

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATEIRAIIS  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

PLÍNIO FERNANDES BORGES SILVA

**CONFECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA PARA DESSALINIZAÇÃO  
DE ÁGUA A PARTIR DE REDE DE NANOTUBOS DE CARBONO**

Belo Horizonte,

2017.

Plínio Fernandes Borges Silva

**CONFECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA PARA DESSALINIZAÇÃO  
DE ÁGUA A PARTIR DE REDE DE NANOTUBOS DE CARBONO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Sidney Nicodemos da Silva

Belo Horizonte,

2017

## RESUMO

A dessalinização de água é um processo que vem ganhando importância de estudo para ciência com o passar do tempo devido a constante preocupação com a escassez de água potável no mundo. Muitas regiões do planeta atualmente têm como única alternativa de obtenção de água potável a dessalinização da água do mar ou de água salobra de poços artesianos. O mecanismo de dessalinização mais utilizado comercialmente nos dias de hoje é a Osmose Reversa que tem por princípio a utilização de uma membrana seletora capaz de reter íons e reduzir a quantidade total de sólidos (TDS) presentes na água, viabilizando-a para o consumo humano. Nesse trabalho foi confeccionada e caracterizada uma membrana seletora composta de uma rede de Nanotubos de Carbono apoiada em uma matriz porosa (etileno glicol, celulose ou alumina) capaz de reter os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  em sua estrutura. Tal compósito teve sua performance testada tanto para a dessalinização de água salobra (menor concentração de íons), quanto para água do mar, mostrando sua eficácia em retenção iônica em ambos os casos. Na confecção de membrana para a dessalinização utilizando uma rede de nanotubos de carbono de poucas paredes (FWCNT) como camada seletiva para de íons Na e Cl se observou que a melhor opção foi a incorporação dos mesmos em uma matriz polimérica (dispersos em etileno glicol), para que se atinja as características mecânicas necessárias para uso numa membrana de osmose reversa. Apesar do processo de dessalinização com FWCNT em si se mostrar extremamente complexo, devido as peculiaridades desta aplicação, a funcionalização de tais redes por meio da exposição das amostras à plasma de  $\text{O}_2$  para obtenção das membranas se mostrou reprodutível para permeação e incorporação de cargas negativas na superfície das amostras, cargas essas capazes de aprimorar a seletividade de elétrons como analisado pelo sistema de medição confeccionado.

Palavras-chave: Membrana seletora, Dessalinização de água, Osmose Reversa, Nanotubos de Carbono.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Usina de dessalinização e osmose reversa.....	14
Figura 2 – Usina de dessalinização de água em alto mar .....	15
Figura 3 – Processo de Osmose Reversa.....	16
Figura 4 – Tipos de Nanotubos de Carbono. ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b> 18
Figura 5 – Esquema do processo de produção de NTCs por CVD. ....	20
Figura 6 – Tipos de crescimento de nanotubos: .....	21
Figura 7 – Célula Fotovoltaica de compósito com NTC. ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b> 27
Figura 8 – Sensor para detecção de gases com rede de NTCs. ....	30
Figura 9 – Tipos de membranas.....	33
Figura 10 – Classificação de membranas em relação ao tamanho de poro.....	33
Figura 11 – Fabricação de membrana de poliamida por polimerização interfacial.....	37
Figura 12 - Forno FirstNano.....	38
Figura 13 - Fluxograma do processo de fabricação da rede de nanotubos.....	39
Figura 14 - Nanotubos de Carbono de Poucas Paredes crescidos em forma de flakes.....	42
Figura 15 - Nanotubos de Carbono de Poucas Paredes.....	43
Figura 16 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos FWCNT.....	44
Figura 17 - Detalhe dos NTC1 e NTC2 utilizados no cálculo do diâmetro médio dos FWCNT.....	45
Figura 18 - Detalhe do NTC3 utilizado no cálculo do diâmetro médio dos FWCNT.....	45
Figura 19 - TGA Nanotubos de carbono de poucas paredes.....	46
Figura 20 - Rede de FWCNT + Filtro de Papel.....	47
Figura 21 - Rede de FWCNT.....	47
Figura 22 - Comparação da morfologia da rede de FWCNT do Processo 1.....	48
Figura 23 - Comparação da morfologia da rede de FWCNT do Processo 2.....	48
Figura 24 - Morfologia e dispersão dos NTCs no Processo 1.....	49
Figura 25 - Morfologia e dispersão dos NTCs no Processo 2.....	50

Figura 26 - TGAs de Membranas de FWCNT com diferentes tempos de funcionalização.....	51
Figura 27 - Análise de EDS da amostra do Processo 1 após filtração.....	52
Figura 28 - Análise de EDS da amostra do Processo 2 após filtração.....	52
Figura 29 - Análise pontual de composição química por meio de EDS.....	53
Figura 30 - Análise pontual de composição química por meio de EDS.....	53
Figura 31 - Célula de filtração construída.....	54
Figura 32 - Comparação da dessalinização das amostras do Processo 2.....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos consolidados de produção de NTCs.....	19
Tabela 2 - Diâmetro médio FWCNT.....	46
Tabela 3 - Tamanho médio dos poros das membranas.....	49
Tabela 4 - Calibração Condutivímetro.....	52
Tabela 5 - Calibração Condutivímetro, desvios padrões.....	53
Figura 6 - Análise de Retenção Salina das membranas processo 1.....	54
Figura 7 - Análise de Retenção Salina das membranas processo 2.....	56

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

CVD – Chemical Vapor Deposition

FWCNT – Few-walled carbon nanotubes

NTCs – Nanotubos de Carbono

MWCNT – Multi-walled Carbon Nanotubes

SWCNT – Single-walled Carbon Nanotubes

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

TGA – Termogravimetria

TDS – Total Dissolved Solids

UPOS – Unidades Portáteis de Purificação de água que empregam Osmose Reversa

TFC – Thin Film Composite

## SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	7
1 INTRODUÇÃO.....	9
2 OBJETIVOS.....	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1 Processos de Dessalinização de água.....	12
3.1.1 Processo de Osmose Reversa.....	15
3.1.2 Nanofiltração.....	17
3.2 Nanotubos de Carbono.....	17
3.2.1 Processos de síntese de Nanotubos de Carbono.....	18
3.2.2 Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD.....	19
3.2.3 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono.....	22
3.2.4 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono a plasma.....	23
3.3 Aplicações dos nanotubos de carbono: Introdução.....	24
3.3.1 Aplicações em eletrônicos.....	24
3.3.2 Aplicação em Armazenamento de Energia.....	26
3.3.3 Aplicações Mecânicas.....	28
3.3.4 Aplicações em Sensores.....	29
3.3.5 Aplicações em membranas.....	31
3.4 Membranas de Dessalinização: Introdução.....	32
3.4.1 Modelo de difusão nas membranas para osmose reversa e nanofiltração.....	34
3.4.2 Coeficiente de rejeição salina.....	35
3.4.3 Membranas para dessalinização de água por osmose reversa.....	36
4. Metodologia.....	39

4.1 Crescimento dos Nanotubos de Carbono de Poucas Paredes.....	39
4.2 Confeção da rede de Nanotubos de Carbono.....	40
4.3 Medição da espessura das redes de Nanotubos de Carbono.....	41
4.4 Funcionalização da Rede de FWCNT.....	41
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	42
4.6 Termogravimetria.....	42
4.7 Teste para avaliação da retenção salina das membranas.....	42
5 Resultado e Discussões.....	44
5.1 Caracterização dos nanotubos de carbono de poucas paredes.....	44
5.2 Caracterização da membrana de nanotubos de carbono.....	48
5.3 Confeção da célula de filtração e calibração do condutivímetro.....	52
5.4 Análise de Retenção Salina da membrana.....	55
6 Conclusões.....	59
7 Sugestões para trabalhos futuros.....	60
8 Referências.....	61

## 1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas que ameaçam a vida humana é a falta de água potável. O Brasil possui uma grande quantidade de recursos hídricos, mas várias regiões do mundo são privadas de fontes de água própria para o consumo humano. Além disso, o desperdício de água e a poluição vêm diminuindo os níveis desse bem que é indispensável para a manutenção da vida e fundamental para o desenvolvimento da sociedade. Apesar de 70% da superfície terrestre ser recoberta de água, cerca de 97% dessa água está nos mares, ou seja, é salgada. Além disso, dos 3% de água doce que todo o planeta dispõe, cerca de 2% deles encontram-se congelados nas calotas polares e nas geleiras, restando menos de 1% para nosso consumo.

A dessalinização de água é um processo extremamente importante para a obtenção de água potável em diversas partes do mundo, juntamente com os múltiplos usos (doméstico, na agricultura e/ou na indústria) que esta purificação de água possa apresentar, entre eles por exemplo, a utilização de elevada exigência como em processos de limpeza na indústria de eletrônicos. A dessalinização da água do mar trata-se do uso de processos físico-químicos para a retirada de sal (NaCl) da água. Alguns desses processos são destilação, congelamento, osmose reversa dentre outros. Entretanto atualmente a mais usual e comercial que apresenta menores custos é a osmose reversa. Esse processo consiste na passagem da água rica em íons dissolvidos por uma membrana seletora capaz de retê-los. Tal processo é realizado a altas pressões e deve ser capaz de reter o máximo de íons possível, sem prejudicar o fluxo de água através da membrana, para que possa obter um processo eficiente e de alta produtividade (Lau et al., 2011).

Atualmente no mercado se é utilizado membranas de compósitos interfaciais, os quais são capazes de oferecer uma alta permeabilidade de água, juntamente com uma alta seletividade a íons dissolvidos. Esses compósitos são constituídos de uma ultrafina camada seletiva para a retenção salina, formada em um substrato poroso para o favorecimento do fluxo de água. Esses materiais são desenvolvidos por meio do que se é chamado de polimerização interfacial cujo objetivo é a polimerização da camada seletiva na interface de dois líquidos imiscíveis que contém os monômeros necessários para a reação acontecer. Entretanto tal processamento é extremamente complicado e de alto custo para se realizar em larga escala, fazendo com que essas membranas possuam um alto valor agregado (Lau et al., 2011)..

Os nanotubos de carbono quando descobertos em 1991 abriram espaço na ciência para o estudo e desenvolvimento de nanomateriais. Devido as suas excelentes propriedades mecânicas e elétricas, cientistas de todo mundo buscaram desenvolver aplicações para esse nanomaterial que vão desde cargas em matrizes poliméricas, até microfios utilizados em circuitos eletrônicos. Devido a essa explosão de estudos em volta dos NTCs, atualmente os métodos de fabricação, em especial a deposição química a vapor, estão extremamente desenvolvidos e estabelecidos comercialmente, tendo hoje empresas especializada apenas na produção de nanotubos de carbono em larga escala (Herbst et al., 2004).

Nesse trabalho foi-se desenvolvido uma membrana para dessalinização de água a partir de uma rede de nanotubos de carbono de poucas paredes funcionalizados a plasma de oxigênio. Tais membranas tiveram sua morfologia analisada por imagens de microscopia eletrônica de varredura, sua funcionalização analisada por termogravimetria, e sua eficiência na retenção salina por espectroscopia de raio-x e análise com um medidor de sólidos dissolvidos.

## 2 OBJETIVOS

### GERAL:

Processar e caracterizar membranas para dessalinização de água a partir de rede de nanotubos de carbono de poucas paredes (FWCNT) funcionalizados.

### ESPECÍFICOS:

- Processar uma membrana de compósito ultrafino para a aplicação em dessalinização de água, utilizando nanotubos de carbono de poucas paredes (FWCNT) funcionalizados a plasma como camada seletora para a retenção salina
- Desenhar um dispositivo para acoplar o suporte poroso (éster de celulose) obtida comercialmente como a membrana processada (seletiva) confeccionada através da dispersão dos nanotubos de carbono em um monômero (etileno-glicol)
- Caracterizar morfologicamente o compósito através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de transmissão (MET), realizar ensaios de termoanálise (TGA) visando levantar eventos térmicos das membranas relacionados a presença diferentes nanopartículas de carbono, como fulerenos e a presença de contaminantes durante a degradação (ou perda de massa).
- Analisar a eficiência da membrana através de um medidor universal de sólidos dissolvidos (TDS).
- Construção de um sistema de medição de condutividade elétrica capaz de acoplar o medidor universal de sólidos dissolvidos para uma análise de concentração salina em tempo real.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A disponibilidade de água potável é um problema atual em nosso planeta e faz com que técnicas alternativas para a reutilização e beneficiamento de águas impuras ou salgadas atraiam a atenção de grupos de pesquisas por todo mundo. Inúmeras são as aplicações onde água é um recurso necessário e importante, sendo o mais importante a nossa alimentação que em uma estimativa para 2019 cerca de 69% das reservas de água potável do planeta naquele ano será usada para agricultura (Yermiyahu et al.; 2007). A dessalinização de água ainda é um dos mais caros meios de obtenção de água potável, entretanto a necessidade de implantação de plantas de dessalinização já é uma realidade em diversos países secos como Austrália, Espanha, Israel, dentre outros. Com o crescimento populacional e as mudanças climáticas limitando os reservatórios de água doce, a dessalinização e a desmineralização estão se tornando soluções cada vez mais necessárias. Entretanto, existe uma necessidade urgente para que o processo de dessalinização se torne mais eficiente e mais barato do que os realizados pelos métodos atuais. Dispositivos nanotecnológicos para purificação de água vem sendo estudados no mundo inteiro e se apresentam como uma opção dado o grande potencial para revolucionar a área de dessalinização de água (GREENLEE *et al.*, 2009).

#### 3.1 Processos de Dessalinização de água

O principal empecilho para a implantação em massa de plantas de dessalinização é o alto custo energético das técnicas envolvidas. Para a Osmose Reversa por exemplo, para se vencer a pressão osmótica da água do mar é necessário pelo menos 3000kPa de pressão no sistema, e quanto maior a pressão empregada, mais eficiente é seu processo. Por isso alternativas mais sustentáveis para a dessalinização vêm sendo estudadas, como os trabalhos de H. Ettouney e L. Rizzuti (2007) utilizando células solares, e a publicação de Forstmeier et al. (2007) utilizando a força dos ventos para gerar o gradiente de pressão necessário em plantas de osmose reversa.

Os processos de dessalinização podem ser separados em dois grandes grupos: Os processos térmicos que envolvem a mudança de fase da água a ser dessalinizada: Processo de destilações em geral ou congelamento, e os processos que envolvem a retirada de sal por membranas: Osmose reversa, nanofiltração, eletrodialise. Atualmente, o processo mais estabelecido comercialmente e com melhor estimativa de aprimoramento é a osmose reversa (FRITZMANN *et al.*, 2007).

**Destilação:** trata-se do aquecimento da água do mar, que atinge seu ponto de ebulição e passa para o estado de agregação vapor, indo para um condensador onde é resfriada e retorna ao estado líquido. Essa água líquida é coletada em outro recipiente, enquanto os sais ficam no recipiente original. O nome adotado para este processo de dessalinização da água em plantas industriais é a destilação rápida em fases múltiplas (ERSKINE *et al.* 1932).

**Congelamento:** dado que o ponto de congelamento de uma substância pura é sempre menor que o de sua solução. Assim, quando a temperatura da água do mar começa a diminuir, o gelo formado é composto somente de água pura, pois a mistura dos sais na água diminui seu ponto de congelamento. É por isso que nos oceanos e mares forma-se uma camada de gelo na parte de cima composta somente por água pura e na parte de baixo fica a água líquida com os sais dissolvidos. Em função disto congelar a água do mar é também uma alternativa para dessalinizá-la. O método de congelamento mais usado em usinas de dessalinização é o processo de resfriamento secundário, em que se bombeia o calor da água do mar ao passar através de uma substância de trabalho (butano) por meio de refrigerador. Nesse processo, a temperatura em que a água do mar se encontra é maior que a temperatura de ebulição do butano. Por isso, quando o butano passa pelo interior da água do mar, ele passa para o estado gasoso, o que envolve retirar o calor da água, que, por sua vez, congela, separando seus constituintes. Assim, ao congelar, a água é separada de seus sais que se depositam sobre a superfície do gelo. Por isso, é preciso retirar o sal de cima dos cristais de gelo. O gelo lavado é então liquefeito em outra unidade por meio do calor do mesmo butano vaporizado que foi aquecido. Assim, o gelo vira água líquida e o butano volta ao estado líquido, podendo ser reutilizado (NOTZ e WORSTER, 2009).

**Osmose reversa (ou invertida):** A osmose é a passagem de solvente por uma membrana semipermeável para uma dada solução concentrada. Caso se aplique uma pressão bastante elevada (acima da pressão osmótica), ocorrerá o processo inverso, ou seja, o solvente da solução concentrada passará pela membrana e irá em direção ao solvente puro. Assim, se colocarmos água do mar de um lado e água pura de outro, separando-as por uma membrana semipermeável, podemos aplicar uma pressão elevada (bem superior a 30 atm, que é a pressão osmótica da água do mar) sobre a água do mar. O resultado será a osmose inversa, ou seja, as moléculas da água salgada irão em direção à água pura, afastando-se dos seus sais. Osmose reversa vem sendo utilizada em larga escala para dessalinizar a água do mar em usina de industriais (GREENLEE *et al.*, 2009).

**Figura 1 – Exemplos de usinas de dessalinização de água (a) Planta localizada em Dubai com capacidade de produzir mais de 2 bilhões de litros d'água por dia. (b) Sequenciamento de membranas de osmose reversa da usina de Ashkelon, Israel.**



FONTE: Spencer Lowell (TIME)

O custo dessa técnica é muito elevado porque necessita de motores elétricos para forneçam as pressões necessárias, porém, é a mais eficaz e já vem sendo implementada em várias usinas ao redor do mundo. Além disso, unidades portáteis de purificação de água que empregam osmose reversa (conhecidas como UPOS) são muito usadas quando ocorrem catástrofes naturais. Por exemplo, quando houve o tsunami nas Ilhas Maldivas (2004), ocorreu escassez de água potável, por isso, o Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF) deslocou para a área 23 UPOS que ficavam à noite em navios em alto-mar tratando a água que era levada de dia para as vítimas (LOWELL, 2015).

**Figura 2 – UPOS em funcionamento em alto mar.**



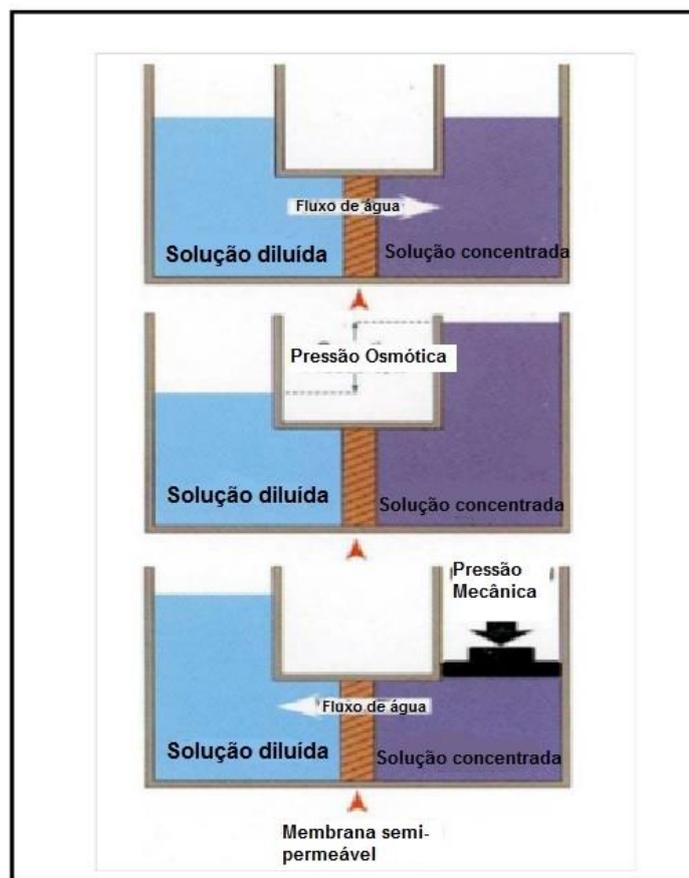
FONTE: Spencer Lowell (TIME)

Para aumento da eficiência do fenômeno de osmose na dessalinização deve-se buscar otimizar características físico-químicas das membranas semipermeáveis que permite a passagem de solvente de uma solução concentrada. Pela diferença de pressão osmótica entre os líquidos, solvente da solução diluída se transfere para a solução concentrada até alcançarse o equilíbrio osmótico, em outras palavras igualar a concentração das duas soluções (GREENLEE et al., 2009).

### 3.1.1 Processo de Osmose Reversa

O processo de osmose reversa consiste, portanto no transporte de líquido de uma solução concentrada para uma solução diluída por meio de aplicação de uma pressão externa superior a pressão osmótica do sistema. A figura 3.3 abaixo ilustra o processo de osmose reversa e a expressão do valor de volume referente a pressão osmótica.

**Figura 3 – Processo de Osmose Reversa**



FONTE: Uche, 2000.

Os métodos atuais utilizados no processo de dessalinização forçam a água do mar a passar através de um filtro usando uma quantidade de energia quatro vezes maior que a

necessária. Durante o processo de dessalinização, o sal deve ser removido de um lado do filtro para evitar um consumo maior de energia para bombear a água. A literatura mostra que se utilizando nanotubos de carbono ou de nitreto de boro e a mesma pressão operacional dos métodos atuais de dessalinização, pode-se atingir 100% de eliminação do sal para concentrações duas vezes maiores que a da água do mar e fluindo quatro vezes mais rápido, o que significa um processo de dessalinização muito rápido e muito mais eficiente (HILDER, GORDON e CHUNG, 2009)[13].

### 3.1.2 Nanofiltração

A nanofiltração (NF) é um processo de filtração cujas membranas seletivas utilizadas possuem diâmetro de poro de 0,5 a 2 nm. Por possuir propriedades entre as membranas para osmose reversa e para a ultrafiltração, a nanofiltração vem ganhando atenção de pesquisadores devido a sua boa capacidade seletiva conjugada com uma melhor eficiência energética em comparação com o processo de osmose reversa (PONTIÉ *et al.*, 2013).

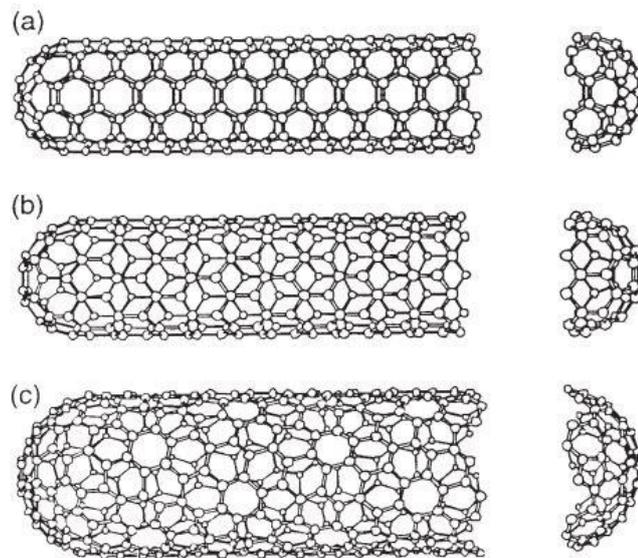
Tal capacidade seletiva das membranas de NF tem o mesmo fundamento das membranas de osmose reversa, uma superfície eletricamente carregada devido a presença de grupos ionizáveis (Grupos carboxílicos ou sulfônicos) em uma das faces da membrana. As boas propriedades de seletividade juntamente com seu baixo custo energético despertaram interesse de vários ramos industriais além de tratamento de água, passando pelo ramo alimentício até a indústrias de alto patamar tecnológico como a farmacêutica e de biomateriais (PONTIÉ *et al.*, 2013).

### 3.2 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) são estruturas nanométricas de carbono formadas por uma rede hexagonal desses em forma de tubo. Seu diâmetro pode variar de alguns angstroms até dezenas de nanômetros, enquanto seu comprimento chega na casa de centímetros. Os NTCs foram descobertos em fuligem originada pela pirólise de eletrodos de grafite em atmosfera controlada de hélio, e juntamente com o fulereno e o grafeno, os NTCs compõem um ramo de nanomateriais de carbono que são alvo de pesquisas e estudos em todo o mundo[1].

Desde sua primeira síntese em 1991 por Iijima [2], os nanotubos de carbono são divididos, por meio de sua estrutura, em dois grupos: Nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT: Single-walled Carbon Nanotubes) e Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT: Multi-walled Carbon Nanotubes) sendo este composto por diversos nanotubos concêntricos formando uma estrutura única.

**Figura 4 – Tipos de geometria de Nanotubos de Carbono**



*Geometrias de NCPS perfeitos: (a) armchair, (b) zig-zag, (c) chiral.*

FONTE: Herbst et al. 2004

Atualmente são realizadas 5 diferentes rotas de processo para a síntese dos nanotubos de carbono:

- A síntese catalítica usando metais de transição sobre suportes de sílica, alumina, etc. [3]
- A deposição de vapor químico (CVD). [4]
- O processo HiPCO: decomposição de monóxido de carbono em altas temperaturas e pressões. [5]
- A erosão à laser. [6]
- Crescimento por descarga de arco-elétrico. [11]

Infelizmente, os 4 processos citados possuem problemas intrínsecos como a produção paralela de carbono amorfo (Reduzindo a produtividade) e o resíduo de partículas metálicas oriundas dos catalizadores. Todavia, o processo CVD possui um maior controle das variáveis de síntese possibilitando uma otimização mais eficiente da produção. Por último, a produção de NTC de paredes múltiplas se encontram em estágio muito mais avançada que os de parede simples, devido a perdas no processo e a relação entre massa de matéria-prima / massa de produto[1].

### 3.2.1 Processos de síntese de Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono possuem diversas rotas de produção que compartilham algumas características comuns. Todos os processos de síntese necessitam de carbono no estado de vapor e presença de partículas de catalisadores metálicos para iniciar o processo de crescimento. Dentre todas as formas de síntese de NTCs, três processos podem ser considerados como os métodos mais estabelecidos para a produção de nanotubos de carbono. A tabela (Tabela 1) abaixo os relaciona de maneira simples (BALASUBRAMANIAN et al., 2005):

**Tabela 1 – Métodos consolidados de produção de NTCs.**

Técnica	Princípio	D.M.	V.P.
<b>Descarga de arco-elétrico</b>	Partículas de catalisadores metálicos localizadas entre 2 eletrodos de grafite são expostas a um arco-elétrico gerando NTCs.	1.3nm	120g/dia
<b>Abrasão à Laser</b>	Pulsos de laser vaporizam catalisadores metálicos e grafite a altas temperaturas, produzindo um enorme $\Delta T$ e permitindo a formação de estruturas nanométricas fora do equilíbrio.	1.4nm	50g/dia
<b>CVD</b>	Decomposição química de gases precursores de carbono (Alcanos, CO) em um substrato contendo nanopartículas de catalisadores metálicos ocasionando a formação de uma nanoestrutura tubular cristalina.	1nm	50g/dia

FONTE: Balasubramanian et al.; 2005.

Atualmente, a produção de nanotubos de carbono foi completamente tomada por pelo processo de CVD formando um mercado de cerca de 3 bilhões de dólares no ano de 2016. Gigantes como a Bayer, SigmaAldrich, OCSiAL e outras empresas chinesas já possuem um mercado estabelecido de comercialização de nanotubos de carbono e prometem gerar mais de 8 bilhões de dólares em 2022 [12].

### 3.2.2 Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD

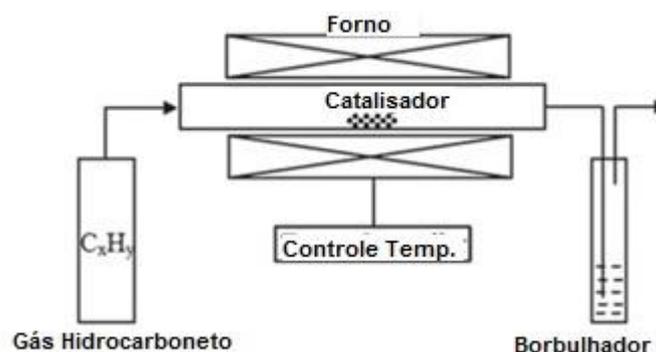
Entre todas as técnicas de obtenção de nanotubos de carbono, a deposição química a vapor é a mais popularmente aplicada devido ao seu relativo baixo custo de produção, somado a alta produtividade. Os primeiros crescimentos feitos por CVD foram realizados no ano de 1890 por cientistas franceses durante testes utilizando gás cianogênio em contato com superfícies de porcelana em altas temperaturas. A partir desses experimentos, foi-se conhecido

a capacidade de produção de microfibras de carbono através da deposição química de um gás precursor de carbono (KUMAR E ANDO, 2010).

Comparando o método de deposição química a vapor com os outros métodos conhecidos para a produção de nanotubos de carbono (Descarga de arco elétrico e abrasão a laser), é de fácil reconhecimento que CVD é a mais vantajosa dentre todas. Apesar de os outros métodos citados obterem NTCs com maior cristalinidade, o processo de CVD ganha pela versatilidade de produção devido a utilização de diversos precursores de carbono em estado sólido líquido e gasoso, versatilidade de catalisadores, processo relativamente em baixas pressões e temperaturas e uma produtividade inalcançável pelas demais técnicas (DRESSELHAUS *et al.*, 2000).

O processo em si consiste na passagem de um vapor de hidrocarbonetos por um reator de seção tubular (Tempo de processo entre 15 e 60 minutos) onde se encontra o catalisador a altas temperaturas. Ao entrar em contato com as partículas de catalisador, o vapor de hidrocarboneto se decompõe e os nanotubos de carbono crescem. Os catalisadores utilizados são geralmente partículas metálicas que incorporam o carbono do vapor de hidrocarboneto até o máximo de solubilidade possível, fazendo com que o carbono excedente se precipite e cristalize em um formato cilíndrico suavizando energeticamente esse processo. A decomposição do hidrocarboneto é exotérmica sendo, portanto, mais uma fonte energética para a reação endotérmica de cristalização do carbono em formato cilíndrico (Figura 3.5) (KUMAR E ANDO, 2010).

**Figura 5 – Esquema do processo de produção por CVD.**



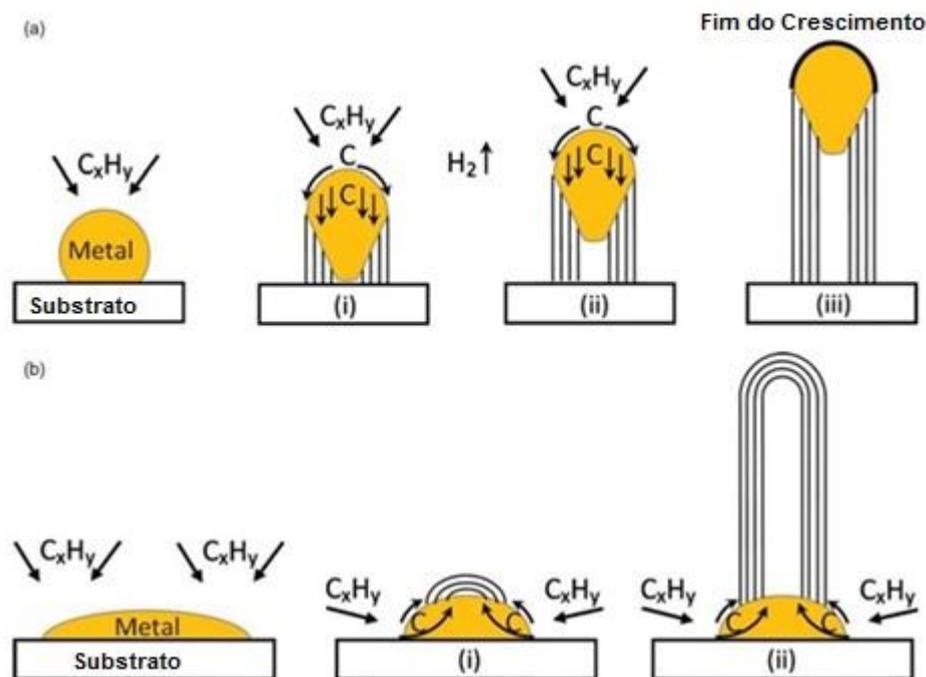
FONTE: Kumar et al., 2010

Há dois tipos de processo de crescimento de nanotubos de carbono: o chamado Tip-growth model (Modelo de crescimento pela ponta) e o Base-growth model (Modelo de crescimento pela base). Quando as interações entre as partículas de catalisador e o substrato

que as cargas são fracas, o vapor de hidrocarboneto se decompõe na ponta da superfície da partícula e os átomos de carbono difundem através do metal para a base da partícula, onde se precipita erguendo assim a partícula de catalisador para cima. Enquanto a partícula de metal estiver exposta para a decomposição do vapor de hidrocarboneto, o carbono continua se difundindo e o NTC cresce até que toda a partícula de catalisador seja coberta de carbono (BAKER *et al.*, 1972).

No caso chamado Base-growth model, as interações entre o catalisador e o substrato prendem as partículas na superfície fazendo com que após a decomposição do vapor de hidrocarboneto e a difusão do carbono na partícula de catalisador, o carbono se acumule no ápice da partícula o mais longe do substrato possível. Primeiramente, ocorre a formação de uma calota cilíndrica em torno do ápice da partícula o qual posteriormente se estende sustentado pelas paredes cilíndricas formadas pela contínua cristalização do carbono. Essa reação se cessa quando a partícula está completamente tomada por carbono, como se tivesse sido enraizada pelo nanotubo. A figura (Figura 3.6) abaixo ilustra os 2 processos (BAKER *et al.*, 1975).

**Figura 6 – Tipos de crescimento de nanotubos. (a) Crescimento pela ponta (b) Crescimento pela base**



FONTE: Kumar et al., 2010.

### 3.2.3 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

A funcionalização dos nanotubos de carbono nada mais é que a alteração de suas propriedades pela adsorção ou ligação de moléculas na superfície interna e/ou externa dos tubos. A primeira publicação nessa área foi feita por MICKELSONA *et al.*, 1998, onde demonstraram sucesso na implantação e na retirada de flúor da superfície de SWCNT. Desde então a capacidade de ligação de nanotubos de carbono com outras espécies químicas vem sendo exploradas amplamente (STEVENS *et al.*; 2003). A funcionalização dos NTCs pode ser dividida em dois grupos: Funcionalização química ou covalente, funcionalização física ou não-covalente.

A funcionalização física dos nanotubos de carbono acontece na interação de moléculas específicas com a superfície dos NTCs por meio de empilhamento de ligações  $\pi$ - $\pi$  ou por interações hidrofóbicas. Os principais compostos capazes de realizar esse tipo de funcionalização são: compostos orgânicos aromáticos, polímeros conjugados e com moléculas aromáticas e surfactantes (BALASUBRAMANIAN e BURGHARD, 2005).

Uma das primeiras publicações desse tipo de funcionalização foi feita por Gong e colaboradores em 2000 onde foi-se testada a dispersão de nanotubos de carbono em diferentes solventes utilizando surfactantes não-iônicos (polyoxyethylene 8 lauryl ou C<sub>12</sub>EO<sub>8</sub>), e analisando a sua efetividade superar as forças de Wan der Walls dos NTCs com a capacidade eletroestérica do surfactante. Nanotubos de carbono funcionalizados por compostos aromáticos como pireno, porfirina e outros, foram utilizados para a mobilização de moléculas biológicas em meio aquoso, abrindo uma nova gama de aplicações para os NTCs (DAI *et al.*; 2001). Por último, polímeros conjugados com moléculas aromáticas se mostraram como um ótimo candidato para o encapsulamento de nanotubos de carbono e conseqüentemente a melhoria de sua interação em matrizes poliméricas. Os grupos de STAR *et al.*, 2001, 2002 e 2003; CHENG *et al.* 2006; e YI *et al.* 2008; publicaram uma extensa gama de trabalhos relatando as propriedades dos nanotubos de carbono funcionalizados por polímeros conjugados.

A funcionalização química acontece quando espécies químicas reativas se ligam aos nanotubos de carbono covalentemente, geralmente em pontos reativos como as pontas fechadas em formato de fulerenos, ou em defeitos na estrutura das paredes como vacâncias ou estruturas pentagonais, heptagonais dentre outras estruturas que se diferem da tradicional sp<sup>2</sup> hexagonal. Para se ampliar a funcionalização covalente dos nanotubos de carbono, técnicas

de implementação de defeitos superficiais nos NTCs foram desenvolvidas utilizando banhos ácidos (LIU *et al.*; 1998), banhos fortemente oxidativos (YU *et al.*; 1998), tratamento em atmosfera de ozônio (SHAM *et al.*; 2006) e plasma reativo (WANG *et al.*; 2009).

As vantagens da funcionalização covalente são principalmente a ampla gama de moléculas possíveis de se funcionalizar os nanotubos, gerando conseqüentemente um maior espectro para as suas aplicações e ainda a simplicidade e efetividade das técnicas de funcionalização. Entretanto, esse tipo de funcionalização carrega duas desvantagens graves, a exposição de nanotubos de carbono a ácidos fortes ou banhos altamente oxidantes pode gerar uma quantidade exacerbada de defeitos o que pode prejudicar intensamente as propriedades mecânicas e eletrônicas tão desejadas para os NTCs. Além disso, os processos razoavelmente simples utilizam-se de substâncias químicas danosas ao meio ambiente, o que prejudicaria a produção em massa desse tipo de material (BALASUBRAMANIAN e BURGHARD, 2005).

#### 3.3.4 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono a plasma

Uma das maneiras de se conseguir a funcionalização dos nanotubos de carbono se consiste na sua exposição a um plasma que contém oxigênio. Tal atmosfera extremamente reativa é capaz de interagir com pontos reativos dos NTCs como: as pontas com organização similar aos fulerenos, defeitos no arranjo hexagonal das paredes dos nanotubos e até mesmo as ligações pi da rede hexagonal. Com essa interação, o plasma de oxigênio é capaz de inserir grupos carboxilas e hidrocarboxilas na superfície e até mesmo no interior dos nanotubos de carbono (HUSSAIN *et al.*, 2014).

Devido as pontas dos nanotubos de carbono estarem sobre influência constante da curvatura dos mesmos, essa região possui uma maior reatividade e uma menor energia de ativação para as reações de oxidação sendo, portanto, o ponto de partida para a funcionalização dos NTCs. Além da possibilidade de funcionalização, o tratamento a plasma dos nanotubos de carbono também pode ser utilizado para retirada de carbono amorfo da estrutura do nanotubo e ainda remover nanopartículas de ferro remanescentes do processo de crescimento por CVD (HUSSAIN *et al.*, 2012)

Existem atualmente diversos tipos de funcionalização de nanotubos de carbono utilizando plasma. As diferenças entre eles variam desde a forma de obtenção do plasma até a composição química total dos gases utilizados. Alguns exemplos clássicos são a

funcionalização obtida por plasma de Ar/O provenientes de excitação por micro-ondas (Chen *et al.* 2009), tratamento de exfoliação da superfície com pulsos de corrente direta de plasma de O<sub>2</sub>, e por último a degradação superficial dos NTCs devido ao bombeamento de elétrons em tratamento a plasma de O<sub>2</sub> (XU *et al.*, 2007).

Além do plasma de oxigênio, podemos obter um efeito similar com a utilização de plasma de H<sub>2</sub>O misturados com argônio. Nesse caso, o plasma de água interage quimicamente com os nanotubos enquanto o plasma de argônio interage fisicamente aliviando as reações químicas do meio (CHEN *et al.*, 2010).

### 3.3 Aplicações dos nanotubos de carbono: Introdução

Nos primeiros anos de pesquisa envolvendo nanotubos de carbono, cogitou-se uma ampla possibilidade de aplicações para esse material. Com o passar do tempo, os conceitos e ideias iniciais não obtiveram o sucesso esperado devido a limitações envolvendo a dificuldade de inserção e processamento desse novo tipo de material, juntamente com a dificuldade de produção em larga escala. Além disso, outros desafios intrínsecos a manipulação de nanomateriais como por exemplo as propriedades de interface e área de contato, também tiveram uma participação considerável na redução das possíveis aplicações nos NTCs (ENDO *et al.*, 2008).

No entanto, pode-se citar pelo menos duas aplicações consolidadas comercialmente para os nanotubos de carbono de múltiplas paredes: a utilização como estabilizador mecânico de baterias de lítio, e aditivo redutor de carga eletrostáticas em polímeros. Infelizmente para as duas aplicações consolidadas, não se é utilizado todo o potencial das propriedades elétricas e mecânicas dos NTCs, entretanto a utilização desse material como aditivo reduz os problemas relacionado a estabilidade mecânica e eletrostática dos produtos, além de acrescentar valor a mercadoria final (BAUGHMAN *et al.*, 2002).

A comercialização de nanotubos de carbono já é realidade desde da virada dos anos 2010. Empresas pioneiras como a General Eletric (GE) desde 2013 utiliza nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) como aditivo antiestático em polímeros para aplicação automobilística e em eletrodomésticos (ENDO *et al.*, 2008).

#### 3.3.1 Aplicações em eletrônicos

Os nanotubos de carbono (principalmente os de parede única) possuem excelentes propriedades eletrônicas que os fazem um excelente candidato para a substituição de materiais consolidados tanto no ramo dos condutores onde o cobre é um bom exemplo, como no ramo dos semicondutores no qual o silício é o principal produto. As principais características que fazem os NTCs tão atrativos para essas aplicações são a insensibilidade à eletromigração (Electromigration) e condução eletrônica balística (Ballistic electronic conduction) (ENDO *et al.*, 2008).

A eletromigração é o fenômeno de transferência de massa (difusão) em um material condutor na direção da corrente que passa sobre o mesmo; sendo tal fenômeno mais expressivo em pequenas dimensões e altas correntes situação comum na microeletrônica atual. Nas mesmas circunstâncias citadas, a condução eletrônica balística acontece quando o caminho médio livre percorrido pelos elétrons do material é menor do que as dimensões do material condutor sendo, na maioria dos casos, fios condutores com diâmetro na ordem de nanômetros (JAVEY, 2003).

Uma das primeiras possíveis aplicações eletrônicas para os nanotubos de carbono foi na produção de field-effect transistors (FET). Transistors são equipamentos que alteram o seu comportamento eletrônico de acordo com a variação de um campo elétrico externo. Esses dispositivos são extremamente utilizados na fabricação de microchips de aparelhos eletrônicos e a redução de seu tamanho é uma busca incessante da engenharia da computação, com o intuito de fabricar computadores cada vez mais rápidos e eficientes (MCEUEN *et al.*, 2002).

Devido as suas propriedades eletrônicas e o seu tamanho (Aproximadamente 1nm de diâmetro), os nanotubos de carbono de parede única se mostraram um material extremamente atrativo para a fabricação desses aparelhos. Grupos de pesquisa de universidades como a Delft na Holanda e empresas do ramo de eletrônicos como a IBM americana demonstraram a funcionalidade dos nanotubos de carbono como transistores, obtendo variações da condutância de canal na ordem de grandeza de  $10^5$  mA. No ano de 2001, os grupos de pesquisa citados já foram capazes de desenvolver circuitos lógicos com diversos transistores conectados (MARTEL *et al.*, 1998).

Grupos de pesquisa da Universidade de Illinois – Champaign divulgaram diversos trabalhos na aplicação de nanotubos de carbono como transistores de filme fino transparentes e flexíveis. Os dispositivos eram fabricados a partir de camadas alternadas de uma rede de nanotubos de carbono de parede única, polímeros para sustentação como o PET ou Epóxi, e

camada de um óxido metálico ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Com a adição de NTCs, os dispositivos tiveram suas propriedades eletrônicas aumentadas devido as propriedades citadas (Eletromigração e condução balística) além de se aprimorar mecanicamente devida resistência mecânica adquirida pela rede de nanotubos. Entretanto, o principal desafio do grupo foi a manutenção do ganho das propriedades eletrônicas e mecânicas com a adição de NTCs em amostras com transparências acima de 90% (ROGERS *et al.*, 2006).

ASAD *et al.*, (2015) desenvolveram um foto-transistor de infravermelho utilizando nanotubos de carbono de parede única dopados com nanopartículas de chumbo para aumentar a sensibilidade a luz do dispositivo. O grupo utilizou uma rota química simples e prática para funcionalizar e depositar os NTCs em uma matriz de PET com eletrodos de alumínio. O estudo comprovou que a adição de nanopartículas de chumbo a matriz de nanotubos pode aumentar a sensibilidade a exposição de luz em até 35%.

### 3.3.2 Aplicação em Armazenamento de Energia

Os nanotubos de carbono, assim como outros materiais de carbono, foram considerados como uma promessa revolucionária para as aplicações energéticas. Devido a suas excelentes propriedades eletrônicas, amplo espectro de estabilidade química e sua imensa área superficial, os NTCs foram testados na substituição dos componentes originalmente fabricados de carbono (Grafite) em diversos dispositivos energéticos como baterias de Íon-Lítio, capacitores, células solares, células de combustível, etc (ENDO *et al.*, 2008).

As baterias de Íon-Lítio são as células de energia mais utilizadas no mundo atualmente, presentes em quase todo tipo de aparelho eletrônico portátil. Os nanotubos de carbono foram inicialmente testados como eletrodos desse tipo de bateria devido a sua alta capacitância que pode chegar a 1000 mAh/g. Entretanto, os NTCs apresentaram alta histerese dentre outros problemas clássicos de materiais carbono duro como o carvão e o diamante, o que impossibilitaram a sua utilização nessa aplicação. Por outro lado, nanotubos de carbono dopados com nitrogênio se mostraram como uma excelente alternativa como material de preenchimento condutor, aplicado em eletrodos porosos de grafite sintético, os nanotubos de carbono aumentaram significativamente a capacidade de armazenamento de energia de baterias de Íon-Lítio (SHIMODA *et al.*, 2002).

SAHOO *et al.* (2015) mostrou o desenvolvimento de um compósito de MWCNT revestidos com grafeno para aplicação em anodos de baterias Li-I. Os pesquisadores

utilizaram uma rota relativamente simples de Chemical Vapor Deposition (CVD) utilizando uma liga de diferentes metais ligadas ao Ni<sub>3</sub> (MmNi<sub>3</sub>, sendo Mm geralmente metais de terras raras) como catalizador dos nanotubos, e óxido de grafeno como catalisador de grafeno. A adição da camada de grafeno aprimorou a absorção de Li<sup>+</sup> pelo aumento da porosidade e da área superficial, enquanto os núcleos de nanotubos promoveram um aumento da condutividade elétrica do dispositivo.

Capacitores são mais um dispositivo de armazenamento energético que despertou interesse como aplicação possível para os nanotubos de carbono. O primeiro exemplo foi a confecção de um capacitor com eletrodo de nanotubos de carbono de parede única, o qual apresentou propriedades eletrônicas como capacitância máxima e densidade de energia consideráveis. Outra aplicação estudada utiliza MWCNT funcionalizados como material de preenchimento condutivo em materiais de supercapacitores de alta tensão (AN *et al.*, 2001). Mais recentemente, foi publicado um trabalho que demonstrava a construção de um capacitor eletroestático utilizando um compósito feito de uma floresta de nanotubos isolantes metálicos (Metal-insulator-carbon-nanotube-forest) conjugado com BaTiO<sub>3</sub> (BTO). O dispositivo mostrou grande aumento da eficiência combinando as propriedades elétricas dos nanotubos e da camada isolante de BTO, chegando a constantes dielétricas na faixa de 10<sup>4</sup> a 0,1 Hz (SHENGHONG *et al.*, 2017).

No ramo das células solares, os nanotubos de carbono despertaram interesse na aplicação em junções de células solares orgânicas, na forma de aditivo em uma matriz polimérica. Células solares orgânicas são uma alternativa mais econômica na produção de energia solar. A célula fotovoltaica utilizada para a captação de fótons é um compósito estruturado em forma de camadas de diversos tipos de polímeros, uma camada de um óxido condutor transparente conectados a uma junção metálica (LANDI *et al.*, 2005). Devido as suas características eletrônicas (Condução eletrônica balística) e sua alta razão de aspecto, os NTCs foram testados como aditivo de preenchimento condutor em uma das camadas poliméricas do dispositivo. O grupo buscava a formação de uma rede de nanotubos levemente dopados para aumentar o transporte de cargas e eficiência de absorção de luz (KYMAKIS *et al.*, 2002).

Figura 7 – Célula fotovoltaica de compósito com NTCs



FONTE: KYMAKIS *et al.* (2005)

Outra aplicação de nanotubos de carbono em células fotovoltaicas foi a utilização de nanotubos de carbono como aditivo para aumentar o espectro de absorção eletromagnética do dispositivo. Foi-se constatado a geração de éxcitons (Quasipartícula gerada pelo estado de ligação entre o elétron excitado que deixou a camada de valência e passou para camada condutora, e o buraco deixando por ele) em nanotubos de carbono semicondutores, na fração do espectro eletromagnético entre o infravermelho e a luz visível. O dispositivo gerado pelos grupos confirmou o aumento do espectro de absorção na faixa de 900-1500 nm causado pela adição de SWCNT na matriz polimérica de P3OT (Poly(3-octylthiophene-2,5-diyl)) (SPATARU *et al.*, 2004).

Atualmente as publicações na área de células solares utilizam outros nanomateriais como grafeno e nanotubos de prata por serem bem mais eficientes em condições de filmes finos transparentes (ENDO *et al.*, 2008).

### 3.3.3 Aplicações Mecânicas

Desde os anos iniciais, as propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono foram as mais geraram possíveis aplicações para esse material. Tendo a resistência mecânica específica (Resistência mecânica/densidade) cerca de 50 vezes maior que o aço, os nanotubos de carbono foram considerados como um sucessor da fibra de carbono em aplicações estruturais. Entretanto, apesar de um nanotubo de carbono isolado possuir propriedades mecânicas muito superiores a fibras de carbono de tamanho proporcional, ainda existe enorme dificuldade em se transferir essas excelentes propriedades para aplicações macroscópicas como fibras e reforços em matriz polimérica (ENDO *et al.*, 2008).

As principais causas que limitam a aplicabilidade mecânica dos nanotubos de carbono se relacionam com diversos fatores. Se é notável, primeiramente, que a interação entre o polímero da matriz e os NTCs são fracas em relação as fibras de carbono, por exemplo. Segundo, mesmo que dispersos na matriz polimérica, os nanotubos de carbono ainda se

organizam em pequenos agregados dificultando a transmissão de carga e conseqüentemente diminuindo a performance do compósito. Outro problema encontrado relaciona-se com o aumento excessivo da viscosidade das soluções poliméricas com a adição de NTCs, devido a sua grande área superficial tal aditivo pode prejudicar o processamento da matriz polimérica. Por último, mesmo com um excelente valor de razão de aspecto, os nanotubos de carbono ainda pertencem a categoria de fibras curtas as quais não são o tipo estrutural mais adequado para a utilização como reforço em compósitos (AJAYAN *et al.*, 2000).

Uma diferente abordagem na aplicação de nanotubos de carbono como reforço em compósitos foi feita pelo grupo de Veedu *et al.* (2006), onde se utilizou os NTCs como partículas de reforço secundário para aprimorar a resistência mecânica do compósito na direção normal a solicitação mecânica primária. Nanotubos de carbono foram crescidos por CVD em conjuntos de fibras de SiC formando uma “floresta” de nanotubos entre as fibras. Os resultados do grupo mostraram uma melhor fixação das fibras entre si promovendo um aumento considerável da resistência mecânica na direção normal ao comprimento das fibras, além de um aumento na tenacidade do compósito em si.

A fraqueza da interação entre nanotubos de carbono e as matrizes poliméricas pode ser vantajosa em aplicações de absorção vibracional. Absorção vibracional é uma propriedade extremamente importante para diversos ramos da indústria, partindo desde uma máquina de usinagem até a aterrissagem de um avião. Compósitos de policarbonato aditivados com 1-2% em fração de peso apresentaram mudanças de três ordens de magnitude em seu módulo de perda vibracional (SUHR *et al.*, 2006).

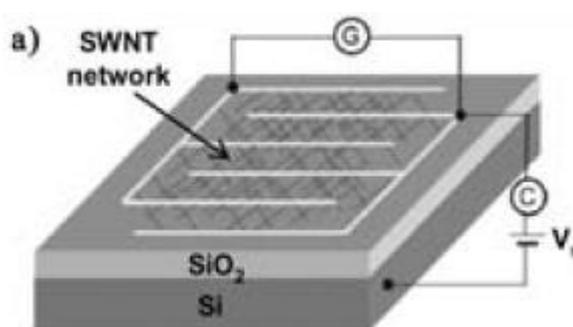
CARPONCIN *et al.* (2014) ampliaram a aplicação de absorção vibracional dos nanotubos para dispositivos piezoelétricos. Um novo nanocompósito utilizando nanotubos de carbono de poucas paredes (Few-walled carbon nanotubes, FWCNT) conjugado com nanopartículas de Zirconato-Titanato de chumbo ( $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]$ ) que são ferroelétricas. O grupo publicou diversos trabalhos analisando a variação da condutividade elétrica e da sensibilidade vibracional de várias concentrações de materiais, comprovando a eficácia do dispositivo.

#### 3.3.4 Aplicações em Sensores

A utilização de sensores para a detecção de gases é uma área de aplicação de extrema importância para o meio ambiente e para a segurança individual em situações específicas. Os

nanotubos de carbono surgiram como um atraente material para essa aplicação devido a sua estrutura unidimensional, a sua razão de aspecto e área superficial (ENDO *et al.*, 2008). KONG *et al.* (2000) publicou pela primeira vez trabalhos reportando um aumento da condutividade elétrica de SWCNT semicondutores em exposição a uma atmosfera rica em  $\text{NH}_3$  e  $\text{NO}_2$ . Gases doadores de elétrons como  $\text{NH}_3$  causam um aumento no band gap dos nanotubos de carbono semicondutores, diminuindo sua condutividade. Já gases que atraem elétrons tendem a diminuir o band gap e aumentar a condutividade do dispositivo.

**Figura 8 – Sensor para a detecção de gases com rede de NTCs**



FONTE: Kong *et al.* (2000)

Processos de funcionalização de nanotubos podem ser utilizados para aprimorar a sensibilidade e a seletividade de sensores de NTCs. Foi-se utilizado a funcionalização com moléculas de PEI para detecção de  $\text{NH}_3$  em uma atmosfera rica em  $\text{NO}_2$  e a nafion-funcionalização mostrou o efeito inverso, detecção de  $\text{NO}_2$  em uma atmosfera rica em  $\text{NH}_3$ . Para gases de menor poder de doação ou retirada de elétrons ( $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$ ) foram depositadas nanopartículas de metais de transição sobre a superfície dos nanotubos, com o intuito de facilitar o transporte de carga entre os complexos gás/metal de transição e os nanotubos (QI *et al.*, 2003).

SNOW *et al.* (2005) foi inovador com a criação de um “capacitor químico” utilizando uma rede de nanotubos de carbono de parede única para detecção gasosa. O dispositivo foi construído através do crescimento de SWCNT em uma base de óxido de silício formando uma camada semitransparente de NTCs a qual foi adicionada eletrodos. Um campo elétrico é então criado no dispositivo que é exposto ao gás a ser detectado polarizando-o. A polarização do gás ocasiona um aumento da capacitância do dispositivo gerando um sensor extremamente sensível e de fácil aplicação. Outra vantagem do método é na medição constante e

independente da capacitância e da condutância do dispositivo, gerando duas fontes analíticas de dados para a análise.

Sensores de movimento utilizando filmes de nanotubos de carbono de múltiplas paredes foram desenvolvidos como adaptação de circuitos impressos. Sensores de movimento podem ser metálicos tendo maior resistência mecânica e menos sensibilidade, ou semicondutor tendo as características opostas. A utilização de MWCNT para a fabricação de sensores apresentou-se como uma alternativa mediadora tendo propriedades intermediárias, além do fato de ter uma condução elétrica relativamente alta em comparação com os sistemas usados (DEGRAFF *et al.*, 2017).

### 3.3.5 Aplicações em membranas

A estrutura tubular com diferentes possibilidades de tamanhos e diâmetros aos quais os nanotubos de carbono podem assumir, chamou bastante atenção de pesquisadores para a aplicação desse material em membranas semipermeáveis. Tal aplicação é bastante ambiciosa devido à dificuldade em se abordar o transporte molecular dentro dos NTCs tanto na prática quanto em estudos teóricos. Com o avanço dos softwares de simulação dinâmica de moléculas, vários autores publicaram avaliando a seletividade e o fluxo de líquidos e gases através do interior de nanotubos de carbono. HUMMER *et al.*, (2001) detalhou o transporte de água em NTCs provando a característica hidrofóbica do interior dos nanotubos. SHOULIDAS *et al.*, (2000) estudou o transporte de gases através do centro dos nanotubos de carbono e demonstraram a alta seletividade devido ao diâmetro dos tubos e o alto fluxo devido a rugosidade das paredes dos NTCs. A produção de nanotubos sem a presença de defeitos na superfície interior favorece a interação com as moléculas gasosas, proporcionando apenas colisões elásticas durante o transporte no interior do tubo e conseqüentemente não causando perdas na sua velocidade.

Devido as promissoras propriedades de transporte de massa por nanotubos, os mesmos foram primeiramente aplicados em membranas de matriz poliméricas como um reforço para se aumentar a seletividade, a permeabilidade e também a resistência mecânica das membranas. Infelizmente tal aplicação não se pareceu tão promissora devido a fraca interação entre os polímeros e os nanotubos além da dificuldade de dispersão e alinhamento dos mesmos na matriz polimérica (ZHANG *et al.*, 2011).

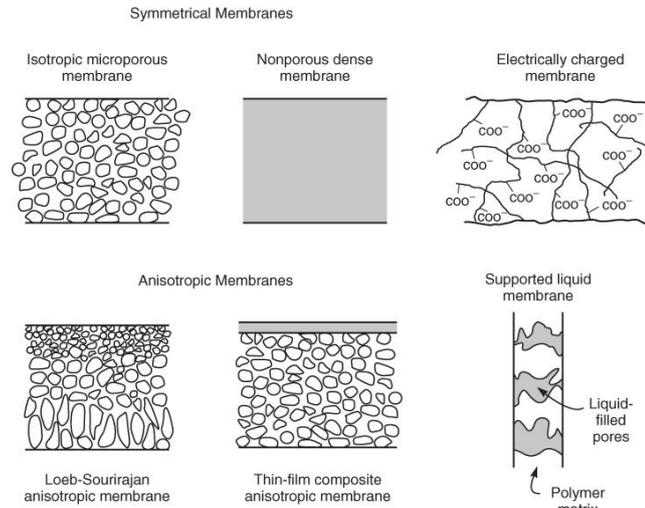
Uma alternativa para se melhorar a interação entre os nanotubos e a matriz polimérica é a funcionalização dos NTCs. Entretanto, tal procedimento gera uma mudança drástica no fluxo de matéria no interior dos nanotubos devido principalmente ao aparecimento de cargas eletroestáticas e defeitos na superfície dos NTCs. Para membranas de caráter hidrofóbico como PVDF (Polyvinylidene Flouride), a adição de MWCNT funcionalizados com grupos contendo nitrogênio na matriz polimérica além de melhorar a interação entre o polímero e os nanotubos, também aprimorou as propriedades térmicas, mecânicas e até mesmo de transporte de massa devido a melhor dispersão dos nanotubos na matriz polimérica (FONTANANOVA et al., 2017).

LI *et al.* (2017) publicou o desenvolvimento de um compósito utilizando nanotubos de carbono como material funcional em peneiras moleculares de carbono (Carbon molecular sieve membranes CMSMs). As CMSMs são compostas de uma rede de carbono amorfo recheadas de nanoporos distribuídos aleatoriamente na rede. Tais membranas possuem altíssima seletividade, entretanto sua permeabilidade ainda está longe de alcançar níveis comerciais. Para isso o grupo testou nanotubos de carbono como material funcionalizador para aprimorar o fluxo de gás através da membrana devido a sua baixa rugosidade a qual favorece o fluxo de matéria no interior do nanotubo. Os resultados mostraram um aumento do fluxo de CO<sub>2</sub> de até 400% em específicas vazões de teste.

### 3.4 Membranas de Dessalinização: Introdução

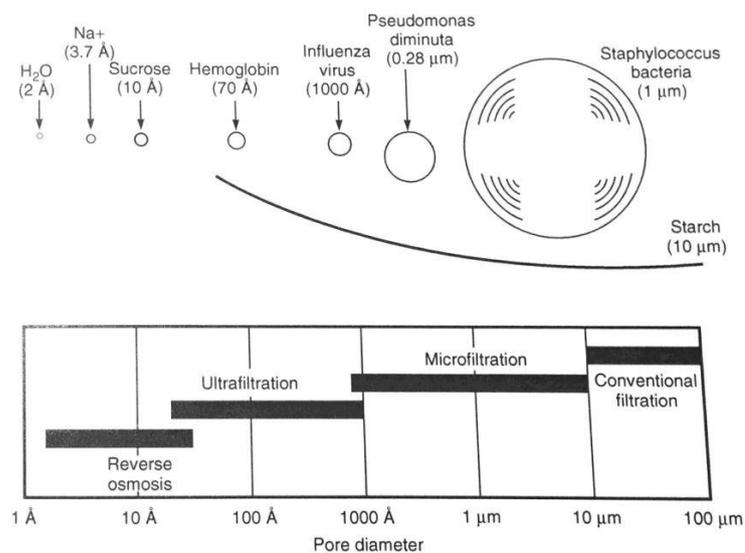
O conceito mais amplo de membrana nos remete a uma interface, geralmente discreta e fina, a qual tem a capacidade de selecionar a permeação de certas espécies químicas. Tal colocação nos permite englobar desde estruturas biológicas como os néfrons, até membranas biodegradáveis utilizadas em sistemas de liberação controlada de drogas. Deixando de lado as estruturas biológicas, as membranas sintéticas são estudadas e utilizadas em laboratórios químicos desde o século XVIII, mas sua produção e aplicação comercial se iniciou a partir da década de 20. Atualmente, membranas vem sendo utilizadas em diversas aplicações que envolvem um controle rigoroso de vazão de certas espécies químicas, ou em separação de substâncias (BAKER, 2004).

As membranas sintéticas, para fim de estudo, podem ser divididas em dois grupos principais que generalizam os diversos tipos de membranas existentes. Tal divisão leva em consideração a morfologia da membrana sendo as de composição química e estrutura homogênea chamadas de simétricas, e as heterogêneas de anisotrópicas.

**Figura 9 – Tipos de membranas**

FONTE: W. Baker (2004).

Outra divisão válida a se mencionar é a diferenciação dos diferentes processos que envolve a aplicação de membranas. Existem quatro processamentos estabelecidos no mercado: Osmose reversa, ultrafiltração, microfiltração e eletrodialise, sendo esse último o único não classificado pelo tamanho de poro da membrana utilizada. A diferenciação dos três primeiros processos se encontra na figura abaixo:

**Figura 10 – Classificação de membranas em relação ao tamanho de poro**

FONTE: W. Baker (2004).

Mais recentemente um novo processo utilizando membranas compostas de nanomateriais vem sendo empregado em aplicações cuja seletividade da membrana se encontra entre a osmose reversa e a ultrafiltração. A nanofiltração é um processo que utiliza membranas com tamanho de poro entre 0.5 e 2 nanômetros e que combina as altas taxas de rejeição das membranas para osmose reversa, com o baixo custo energético as membranas de microfiltração (PONTIÉ *et al.*, 2013).

Os materiais mais convencionais na fabricação de membranas são polímeros devido ao fato de seu processamento, geralmente, se fácil, versátil e rigorosamente controlável. Todavia nos últimos tempos a necessidade de aplicação de membranas em condições mais severas levou ao desenvolvimento de membranas composta por materiais cerâmicos (geralmente para aplicações que envolve alta temperatura e solvente corrosivo) e metálicos (membranas de paládio para separação de gás hidrogênio (BAKER, 2004).

#### 3.4.1 Modelo de difusão nas membranas para osmose reversa e nanofiltração

O modelo mais consagrado para a abordagem do fluxo em membranas para osmose reversa é chamado de Solution-diffusion Model. Tal modelo se aplica tanto as membranas para osmose reversa quanto as usadas para pervaporação e permeação de gases. Isso deve ao fato de que em todas elas existem regiões onde ocorre a difusão de moléculas por uma membrana densa de polímero (com o espaço entre as cadeias de polímero sendo menores que 5Å. Atualmente, com o avanço da computação e dos softwares de flutuações estatísticas, é possível simular moléculas de diversas substâncias e medir o caminho percorrido pelas mesmas em matrizes densas de polímero (como exemplo a borracha de silicone), conseguindo assim o coeficiente de difusão dessas membranas (BAKER, 2004).

O ponto de partida para a descrição matemática do fluxo de um componente ( $J_i$ ) é dado pela variação do potencial químico ( $\mu_i$ ) do componente ao longo da espessura da membrana, multiplicado por uma constante de proporcionalidade (L) que pode ou não ser constante:

$$J_i = -L \frac{d\mu_i}{dx} \quad \text{Equação 1.1}$$

Essa variação de potencial químico também é regida por uma equação que relaciona a fração molar ( $n_i$ ), o coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ), a variação da pressão ( $dp$ ), e o volume molar do componente ( $\vartheta_i$ ).

$$d = RTd\ln(\gamma_i n_i) + v_i dp \quad \text{Equação 1.2}$$

Adicionando as duas equações temos a expressão do fluxo de um componente em uma membrana considerando a pressão ( $p_o$ ) e o coeficiente de atividade do componente ( $\gamma_i$ ) constantes temos:

$$J_i = \frac{RTL_i}{n_i} \cdot \frac{dn_i}{dx} \quad \text{Equação 1.3}$$

Para se melhor avaliar o fluxo, podemos trocar a relação de fração molar para concentração ( $c_i$  em  $\text{g/cm}^3$ ) utilizando a massa ( $m_i$ ) e a densidade molar ( $\rho$ ) do componente:

$$c_i = m_i \rho n_i \quad \text{Equação 1.4}$$

Com essa mudança a equação de fluxo se torna:

$$J_i = \frac{RTL_i}{c_i} \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad \text{Equação 1.5}$$

Por fim, substituindo o termo  $\frac{RTL_i}{c_i}$  ao qual se equivale a constante de difusão da lei de Fick ( $D_i$ ), podemos integrar a equação de fluxo em relação a espessura da membrana ( $l$ ) obtendo:

$$J_i = \frac{D_i(c_{io} - c_{il})}{l} \quad \text{Equação 1.6}$$

### 3.4.2 Coeficiente de rejeição salina

Como exposto na seção anterior, o fluxo em uma membrana se relaciona com uma variação na pressão ( $\Delta p$ ) e na concentração ( $\Delta \pi$ , também chamado de pressão osmótica) no sistema (Os dois lados da membrana de dessalinização). Isso pode ser equacionado com a presença da constante ( $A$ ):

$$J_i = A(\Delta p - \Delta \pi) \quad \text{Equação 2.1}$$

Nessa equação podemos exemplificar as 3 diferentes situações para o fluxo em contato com a membrana. Para situações em que a pressão externa é menor que a pressão osmótica ( $\Delta p < \Delta \pi$ ) temos a ocorrência da osmose direta, ou seja, o fluxo de água da região menos concentrada para a mais concentrada. Em casos que a pressão externa é igual a osmótica ( $\Delta p = \Delta \pi$ ) não há fluxo. E por último, temos o caso da osmose reversa quando a pressão externa é maior que a osmótica ( $\Delta p > \Delta \pi$ ).

Em contrapartida, o fluxo de sal ( $J_s$ ) é dado pela diferença de concentração entre os dois lados da membrana, o lado mais concentrado com alta pressão ( $c_{so}$ ) e o lado de baixa concentração sem pressão externa ( $c_{sl}$ ), mediados pela constante de permeabilidade de sal da membrana ( $B$ ).

$$J_s = B(C_{so} - C_{sl}) \quad \text{Equação 2.2}$$

Considerando que a concentração de sal na região de baixa pressão ( $C_{sl}$ ) é muito menor que a concentração inicial de alimentação, pode-se definir que o fluxo de sal  $J_s = BC_{so}$ . Tal simplificação nos leva a perceber que apenas o fluxo de água é dependente da pressão aplicada, indicando que a membrana se torna mais seletiva com o aumento da pressão, ou seja, se retém mais sal por quantidade de água que passa através da mesma. Essa seletividade pode ser quantificada pela seguinte relação que determina o coeficiente de rejeição salina:

$$R = \left[ 1 - \frac{c_{sl}}{c_{so}} \right] \times 100\% \quad \text{Equação 2.3}$$

A concentração de sal do lado permeado (baixa pressão e concentração salina) pode ser expressa em função dos fluxos da membrana e da densidade da água ( $\rho_w$ ) pela relação:

$$c_{sl} = \frac{J_s}{J_i} \times \rho_w \quad \text{Equação 2.4}$$

Por fim, somando-se as equações 2.3 e 2.4 obtemos a equação mais conhecida para o coeficiente de rejeição salina.

$$R = \left[ 1 - \frac{\rho_w \cdot B}{A(\Delta p - \Delta \pi)} \right] \times 100\% \quad \text{Equação 2.5}$$

### 3.4.3 Membranas para dessalinização de água por osmose reversa

As membranas utilizadas no processo de dessalinização por osmose reversa são chamadas de membranas de compósitos interfaciais (Thin Film Composites TFC, em inglês). Tal compósito se consiste numa bicamada polimérica com composição e propriedades diferentes, sendo geralmente uma camada grossa, porosa, mecanicamente forte a qual sustenta uma camada seletiva ultrafina capaz de reter os íons dissolvidos na água. Para aplicações comerciais, a membrana de TFC é acoplada a um suporte polimérico poroso para se aumentar a resistência mecânica do compósito proporcionando sua utilização em altas pressões. É importante ressaltar que apesar da membrana bicamada e o suporte polimérico poroso serem utilizados como uma estrutura única de dessalinização, a composição química e morfologia de cada camada deve ser aprimorada separadamente, com o intuito de otimizar a performance do produto final para a aplicação desejada (PETERSEN, 1993).

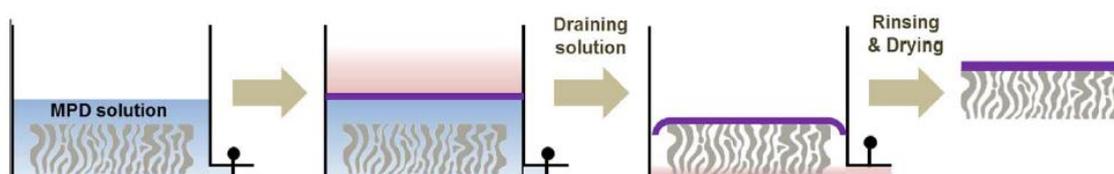
As primeiras membranas de dessalinização produzidas eram formadas por acetato de celulose, chamadas de membranas assimétricas de acetato de celulose (Loeb–Sourirajan asymmetric membrane). Inicialmente a fabricação das membranas envolviam a formação da camada ultrafina de acetato de celulose em uma solução aquosa, a qual é adicionada o polímero dissolvido em um solvente orgânico semipermeável. Com a evaporação do solvente somada a sua dissolução na água, a camada ultrafina é formada na superfície da água e pode ser transportada para o suporte poroso desejado. As características morfológicas das membranas eram determinadas principalmente pela escolha do solvente orgânica e o seu tempo de evaporação/dissolução (FRANCIS, 1966).

As membranas de acetato de celulose foram as primeiras membranas de dessalinização de alta performance, capazes de atingir valores de coeficiente de dessalinização acima de 98%. Atualmente essas membranas foram ultrapassadas no quesito de performance, mas ainda continuam sendo utilizadas devido a sua elevada resistência a degradação e boas propriedades mecânicas. Tais membranas possuem uma relação da permeabilidade de sal e de água com o grau de acetilação do polímero utilizado. Normalmente, se é utilizado no mercado membranas de acetato de celulose com 40% em peso de acetato, e grau de acetilação de 2.7, obtendo assim coeficiente de rejeição salina entre 98-99% e fluxo de água razoável (BOKHORST *et al.*, 1981).

Com o passar dos anos as membranas de TFC ganharam mais espaço no ambiente comercial devido ao fato da possibilidade de alteração das propriedades de suas camadas separadamente, evidenciando a especificidade de cada membrana para sua aplicação específica. Além disso, com o desenvolvimento da primeira rota de polimerização interfacial utilizada para a criação de reticulações em polímeros termofixos, foi-se possível a obtenção de membranas com fluxo muito maiores que as membranas assimétricas de acetato de celulose mantendo o nível de rejeição salina nos mesmos patamares (CADOTTE *et al.*, 1978).

O processo mais utilizado para a produção desse tipo de composto é chamado de polimerização interfacial. Tal processo se consiste na dissolução dos monômeros responsáveis pela confecção da camada seletiva ultrafina em dois solventes imiscíveis sendo que um desses solventes contém o substrato poroso ao qual a camada seletiva será adicionada. Ao se colocar os dois solventes imiscíveis em contato, a reação de polimerização acontecerá na interface dos dois líquidos sendo depositada na superfície do substrato após a retirada dos solventes. A figura abaixo exemplifica a produção de uma membrana de compósitos interfaciais de poliamida, onde o monômero m-phenylenediamine (MPD) é dissolvido em água e o monômero trimesoyl chloride (TMC) é dissolvido em um solvente orgânico.

**Figura 11 – Exemplo da fabricação de membrana de poliamida por polimerização interfacial.**



FONTE: W. Baker, (2004).

Atualmente, os maiores desafios envolvendo a fabricação de membranas para a dessalinização vão além do aprimoramento da retenção salina e do fluxo de água, passando para a resistência a degradação pelos íons cloro, a resistência ao entupimento e a estabilidade química do solvente orgânico utilizado no processo de polimerização interfacial (LAU *et al.*, 2011).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

- Nanotubos de carbono de poucas paredes provenientes do laboratório de nanomateriais da UFMG.
- Forno FirstNano
- Etilenoglicol MONO PA 1000ML – DINÂMICA.
- NaCl 99% de pureza da marca Sigma Aldrich.
- Membrana de Éster de celulose 0,45  $\mu\text{m}$  da marca Milipore.
- Solução A: 2,4g/L de FWCNT em etilenoglicol.
- Solução B: 10,0g/L de FWCNT em etilenoglicol.
- Ultrassom de Ponta da marca Digital Sonifier modelo 250.
- Dispensor Ultra-Turrax da marca IKA T25 digital.
- Plasma de oxigênio da empresa March Instruments Incorporated, modelo PLASMOD 1325.
- Kit de filtração da marca Milipore.
- Bomba de vácuo da marca Milipore modelo WP 611.
- Condutivímetro e medidor de sólidos dissolvidos da marca New TDS& Conductive Meter.
- Alumínio Flake 99,9% de pureza da marca Sigma Aldrich.

### 4.2 Crescimento dos Nanotubos de Carbono de Poucas Paredes.

Os nanotubos de carbono de poucas paredes foram crescidos no forno FIRSTNANO da empresa MKS, forno desenvolvido por encomenda tendo em vista a realização de crescimento de nanomateriais de carbono via CVD.

**Figura 12 – Forno FirstNano**



FONTE: Próprio autor.

O processo inicia com a dispersão do catalisador calcinado sobre um receptáculo plano de óxido de magnésio que é levado ao forno. Posteriormente, o forno é fechado e é realizada uma purga (1500ssm de argônio por 5 segundos) para a limpeza do tubo. Em sequência inicia-se o aquecimento com atmosfera inerte até aproximadamente 700°C, temperatura na qual o gás precursor de carbono (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) é inserido na câmara. O processo de crescimento dos nanotubos dura em torno de 2 horas (Aquecimento – CVD – Resfriamento) (FERLAUTO *et al.*, 2006).

#### 4.3 Confeção da rede de Nanotubos de Carbono:

O processo de fabricação da rede de nanotubos utilizada como membrana para dessalinização de água pode ser resumido no seguinte fluxograma:

**Figura 13 – Fluxograma do processo de fabricação da rede de nanotubos**



FONTE: Próprio autor.

Para a dispersão dos FWCNT foi-se utilizado dois processos:

- Processo 1: Solução A dispersa por um ultrassom de ponta por 15 minutos a 30% de amplitude.
- Processo 2: Solução B homogeneizada pelo equipamento Turrax por 10 minutos a 15000RPM, seguido da dispersão da solução utilizando ultrassom de ponta por 15 minutos a 40% de amplitude.

O tratamento térmico das redes foi: 40 ml da solução (A ou B) foi vertido em cima de um filtro de papel circular de diâmetro 47,5 mm<sup>2</sup> e encaminhados para dois tratamentos térmicos, o primeiro em um agitador magnético com aquecimento a 170°C por 7 minutos e o segundo em um forno mufla da marca ThermoScientific a 230°C por 3 minutos. Por último, o filtro de papel é pirolisado e a membrana de FWCNT é obtida.

#### 4.4 Medição da espessura das redes de Nanotubos de Carbono

Após a fabricação das redes de FWNTC, um micrômetro da marca Mitutoyo foi utilizado para medir a espessura em 10 pontos diferentes de cada rede, sendo o resultado obtido a média entre tais medições.

#### 4.5 Funcionalização da Rede de FWCNT

As membranas de nanotubo de carbono de poucas paredes foram levadas a um equipamento de plasma de oxigênio da empresa March Instruments Incorporated, modelo PLASMOD 1325. As amostras foram expostas a um plasma a pressão de 1 Torr de O<sub>2</sub> por 2, 4 e 8 minutos.

#### 4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise morfológica dos nanotubos de carbono de poucas paredes e das redes dos mesmos foram analisadas no microscópio Quanta 200 da marca ThermoFisher Scientific. As amostras levadas a análise foram aderidas aos pinos utilizados para análise mediante a uma fita de carbono condutora. Devido as amostras serem condutoras de eletricidade, nenhum tratamento adicional foi realizado.

#### 4.7 Termogravimetria

A caracterização da funcionalização das fitas de FWCNT foi feita por meio da termogravimetria de 3 tempos diferentes de funcionalização, juntamente com a fita não funcionalizada. Os testes foram ministrados no aparelho da marca Netzsch modelo F3 Tarsus com um aumento de 5° C/min em atmosfera de ar sintético.

#### 4.8 Teste para avaliação da retenção salina das membranas

Inicialmente, a retenção salina das membranas foi analisada pela medição da condutividade elétrica da solução realizando o processo de filtração nas membranas, retirando o permeado e analisando sua condutividade novamente (As duas análises foram feitas pela medição da concentração das soluções por 5 vezes, sempre intercaladas com uma etapa de limpeza idêntica a utilizada na calibração do condutivímetro). Tal processo utilizou uma bomba de vácuo com pressão negativa de 10 inHg ou -0,33 bar e o condutivímetro, capaz de medir a condutividade elétrica de uma solução entre 0 e 1000 µS e converter esse valor em concentração de íons dispersos na mesma, em PPM. A solução utilizada foi preparada com a adição de 50mg de NaCl em 150ml de água deionizada, gerando uma concentração de 0,33 g/L.

Posteriormente, foi-se construída uma célula de filtração para permitir a adaptação do condutivímetro, sendo tal célula capaz de coletar dados de mudança de concentração durante o processo de filtração. Para a análise em questão, a célula de filtração deve ser inicialmente preenchida com 150 ml de água deionizada para gerar o volume mínimo necessário para o funcionamento do aparelho. Os testes feitos na célula de filtração construída foram realizados a partir da adição de 16,3mg de NaCl (Sigma Aldrich 99% de pureza) em 50ml de água deionizada, mantendo a concentração de 0,33 g/L. Por fim, a solução salina é filtrada na célula a mesma pressão negativa de -10 inHG, e a mudança da concentração do permeado (150 ml de água DI + solução salina filtrada) é coletada.

#### 4.9 Espectroscopia de raio-x (EDS)

A espectroscopia de raio-x foi utilizada para a obtenção de um mapa de composição das membranas após o processo de filtração, com o intuito de se detectar a presença de íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  na superfície das membranas, juntamente com a presença de contaminantes e resquícios do catalisador utilizado. Os testes foram feitos no espectrômetro do CEFET-MG.

#### 4.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão

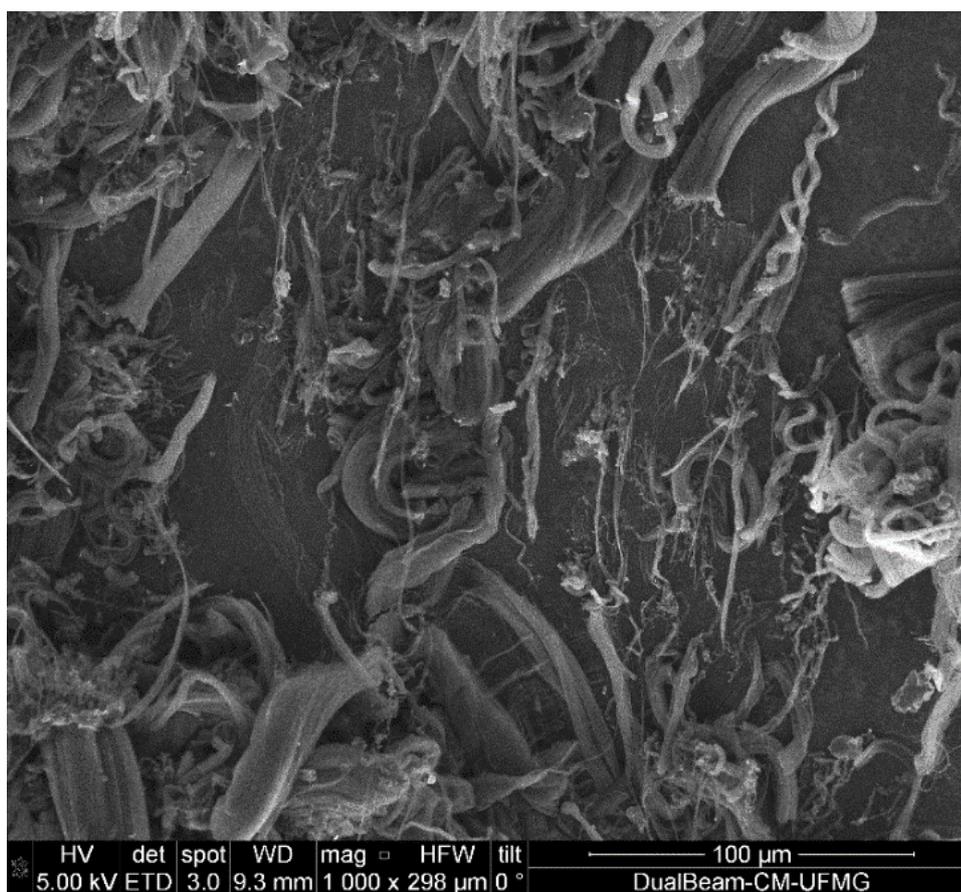
A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada para se obter as características morfológicas dos nanotubos de carbono de poucas paredes como o diâmetro médio e o número de paredes. Os testes foram realizados no Centro de Microscopia da UFMG pelo microscópio da marca Tecnai G2-20.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização dos nanotubos de carbono de poucas paredes

Os resultados obtidos pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram que os nanotubos de carbono de poucas paredes cresceram agrupados em chamados “flakes”, onde a orientação de crescimento é mantida apesar do agrupamento dos NTCs.

**Figura 14 – Nanotubos de Carbono de Poucas Paredes crescidos em forma de flakes**



FONTE: Próprio autor.

**Figura 15 – Nanotubos de Carbono de Poucas Paredes**

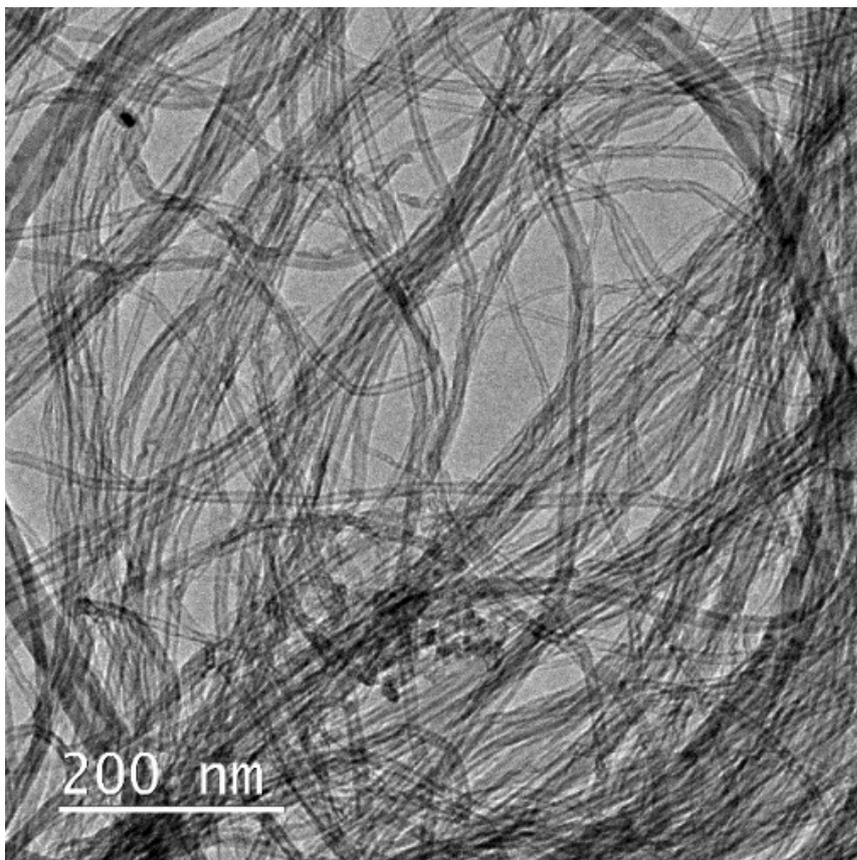


FONTE: Centro de Microscopia da UFG

A morfologia de crescimento dos nanotubos de carbono se deve, entre outros fatores, a disposição das nanopartículas de catalisador. No laboratório de nanomateriais do CTNano, onde os NTCs são crescidos, a cominuição do catalisador (Partículas de alumínio de granulometria X) é feito por processos manuais o que gera uma má dispersão das nanopartículas no substrato de crescimento. Esse fato atrelado com a diminuição da energia superficial total dos nanotubos quando crescem agrupados, faz com que os NTCs crescidos no laboratório citado tenham essa morfologia (HAFNER *et al.*, 1998).

Para uma análise mais nítida da morfologia dos nanotubos de poucas paredes individualmente, foi utilizado a microscopia de transmissão para se coletar dados sobre a quantidade de paredes e o raio médio dos nanotubos.

**Figura 16 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos FWCNT**

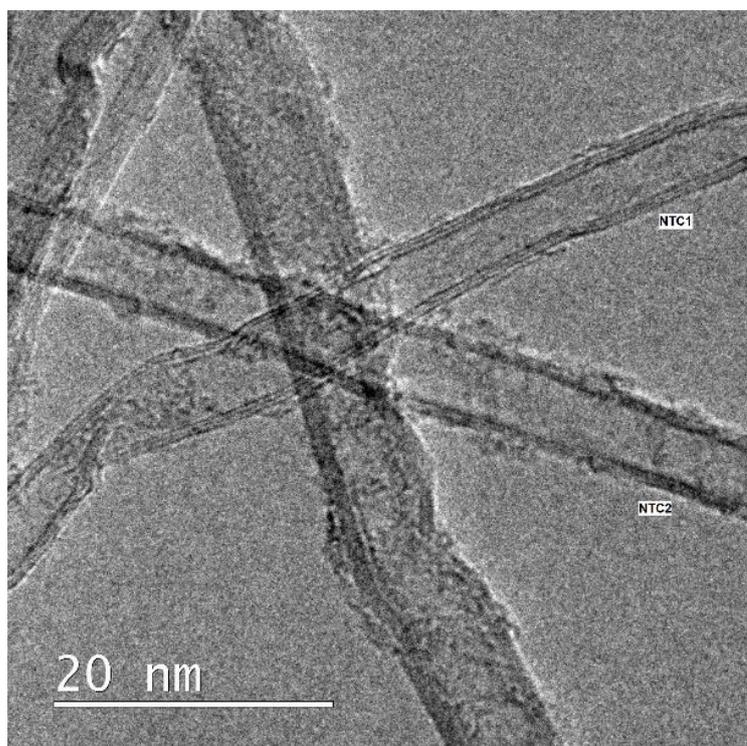


FONTE: Centro de Microscopia da UFMG

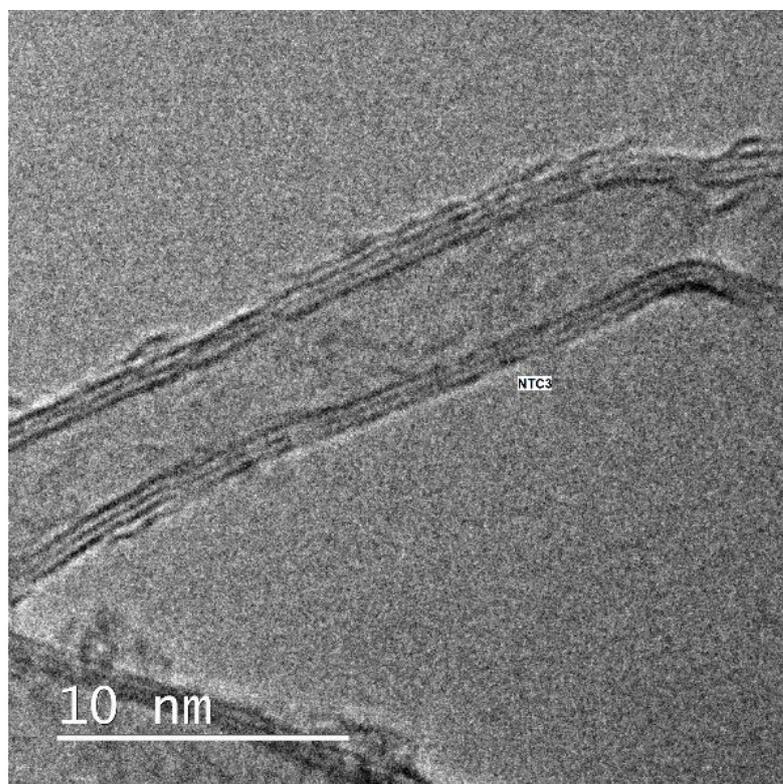
A figura acima mostra um “flake” de nanotubos de carbono de poucas paredes que apesar de ter uma certa orientação dos feixes de NTCs, existem nanotubos em todas as direções formando um pequeno emaranhado. Outra consideração é a quantidade de zonas escuras concentradas as quais podem ser relacionadas com a geração de defeitos nas paredes dos nanotubos devido ao contato entre eles, e o resíduo de partículas de catalisadores.

O diâmetro médio dos nanotubos foi obtido através da análise de imagens aproximadas da amostra acima por software, o qual é possível medir a distância em pixels e convertê-la para nanômetros (Calibrando-se com a escala da curva). Além disso é possível observar a quantidade de parede dos mesmos.

**Figura 17 – Detalhe dos NTC1 e NTC2 utilizados no cálculo do diâmetro médio dos FWCNT**



**Figura 18 – Detalhe do NTC3 utilizado no cálculo do diâmetro médio dos FWCNT**



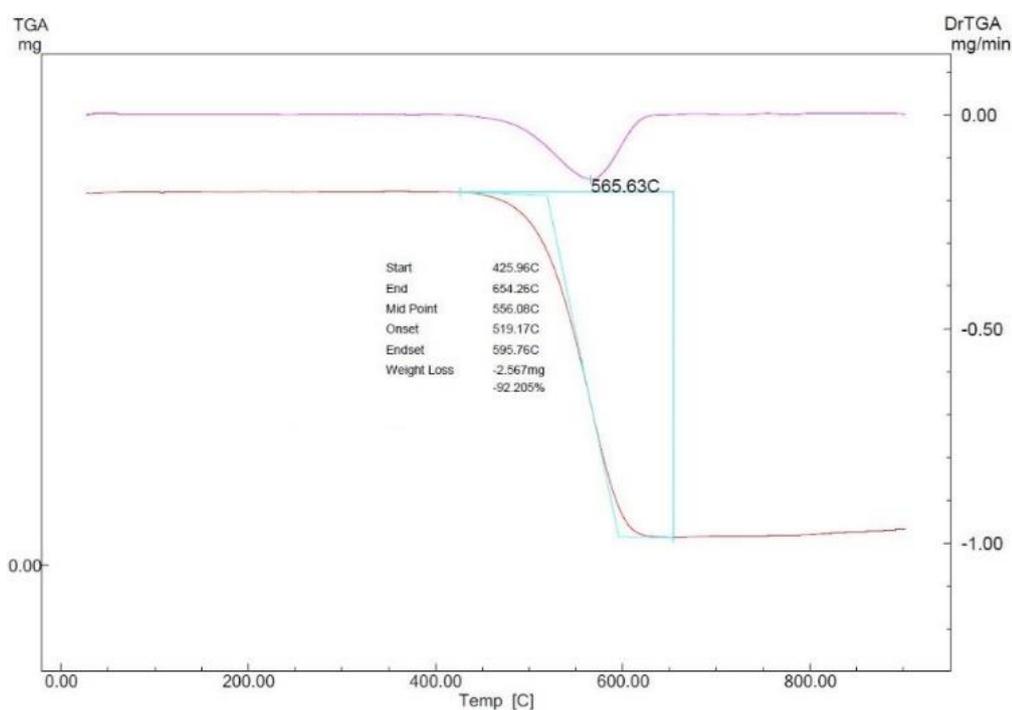
FONTE: Próprio autor.

Tabela 2 Diâmetro médio FWCNT

NTC1		NTC2		NTC3	
N <sup>o</sup> paredes = 3		N <sup>o</sup> paredes = 4		N <sup>o</sup> paredes = 3	
Medida	D (nm)	Medida	D (nm)	Medida	D (nm)
1	<b>3.537</b>	1	<b>3.91</b>	1	<b>3.004</b>
2	<b>3.129</b>	2	<b>3.712</b>	2	<b>3.452</b>
3	<b>3.416</b>	3	<b>4.266</b>	3	<b>3.684</b>
4	<b>3.058</b>	4	<b>3.657</b>	4	<b>3.092</b>
5	<b>3.35</b>	5	<b>3.625</b>	5	<b>3.651</b>
Média	<b>3.298</b>	Média	<b>3.834</b>	Média	<b>3.377</b>
Media Total =			3.503		

Para completar a caracterização dos nanotubos, foi-se feito a TGA dos mesmos em atmosfera inerte de Ar para obter a temperatura média de degradação, além da tentativa de detectar a presença diferentes nanopartículas de carbono, como fulerenos e a presença de contaminantes.

Figura 19 – TGA Nanotubos de carbono de poucas paredes



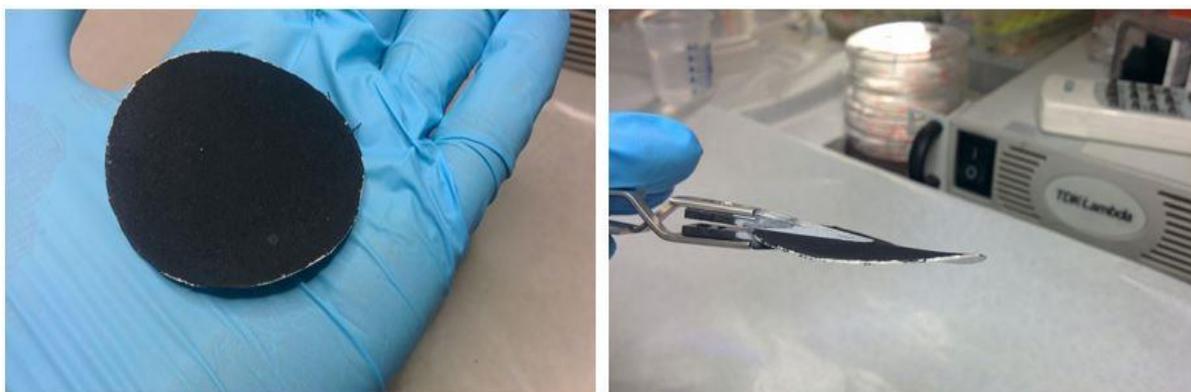
FONTE: Próprio autor.

Nos resultados foi-se obtido a temperatura de degradação igual 565.63, e não se percebeu nenhuma variação de massa adicional

### 5.2 Caracterização da membrana de nanotubos de carbono

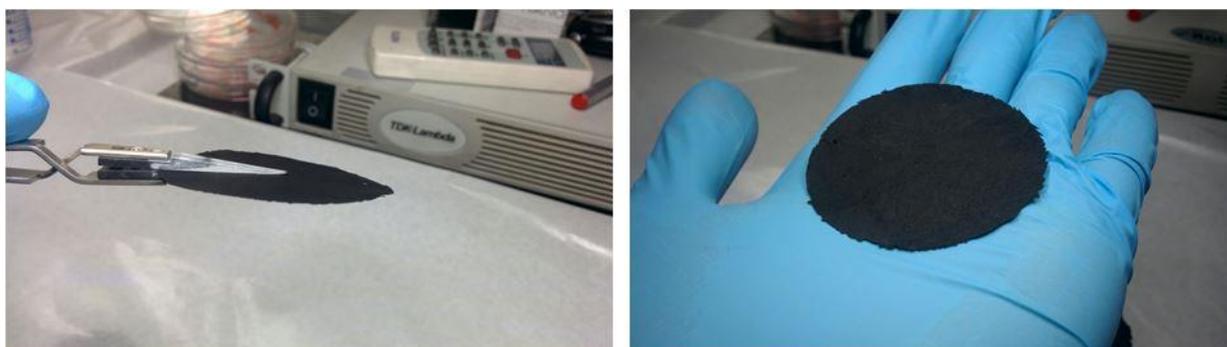
As redes de FWCNT fabricadas se mostraram consistentes e resistentes a manipulação. A espessura média das amostras obtidas foi de  $3\mu\text{m}$  o que se encaixa no tamanho máximo das camadas ultrafinas das membranas de TFC para osmose reversa (LAU *et al.*, 2011).

**Figura 20 – Rede de FWCNT + Papel Filtro**



FONTE: Próprio autor.

**Figura 21 – Rede de FWCNT**

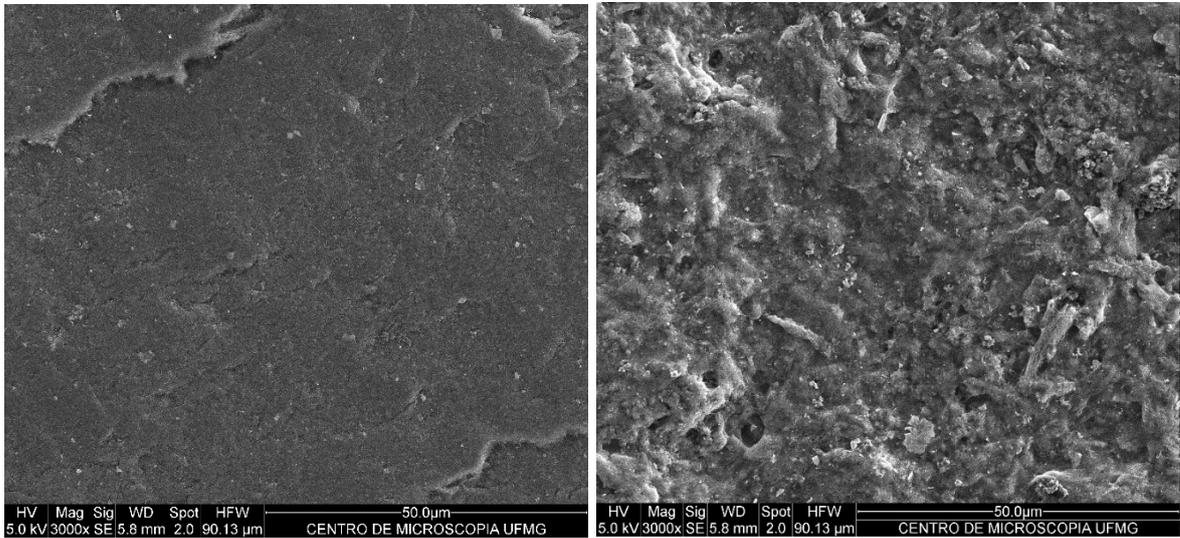


FONTE: Próprio autor.

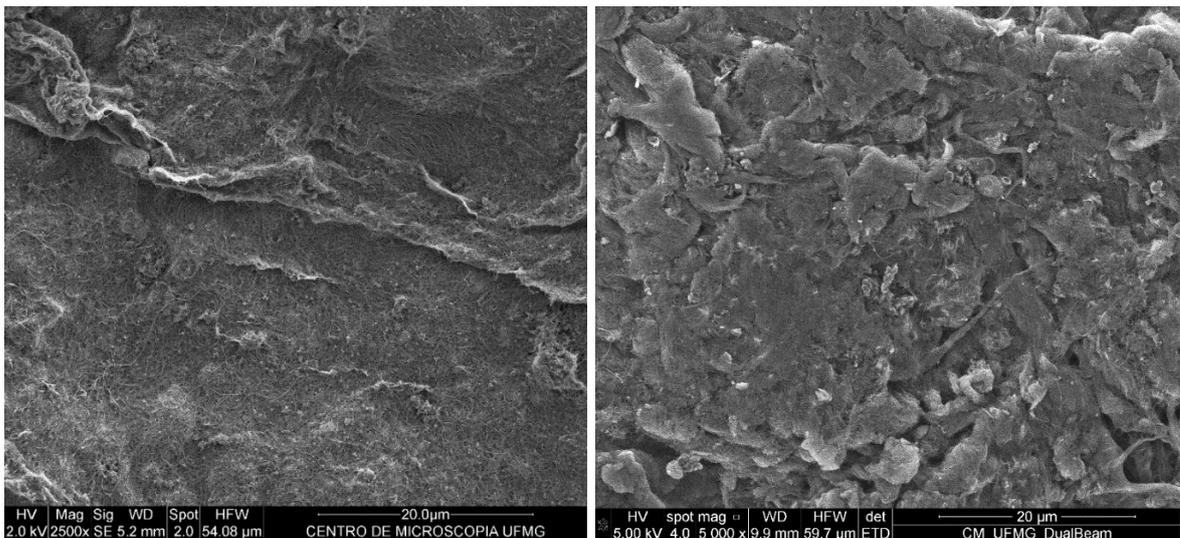
As membranas de nanotubo de carbono tiveram sua análise morfológica obtida através da microscopia eletrônica de varredura e a termogravimetria foi utilizada para detectar a funcionalização de forma qualitativa.

A microscopia eletrônica de varredura foi feita para analisar a morfologia das membranas antes e depois da filtração.

**Figura 22 – Comparação da morfologia da rede de FWCNT do Processo 1. (a) Antes da filtração. (b) Depois da filtração**



**Figura 23 – Comparação da morfologia da rede de FWCNT do Processo 2. (a) Antes da filtração. (b) Depois da filtração**



FONTE: Próprio autor.

A membrana do processo 2, se mostrou mais homogênea, com uma aparente dispersão maior dos NTCs. Já a membrana do processo 1 se mostrou mais concisa e compacta, e com pouco desnível da superfície. Todavia, após o processo de filtração das membranas, notou-se a presença de buracos e de fragmentações, muito provavelmente pelo fluxo de água gerado pela diferença de pressão aplicada no processo de filtração, o que se traduz como falha

mecânica da membrana. O tamanho de 5 buracos encontrados em cada amostra, foi medido pela ferramenta de medição por software.

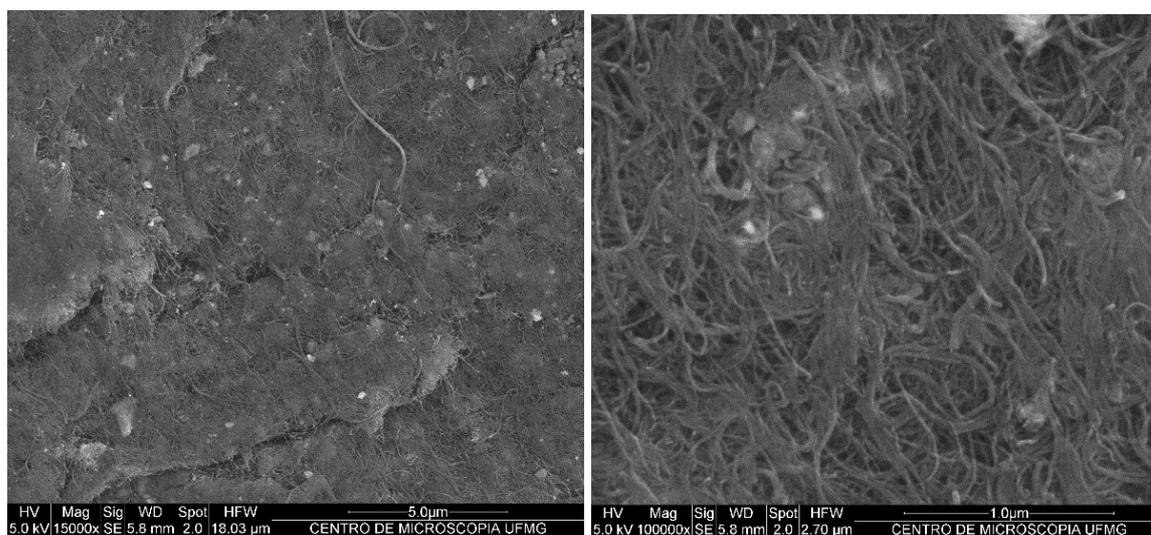
Tabela 3. Tamanho médio dos poros das membranas

Membrana Processo 1		Membrana Processo 2	
Buracos medidos	Tamanho ( $\mu\text{m}$ )	Buracos medidos	Tamanho ( $\mu\text{m}$ )
1	3.304	1	5.531
2	1.488	2	3.772
3	3.137	3	4.556
4	0.649	4	7.834
5	1.751	5	3.465
<b>Média</b>	<b>2.0658</b>	<b>Média</b>	<b>5.0316</b>

FONTE: Próprio autor.

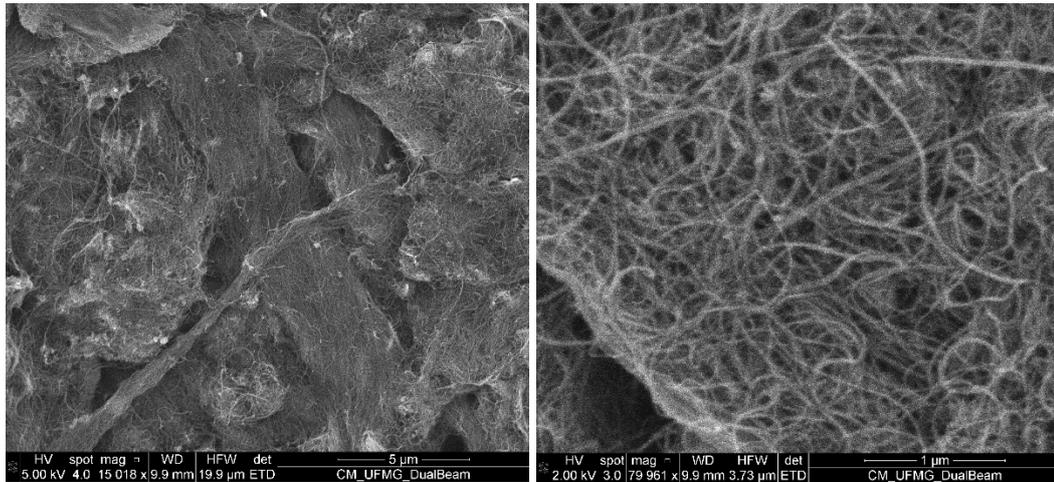
Com o objetivo de colher mais detalhes sobre a morfologia das membranas, mais imagens de microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para análise.

Figura 24 – Morfologia e dispersão dos NTCs no Processo 1



FONTE: Próprio autor

**Figura 25 – Morfologia e dispersão dos NTCs no Processo 2**

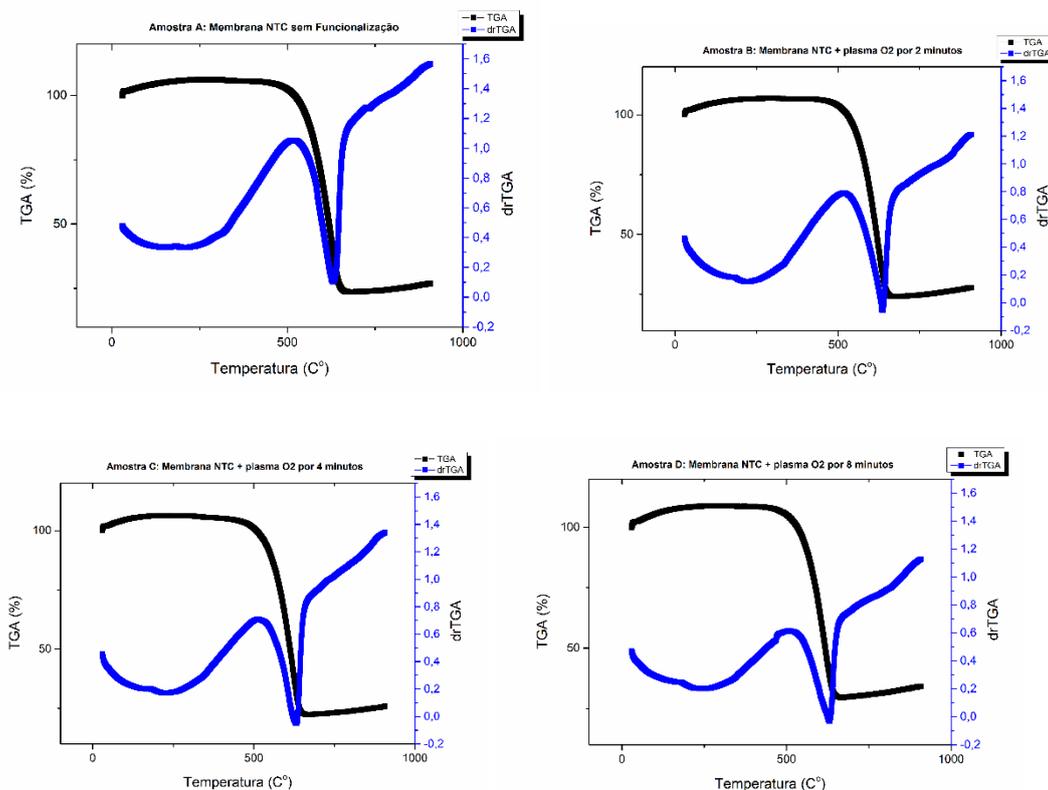


FONTE: Próprio autor.

Pode se perceber pelas imagens que a estruturação da membrana mudou com o acréscimo da etapa de homogeneização com o Turrax, no primeiro processo, é nítido de se perceber a compactação dos nanotubos de carbono, gerando até um achatamento dos mesmos, já nas imagens do processo 2 podemos ver uma melhor distribuição dos NTCs, com aglomerados mais homogêneos e sem achatamento.

A termogravimetria das membranas de NTCs foram realizadas para detectar a funcionalização feita nas mesmas em tempos diferentes. A TGA mede a degradação da massa de uma amostra com um aumento fixo de temperatura, no entanto, a variação da degradação de massa dos NTCs será afetada com a funcionalização dos mesmos. Com a exposição das membranas a uma atmosfera de plasma de oxigênio, as paredes dos nanotubos de carbono são atacadas e ligações hidroxilas são formadas. A presença das cargas negativas ajuda a formar uma barreira eletroestática para a retenção de NaCl, entretanto essa inserção de cargas negativas na superfície dos NTCs é uma fase mais instável do que os nanotubos sem funcionalização.

Figura 26 – TGAs de Membranas de FWCNT com diferentes tempos de funcionalização

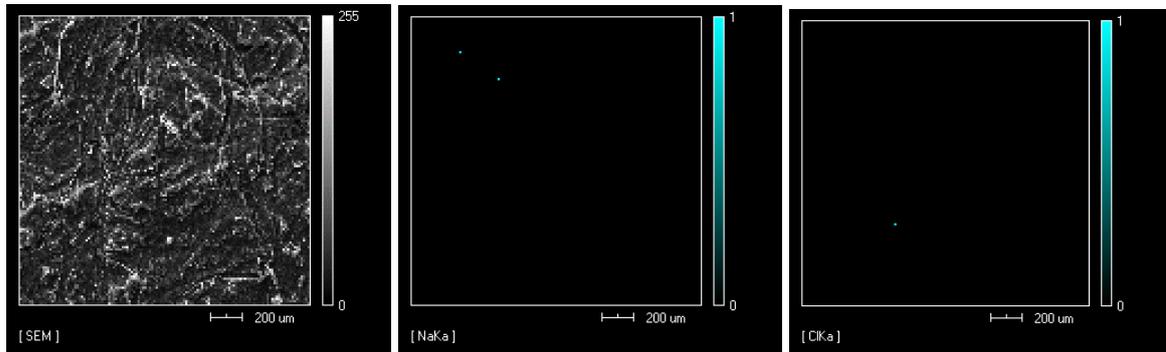


FONTE: Próprio autor

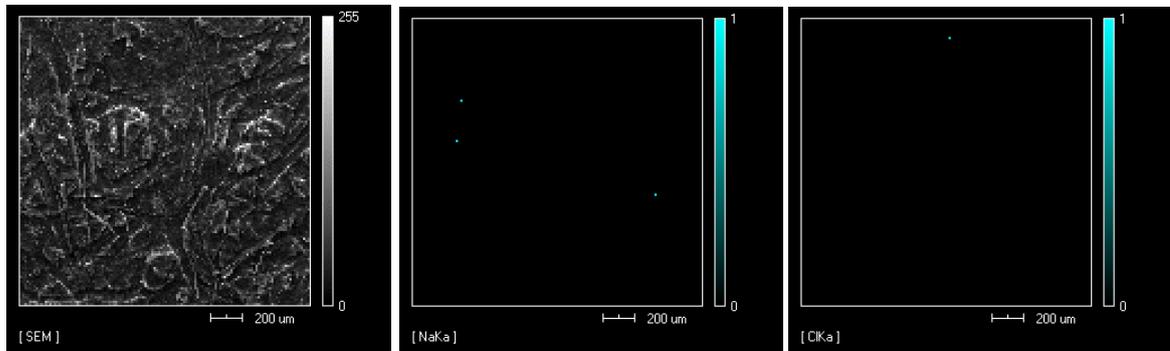
Os gráficos de TGA revelaram um decréscimo da variação de perda de massa mostrado pela curva azul, que mostra o valor mínimo cada vez menor acompanhando o aumento do tempo de exposição ao plasma, demonstrando então um maior número de ligações OH aderidas aos NTCs. Além disso os gráficos mostraram um acréscimo de massa na parte inicial das análises, indicando uma interação e incorporação de algum elemento do ar sintético (N ou O<sub>2</sub>) durante a realização dos testes de termogravimetria.

A espectroscopia de raio x revelou a composição química superficial das membranas utilizadas. Nas análises em mapa, o EDS detectou a presença dos íons em regiões muito isoladas e em poucas ocorrências, indicando que a retenção salina ocorreu majoritariamente no interior da membrana.

**Figura 27 – Análise de EDS da amostra do Processo 1 após filtração. (a) Região analisada (b) Mapa de Na (c) Mapa de Cl**



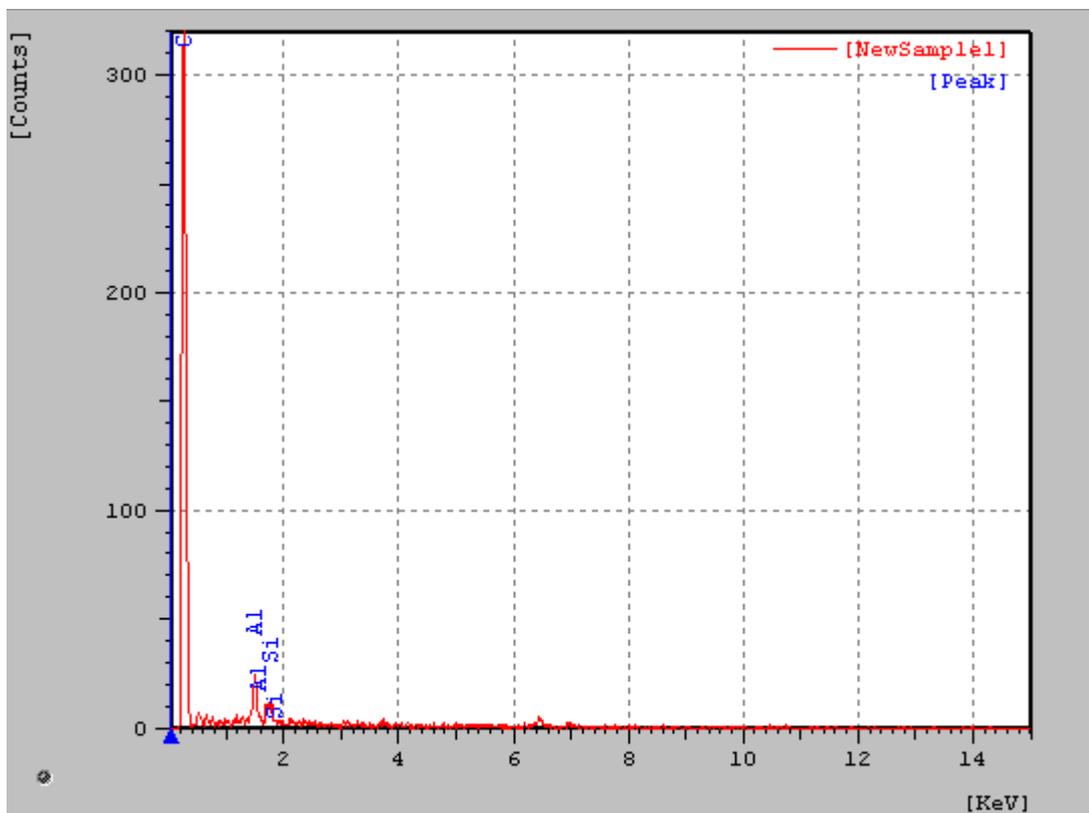
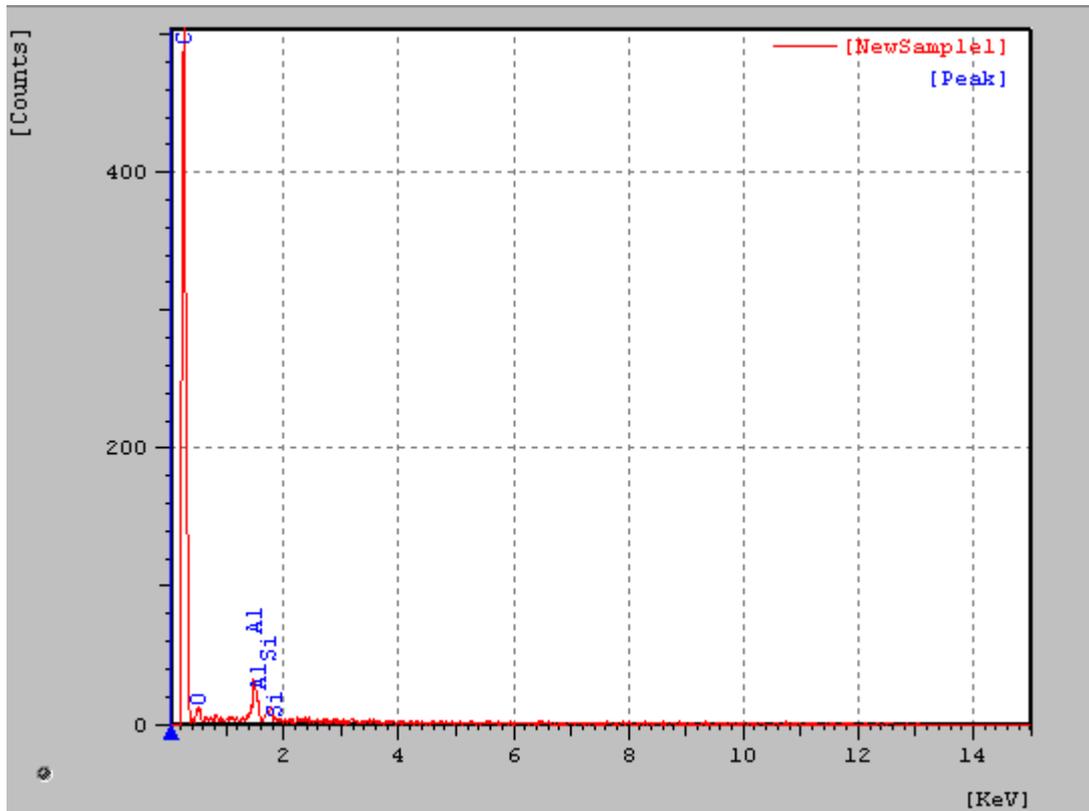
**Figura 28 – Análise de EDS da amostra do Processo 2 após filtração. (a) Região analisada (b) Mapa de Na (c) Mapa de Cl**



FONTE: Próprio autor.

Além da análise em mapa, foi-se realizado a avaliação pontual das membranas o que revelou a presença de alumínio e silício na superfície das redes. A presença de alumínio se deve ao fato de resquícios do catalisador utilizado para o crescimento dos FWCNT, entretanto, a presença de silício não é justificada por nenhuma etapa de produção das membranas, sendo então um contaminante proveniente do ambiente de crescimento dos NTCs (Tubos de quartzo do forno FirstNano). As análises foram feitas em 10 pontos diferentes em cada amostra, com resultados praticamente idênticos em todos eles

Figura 29, 30 – Análise pontual de composição química por meio de EDS



FONTE: Próprio autor.

### 5.3 Confeção da célula de filtração e calibração do condutivímetro

A ideia inicial do projeto era construir uma célula de filtração para as membranas que se adaptasse ao sistema de filtração por Kitassato disponível no laboratório de nanomateriais do CTNano/UFMG. Fez-se então um projeto utilizando o software Solid Works de uma célula para a adaptação do medidor universal de sólidos dissolvidos e uma consequente medição de variação de condutividade em tempo real.

A alternativa encontrada foi a construção de uma célula de filtração adaptada com o uso de tubulações e conexões de PVC, usinadas na Usina mecânica do departamento de física da UFMG.

**Figura 31 – Célula de filtração construída**



FONTE: Próprio autor.

Para certificar-se da eficiência do aparelho, foi se construído uma curva de calibração utilizando soluções salinas (NaCl 150 ml de H<sub>2</sub>O Deionizada com NaCl 99% de pureza) em várias concentrações para se quantificar a eficiência do aparelho através de medidas consecutivas da mesma solução, seguidas da lavagem do condutivímetro com água deionizada por 2 vezes e secagem por meio da utilização de N<sub>2</sub> comprimido (Tabela 5.3).

Tabela 4 - Calibração Condutivímetro.

Solução	Volume da sol. (mL)	Quant. NaCl adicionada (mg)	Concentração Real (PPM)	Medições da concentração (PPM)							Media	Erro da média (%)
				1	2	3	4	5	6	7		
1	150	10,6	<b>70,67</b>	57	62	67	60	59	60	60	<b>60,71</b>	<b>-14,08</b>
2	150	21	<b>140,00</b>	126	128	120	125	122	122	121	<b>123,43</b>	<b>-11,84</b>
3	150	50	<b>333,33</b>	305	297	294	303	304	293	301	<b>299,57</b>	<b>-10,13</b>
4	150	75,4	<b>502,67</b>	472	421	450	416	445	463	429	<b>442,29</b>	<b>-12,01</b>
5	150	100,4	<b>669,33</b>	699	638	690	695	703	642	674	<b>677,29</b>	<b>1,19</b>
6	150	124,8	<b>832,00</b>	770	802	759	727	768	731	799	<b>765,14</b>	<b>-8,04</b>
7	150	154,1	<b>1027,33</b>	1190	1177	1149	1083	1206	1199	1186	<b>1170,00</b>	<b>13,89</b>
8	150	205	<b>1366,67</b>	1818	1869	1677	1584	1733	1621	1653	<b>1707,86</b>	<b>24,97</b>

FONTE: Próprio autor.

Os dados recolhidos mostraram uma variação das concentrações medidas, mesmo sendo elas coletadas da mesma amostra o que gerou uma correção para as medidas seguintes.

Tabela 5 - Calibração Condutivímetro, desvios padrões.

Solução	Desvio Padrão das Medidas							Média dos DPs
	1	2	3	4	5	6	7	
1	3,71	1,29	6,29	0,71	1,71	0,71	0,71	<b>2,16</b>
2	2,57	4,57	3,43	1,57	1,43	1,43	2,43	<b>2,49</b>
3	5,43	2,57	5,57	3,43	4,43	6,57	1,43	<b>4,20</b>
4	29,71	21,29	7,71	26,29	2,71	20,71	13,29	<b>17,39</b>
5	21,71	39,29	12,71	17,71	25,71	35,29	3,29	<b>22,24</b>
6	4,86	36,86	6,14	38,14	2,86	34,14	33,86	<b>22,41</b>
7	20,00	7,00	21,00	87,00	36,00	29,00	16,00	<b>30,86</b>
8	110,14	161,14	30,86	123,86	25,14	86,86	54,86	<b>84,69</b>

FONTE: Próprio autor.

Apesar do erro médio total ser menor na amostra 4, o fator escolhido para a determinação da concentração padrão (Solução 3) dos testes de dessalinização foi a avaliação dos desvios padrões entre as medidas. Pelo fato de o sistema de filtração ter sido desenvolvido para a obtenção dos dados em tempo real, foi priorizado a concordância entre as medidas feitas e não o erro percentual da média das medições. O motivo para a escolha da solução 3 em detrimento das soluções 1 e 2 foi a quantidade de sal presente na solução, devido a maior possibilidade de retenção salina pelas membranas com o aumento da concentração da solução inicial.

#### 5.4 Análise de Retenção Salina da membrana.

A análise de retenção salina utilizada inicialmente mostrou resultados de concentração salina após a filtração praticamente idênticos aos da solução inicial. As membranas utilizadas

para a coleta de dados foram produzidas pelo Processo 1 de fabricação detalhado na metodologia.

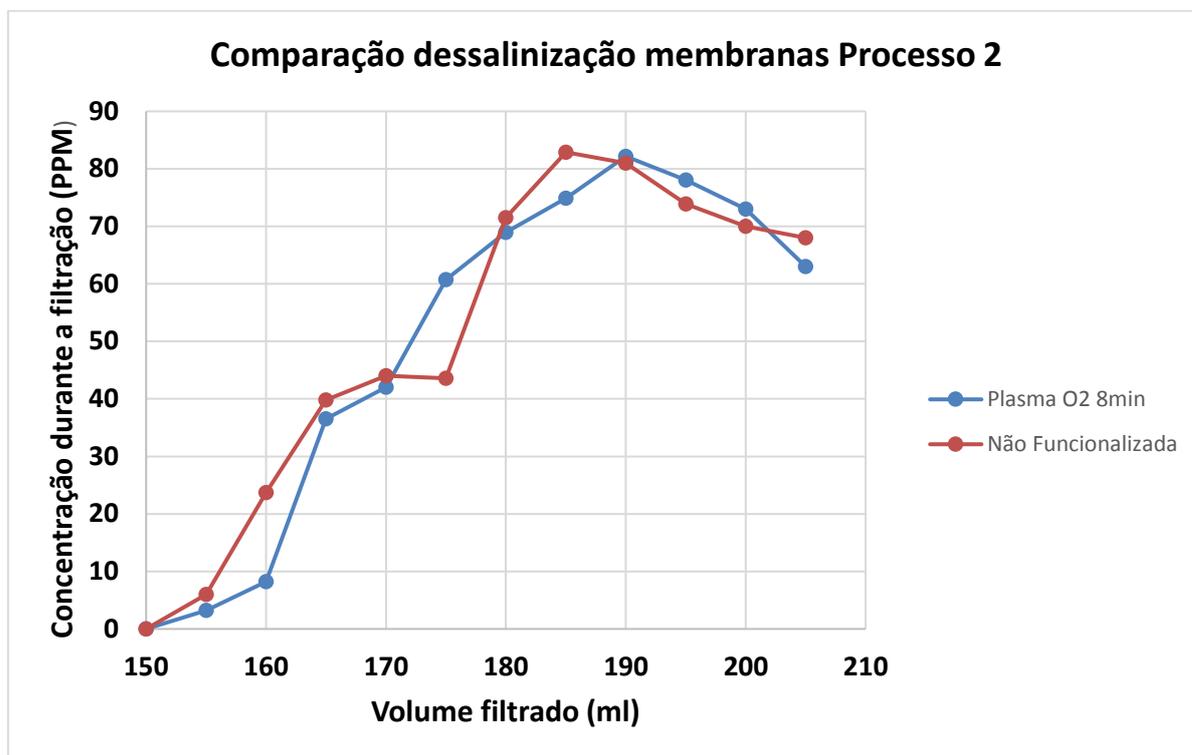
Tabela 6 - Análise de Retenção Salina das membranas do Processo 1

Membrana funcionalizada 8min plasma O <sub>2</sub>			Membrana não funcionalizada		
Solução inicial	53mg de NaCl em 150mL de H <sub>2</sub> O DI		Solução inicial	50mg de NaCl em 150mL de H <sub>2</sub> O DI	
Tempo de filtração	45min		Tempo de filtração	54min	
Vazão média	3.34ml/min		Vazão média	2.78ml/min	
Medidas	Conc. inicial	Conc. Após filtração	Medidas	Conc. inicial	Conc. Após filtração
1	305	340	1	299	280
2	342	306	2	285	298
3	342	301	3	282	280
4	317	340	4	296	301
5	318	300	5	287	278
Média	324,8	317,4	Média	289,8	287,4
<b>Retenção salina %:</b>	<b>2,28</b>		<b>Retenção salina %:</b>	<b>0,83</b>	

FONTE: Próprio autor.

A partir dos resultados expostos acima, decidiu-se realizar a análise de retenção salina das membranas utilizando os dados de concentração do permeado do processo de filtração em tempo real, construindo a célula de filtração descrita anteriormente para o acoplamento do condutivímetro especificado anteriormente. Primeiramente, foi-se fixado um valor de variação de volume (5ml) para se poder comparar os dados de variação de concentração entre as membranas, já que devido o processo manual de fabricação das mesmas, ocorreu variações de espessura o que acarretou em diferentes valores de fluxo no processo de filtração. Entretanto, as medidas em tempo real mostraram uma variação anormal da concentração salina do permeado da filtração, mostrando um aumento da concentração até um valor máximo que cai e se estabiliza após o término do processo.

Figura 32 – Comparação da dessalinização das amostras do Processo 2



FONTE: Próprio autor.

A variação encontrada nas medições é provocada provavelmente pela própria geometria da célula de filtração construída. Devido o acoplamento do condutivímetro não ter sido feito no fundo da célula devido a possibilidade de danificar a vedação feita pelo tampão utilizado para vedar um dos lados da tubulação. Pela posição do condutivímetro, o contato do permeado da filtração é mais sensível ao medidor por estar próximo a superfície dos 150 ml de água deionizada localizada no reservatório (Tampão) da célula. Entretanto, com o continuar da filtração a solução se torna mais homogênea revelando valores de concentração menores. Portanto, a comparação da eficiência de retirada de sal em tempo real das membranas de nanotubos de carbono de poucas paredes se mostrou inconfiável para a geração de dados.

Como para a construção da célula de filtração o condutivímetro foi acoplado a mesma, os testes realizados para as membranas do processo 1 foram inviabilizados para as membranas do processo 2. Com isso, a retenção salina das membranas do processo 2 foram calculadas pela simples comparação entre a concentração obtida no condutivímetro após a filtração com a quantidade de sal da solução inicial com um acréscimo de 150 ml de água deionizada (Concentração da solução inicial 50 ml diluída em mais 150 ml de água DI, totalizando 200 ml de permeado) (Tabela 5.6).

Tabela 7 - Retenção salina para as membranas do processo 2.

<b>Membrana plasma O2/8min</b>		<b>Membrana não funcionalizada</b>	
Volume de solução (mL)	50	Volume de solução (mL)	50
Qnt.sal adicionada	16,3	Qnt.sal adicionada	16,3
Tempo de filtração (min)	10,3	Tempo de filtração (min)	7,62
Vazão média (mL/min)	4,85	Vazão média (mL/min)	6,56
Conc. Inicial (PPM)	326	Conc. Inicial (PPM)	326
Conc. De diluição (PPM)	81,5	Conc. De diluição (PPM)	81,5
Conc. Após filtração (PPM)	63	Conc. Após filtração (PPM)	68
Retenção Salina	18,5	Retenção Salina	13,5
<b>Retenção Salina (%)</b>	<b>22,70</b>	<b>Retenção Salina (%)</b>	<b>16,56</b>

FONTE: Próprio autor.

Os resultados da análise feita mostraram um aumento considerável da vazão das membranas feitas. O processo 2 se mostrou muito mais eficiente para a dispersão dos nanotubos de carbono no etileno glicol o que deixa a rede formada pelos mesmos menos compacta e mais fragmentada, proporcionando assim maior fluxo de água pela membrana. Além disso, uma maior fragmentação da superfície da membrana ocasiona regiões com maior energia superficial podendo então ser capaz de agregar maior quantidade de ligações OH<sup>-</sup> durante o processo de funcionalização, gerando uma maior carga negativa total da membrana e um aprimoramento da sua capacidade de retenção salina.

## 6. CONCLUSÕES

A confecção de membrana para a dessalinização utilizando uma rede de nanotubos de carbono de poucas paredes como camada seletora de íons se mostrou um desafio tanto de manufatura quanto de caracterização de eficiência das mesmas. Primeiramente, para a confecção de uma rede de Nanotubos de Carbono de Poucas Paredes (FWCNT) estável mecanicamente foi gasto uma grande quantidade de amostras devido às dificuldades enfrentadas na realização de uma estrutura macroscópica formada quase inteiramente de nanomateriais. Com isso, podemos concluir que uma melhor abordagem para a utilização dos nanotubos de carbono como membranas seria a incorporação dos mesmos em uma matriz polimérica, para que se atinja as características mecânicas necessárias a uma membrana.

O processo de montagem do dispositivo para dessalinização por osmose reversa em si se mostrou extremamente complexo devido peculiaridades desta aplicação. Para se analisar de fato a eficiência de uma membrana de dessalinização deve se obter uma estrutura de análise adequada, que suporte o controle necessário para coletar informação sobre a eficiência de sua membrana.

A caracterização morfológica do compósito através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de transmissão (MET) revelou uma razoável qualidade dos FWCWT obtidos. A realização de medidas no MEV indicou membranas possuem poros contendo de 2 a 5 $\mu$ m de diâmetros. Os ensaios de termoanálise (TGA) visando levantar eventos térmicos revelaram uma perda de massa compatível com um maior número de ligações OH aderidas aos NTCs funcionalizado. Além disso através dos gráficos TGA das membranas não se observou a presença de outras nanopartículas de carbono ou contaminantes durante a degradação (ou perda de massa).

Analisar a eficiência da membrana através das medições dos sólidos dissolvidos (TDS), revelou que apesar das dificuldades encontradas foram desenvolvidos processo de produção de uma rede de nanotubos de carbono de poucas paredes dispersos em etileno glicol com razoável eficácia, a qual teve sua dispersão aprimorada durante o projeto. A funcionalização de tais redes por meio da exposição das amostras à plasma de O<sub>2</sub> se mostrou reproduzível para permeação e incorporação de cargas negativas na superfície das amostras, cargas essas capazes de aprimorar a seletividade de elétrons como analisado pelo sistema de medição confeccionado.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para futuros trabalhos deve-se desenvolver uma estrutura específica para tratamento de água que inclua um medidor de condutividade elétrica de alta resolução e sensibilidade, capaz de coletar dados (Condutividade elétrica ou concentração de íons) em tempo real da solução imediatamente após a passagem pela membrana, capaz de regular o fluxo e as pressões envolvidas nos processos de osmose reversa, fazendo com que toda a análise feita pelo sistema possa ser proveniente 100% do material a ser estudado.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HAWRYLAK HERBST, Marcelo; FERNANDES MACÊDO, Maria Iaponeide; ROCCO, Ana Maria. Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências e Perspectivas de uma área Multidisciplinar. **Química Nova**, SCIELO, v. 27, p. 986-992, dez. 2004. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422004000600025](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000600025)>. Acesso em: 01 maio 2017.
2. IJIMA, Sumio. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**, [S.l.], v. 354, p. 56-58, nov. 1991. Disponível em: <<https://www.nature.com/nature/journal/v354/n6348/abs/354056a0.html>>. Acesso em: 01 maio 2017.
3. IVANOV, V. et al. Catalytic production and purification of nanotubes having fullerene-scale diameters. In: ENDO, Morinubo; IJIMA, Sumio; DRESSELHAUS, Mildred S. (Org.). **Carbon Nanotubes**. 1. ed. Grã-Bretanha: Pergamon, 1996. p. 223-329. v. 33.
4. LI, WZ et al. Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes. **Science**, National Center For Biotechnology Information, v. 274, n. 5293, p. 171-173, dez. 1996. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8939858>>. Acesso em: 09 maio 2017.
5. CHIANG, I.W et al. Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-Phase Decomposition of CO (HiPco Process). **Journal of Physical Chemistry**, Houston, Texas, v. 105, n. 35, p. 8297-8301, ago. 2001. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0114891>>. Acesso em: 09 maio 2017.
6. THESS, A. et al. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. **Science**, [S.l.], v. 273, n. 5274, p. 483-487, jul. 1996. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8662534>>. Acesso em: 09 maio 2017.
7. W. BAKER, Richard. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. Menlo Park, California: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. 538 p. v. 1.
8. PARK, Sung-Joon ; CHOI, Wansuk ; NAM, Seung-Eun . Fabrication of polyamide thin film composite reverse osmosis membranes via support-free interfacial polymerization. **Journal of Membrane Science**, ELSELVIER, v. 526, p. 52-59, mar. 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738816307074>>. Acesso em: 01 maio 2017.
9. KUMAR, M.; ANDO, Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [S.l.], v. 10, n. 6, p. 3739-3758, jun. 2010. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20355365#>>. Acesso em: 14 maio 2017.
10. ENDO, M.; STRANO, M.S.; AJAYAN, P.M. Potential Applications of Carbon Nanotubes. In: JORIO, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S. **Carbon Nanotubes. Topics in Applied Physics**. 1. ed. Berlin: Springer, 2007. cap. 2, p. 13-

62. v. 111. Disponível em: <[https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-72865-8\\_2#citeas](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-72865-8_2#citeas)>. Acesso em: 18 nov. 2017.
11. THESS, Andreas et al. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. **Science**, USA, v. 273, n. 5274, p. 483-487, jul. 1996. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/273/5274/483/tab-article-info>>. Acesso em: 31 out. 2017.
  12. CARBON Nanotubes Market worth 8.70 Billion USD by 2022: Markets and Markets. -. Disponível em: <<http://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/carbon-nanotubes.asp>>. Acesso em: 24 out. 2017.
  13. Hilder, T. A.; Gordon, D. e Ho Chung, S. Salt Rejection and Water Transport Through Boron Nitride Nanotubes, **Small**, <http://dx.doi.org/10.1002/sml.200900349>, 2009.
  14. LI, Lin et al. Preparation and enhanced gas separation performance of Carbon/Carbon nanotubes (C/CNTs) hybrid membranes. **Separation and Purification Technology**, China, v. 188, n. -, p. 73-80, maio. 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586617314375>>. Acesso em: 13 jun. 2017.
  15. In-Yup Jeon, Dong Wook Chang, Nanjundan Ashok Kumar and Jong-Beom Baek (2011). Functionalization of Carbon Nanotubes, **Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites**, Dr. Siva Yellampalli (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/18396. Available from: <https://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/functionalization-of-carbon-nanotubes>.
  16. SUN, Ya-Ping et al. Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications. **Accounts of Chemical Research**, [S.l.], v. 35, n. -, p. 1096-1104, fev. 2002. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar010160v>>. Acesso em: 23 maio 2017.
  17. BRUCH WEBER, Gisele Eva. **Nanotubos de carbono de parede simples funcionalizados com polietilenoglicol: avaliação de parâmetros in vivo e in vitro**. 2013. 70 p. Mestre em Fisiologia Animal Comparada. (Pós-Graduação em Ciências Fisiológicas)- UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE, Brasil, 2013. Disponível em: <<http://repositorio.furg.br/handle/1/6553>>. Acesso em: 09 maio 2017.
  18. GETHARD, Ken; SAE-KHOW, Ornthida; MITRA, Somenath. Water Desalination Using Carbon-Nanotube-Enhanced Membrane Distillation. **Applied Materials and Interfaces**, USA, v. 3, n. 2, p. 110-114, dez. 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am100981s>>. Acesso em: 05 dez. 2016.
  19. YANG, Hui Ying et al. Carbon nanotube membranes with ultrahigh specific adsorption capacity for water desalination and purification. **Nature**, [S.l.], p. 1-8, ago. 2013. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/ncomms3220>>. Acesso em: 06 dez. 2016.
  20. DAS, Rasel et al. Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. **Desalination**, [S.l.], v. 336, p. 97-109, mar. 2014. Disponível em:

- <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916413006127>>. Acesso em: 06 dez. 2016.
21. CORRY, Ben. Designing Carbon Nanotube Membranes for Efficient Water Desalination. **The Journal of Physical Chemistry**, Austrália, v. 112, n. 5, p. 1427-1434, dez. 2007. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp709845u>>. Acesso em: 22 maio 2017.
  22. PAN, Likun et al. Electrosorption of anions with carbon nanotube and nanofibre composite film electrodes. **Desalination**, China, v. 244, n. 1-3, p. 139-143, jun. 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916409003038>>. Acesso em: 03 abr. 2017.
  23. CORRY, Ben. Water and ion transport through functionalised carbon nanotubes: implications for desalination technology. **Energy & Environmental Science**, [S.l.], v. 4, p. 751-759, dez. 2010. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/ee/c0ee00481b#!divAbstract>>. Acesso em: 22 maio 2017.
  24. MORALES-TORRES, Sergio et al. Thin-film composite forward osmosis membranes based on polysulfone supports blended with nanostructured carbon materials. **Journal of Membrane Science**, Portugal, v. 520, p. 326-336, dez. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738816309061>>. Acesso em: 06 dez. 2016.
  25. PONTIÉ, M. et al. Seawater desalination: nanofiltration—a substitute for reverse osmosis?. **Desalination and Water Treatment**, [S.l.], v. 51, n. 1-3, p. 485-494, ago. 2012. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2012.714594>>. Acesso em: 12 jun. 2017.