



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Arthur Barra Porto

**OXIDAÇÃO CONTROLADA E FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE
CARBONO DE PAREDE ÚNICA: UMA ABORDAGEM EXPERIMENTAL E
TEÓRICA.**

Juiz de Fora

Março de 2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Arthur Barra Porto

**OXIDAÇÃO CONTROLADA E FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE
CARBONO DE PAREDE ÚNICA: UMA ABORDAGEM EXPERIMENTAL E
TEÓRICA.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Doutor em Química

Orientador: Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Coorientador: Dr. Hélio Ferreira dos Santos

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Porto, Arthur Barra .

Oxidação Controlada e Funcionalização de Nanotubos de Carbono de Parede Única: Uma Abordagem Experimental e Teórica / Arthur Barra Porto. -- 2017.

106 f. : il.

Orientador: Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Coorientador: Hélio Ferreira dos Santos

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

1. Oxidação . 2. Nanotubos de carbono. 3. Íon nitrônio. I. de Oliveira , Luiz Fernando Cappa , orient. II. dos Santos, Hélio Ferreira, coorient. III. Título.

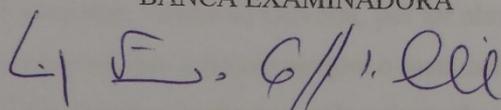
Arthur Barra Porto

OXIDAÇÃO CONTROLADA E FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA: UMA ABORDAGEM EXPERIMENTAL E TEÓRICA

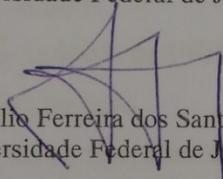
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química.

Aprovada em 31 de março de 2017.

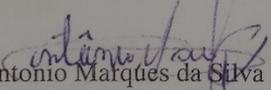
BANCA EXAMINADORA



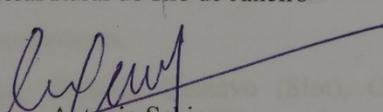
Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora



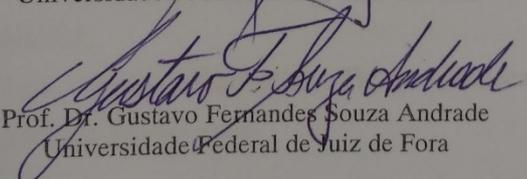
Prof. Dr. Hélio Ferreira dos Santos - Coorientador
Universidade Federal de Juiz de Fora



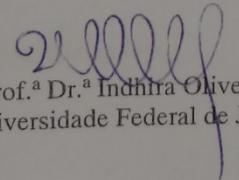
Prof. Dr. Antonio Marques da Silva Júnior
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Marco Antonio Schiavon
Universidade Federal de São João del-Rei



Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade
Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof.^a Dr.^a Indhira Oliveira Maciel
Universidade Federal de Juiz de Fora

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me proporcionar todas as condições necessárias para execução deste trabalho, bem como me guiar e me iluminar nos momentos de dificuldades e dúvidas.

Aos meus pais, Milton e Marília, pelo amor, apoio, compreensão e muita paciência, principalmente nos momentos em que minha exaustão falou mais alto, me orgulho muito em ter vocês. Sem vocês eu nada teria e nada seria.

Aos meus familiares por todo apoio e compreensão durante toda a trajetória, espero um dia poder retribuir todo carinho, atenção e amor.

Ao meu orientador Luiz Fernando Cappa de Oliveira, por ter abraçado o projeto, confiado em minhas capacidades e me incentivado a buscar sempre o meu melhor.

Ao meu coorientador Hélio Ferreira dos Santos, pela orientação, tempo e atenção dedicados a este trabalho. Agradeço às críticas e elogios.

Aos professores do departamento de Química da UFJF, que contribuíram na minha formação acadêmica, me proporcionando chegar até aqui.

Aos amigos do NEEM, pelas conversas, sugestões e críticas. Em especial à Rafaella, pela parceria e pela incrível paciência em ajudar.

Aos amigos do NEQC, em especial Willian, Lucas, Nathália pelas conversas, ajudas e experiências divididas. Obrigado por tornarem o NEQC um lugar muito além de um laboratório, um ponto para se encontrar boas pessoas.

Aos amigos oriundos da química, Filipe, Wiliam, Gustavo (Slot), Gustavo (Cuticuti), Roberto, Danilo e Luiz, por serem excelentes amigos e companheiros, tornando possível a realização de mais essa conquista.

Aos amigos Augusto, Bruno, Thiago (Garibaldi), Thiago (Soneca), Tércio, por serem excelentes amigos ao longo de incontáveis anos.

À CAPES pela bolsa concedida.

À FAPEMIG e ao CNPq pelo apoio financeiro.

We are the champions, my friends
And we'll keep on fighting
Till the end
and mistakes
I've made a few
I've had my share of sand
Kicked in my face
But I've come through
And we mean to go on and on and on and on
No time for losers
And I ain't gonna lose
And we'll keep on fighting
Till the end
Cause we are the champions.
(We are the champions – Queen)

Resumo

O tratamento químico de nanotubos de carbono (NTC) é necessário para aprimorar suas propriedades, aplicações e remover impurezas. O tratamento, com ácidos fortes como H_2SO_4 e HNO_3 tem sido a alternativa mais utilizada. A mistura desses ácidos fortes produz espécies eletrofílica NO_2^+ , íon nitrônio, que é um potencial agente oxidante, cuja concentração depende da proporção da mistura $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$. Neste trabalho, a interação entre o íon nitrônio e o nanotubo de carbono de camada única (SWCNT, do inglês *Single-Walled Carbon Nanotube*) foi explorado experimental e computacionalmente. Experimentalmente a solução $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ foi analisada em proporções diferentes (1:1, 2:1, 5:2, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1 e 8:1 v/v) e a concentração de íon nitrônio foi obtida utilizando-se uma curva analítica construída com uma solução padrão de NO_2BF_4 em H_2SO_4 . Todas as espécies na mistura ácida foram caracterizadas por espectroscopia Raman. Os resultados mostraram que a concentração do íon nitrônio na mistura ácida varia de 0 até 4,53 mol/L. As misturas 2:1, 5:2 e 3:1 foram então utilizadas para a oxidação química de SWCNT por 4, 8 e 12 horas. As amostras finais foram analisadas por espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). Dentre os resultados, foram observados por meio da espectroscopia Raman uma alta desordem estrutural no sistema após a oxidação, com significativas mudanças nos modos de respiração radial (RBM), como o desaparecimento de bandas de tubos com pequenos diâmetros, além do aumento dada razão I_D/I_G de 0,027 para 0,59 em tubos oxidados com a mistura 3:1. As análises TG mostraram um aumento na temperatura de decomposição dos tubos em, pelo menos, 30°C se comparado às amostras padrão, sugerindo um significativo grau de oxidação. Os resultados de EDS apontaram um aumento considerável na quantidade de oxigênio, passando de 7% para 20%, aumentando com o aumento do tempo de reação e com a concentração do íon nitrônio.

Computacionalmente a interação entre o íon nitrônio e o SWCNT foi estudada através de cálculos de mecânica quântica. Foram analisados modelos do tipo armchair (5,5), sendo um tubo perfeito (P) e dois outros contendo defeitos do tipo Stone-Wales (SW) e monovacância (V1) para modelar regiões distintas na superfície do nanotubo. Para os modelos P e SW, o grupo funcional éter (COC) foi obtido como um produto principal, com um epóxido (CCO) encontrado como um intermediário de reação. As barreiras de energia livre de Gibbs foram de 31,7 kcal.mol⁻¹ (P) e 37,8 kcal.mol⁻¹ (SW) em solução aquosa à 298,15 K e 1 atm. O mecanismo envolvendo o modelo V leva à obtenção de uma carbonila (CO) como produto principal, formado espontaneamente através da adsorção do íon NO_2^+ . O mecanismo de alta

energia também foi descrito no modelo V, passando por um estado de transição, caracterizado como um anel do tipo oxaziridina. Através deste caminho um grupamento do tipo alcóxido (CO^-) é formado inicialmente e reage com um carbono vizinho, produzindo um grupo funcional do tipo éter (COC). A energia livre de Gibbs de ativação foi de 4,5 e 11,2 kcal.mol⁻¹ para primeiro (CO^-) e segundo (COC) passos, respectivamente. Os resultados reportados sugerem o início da oxidação em meio ácido através da região de vacância, com primeira oxidação levando a uma carbonila, seguida das reações nos defeitos topológicos (P e SW) na superfície com a formação de um éter (COC) como principal produto.

Palavras-chave: Oxidação de SWCNT. Íon nitrônio. Oxidação com ácidos fortes.

Abstract

The chemical treatment of carbon nanotubes (CNT) is necessary to improve their properties, applications and to remove impurities. Treatments with strong acids as H_2SO_4 and HNO_3 is the mostly used alternative. The mixture of these strong acids produces the electrophilic species NO_2^+ , the nitronium ion that is a potential oxidizing with concentration depending on the $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ proportion. In this work the interaction between the nitronium ion and a single-walled carbon nanotube (SWCNT) was explored experimentally e theoretically. Experimentally, the $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ solution was analyzed at different proportions (1:1, 2:1, 5:2, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1 and 8:1 v/v) and the nitronium ion concentration obtained using a calibration plot constructed from a standard solution of NO_2BF_4 in H_2SO_4 . All the species in the acid mixture were characterized by Raman spectroscopy. The results showed that the concentration of nitronium ion in the acid mixtures varied from 0 to 4.53 mol/L. The mixtures 2:1, 5:2 and 3:1 were then used for the chemical oxidation of single-walled CNT for 4, 8 and 12 hours. The final samples were analyzed by Raman spectroscopy, thermal gravimetric analysis (TGA) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). It was observed by Raman spectroscopy a higher structural disorder in the system after the oxidation, with significant changes in RBM modes, such as disappearance of bands of small diameter tubes, and in the I_D/I_G ratio, which increases from 0.027 until 0.59 to CNT oxidized with 3:1 mixture. The TGA showed an increase in the temperature of the tube decomposition of at least 30°C relative to the pristine form, suggesting a significant oxidation degree. The EDS data point to considerable increase of the oxygen amount from 7% to at least 20%, increasing with the reaction time and nitronium ion concentration.

Theoretically the interaction between nitronium ion and SWCNT was studied by quantum mechanical calculations. In addition to the pristine (P) form of an armchair (5,5) SWCNT, two other species containing Stone-Wales (SW) and mono-vacancy (V1) defects were considered in order to model the distinct defective regions on the carbon nanotube surface. For the P and SW regions, the ether (COC) functional group was predicted as the main product, with an epoxide (CCO) found as a reactive intermediate. The Gibbs free energy barriers were predicted to be 31.7 (P) and 37.8 kcal mol⁻¹ (SW) in aqueous solution at 298.15 K and 1 atm. The mechanism involving the V1 region leads to the carbonyl group (CO) as the main product, which is formed spontaneously upon NO_2^+ adsorption without energy barrier. A higher energy mechanism was also described for V1 region, passing through a transition

state characterized as an oxaziridine-like ring. Through this pathway an alkoxy (CO^-) is firstly formed and reacts with the neighbor carbon yielding the ether (COC) functional group. The activation Gibbs free energies were 4.5 and 11.2 kcal mol⁻¹ for the first (CO^- formation) and second (COC formation) steps, respectively. The results reported here suggest that at the beginning of oxidation in acid medium, the vacancy regions (V) are firstly oxidized leading to the carbonyl (CO) functional groups, followed by reactions at the topological defective parts (P and SW) of the tube surface where the ether (COC) function is the main product.

Keywords: SWCNT oxidation. Nitronium ion. Strong acids oxidation.

LISTA DE FIGURAS E ESQUEMAS

Figura 1	Estrutura geral de um NTC com extremidade aberta.....	15
Figura 2	(a) SWCNT. (b) MWNTC (c) SWCNT com extremidade fechada.....	16
Figura 3	Espectro Raman de nanotubo de camada única (SWCNT), na região de 50 a 3000 cm^{-1}	20
Figura 4	Espectro Raman de SWCNT após oxidação em meio ácido (A) e antes oxidação em meio ácido (B).....	23
Esquema 1	Intermediário do tipo oxaziridina.....	27
Figura 5	Modelos moleculares para os SWCNT, incluindo três arranjos distintos na superfície: perfeito (P), Stone-Wales (SW) e mono-vacância (V1). O comprimento e o diâmetro médio do tubo estão indicados na Figura, bem como os carbonos numerados como posições de adsorção.....	34
Figura 6	Geometria otimizadas dos modelos de SWCNT utilizados na investigação da influencia da oxidação sobre o espectro Raman. (a) Perfeito (P); (b) Stone-Walles (SW em verde) e as posições 1, 2, 3 e 4 para a adição dos átomos de oxigênio nas ligações dos hepetágonos.....	34
Esquema 2	Modos de adsorção do NO_2^+ na superfície do SWCNT: T1 (C...ONO) e T2 (C...NO ₂).....	35
Figura 7	Curva de correlação obtida entre a área da banda vibracional atribuída ao sinal do NO_2^+ vs. concentração do íon nitrônio na solução de NO_2BF_4	38
Figura 8	Espectros Raman obtidos no FT-Raman (1064 nm) dos ácidos nítrico e sulfúrico	

	e da solução padrão de NO_2^+ na concentração de 2 mol/L.....	39
Figura 9	Espectros Raman para as misturas ácidas em diferentes proporções (v/v) de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$: 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 5:2, 6:1, 7:1 e 8:1.....	39
Figura 10	Espectros Raman obtidos para as amostras Short-SWCNT antes e após a oxidação, em (a) espectro obtido com linha de excitação 1064 nm de 2000 cm^{-1} a 200 cm^{-1} , (b) com 633 nm de 2000 cm^{-1} a 200 cm^{-1} e (C) com 63nm na região de RBM, 300 cm^{-1} a $100.\text{cm}^{-1}$	43
Figura 11	Imagens de microscopia de transmissão eletrônica (TEM) para as amostras antes de oxidação (a) e (b), oxidadas com mistura ácida 2:1 (c) e (d), oxidadas com mistura ácida 5:2 (e) e (f), oxidadas com mistura ácida 3:1 (g) e (h).....	44
Figura 12	Espectro Raman obtido com linha de excitação de 633nm, para a amostra padrão e para amostra dispersa em água após uma hora de ultrassom.....	46
Figura 13	Espectros Raman entre $1800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ para as reações de oxidação em 4 (a), 8 (b) e 12 horas (c).....	48
Figura 14	Espectros Raman entre $400\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ para as reações de oxidação em 4 (a), 8 (b) e 12 horas (c).....	49
Figura 15	Espectro Raman simulado para os modelos propostos. (a) Região entre $1800\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ e (b) Região do RBM, entre $350\text{-}250\text{ cm}^{-1}$	50
Figura 16	Modos vibracionais em baixas frequências para o modelo perfeito (6,5) SWCNT (a) e para um derivado contendo um átomo de oxigênio (b). Os modos de RBM são destacados na Figura (a) e chamado de RBM-local na Figura (b).....	46
Figura 17	Termograma para as amostras oxidadas por 4 (a), 8 (b) e 12 horas (c).....	55

- Figura 18 Porcentagem de oxigênio obtido pelas análises de EDS (eixo direito) e porcentagem de perda de massa obtidas análises de TG (eixo esquerdo) para os produtos oxidados por 4 horas (a), 8 horas (b) e 12 horas (c).....56
- Figura 19 Potencial eletrotático molecular para os sistemas pristine (P), SW e V1, calculados com B3LYP/6-31G(d) em fase gás. Os valores são indicados em eV.....60
- Figura 20 Estruturas dos complexos SWCNT...NO₂⁺ otimizadas em fase gás com B3LYP/6-31G(d) no modo T1. (a-b) P, (c-d) SW and (e-f) V1. O átomo de carbono ao qual o NO₂⁺ está ligado está destacado em preto.....62
- Figura 21 Geometrias dos complexos SWCNT...NO₂⁺ otimizadas em fase gás com B3LYP/6-31G(d) no modo T2. (a-b) P, (c-d) SW e (e-f) V1. O átomo de carbono ao qual o NO₂⁺ está ligado está destacado em preto.....63
- Figura 22 Espécies reativas na Superfície de Energia Potencial (PES) para a interação do NO₂⁺ com o SWCNT, no sistema P. As setas tracejadas indicam as ligações que iram se formar e quebrar na estrutura do TS. As geometrias foram obtidas em fase gás com nível de teoria B3LYP/6-31G(d).....64
- Figura 23 Perfil de energia livre de Gibbs em solução aquosa para a reação SWCNT com NO₂⁺, obtidos com B3LYP/6-31G(d). (a) sistema P; (b) Sistema SW; (c) Sistema com vacância V1. Os valores demonstrados são as barreiras de energia livre (in kcal mol⁻¹) para os correspondentes passos. As abreviações CO, COC e CCO representam os grupos funcionais carbonila, éter e epóxido, respectivamente.....65
- Figura 24 Espécies reativas na PES para interação NO₂⁺ com SWCNT. O centro da reação é sobre os carbonos C3-C4 (ver Figura 5 para o esquema de numeração). As

geometrias foram obtidas em fase gás com nível de teoria B3LYP/6-31G(d)...68

Figura 25	Espécies reativas na SEP para interação entre NO_2^+ e SWCNT. O centro da reação é sobre os carbonos C3-C6.....	69
Figura 26	Espécies reativas na SEP para interação do NO_2^+ com SWCNT contendo defeito V1.....	70
Figura 27	Representação de um sistema de oscilador harmônico.....	76
Figura 28	Curva de energia potencial para sistema de osciladores harmônicos (A) e anarmônico (B).....	79
Figura 29	Níveis de energias para transições vibracionais devido ao espalhamento da radiação eletromagnética.....	82
Esquema 3	Representação esquemática de uma função de base do tipo 3-21G.....	85
Esquema 4	Procedimento autoconsistente.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Resumo das técnicas de identificação e quantificação utilizada para amostras de NTCs.....	19
Tabela 2	Atribuições das bandas Raman nas misturas ácidas H ₂ SO ₄ :HNO ₃	39
Tabela 3	Concentração molar de NO ₂ ⁺ observada nas misturas ácidas H ₂ SO ₄ :HNO ₃ . A concentração original dos ácidos e da água também estão presentes.....	40
Tabela 4	Razão I _D /I _G para as amostras padrão e oxidadas.....	53
Tabela 5	Razão I _D /I _G para os modelos simulados computacionalmente.....	54
Tabela 6	Temperatura (°C) para maior perda de massa obtidas pelas análises de DTGA.....	55
Tabela 7	Energia de ligação (ΔE em kcal mol ⁻¹) e energia livre de Gibbs (ΔG em kcal mol ⁻¹ – valores em parênteses) para todas as posições de adsorção calculadas com B3LYP/6-31G(d) em fase gás e em solução aquosa.....	59
Tabela 8	Barreiras de energia livre de Gibbs em solução aquosa (ΔG _{aq} ^a) para todos os processos de oxidação estudados (valores em kcal mol ⁻¹).....	67

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGAS E SÍMBOLOS

NTC	Nanotubo de Carbono
SWCNT	Nanotubo de Carbono de Parede Única (do inglês, <i>Single Walled Carbon Nanotube</i>)
MWCNT	Nanotubo de Carbono de Múltiplas Paredes (do inglês, <i>Multi Walled Carbon Nanotube</i>)
CVD	Decomposição Química de Vapor (do inglês, <i>Chemical Vapor Decomposition</i>)
IR	Infravermelho (do inglês, <i>Infrared</i>)
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X
DFT	Teoria do Funcional de Densidade (do inglês, <i>Density Functional Theory</i>)
TG	Análise Termogravimétrica
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
T1	Adsorção do íon nitrônio via oxigênio
T2	Adsorção do íon nitrônio via nitrogênio
P	Modelo de NTC perfeito
SW	Defeito do tipo <i>Stone-Wales</i>
V1	Modelo de NTC com defeito do tipo mono vacância

TS	Estado de Transição (do inglês, <i>Transition State</i>)
IRC	Coordenada Intrínseca de Reação
PCM	Modelo contínuo polarizável (do inglês, <i>Polarizable Continuum Model</i>)
R	Reagentes
I	Intermediário
HF	Método de Hartree-Fock
DFT	Teoria do Funcional de Densidade (do inglês, <i>Density Functional Theory</i>)
CLOA	Combinação Linear de Orbitais Atômicos
STO	Orbitais do tipo Slater (do inglês, <i>Slater Type Orbitals</i>)
GTO	Orbitais do tipo Gaussianas (do inglês, <i>Gaussian Type Orbitals</i>)

SUMÁRIO.

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. CARACTERÍSTICAS GEREIAS DOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	15
1.2. SÍNTESE, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	17
1.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN APLICADA A NANOTUBOS DE CARBONO.....	19
1.4. OXIDAÇÃO DE NANOTUOS DE CARBONO EM MEIO ÁCIDO.....	24
2. OBJETIVOS.....	29
2.1. OBJETIVOS GERAIS.....	29
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
3. METODOLOGIA.....	30
3.1. EXPERIMENTAL.....	31
3.1.1. AMOSTRAS.....	31
3.1.2. PROCEDIMENTOS.....	31
3.1.2.1. CURVA ANALÍTICA.....	31
3.1.2.2. MISTURAS ÁCIDAS.....	31
3.1.2.3. OXIDAÇÃO DE SWCNT.....	32
3.1.2.3.1 OXIDAÇÃO DE SHORT-SWCNT.....	32
3.1.2.3.2 OXIDAÇÃO DE SWCNT.....	32
3.1.3. EQUIPAMENTOS.....	32
3.1.3.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	32
3.1.3.2. ANÁLISES DE SEM-EDS.....	33
3.1.3.3. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	33
3.2. COMPUTACIONAL.....	33
4. RESULTADOS.....	37
4.1. EXPERIMENTAIS.....	37
4.1.1. EQUILÍBRIO DO ÍON NITRÔNIO.....	37
4.1.2. OXIDAÇÃO DE NTCs.....	42
4.1.2.1. OXIDAÇÃO DE SHOT-SWCNT.....	42
4.1.2.2. OXIDAÇÃO DE SWCNT.....	45

4.2. COMPUTACIONAIS.....	58
4.2.1. ESTRUTURA E ESTABILIDADE DOS COMPLEXOS SWCNT...NO ₂ ⁺	58
4.2.2. PROPOSTA PARA MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO.....	64
5. CONCLUSÕES.....	72
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	75
7. FORMALISMO TEÓRICO.....	76
7.1 OSCILADOR HARMÔNICO.....	76
7.2. EFEITO RAMAN.....	80
7.3. FUNÇÕES DE BASE.....	83
7.4. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE.....	87
8. REFERÊNCIAS.....	98

1. INTRODUÇÃO

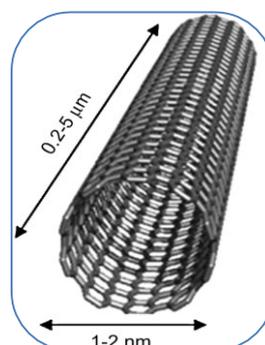
1.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Os átomos de carbono são responsáveis pela formação de uma grande variedade de compostos químicos presentes no nosso cotidiano com os mais diversos interesses. Além de possuir uma vasta capacidade de se ligar a outros átomos, de diferentes formas, os átomos de carbono possuem ainda a peculiar característica de se organizarem em arranjos diferentes, resultando em diversas *formas alotrópicas* como diamante, grafite, fulereno, grafeno e os nanotubos de carbono (NTCs). Cada forma alotrópica do carbono proporciona um grande campo de estudo e investigação, uma vez que cada uma delas possui propriedades físico-químicas singulares. A prova de tamanha relevância das estruturas de carbono foi o Prêmio Nobel de Física de 2010 para estudos inovadores com grafeno (NOVOSELOV et al., 2004).

Dentre as formas alotrópicas do carbono, os NTCs foram descobertos em 1991 por Iijima (IIJIMA, 1991) e desde então têm sido alvo de numerosas pesquisas com os mais diversos objetivos, desde ciência básica, na tentativa de compreender o comportamento do sistema, até potenciais aplicações, como espécies carreadoras de fármacos.

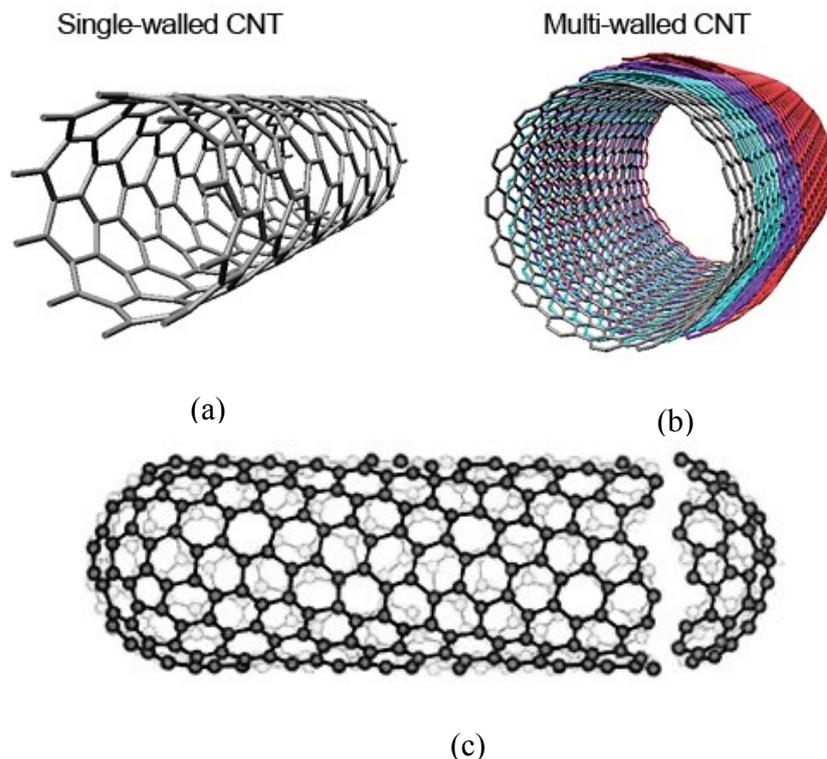
Os NTCs são compostos por átomos de carbono em uma hibridação do tipo sp^2 , ou seja, estão arranjados em formas de hexágonos com um sistema π conjugado, distribuídos cilindricamente ao redor de um eixo, originando as conformações de tubos (Figura 1) com diâmetros na ordem de nanômetros e comprimento na ordem de micrômetros.

Figura 1. Estrutura geral de um NTC com extremidade aberta.



A descrição anterior, bem como a Figura 1, são informações genéricas e básicas sobre os NTCs, o que significa que estas estruturas possuem uma riqueza e uma diversidade muito maior. Os NTCs podem apresentar apenas uma única camada, como na Figura 2a, ou podem apresentar duas ou mais camadas concêntricas, caracterizando os *Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs)* ou *Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWNTs)*, respectivamente. Devido ao seu formato é possível que os NTC possuam suas extremidades abertas ou ainda que se tenham suas extremidades fechadas, conforme ilustrado na Figura 2. Além dessas características, durante a síntese dos NTC, a forma com que os átomos de carbono vão se ligando podem levar a três diferentes classes (conFigurações) de NTC, devido aos arranjos dos hexágonos ao longo tubo, que são: *armchair*, *quiral* e *zig-zag* (SAITO; DRESSSELHAUS; DRESSELAHUS, 1998).

Figura 2: (a) SWCNT. (b) MWNT (c) SWCNT com extremidade fechada.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Devido ao grande número de tipos e arranjos possíveis para os NTC é possível supor que tubos com números de camadas, diâmetros e conformações diferentes possuem propriedades físico-químicas diferentes (CHEN; CHEN; MA, 2012; MIKHALCHAN et al., 2011).

O motivo dos NTCs serem alvo de grande interesse científico se deve às suas propriedades físico-químicas como, por exemplo, excelente condutividade elétrica e térmica, elevada tensão de ruptura, estruturas na dimensão de nanômetros, comportamento flexível e passível de amplas modificações químicas, com obtenção de grupamentos funcionais como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, aminas entre outros. (GROBERT, 2007; SOUZA FILHO, 2007). Baseado em suas propriedades, os NTC apresentam um grande potencial de aplicação em várias áreas como, por exemplo, espécies carreadoras de fármacos (MENG et al., 2012; PERETZ; REGEV, 2012), compósitos, dispositivos eletroquímicos e sensores de gases (HUANG et al., 2012).

Sendo assim, é importante que haja um controle nas técnicas de síntese, purificação e caracterização, pois esses fatores são de grande importância para o conhecimento do tipo de amostra obtida e conseqüente as características da mesma.

1.2. SÍNTESE, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Conforme comentado anteriormente, diferentes tubos podem ser obtidos durante a síntese, o que é facilmente compreendido, uma vez que existem três principais técnicas de síntese de NTC bem descritas na literatura (JOURNET; PICHER; JOURDAIN, 2012), as quais serão aqui brevemente discutidas. A primeira técnica a ser destacada é a *descarga por arco voltaico*, que consiste na utilização de uma câmara de aço contendo dois eletrodos de grafite (de 5 – 20 mm) separados por uma distância de 1mm, em atmosfera inerte de He ou Ar. São aplicadas então uma tensão e uma corrente elétrica na ordem de 20 V e 150 A, respectivamente, alcançando temperaturas de até 6000 °C, resultando na sublimação do anodo e conseqüente deposição do material, NTC, no catodo.

Uma segunda técnica utilizada é a *ablação por laser*, na qual é depositada a fonte de carbono (grafite, por exemplo, com ou sem catalizadores), em um tubo de quartzo com temperatura controlada entre 1000 °C – 1200 °C. O tubo é então preenchido com gás inerte e uma fonte dispara um feixe laser (Nd:YAG) sobre a pastilha de grafite, que é vaporizada e arrastada pelo gás inerte para um coletor de metal (p.e. Cu) situado na outra extremidade do tubo.

Por fim, há a técnica de decomposição química de vapor (CVD), que faz o uso de um gás inerte (p.e. Ar ou He) para arrastar o material fonte de carbono para dentro de um forno à uma temperatura entre 600 ~ 1200°C. O material fonte de carbono pode estar na fase gás, líquida ou sólida e o forno pode conter diferentes partículas de catalisadores. A este ponto é interessante ressaltar que todas as técnicas descritas anteriormente podem levar a formação tanto de SWCNT quanto de MWCNTs, bastando para isso alterar as condições em que a síntese ocorre como, por exemplo, a escolha do catalizador.

As técnicas de síntese dos NTCs possuem condições relativamente drásticas, bem como fazem uso de catalisadores metálicos. Como resultado, são obtidos diferentes tipos tubos com diferentes quiralidades, comprimentos, diâmetros e ainda a presença de subprodutos indesejados (p.e. carbono amorfo, grafeno, fulereno) ou ainda resíduo dos catalisadores. Sob essa perspectiva, é importante que haja um tratamento pós-síntese para que o produto final possua uma maior pureza.

A literatura fornece uma boa revisão das técnicas mais utilizadas (ISMAIL et al., 2008), bem como suas principais vantagens e limitações, sendo que, de uma maneira geral, as técnicas de purificação se dividem em dois grandes grupos, as técnicas físicas e as técnicas químicas. As técnicas físicas de purificação consistem em filtração, ultra-sonificação e cromatografia, as quais, de um modo geral, não trazem resultados tão expressivos se utilizados sem as purificações químicas, porém possuem como características positivas a possibilidade de se retirar as impurezas sem efetuar modificações químicas nos NTC.

As purificações químicas podem ser divididas em anidras e aquosas, sendo o processo aquoso abordado posteriormente com um foco na oxidação dos nanotubos do que na remoção de impurezas. Nas técnicas anidras, tem-se o aquecimento da amostra, a ser purificada, em temperaturas entre 480°C – 750°C utilizam-se como agentes oxidantes, espécies como O₂, presente no ar, CO₂ e H₂. As principais vantagens da oxidação anidra é a remoção de carbono amorfo juntamente com condições mais facilmente controladas, se comparadas com as técnicas que exigem meio aquoso. Como desvantagem tem-se uma maior dificuldade na remoção de partículas catalisadoras e, dependendo da amostra, a mesma pode se decompor em temperaturas elevadas.

Para que seja possível caracterizar os NTCs sintetizados, a literatura descreve a utilização de diversas técnicas. Na tentativa de ressaltar seus pontos positivos e negativos, na Tabela 1 tem-se uma adaptação dos trabalhos de Wepasnick (WEPASNICK et al., 2010) e de Bradão (BRADÃO, 2010)

Tabela1: Resumo das técnicas de identificação e quantificação utilizada para amostras de NTC.

Técnica	Informação fornecida	Limitações
Infravermelho (IR)	Identificação de grupos funcionais.	Não é quantitativo e algumas bandas são fracas para serem observados.
Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS)	Informações sobre a composição da superfície do NTC e sobre grupos funcionais.	Necessidade de grande quantidade de amostra (~5 mg) e alguns sinais podem ser ambíguos.
Titulação	Quantificação de grupos funcionais protônicos.	Necessidade de grande quantidade de amostra (> 10mg) e não traz informações a respeito de grupos funcionais básicos.
Análise Termogravimétrica (TG)	Concentração de grupos orgânicos fixados aos nanotubos e variações causadas pela oxidação	Necessidade de grande quantidade de amostra (~10mg) e algumas interpretações são subjetivas.
Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e de varredura (SEM)	Imagem de NTC e das camadas. Identificação de diâmetro, comprimento e dispersão.	Perda das amostras na realização das análises
Espectroscopia Raman	Informações sobre diâmetro, pureza e defeitos.	Amostras complexas podem gerar superposição de bandas.
Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)	Composição atômica do sistema	A informação é qualitativa

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

A Tabela 1 traz um breve resumo das técnicas mais utilizadas na caracterização dos NTCs. Naturalmente, a utilização e interpretação dos resultados obtidos com as diferentes técnicas citadas exigem conhecimento do tipo de amostra utilizada, pois os arranjos estruturais diferentes dos NTC proporcionarão resultados diferentes.

1.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN APLICADA A NANOTUBOS DE CARBONO

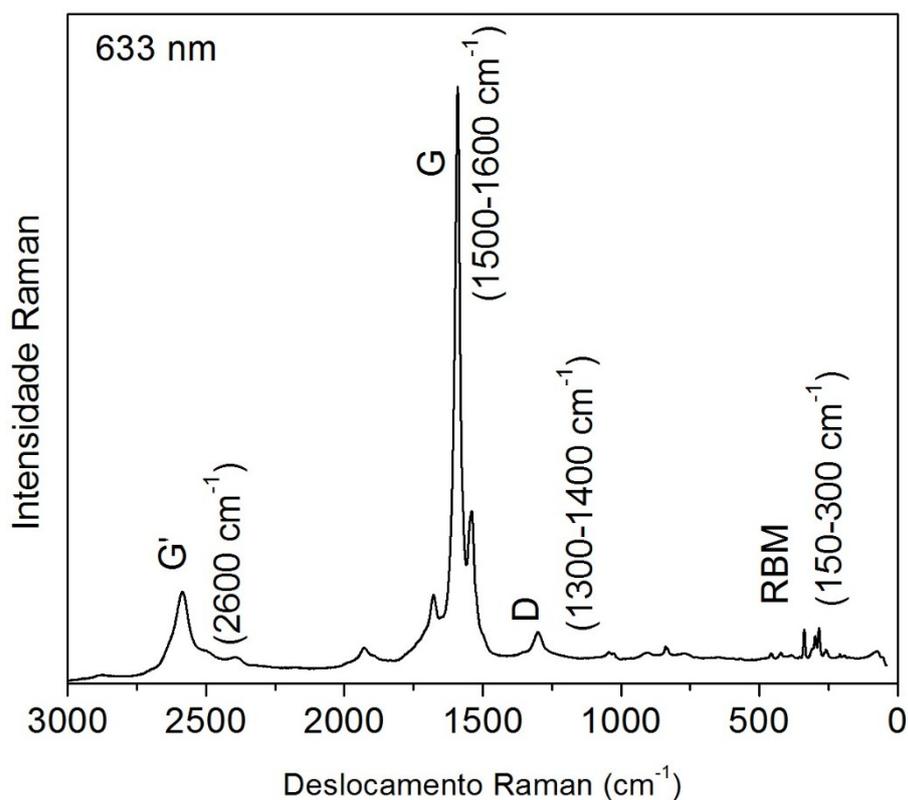
Dentre as técnicas na Tabela 1, é possível destacar a espectroscopia Raman como uma das técnicas mais utilizadas na caracterização dos NTC (ARAUJO et al., 2008; DRESSELHAUS et al., 2002; JORIO et al., 2005) e outros nanomateriais de carbono. De uma

forma sucinta a técnica fornecesse diversas informações estruturais sobre o sistema, sendo não destrutiva e, muitas vezes, com baixo tempo de análise.

Uma vez que a espectroscopia Raman é amplamente utilizada em diversos sistemas, nos restringiremos aqui à abordagem de nanotubos de camada única. Partindo desta premissa, é importante ressaltar que todos os efeitos observados nos SWCNT são processos ressonantes. Em outras palavras, os sinais observados nos espectros Raman são intensificados quando a radiação incidente possui energia suficiente para promover transições eletrônicas no sistema.

A Figura 3 traz um espectro Raman, na região de 50 a 3000 cm^{-1} , de uma amostra SWCNT e destaca as principais bandas analisadas no sistema. As principais bandas observadas no espectro Raman dos SWCNT aparecem já na região de baixas frequências, chamados de modos de respiração dos tubos (RBMs, *Radial Breathing Modes*).

Figura 3: Espectro Raman de nanotubo de camada única (SWCNT), na região de 50 a 3000 cm^{-1} .



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Os RBMs ocorrem em geral entre 150 a 350 cm^{-1} e são chamados assim, pois referem-se a um modo de vibração radial do sistema, ou seja, são os modos vibracionais que estão intimamente relacionados com às variações dos diâmetros dos tubos. Esses modos vibracionais dependem apenas da radiação incidente, sendo assim é possível correlacionar o diâmetro do tubo com a radiação incidente.

Dresselhaus e colaboradores (DRESSELHAUS et al., 2002) propuseram inicialmente que a relação entre frequência relativo ao RBM (ω_{RBM}) e o diâmetro do tubo seria dada pela Equação 1.1:

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \quad (1.1)$$

em que A e B são parâmetros obtidos empiricamente. Uma vez que os parâmetros são obtidos empiricamente, diferentes valores e até diferentes equações são encontradas na literatura. Dessa forma, o presente trabalho adotou os valores fornecidos por Jorio e colaboradores (JORIO et al., 2005), sendo então a Equação 1.2 utilizada:

$$\omega_{RBM} = \frac{238}{d_t} \quad (1.2)$$

Em processos de oxidações de SWCNT é comum que tubos de pequenos diâmetros sejam destruídos, ou que sofram um processo de *annealing*, no qual dois tubos de pequenos diâmetros se unem, formando um tubo com diâmetro médio (AN et al., 2006; DRESSELHAUS et al., 2005; YANG et al., 2005a).

Experimentalmente, tais mudanças nos diâmetros podem ser observadas na região do RBM. Uma vez que o a frequência vibracional dos RBMs (ω_{RBM}) são inversamente proporcionais ao diâmetro do tubo, o desaparecimento de tubos de pequenos diâmetros leva ao desaparecimento das bandas em maiores frequências da região de RBM. Por outro lado, surgindo de tubos de maiores diâmetros, podem deslocar as bandas, ou promover o surgimento de bandas em regiões de menores frequências na região de RBM.

Em frequências intermediárias, é possível observar as bandas D e G. A banda G ocorre aproximadamente entre 1500 a 1650 cm^{-1} sendo a banda mais intensa no espectro, referente aos modos de vibrações tangenciais nos tubos. Para nanotubos semicondutores esta banda possui duas componentes denominadas G^- e G^+ . A componente G^+ encontra-se em maiores frequências e é admitida como sendo independente do diâmetro do tubo, uma vez que está

associada a vibrações ao longo da direção axial do tubo. Já a componente G^- encontra-se em frequências mais baixas e está associada com as vibrações ao longo da direção circunferencial, logo, possui uma correlação com o diâmetro do tubo.

Dessa forma, uma vez que a componente G^- possui correlação com o diâmetro dos tubos, e a componente G^+ é praticamente constante em relação ao diâmetro, é possível correlacionar as frequências vibracionais de cada componente com o diâmetro do tubo, seguindo uma expressão matemática (DRESSELHAUS et al., 2005):

$$\omega_G^- = \omega_G^+ - \frac{C}{d_t^2} \quad (1.3)$$

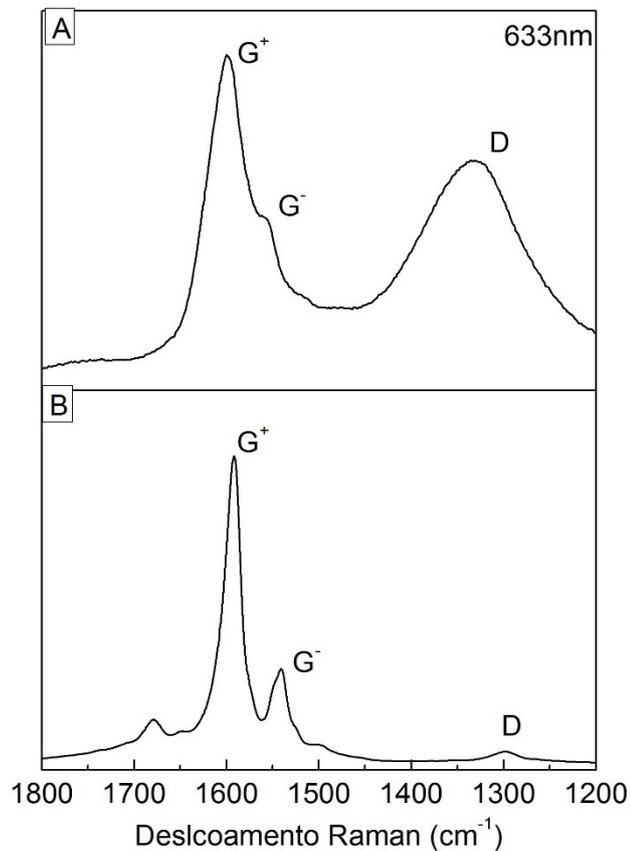
A grandeza C é um parâmetro experimental que possui valor igual $47,7 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^2$ para tubos semicondutores e $79,5 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^2$ para tubos metálicos.

As bandas D e G' são ambas encontradas no espectro Raman de SWCNT, com a frequência da banda D (ω_D) geralmente entre 1300 e 1400 cm^{-1} , sendo este valor dependente da energia do laser incidente, da quiralidade e do diâmetro. Já a banda G' , primeira harmônica da banda D , possui frequência (ω_G) entre 2500 e 2900 cm^{-1} .

A banda D recebe grande atenção em trabalhos que envolvem purificação, oxidação e modificações na superfície dos nanotubos, uma vez que tal banda corresponde ao modo de respiração dos anéis de carbono da estrutura dos tubos. Além disso, a perda de simetria em regiões de defeitos no tubo (causados na síntese ou em posteriores processos físicos e/ou químicos) levam a intensificação da banda, como observado na Figura 4.

É importante ressaltar que na região da banda D , diversos outros compostos de carbono podem produzir sinal, conseqüentemente, a análise da banda D em oxidações de CNT é uma aproximação. A decomposição de NTC, por meio da oxidação, pode produzir carbono amorfo, por exemplo, resultando em alterações na banda D , que deixaria de ser exclusivas de modificações na superfície do NTC.

Figura 4: Espectro Raman de SWCNT após oxidação em meio ácido (A) e antes oxidação em meio ácido (B).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

A Figura 4 (B) mostra um espectro de SWCNT na região de 1200-1800 cm^{-1} padrão, antes de uma oxidação em meio ácido. É possível observar com clareza as bandas G^- e G^+ , bem como a banda D com uma baixa intensidade. Já na Figura 4 (A) o espectro Raman é de uma amostra de SWCNT após a oxidação em meio ácido, sendo possível observar as variações como aumento considerável da intensidade da banda D e o deslocamento da banda G^- , uma vez que esta é dependente do diâmetro do tubo e o mesmo sofre alterações após a oxidação.

Sendo assim, a banda D é comumente utilizada como um marcador para funcionalizações dos nanotubos. Além das variações em intensidade e deslocamento na posição, a razão entre as intensidades das bandas D e G ($R = I_D/I_G$) é utilizada como um indicador qualitativo de modificações químicas. Quanto maior este valor, maior é a extensão da desordem provocada. Sendo assim, assumindo um valor de R de referência (p.e. para o

nanotubo antes do processo reacional), torna-se possível aferir o grau de modificação, ou extensão da reação, utilizando as razões entre as intensidades Raman das bandas D e G.

1.4. OXIDAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM MEIO ÁCIDO

O presente trabalho tem um particular interesse em purificações/oxidações químicas aquosas, uma vez que estas podem ir muito além de retirar as impurezas ou subprodutos indesejados. Os métodos que fazem utilização de condições aquosas normalmente empregam aquecimento, refluxo e soluções ácidas ou agentes oxidantes como, por exemplo, HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HF , H_2O_2 e KMnO_4 . Por outro lado, as soluções ácidas, bem como os agentes oxidantes, são fortes e não possuem uma grande seletividade, resultando em um ataque aos NTC com consequente modificação química dos mesmos. O ataque à superfície do NTC pode levar à formação de grupos funcionais (p.e. carbonilas, hidroxilas, ácido carboxílicos entre outros) (COSTA; BOROWIAK-PALEN, 2009; YAYA et al., 2011) e, até mesmo, à degradação completa da amostra.

Os NTC na sua forma pura e sem grupos funcionais apresentam certas dificuldades para potenciais aplicações, pois são relativamente inertes e apresentam uma baixa solubilidade em água, bem como em solventes orgânicos (CHEN; CHEN; MA, 2012; SCHAETZ; ZELTNER; STARK, 2012). A chave para tornar possível a aplicação dos NTC está em alterar sua superfície, através da criação de grupos funcionais, com posterior adição de espécies químicas desejadas. Tendo ciência desta necessidade para se trabalhar com NTC e potencializar suas aplicações, a literatura traz os processos de purificação química em fase aquosa como um caminho viável para a funcionalização dos mesmos.

Devido à grande variedade de condições para oxidação, é natural supor que condições diferentes levam a produtos diferentes. Além dos agentes oxidantes (p.e. HNO_3 , HCl , HF e outros) existem os fatores de tempo e temperatura aos quais os NTC se encontram submetidos nas condições de oxidação. Dentre a gama de meios oxidantes existentes os mais utilizados e reportados na literatura são HNO_3 , H_2SO_4 e a mistura $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$.

Uma vez que as funcionalizações dos NTCs são de grande importância para sua utilização prática, fica evidente que um maior controle, bem como uma investigação detalhada do processo reacional são de extrema relevância. Andrade e colaboradores

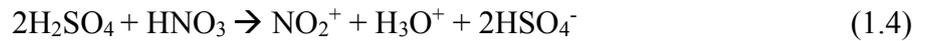
(ANDRADE et al., 2013) prepararam diversas soluções de 1g de MWNTC em 200 mL de ácido nítrico a 9 mol/L, e executaram a oxidação nas temperaturas de 25°C, 75°C, 125°C e 175°C por 12 horas.

Dentre os resultados obtidos pelos autores, as análises da espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) demonstraram um aumento na concentração de oxigênio passando de 1.5% para amostra padrão até 3.5 % para amostra oxidada à 175°C. Por outro lado, as porcentagens dos resíduos metálicos diminuíram à medida que a temperatura da reação aumenta, uma vez que os mesmos são decompostos. Seguindo essa tendência, os resultados obtidos pela espectroscopia Raman demonstram um aumento nas razões entre as intensidades as bandas D e G (I_D/I_G) com o aumento da temperatura de reação, passando de 0.96, para amostra pura, para 1.40 para oxidação à temperatura de 175°C, evidenciando assim um maior grau de oxidação do sistema, com o aumento da temperatura.

Gong e colaboradores (GONG et al., 2013) investigaram a quantificação de grupos de ácidos carboxílicos na superfície de MWCNT através da variação das condições ácidas. Para isso, foram preparadas duas soluções ácidas, utilizando em cada 0,1 g de MWCNT, sendo a primeira 25 mL de uma solução de HNO₃ (66% m/m) a 80°C por 24 horas e a segunda 25 mL de uma mistura 3:1 (v/v) de H₂SO₄/HNO₃ por 24 horas na temperatura ambiente. Após a oxidação os produtos foram analisados por análise termogravimétrica, microscopia de transmissão eletrônica, infravermelho e espectroscopia eletrônica de raios X. Dentre os diversos resultados obtidos, o trabalho demonstra que a oxidação via mistura ácida H₂SO₄/HNO₃ é mais eficiente, uma vez que um maior número de grupos oxigenados foram criados na superfície, bem como diminuindo a quantidade de carbono em uma hibridação *sp*².

Os trabalhos anteriores deixam claro que condições diferenciadas de oxidação levam a graus de oxidações diferenciados. Fica evidente também que a utilização da mistura ácida, H₂SO₄/HNO₃, é uma das mais eficientes na criação de grupos oxigenados na superfície dos NTC, porém a literatura ainda não possui explicações, em maiores detalhes, dessas reações de oxidação, como por exemplo, qual o mecanismo de oxidação envolvido, como ocorre a transferência de um oxigênio para a superfície do tubo e como a concentração de um potencial agente oxidante pode influenciar nos resultados.

Alguns trabalhos relatam que um potencial agente oxidante responsável pela oxidação, nas condições de mistura ácida entre H₂SO₄ e HNO₃, é o íon nitrônio (NO₂⁺) o gerado, conforme a reação abaixo (CHIANG; LIN; CHANG, 2011; GERBER et al., 2011; TOEBES et al., 2004):



Dentre esses trabalhos, An e colaboradores (AN et al., 2006) demonstraram um procedimento para remoção seletiva de SWCNT metálicos em uma mistura contendo tubos metálicos e semicondutores, utilizando uma solução de sais de NO_2^+ (NO_2SbF_6 e NO_2BF_4). Dentre os resultados obtidos, foi observado que as soluções contendo NO_2^+ degradam SWCNT metálicos com diâmetros menores que 1,1 nm.

Resultados similares foram demonstrados por Yang (AN et al., 2005) e colaboradores no qual foram utilizados 50 mL de uma mistura entre HNO_3 (60%) e H_2SO_4 (97%) em três diferentes proporções (1:9, 1:3 e 1:2) como reação geradora de NO_2^+ , ao invés de soluções de sais contendo o mesmo.

Diante da importância da funcionalização de NTC em meio ácido e de uma necessidade de se explorar as reações químicas envolvidas no processo, a química computacional tem sido de grande auxílio no entendimento dos processos envolvidos.

Cabria e colaboradores (CABRIA; LÓPEZ; ALONSO, 2008) investigaram a interação de SWCNTs do tipo (4,4) e (7,0) com o sal NO_2BF_4 . Para isso, foram realizados cálculos com condições de contorno periódicas. Dentre os resultados obtidos destaca-se a transferência de um elétron do tubo para o NO_2^+ , o qual perde sua forma linear, passando para uma configuração neutra e angular. Foi prevista uma energia de ligação de $\sim 5,6$ eV ($\sim 128,8$ kcal mol⁻¹) considerando ambas as ligações, NO_2^+ e BF_4^- na superfície do tubo (4,4).

Gerber e colaboradores (GERBER et al., 2011) conduziram estudos experimentais e teóricos sobre a oxidação de MWCNTs com HNO_3 em refluxo (T=393 K). A evolução da concentração dos grupos oxigenados na superfície do tubo foi monitorada por oito horas, sendo identificados diversos grupos funcionais (p.e fenóis, carboxilas, anidridos, lactonas e carbonilas), bem como monitoradas suas concentrações ao longo da reação.

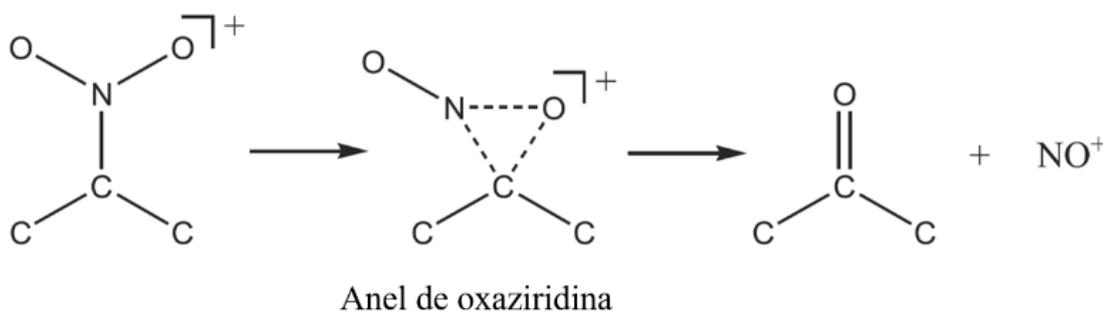
Na tentativa de compreender a formação dos diversos grupos funcionais, Gerber e colaboradores (GERBER et al., 2011) utilizaram o modelo de uma folha de grafeno, contendo uma vacância na superfície, e propuseram uma oxidação iniciada com a formação de uma carbonila a partir da transferência de oxigênio do íon NO_3^- , seguida de uma hidroxilação e por fim um ataque nucleofílico do íon NO_3^- para formação do grupo carboxílico.

Maciejewska e colaboradores (MACIEJEWSKA et al., 2014) também investigaram o processo de oxidação de MWCNT na presença da mistura ácida $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$. Os grupos

contendo oxigênio, principalmente carboxilas, foram caracterizados e, na tentativa de compreender as reações envolvidas, os autores propuseram uma sequência de reações para geração do grupo carboxila na superfície do tubo. Para isso, cálculos computacionais utilizando DFT foram realizados e as energias relativas para as formações dos grupamentos foram obtidas, entretanto os mecanismos não são claros quanto à transferência do oxigênio para a superfície do tubo.

Recentemente Silva e colaboradores (DA SILVA; DOS SANTOS; GIANNOZZI, 2013) investigaram a formação da carbonila na superfície de um SWCNT a partir da interação deste com NO_2^+ , utilizando para isso um tubo do tipo armchair (6,6), contendo uma monovacância, e uma abordagem em estado sólido com uso de ondas planas e condições de contorno periódicas. Dentre os resultados obtidos é possível destacar a apresentação de um novo mecanismo, passando por um intermediário do tipo oxaziridina (Esquema 1) (EMMONS, 1957) até a obtenção da carbonila. Foi obtida ainda uma barreira estimada em $\sim 20 \text{ kcal.mol}^{-1}$ com a estrutura do tipo oxaziridina como sendo um intermediário de reação.

Esquema 1: Intermediário do tipo oxaziridina



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPIO AUTOR

Uma vez que o íon nitrônio pode ser obtido pelas misturas ácidas entre H_2SO_4 e HNO_3 , a diferença na proporção da mistura deverá promover uma diferença na concentração do íon. Edwards e colaboradores (EDWARDS; FAWCETT, 1994; EDWARDS; TURNER; FAWCETT, 1995a) investigaram o equilíbrio do NO_2^+ em misturas ácidas com diferentes proporções de H_2SO_4 , HNO_3 e H_2O . Para isso, foi utilizado ácido sulfúrico (98%), ácido nítrico (95%) e água em diferentes proporções estequiométricas entre as espécies no meio.

Dentre os resultados obtidos, é possível destacar que o aumento da porcentagem de água no equilíbrio leva a uma diminuição da concentração de NO_2^+ , porém o aumento da

porcentagem de ácido sulfúrico leva a um aumento da concentração de NO_2^+ . Os resultados demonstraram ainda que um aumento na temperatura leva um deslocamento do equilíbrio no sentido de diminuir a concentração de NO_2^+ .

O trabalho de Edwards traz importantes informações sobre o equilíbrio das espécies na mistura ácida, porém em seus estudos foram realizadas análises em número de mols entre as espécies, além da utilização de ácido nítrico à 95%. Entretanto, na grande maioria dos procedimentos experimentais relatados na literatura, as proporções entre as espécies são em volume (v/v) e não mol. Além disso, o ácido nítrico comumente utilizado possui uma concentração de ~65% e não 95%. Sendo assim, uma diferença entre a proporção das espécies irá influenciar na concentração do íon nitrônio, assim como uma mudança na concentração de um dos reagentes, uma vez que na concentração de 65% haverá uma maior quantidade de água no meio o que influenciará o equilíbrio entre as espécies.

Mesmo com tantos trabalhos e tantas informações à disposição, a literatura ainda carece de um maior detalhamento sobre o processo de oxidação dos NTCs. Ainda há uma necessidade por se investigar e explorar como as condições de oxidação influenciam na reação de oxidação, como a concentração de um possível agente oxidante e como o tempo de reação alteram os produtos da oxidação.

Partindo dessa premissa o presente trabalho visa explorar as condições de oxidação dos NTCs em meio ácido, assumindo o íon nitrônio com um dos agentes oxidantes de maior importância, na tentativa de elucidar e trazer novas informações sobre a interação do NO_2^+ com SWCNTs.

Para isso foi realizado uma abordagem experimental a qual envolve análise de diversas misturas ácidas, identificando as espécies envolvidas nos equilíbrios químicos, bem como o monitoramento do íon nitrônio. Serão realizadas diversas oxidações e analisados os resultados das mesmas através de técnicas de caracterização como espectroscopia Raman. Além disso, consta como proposta uma análise através de cálculos computacionais para investigar em detalhes as etapas de oxidação envolvendo a transferência do oxigênio do íon nitrônio para a superfície do tubo.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Investigar os métodos de oxidação em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ e também caracterizar NTCs, em especial os NTCs de camada única (SWCNTs), na tentativa de explorar e elucidar os efeitos da concentração de agente oxidante e tempo de reação sobre a estrutura dos NTC, identificando para isso as espécies presentes nas misturas ácidas através da espectroscopia Raman. Além disto, espera-se compreender o mecanismo de oxidação envolvido na interação entre íon o nitrônio e SWCNTs, através de simulações computacionais.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Explorar as misturas ácidas $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ em diferentes proporções v/v, identificando as espécies envolvidas através da espectroscopia Raman, monitorando principalmente o sinal referente ao íon nitrônio;
- Construir um modelo de curva analítica que permita correlacionar a concentração do íon nitrônio nas soluções, com sinal característico do mesmo na espectroscopia Raman;
- Quantificar o íon nitrônio nas misturas ácidas através do uso da curva analítica;
- Realizar a oxidação de SWCNTs em misturas diferentes, conseqüentemente com concentrações de íon nitrônio diferentes, e em tempos de reações diferentes;
- Caracterizar as amostras oxidadas e verificar os efeitos das concentrações do agente oxidante e do tempo de reação sobre os NTCs;
- Investigar, através de cálculos computacionais, o mecanismo de oxidação de SWCNT, tendo íon nitrônio como agente oxidante;
- Explorar como defeitos topológicos presentes na estrutura dos NTCs influenciam no processo de oxidação.

3. METODOLOGIA

O presente trabalho possui como principal objetivo investigar as influências das condições de oxidação sobre os NTC. Desta forma, um conjunto de misturas ácidas em outras proporções foram realizadas, assim como outras curvas analíticas foram construídas, na tentativa de se obter uma maior faixa de concentração das soluções padrões. Conseqüentemente, diversas reações de oxidações de SWCNT foram feitas em outras condições, diferentes das aqui discutidas e apresentadas, com tempos e procedimentos diferentes, além das análises dos produtos oxidados através de técnicas como espectroscopia Raman usando linhas de excitações diferentes, tais como 1024, 785, 633 e 532 nm.

Os resultados obtidos em outras condições, que não as descritas nas metodologias na sequência, não forneceram resultados que permitissem compreender a relação entre as condições de oxidação e o produto final; assim, as metodologias utilizadas e os resultados obtidos não serão discutidos a seguir.

Partindo desta premissa, as metodologias descritas abaixo são os resultados dos processos já otimizados, visando as melhores condições para se alcançar os objetivos desejados e trazer uma contribuição, no sentido de explorar e elucidar as condições de oxidação e os mecanismos propostos para uma possível rota de oxidação.

3.1. EXPERIMENTAL

3.1.1. AMOSTRAS

Os ácidos sulfúrico (95-99%) e nítrico (65%) foram ambos adquiridos da Vetec e o sal de nitrônio, tetrafluorborato de nitrônio (NO_2BF_4) ($\geq 95\%$) foi adquirido da Sigma-Aldrich®.

Os “Short-SWCNT” da CheapTubes® possuem uma pureza de 90% em massa, como carbono, e diâmetros entre 1 ~ 2 nm.

Os nanotubos de carbono de camada única (SWCNT) foram adquiridos da Sigma-Aldrich® e preparados pela CoMoCat™ (Catalytic Chemical Vapor Deposition (CVD) Method). De acordo com a empresa, a amostra possui uma configuração majoritária como armchair do tipo (6,5) e uma composição de carbono $\geq 95\%$ e um diâmetro médio entre 0,7-0,9 nm.

3.1.2. PROCEDIMENTOS

3.1.2.1. CURVA ANALÍTICA

A curva analítica foi construída em duplicada, através da adição de 2,80 g (0,02 mols) do sal de íon nitrônio (NO_2BF_4) em 10 mL de ácido sulfúrico (95-99%), utilizando-se para isso um balão volumétrico de 10 mL. Na sequência, sucessivas diluições foram realizadas para o preparo de soluções de concentrações 1,8 mol.L⁻¹; 1,6 mol.L⁻¹; 1,4 mol.L⁻¹; 1,2 mol.L⁻¹; 1,0 mol.L⁻¹; 0,8 mol.L⁻¹; 0,4 mol.L⁻¹; 0,2 mol.L⁻¹. Com as soluções preparadas, a concentração do íon nitrônio foi monitorada pela espectroscopia Raman através área da banda referente ao modo $\nu(\text{NO})$ em 1400 cm⁻¹.

3.1.2.2. MISTURAS ÁCIDAS

As misturas ácidas foram preparadas em volume fixo de 10 mL em diferentes proporções $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (v/v): 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 5:2, 6:1, 7:1 e 8:1, sendo preparadas em banho de gelo para minimizar a formação de ácido nitrosil sulfúrico e a perda de ácido nítrico. Os espectros Raman foram obtidos imediatamente após o preparo de cada solução.

3.1.2.3. OXIDAÇÃO DE SWCNT

3.1.2.3.1. OXIDAÇÃO DE SHORT-SWCNT

Para a oxidação dos Short-SWCNT foram utilizadas as misturas ácidas de 2:1, 3:1 e 5:2 (v/v) em um tempo de 4 horas de reação. Para cada experimento foram utilizados 30 mg de amostras, preparados em 50 mL das misturas ácidas, em banho de gelo. As reações não passaram por um tratamento de banho de ultrassom, sendo mantidas sob agitação magnética por 4 horas. Após a oxidação, as amostras foram centrifugadas repetidamente (a 2000 RPM por uma hora) para separar a fase sólida e o excesso de ácido removido, com a amostra sendo lavada até pH neutro. A fase sólida foi então secada por 48 horas a 130 °C.

3.1.2.3.2. OXIDAÇÃO DE SWCNT

As oxidações dos SWCNTs foram realizadas através de um conjunto de experimentos, variando o tempo de reação e a proporção das misturas ácidas. Foram utilizadas as proporções ácidas de 2:1, 3:1 e 5:2 (v/v), sendo que, para cada proporção, foram realizadas reações com tempos de 4, 8 e 12 horas.

Para cada experimento foram utilizados 50 mg de SWCNT, preparados em 50 mL das misturas ácidas, em banho de gelo. As reações foram levadas ao banho de ultrassom por uma hora, seguidas de 4, 8 ou 12 horas em agitação magnética. Após a oxidação, as amostras foram centrifugadas repetidamente (a 2000 RPM por uma hora) para separar a fase sólida e o excesso de ácido removido, com a amostra sendo lavada até pH neutro. A fase sólida foi então secada por 48 horas a 130 °C.

3.1.3. EQUIPAMENTOS

3.1.3.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para as soluções da curva analítica e das misturas ácidas foram realizadas medidas utilizando espectroscopia Raman com transformada de Fourier, realizados em uma cubeta de quartzo vedada no instrumento Bruker RFS 100, com fonte de laser Nd:YAG em 1064 nm e um detector de Ge. Foi utilizada uma resolução espectral de 4 cm^{-1} , 256 scans com uma

potência de laser de 200 mW com os espectros feitos em duplicatas. Já as amostras de SWCNTs foram analisadas em um equipamento Raman dispersivo (Bruker SENTERRA) através do microscópio, com um laser operando em 633 nm e um detector do tipo CCD. Foi utilizada uma resolução de 3-5 cm^{-1} , com 10 coadições de 10 segundos cada, com uma potência de 2 mW, sendo os espectros obtidos em duplicata.

3.1.3.2. ANÁLISES DE SEM-EDS

As análises foram feitas utilizando um instrumento Hitachi TM 3000, funcionando em 5kV ou 15 kV, e ampliação de 15X até 30.000X, sem nenhuma preparação prévia da amostra. O espectrômetro de energia dispersiva de raios X Quantax 70 EDX da Bruker foi utilizado para identificar os elementos presentes na amostra.

3.1.3.3. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG, DTG)

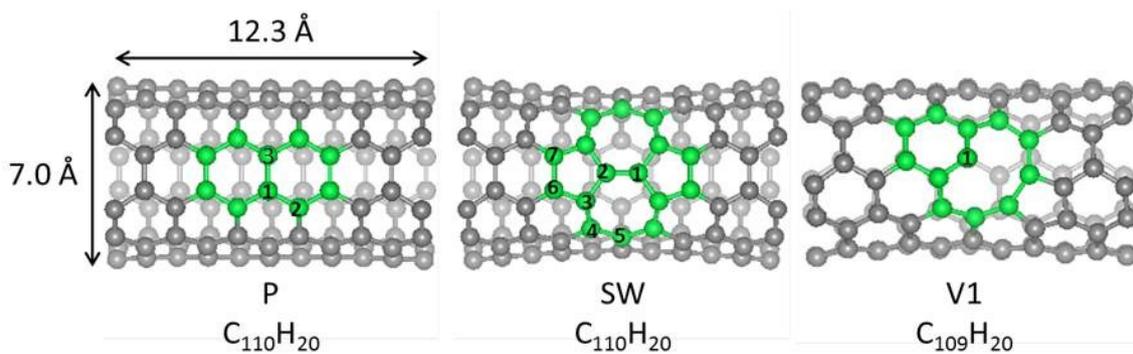
Os dados das análises térmicas foram coletados no equipamento DTG60-SHIMASZU, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL/min.

3.2. COMPUTACIONAL

Para avaliar a estabilidade e a reatividade dos SWCNT foram construídos dois modelos com fórmula molecular de $\text{C}_{110}\text{H}_{20}$, para uma estrutura perfeita (P) e para uma estrutura com defeito topológico do tipo Stone-Wales (SW), e um modelo de fórmula molecular $\text{C}_{109}\text{H}_{20}$ para a estrutura com defeito topológico do tipo mono-vacância (V1), sendo este último um defeito concertado, ou seja, proveniente de um rearranjo dos átomos de carbono na superfície do tubo, conforme ilustrado na Figura 5.

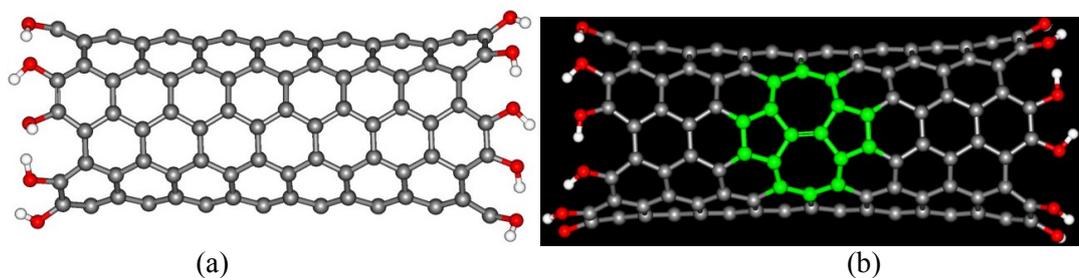
Já para a análise das influências da oxidação sobre os espectros Raman foi utilizado o SWCNT do tipo (6,5) com fórmula molecular $\text{C}_{180}\text{H}_{22}\text{O}_{22}$. Os modelos possuem aproximadamente 22 Å de comprimento e ~7,5 Å de diâmetro. Um total de seis estruturas foram construídas: um SWCNT perfeito (P), sem defeito topológicos, um SWCNT contendo um defeito do tipo (SW) e quatro SWCNT contendo de 1 a 4 átomos de oxigênio chamados de SW-1O, SW-2O, SW-3O e SW-4O, representados esquematicamente na Figura 6.

Figura 5. Modelos moleculares para os SWCNT, incluindo três arranjos distintos na superfície: perfeito (P), Stone-Wales (SW) e mono-vacância (V1). O comprimento e o diâmetro médio do tubo estão indicados na Figura, bem como os carbonos numerados como posições de adsorção.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Figura 6: Geometria otimizada dos modelos de SWCNT utilizados na investigação da influência da oxidação sobre o espectro Raman. (a) Perfeito (P); (b) Stone-Wales (SW em verde) e as posições 1, 2, 3 e 4 para a adição dos átomos de oxigênio nas ligações dos heptágonos.

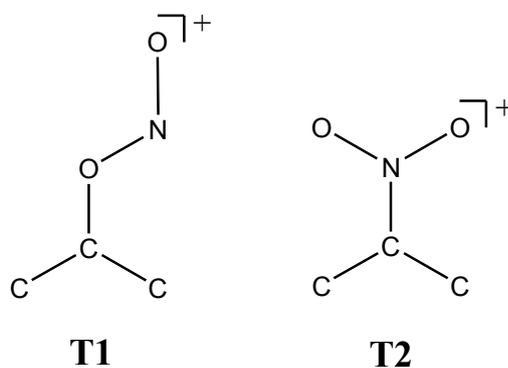


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Para a adsorção do NO_2^+ , diferentes átomos de carbono foram considerados, como indicado na Figura 5, sendo dois átomos para o sistema perfeito (P) (C1 e C3 são equivalentes), sete para o sistema SW e um para o sistema V1. Para cada posição de adsorção dois modos distintos foram propostos para interação entre SWCNT e NO_2^+ , sendo nomeados de T1 (C...ONO) e T2 (C...NO₂), conforme ilustrado no Esquema 2. Dessa forma, foram gerados um total de 20 complexos do tipo SWCNT...NO₂⁺, cujo objetivo é analisar o primeiro passo da reação de transferência de oxigênio para a superfície do tubo.

As geometrias para todos os complexos SWCNT...NO₂⁺ foram primeiramente otimizadas em fase gás com nível de teoria DFT, usando funcional B3LYP (BECKE, 1993) e conjunto de bases 6-31G(d) (A., 91AD; PETERSSON, G. A.; BENNETT, A.; TENSFELDT, T. G.; AL-LAHAM, M. A.; SHIRLEY, W. A.; MANTZARIS, 88AD). Os complexos mais estáveis foram então otimizados no nível M062X(ZHAO; TRUHLAR, 2006). Dessa forma, os caminhos reacionais para a transferência do oxigênio foram explorados e as geometrias de todas as espécies, incluindo os estados de transição (TS), foram otimizadas e caracterizadas como um mínimo ou TS através das frequências vibracionais. Ambos os funcionais B3LYP e M062X foram utilizados com mesmo conjunto de funções de base 6-31G(d).

Esquema 2: Modos de adsorção do NO₂⁺ na superfície do SWCNT: T1 (C...ONO) e T2 (C...NO₂)



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Na investigação da reação entre SWCNT e NO₂⁺ foram realizados cálculos de coordenadas intrínsecas de reação (IRC) (HRATCHIAN, H. P.; SCHLEGEL, 2004, 2005a, 2005b) para confirmar que os reagentes e produtos estavam conectados pelos TS encontrados. Cálculos para ordem de ligação (BO) (REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, 1988; REED, A. E.; WEINHOLD, 1985, 1983; REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, 1985) e para cargas atômicas foram calculadas usando análise do orbital natural de ligação (NBO). O efeito do solvente (água) foi acrescentado através de cálculos single-point com utilização do modelo contínuo (PCM) com o formalismo IEFPCM (BARONE, V.; COSSI, M.; TOMASI, 1997; MIERTUŠ, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, 1981; MIERTUŠ, S.; TOMASI, 1982). Por fim, para avaliar o perfil energético das etapas da reação, cálculos

single-point foram feitos com funcionais como M062X, X3LYP, wB97XD, utilizando para isso as geometrias obtidas no nível B3LYP/6-31G(d).

Para investigação das alterações no espectro Raman, casadas pelas oxidações, as estruturas e os espectros Raman foram calculados para todas as estruturas no vácuo com nível de teoria DFT com funcional B3LYP e conjunto de funções de base 6-31G(d).

4. RESULTADOS

4.1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

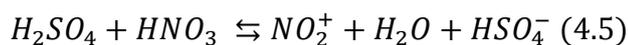
4.1.1. EQUILÍBRIO DO ÍON NITRÔNIO

Os NTCs são sistemas ricos em elétrons π conjugados, desta forma espécies eletrofílicas como o íon nitrônio são de grande importância na oxidação. Uma vez que a mistura ácida $H_2SO_4:HNO_3$ é uma das mais utilizadas em reações de oxidação dos NTC, e essa mistura produz NO_2^+ , se torna importante identificar e quantificar essas espécies em solução.

Desta forma, primeiramente foi construída uma curva analítica utilizando solução padrão de íon nitrônio. O íon nitrônio possui uma banda Raman característico em 1400 cm^{-1} , atribuído ao $\nu(NO)$, o qual foi utilizado para monitorar a concentração da espécie em solução. A área da banda referente a banda em 1400cm^{-1} (EDWARDS; TURNER; FAWCETT, 1995b) foi integrada e correlacionada linearmente com a concentração de NO_2^+ em solução, sem o uso de algum padrão interno ou externo, sendo a curva analítica mostrada na Figura 7 e na Equação 4.1.

$$[NO_2^+] = (-0.020 \pm 0.009) + (0.120 \pm 0.007)A_{NO_2^+}; R = 0.967 \quad (4.1)$$

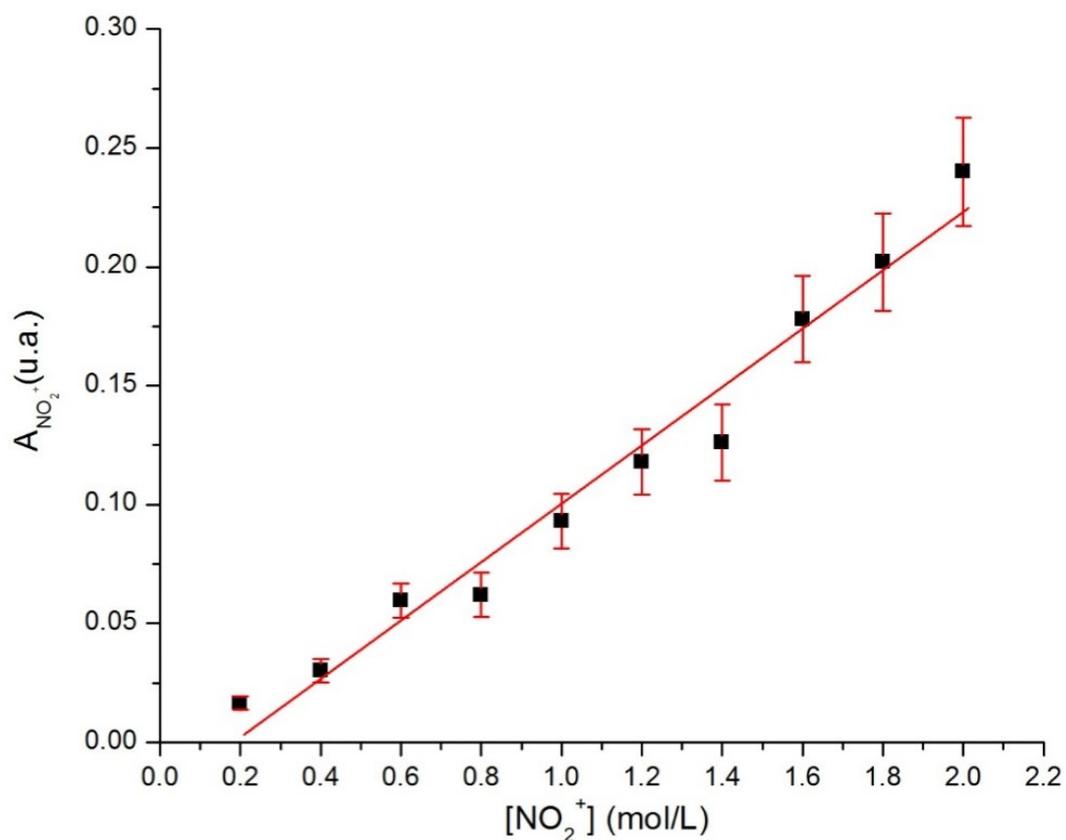
A mistura ácida envolve diversos equilíbrios químicos e diferentes espécies são formadas na dissociação e reação entre os dois ácidos (Equação 4.2 a 4.5)



Na tentativa de compreender a composição das misturas, a espectroscopia Raman foi utilizada para identificar as principais bandas na mistura. Os espectros Raman para o ácido nítrico, sulfúrico e solução padrão de NO_2^+ em ácido sulfúrico são mostradas na Figura 8 e os

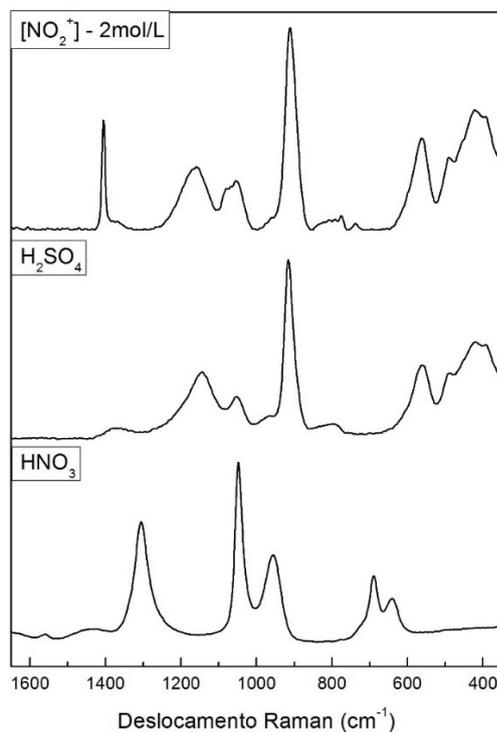
espectros das misturas ácidas entre ácido nítrico e sulfúrico na Figura 9 com as principais atribuições de bandas são mostradas na Tabela 2.

Figura 7: Curva de correlação obtida entre a área da banda vibracional atribuída ao sinal do NO_2^+ vs. concentração do íon nitrônio na solução de NO_2BF_4 .



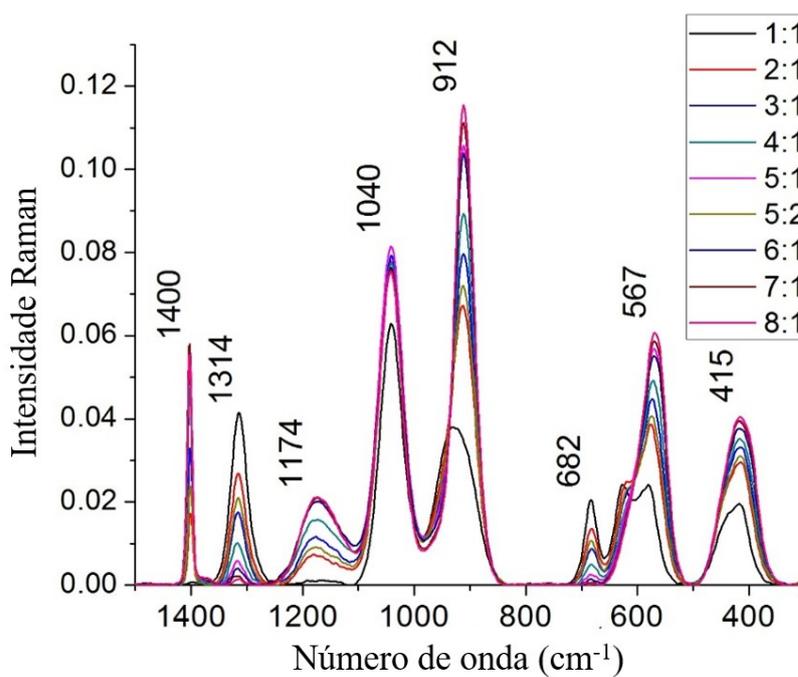
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Figura 8: Espectros Raman obtidos no FT-Raman (1064 nm) dos ácidos nítrico e sulfúrico e da solução padrão de NO_2^+ na concentração de 2 mol/L.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Figura 9: Espectros Raman obtidos no FT-Raman (1064 nm) para as misturas ácidas em diferentes proporções (v/v) de H₂SO₄:HNO₃: 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 5:2, 6:1, 7:1 e 8:1.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Tabela 2: Atribuições das bandas Raman nas misturas ácidas H₂SO₄:HNO₃.

Raman (cm ⁻¹)	Espécies	Atribuições
415	SO ₄ ²⁻	δSO ₄
567	HSO ₄ ⁻ + HNO ₃	δSO ₂ + δN-O-H
682	HNO ₃	δO-N-O + νN-OH
912	SO ₄ ²⁻ + HNO ₃	ν _s SO ₄ + νN-OH
1040	HSO ₄ ⁻ + NO ₃ ⁻	ν _s SO ₄ + ν _s NO ₃
1174	H ₂ SO ₄ + HSO ₄ ⁻	δSO-H
1314	HNO ₃	δN-O-H
1400	NO ₂ ⁺	ν _s NO ₂ ⁺

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

As bandas do ácido sulfúrico e das demais espécies provenientes da sua dissociação aumentam de intensidade com o aumento da proporção do ácido sulfúrico, como observado nas bandas em 415, 567, 912 e 1174 cm⁻¹. Por outro lado, as bandas devidas ao ácido nítrico em 682 e 1314 cm⁻¹ diminuem de intensidade, como esperado, uma vez que o ácido nítrico é adicionado em menores volumes que o ácido sulfúrico e parte do ácido nítrico é consumido na formação do íon nitrônio.

A banda do íon nitrônio não aparece na mistura 1:1, indicando que nessas condições o íon não é formado em quantidades significantes. Para outras misturas a banda em 1400 cm⁻¹ é claramente observada. Uma vez que o íon nitrônio é de grande importância na reação de oxidação dos NTCs, sua quantificação em misturas ácidas é importante e pode ser realizada utilizando-se a espectroscopia Raman, com o auxílio da curva de correlação dada pela Equação 4.1.

Os resultados para quantificação do íon nitrônio nas misturas ácidas são mostrados na Tabela 3, na qual pode-se observar a concentração de NO₂⁺ e as concentrações iniciais de H₂SO₄, HNO₃ e H₂O para todas as misturas analisadas. De forma geral, o aumento da concentração de H₂O implica em uma diminuição da concentração de NO₂⁺, inversamente, a concentração de NO₂⁺ aumenta com a concentração de H₂SO₄. Esses comportamentos estão de acordo com os resultados prévios de Edwards e colaboradores (EDWARDS; FAWCETT, 1994; EDWARDS; TURNER; FAWCETT, 1995b).

Tabela 3: Concentração molar de NO_2^+ observada nas misturas ácidas $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$. A concentração original dos ácidos, adicionada em cada mistura, e da água também estão presentes.

Proporção (v/v) ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$)	[NO_2^+] (mol/L)	[H_2SO_4] (mol/L)	[HNO_3] (mol/L)	[H_2O] (mol/L)
1:1	0.00	8.92	7.22	11.11
2:1	1.40	11.95	4.77	8.28
5:2	1.89	12.80	4.10	7.52
3:1	2.56	13.38	3.61	6.69
4:1	3.63	14.27	2.89	6.11
5:1	4.48	14.80	2.46	5.62
6:1	4.23	15.34	2.06	5.02
7:1	4.53	15.61	1.81	4.87
8:1	4.33	15.87	1.60	4.61

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

A temperatura também influencia o equilíbrio representado na Equação 4.1. Edwards e colaboradores (EDWARDS; TURNER; FAWCETT, 1995a) demonstraram que o aumento da temperatura leva a uma diminuição na concentração de NO_2^+ . Sendo assim todas as misturas foram preparadas em banho de gelo com as análises espectroscópicas feitas em temperatura ambiente.

As misturas ácidas foram analisadas por espectroscopia Raman e as principais espécies em solução identificadas, especialmente o íon nitrônio que foi quantificado nas misturas ácidas, obtendo-se concentrações de 1,40 até 4,53 mol/L.

Com as concentrações do íon nitrônio monitoradas em diversas soluções, as proporções 2:1, 5:2 e 3:1 foram selecionadas para a oxidação dos CNT. Uma vez que o objetivo do trabalho é correlacionar as condições de oxidação com os resultados a escolha de tais proporções se justifica, pois são as proporções ácidas com menores concentrações de íon nitrônio, dessa forma esperasse que não haja uma grande oxidação das amostra em um intervalo curte de tempo de reação.

4.1.2. OXIDAÇÃO DOS NTCs

4.1.2.1. OXIDAÇÃO DE SHOT-SWCNT

Em um primeiro momento de investigação das reações de oxidação entre as misturas ácidas $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ e as amostras de Short-SWCNT, as oxidações foram feitas por 4 horas utilizando-se misturas ácidas de proporções $2\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{HNO}_3$, $5\text{H}_2\text{SO}_4:2\text{HNO}_3$ e $3\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{HNO}_3$ (v/v). A Figura 10 mostra os espectros Raman obtidos em linhas de excitações de 1064 nm e 633 nm para as amostras: padrão antes da oxidação (P) e oxidadas nas proporções ácidas $2\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{HNO}_3$, $5\text{H}_2\text{SO}_4:2\text{HNO}_3$ e $3\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{HNO}_3$ (v/v), denominadas 2:1, 5:2 e 3:1, respectivamente.

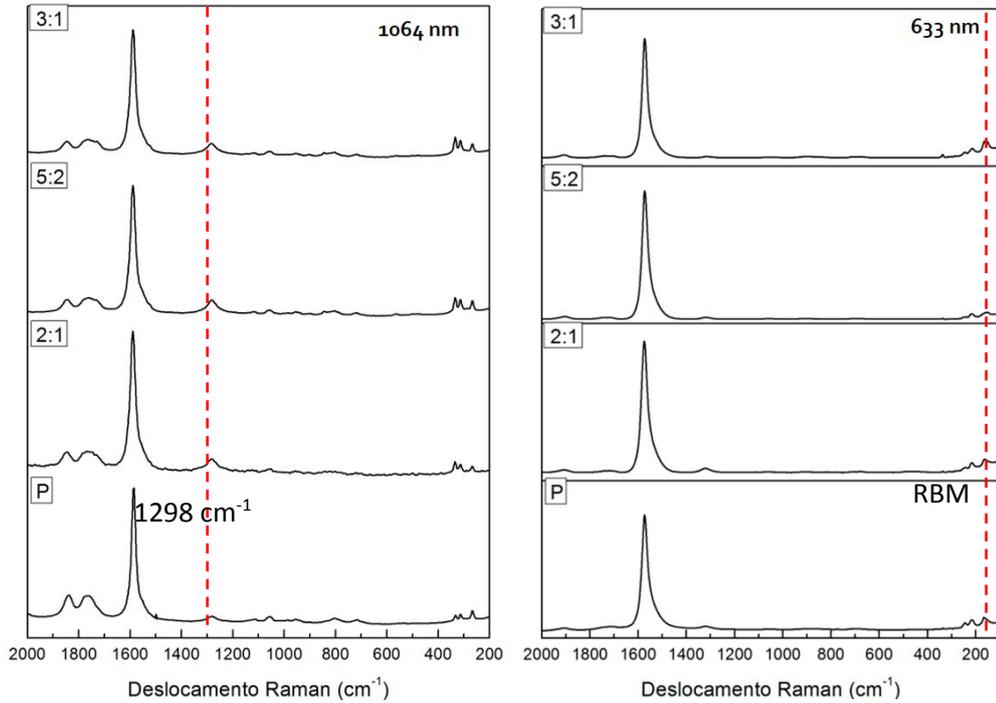
A Figura 10a mostra que, mesmo após a oxidação em diferentes concentrações ácidas não foram observadas grandes alterações nos espectros Raman, apenas uma pequena intensificação da banda D em 1298 cm^{-1} . A Figura 10b mostra os espectros obtidos na linha de excitação de 633 nm para as mesmas amostras. Os resultados são semelhantes aos observados na Figura 10a, sendo evidente que nenhuma grande alteração no sistema foi gerada com este protocolo de oxidação. Porém, é possível observar que pequenas alterações ocorreram nas regiões de baixas frequências, região de RBM.

Para analisar as regiões de RBMs, a Figura 10c traz a região entre 300 cm^{-1} a 100 cm^{-1} em destaque. É possível observar a diminuição da intensidade da banda em 245 cm^{-1} , referente aos tubos de maiores diâmetros e a intensificação de uma nova banda em 149 cm^{-1} , referente aos tubos de maiores diâmetros.

A Figura 11 mostra os resultados de imagem obtidos através da microscopia de transmissão eletrônica (TEM) para as amostras antes e após a oxidação. De uma forma geral é possível observar que mesmo após as oxidações, as amostras não apresentam uma boa dispersão, encontrando-se na forma de clusters. Isto indica que a oxidação não foi eficiente, não levando a produção de grupos oxigenados nas superfícies dos tubos, que facilitariam a dispersão dos mesmos em solução aquosa.

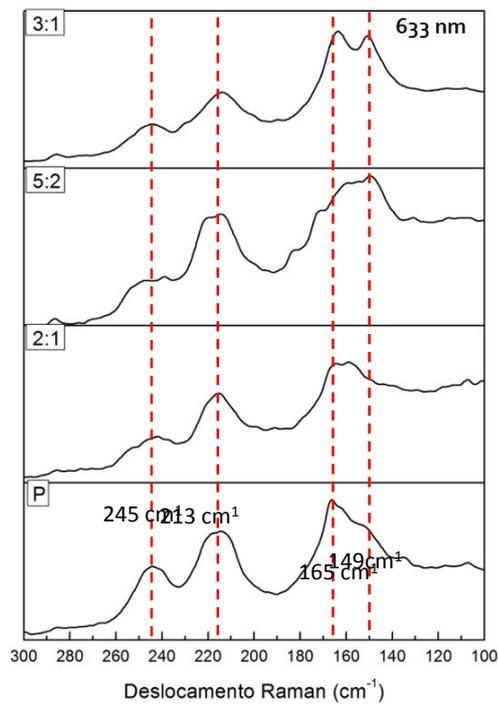
As Figuras 11d, 11f e 11h evidenciam também a presença de tubos com diversas camadas, deixando claro que a amostra não possui apenas SWCNT, mas sim uma diversidade de sistemas diferentes, que possuem reatividades diferentes frente às condições de oxidações. As Figuras 11b e 11d também mostram a presença de catalizadores metálicos, mesmo após a oxidação em meio ácido.

Figura 10: Espectros Raman obtidos para as amostras Short-SWCNT antes e após a oxidação, em (a) espectro obtido com linha de excitação 1064 nm de 2000 cm^{-1} a 200 cm^{-1} , (b) com 633 nm de 2000 cm^{-1} a 200 cm^{-1} e (c) com 633 nm na região de RBM, 300 cm^{-1} a 100 cm^{-1}



(a)

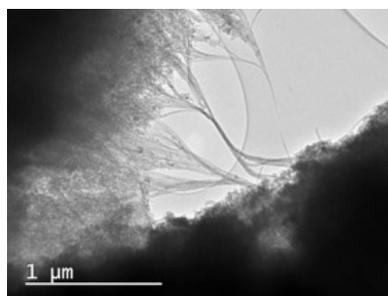
(b)



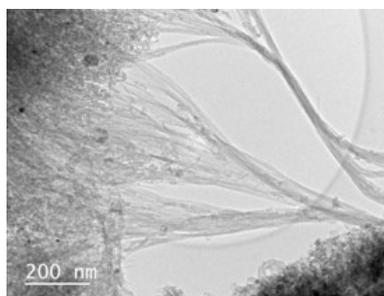
(c)

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

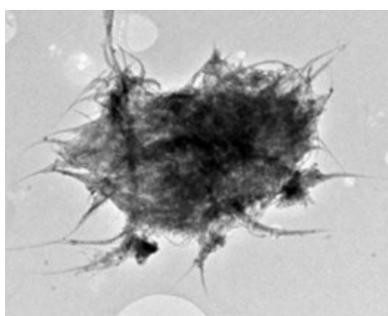
Figura 11: Imagens de microscopia de transmissão eletrônica (TEM) para as amostras antes de oxidação (a) e (b), oxidadas com mistura ácida 2:1 (c) e (d), oxidadas com mistura ácida 5:2 (e) e (f), oxidadas com mistura ácida 3:1 (g) e (h).



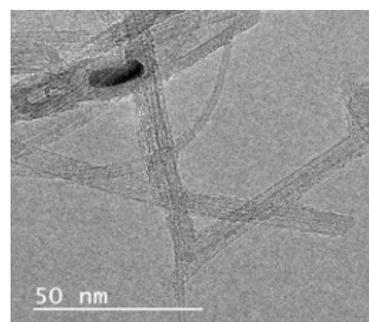
(a)



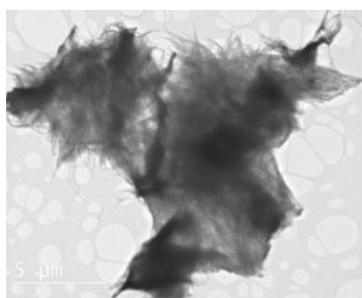
(b)



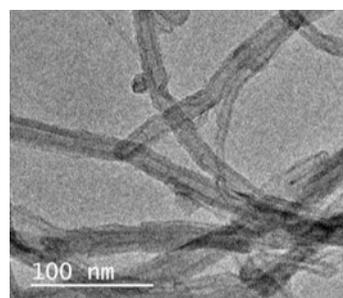
(c)



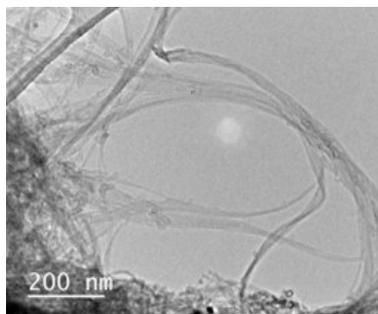
(d)



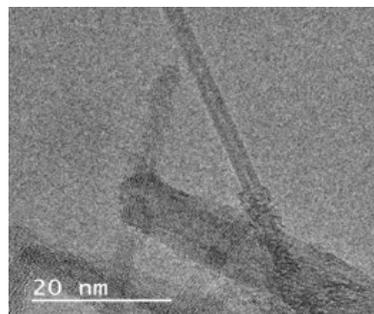
(e)



(f)



(g)



(h)

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

As análises das Figuras 10 e 11 evidenciaram que o protocolo de oxidação utilizado não foi eficiente. Nos espectros Raman (Figura 10) não foram observadas alterações significativas em toda a região do espectro, apenas nos modos de RBM, que sugeriram uma decomposição ou um *annealing* dos tubos de menores diâmetros.

As imagens de TEM (Figura 11) também corroboram para essas conclusões, uma vez que as amostras não apresentaram uma boa dispersão em solução aquosa, além de ser possível observar presença de catalizadores metálicos nas amostras.

4.1.2.2. OXIDAÇÃO DE SWCNT

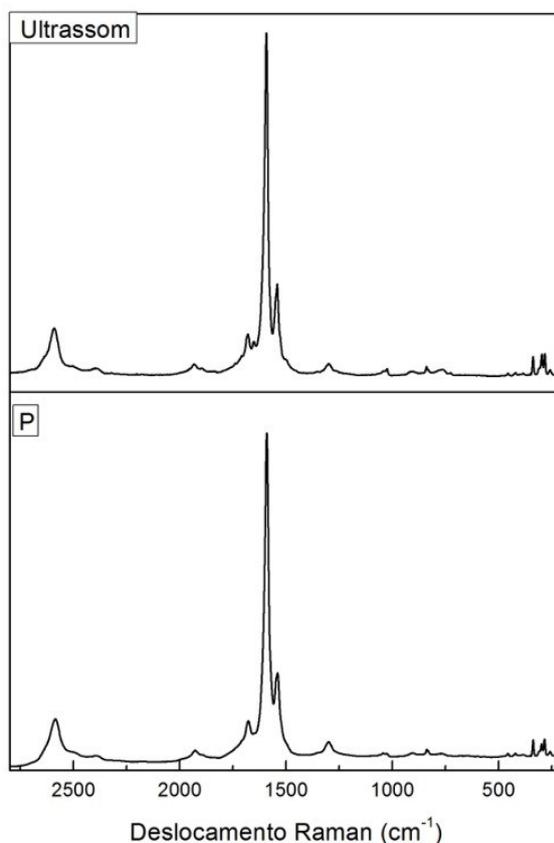
Baseado nos resultados obtidos na oxidação dos Short-SWCNT foi necessário promover a utilização de um novo protocolo de oxidação. Para isso foi acrescentado uma hora de banho de ultrassom para todas as amostras a serem oxidadas, além de um acréscimo no tempo de reação, sob agitação magnética.

Para a investigação da influência da concentração do íon nitrônio e do tempo de reação sobre a oxidação dos SWCNT (utilizando-se agora as amostras obtidas da Aldrich®), foram mantidas as misturas ácidas $2\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{HNO}_3$, $5\text{H}_2\text{SO}_4:2\text{HNO}_3$ e $3\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{HNO}_3$ (v/v) e adicionados novos tempos de reação de 4, 8 e 12 horas, sendo realizados nove experimentos no total.

Uma vez que o novo protocolo possui uma adição de uma hora de reação em banho de ultrassom, faz-se necessário verificar se a utilização de tal técnica pode levar a alterações na amostra. Para isso, 50 mg de SWCNT foram adicionados em água e mantidos em banho de ultrassom por uma hora. O espectro Raman da amostra antes e após o banho de ultrassom pode ser observado na Figura 12.

Os espectros Raman, mostrado na Figura 12, não evidenciam quaisquer alterações em suas bandas, nem em intensidade, nem em posição. Dessa forma, fica evidente que a utilização do banho de ultrassom por uma hora não promove qualquer modificação na estrutura dos tubos, servindo assim, apenas para uma melhor dispersão da amostra no meio reacional, favorecendo um aumento da superfície de contato dos SWCNT com as espécies presentes no meio.

Figura 12: Espectro Raman obtido com linha de excitação de 633nm, para a amostra padrão e para amostra dispersa em água após uma hora de ultrassom.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Os espectros Raman das amostras oxidadas foram obtidos em temperatura ambiente com laser de excitação em 633 nm e encontram-se na Figura 13, região de 1800-1200 cm^{-1} e na Figura 14, região de 400-200 cm^{-1} .

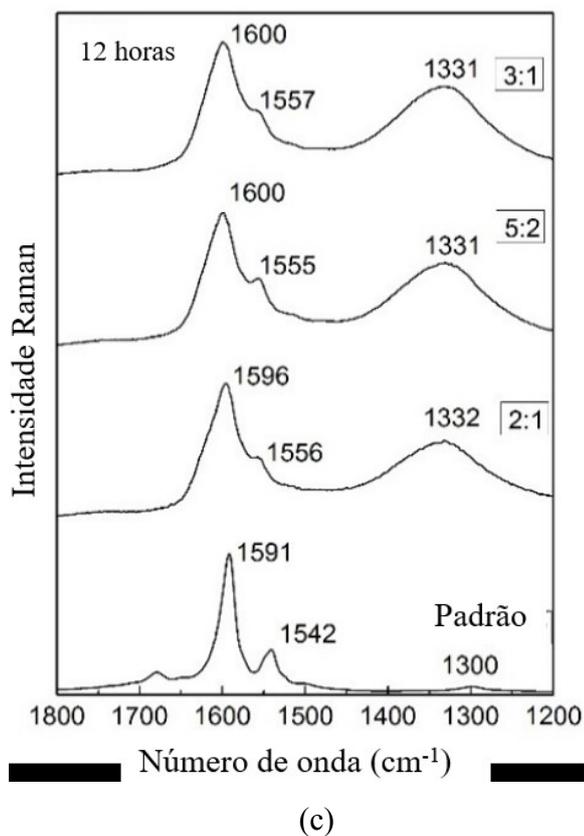
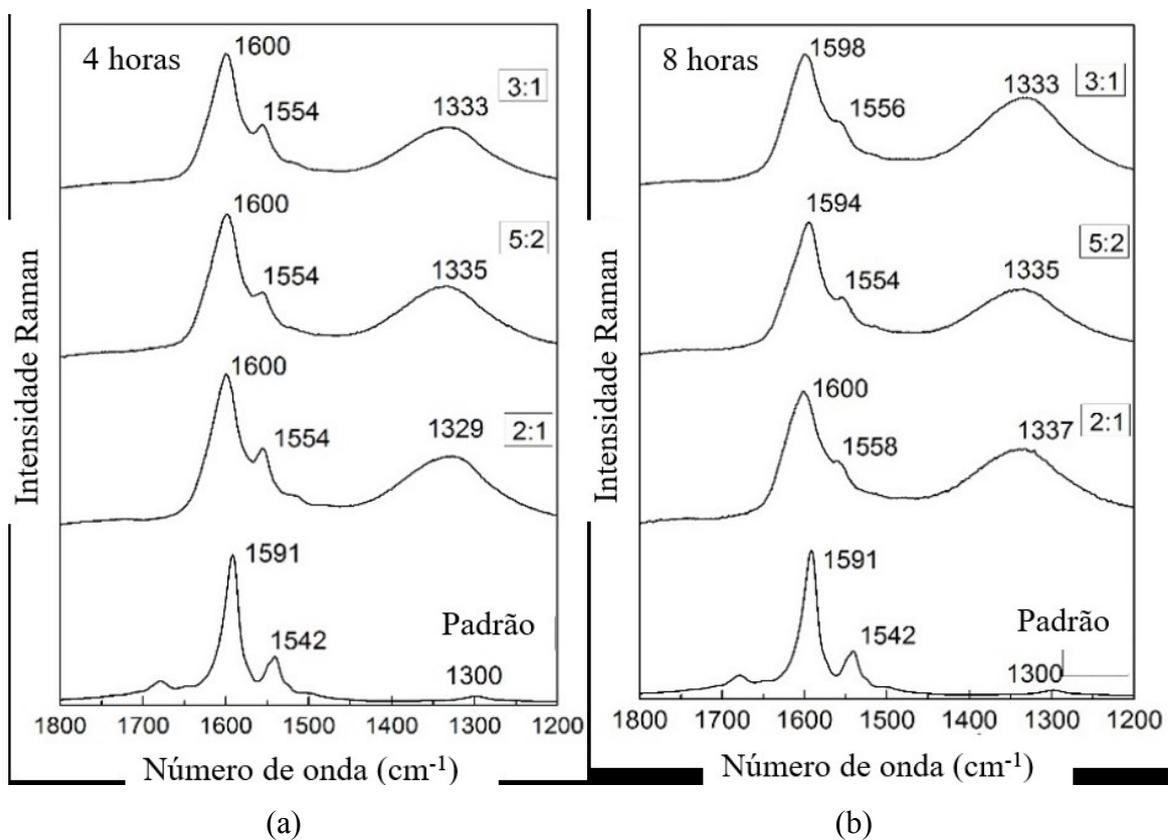
A Figura 13 mostra as principais bandas dos NTC na região de 1800-1200 cm^{-1} . A intensidade da banda D, entre 1300-1370 cm^{-1} , refere-se ao modo vibração de respiração dos anéis de carbono que compõem a superfície do tubo. Os defeitos induzidos na superfície do sistema (p.e. alto grau de oxidação leva a um aumento da desordem e, conseqüentemente, um aumento na intensidade da banda D, uma vez que tal banda é sensível às mudanças estruturais do sistema.). A banda G ocorre na região de 1500-1605 cm^{-1} e é atribuída às vibrações de todos os átomos de carbono.

A banda G consiste em duas principais componentes, uma com pico em altas frequências $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ (G^+), associada com as vibrações ao longo do eixo do tubo, sendo pouco dependente das desordens promovidas no sistema, bem como de variações nos

diâmetros dos tubos. Uma segunda componente, em frequências mais baixas $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ (G^-) associado com as vibrações em uma direção circunferencial ao eixo do tubo, sendo esta dependente do diâmetro do tubo. A este ponto é importante ressaltar que ambas as frequências são sensíveis à transferências de cargas de um dopante adsorvido.

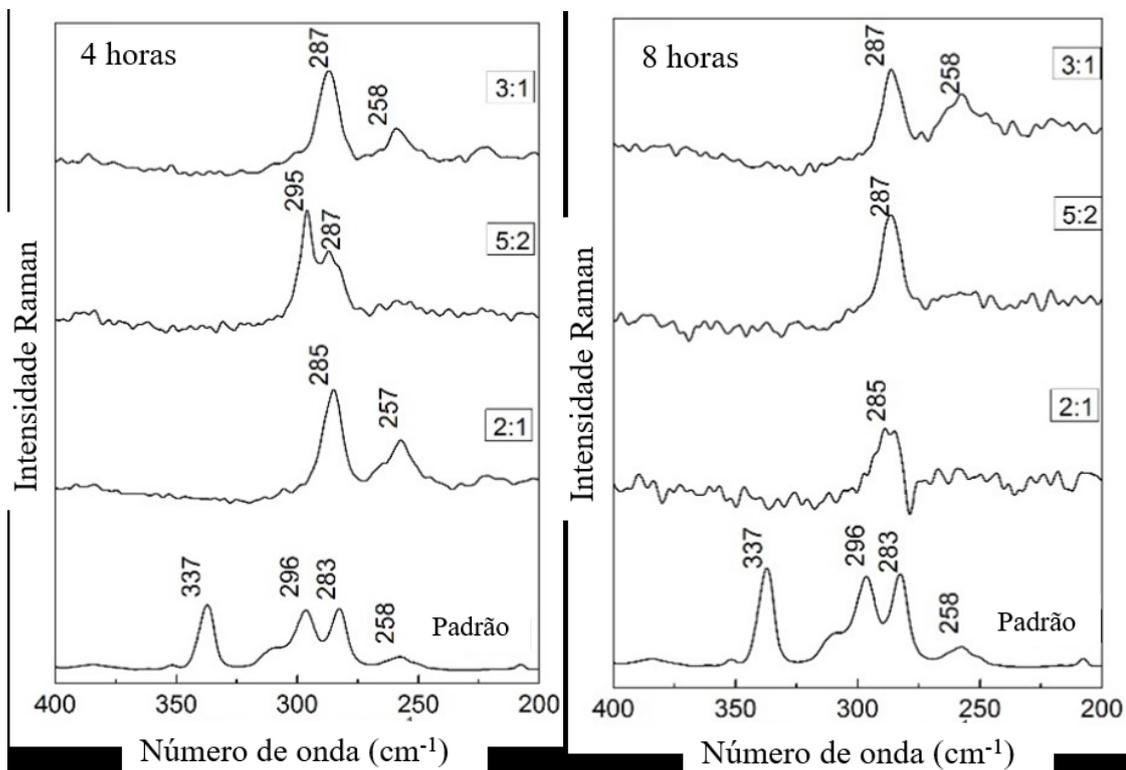
A banda D é sensível à desordem no sistema e conseqüentemente à oxidação da superfície do tubo. A Figura 13 mostra um aumento na intensidade desta banda e um deslocamento para maiores frequências para todas as reações de oxidação, independente do tempo de reação. Para a amostra padrão, sem oxidação, a banda estava em 1300 cm^{-1} sendo deslocada para $\sim 1330\text{ cm}^{-1}$ após a oxidação, indicando um significativo grau de oxidação, conseqüentemente uma maior desordem no sistema. As bandas G^+ e G^- também deslocaram para frequências maiores após a oxidação. A banda G^+ desloca de 1591 cm^{-1} na amostra padrão para $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ nas amostras oxidadas, enquanto a banda G^- desloca de 1542 cm^{-1} para 1554 cm^{-1} , seguida de uma significativa diminuição de intensidade.

Figura 13: Espectros Raman entre 1800-1200 cm^{-1} para as reações de oxidação em 4 (a), 8 (b) e 12 horas (c).



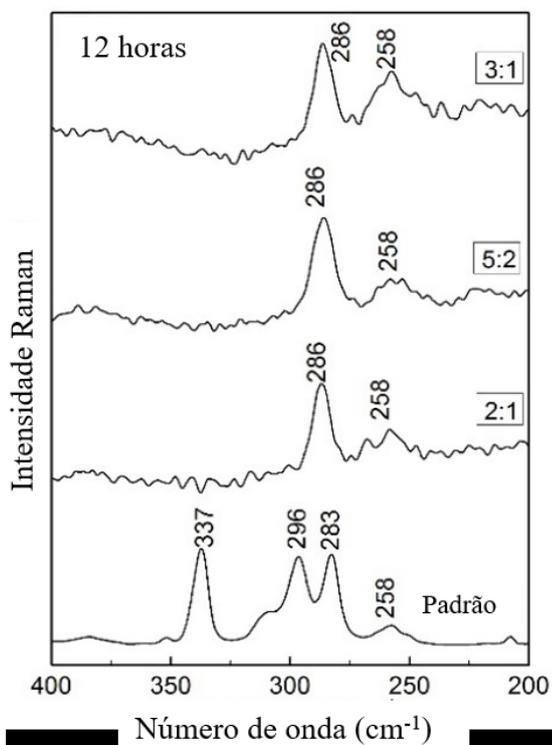
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Figura 14: Espectros Raman entre 400-200 cm^{-1} para as reações de oxidação em 4 (a), 8 (b) e 12 horas (c).



(a)

(b)

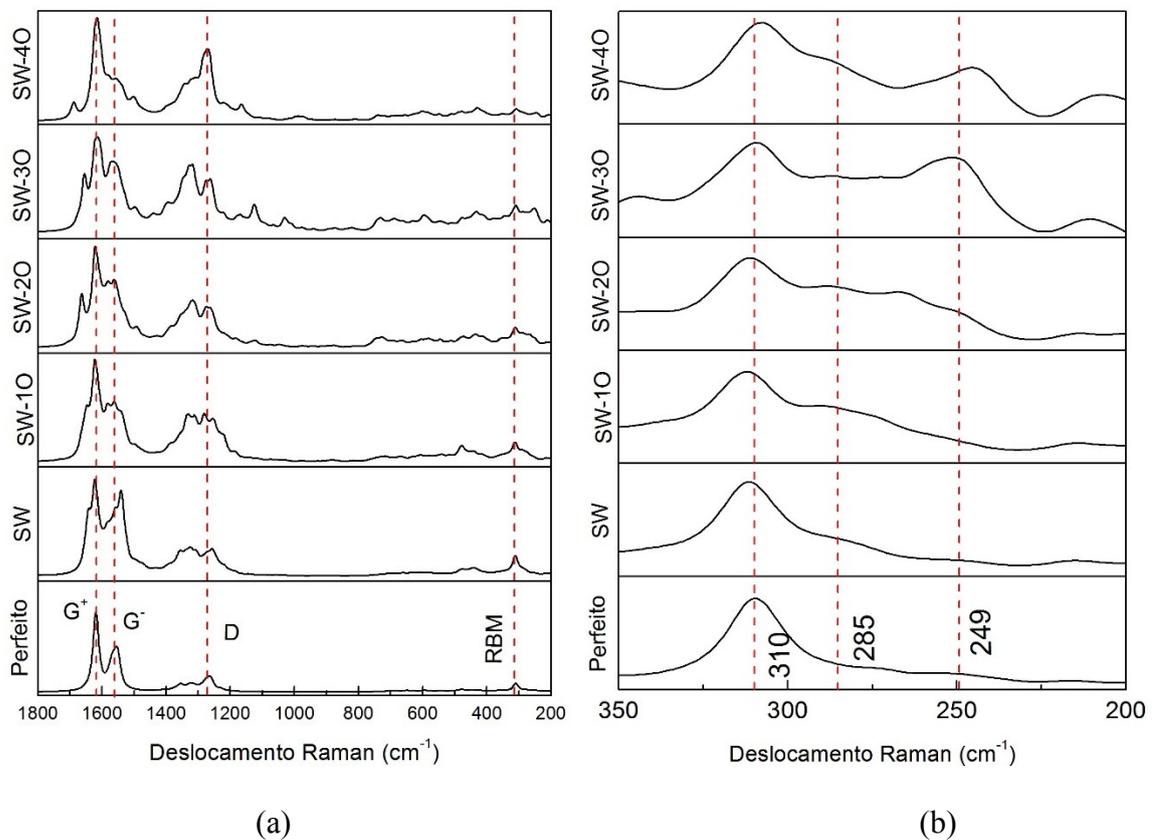


(c)

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Os espectros Raman obtidos através das simulações computacionais para os modelos SWCNT (6,5) de fórmula molecular $C_{180}H_{22}O_{22}$, encontram-se na Figura 15 a seguir. A Figura 15 (a) para sistema perfeito demonstra um espectro Raman com as bandas G^+ e G^- bem definidas, assim como a banda D apresenta uma baixa intensidade, uma vez que o sistema é perfeito, não possuindo defeitos topológicos ou átomos de oxigênio adicionados em sua superfície. Resultados semelhantes são observados na Figura 13 para os espectros Raman da amostra padrão antes da oxidação.

Figura 15: Espectro Raman simulado para os modelos propostos. (a) Região entre 1800-200 cm^{-1} e (b) Região do RBM, entre 350-250 cm^{-1} .



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

A adição do defeito topológico (Figura 15a SW) promove uma alteração na superfície do sistema, levando a um aumento na intensidade da banda D, bem como da banda G^- . A adição de átomos de oxigênio na superfície do tubo, de 1 até 4, promove mudanças significativas no espectro Raman. A diminuição da intensidade da banda G^- , bem como seu deslocamento, passando a ser um ombro da banda G^+ , assim como observado nos espectros

experimentais das amostras oxidadas (Figura 13). A banda D sofre um deslocamento para maiores frequências com um aumento considerável da intensidade, como esperado, uma vez que a adição de mais átomos de oxigênio na superfície do tubo leva a um aumento da desordem do sistema.

A Figura 14 mostra a região de 400-200 cm^{-1} na qual as bandas referentes aos modos de respiração radial dos tubos (RBM) são observadas. A frequência do RBM (ω_{RBM}) é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo d , sendo: $d = 238 \text{ cm}^{-1} \text{ nm} / \nu_{\text{RBM}}$ (DRESSELHAUS et al., 2005). Dessa forma, os diâmetros calculados são de 0,7 nm para banda em 337 cm^{-1} , como esperado para uma amostra do tipo (6,5), 0,80, 0,82 e 0,92 nm para as bandas em 296, 283 e 256 cm^{-1} , respectivamente.

Os espectros Raman representados na Figura 15 mostram o desaparecimento da banda em 337 cm^{-1} com o processo de oxidação, sugerindo que os tubos com diâmetros $<0,7$ nm foram consumidos durante a reação. O processo de oxidação também promove um aumento no diâmetro do tubo, promovendo um deslocamento na ω_{RBM} para menores valores. Na Figura 4, para 4 horas de reação, a mistura 5:2 ainda possui dois picos em 287 e 295 cm^{-1} com uma considerável intensidade das bandas, sugerindo um baixo grau de oxidação. Para as outras reações, 8 e 12 horas, os espectros Raman mostraram somente uma banda em ~ 285 cm^{-1} , sugerindo tubos com diâmetro médio de $\sim 0,83$ nm. A oxidação com mistura 3:1 aumenta o pico em 258 cm^{-1} , sugerindo um aumento no diâmetro dos tubos após a oxidação.

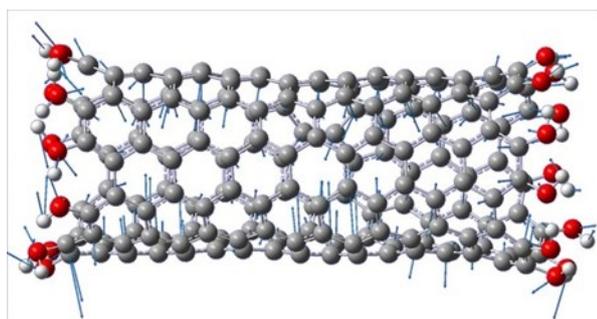
Para compreender as alterações na estrutura dos nanotubos e como estas influenciam no espectro Raman, os modos de vibrações foram calculados e analisados nos modelos teóricos. Os espectros da Figura 15 podem ser analisados concomitantemente com a Figura 16. A Figura 16a demonstra o modo de vibração referente à banda em 310 cm^{-1} na Figura 15, sendo pertencente ao modo de respiração de todo o sistema.

À medida que o defeito SW é inserido, bem como os átomos de oxigênio são adicionados à superfície do nanotubo o diâmetro do tubo é alterado, levando ao surgimento de novos modos de respiração, tidos como modos de respiração locais. A Figura 16b demonstra um modo de respiração local, referente a região central do tubo, a qual possui o defeito SW mais um átomo de oxigênio. O modo conta com a contribuição principalmente dos átomos região central, tendo como resultado o surgimento de uma nova banda no espectro Raman simulado, na região 285 cm^{-1} .

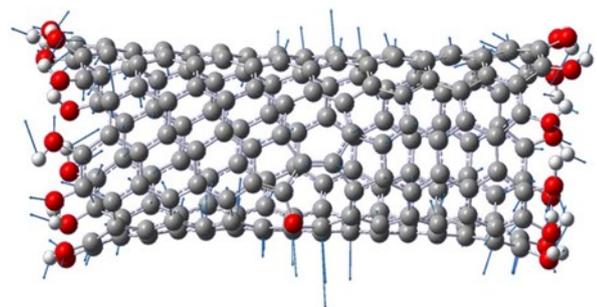
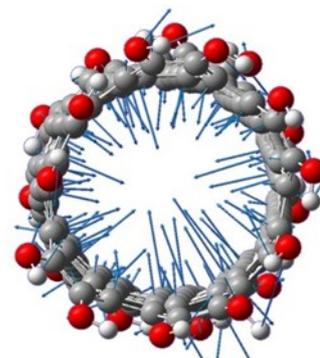
A Figura 16 deixa claro o surgimento de modos de respiração locais, para regiões do tubo que possuem seu diâmetro aumentado, além do espectro Raman na Figura 15 evidenciar

o surgimento de novas bandas em frequências menores que 310 cm^{-1} , como esperado, uma vez que frequência das bandas na região de RBM é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo, sendo assim, tubos de maiores diâmetros, ou modos de respiração em regiões de maiores diâmetros, irão apresentar sinais em regiões de menores frequências no espectros Raman.

Figura 16: Modos vibracionais em baixas frequências para o modelo perfeito (6,5) SWCNT (a) e para um derivado contendo um átomo de oxigênio (b). Os modos de RBM são destacados na Figura (a) e chamado de RBM-local na Figura (b).



(a) P – 310 cm^{-1}



(b) SW-10 – 285 cm^{-1}

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Sendo assim os espectros Raman demonstraram as principais mudanças após a oxidação, em diferentes condições, principalmente o aumento de defeitos na superfície e o desaparecimento dos tubos de menores diâmetros.

A razão I_D/I_G fornece informações qualitativas sobre a desordem no nanotubo, em outras palavras, o aumento da oxidação irá implicar em um aumento desta razão. A Tabela 4

mostra as razões I_D/I_G para as amostras padrão e oxidadas. A razão I_D/I_G para a amostra padrão foi de 0,027 e depois de 4 horas de reação a razão foi de 0,37 devido a oxidação da superfície do nanotubo. O aumento do tempo de reação para 8 horas promoveu um aumento na razão I_D/I_G , sugerindo que após 8 horas de reação o processo de oxidação atinge uma limitação na qual a superfície do tubo está coberta por uma quantidade significativa de grupamentos oxigenados.

Tabela 4: Razão I_D/I_G para as amostras padrão e oxidadas.

Proporção/Tempo	$[\text{NO}_2^+]/(\text{mol L}^{-1})$	4 horas	8 horas	12 horas
Padrão	0	0.027	0.027	0.027
2:1	1.40	0.37	0.44	0.42
5:2	1.89	0.39	0.46	0.52
3:1	2.56	0.37	0.59	0.54

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

A relação entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), proporção ácida e tempo de reação é observada na Tabela 4, com o valor de I_D/I_G aumentando com a concentração do íon nitrônio (2:1<5:2<3:1) ou com o tempo de reação. Quanto maior $[\text{NO}_2^+]$ e o tempo de reação, maior é a razão I_D/I_G , sugerindo um maior grau de oxidação. Entretanto, a razão I_D/I_G converge para um tempo de reação maior ou igual a 8 horas. Então, o aumento da de $[\text{NO}_2^+]$ e do tempo de reação leva a saturação do grau oxidação após 8 horas.

A Tabela 5 traz razão I_D/I_G obtida para os modelos computacionais utilizados. Uma vez que a banda G, no presente caso das estruturas simuladas G^+ (Figura 15), não sofre alterações significativas com o aumento da desordem e diâmetro do tubo, temo que o aumento nos valores da razão I_D/I_G se deve especialmente ao aumento da intensidade da banda D.

Dessa forma, o valor da razão I_D/I_G sofre um aumento de 0,207 para 0,292 com inserção do defeito topológico SW. Consequentemente a adição de átomos de oxigênio na superfície dos modelos levam a um aumento da desordem, provocando alterações na banda D, como demonstrado na Figura 15, resultando em um aumento os valores I_D/I_G de 0,292 para o sistema contendo defeito SW até 0,700 para o sistema contendo quatro átomos de oxigênio (SW-4O).

Tabela 5: Razão I_D/I_G para os modelos simulados computacionalmente.

Modelo	Razão I_D/I_G
P	0,207
SW	0,292
SW-10	0,478
SW-20	0,417
SW-30	0,561
SW-40	0,700

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Nossos resultados para o processo de oxidação de SWCNT estão em bom acordo com os resultados reportados por diversos autores (AN et al., 2005; GRAUPNER, 2007; OSORIO et al., 2008; TCHOUL et al., 2007; YANG et al., 2005b). Graupner (GRAUPNER, 2007), em seu artigo de revisão, reportou o aumento da intensidade na banda D, seguida de um aumento na razão I_D/I_G . Na região do RBM foi observado um pequeno deslocamento nas frequências e uma pequena diminuição da intensidade das bandas em altas frequências. Gómez e colaboradores (GOMEZ et al., 2016) também reportaram os efeitos na estrutura de MWNT devido ao tratamento em meio de H_2SO_4 (98%) e HNO_3 (65%). Para isso, uma solução 3:1 (v/v) foi utilizada para o tratamento ácido, tendo os espectros Raman também demonstrado um aumento da banda D e da razão I_D/I_G após as oxidações.

As análises termogravimétricas (TGA) fornecem informações qualitativas sobre a estabilidade dos nanotubos. A Figura 17 mostra os termogramas obtidos para os processos de oxidação após 4,8 e 12 horas para as misturas ácidas propostas. A Tabela 6 contém as temperaturas para a maior perda de massa observada na DTG.

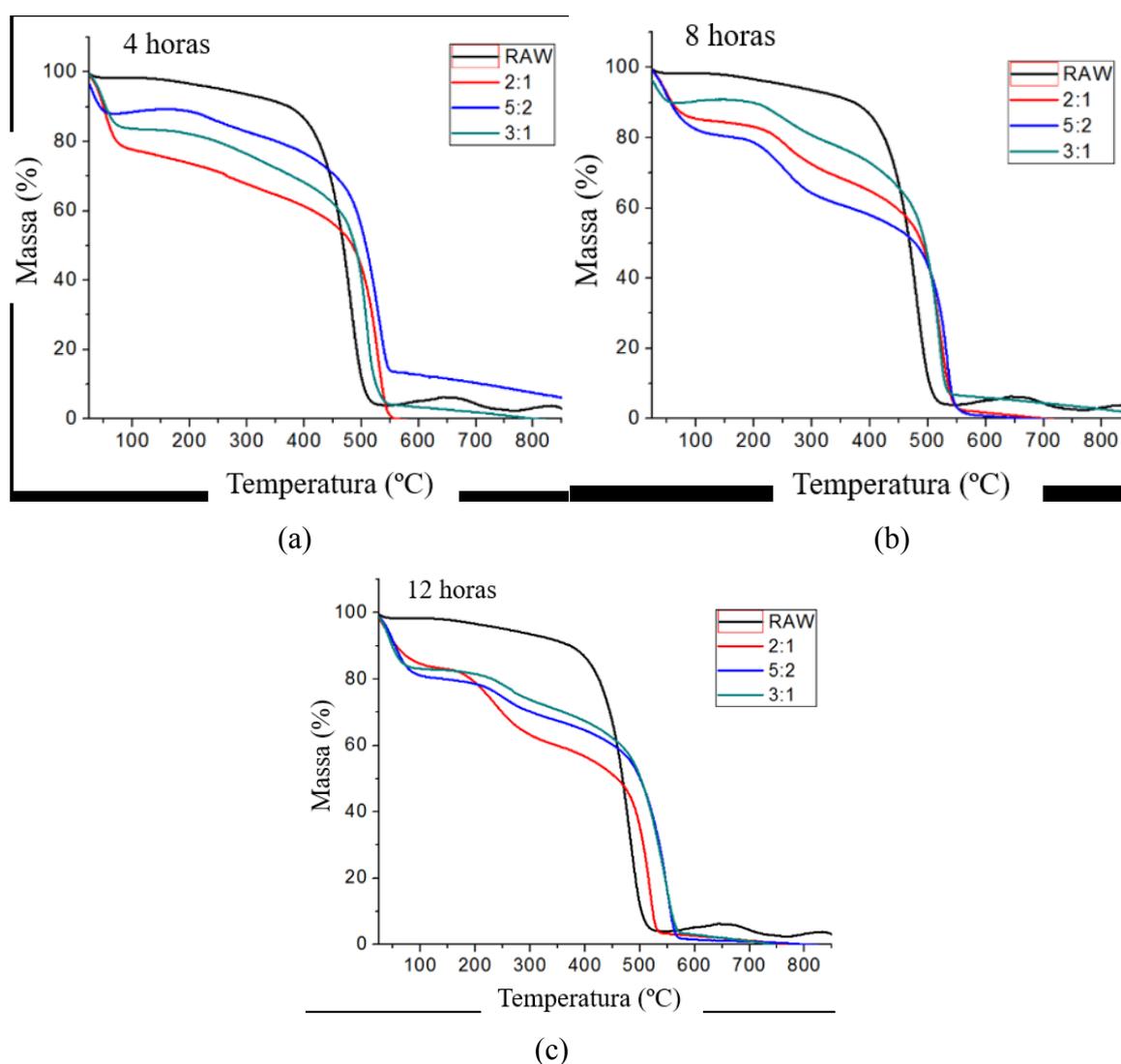
A TGA para a amostra padrão apresenta uma perda de massa majoritária em 474 °C. A oxidação consumiu os catalizadores metálicos e os tubos de menores diâmetros e também aumentou o diâmetro médio, como observado nas análises dos espectros Raman. Sendo assim, como resultado da oxidação, a temperatura de decomposição do tubo aumenta para valores superiores à 510 °C, devido à alta pureza das amostras, sem os metais que favorecem a degradação oxidativa. Entretanto, a TGA apresenta duas outras perdas de massa: uma até 100 °C, devido à liberação de água, e outra na região de 120-400°C, devido aos grupamentos contendo oxigênios.

Tabela 6: Temperatura (°C) para maior perda de massa obtidas pelas análises de DTGA.

Misturas	[NO ₂ ⁺](mol L ⁻¹)	4 horas (T/°C)	8 horas (T/°C)	12 horas (T/°C)
Padrão	0	474	474	474
2:1	1,40	530	525	521
5:2	1,89	534	556	536
3:1	2,56	510	520	550

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Figura 17: Termograma para as amostras oxidadas por 4 (a), 8 (b) e 12 horas (c).

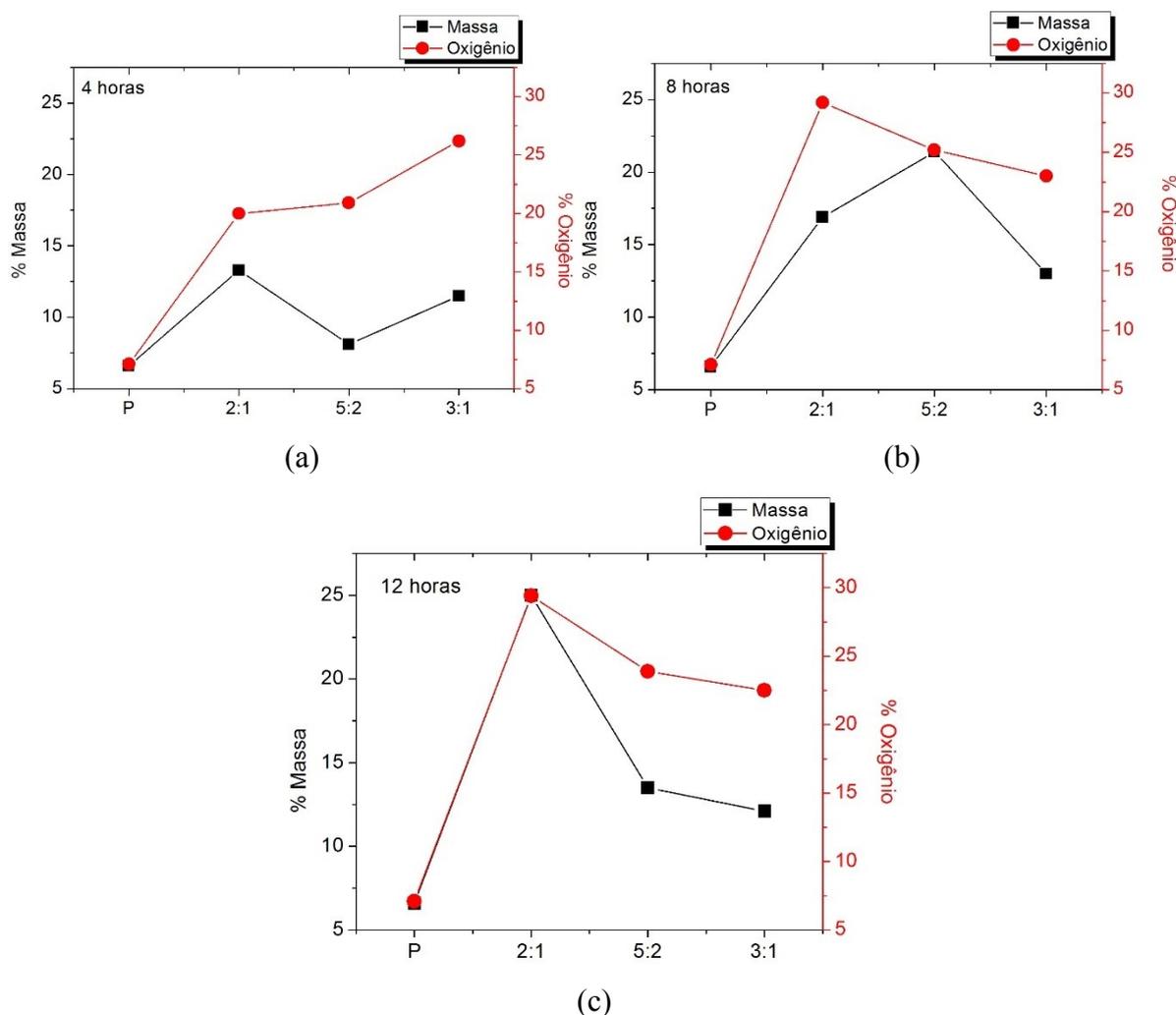


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Quando os valores de TGA são correlacionados com a $[\text{NO}_2^+]$ e com tempo de reação, é possível observar que o aumento da $[\text{NO}_2^+]$ e do tempo de reação aumentam a temperatura do sistema antes da oxidação, sugerindo um alto grau de oxidação.

Por fim, os resultados de EDS foram utilizados para analisar as amostras antes e depois da oxidação. As análises de EDS fornecem informações qualitativas sobre a composição do sistema, como a porcentagem atômica na amostra. A Figura 18 mostra a porcentagem de oxigênio contida nas amostras. Na Figura 17a, é possível observar um aumento na porcentagem de oxigênio com o aumento da $[\text{NO}_2^+]$ (2:1 < 5:2 < 3:1) para 4 horas de reação. Os valores vão de 7,1% (amostra padrão) até 26,2% (amostra oxidada em 3:1).

Figura 18: Porcentagem de oxigênio obtido pelas análises de EDS (eixo direito) e porcentagem de perda de massa obtidas análises de TG (eixo esquerdo) para os produtos oxidados por 4 horas (a), 8 horas (b) e 12 horas (c).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

As análises de EDS foram utilizadas nas amostras antes e após a oxidação. A análise de EDS prove informações qualitativas sobre a composição do sistema, bem como a porcentagem atômica da amostra. A Figura 18 mostra os resultados para as porcentagens de oxigênio nas amostras obtidas pelos distintos experimentos e a perda de massa obtida nas análises de TG em temperaturas na faixa de 100-350°C. A Figura 18a mostra um considerável aumento na porcentagem de oxigênio com a concentração de NO_2^+ (2:1<5:2<3:1) para 4 horas de reação. Os valores variam de 7,1% (amostra padrão) até 26,2% (amostra oxidada com a mistura 3:1). Na Figura 18b (8 horas de reação) é possível observar um aumento na porcentagem de oxigênio de 7,1 para 29,2; 25,2 e 23,0% para as misturas 2:1, 5:2 e 3:1, respectivamente. A porcentagem de oxigênio sofre um considerável aumento com 8 horas de reação, mesmo para as misturas com baixa concentração de NO_2^+ e então converge para valores próximos à 23%. O mesmo comportamento foi observado para 12 horas de reação na Figura 18c. Como sugerido pelas análises de Raman e TG, o processo de oxidação ocorre gradualmente para 4 horas e depende da concentração de NO_2^+ , entretanto, para 8 e 12 horas o processo de oxidação atinge uma saturação rapidamente, mesmo para baixas concentrações de NO_2^+ (2:1).

A perda de massa entre 100-350°C também auxilia na compreensão do processo de oxidação. Nessa faixa de temperatura ocorre a perda de massa de grupos oxigenados. Para o processo com a mistura 2:1 a perda de massa foi de 13,3; 16,9 e 25,0% para 4,8 e 12 horas, respectivamente. Esse aumento na perda de massa em função do tempo de reação sugere um grande aumento na quantidade de grupos que contêm oxigênio, corroborando com os resultados obtidos pelas análises de EDS (Figura 18).

4.2. RESULTADOS COMPUTACIONAIS

4.2.1. ESTRUTURA E ESTABILIDADE DOS COMPLEXOS SWCNT...NO₂⁺

As energias de ligação e energias livres de Gibbs para todos os 20 complexos estudados encontram-se na Tabela 7. As energias livres de Gibbs de adsorção foram obtidas através da adição das energias de solvatação à energia livre de ligação na fase gás, $\Delta G_{aq} = \Delta G_g + \Delta E_{solv}$, sendo ΔE_{solv} definido como a diferença entre as energias de solvatação dos produtos e reagentes.

Em geral, o modo T2, no qual o NO₂⁺ se liga ao tubo pelo átomo de nitrogênio, é ligeiramente mais favorável que o modo T1 em ambas as fases, gás e aquosa, com a adsorção no modelo V sendo a única exceção, sendo assim discutida posteriormente. Para o sistema P, a posição C2, mostrada na Figura 5, é a mais reativa ($\Delta G_{aq} \sim -45$ kcal mol⁻¹), independentemente do modo de adsorção.

Para o sistema SW, a posição mais reativa é a C3 ($\Delta G_{aq} \sim -64$ kcal mol⁻¹), a qual pertence a região composta por três anéis distintos, contendo cinco, seis e sete átomos de carbono. As posições C1 e C2, que conectam os pentágonos, são significativamente menos reativas que as outras, pelo menos 10 kcal mol⁻¹ e isso pode ser parcialmente entendido através do potencial eletrostático molecular (MEP), mostrado na Figura 19, na qual as regiões positiva do MEP são C1 e C2 (+0,05 eV) e muito mais negativa em C3 (-0,22 eV), sendo assim mais favorável a um ataque eletrofilico.

Para o sistema V, somente o carbono C1 foi explorado devido ao valor negativo na MEP (-1,09 eV) nessa posição. Contrário ao observado para os sistemas P e SW, a forma T1 de adsorção foi muito mais favorável que a T2, independentemente do efeito do solvente. Analisando as energias livres de ligação na Tabela 5, a ordem de reatividade pode ser estabelecida como V1 (-132) >> SW (-64) > P (-44) (valores em kcal mol⁻¹ para o modo T1 em solução aquosa.). Os valores para as energias de adsorção, obtidas com M062X/6-31G(d) incluídos na Tabela 7, apresentam o mesmo comportamento obtido com B3LYP, apesar dos valores serem ligeiramente maiores.

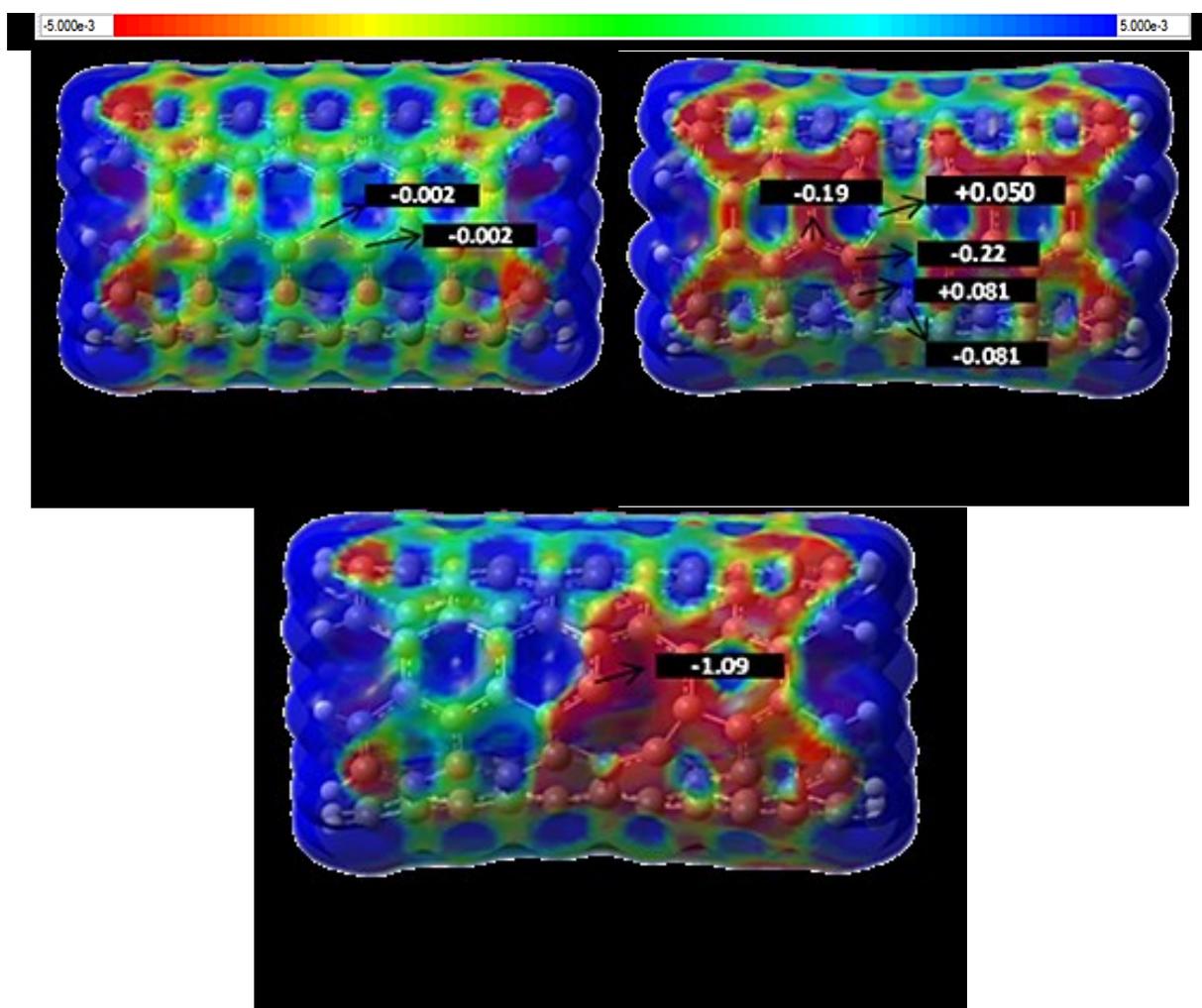
Tabela 7: Energia de ligação (ΔE em kcal mol⁻¹) e energia livre de Gibbs (ΔG em kcal mol⁻¹ – valores em parênteses) para todas as posições de adsorção calculadas com B3LYP/6-31G(d) em fase gás e em solução aquosa.

		$\Delta E_g (\Delta G_g)$		$\Delta E_{aq}(\Delta G_{aq})$	
		T1(C...ONO)	T2(C...NO ₂)	T1(C...ONO)	T2(C...NO ₂)
P	C1	-91.6 (-83.5)	-93.3 (-84.5)	-44.0(-35.9)	-47.8(-39.0)
	C2	-99.3 (-90.8)	-100.9 (-90.9)	-52.7(-44.1)	-56.5(-46.1)
		[-99.6]	[-100.4]	[-49.5]	[-52.4]
SW	C1	-91.0 (-82.9)	-92.9(-87.0)	-44.0(-36.0)	-49.7(-43.8)
	C2	-91.0 (-82.9)	-92.9(-87.0)	-44.0(-36.1)	-49.7(-43.8)
	C3	-120.1 (-111.5)	-120.3(-110.1)	-72.5(-63.9)	-75.0(-64.8)
		[-127.2]	[-126.4]	[-76.1]	[-77.5]
	C4	-101.3(-93,0)	-102.4(-93.0)	-54.5(-46.2)	-57.8(-48.5)
	C5	-105.6(-97.0)	-106.4(-96.7)	-58.0(-48.9)	-60.9(-51.2)
	C6	-104.1(-95.5)	-105.7(-95.9)	-56.8(-48.2)	-60.3(-50.6)
C7	-104.1(-95.6)	-105.7(-95.9)	-56.8(-48.2)	-60.3(-50.6)	
V	C1	-188.0 (-177.4)	-158.6(-146.2)	-142.5 (-131.7)	-115.5(-101.3)
		[-201.1]	[-163.9]	[-151.9]	[-116.1]

Os números dos átomos estão definidos na Figura 5. Os complexos mais estáveis estão destacados em negrito. Os valores entre colchetes correspondem aos calculados com nível teoria M062X/6-31G(d).

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Figura 19: Potencial eletrotático molecular para os sistemas pristine (P), SW e V1, calculados com B3LYP/6-31G(d) em fase gás. Os valores são indicados em eV.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

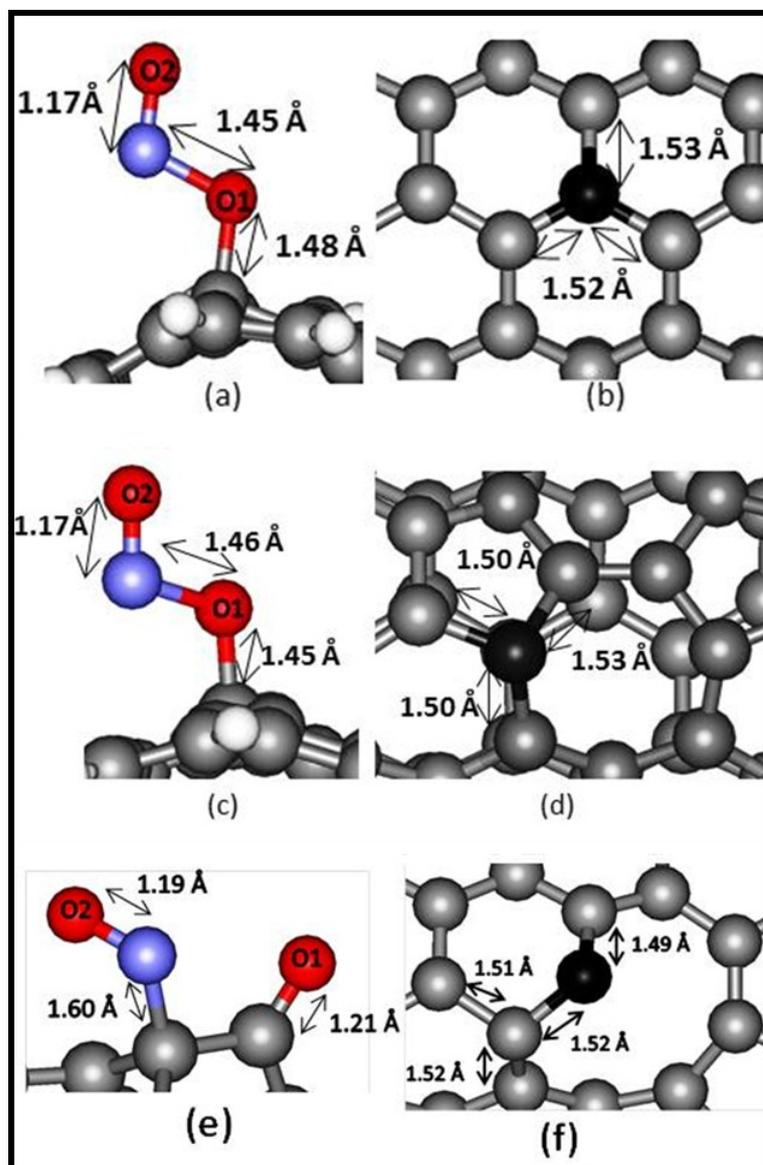
A geometria do íon NO_2^+ isolado era linear e a ligação NO possuía um comprimento de 1,16 Å e uma ordem de ligação (OL) de aproximadamente 2, caracterizando uma ligação dupla. As cargas atômicas eram de +0,08e para cada oxigênio e +0,84e para o nitrogênio. Já para os modelos de SWCNT, a distância média das ligações CC eram de 1,43 Å (OL ~1,3), como esperado para um sistema π -conjugado na forma perfeita (1,44 Å). Para o sistema SW as ligações CC sofrem algumas distorções na região do defeito, com distâncias de ligação de 1,35 Å para C1-C2 e 1,46 Å para C4-C5, mas apesar disso, a distância média se manteve aproximadamente 1,43 Å. Um comportamento similar foi observado para o modelo V1, com comprimentos de ligação variando de 1,39 até 1,56 Å na região do defeito.

As estruturas para os principais complexos SWCNT...NO₂⁺ foram analisadas e são mostradas na Figura 20. Para o sistema P com o NO₂⁺ adsorvido no carbono C1 (T1), a ligação C-O1 foi caracterizada com uma ligação simples (OL = 0,8) com comprimento de 1,48 Å. A ligação N-O1 foi maior que no sistema isolado, passando a ter agora 1,45 Å com OL = 1,0. Já a ligação N-O2 não foi afetada, mantendo um comprimento de 1,17 Å e OL = 2, assim como no íon livre. O ângulo ∠ONO foi de 109,7° (Figura 20a) e a carga total sobre o grupo NO₂ é de -0,29e, com maior densidade de elétrons no O1 (-0,42e). A adsorção química do NO₂⁺ na superfície do SWCNT promove alterações nas ligações vizinhas ao carbono que se encontra ligado ao NO₂⁺ (Figura 20b), com a distância CC aumentando para 1,52 Å com uma ligação simples.

A análise para o sistema SW, com o NO₂⁺ ligado ao carbono C3 (T1) (Figura 20c e 13d) foram similares à forma perfeita, com uma carga total no grupo NO₂ igual a -0,27e. Porém, para a adsorção no sistema V1, os resultados levaram a uma estrutura distinta, na qual a ligação N-O1 foi rompida, resultando em um fragmento NO ligado ao átomo de carbono vizinho (Figura 20e). A ligação C-O1 foi encurtada (1,21 Å) com OL = 1,8, caracterizando a formação de um grupo carbonila (CO) no carbono C1. O comprimento da ligação C-N foi de 1,60 Å (OL = 0,9) e o comprimento da ligação N-O2 foi de 1,19 Å (OL = 2,0). A carga do grupo NO₂ foi -0,52e, concentrada principalmente no oxigênio O1 (-0,48e). A superfície do tubo também sofreu mudanças, com a ligação CC passando para 1,52 Å.

Dessa forma, baseando-se nos resultados anteriores, é possível observar uma transferência de densidade eletrônica do tubo para o agente oxidante NO₂⁺, sendo transferida uma carga total de 1,29e (P), 1,27e (SW) e 1,52e (V1), sendo que para o sistema V1 ocorre a ruptura da ligação NO e a completa transferência do oxigênio para a superfície do tubo.

Figura 20: Estruturas dos complexos SWCNT...NO₂⁺ otimizadas em fase gás com B3LYP/6-31G(d) no modo T1. (a-b) P, (c-d) SW e (e-f) V1. O átomo de carbono ao qual o NO₂⁺ está ligado está destacado em preto.



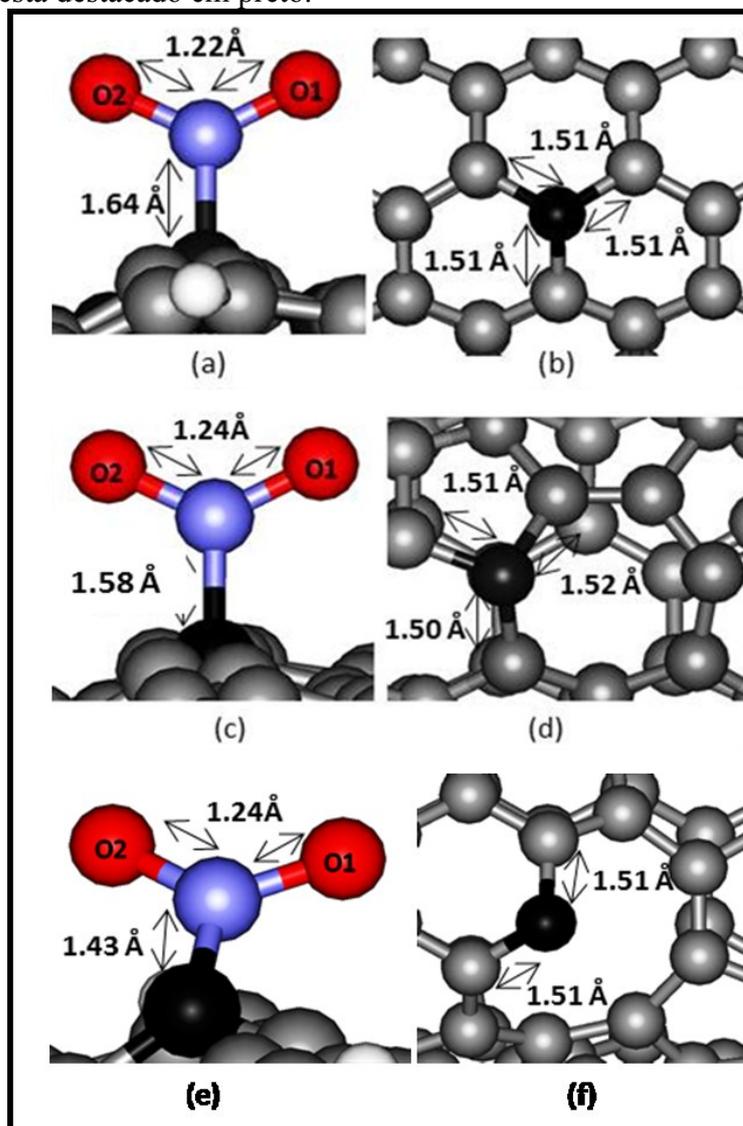
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

As estruturas para o complexo SWCNT...NO₂⁺, cuja adsorções foram feitas pelo modo T2 encontram-se na Figura 21. Assim como observado para o modo T1, o grupo NO₂ passa a apresentar um arranjo angular, e não mais linear, com ângulo $\angle\text{ONO} = 127,5^\circ$ no sistema P (Figura 21a). No complexo formado com sistema P, a ligação N-O possui um comprimento de 1,22 Å (OL 1,5) e uma adsorção química foi observada com a formação de uma ligação C-N

de comprimento igual a 1,64 Å e $OL = 0,7$ e assim como observado anteriormente, ocorreu uma transferência de carga (1,18e) do tubo para o grupo NO_2 . A estrutura local do nanotubo também sofreu alterações (Figura 21b), com a ligação CC passando de 1,43 para 1,50 Å e a ordem ligação passando de 1,3 para 0,9.

Para o sistema SW (Figura 21c e 21d) a adsorção em C3 com modo T2 leva a pequena diminuição na ligação C-N, se comparada com a ligação correspondente no sistema P, sendo de 1,58 Å com $OL = 0,8$ e a quantidade de carga transferida do tubo para o NO_2^+ foi de 1,18e. Por fim, para o sistema V1 o modo T2 (Figura 21e e 21f) mostra uma forte ligação C-N (1,42 Å) com uma transferência de 1,32e para o grupo NO_2 .

Figura 21: Geometrias dos complexos SWCNT... NO_2^+ otimizados em fase gás com B3LYP/6-31G(d) no modo T2. (a-b) P, (c-d) SW e (e-f) V1. O átomo de carbono ao qual o NO_2^+ está ligado está destacado em preto.

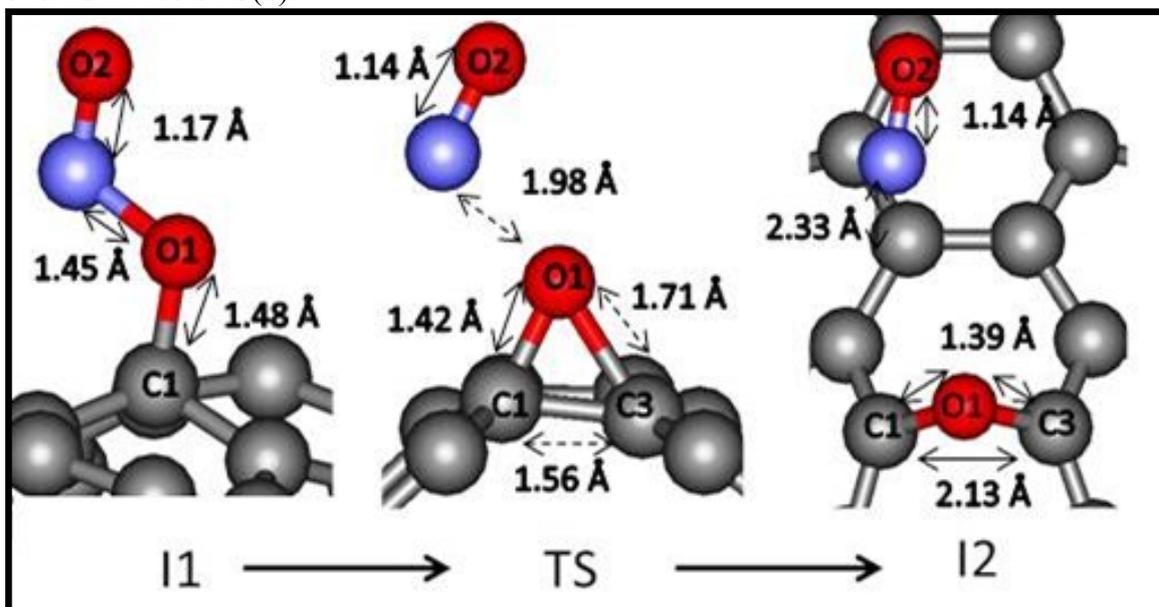


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

4.2.2. PROPOSTA PARA O MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO

Nessa sessão os passos para a transferência do oxigênio serão discutidos considerando as três formas do SWCNT, chamadas de P, SW e V1 e o agente oxidante NO_2^+ . A reação geral, descrita aqui, é representada como $\text{SWCNT} + \text{NO}_2^+ \rightarrow \text{SWCNT-O} + \text{NO}^+$ na qual SWCNT-O representa os diferentes grupos funcionais obtidos no produto, dependendo da extensão da reação. A forma perfeita é discutida primeiramente começando com a estrutura do complexo $\text{SWCNT}\dots\text{NO}_2^+$ (T1 – Figura 20a). O primeiro intermediário de reação (I1) é o completo $\text{SWCNT}\dots\text{NO}_2^+$ no carbono C1, discutido previamente, e o oxigênio é transferido para a superfície do tubo em um processo intramolecular, como mostrado na Figura 22.

Figura 22: Espécies reativas na Superfície de Energia Potencial (PES) para a interação do NO_2^+ com o SWCNT, no sistema P. As setas tracejadas indicam as ligações que iram se formar e quebrar na estrutura do TS. As geometrias foram obtidas em fase gás com nível de teoria B3LYP/6-31G(d).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

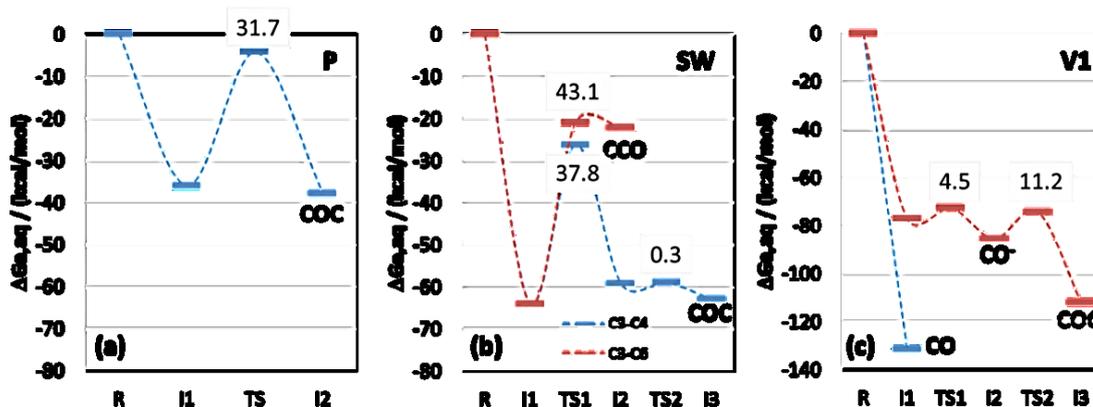
O estado de transição (TS, do inglês, *Transition State*) possui somente uma frequência imaginária de $645,63i \text{ cm}^{-1}$ e envolve a transferência de um oxigênio para superfície do tubo, com a liberação de NO^+ , conectando os intermediários inicial (I1) e final (I2). A Carga total do grupo NO^+ foi de +0,26e. A reação total leva a obtenção de um éter (COC) como produto

final através da quebra da ligação C1-C3 e formação da ligação C1-O1. O Produto (I2 – éter) apresenta ambas as ligações C3-O1 e C1-O1 com comprimento de 1,39 Å (ligações simples com OL = 0,9). A distância C1-C3 foi de 2,13 Å e OL = 0. Para a espécie I2 a carga no grupo NO⁺ foi de +0,22e.

O perfil de energia livre em solução aquosa, obtido com funcional B3LYP, é mostrado na Figura 23a, na qual os reagentes (R ≡ NO₂⁺ + SWCNT) foram utilizados como referência. De acordo com a Figura 23a, a formação do intermediário I1, em solução aquosa, foi exergônica em um valor de -35,9 kcal mol⁻¹. A transferência do oxigênio ocorre através de um processo I1→TS→I2, para o qual a barreira de energia livre foi de 31,7 kcal mol⁻¹, sendo o processo reacional, como um todo, exergônica com $\Delta G_{\text{aq}}(\text{I1} \rightarrow \text{I2}) = -1,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabela 8).

A barreira correspondente, para o processo representado na Figura 22, foi ligeiramente maior com os funcionais X3LYP// (32,6) e M062X//(37,3) (barras duplas indicam cálculos single-point) com a reação sendo prevista mais favorável por ~2 kcal mol⁻¹ como resultado obtido com B3LYP. O efeito de correção de longo alcance do funcional wb97XD// no perfil energético foi mais pronunciado, com o valor de 40,7 kcal mol⁻¹ para a barreira direta de ativação e com a reação prevista para ser endergônica (2,2 kcal mol⁻¹).

Figura 23: Perfil de energia livre de Gibbs em solução aquosa para a reação SWCNT com NO₂⁺, obtidos com B3LYP/6-31G(d). (a) sistema P; (b) Sistema SW; (c) Sistema com vacância V1. Os valores demonstrados são as barreiras de energia livre (in kcal mol⁻¹) para os correspondentes passos. As abreviações CO, COC e CCO representam os grupos funcionais carbonila, éter e epóxido, respectivamente.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Para a região SW, o intermediário I1 é o complexo com NO_2^+ ligado ao carbono C3 no modo T1 (Figura 23c). A partir dessa espécie, a transferência do oxigênio para a superfície do tubo ocorre através de dois caminhos distintos, dependendo de que átomo de carbono é considerado como um sítio nucleofílico. Primeiramente, considerando o processo no carbono C4, chamado então de caminho C3-C4, um epóxido (CCO) é formado com intermediário (I2), antes da conversão em éter (I3) (Figura 24).

Como demonstrado na Tabela 7, o intermediário I1 é considerado mais estável que as espécies isoladas, com $\Delta G_{\text{aq}} = -63,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (valores obtidos com B3LYP). O primeiro passo da reação leva a uma estrutura de epóxido (I2) através de um TS1, que é caracterizado tendo apenas uma frequência imaginária, $437,8i \text{ cm}^{-1}$, caracterizando a transferência do NO_2^+ para a superfície do tubo. A barreira de energia livre em solução, com B3LYP, foi de $37,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o processo direto e $33,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o processo reverso.

Tabela 8. Energia de ativação em solução aquosa (ΔG_{aq}^a) para todos os processos de oxidação estudados (valores em kcal mol⁻¹).

	$\Delta G_{1,aq}^a$	$\Delta G_{-1,aq}^a$	$\Delta G_{2,aq}^a$	$\Delta G_{-2,aq}^a$
P				
B3LYP	31.7	33.6	-	-
X3LYP//	32.6	34.3	-	-
M062X//	37.3	39.7	-	-
wB97XD//	40.7	38.5	-	-
SW (C3-C4)				
B3LYP	37.8	33.1	0.3	4.0
X3LYP//	38.9	22.4	0.4	3.9
M062X//	47.1	39.2	1.8	-0.4
wB97XD//	50.8	39.1	2.7	-1.3
SW (C3-C6)				
B3LYP	43.1	1.3	-	-
X3LYP//	44.0	1.5	-	-
M062X//	51.2	5.1	-	-
wB97XD//	51.2	2.9	-	-
V1				
B3LYP	4.5	12.9	11.2	37.8
X3LYP//	6.8	11.3	11.4	38.3
M062X//	20.0	12.9	11.8	43.5
wB97XD//	16.1	9.8	11.3	39.9

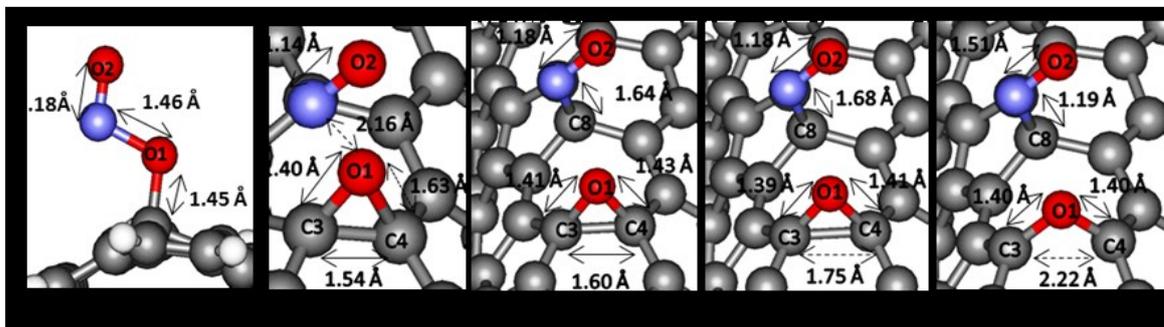
Duplas barras significam cálculos single-point usando a geometria obtida com B3LYP/6-31G(d).

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Os resultados com os outros funcionais seguiram o mesmo comportamento encontrado para o sistema P, com barreiras energéticas aumentando na ordem B3LYP (37,8) < X3LYP (38,9) < M062X (47,1) < wB97XD (50,8) (Tabela 6). Na Figura 21, alguns dos parâmetros estruturais relevantes são incluídos para o TS1. O comprimento da ligação C3-O1 é de 1,49 Å (OL = 0,9) e a distância C3-C4 é de 1,63 Å (OL = 0,6), sugerindo a formação do epóxido na região C3-C4. A ligação C3-C4 foi caracterizada com uma ligação simples com comprimento de 1,54 Å e OL = 0,8. A carga total do íon NO⁺ é de +0,25e com a ligação N-O1 sendo de 2,16 Å e uma ordem de ligação de apenas 0,2.

No epóxido (I2) as ligações C3-O1 e C4-O1 possuem comprimento de 1,4 Å com ordem de 0,9 (ligação simples), sendo a ligação C3-C4 ligeiramente maior e mais fraca que uma ligação típica CC, possuindo comprimento de 1,60 Å e OL = 0,7. O íon NO⁺ está ligado ao carbono C8 por uma ligação simples com comprimento de 1,68 Å e OL = 0,9.

Figura 24: Espécies reativas na PES para interação NO₂⁺ com SWCNT contendo defeito SW. O centro da reação é sobre os carbonos C3-C4 (ver Figura 5 para o esquema de numeração). As geometrias foram obtidas em fase gás com nível de teoria B3LYP/6-31G(d).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

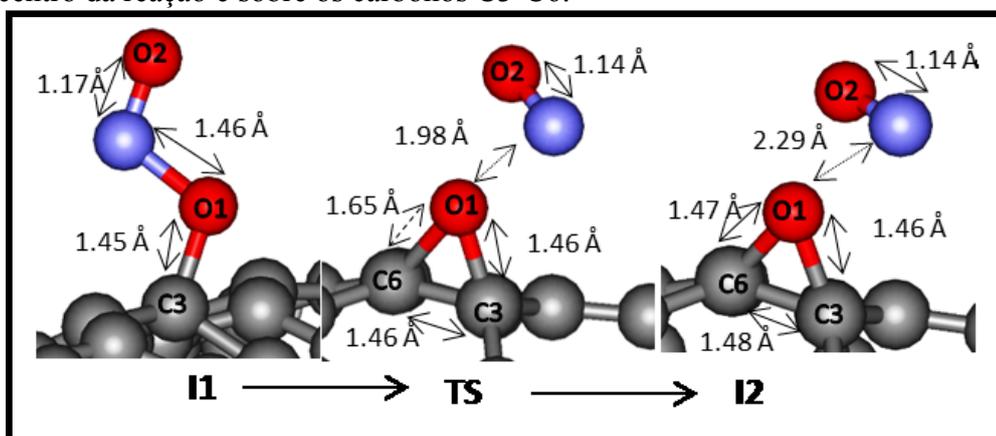
Devido ao enfraquecimento da ligação C3-C4 na espécie I2, um segundo passo consecutivo ocorre através do TS2 ($\nu = -328,4i \text{ cm}^{-1}$) resultando em um grupo funcional do tipo éter (I3). A estrutura do TS2 foi otimizada e a ligação C3-C4 aumentou de 1,60 Å (I2) para 1,75 Å (TS2) e a ordem de ligação diminuiu de 0,7 para 0,5, respectivamente. No produto final (I3), a distância C3-C4 foi de 2,22 Å com OL = 0. Como previsto para o epóxido (I2), as ligações C3-O1 e C4-O1 possuem comprimento de 1,4 Å e OL = 0,9. Assim como no epóxido, o grupo NO⁺ é liberado e se liga ao carbono C8, com uma ligação de comprimento igual a 1,51 Å e OL = 0,8.

A barreira energética para o segundo passo da reação, $I2 \rightarrow TS2 \rightarrow I3$ (Figura 23) é menor que kT ($= 0,592 \text{ kcal mol}^{-1}$, a $T=298\text{K}$) com B3LYP e X3LYP// com a reação sendo favorável por $\sim \text{kcal mol}^{-1}$. O perfil energético foi ligeiramente distinto para M062X// e wB97XD// como demonstrado na Tabela 8, com a barreira chegando a $2,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ com nível wB97XD//. É importante observar que nesses níveis, o TS2 possui uma energia menor que o I3 por apenas $\sim 1 \text{ kcal mol}^{-1}$, sugerindo um equilíbrio rápido entre o epóxido (CCO) e o éter (COC).

O ataque nucleofílico ao carbono C6, chamado caminho C3-C6, também foi investigado para o modelo SW (Figura 25). Os passos da reação levam à quebra da ligação N-O1 e a formação da ligação O1-C6, gerando um epóxido (I2) com consequente liberação de NO^+ . Na estrutura do TS ($\nu = -387,5i \text{ cm}^{-1}$), a ligação C3-O1 possui comprimento de $1,45 \text{ \AA}$ (OL = 0,8) enquanto a ligação C3-C6 passa a ter comprimento de $1,46 \text{ \AA}$ (OL = 0,9). Já a ligação N-O1 sofre diminuição, passando a ter comprimento de $1,98 \text{ \AA}$ com uma diminuição na ordem de ligação para 0,3 enquanto a ligação N-O2 tem seu comprimento diminuído para $1,14 \text{ \AA}$ (OL = 2,1). O intermediário I2 é caracterizado como um epóxido (CCO) com a ligação C-O próxima de $1,47 \text{ \AA}$ e OL = 0,8 e a carga total no íon NO^+ foi de $+0,22e$.

A barreira direta variou de $43,1$ (B3LYP) até $51,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (wB97XD//) (Tabela 8). Apesar da alta energia do epóxido I2 não foi encontrado um caminho reacional que o levasse à obtenção de um éter, entretanto o epóxido deve reagir com espécies nucleofílicas presente no meio reacional, como água ou mesmo NO_2^+ .

Figura 25: Espécies reativas na SEP para interação entre NO_2^+ e SWCNT contendo defeito SW. O centro da reação é sobre os carbonos C3-C6.

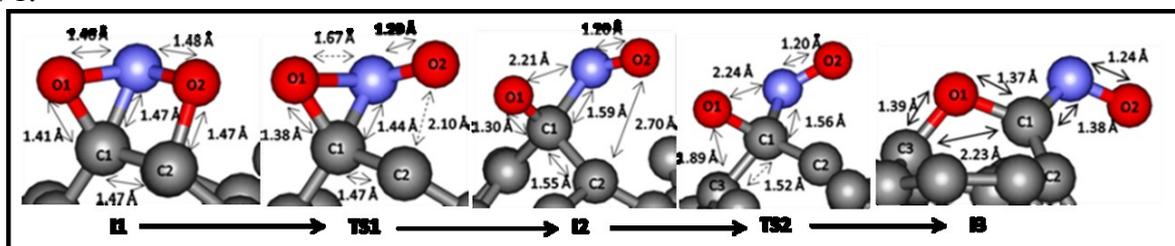


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Como parte final do presente trabalho, a reação do íon NO_2^+ com o sistema contendo uma mono-vacância (V1) foi também investigada. Como discutido anteriormente, a adsorção do íon NO_2^+ sobre a vacância leva a formação de um grupo carbonila sem haver a necessidade de uma barreira de energia para o processo ocorrer, com a reação sendo favorável ($\Delta G_{\text{aq}} = -131,7 \text{ kcal mol}^{-1}$) como demonstrado na Tabela 17 e Figura 20e.

Um processo similar foi explorado recentemente em nosso grupo (DA SILVA; DOS SANTOS; GIANNOZZI, 2013) no qual foi proposto um mecanismo de oxidação de um SWCNT do tipo armchair (6,6) com defeito V1. Neste estudo foi utilizado DFT com ondas planas, ao invés de uma abordagem molecular. Além disso, o íon NO_2^+ estava na forma de um cluster contendo contra íon NO_3^- e moléculas de água no modelo. Nestas condições, o mecanismo passou através de um intermediário de reação similar ao anel da oxaziridina demonstrado no Esquema 1. Na tentativa de explorar esse mecanismo, utilizando uma abordagem molecular, a oxaziridina foi proposta aqui como parte do processo de oxidação (Figura 26).

Figura 26: Espécies reativas na SEP para interação do NO_2^+ com SWCNT contendo defeito V1.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

O intermediário I1 mostrado na Figura 26 é uma nova espécie, distinta daquelas representadas nas Figuras 20e e 21e. O I1 possui C1-N (1,47 Å, OL = 1,0) e C1-O (1,41 Å, OL = 0,9), além disso o nitrogênio está ligado ao oxigênio O1 (1,46 Å) e O2 (1,48 Å) com ordem de ligação de aproximadamente 1,0, para ambas ligações. O oxigênio O2 também está ligado a um átomo de carbono (C2) através de uma ligação simples de comprimento 1,47 Å e OL = 0,9. A cargas NBO são de +0,23e (C1), +0,19e (C2), -0,35e (O1), +0,01 (N) e -0,40e (O2), correspondendo assim a uma transferência de elétrons do tubo para o íon nitrônio, com uma carga total de -0,74e.

A reação passa por um TS1 ($\nu = -236,8i \text{ cm}^{-1}$), que representa simultaneamente a quebra da ligação C2-O2 e N-O1, com um arranjo geral da estrutura similar a uma oxaziridina

(Esquema 1). A ligação C2-O2 aumenta seu comprimento para 2,10 Å. Consequentemente, sua ordem de ligação diminuiu para 0,4 e de forma similar, a ligação N-O1 aumenta para 1,67 Å, com a diminuição da ordem de ligação para 0,7.

Como resultado desse rearranjo estrutural, a ligação N-O2 diminui para 1,29 Å e aumenta a ordem de ligação para 1,3. Por outro lado, a ligação C1-O1 não sofre grandes alterações, com comprimento de 1,38 Å (OL = 1,0) e a ligação C1-N com comprimento de 1,44 Å e OL = 0,9.

No intermediário I2 a ligação C1-C2 aumenta para 1,55 Å (OL = 0,9) enquanto a ligação C1-O1 diminui para 1,30 Å (OL = 1,2), sugerindo uma estrutura que contém um grupo CO⁻ no qual a carga do oxigênio é de -0,64e. A estrutura I2 também pode ser vista como contendo um grupo carbonila (CO), como descrito anteriormente por Da Silva e colaboradores (DA SILVA; DOS SANTOS; GIANNIOZZI, 2013), uma vez que a molécula de NO⁺ deve ser liberada no meio reacional. O intermediário I2 sofre um ataque nucleofílico intramolecular, passando por um TS2 e produzindo um grupamento éter (COC), caracterizado como I3.

Na estrutura TS2 ($\nu = 310i \text{ cm}^{-1}$), as ligações C3-O1 e C1-C3 foram formadas e quebradas, respectivamente. A distância C3-O1 é 1,89 Å (OL = 0,4) e a ligação C1-C3 era de 1,52 Å (OL = 0,9). Para o produto final (I3), as ligações C1-O1 e C3-O1 possuem comprimento de ~1,37 Å com OL = 0,9. Já a distância da ligação C1-C3 aumenta para 2,23 Å e a ordem de ligação passa a ser zero.

As energias para os processos anteriores estão mostrados na Figura 23c, na qual é possível observar que a reação inteira é termodinamicamente favorável. Ambos os passos são consideravelmente rápidos, com barreiras de energia livre de ativação de 4,5 kcal mol⁻¹ (para o primeiro passo) e 11,2 kcal mol⁻¹ (para o segundo passo), utilizando o nível B3LYP/6-31G(d). Como esperado das análises anteriores a barreira energética aumenta com o uso de outros funcionais, sendo de 20 e 16,1 kcal mol⁻¹ para M062X// e wB97XD//, respectivamente, para o primeiro passo. Já para o segundo passo, os funcionais não implicaram em mudanças significativas nas barreiras, como observado na Tabela 6. Dessa forma, se comparada com as regiões SW e P, a reação na região V1 possui menores barreiras para o processo de oxidação, sugerindo assim que essa região de defeito deva reagir primeiramente.

5. CONCLUSÕES

No presente estudo a oxidação em meio ácido, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, de SWCNTs foi monitorada em função do tempo de reação e concentração de NO_2^+ , potencial agente oxidante. A concentração do íon nitrônio na mistura ácida foi quantificada através das análises de espectros Raman, auxiliado pelo uso de uma curva analítica construída a partir de uma solução padrão do sal de NO_2BF_4 em ácido sulfúrico.

A concentração do íon nitrônio obtida variou de 1,40 até 4,48 mol.L^{-1} para a mistura $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ em 2:1 e 5:1, respectivamente. Entretanto, nenhum sinal referente ao íon nitrônio foi observado para proporção 1:1. Já para as misturas 6:1, 7:1 e 8:1, a concentração de NO_2^+ converge para 4,33 mol.L^{-1} , sugerindo uma saturação da espécie em solução.

Partindo destes resultados, três soluções de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ foram escolhidas, 2:1, 5:2 e 3:1, para realizar a oxidação dos SWCNT durante 4, 8 e 12 horas, resultando em um conjunto de nove experimentos. Após a oxidação os espectros Raman das amostras oxidadas apresentaram significativo aumento de intensidade da banda D, seguido de um deslocamento para maiores frequências, sugerindo um aumento na desordem estrutural do sistema devido à oxidação.

Na região da banda G foi possível observar uma diminuição de intensidade na componente G^- , seguida de um deslocamento para maiores frequências. A componente G^+ também sofreu um deslocamento para maiores frequências, sugerindo também uma significativa alteração na alteração na superfície do tubo, devido a oxidação e da transferência de carga entre as espécies. As alterações nas superfícies dos tubos podem ser correlacionadas com os desaparecimentos de bandas na região de RBM, bem como deslocamento de bandas, sugerindo a decomposição de tubos de menores diâmetros.

As análises dos espectros Raman simulados mostraram um aumento considerável da intensidade da banda D, após a adição de defeito topológico e átomos de oxigênio na superfície do tubo. Nas regiões de RBM, dos espectros Raman simulados, foi evidenciado um deslocamento da banda principal em 310 cm^{-1} para valores de menores frequências, deslocamento esse causado pelo aumento do diâmetro do tubo.

A adição de defeito topológico e átomos de oxigênio na região central do modelo proposto também evidenciou o surgimento de novas bandas nas regiões de RBM. As novas bandas apareceram em menores frequências, devido à modos de respiração locais no NTC,

que por ter o seu diâmetro na região central aumentado, promoveu o surgimento de bandas em baixas frequências como, por exemplo, 285 e 249 cm^{-1} .

A razão I_D/I_G foi analisada e correlacionada com a extensão da oxidação e seu valor aumentou com o tempo de reação, convergindo para quase um valor constante após 8 horas de reação. Como esperado, o aumento do tempo de reação e da concentração de íon nitrônio (2:1<5:2<3:1) promoveram um aumento na razão I_D/I_G de 0,37 (2:1 em 4 horas) para 0,54 (3:1 em 12 horas).

Os resultados das análises termogravimétricas mostraram um aumento na temperatura correspondente à maior perda de massa, passando de 474 para $\sim 510^\circ\text{C}$, como sugerido pelas análises de RBM, na qual fica evidente que tubos de menores diâmetros são decompostos. Como observado nas análises da razão I_D/I_G , o aumento da concentração de íon nitrônio e do tempo de reação levam a um aumento na temperatura de decomposição dos tubos, sugerindo que a oxidação levou a decomposição dos tubos com diâmetros menores e a um aumento médio dos diâmetros.

As análises de EDS apresentaram um considerável aumento na porcentagem de grupamentos contendo oxigênio, de 7,1% para amostra padrão até, pelo menos, 20% em amostras oxigenadas. A porcentagem de oxigênio aumenta gradualmente até 4 horas de reação, dependendo da concentração do íon nitrônio, e converge rapidamente para um valor limite próximo de 20% para reações com tempos superiores a 8 horas.

A interação do SWCNT com NO_2^+ foi investigada como um modelo de oxidação de NTC em um meio de ácido concentrado. Entre as principais espécies presente na mistura ácida, o íon NO_2^+ é sem dúvidas o eletrófilo mais forte e, assim sendo, promove o ataque à superfície no tubo, uma vez que a mesma é rica em elétrons.

Três diferentes modelos foram utilizados na tentativa de simular tubos com regiões perfeitas e com defeitos topológicos, sendo nomeados de perfeito (P) com sua estrutura composta apenas por hexágonos perfeitos, um defeito do tipo Stone-Wales (SW) com um arranjo de dois heptágonos e dois pentágonos e um defeito do tipo mono-vacância (V) com um anel de 9 átomos, sendo um átomo de carbono com sua valência incompleta.

Para o modelo P a transferência de oxigênio ocorre em um único passo, com uma energia livre de ativação, em solução, de 31,7 kcal.mol^{-1} levando a um produto final caracterizado como um grupo funcional do tipo éter (COC). Um perfil energético similar foi obtido para o modelo SW, com $\Delta G_{\text{aq},1}=37,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $\Delta G_{\text{aq},2}=0,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$. O primeiro passo leva um epóxido (CCO) que prontamente se rearranja, formando um grupo do tipo éter

(COC), com uma barreira de ativação menor que kT à temperatura ambiente. Sendo assim, isso significa que um rápido equilíbrio entre CCO e COC deva ser estabelecido.

Para o modelo V a transferência do oxigênio ocorre sem barreira, produzindo um grupo carbonila (CO). Um mecanismo em dois passos também foi proposto para a região V. O primeiro passo leva a formação de um grupamento alcóxi (CO-) ($\Delta G_{a,aq}=4,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$), que é convertido em um éter (COC - $\Delta G_{a,aq}=11,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ou em uma carbonila (CO), liberando uma molécula de NO^+ . Os dois passos envolvidos no mecanismo de reação passam por um estado de transição caracterizado como um anel do tipo oxaziridina, como proposto anteriormente.

Além do funcional B3LYP, outros três funcionais foram avaliados (X3LYP, MO062X e wB97XD) através de cálculos *single-point* de energia. De uma maneira geral, os perfis energéticos para os processos investigados não sofreram mudanças significativas, mas um aumento nas energias de ativação foram obtidos com os funcionais M062X e wB97XD. O funcional inclui correções empíricas de longo alcance, fornecendo um maior valor para a energia de ativação para maioria dos processos analisados.

Sendo assim, como principais conclusões temos que: (i) a transferência de oxigênio ocorre preferencialmente em regiões de vacância na superfície do tubo, seguido pelos defeitos topológicos e por fim pela região perfeita; (ii) A oxidação leva aos seguintes produtos principais: carbonila (CO), epóxido (CCO) e éter (COC).

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente trabalho investigou a oxidação de SWCNT em meio de uma mistura ácida, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$. Para isso, foram selecionados proporções ácidas e tempos de reações específicos, porém os resultados obtidos demonstram que ainda existem outras possibilidades de arranjos a serem explorados.

Os resultados para oxidações com 8 horas de duração demonstraram que ocorre uma saturação no processo de oxidação, dessa forma, avaliar tempos de reações entre 4 e 8 horas podem prover novas informações sobre a oxidação. Além disso, concentrações maiores de íon nitrônio podem ser obtidas nas misturas ácidas, proporcionando obtenção de um elevado grau de oxidação em tempos menores. A influência da temperatura também é uma possibilidade interessante a ser avaliada.

Dessa forma o presente trabalho traz contribuições sobre a oxidação de SWCNT e como algumas das variáveis podem influenciar, porém diversos outros parâmetros podem ser selecionados para se investigar a interação entre SWCNT e o íon nitrônio. Além disso, os mecanismos obtidos computacionalmente não levam a obtenção de outros produtos oxigenados observados experimentalmente, como ácidos carboxílicos por exemplo, permitindo assim uma abordagem direta e sequencial do mecanismo de oxidação buscando uma total investigação da oxidação dos NTC.

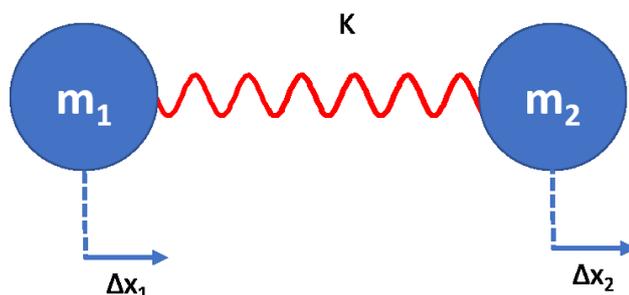
7. FORMALISMO TEÓRICO

7.1. OSCILADOR HARMÔNICO

Os fenômenos físicos e químicos muitas vezes exigem um tratamento matemático avançado e, muitas vezes, complicado, principalmente quando se trata de fenômenos atômicos e/ou moleculares. Na tentativa de diminuir o ferramental matemático aplicado, mas ainda sim extraíndo as interpretações importantes, são comumente utilizados modelos que simplificam o problema de interesse.

Sob essa perspectiva, a ligação entre dois átomos pode ser representada como um oscilador harmônico simples, com duas massas pontuais m_1 e m_2 , representando os núcleos, ligadas por uma mola de constante de força k , conforme ilustrado na Figura 27 (SALA, 2008).

Figura 27: Representação de um sistema de oscilador harmônico.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Uma vez que buscamos compreender os movimentos vibracionais de uma ligação química, devemos buscar variações (Δx) nas posições atômicas para os núcleos 1 e 2. Para isso, é necessário resolver a equação de movimento para o oscilador harmônico e as Equações 7.1 e 7.2 descrevem as mudanças nas posições para os núcleos 1 e 2, sendo elas soluções desde sistema de equações diferenciais,

$$\Delta x_1 = A_1 \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad (7.1)$$

$$\Delta x_2 = A_2 \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad (7.2)$$

Um sistema do tipo oscilador harmônico tem seu comportamento regido pela energia cinética (T) e pela energia potencial (V), dispersando-se as forças de atrito. As energias cinéticas e potencial podem ser descritas como(SALA, 2008):

$$\Delta T = \frac{1}{2}(m_1\Delta\dot{x}_1^2 + m_2\Delta\dot{x}_2^2) \quad (7.3)$$

$$V = \frac{1}{2}k(\Delta x_2 + \Delta x_1)^2 \quad (7.4)$$

Tendo em mãos as equações que descrevem o deslocamento dos núcleos 1 e 2, bem como as expressões para energia cinética e potencial, é possível aplicar a equação de Lagrange para auxiliar na construção de uma matriz, que irá proporcionar como resultado a relação da frequência de vibração dos núcleos com as propriedades dos sistemas, como massa e constante de força da ligação.

Assim, a equação de Lagrange, para ambos os núcleos, pode ser escrita como:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \Delta\dot{x}_1} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_1} = 0 \quad (7.5)$$

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \Delta\dot{x}_2} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_2} = 0 \quad (7.6)$$

Substituindo então na equação de Lagrange as derivadas de T , em relação à $\Delta\dot{x}$, e V , em relação à Δx , podemos reescrever as equações 7.5 e 7.6 como:

$$m_1\Delta\ddot{x}_1 - k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0 \quad (7.7)$$

$$m_2\Delta\ddot{x}_2 - k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0 \quad (8.8)$$

substituindo então as respectivas derivadas das equações 7.1 e 7.2 nas equações 7.7 e 7.8 temos:

$$-4\pi^2\nu^2 m_1 A_1 - k(A_2 - A_1) = 0 \quad (7.9)$$

$$-4\pi^2\nu^2 m_2 A_2 - k(A_2 - A_1) = 0 \quad (7.10)$$

e reagrupando os termos das equações 7.9 e 7.10 temos:

$$(-4\pi^2\nu^2m_1 + k)A_1 - kA_2 = 0 \quad (7.11)$$

$$-kA_1 + (-4\pi^2\nu^2m_1 + k)A_2 = 0 \quad (7.12)$$

Com as equações 7.11 e 7.12, fica evidente o sistema de equações lineares homogêneas e para resolvê-lo é necessário a construção de um determinante dos coeficientes das amplitudes e que o resultado desse determinante seja zero. Obviamente está sendo descartado uma solução trivial, que consiste em $A_1 = A_2 = 0$, pois neste caso não haveria movimento dos núcleos. Sendo assim, temos:

$$\begin{vmatrix} -4\pi^2\nu^2m_1 + k & -k \\ -k & -4\pi^2\nu^2m_1 + k \end{vmatrix} = 0 \quad (7.13)$$

$$(4\pi^2\nu^2)[4\pi^2\nu^2m_1m_2 - (m_1 + m_2)k] = 0 \quad (7.14)$$

$$\nu = 0 \text{ e } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (7.15)$$

sendo $\mu = m_1m_2/m_1+m_2$.

Os resultados do determinante encontram-se na equação 7.15. A primeira raiz, $\nu = 0$, se substituída nas equações 7.11 e 7.12 implica em termos $A_1 = A_2$ ou $\Delta x_1 = \Delta x_2$, que em outras palavras significa dizer que não houve vibração e sim um movimento de translação. Dessa forma a única raiz possível é a segunda, que corresponde à frequência do oscilador em questão, no nosso caso, uma molécula diatômica.

Como comentado inicialmente, a escolha de um modelo se faz necessária para simplificar o entendimento de um dado fenômeno, porém essa simplificação não permite uma representação exata do que ocorre efetivamente no sistema real. O tratamento utilizando mecânica clássica, demonstrado anteriormente, permite compreender a vibração do sistema de dois átomos, bem como a relação da frequência com a constante de força da ligação e a massa reduzida do sistema.

Porém para uma abordagem completa seria necessário um tratamento fazendo-se uso da mecânica quântica, que forneceria os níveis de energia do sistema, em função do número quântico principal (n). Como mostrado a seguir, a energia para o sistema quântico é dada por:

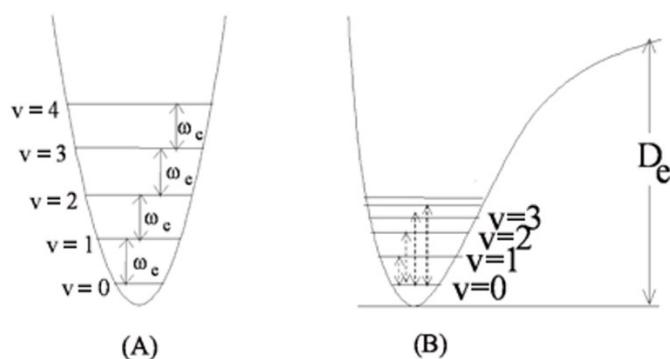
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (7.16)$$

Nesse ponto é importante observar que, para o sistema clássico, a energia no mínimo do poço de potencial é zero. Já na abordagem quântica, mais complexa, porém mais rica em informações, a energia no mínimo do poço potencial, ou seja, $n = 0$, o sistema ainda possuirá energia igual a $\frac{1}{2} h\nu$, sendo esta definida como energia de ponto zero.

Outro ponto importante a se ressaltar sobre o modelo é que, neste caso, foi utilizada uma abordagem harmônica, porém tal simplificação implica em desvios da realidade, como o fato de não se levar em conta a anarmonicidade mecânica e elétrica do oscilador. Em outras palavras, matematicamente as expressões para energia potencial, e também para momento de dipolo e polarizabilidade, utilizadas no infravermelho e Raman, respectivamente, são truncadas até os termos de segunda ordem, desprezando-se os termos de ordens superiores.

Em termos práticos, a descrição do sistema harmônico é um poço de potencial simétrico, parabólico, com níveis de energia igualmente espaçados no qual o oscilador vibraria infinitamente sem nunca se romper (Figura 28A). A adição dos termos de terceira ordem na equação da energia potencial, chamados de anarmonicidade mecânica, modifica as funções de onda da equação de Schrodinger, resultando agora em uma curva potencial que não mais terá forma parabólica (Figura 28B). Devido a inserção dos termos de ordens superiores, os níveis de energia não mais serão igualmente espaçados e a curva irá representar a situação de quebra da ligação, sendo possível obter o valor dessa energia (D_e) através da curva de potencial (SALA, 2008).

Figura 28: Curva de energia potencial para sistema de osciladores harmônicos (A) e anarmônico (B).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Tanto o tratamento quântico como a inserção da anarmonicidade trazem melhorias na abordagem do sistema, sendo suas principais conclusões comentadas anteriormente.

7.2. EFEITO RAMAN

O efeito Raman é proveniente do espalhamento inelástico de uma radiação monocromática incidida sobre uma molécula. O efeito observado é uma transição vibracional, assim como no infravermelho, porém, o fenômeno físico é diferente da absorção de radiação. No efeito Raman a atividade está ligada à variação do momento de dipolo induzido na molécula, pelo campo elétrico da radiação incidente.

O campo elétrico da radiação incidente promove uma polarização induzida na molécula, conseqüentemente esse dipolo induzido irradia a luz espalhada, com ou sem mudança de energia da mesma. O momento de dipolo induzido pode ser escrito, classicamente, como sendo (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2003; MCCREERY, 2000; SALA, 2008):

$$P = \alpha E \quad (7.17)$$

onde α é a polarizabilidade da molécula e representa a resposta das moléculas ao campo elétrico externo e que, por ser função das distâncias interatômicas, depende das vibrações moleculares e E o vetor campo elétrico da radiação incidente.

A equação 7.17 pode ser expandida, expandindo-se α em uma série de Taylor, em função da coordenada interna. Sendo assim, temos:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_j} \right) q_j + \dots \quad (7.18)$$

Os termos de ordem superior foram desprezados, porém, assim como comentado na descrição do oscilador harmônico, utilização de termos de ordem mais alta traz a correção de anarmonicidade eletrônica ao sistema.

Tanto q_j quanto E podem ser expressos como uma função de onda de um oscilador, pois q_j representa a mudança de uma posição em um sistema que vibra, neste modelo como

um oscilador harmônico, enquanto E pode ser escrito como uma onda que possui oscilação. Dessa forma, temos:

$$q_j = q_j^0 \cos 2\pi \nu_j t \quad (7.19)$$

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (7.20)$$

Substituindo então as equações 7.18, 7.19 e 7.20 na equação 7.17, temos (MCCREERY, 2000; SALA, 2008):

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_j} \right) q_j^0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \cos 2\pi \nu_j t \quad (7.21)$$

Lembrando que $\cos(a) \cos(b) = 1/2[\cos(a + b) + \cos(a - b)]$, temos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_j} \right) q_j^0 E_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_j) + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_j)] \quad (7.22)$$

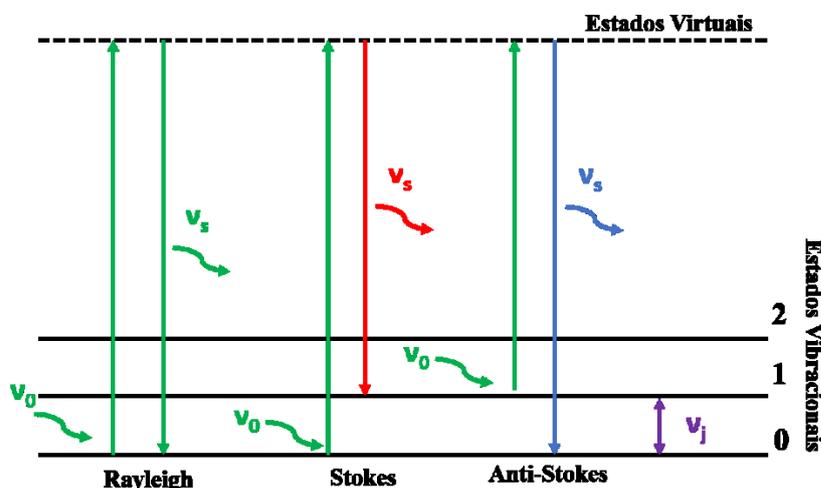
A equação 7.22 demonstra que a luz será espalhada em três diferentes frequências. O primeiro termo contém apenas a frequência da radiação incidente (ν_0), logo, a radiação espalhada possui a mesma frequência da radiação incidente. Este primeiro corresponde ao espalhamento Rayleigh, sendo um espalhamento elástico.

Já no segundo termo é possível observar duas componentes que alteram o valor da frequência da radiação espalhada sendo $(\nu_0 + \nu_j)$ e $(\nu_0 - \nu_j)$, ambos correspondentes a um espalhamento inelástico da radiação. A componente $(\nu_0 + \nu_j)$ representa um fenômeno no qual a radiação espalhada possui frequência maior que a radiação incidente, composta pela soma da frequência incidente mais a frequência referente a uma transição vibracional “ j ” e recebe o nome de espalhamento Raman anti-Stokes. Já a segunda componente, $(\nu_0 - \nu_j)$, representa uma radiação espalhada com menor frequência que a radiação incidente, sendo a diferença desta menos a transição vibracional “ j ”, recebendo o nome de espalhamento Raman Stokes.

Os espalhamentos elásticos e inelásticos da radiação podem ser melhor compreendidos com a análise da Figura 29. No espalhamento Rayleigh a molécula é excitada a um estado virtual, que existe apenas enquanto houver incidência do laser, e retorna ao mesmo estado

vibracional, espalhando uma energia (ν_s) de mesmo valor que a incidente (ν_0). Já no espalhamento Stokes, a molécula é excitada de um estado vibracional fundamental (0) a um nível virtual e retorna a um estado vibracional excitado (1), de forma que a energia espalhada seja a diferença da energia incidente menos a energia para transição vibracional, ou seja $\nu_s = \nu_0 - \nu_j$. Por fim, no espalhamento anti-Stokes, a molécula já se encontra em um estado vibracional excitado (1) e é excitado a um nível virtual, porém a molécula retorna ao estado fundamental, sendo a energia espalhada maior que a energia incidente, $\nu_s = \nu_0 + \nu_j$.

Figura 29: Níveis de energias para transições vibracionais devido ao espalhamento da radiação eletromagnética.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

A Equação 7.22 foi obtida classicamente e ainda permite a obtenção de mais uma importante informação. O segundo termo da equação, referente aos espalhamentos Stokes e anti-Stokes, só será observado se houver variação da polarizabilidade com a vibração do sistema, ou seja, com a mudança do valor da coordenada interna q_j . Isso caracteriza a primeira regra da espectroscopia Raman, apenas modos vibracionais que apresentem $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_j}\right) \neq 0$ poderão ser observados.

Assim como comentado para o oscilador harmônico, a abordagem clássica do fenômeno não contempla todas as características do efeito. Dessa forma, alguns pontos serão discutidos para completar, de forma simplória, o efeito do espalhamento Raman. Sendo assim, a segunda regra de seleção surge quando polarizabilidade é abordada pela mecânica quântica

e envolve transição entre dois estados vibracionais m e n em qualquer direção x , y ou z (i e k).
Ou seja:

$$P(\alpha_{ik})_{mn} = (\alpha_{ik})_0 \int \Psi_m \Psi_n dt + \left(\frac{\partial \alpha_{ik}}{\partial q_{ik}} \right)_0 \int \Psi_m q_{ik} \Psi_n dt \quad (7.23)$$

Sendo assim, para que haja espalhamento Raman, o segundo termo da equação 7.23 deve ser diferente de zero, logo $\int \Psi_m q_{ik} \Psi_n dt \neq 0$. Dessa forma, o produto $\Psi_m \Psi_n$ deve ser uma função ímpar. Sendo assim, para o modelo do oscilador harmônico devemos ter transições do tipo $\Delta n = \pm 1$, caracterizando assim, a segunda regra de seleção.

O tratamento quântico permite obter a relação da intensidade do espalhamento Raman e algumas propriedades do sistema. Sendo assim, a intensidade Raman (I_R) pode ser expressa como:

$$I_R \propto I_0 \mu \nu_0^4 \alpha_{ik}^2 \quad (7.24)$$

em que I_0 é a intensidade do laser incidente e μ é uma constante.

A equação 7.24 deixa evidente a dependência da intensidade do efeito Raman com a quarta potência do laser incidente (ν_0^4), bem como com o quadrado da polarizabilidade do modo de vibração.

O efeito Raman foi então abordado, classicamente, as principais conclusões sobre o efeito. Obviamente o efeito abordado nessa discussão é o efeito Raman ordinário, uma vez que atualmente existem diversas outras modalidades de espectroscopia Raman, com diferenças no efeito ocorrido bem como no formalismo.

7.3. FUNÇÕES DE BASE

A utilização da mecânica quântica na resolução de problemas atômicos e moleculares sempre foi vinculada, direta ou indiretamente, com a obtenção de uma função de onda que pudesse descrever o sistema de interesse. Uma das maneiras bem difundidas de se descrever uma determinada função de onda é utilizando a *combinação linear de orbitais atômicos (CLOA)*, na qual função de base é a chave para sucesso da metodologia.

A função de onda espacial, de um dado spin-orbital constituinte da função de onda total desconhecida, é expandida em um conjunto de funções matemáticas conhecidas,

denominadas *funções de base*. Tal aproximação caracteriza a *CLOA*, uma vez que tais funções de base podem ser interpretadas como orbitais atômicos. Se o número de funções de base utilizadas for infinito o resultado obtido é exato. Porém, a tentativa de se utilizar uma função de base infinita é inviável na prática, devido ao alto custo computacional para se resolver todas equações necessárias. Da mesma forma, uma função de base muito pequena pode resultar em uma representação inadequada dos orbitais, podendo levar a resultados não satisfatórios.

As funções matemáticas mais comumente utilizadas para se construir a função de base são as funções do tipo *Slater*, que leva aos *Orbitais do tipo Slater (STO, do inglês Slater Type Orbitals)*, ou do tipo *Gaussianas*, que leva aos *Orbitais do tipo Gaussianas (GTO, do inglês Gaussian Type Orbitals)*. Formalmente elas podem ser escritas como (CRAMER, 2004; JENSEN, 2007):

$$STO \rightarrow \chi_{\zeta, n, l, m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l, m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (7.25)$$

$$GTO \rightarrow \chi_{\zeta, n, l, m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l, m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-1}e^{-\zeta r^2} \quad (7.26)$$

Ambas as equações anteriores encontram-se em coordenadas esféricas, sendo N uma constante de normalização, $Y_{l, m}$ é a função esférica harmônica, n, l e m são os números quânticos principal, angular e magnético, respectivamente. Por fim, o expoente ζ (zeta) é um expoente referente a cada função radial e determina a largura da função de base.

A utilização das funções de base do tipo *STO* torna a resolução das integrais de múltiplos centros, como integrais de Coulomb e de Troca, muito custosas, sendo preferível então implementar funções de base do tipo *GTO*.

Reescrevendo a função de base do tipo *GTO* em coordenadas cartesianas temos (JENSEN, 2007):

$$\chi_{\zeta, l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (7.27)$$

em que l_x, l_y e l_z são número inteiros não negativos, que determinam a natureza do orbital nas coordenadas cartesianas. Em outras palavras, os números l_x, l_y e l_z definem o tipo de orbital o qual a função de base ira representar, de modo que se $l_x + l_y + l_z = 0$, a *GTO* irá representar

um orbital do tipo s , se $l_x + l_y + l_z = 1$ a GTO irá representar um orbital do tipo p , lembrando que um orbital p é constituído por p_x, p_y e p_z , e assim para os demais orbitais.

A importância da função de base já foi comentada, de modo que à medida que a função de base utilizada se torna maior, mais custoso e demorado se torna a resolução de um problema, independente da aproximação utilizada. Para se diminuir o tempo gasto na resolução de um dado sistema é interessante utilizar as funções de base GTO através de uma combinação de funções contraídas. Formalmente, as funções contraídas podem ser escritas como (JENSEN, 2007):

$$\varphi_i = \sum_{a=1}^M d_a \chi \quad (7.28)$$

sendo M o número de funções utilizadas, d_a são os novos coeficientes de expansão e χ representa o tipo de função utilizada, recebendo o nome de função primitiva.

Para exemplificar as GTO contraídas, um bom exemplo são as bases de Pople, que seguem uma forma de nomenclatura relativamente simples. Elas são representadas na forma $K-nlmG$, na qual K representa o número de funções utilizadas para os elétrons de camada interna (*core*). A notação nlm define as funções utilizadas para a camada de valência e “G” o uso de GTO s para representar os orbitais atômicos.

Como exemplo, a notação 3-21G representa uma função de base de camada de valência estendida, com o esquema de contração definido no esquema 3.

Esquema 3: Representação esquemática de uma função de base do tipo 3-21G

$$3 - 21G \left\{ \begin{array}{l} \chi_1 = \sum_{i=1}^3 d_i \chi_i^{GTO} \\ \chi_2 = \sum_{i=4}^5 d_i \chi_i^{GTO} \\ \chi_3 = \chi_6^{GTO} \end{array} \right.$$

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

Uma função de base é dita mínima quando apenas uma função primitiva é utilizada para descrever um dado orbital, como por exemplo, para se descrever os elementos do segundo período da tabela periódica, do Li ao Ne, são necessárias apenas 5 funções de base, uma vez que os orbitais são 1s, 2s, 2p_x, 2p_y e 2p_z. Bases desse tipo são determinadas de *single- ζ* e de um modo geral não representam de modo satisfatório os orbitais atômicos, justamente por serem mínimas.

Uma forma de se melhorar a abordagem da função de base é acrescentando mais de uma função para descrever um determinado orbital atômico, dando origem a funções do tipo *double- ζ* , *triple- ζ* ou resumidamente *multiple- ζ* . No caso das funções de Pople elas são denominadas como sendo *split-valence*, pois só é utilizada mais de uma função para descrever os orbitais de valência. Como no exemplo mostrado anteriormente, uma função do tipo 3-21G é uma função *double- ζ* de valência, pois é utilizado uma combinação de 3 três funções primitivas semelhantes χ_1 para o *core*, pois é alterado somente o valor de ζ , e são utilizadas duas combinações de funções diferentes para os orbitais de valência χ_2 e χ_3 . Um exemplo de uma função de Pople *triple- ζ* seria uma 3-211G (CRAMER, 2004).

Um outro conjunto de funções de base que tem ganhado espaço na literatura são as bases de Dunning, denominadas bases de correlação consistente *zeta* (ζ) polarizadas de núcleo e valência. A nomenclatura genérica é tida como cc-pVNZ, sendo que a letra N determina se a base é *double*, *triple* ou *multiple zeta*. Por exemplo, cc-pVDZ representa uma *double- ζ* , sendo o diferencial que a *double- ζ* é aplicada tanto para o núcleo quanto para a valência, diferente do observado no conjunto de base de Pople, o que resulta em um maior número de funções de base, conseqüentemente num maior custo, porém esperasse resultados melhores, uma vez que o sistema possui mais funções de base para descrever os resultados (CRAMER, 2004).

Na busca por melhores resultados podem ser somadas às funções de base as funções de *polarização* e as funções *difusas*. As funções de polarização consistem em adicionar uma função extra referente a um orbital atômico mais externo, maior número quântico azimutal, como por exemplo, para o segundo período da tabela periódica, na qual a distribuição termina em 2pⁿ, seria um acréscimo de uma função de base referente ao orbital “d” de modo que os orbitais “p” fossem polarizados e tivessem maior flexibilidade para descrever um sistema ou uma ligação, por exemplo. Nas bases de Pople, a polarização é indicada pela presença do termo “*” (estrela), por exemplo, 6-31G* ou então explicitando a polarização, como por exemplo

6-31G(d), já nas bases de Dunning é somente o valor de N na nomenclatura que indica o número de funções de base utilizada.

Por fim as funções de base difusa são referentes à adição de uma função com um menor expoente ζ , de modo que a função se comporte de uma forma mais “suave” e esteja mais “dispersa” tornando possível assim, efetuar um melhor tratamento para as interações fracas e para espécies carregadas. Nas bases de Pople a função difusa é caracterizada pela adição de um “+”, por exemplo, 6-31+G e é adicionada aos orbitais de valência, já nas bases de Dunning a função difusa é caracterizada pela adição do termo “aug” à função de base, por exemplo aug-cc-pVDZ, sendo que a função difusa é adicionada para todos os orbitais do sistema (CRAMER, 2004).

O presente trabalho faz uso de diversas funções de base de Pople, na configuração, 6-31G(d).

7.4. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Os métodos pós-Hartree-Fock baseados na teoria da perturbação surgiram com a necessidade de se resgatar a energia de correlação eletrônica perdida no método de HF, porém eles trouxeram como grande desvantagem o elevado custo computacional e a inviabilidade de serem executados para sistemas relativamente grandes. Com intuito de se resgatar a correlação eletrônica e tratar sistemas de tamanho moderado a grande, surge em 1964 o formalismo da teoria do funcional da densidade com os teoremas de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964).

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) trás uma abordagem diferente dos métodos *ab initio*, pois ela faz uso da densidade eletrônica $\rho(r)$, ao invés da aplicação direta de uma função de onda contendo todas as informações do sistema. Hohenberg e Kohn propuseram dois teoremas para moléculas com o estado fundamental não degenerado, nos quais foram legitimados o uso da densidade eletrônica para extrair as propriedades do sistema (p.e. potencial externo, número “ N ” de elétrons, o Hamiltoniano e conseqüentemente a energia.). Além disso foi demonstrado por eles que a energia obtida utilizando a densidade eletrônica é maior ou igual ao valor exato a do sistema real (MORGON; COUTINHO, 2007).

Segundo Hohenberg e Kohn a energia de um sistema é um funcional da densidade eletrônica $\rho(r)$, sendo escrita como $E_0 = E_0[\rho_0(r)]$ e dentro da aproximação de Born-

Oppheimer, o Hamiltoniano para um sistema de M núcleos e N elétrons pode ser escrito como sendo:

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (7.29)$$

Na equação anterior temos que i e j representam os elétrons, A e B representam os núcleos atômicos, r_i e R_A representam, respectivamente, as posições dos elétron i e do núcleo atômico A e Z_A é o número atômico do átomo A . O primeiro termo é o operador energia cinética dos elétrons (\hat{T}), o segundo termo é definido como sendo o operador potencial externo (\hat{U}), referente às posições e cargas dos núcleos, o terceiro termo é o operador repulsão elétron-elétron (\hat{V}_e), que inclui a repulsão Coulombiana e todos os termos não-clássicos (troca e correlação). Por fim, o ultimo termo é o operador repulsão núcleo-núcleo (\hat{E}_{rep}). O operador potencial externo pode ser escrito sobre outra notação, conforme a seguir(CRAMER, 2004; LEVINE, 2008; MORGON; COUTINHO, 2007):

$$v(r_i) = -\sum_A^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \quad (7.30a)$$

$$\hat{U} = \sum_i^N v(r_i) = \langle \Psi | \sum_i^N v(r_i) | \Psi \rangle = \int \rho(r) v(r) dr \quad (7.30.b)$$

Na equação anterior $v(r_i)$ é o funcional da energia potencial de atração nuclear para um elétron localizado em uma posição r e a função Ψ é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano.

A densidade eletrônica $\rho(r)$ pode ser definida como:

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2 \dots r_n)^* \Psi(r_1, r_2 \dots r_n) dr_2 dr_3 \dots dr_n \quad (7.31.a)$$

e

$$\int \rho(r) = N \quad (7.31.b)$$

A função de onda $\Psi(r_1, r_2 \dots r_n)$ é novamente uma solução do estado fundamental do Hamiltoniano, dessa forma a energia total de um sistema é dada por:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (7.32)$$

Sendo possível reescrever a equação anterior separando o potencial externo, como:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r)v(r)dr \quad (7.33)$$

Assim, segundo os teoremas de Hohenberg e Kohn, conhecendo-se a densidade eletrônica do estado fundamental, é possível calcular todas as propriedades do sistema, sem ter a necessidade de se determinar uma função de onda. Porém não é dito nos teoremas como calcular a energia E_0 a partir da densidade ρ_0 , nem como calcular ρ_0 sem determinar primeiro a função de onda. A solução para tal impasse surgiu em 1965 quando Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) propuseram um método matemático para se determinar ρ_0 e E_0 a partir do mesmo. No formalismo de Kohn-Sham (KS) o resultado obtido é exato caso os funcionais utilizados sejam exatos, o que ainda não ocorre no formalismo da DFT, sendo utilizado funcionais aproximados de modo que os resultados obtidos também são aproximados (LEVINE, 2008).

No formalismo de KS é utilizado um sistema fictício de referência (denotado pelo subscrito s) de n elétrons que não interagem e encontram-se sobre a mesma função da energia potencial externo, ou potencial efetivo, $v_s(r)$, que é utilizado para se obter a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema fictício $\rho_s(r)$ de modo que tal densidade seja exatamente igual a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema de interesse, ou seja, $\rho_s(r) = \rho_0(r)$.

Para o sistema de referencia, no qual os elétrons não interagem entre si, o Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (7.34)$$

sendo o termo \hat{h}_i^{KS} o Hamiltoniano de um elétron. O sistema de referência pode ser relacionado com o sistema real escrevendo o Hamiltoniano como sendo:

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \sum_1 v_\lambda(r_i) + \lambda \hat{V}_{ee} \quad (7.35)$$

no qual o parâmetro λ varia de 0 (sistema sem interação entre os elétrons) até 1 (sistema real) e $v_\lambda(r_i)$ é definido como sendo o potencial externo que irá gerar a densidade eletrônica do estado fundamental exata para o sistema real.

O Hamiltoniano para o sistema fictício, \hat{H}_s , descreve de fato um sistema de elétrons que não interagem entre si. Dessa forma, para obter-se a função de onda de KS do estado fundamental, Ψ^{KS} , deve ser obtida por um produto anti-simetrizado de N funções de onda de um elétron, $\psi_i(r_i)$, ou seja, a função de onda de KS deve ser representada pelo determinante de Slater, semelhante ao método de HF.

Dessa os orbitais de KS, ψ_i^{KS} , são obtidos a partir da equação de Schroedinger para um elétron:

$$\hat{h}_i^{KS} \psi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS} \quad (7.36)$$

Para continuar o desenvolvimento do formalismo, de modo a torna-lo aplicável aos sistemas reais, Kohn e Sham reescreveram a equação obtida por Hohenberg e Kohn, Equação 7.33, efetuando algumas alterações. A primeira delas é a definição do termo $\Delta T[\rho]$, que é a diferença da energia cinética eletrônica do estado fundamental entre o sistema de interesse e o modelo fictício, definido matematicamente como sendo:

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (7.37)$$

De modo análogo a energia potencial de repulsão eletrônica, $\hat{V}_e[\rho]$, foi reescrita também na forma de uma variação, $\Delta V_e[\rho]$, conforme a seguir:

$$\Delta V_e[\rho] = V_e - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (7.38)$$

o primeiro termo V_e é referente a interação elétron-elétron do sistema real de interesse e o segundo termo é a expressão clássica para a energia de repulsão intereletrônica para os elétrons que encontram-se numa distribuição de carga continua com densidade eletrônica ρ . O

fator r_{12} é a distância entre dois pontos x_1, y_1, z_1 e x_2, y_2, z_2 e o fato $\frac{1}{2}$ é necessário para que cada repulsão não seja contada duas vezes.

Assim, reescrevendo a Equação 7.33, substituindo as alterações propostas por Kohn e Sham, tem-se:

$$E_0 = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_e[\rho] \quad (7.39)$$

Na equação anterior os funcionais $\Delta T[\rho]$ e $\Delta V_e[\rho]$ são desconhecidos e são denominados como sendo o funcional da energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$, assim:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_e[\rho] \quad (7.40)$$

Dessa forma o funcional da energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ inclui o termo de interação elétron-elétron de correlação, devido ao termo $\Delta T[\rho]$ que representa a energia correlação cinética dos elétrons. O termo $\Delta V_e[\rho]$ representa a energia de correlação Coulombica, a energia de troca que é obtida devido ao fato da função de onda ter que ser antissimétrica e por fim a correção da auto-interação, obtida pelo termo $\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$.

Com as definições comentadas anteriormente a equação da energia total do sistema no estado fundamental pode ser reescrita como:

$$E_0 = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (7.41)$$

Relembrando que a conexão entre o sistema fictício e o sistema real é feita através da densidade eletrônica, que deve ser igual para ambos os sistemas $\rho_s = \rho_0$. Assim para um sistema que é descrito por uma função de onda obtida por um determinante de Slater, a densidade de probabilidade eletrônica pode ser obtida como sendo:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}|^2 \quad (7.42)$$

Os demais termos da Equação 7.42 podem ser demonstrado como a seguir:

$$\int \rho(r)v(r)dr = - \sum_A^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \int \rho(r)dr; \quad (7.43a)$$

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i^{KS} \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \psi_i^{KS} \right\rangle \quad (7.43b)$$

Assim a equação para a energia do sistema real no estado fundamental pode ser escrita como sendo (LEVINE, 2008):

$$E_0 = - \sum_A^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \int \rho(r) dr + \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i^{KS} \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \psi_i^{KS} \right\rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (7.44)$$

Tendo definido todos os operadores, bem como todos os termos que contribuem para o valor da energia do sistema real, a incógnita restante é a otimização dos orbitais de KS a fim de obter-se o valor mais exato da energia. Para isso os teoremas de Hohenberg e Kohn são de grande valia pois eles garantem um princípio variacional, de modo que a energia obtida à partir de uma densidade eletrônica será sempre maior ou igual a energia exata da do sistema real, bem como é criado um vínculo entre a densidade eletrônica o potencial efetivo e as demais propriedades do sistema.

Assim os orbitais de KS podem ser otimizados através de um método auto consistente que minimize a Equação 7.44, um processo semelhante ao efetuado no formalismo de HF. Para isso é necessário que as funções de um elétron de KS (ψ_i^{KS}) sejam ortonormais $\langle \psi_i^{KS} | \psi_j^{KS} \rangle = \delta_{ij}$ e a equação a ser resolvida é a de Schrödinger, Equação 7.36 Efetuando-se algumas derivações no Hamiltoniano de KS, definido na Equação 7.35, o potencial efetivo pode ser expresso em fatores que contribuem separadamente para a energia total, conforme demonstrado à seguir (MORGON; COUTINHO, 2007):

$$v(r) = - \sum_A^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} + v_{xc}(r) \quad (7.45)$$

Assim, definindo o potencial externo, a Equação 7.36 a ser resolvida pode ser reescrita como:

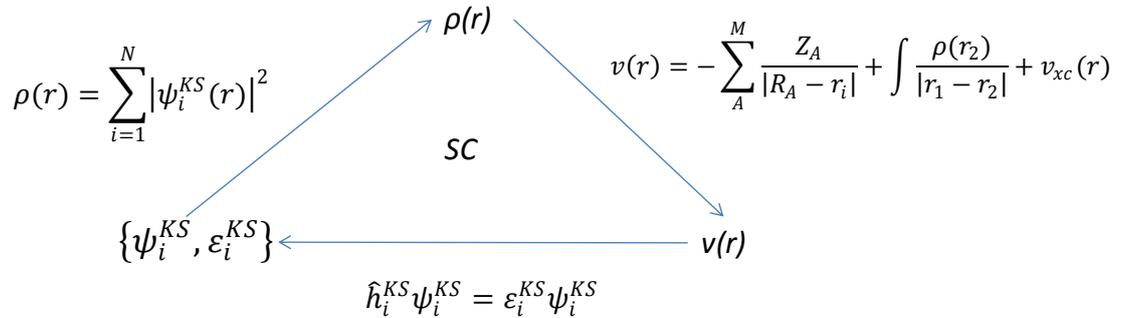
$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} + v_{xc}(r) \right] \psi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS} \quad (7.46)$$

O termo $v_{xc}(r)$ é o potencial de troca e correlação é definido como sendo uma derivada funcional da energia de troca e correlação, matematicamente expresso como:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (7.47)$$

O conjunto de equações demonstrados anteriormente representam o esquema Kohn-Sham autoconsistente – KS-SCF, *Kohn Sham – Self Consistent Field*. Como o potencial efetivo $v(r)$, depende da densidade eletrônica $\rho(r)$, as equações de KS são resolvidas por meio de um procedimento autoconsistente, como mostrado no esquema a seguir:

Esquema 4: Procedimento autoconsistente



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPIO AUTOR

No esquema de KS, a densidade eletrônica exata do estado fundamental de um sistema de elétrons que interagem é gerada a partir da solução de um problema auxiliar do sistema de elétrons que não interagem entre si, sistema fictício, de modo a fornecer a mesma densidade do estado fundamental.

Como dito anteriormente a DFT apresenta resultados exatos se todos os funcionais utilizados forem exatos, porém até os dias atuais a DFT tem como principal dificuldade a

expressão exata do funcional de troca e correlação, $E_{xc}(\rho)$. Dessa forma a metodologia da DFT é alvo de intensivos estudos à procura de melhores aproximações para o funcional de troca e correlação.

Algumas aproximações propostas, na tentativa de se encontrar o melhor funcional de troca e correlação, são bem utilizadas como é o caso da aproximação da densidade de *spin* local (LSDA, do inglês: *Local Spin-Density Approximation*). A metodologia LSDA baseia-se na teoria do gás de elétrons homogêneos, de modo que um sistema real não-homogêneo com densidade eletrônica (ρ), é tratado sob o funcional de troca e correlação, $E_{xc}(\rho)$, aproximado através da densidade eletrônica (ρ) do sistema de elétrons homogêneo.

Dentro da abordagem da LSDA o funcional E_{xc} é separado em duas parcelas, um funcional de troca e um funcional de correlação (MORGON; COUTINHO, 2007):

$$E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (7.48)$$

Na equação anterior, a densidade eletrônica (ρ) é substituída pela densidade dos elétrons α e β . O termo referente ao funcional de troca foi derivado por Dirac e pode ser escrito como sendo:

$$E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] = 2^{1/3} C_x \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] dr \quad (7.49)$$

em que $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$.

Com relação ao termo do funcional de correlação, várias propostas foram feitas, sendo a proposta de Vosko, Wilk e Nusair (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980) uma das mais expressivas, de modo que o funcional pode ser escrito como:

$$E_c^{VWN}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_c[\rho, \zeta] dr \quad (7.50)$$

Em que a função de polarização de *spin* é definida como:

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta} \quad (7.51)$$

Dessa forma, o método LSDA é um método *exato*, desde que o sistema abordado seja um gás de elétrons homogêneos e segundo a sua aplicação em sistemas moleculares leva a uma subestimação da energia de troca por volta 10% (JENSEN, 2007).

Uma vez que a metodologia LSDA foi construída baseada num modelo de distribuição eletrônica uniforme, fica evidente que é necessário implementar alterações na metodologia para que seja possível reproduzir sistemas com distribuição eletrônica não homogênea com uma maior precisão. Com essa premissa, um passo natural no avanço do formalismo da DFT foi a adição de um gradiente de densidade eletrônica $\nabla\rho(r)$, junto ao funcional de troca e correlação.

A proposta inicial para o gradiente de densidade eletrônica consistia em implementá-lo como uma expansão de Taylor, de modo que a LSDA fosse interpretada como o primeiro termo da série e os demais termos seriam as correções referentes a não-homogeneidade do sistema. Tal aproximação recebeu o nome de aproximação da expansão do gradiente (GEA, do inglês, *Gradient Expansion Approximation*) porém não forneceu resultados tão melhores que os obtidos com a LSDA.

A segunda proposta, dentro da ideia de gradiente de densidade eletrônica, consistiu em expressar o gradiente em uma forma reduzida e adimensional, sendo definido como (MORGON; COUTINHO, 2007):

$$s = \frac{[\nabla\rho(r)]}{(2k_F\rho)} \quad (7.52)$$

em que $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$ e o termo s indica a não-homogeneidade local da densidade.

A implementação dessa nova abordagem para o gradiente de densidade eletrônica resultou na aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês *generalized Gradient Approximation*). De uma forma genérica o funcional de troca pode ser expresso como sendo:

$$E_x^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r)F(s)dr \quad (7.53)$$

As diferentes formas de $F(s)$ definem os mais diversos funcionais de troca e correlação existentes atualmente. Dentre os mais difundidos, tem-se como exemplo o B97, o PBEPBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) e o PWPW91.

Uma evolução natural do formalismo GGA é estender a expansão do gradiente de densidade incluindo termos de segunda ordem, de modo a levar em conta a densidade da energia cinética, representada pelos termos de segunda ordem do Laplaciano $\nabla^2\rho$, sendo que tal extensão pode ser adicionada tanto no funcional de troca como no de correlação ou em ambos. Os funcionais que fazem uso desses termos de segunda ordem fazem parte da aproximação denominada meta-GGA. Dentro da aproximação meta-GGA um dos funcionais mais difundidos são os funcionais BB95, B98 e M06 (MORGON; COUTINHO, 2007; ZHAO; TRUHLAR, 2007).

Das aproximações utilizadas atualmente, além da LSDA, GGA e meta-GGA existe ainda os funcionais denominados *híbridos*. Os funcionais híbridos fazem uso de uma conexão adiabática para descrever a densidade eletrônica do sistema de interesse a partir do sistema modelo de elétrons que não interagem entre si. A conexão adiabática pode ser expressa como sendo (MORGON; COUTINHO, 2007):

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 d\lambda \frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial \lambda} - J[\rho] \quad (7.54)$$

Em que:

$$F_\lambda[\rho] = \langle \Psi_\rho^\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{V}_e | \Psi_\rho^\lambda \rangle; \quad (7.55a)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (7.55b)$$

O parâmetro λ designa o tipo de sistema utilizado, ou seja, se $\lambda=0$ o sistema de N elétrons não interagem e se $\lambda=1$ o sistema de N elétrons interagem, de modo que a densidade eletrônica permaneça sempre exata, independente do valor de λ .

Assim, a partir da conexão adiabática é possível descrever o funcional de troca e correlação como uma função da média do buraco de troca-correlação $\bar{\rho}_{xc}(r, r')$:

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{|r - r'|} \rho(r) \bar{\rho}_{xc}(r, r') dr dr' \quad (7.56)$$

Dessa forma a energia de troca-correlação pode ser interpretada como uma interação clássica de Coulomb entre a densidade eletrônica $\rho(r)$, e uma carga efetiva $\bar{\rho}_{xc}(r, r')$. Descrevendo melhor a interpretação, tem-se que ao redor do elétron r existe um buraco, no sentido de não haver presença de elétrons, de modo a ser garantido que a probabilidade de se encontrar dois elétrons no mesmo espaço seja nula. De um modo geral os métodos híbridos trazem a proposta de incorporar parte do termo de troca exato do método de HF em funcionais do tipo GGA. Alguns dos funcionais híbridos de grande destaque atualmente encontram-se o O3LYP, B3PW91, B972(WILSON; BRADLEY; TOZER, 2001) e um dos mais utilizados atualmente o B3LYP(BECKE, 1993).

A busca pelo funcional exato de troca-correlação ainda continua, dessa forma com base na literatura e na tentativa de se explorar os sistemas, o presente trabalho faz uso da metodologia *da* DFT com funcionais como B3LYP, B972XD e M062X.

8. REFERÊNCIAS

- A., P. G. A. . A.-L. M. A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms. **J. Chem. Phys.**, v. 94, p. 6081–6090, 91AD.
- AN, K. A. Y. H. et al. A Diameter-Selective Chiral Separation of Single-Wall Carbon Nanotubes Using Nitronium Ions. **Journal of Electronic Materials**, v. 35, n. 2, p. 235–242, 2006.
- AN, K. H. et al. A diameter-selective attack of metallic carbon nanotubes by nitronium ions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 14, p. 5196–203, 13 abr. 2005.
- ANDRADE, N. F. et al. Temperature effects on the nitric acid oxidation of industrial grade multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 7, p. 1761, 20 jun. 2013.
- ARAÚJO, P. T. et al. Nature of the constant factor in the relation between radial breathing mode frequency and tube diameter for single-wall carbon nanotubes. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 77, n. 24, p. 2–5, 2008.
- BARONE, V.; COSSI, M.; TOMASI, J. A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model. **J. Chem. Phys.**, v. 107, p. 3210–3221, 1997.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648, 1993.
- BRADÃO, S. D. F. **Influência da funcionalização com grupos contendo oxigênio na dispersão de nanotubos de carbono de parede única em solventes do tipo amida.** [s.l.] Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte., 2010.
- CABRIA, I.; LÓPEZ, M. J.; ALONSO, J. A. Interaction of narrow carbon nanotubes with nitronium tetrafluoroborate salts. **The Journal of chemical physics**, v. 128, n. 21, p. 214703, 7 jun. 2008.
- CHEN, J.; CHEN, Q.; MA, Q. Influence of surface functionalization via chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes. **Journal of colloid and interface science**, v. 370, n. 1, p. 32–8, 15 mar. 2012.

CHIANG, Y.-C.; LIN, W.-H.; CHANG, Y.-C. The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 6, p. 2401–2410, jan. 2011.

COSTA, S.; BOROWIAK-PALEN, E. Diameter sensitive effect in singlewalled carbon nanotubes upon acid treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, n. 1–2, p. 386–390, nov. 2009.

CRAMER, C. J. **Essentials Of Computational Chemistry: Theories And Models**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2004. v. 2004

DA SILVA, A. M.; DOS SANTOS, H. F.; GIANNOZZI, P. Carbonyl group generation on single-wall carbon nanotubes with nitric acid: A theoretical description. **Chemical Physics Letters**, v. 582, p. 123–128, set. 2013.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 40, p. 2043–2061, 2002.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 406, p. 47–99, 2005.

EDWARDS, H. G. M.; FAWCETT, V. Quantitative Raman spectroscopic studies of nitronium ion concentrations in mixtures of sulphuric and nitric acids. **Journal of Molecular Structure**, v. 326, p. 131–143, set. 1994.

EDWARDS, H. G. M.; TURNER, J. M. C.; FAWCETT, V. Raman Spectroscopic Study of Nitronium Ion Formation in Mixtures of Nitric Acid, Sulfuric Acid and Water. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 91, n. 10, p. 1439–1443, 1995a.

EDWARDS, H. G. M.; TURNER, J. M. C.; FAWCETT, V. Raman spectroscopic study of nitronium ion formation in mixtures of nitric acid, sulfuric acid and water. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 91, n. 10, p. 1439, 1995b.

EMMONS, W. D. The Preparation and Properties of Oxaziranes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 79, p. 5739, 1957.

FERRARO, J. R. .; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2^a Edição ed. [s.l.] Elsevier, 2003.

GERBER, I. et al. Theoretical and Experimental Studies on the Carbon-Nanotube Surface Oxidation by Nitric Acid: Interplay between Functionalization and Vacancy Enlargement. **Chemistry European Journal**, v. 17, n. 41, p. 11467–77, 4 out. 2011.

GOMEZ, S. et al. Surface modification of multiwall carbon nanotubes by sulfonitric treatment. **Applied Surface Science**, v. 379, p. 264–269, 2016.

GONG, H. et al. Simple quantification of surface carboxylic acids on chemically oxidized multi-walled carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 266, p. 219–224, fev. 2013.

GRAUPNER, R. Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, n. April, p. 673–683, 2007.

GROBERT, N. Carbon nanotubes –Becoming Clean. **Materials today**, v. 10, n. 1, p. 28–35, 2007.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov. 1964.

HRATCHIAN, H. P.; SCHLEGEL, H. B. Accurate reaction paths using a Hessian based predictor-corrector integrator,. **J. Chem. Phys.**, v. 120, p. 9918–9924, 2004.

HRATCHIAN, H. P.; SCHLEGEL, H. B. Finding minima, transition states, and following reaction pathways on ab initio potential energy surface. In: DYKSTRA, C.E.; FRENKING, G.; KIM, K. S.; SCUSERIA, G. (Ed.). **Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years**. Amsterdam: Elsevier, 2005a. p. 195–249.

HRATCHIAN, H. P.; SCHLEGEL, H. B. Using Hessian updating to increase the efficiency of a Hessian based predictor-corrector reaction path following method. **J. Chem. Theory and Comput.**, v. 1, p. 61–69, 2005b.

HUANG, K. C. et al. High performance dye-sensitized solar cells based on platinum nanoparticle/multi-wall carbon nanotube counter electrodes: The role of annealing. **Journal of Power Sources**, v. 203, p. 274–281, abr. 2012.

IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.

ISMAIL, A. F. et al. A Review of Purification Techniques for Carbon Nanotubes. **Nano**, v. 3, n. 3, p. 127–143, jun. 2008.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2007.

JORIO, A. et al. Quantifying carbon-nanotube species with resonance Raman scattering. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 72, n. 7, p. 1–5, 2005.

JOURNET, C.; PICHER, M.; JOURDAIN, V. Carbon nanotube synthesis: from large-scale production to atom-by-atom growth. **Nanotechnology**, v. 23, n. 14, p. 142001, 13 abr. 2012.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, nov. 1965.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 6. ed. [s.l.] Prentice Hall, 2008.

MACIEJEWSKA, B. M. et al. Experimental and theoretical studies on the mechanism for chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **RSC Advances**, v. 4, n. 55, p. 28826, 3 jul. 2014.

MCCREERY, R. **Raman Spectroscopy for Chemical Analysis**. 1ª Edição ed. Ohio: Wiley-Interscience, 2000.

MENG, L. et al. Single walled carbon nanotubes as drug delivery vehicles: targeting doxorubicin to tumors. **Biomaterials**, v. 33, n. 6, p. 1689–98, fev. 2012.

MIERTUŠ, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilization of ab initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects. **Chem. Phys.**, v. 55, p. 117–29, 1981.

MIERTUŠ, S.; TOMASI, J. Approximate Evaluations of the Electrostatic Free Energy and Internal Energy Changes in Solution Processes. **Chem. Phys.**, v. 65, p. 239–245, 1982.

MIKHALCHAN, A. A. et al. Carbon nanotubules: morphology and properties. **Fibre Chemistry**, v. 42, n. 5, p. 287–292, 19 maio 2011.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica E Modelagem Molecular**. [s.l.] Editora Livraria da Física, 2007.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science (New York, N.Y.)**, v. 306, n. 5696, p. 666–9, 22 out. 2004.

- OSORIO, A. G. et al. H₂SO₄/HNO₃/HCl-Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5 PART 1, p. 2485–2489, 2008.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, out. 1996.
- PERETZ, S.; REGEV, O. Carbon nanotubes as nanocarriers in medicine. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 17, n. 6, p. 360–368, dez. 2012.
- PETERSSON, G. A.; BENNETT, A.; TENSFELDT, T. G.; AL-LAHAM, M. A.; SHIRLEY, W. A.; MANTZARIS, J. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row atoms. **J. Chem. Phys.**, v. 89, p. 2193–2218, 88AD.
- REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. **Chem. Rev.**, v. 88, p. 899–926, 1988.
- REED, A. E.; WEINHOLD, F. Natural Localized Molecular Orbitals. **J. Chem. Phys.**, v. 83, p. 1736–1740, 1985.
- REED, A. E.; WEINHOLD, F. . Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer. **J. Chem. Phys.**, v. 78, p. 4066–4073, 1983.
- REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. Natural-population analysis. **J. Chem. Phys.**, v. 83, p. 735–746, 1985.
- SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELAHUS, M. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. [s.l.] Imperial College Press, 1998.
- SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2^a ed. São Paulo: Editora Unesp, 2008.
- SCHAETZ, A.; ZELTNER, M.; STARK, W. J. Carbon Modifications and Surfaces for Catalytic Organic Transformations. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 6, p. 1267–1284, jun. 2012.
- SOUZA FILHO, A. G. FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO. **Química Nova**, 2007, 30, 7., v. 30, n. 7, p. 1695–1703, 2007.
- TCHOUL, M. N. et al. Effect of Mild Nitric Acid Oxidation on Dispersability, Size, and

Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 23, p. 5765–5772, 2007.

TOEBES, M. L. et al. The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers. **Carbon**, v. 42, n. 2, p. 307–315, jan. 2004.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 11 ago. 1980.

WEPASNICK, K. A et al. Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 396, n. 3, p. 1003–14, fev. 2010.

WILSON, P. J.; BRADLEY, T. J.; TOZER, D. J. Hybrid exchange-correlation functional determined from thermochemical data and ab initio potentials. **The Journal of Chemical Physics**, v. 115, n. 20, p. 9233, 2001.

YANG, C.-M. et al. Selective removal of metallic single-walled carbon nanotubes with small diameters by using nitric and sulfuric acids. **The journal of physical chemistry. B**, v. 109, n. 41, p. 19242–8, 20 out. 2005a.

YANG, C.-M. et al. Selective removal of metallic single-walled carbon nanotubes with small diameters by using nitric and sulfuric acids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 41, p. 19242–8, 20 out. 2005b.

YAYA, A. et al. Purification of single-walled carbon nanotubes. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 54, n. 1, p. 10401, 13 abr. 2011.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Comparative DFT study of van der Waals complexes: Rare-gas dimers, alkaline-earth dimers, zinc dimer and zinc-rare-gas dimers. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 15, p. 5121–5129, 2006.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1–3, p. 215–241, 12 jul. 2007.