:** C01B 32/158; C01B 32/159; C01B 32/16; C01B 32/174; C01B 32/20; (...).

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA.

(72) **Inventor(es):** JOÃO PAULO VITA DAMASCENO; ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN.

(57) **Resumo:** A presente patente reivindica a proteção de um processo para obtenção de dispersões aquosas estáveis de nanotubos de carbono de paredes simples ou de paredes múltiplas, comerciais ou sintéticos, compostas pelo material não oxidado, tetraidrofurano e água. O método proposto permite a obtenção de dispersões aquosas de nanotubos de carbono sem a adição de passivantes de superfície de qualquer natureza, como polímeros ou surfactantes, e sem a inserção de grupos funcionais na superfície dos nanotubos. As dispersões obtidas podem ser utilizadas na preparação de materiais e dispositivos complexos como compósitos e filmes finos e são vantajosas do ponto de vista ambiental porque empregam pequenos volumes de um solvente orgânico e nenhum outro componente adicional além da água e do próprio material a ser disperso.



**PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE DISPERSÃO AQUOSA ESTÁVEL DE
NANOTUBOS DE CARBONO SEM O USO DE PASSIVANTES OU
SURFACTANTES, E SEM TRATAMENTO QUÍMICO SUPERFICIAL.**

Campo da Invenção

[001]. A patente em questão relata o desenvolvimento de um processo de obtenção de dispersões estáveis de nanotubos de carbono em água sem a utilização de agentes passivantes ou estabilizantes e sem a necessidade prévia de reações de oxidação, modificação ou funcionalização da superfície dos nanotubos de carbono. Pode-se empregar diferentes tipos de nanotubos de carbono, sejam eles de paredes simples ou múltiplas, comerciais ou sintéticos, como precursores para as dispersões em questão. Essas dispersões aquosas são estáveis por vários dias e podem ser empregadas na preparação de materiais mais complexos ou de compósitos contendo nanotubos de carbono.

Fundamentos da Invenção e Estado da Técnica

[002]. Nanotubos de carbono são tubos cilíndricos ocos com diâmetros nanométricos e comprimentos de micrometros até centímetros, com extremidades abertas ou fechadas, e cujas paredes são formadas por folhas de grafeno enroladas, ou seja, por átomos de carbono com hibridização sp^2 arranjados em anéis hexagonais de seis membros semelhante ao grafite. Os nanotubos de carbono são classificados em dois grupos, os nanotubos de paredes simples cuja parede é formada por uma única folha de grafeno e os nanotubos de paredes múltiplas que apresentam paredes formadas por várias camadas de grafeno (SAITO et al., 1998).

[003]. Os nanotubos de carbono são alótropos do grafite e são comumente designados por materiais unidimensionais porque uma

dimensão espacial é expressivamente maior que as outras duas. Os nanotubos de carbono são excelentes condutores elétricos e térmicos (SAITO et al., 1998; LOISEAU et al., 2006), apresentam alta resistência mecânica, são amplamente empregados na confecção de materiais e dispositivos complexos como filmes finos condutores (HU et al., 2010) e compósitos poliméricos (SALVATIERRA et al., 2010) e em diversas áreas.

[004]. A curvatura das folhas de grafeno que formam as paredes dos nanotubos de carbono juntamente com a presença de ligações incompletas nas partes externas das paredes e nas extremidades dos tubos aumentam a contribuição da energia de superfície para a energia total do sistema (SAITO et al., 1998; LOISEAU et al., 2006). O aumento de energia de superfície faz com que as nanoestruturas individuais se apresentem sob a forma de feixes de tubos unidos por forças de van der Waals, que são intensas quando o material está no estado sólido (DAI, 2002; LOISEAU et al., 2006; COLEMAN, 2009). As propriedades dos nanotubos de carbono citadas anteriormente são observadas nas estruturas individuais. Desse modo, a aglomeração do material na forma de feixes que ocorre naturalmente é indesejada na obtenção de compósitos e materiais complexos bem como na preparação de eletrodos e filmes finos.

[005]. Uma maneira de contornar o problema da formação de feixes de nanotubos é a preparação de dispersões desses materiais em diferentes solventes. As dispersões resultantes são formadas por agregados pequenos ou por nanotubos individualizados e podem ser utilizadas como precursoras para a preparação de outros materiais e/ou dispositivos. Usualmente, solventes orgânicos como 1-metil-2-pirrolidona e seus derivados (BERGIN et al., 2009), N,N'-dimetilformamida (ALSTON et al., 2012), 1,2-diclorobenzeno (LIU et al., 2012) e alguns outros são empregados para dispersar nanomateriais de carbono.. Tais solventes tem dupla função, eles são a fase dispersante e o passivante de

superfície dos nanotubos de carbono dispersos. Apesar da economia de não empregar moléculas adicionais além do próprio solvente, a obtenção de dispersões orgânicas de nanotubos de carbono, que sejam estáveis por períodos de tempo apreciáveis, demanda a utilização de solventes pouco voláteis, o que acrescenta etapas extras de retirada do solvente em algumas aplicações, por exemplo na fabricação de dispositivos eletrônicos. Além disso, os melhores solventes para dispersar nanotubos de carbono são inflamáveis e/ou tóxicos, o que inviabiliza aplicações biológicas.

[006]. Visando aplicação segura e ambientalmente amigável em diversas tecnologias, a dispersão de nanotubos de carbono em água é extremamente desejável. Entretanto, a natureza química da superfície dos nanotubos de carbono os tornam hidrofóbicos, impossibilitando sua dispersão, e causando forte (e instantânea) aglomeração na presença de água. A utilização de água como meio dispersante para nanotubos de carbono normalmente exige a utilização de moléculas extras que atuam como passivantes de superfície, polímeros ou tenso ativos por exemplo (COLEMAN, 2009), ou exige a modificação covalente da superfície dos nanotubos por meio de oxidações e/ou outras reações. Tanto a passivação quanto a modificação covalente inserem moléculas e/ou grupos funcionais com alta afinidade pela água, o que estabiliza as dispersões resultantes. Contudo, essas inserções de moléculas e/ou grupos funcionais dificultam o contato elétrico entre os nanotubos quando esses são depositados em substratos, o que é desvantajoso em aplicações que demandam condutividade elétrica como filme finos condutores e eletrodos e, novamente, acrescentam etapas extras de remoção de moléculas passivantes e/ou grupos funcionais. Além disso, essas moléculas e/ou grupos funcionais são transferidas para o material/dispositivo final, alterando as propriedades dos nanotubos.

[007]. Esta patente reivindica a proteção de um processo de preparação de dispersões aquosas estáveis de nanotubos de carbono, de paredes simples ou de paredes múltiplas, comerciais ou sintéticos, sem a utilização de passivantes de superfície e sem modificações covalentes adicionais como oxidações e/ou funcionalizações.

Descrição da abordagem do problema técnico

[008]. A patente em questão faz uso da eletrificação espontânea dos nanotubos de carbono em meios orgânicos, que é o surgimento de cargas elétricas na superfície das partículas dispersas sem a utilização de espécies iônicas (LABIB, 1988). O solvente tetraidrofurano (THF) comercial contém um composto chamado 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol (também chamado de di-terc-butil-p-cresol ou di-terc-butil-hidróxi-tolueno), que é adicionado ao solvente para evitar a oxidação e formação de peróxido de THF. Esse composto é adicionado em concentrações próximas de 250 ppm ou 1×10^{-3} mol L⁻¹ e por ser um fenol é capaz de oxidar e doar elétrons para os nanotubos de carbono, formando cargas elétricas negativas na superfície dos nanotubos durante a dispersão desses materiais em THF comercial.

[009]. Há na literatura sistemas semelhantes obtidos a partir da dissolução de materiais de carbono intercalados com potássio metálico em solventes orgânicos (Patente WO2011154894; Patente US20120256121 A1), seguida de sua transferência para água (Patente WO2015189335). Esse processo aplicado na obtenção de grafeno não oxidado e não funcionalizado disperso em água exige a utilização de atmosfera inerte e água degasada, uma vez que o material de partida (grafite intercalado com potássio metálico) é sensível ao ar atmosférico e a dispersão é estável apenas em água degasada.

[010]. A formação de cargas elétricas na superfície dos nanotubos de carbono dispersos em THF foi explorada como uma maneira de produzir uma dispersão aquosa estável através da transferência do nanomaterial disperso em THF para a água. Esse processo de produção de coloides a partir da troca de solventes é amplamente explorado há décadas e é análogo ao utilizado em nanomateriais de carbono intercalados com metais alcalinos, que são solubilizados em THF e transferidos para água. Contudo, o procedimento em questão não faz uso de metais alcalinos, que são reativos e sensíveis à água e ao oxigênio do ar atmosférico, por isso não é necessário o uso de atmosfera controlada nem de degasagem dos solventes como necessitam os procedimentos similares. Além disso, não há nenhum relato na literatura explorando a eletrificação de nanotubos de carbono em THF e sua posterior transferência para água com manutenção das cargas elétricas superficiais e da estabilidade coloidal.

[011]. O material é disperso em THF e essa dispersão orgânica é misturada com água. Após a evaporação do solvente orgânico, obtém-se uma dispersão aquosa de nanotubos de carbono livre de passivantes ou de grupos funcionais de superfície, dispersão essa estável por vários dias ou semanas se armazenada sem evaporação do solvente e sem contato com impurezas.

[012]. Não há relatos desse procedimento, apenas os análogos que utilizam metais alcalinos e formam compostos de intercalação com os materiais de carbono.

Descrição detalhada da Invenção

[013]. Determinada massa de nanotubos de carbono, 0,5 mg de nanotubos de paredes múltiplas (Nanocyl, NC7000, 90 % de pureza, comprimento médio de 1,5 μm e diâmetro médio de 9,5 nm) ou 0,1 mg de nanotubos de paredes simples (Sigma-Aldrich, quiralidade

(6,5), 95 % de pureza, comprimento médio de 1 μm e diâmetros entre 0,7 e 0,9 nm), é adicionada a um balão de fundo redondo de 100 mL juntamente com determinado volume de tetraidrofurano (THF) (Neon), 10 mL para dispersar os materiais de paredes múltiplas ou 20 mL para dispersar os de paredes simples. A mistura é tratada em banho de ultrassom a 0 °C por pelo menos 1 h. Após o tratamento de ultrassom, 100 mL de água deionizada são adicionados rapidamente sobre a dispersão de nanotubos de carbono em THF. Após 1 min de agitação manual, a mistura é filtrada em papel de filtro, coletada em um outro balão de fundo redondo e tapada com um septo de borracha. Essa mistura é purgada com ar atmosférico para a remoção do excesso de THF, normalmente durante 48 h se o fluxo for de aproximadamente 1 L min^{-1} . Ao final dessa purga, a dispersão aquosa está praticamente livre de THF e pronta para a utilização.

[014]. As dispersões são translúcidas e com coloração cinza que varia de intensidade dependendo da concentração e do tipo de nanotubos de carbono empregados. Essas dispersões são liofóbicas, ou seja, são sensíveis a baixas concentrações de eletrólitos, à impurezas e poeira e sensíveis à evaporação do solvente. Se armazenadas nas condições apropriadas elas permanecem estáveis por algumas semanas.

[015]. A caracterização das dispersões aquosas de nanotubos de carbono de paredes simples e de paredes múltiplas foi realizada com fotografias das dispersões iluminadas com luz branca e fotografias das dispersões iluminadas com laser vermelho. A dispersão de nanotubos de paredes múltiplas foi caracterizada também por espalhamento de luz dinâmico (DLS), medida de potencial zeta, fotografia da dispersão em contato com soluções de eletrólito e espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis).

[016]. As fotografias da dispersão aquosa de nanotubos de paredes múltiplas e da dispersão aquosa de nanotubos de paredes simples (Figura 1) mostram a transmitância de luz característica de dispersões com dimensões menores que os comprimentos de onda da luz visível. As fotografias dessas dispersões irradiadas com laser vermelho (Figura 2) mostram o caminho percorrido pelo feixe de luz devido ao espalhamento. Espalhamento de luz é característico de dispersões coloidais, conhecido como efeito Tyndall, e é um fenômeno que as diferenciam de soluções moleculares ou de solventes puros, os quais não espalham. O espalhamento de luz dinâmico (DLS) da dispersão aquosa de nanotubos de paredes múltiplas mostrou a presença de dois máximos no gráfico de número de partículas em função do tamanho (Figura 3), máximos com valores de 25 e 170 nm, que são referentes às dimensões médias dos agregados dispersos. A presença de uma distribuição larga de tamanhos, como mostra a curva de DLS (Figura 3) é característica de dispersões liofóbicas (HUNTER, 1986). As dispersões aquosas de nanotubos de paredes múltiplas apresentam potencial zeta entre -30 e -35 mV. A dispersão de nanotubos de paredes múltiplas foi colocada em contato com soluções de cloreto de sódio de diferentes concentrações e a fotografia obtida após 12 h de contato (Figura 4) corrobora com o valor de potencial zeta medido, confirma a natureza liofóbica desse sistema e mostra que o coloide é estabilizado majoritariamente por interações eletrostáticas. Se a dispersão aquosa for armazenada na ausência de eletrólitos, impurezas e sem evaporação de solvente ela permanece estável por algumas semanas. O espectro de UV-vis da dispersão aquosa de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Figura 5) apresenta uma banda de absorção com máximo próximo a 249 nm referente à transição eletrônica dos nanotubos.

Citação de Figuras

[017]. As figuras em anexo mostradas a seguir servem para melhorar a compreensão da invenção e de seu potencial para utilização.

[018]. A Figura 1 apresenta as fotografias das dispersões aquosas de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT; fotografia da esquerda) e de paredes simples (SWCNT; fotografia da direita) irradiadas com luz branca; foi colocado um frasco contendo água deionizada ao lado dos frascos contendo as respectivas dispersões para ilustrar a diferença de coloração.

[019]. A Figura 2 mostra as fotografias das dispersões aquosas de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT; fotografia da esquerda) e de paredes simples (SWCNT; fotografia da direita) irradiadas com laser vermelho para ilustrar o espalhamento de luz característico de coloides. Ao lado das dispersões foi colocado água para mostrar que não há espalhamento de luz em líquidos puros ou em soluções moleculares.

[020]. A Figura 3 apresenta a curva de número de partículas em função do tamanho para a dispersão aquosa de nanotubos de paredes múltiplas obtida por espalhamento de luz dinâmico (DLS).

[021]. A Figura 4 mostra a fotografia da dispersão aquosa de nanotubos de paredes múltiplas em contato com soluções de cloreto de sódio de diferentes concentrações: (a) sem sal; (b) 1×10^{-5} mol L⁻¹; (c) 1×10^{-4} mol L⁻¹; (d) 1×10^{-3} mol L⁻¹; (e) 1×10^{-2} mol L⁻¹; (f) 1×10^{-1} mol L⁻¹.

[022]. A Figura 5 apresenta o espectro de UV-vis da dispersão aquosa de nanotubos de carbono de paredes múltiplas mostrando a absorbância em função do comprimento de onda.

Referências

[023]. ALSTON, J. R.; OVERSON, D.; POLER, J. C. Direct

measurement of the interactions of amide solvents with single-walled carbon nanotubes using isothermal titration calorimetry. **Langmuir**, v. 28, n. 1, p. 264–271, 2012.

[024]. BERGIN, S. D.; SUN, Z.; RICKARD, D.; et al. Multicomponent solubility parameters for single-walled carbon nanotube-solvent mixtures. **ACS Nano**, v. 3, n. 8, p. 2340–2350, 2009.

[025]. COLEMAN, J. N. Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 23, p. 3680–3695, 2009.

[026]. DAI, H. Carbon nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1035–1044, 2002.

[027]. HU, L.; HECHT, D. S.; GRUNER, G. Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 10, p. 5790–5844, 2010.

[028]. HUNTER, R. J. **Foundations of Colloid Science, Volume I**. Oxford, UK: Oxford University Press, 1986.

[029]. LABIB, M. E. The Origin of the Surface Charge on Particles Suspended in Organic Liquids. **Colloids and Surfaces**, v. 29, n. 3, p. 293–304, 1988.

[030]. LIU, W. W.; WANG, J. N.; WANG, X. X. Charging of unfunctionalized graphene in organic solvents. **Nanoscale**, v. 4, n. 2, p. 425–428, 2012.

[031]. LOISEAU, A.; LAUNOIS, P.; PETIT, P.; et al. **Understanding Carbon Nanotubes From Basics to Application**. Strasbourg, France: Springer, 2006.

[032]. RODGERS, A. N. J.; VELICKÝ, M.; DRYFE, R. A. W. Electrostatic Stabilization of Graphene in Organic Dispersions. **Langmuir**, v. 31, n. 48, p. 13068–13076, 2015.

[033]. SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.

Physical Properties of Carbon Nanotubes. London, UK: Imperial College Press, 1998.

[034]. SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 18, p. 5222–5234, 2010.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparação de dispersão aquosa estável de nanotubos de carbono sem o uso de passivantes ou surfactantes e sem tratamento químico superficial caracterizado por partir de dispersões de nanotubos de carbono em tetraidrofurano (THF) comercial.

2. Processo para preparação de dispersão aquosa estável de nanotubos de carbono sem o uso de passivantes ou surfactantes e sem tratamento químico superficial caracterizado por empregar nanotubos de carbono de paredes simples ou de paredes múltiplas comerciais ou não-comerciais.

3. Processo para preparação de dispersão aquosa estável de nanotubos de carbono sem o uso de passivantes ou surfactantes e sem tratamento químico superficial caracterizado por produzir dispersões estáveis em água sem a utilização de agentes passivantes e sem a inserção de grupos funcionais na superfície dos nanotubos de carbono.

4. Processo para preparação de dispersão aquosa estável de nanotubos de carbono sem o uso de passivantes ou surfactantes e sem tratamento químico superficial, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por não empregar nenhum estabilizante ou agente passivante seja qual for sua natureza, orgânica ou inorgânica, molecular, iônica ou macromolecular ou ainda neutra, catiônica ou aniônica.

5. Processo para preparação de dispersão aquosa estável de nanotubos de carbono sem o uso de passivantes ou surfactantes e sem tratamento químico superficial, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por não empregar métodos oxidativos nem outras reações que modifiquem ou funcionalizem covalentemente a superfície dos nanotubos de carbono.

6. Processo para preparação de dispersão aquosa estável de nanotubos de carbono sem o uso de passivantes ou surfactantes e sem

tratamento químico superficial, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por partir da dispersão dos nanomateriais sob ultrassom e em diferentes concentrações mássicas, principalmente abaixo de 0,05 mg de material por mililitro de tetraidrofurano comercial que contenha antioxidantes fenólicos.

DESENHOS

Figura 1

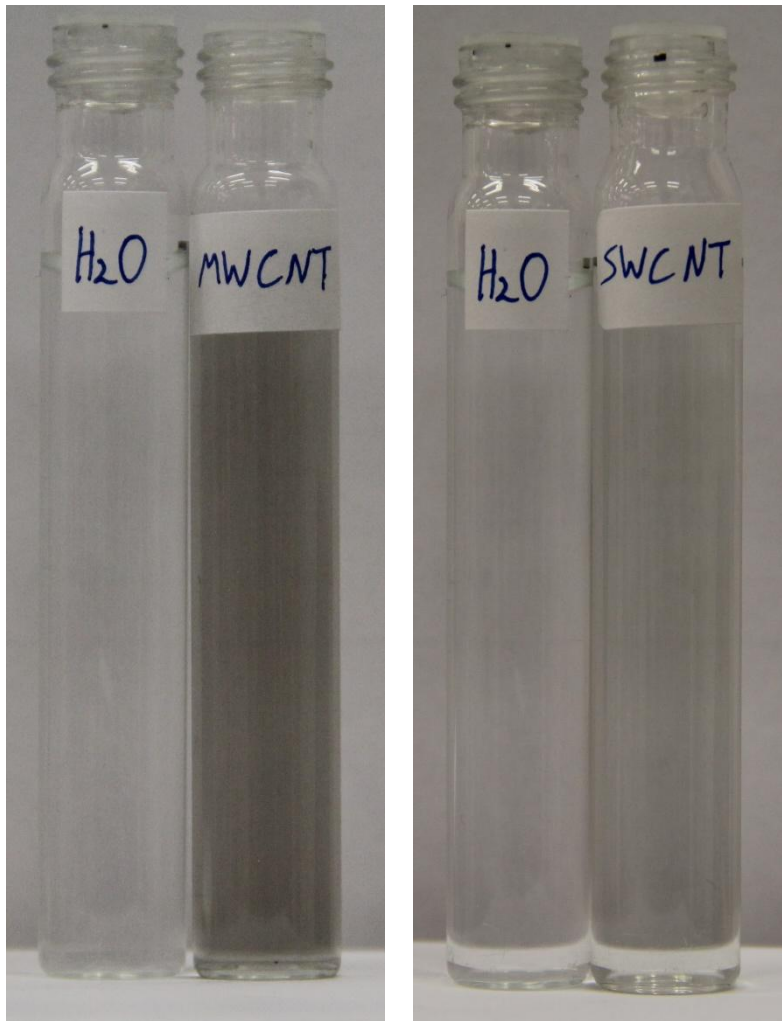


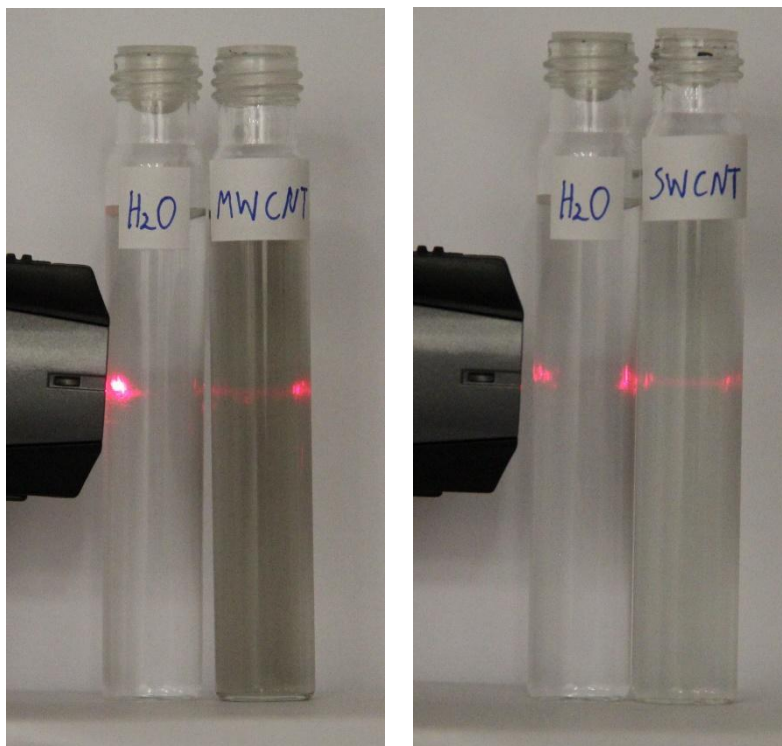
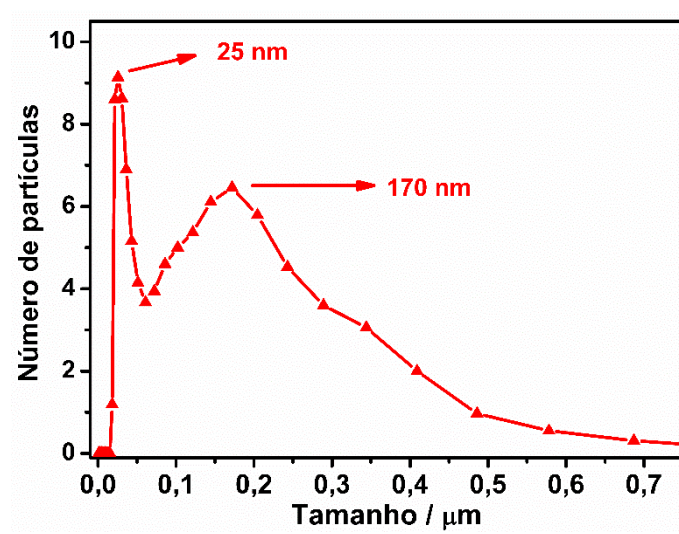
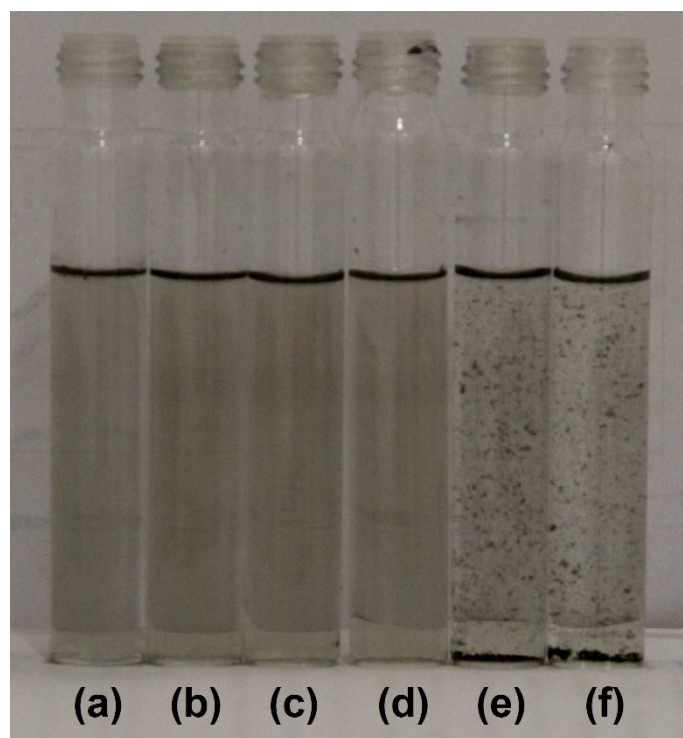
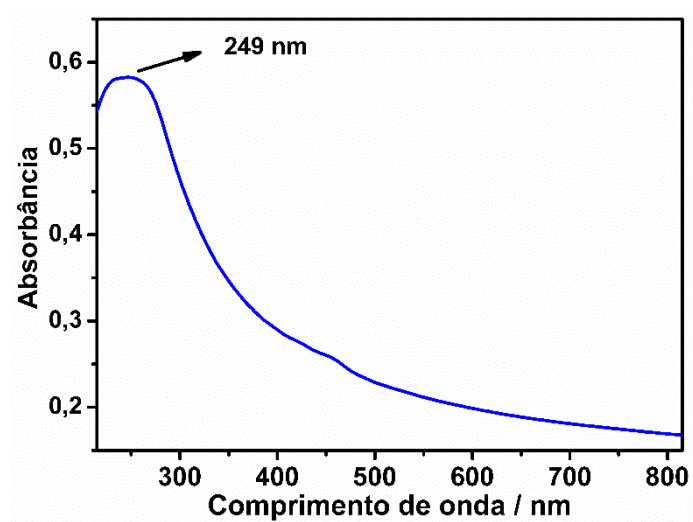
Figura 2Figura 3

Figura 4Figura 5

RESUMO**PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE DISPERSÃO AQUOSA ESTÁVEL DE NANOTUBOS DE CARBONO SEM O USO DE PASSIVANTES OU SURFACTANTES, E SEM TRATAMENTO QUÍMICO SUPERFICIAL.**

A presente patente reivindica a proteção de um processo para obtenção de dispersões aquosas estáveis de nanotubos de carbono de paredes simples ou de paredes múltiplas, comerciais ou sintéticos, compostas pelo material não oxidado, tetraidrofurano e água. O método proposto permite a obtenção de dispersões aquosas de nanotubos de carbono sem a adição de passivantes de superfície de qualquer natureza, como polímeros ou surfactantes, e sem a inserção de grupos funcionais na superfície dos nanotubos. As dispersões obtidas podem ser utilizadas na preparação de materiais e dispositivos complexos como compósitos e filmes finos e são vantajosas do ponto de vista ambiental porque empregam pequenos volumes de um solvente orgânico e nenhum outro componente adicional além da água e do próprio material a ser disperso.