



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ  
CAMPUS ANGICAL  
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA**

**John Lennon Lima Macêdo**

**ASPECTOS HISTÓRICOS E ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE  
NANOTUBOS DE CARBONOS E GRAFINOS**

**ANGICAL-PI  
2018**

JOHN LENNON LIMA MACÊDO

ASPECTOS HISTÓRICOS E ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE  
NANOTUBOS DE CARBONOS E GRAFINOS

Trabalho de Conclusão de Curso (monografia)  
apresentado como exigência parcial para obtenção do  
diploma do Curso de Licenciatura em Física do  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do  
Piauí. Campus Angical.

Orientador: Prof. Msc. Orlando da Silva Ribeiro  
Coorientador: Prof. Msc. Liberalino de Souza Meneses

ANGICAL-PI  
2018

### **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD**

---

Macêdo, John Lennon Lima

M141a      Aspectos históricos e estudos das propriedades mecânicas de nanotubos de carbonos e grafenos / John Lennon Lima Macêdo. - 2018. 65 f.: il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) - Instituto Federal do Piauí, Campus Angical, 2018.

Orientador : Prof. Me. Orlando da Silva Ribeiro.

Coorientador : Prof. Me. Liberalino de Souza Meneses.

1. Nanotubo. 2. Dinâmica. 3. Descoberta. 4. Propriedades. 5. Aplicações. I. Título.

CDD - 530

Dedico a todos que confiam em mim.

---

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, a Deus pela vida e pelas pessoas especiais que estão presente em minha vida.

Aminha família pelo incentivo e apoio em todos os momentos. Em especial minha mãe e meu pai, Rosana Pereira Lima Macêdo e Antônio Carlos Fernandes Macêdo;

A meus irmãos pela força e motivação que sempre compartilharam comigo (Cassio Lima Macêdo, Diana Lima Macêdo, Daiana Lima Macêdo);

Ao professor Antônio Carlos Ferreira que sempre acreditou em mim.

Ao orientador Orlando da Silva Ribeiro e ao coordenador do curso Liberalino de Souza Meneses aos quais tenho muito respeito e admiração.

Ao professor Wemerson José Alencar pela contribuição indispensável no meu aprendizado, durante a conclusão do meu ensino médio e ensino superior;

Aos meus grandes amigos (a) pelo incentivo, e confiança:

Silvestre da Rocha Silva, Francisco Daniel de Carvalho Rosa, Valdeciane Soares Ferro, Danielle dos Santos Araújo, Mauricio dos Santos Araújo, Leila Marcia Moreira de Sousa, Emanuely Soares da Silva Sousa, Aurislene Lopes, Kassia Karen Castro Venite, Silas Rafael Cardoso Silva, Silvio Lima, Lucas Gabriel Lima Viana, Mayla Costa Magalhães, Marina Martins, Aylana, Barbinha, Gustavo, Marcos Junior, José Miguel, Ana Paula, Bárbara Vieira, Ester, Evângela, Mikely, Valéria, Diane Soares, Margareth Soares, Mariana Mesquita, Gessy Zagatto, Kricia Sousa, Maycon Ribeiro, Alice Mayra, Luara, Ana Laura, Nayade, Afonso, Rubens, Albert, Flávia, João Francisco, Jessica Galvão, Mauricio, Cassio, Louise, Gleiciane e Carlyne Bispo);

A Rocherlane de Sousa Moura pelo incentivo e apoio de sempre.

A Márcia Andréia da Conceição de Jesus, pela companhia e amizade de sempre.

Aos meus colegas de trabalho da Unidade escolar Demerval Lobão;

À banca examinadora, Msc. Antônio Carlos Ferreira, Msc. Orlando da Silva Ribeiro e Msc. Liberalino de Souza Meneses, pela participação na examinação deste trabalho;

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí IFPI – Campus Angical, pela oportunidade de estudo concedida;

A todos que contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho.

“Na vida, nada é impossível. É só lutar dia a dia pelos seus sonhos”

---

Cristiano Ronaldo (CR7)

## RESUMO

A ênfase dessa monografia é apresentar um estudo referentes aos nanotubos de carbono (NTCs) e de grafinos (GyNTs). Os NTCs podem ser definido como sendo o enrolamento de uma folha de grafeno ou ainda do próprio grafite. Partindo de informações teóricas, estudamos as propriedades mecânicas dos nanotubos. Verificamos o comportamento dos tubos quando submetidos a deformações e estudamos a evolução dinâmica estrutural através de curvas stress - strain. Através do gráfico *Stress-strain* percebemos vários regimes que expressam o comportamento da estrutura sob uma tensão longitudinal. Analisamos alguns pontos críticos fundamentais que caracterizam as mudanças estruturais, bem como a presença de um ponto crítico máximo caracterizado pela ruptura ou reestruturação dos tubos. Esse trabalho, além de abranger informações sobre a descoberta dos nanotubos de carbono, aborda algumas de suas aplicações. A descoberta dos CNTs data de 1991 por Iijima. Essa descoberta favoreceu o surgimento de diversos trabalhos relacionados a essa área, permitindo o desenvolvimento de estudos sobre as configurações e propriedades dos nanotubos. Contudo o estudo dos nanotubos, desencadeou uma série de aplicações que rompeu as barreiras entre as ciências (interdisciplinaridade entre as ciências biológicas, químicas, físicas, farmacologia e medicina). Para a realização dessa pesquisa utilizou – se artigos e monografias que abordam o tema.

**Palavras Chaves:** Nanotubo. Dinâmica. Descoberta. Propriedades. Aplicações

## **ABSTRACT**

The emphasis of this monograph is to present a study referring to carbon nanotubes (NTCs) and graphines (GyNTs). NTCs can be defined as the winding of a graphene sheet or graphite itself. Based on theoretical information, we study the mechanical properties of nanotubes. We verified the behavior of tubes when subjected to deformations and studied the dynamic structural evolution through stress-strain curves. Through the Stress-strain graph, we can see several regimes that express the behavior of the structure under longitudinal stress. We analyze some fundamental critical points that characterize the structural changes, as well as the presence of a maximum critical point characterized by the rupture or restructuring of the tubes. This work, in addition to covering information about the discovery of carbon nanotubes, addresses some of their applications. The discovery of CNTs dates back to 1991 by Iijima. This discovery favored the emergence of several works related to this area, allowing the development of studies on the configurations and properties of nanotubes. However, the study of nanotubes triggered a series of applications that broke the barriers between sciences (interdisciplinarity between biological, chemical, physical, pharmacology and medicine sciences). To carry out this research, articles and monographs that address the topic were used.

**Key words:** Nanotube. Dynamics. Discovery. Properties. Applications.



## SUMÁRIO

|     |                                                                           |    |
|-----|---------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.  | INTRODUÇÃO .....                                                          | 13 |
| 1.1 | Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (CNTCPSs).....                    | 18 |
| 1.2 | Nanotubos de Carbono de Paredes Múltipla (CNTCPMs) .....                  | 18 |
| 1.3 | Configuração estrutural dos nanotubos .....                               | 19 |
| 2.  | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                                               | 24 |
| 2.1 | Hibridização do Átomo de Carbono.....                                     | 24 |
| 2.2 | Os Nanotubos de Carbono.....                                              | 24 |
| 2.3 | Propriedades Mecânicas dos CNTs .....                                     | 30 |
| 3.  | NANOTUBOS DE GRAFINOS ( $\alpha$ - grafino e $\gamma$ - grafino). .....   | 33 |
| 4.  | APLICAÇÕES .....                                                          | 37 |
| 4.1 | Compósitos de Nanotubos de Carbono (reforço de matérias poliméricas)..... | 37 |
| 4.2 | Elevador espacial.....                                                    | 39 |
| 4.3 | Tratamento do câncer .....                                                | 40 |
| 5.  | METODOLOGIA .....                                                         | 42 |
| 5.1 | O Potencial de Lennard–Jones .....                                        | 42 |
| 5.2 | Potenciais REBO de Segunda Geração .....                                  | 45 |
| 5.3 | Módulo de Young.....                                                      | 45 |
| 5.4 | Estudo das Simulações .....                                               | 47 |
| 6.  | RESULTADOS E DISCUSSÕES .....                                             | 49 |
| 6.1 | Propriedades Estruturais e Energéticas de CNTs e GyNTs Isolados .....     | 49 |
| 6.2 | Análise das Curvas de stress-strain para os CNTs .....                    | 52 |
| 6.3 | GyNTs Submetido a Tensões Longitudinais.....                              | 54 |
| 7.  | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....                                           | 57 |
| 8.  | REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....                                           | 60 |

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1</b> – Imagem real e estrutura atômica do diamante e do grafite .....                                                                                                                    | 14 |
| <b>Figura 2</b> – Estrutura do Grafeno, grafite, nanotubo e fullerano .....                                                                                                                         | 15 |
| <b>Figura 3</b> – Imagem de nanotubo de carbono .....                                                                                                                                               | 16 |
| <b>Figura 4</b> – Nanotubos de carbono de paredes simples, múltiplas e dupla .....                                                                                                                  | 17 |
| <b>Figura 5</b> – Estrutura geométrica de um nanotubo de carbono armchair .....                                                                                                                     | 18 |
| <b>Figura 6</b> – Estrutura geométrica de um nanotubo de carbono zig-zag .....                                                                                                                      | 19 |
| <b>Figura 7</b> – Estrutura geométrica de um nanotubo de carbono quiral .....                                                                                                                       | 19 |
| <b>Figura 8</b> – Estrutura de colmeia de abelhas da folha de grafeno .....                                                                                                                         | 19 |
| <b>Figura 9</b> – Folhas de grafeno e tubos - Armchair, Zig-zag e Quiral .....                                                                                                                      | 20 |
| <b>Figura 10</b> – Tubos de parede simples, $\text{Tube}_{\text{GyNTs}}\alpha(10,0)$ – $\text{Tube}_{\text{GyNTs}}\gamma(10,0)$ .....                                                               | 22 |
| <b>Figura 11</b> – Folha de grafeno e vetores que definem uma célula unitária .....                                                                                                                 | 25 |
| <b>Figura 12</b> – Esquema conceitual atômico evidenciando o número de átomos por célula unitária e as ligações entre os carbonos nos vértices dos hexágonos .....                                  | 29 |
| <b>Figura 13</b> – Representação estrutural esquemática da célula unitária para $\alpha$ – grafeno e para $\gamma$ – GyNTs .....                                                                    | 32 |
| <b>Figura 14</b> – Fuselagem de um avião cargueiro, construída a partir de materiais compósitos .....                                                                                               | 37 |
| <b>Figura 15</b> – Modelo representativo da estrutura dos cabos dos elevadores espaciais feitos de NTCs .....                                                                                       | 39 |
| <b>Figura 16</b> – Internalização de CNTs pelos macrófagos, células dendríticas e tumorais por microscopia confocal .....                                                                           | 40 |
| <b>Figura 17</b> – Potencial 6-12 para um par de átomos ou moléculas .....                                                                                                                          | 43 |
| <b>Figura 18</b> – Comportamento da energia de formação com aumento do diâmetro para os CNTs e GyNTs .....                                                                                          | 49 |
| <b>Figura 19</b> – Variação da Energia $\Delta E$ em relação ao Comprimento L do tubo CNT zigzag(30,0) .....                                                                                        | 51 |
| <b>Figura 20</b> – Curva Stress-strain para CNTs zigzag(a) e CNTs armchair(b) .....                                                                                                                 | 52 |
| <b>Figura 21</b> – Variação de energia versus comprimento relativo do tubo, (a) e (b) $\alpha$ zigzag e armchair, respectivamente, (c) e (d) tubo, $\gamma$ zigzag e armchair respectivamente ..... | 53 |
| <b>Figura 22</b> – Curvas de stress-strain para obtidas para os GyNTs zigzag $\gamma$ (c) e armchair $\gamma$ (d) .....                                                                             | 54 |

## LISTA DE SÍMBOLOS

CNTs - CarbonNanotubes.

NTCPMs - Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas.

NTCPSs - Nanotubo de Parede Simples.

GyNTs – Graphyne Nanotubes

C-C – Carbon – carbon

REBO - Reactive empirical bond order

LJ – Lennard Jones

nm – Nanometer

$z_{\alpha}$ - GyNTs zigzag  $\alpha$

Arm  $\alpha$  - GyNTs armchair  $\alpha$

$z_{\gamma}$ - GyNTs zigzag  $\gamma$

Arm  $\gamma$  - GyNTs armchair  $\gamma$

$d_t^{Z\alpha}$ - diâmetro GyNTszigzag $\alpha$

$d_t^{Arm\alpha}$ - diâmetro GyNTsarmchair $\alpha$

$d_t^{Z\gamma}$ - diâmetro GyNTszigzag $\gamma$

$d_t^{Arm\gamma}$ - diâmetro GyNTsarmchair $\gamma$

$N_{atomos}^{Z\alpha}$ - Número de átomos de carbono de GyNTs  $Z\alpha$

$N_{atomos}^{Arm\alpha}$  - Número de átomos de carbono de GyNTs Arm $\alpha$

$N_{atomos}^{Z\gamma}$  - Número de átomos de carbono de GyNTs  $Z\gamma$

$N_{atomos}^{Arm\gamma}$  - Número de átomos de carbono de GyNTsArm $\gamma$

## 1. INTRODUÇÃO

O objetivo desse estudo é, conhecer os nanotubos de carbono e grafeno, e compreender as suas características mecânicas. Os nanotubos de carbono são estruturas formadas por um dos elementos mais abundantes do planeta, o carbono. O carbono é um dos elementos químicos mais conhecidos devido a sua abundância e versatilidade. Suas propriedades permitem ao mesmo formar outros compostos. O carbono consegue fazer quatro ligações com seus vizinhos mais próximos. Tais ligações permitem formar diferentes tipos de elementos, conforme explica o autor a seguir:

O carbono é o elemento mais versátil na tabela periódica, devido ao tipo, força e número de ligações que pode formar com muitos elementos diferentes. A diversidade dos laços e suas geometrias correspondentes permitem a existência de isômeros estruturais, isômeros geométricos e enantiômeros. Esses são encontrados em estruturas grandes, complexas e diversas e permitem uma interminável variedade de moléculas orgânicas (HENNRICH et al., 2006)

O carbono possui uma característica surpreendente, apenas pelo arranjo geométrico dos seus orbitais atômicos, pode formar estruturas com características distintas. Tal processo é denominado de alotropia[1] p.1.

O carbono é capaz de formar diversas estruturas com diferentes dimensionalidades: fulerenos (0D), CNTs (1D), grafeno (2D), diamante (3D) e estruturas amorfas[1] p.1.

As primeiras pesquisas relacionadas ao grafeno datam 1960. O grafeno é um alotrópico do carbono, formado por vários anéis aromáticos em um arranjo hexagonal, onde cada átomo de carbono está presente em cada vértice do anel. A rede de grafeno é um plano com aspecto semelhante aos favos de mel.

O grafeno é o nome dado a monocamada de grafite. Ele foi observado experimentalmente antes de 2004[3, 4]. Segundo Sousa Filho (2014), o grafeno constitui a base estrutural fundamental dos outros alotrópicos do carbono.

O grafeno tem uma longa história, porque o mesmo constitui a base para o estudo estrutural e eletrônico do grafite, dos fulerenos e dos nanotubos de carbono. Sua estrutura planar e hexagonal foi concebida como um modelo ideal para todas as propriedades físico-químicas das outras estruturas de carbono com hibridização  $sp^2$ . E a parte bidimensional do grafite trata-se de um arranjo de átomos unidos por ligações  $\sigma$  provenientes de orbitais híbridos tipo  $sp^2$  de modo perfeitamente hexagonal, onde seu aspecto é semelhante a um "favo de mel". Sobre a superfície planar do grafeno há um "mar" de orbitais  $\pi$  vazios em cada átomo de carbono (SOUSA FILHO, 2014).

O diamante é um dos materiais mais duro que existe na natureza, formado por átomos de carbono com hibridação  $sp^3$ . Uma das características desse material, é servir como ferramenta no corte de materiais resistente, justificando seu uso em artefatos cirúrgicos como bisturis, material de corte na indústria, lapidação e polimento de outros materiais [1] p.1 e p.2. Outra característica de destaque do diamante é a ausência de cor, o que o torna mais raro. De acordo com Sousa Filho, o fato dos elétrons desse alotrópico estarem fortemente presos a sua estrutura, permite ao diamante a função de isolante elétrico.

O diamante, por sua vez, é incolor e é a substância de maior dureza encontrada na superfície terrestre. Seu brilho intenso torna-o atraente e bastante utilizado em joias e peças decorativas. Também são utilizados na indústria para corte, polimento e lapidação de outros objetos, sendo bastante utilizado em bisturis cirúrgicos. Sua estrutura cristalina é cúbica. Enquanto o grafite é um excelente lubrificante o diamante é um excelente abrasivo. Outra característica importante é que o diamante é isolante elétrico enquanto o grafite pode facilmente conduzir eletricidade (SOUSA FILHO, 2014).

O grafite é um mineral formado somente por átomos de carbono e apresenta configuração estrutural formada por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . É muito conhecido em várias aplicações industriais como lubrificantes e na marcação de superfícies. O grafite é a forma mais estável e abundante do carbono, e sua estrutura cristalina é dada pelo empilhamento de camadas de carbono chamadas de grafeno, o qual é estruturalmente formado de anéis hexagonais de carbono que constitui uma rede tipo “favo de mel”. Segundo Sousa Filho (2014), o Grafite é uma estrutura planar constituída por vários planos, e cada plano leva a denominação de grafeno. O grafeno pode ser extraído de camadas superficiais da grafite e, sua resistência decorre das fortes ligações químicas entre seus átomos de carbono [6]. O grafite tem elevado módulo de elasticidade em seu plano, contudo as suas camadas são facilmente separáveis. A formação do grafite leva em consideração tais planos sobrepostos uns sobre os outros paralelamente, podendo ter uma arranjo hexagonal ou romboédrico [1] p.1. As ligações entre os planos são do tipo  $\pi$ , possibilitando aos planos deslizarem uns sobre os outros. Segundo González Larrudé et al. (2007):

No grafite, cada átomo de carbono está fortemente ligado com seus três vizinhos no mesmo plano através de uma ligação tipo  $\sigma$ , de comprimento 1,42 Å formando um ângulo de 120°. Esta camada de grafite forma uma estrutura hexagonal plana. No eixo a ligação é fraca, tipo  $\pi$ , devido a forças de Van der Waals. O espaçamento entre as diferentes camadas do grafite é de 3,35 Å. A ligação de Van der Waals é insuficiente para impedir que as camadas de grafite se desloquem umas sobre outras quando uma força

externa é aplicada, fazendo o grafite muito útil como lubrificante. No plano o grafite é um bom condutor elétrico, pois os elétrons no orbital  $P_z$  já não pertencem a nenhum átomo em particular e podem se mover livremente através do cristal.

O grafite, consiste de camadas sobrepostas constituídas de átomos de carbonos que apresentam entre si e na mesma camada, ligações fortes, mas ligações fracas entre as camadas. É considerado um bom condutor elétrico, pois os elétrons no orbital  $P_z$  podem andar livremente através do cristal [8].



Figura 1: Imagem real (a) e estrutura conceitual atomística (b) do diamante e do grafite.

Fonte: Figura adaptada. [9]

Podemos encontrar em nosso dia a dia um mesmo material no estado sólido, líquido e gasoso. O que distingue um estado do outro é a intensidade das forças compartilhadas entre suas partículas. No estado sólido as partículas estão bem próximas umas das outras, o que justifica pouca liberdade de movimento e a ação de uma força atrativa ou intermolecular bem maior do que a que age nos estados líquido e gasoso. O físico holandês Johannes Van der Waals estudou e propôs a existência dessas forças, em 1873. Por isso, elas passaram a ser chamadas de Forças de Van der Waals [10].

O grafeno é um alotrópico que consiste de uma camada bidimensional, formada de átomos de carbono organizados em estruturas hexagonais. Além de ser considerado um material leve, é um excelente condutor de eletricidade. O grafeno é a base para a construção de outras estruturas, como o Fulereno, os nanotubos de carbono e o grafite. Uma folha de grafeno, enrolada sobre si mesma pode dar origem

a uma estrutura com formato cilíndrico, o nanotubo. Em 1985, durante a realização de um experimento de espectrometria de massa, H.W. Kroto e seus colegas de trabalho conseguiram visualizar o Fulereno, uma estrutura extremamente estável com 60 átomos de carbono. Essa foi a primeira observação experimental na molécula de fullereno, que possui uma estrutura fechada semelhante a uma bola de futebol (Kroto 1985). A descoberta dos Fullereno, por Kroto, Curl e Smalley [12] em 1985 e as observações feita do CNTs, em 1991[13], impulsionaram desenvolvimento de novas áreas de estudo com diversas aplicações. De acordo com González Larrudé et al. (2007), o diâmetro da molécula de fullereno é de 0,7 nm (nanometro). O Fulerano em relação de comparação como o grafite apresenta ligação  $sp^2$ , e devido aos pentágonos é curvado.

O C60 foi o primeiro fullereno a ser descoberto. OC60, ou "buckyball", é uma bola de futebol (Icosahedral) com 60 átomos de carbono unidos em Pentágonos e hexágonos. Os átomos de carbono são hibridizados com configuração  $sp^2$ , mas em contraste para grafite, eles não estão dispostos em um avião. A geometria do C60 estica as ligações dos átomos de carbono hibridizados  $sp^2$ , criando novas propriedades para C60. O grafite é um semimetal, enquanto o C60 é um semicondutor (HENNRICH et al., 2006, p.3)

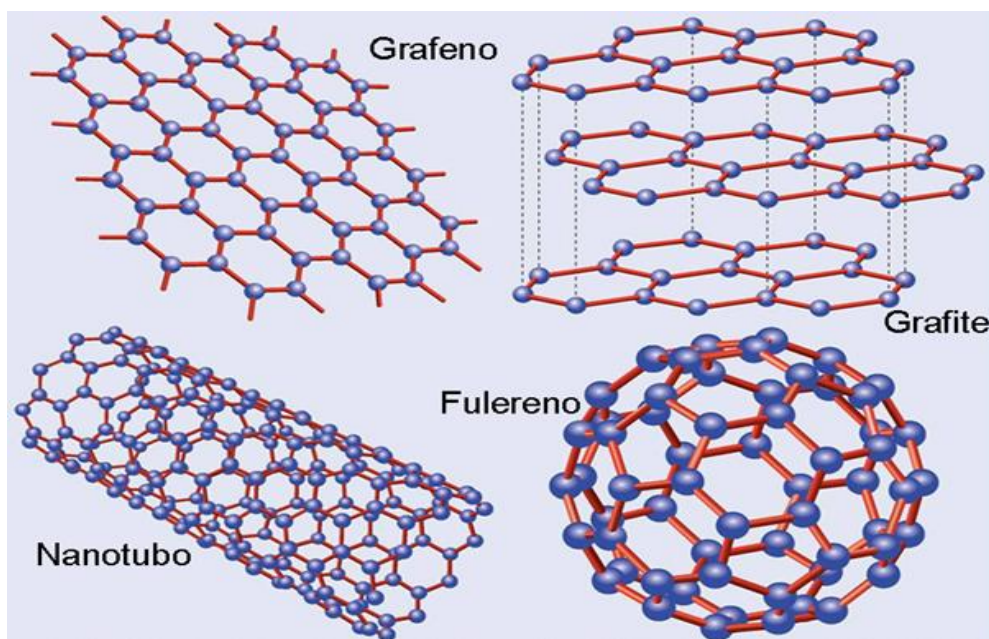


Figura 2: Estrutura do Grafeno, Grafite, Nanotubo e Fulerano

Fonte: <https://goo.gl/aQMvbm>

O conhecimento dessas estruturas permite um diálogo entre diversas áreas de estudo, como a Física, a Química, a Biologia e a Ciências dos Materiais [14]. Contudo,

o estudo das pequenas estruturas pode ampliar a compreensão textual do mundo nano, bem como a compreensão e introdução ao ramo da ciência chamado de nanotecnologia, aspirando uma interdisciplinaridade no que tange os aspectos ensino-aprendizagem.

O tubo das pequenas estruturas é formado a partir do enrolamento da rede de grafeno, e possui dimensões nanométrica, quase unidimensional. Algumas pesquisas apontam a existência de tubos com diâmetros menores que (0,8 e 2,5nm) e maiores que (0,8 e 2,5nm).

Os Nanotubos de carbono são estruturas que apresentam propriedades mecânicas e eletrônicas ímpares, e podem apresentar-se como condutores e semicondutores com a variação da sua configuração estrutural, o que implica sua aplicação em áreas como a Engenharia[15].

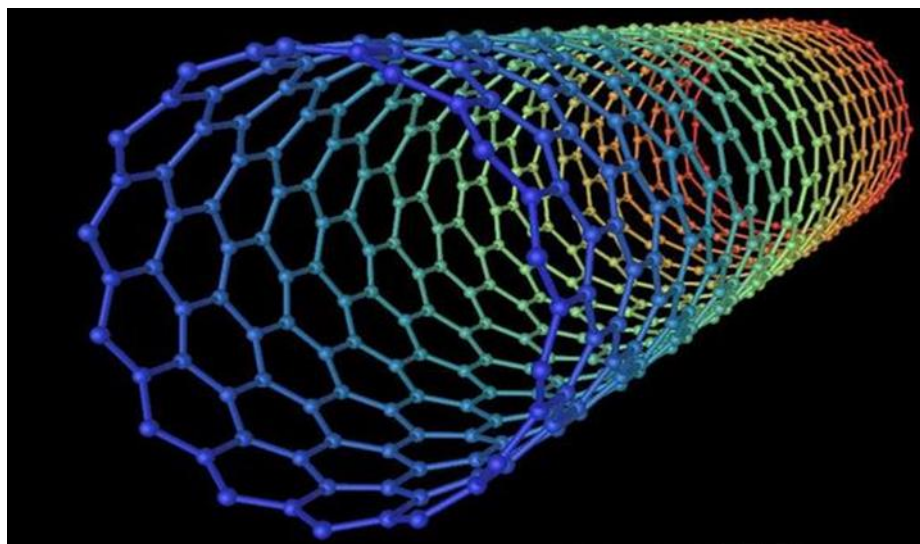


Figura 3: imagem de nanotubo de carbono.

Fonte: <https://www.newstarget.com/wp-content/uploads/sites/43/2017/05/Nanotube1.jpg>

Os nanotubos de carbono podem ser classificados em: Nanotubos de parede simples (CNTCPSs), que apresenta uma camada cilíndrica e os Nanotubos de paredes múltiplas (CNTCPMs), que apresenta duas ou mais camadas cilíndricas.



### 1.1 NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES SIMPLES (CNTCPSS)

Os nanotubos de carbono de parede simples são formados pelo enrolamento de uma rede de grafeno. Os nanotubos de carbono de paredes simples (CNTCPSSs) são os mais simples e são constituídos apenas por uma camada enrolada de grafite, formando um cilindro oco com diâmetro da ordem dos nanômetros. De acordo com González Larrudé et al. (2007), “a camada simples do grafite é constituída por átomos de carbono que formam uma rede hexagonal, formando ligações simples e duplas, com distância entre os átomos de carbono mais próximos da ordem de 0,14 nm”.

### 1.2 NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLA (CNTCPMS)

Os Nanotubos de carbono de parede múltipla são formados por duas ou mais paredes simples de tubos coaxiais. O mesmo pode ser definido como sendo uma coleção de CNTCPSSs com o mesmo centro e diferentes diâmetros, com um espaçamento entre camadas de 0,34 nm (Iijima 2002). Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (CNTCPMs), podem ser formado por meio do enrolamento de folhas de grafite, e pode ter pontas fechadas ou abertas (extremos). Na figura abaixo temos a representação do nanotubos de carbono de paredes (a) simples, (b) múltiplas e de (c) parede dupla.

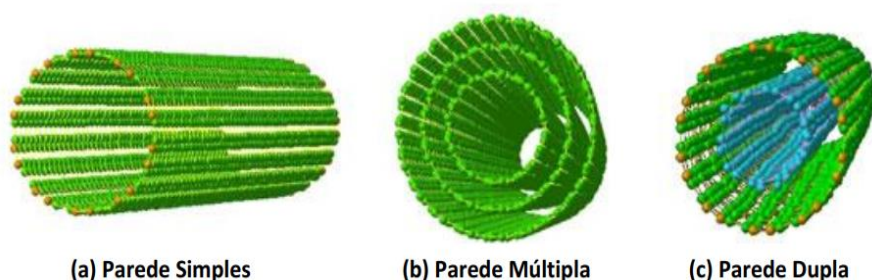


Figura 4: Nanotubos de carbono de paredes simples, múltiplas e dupla

Fonte: <https://goo.gl/ZqJGJa>, pag. 15

### 1.3 CONFIGURAÇÃO ESTRUTURAL DOS NANOTUBOS

Os físicos Hamada et al. (2003), afirmam existir várias formas de se enrolar uma folha de grafeno. Contudo, a organização das ligação determina as características finais do tubo[19]. Com o corte da folha de grafeno, pode – se determinar tubos com diferentes diâmetros. O diâmetro e o ângulo quiral  $\theta$  de um nanotubo pode ser definido partir do vetor quiral  $\vec{C}_h$  e dos valores  $n$  e  $m$  (números inteiros arbitrários).

A forma como se enrola a folha, permite a classificação do tubo em armchair, zig – zag e quiral e também define as várias propriedades dos Nanotubos [1] p.7.

O vetor quiral  $\vec{C}_h$  e os termos  $n$  e  $m$  combinados pode ser utilizada para determinar o diâmetro do tubo e o ângulo quiral ( $\theta$ ). O diâmetro do tubo e o ângulo quiral ( $\theta$ ) são grandezas importantes para determinar o tipo de tubo em zig – zag, armchair e quiral. Os nanotubos *zig zag* possui quiralidade indicada pelas coordenada  $(n, 0)$ , ou seja  $m = 0$  e ângulo quiral  $\theta = 0^\circ$ . Os nanotubos *armchair* possui coordenadas  $n = m$  e ângulo quiral  $\theta = 30^\circ$  e os nanotubos *quirais* apresenta coordenadas distintas  $m \neq n$  e ângulo quiral que varia entre  $0^\circ$  e  $30^\circ$ [1] p.3. As figuras abaixo, mostra a configuração estrutural de cada um dos tubos.

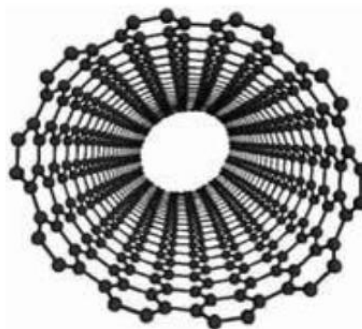


Figura 5: Estrutura geométrica de um nanotubo de carbono armchair

Fonte: González Larrudé; Freire Júnior (2007).

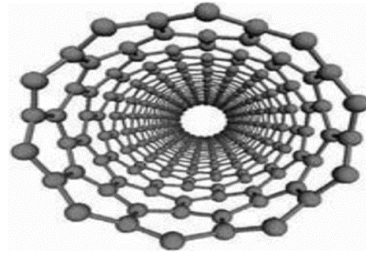


Figura 6: Estrutura geométrica de um Nanotubo de carbono zig-zag

Fonte: González Larrudé; Freire Júnior (2007).

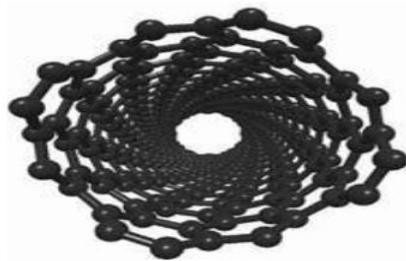


Figura 7: Estrutura geométrica de um nanotubo de carbono quiral

Fonte: González Larrudé; Freire Júnior (2007).

Na figura abaixo, podemos observar com mais detalhes o vetor quiral  $\vec{C}_h$ :

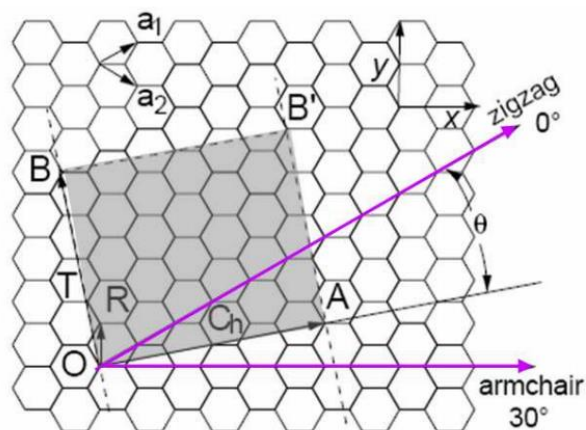


Figura 8: Esquema da estrutura de colmeia de abelhas da folha de grafeno

Fonte: [http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0321141\\_07\\_cap\\_02.pdf](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0321141_07_cap_02.pdf)

Resumo:

1. Armchair  $\rightarrow [n = m; \theta = 30^\circ \text{ e } \text{Ch}(n,n)]$
2. ZigZag  $\rightarrow [m = 0; \theta = 0^\circ \text{ e } \text{Ch}(n,0)]$
3. Quiral  $\rightarrow [n \neq m; 0^\circ < |\theta| < 30^\circ]$

Bertholdo (2001) cita essas três estruturas com as seguintes designações, zig-zag, armchair e chiral[19].

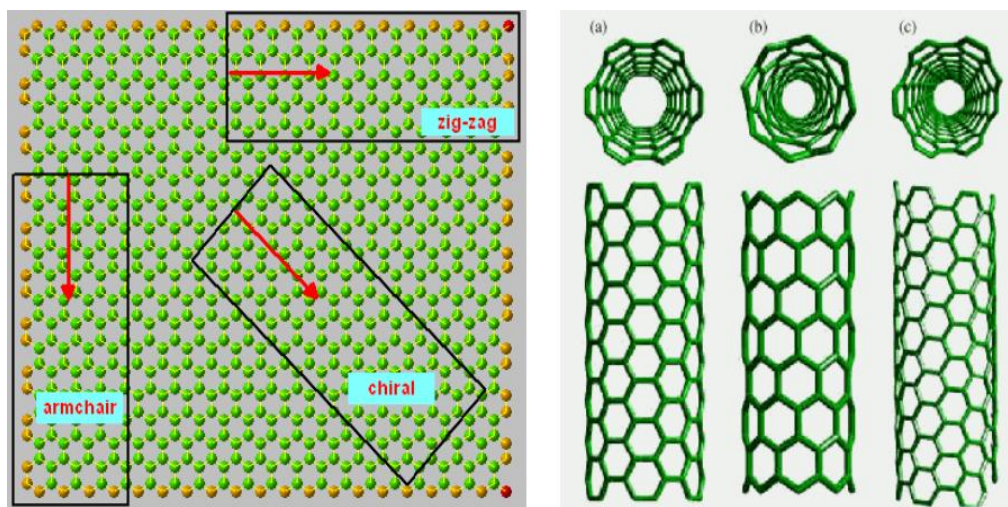


Figura 9: Formas de se enrolar folhas de grafeno e tubos- (a) Armchair, (b) Zig-zag e (c) Quiral

Fonte: <https://goo.gl/ZqJGJa>, pag. 14

A direção de enrolamento dos tubos está associada à quiralidade. E esta pode ser compreendida como o modo pela qual os átomos se ligam[20]. O modo como os tubos se organizam permite aos mesmos adquirirem características distintas, como flexibilidade, rigidez, resistência, entre outras. De acordo com Sales (2013), o Nanotubo de carbono apresenta elevada resistência e rigidez na direção axial e extraordinária flexibilidade na direção transversal. Segundo Souza Filho e Fagan (2007):

Os Nanotubos de carbono são estruturas bastante versáteis para se integrarem a diferentes áreas do conhecimento e são capazes de promover uma inter/multidisciplinaridade muito forte. Hoje, as pesquisas em nanotubos de carbono cruzam as fronteiras da física, da química, das ciências dos materiais, da biologia e desenvolvem-se rapidamente no campo da farmacologia.

O grafino é um alótropo do carbono que apresenta uma densidade de átomos por unidade de área da superfície menor que a dos Nanotubos de carbono, em face do alongamento das ligações entre carbonos nos vértices do anel aromático [1] p.13. Contudo, esse distanciamento dos átomos confere a estrutura uma maior porosidade.

O grafeno é uma forma alotrópica do carbono composto por anéis hexagonais de átomos de carbono que formam uma rede. Ele constitui – se de uma camada fina de grafite. No entanto, o grafite é composto pelo empilhamento de camadas de grafeno. O Grafeno é um material que apresenta importantes propriedades físicas, como alta resistência mecânica, leveza, alta condutividade elétrica, entre outros. Apesar de ser considerado um material incrível para diversas aplicações, há formas de melhorar suas características, modificando um pouco a sua estrutura, permitindo que o mesmo realize ligações químicas com outros átomos como oxigênio [23, 24] ou hidrogênio [25], ou trocando suas ligações, formando outros tipos de estruturas bidimensionais. Portanto, há modos de se obter novas estruturas baseadas no grafeno.

Baughman *et al.* [26], cita a existência de estruturas bidimensionais de carbono, com propriedades muito parecidas com as do grafeno. Taís estruturas são baseadas no grafeno mas formadas pela troca de algumas ou todas as ligações carbono-carbono do grafeno pelo acetileno ( $-C\equiv C-$ ) ou diacetileno ( $-C\equiv C-C\equiv C-$ ). As estruturas formadas por grupos acetileno são os *grafinos*(GYs) e as obtidas por grupos diacetileno foram chamadas *grafidinos*(GDYs).

Proposto por Baughman *et al* [27], em 1987, o grafino é uma rede bidimensional que apresentam cadeia lineares entre os carbonos localizados nos vértices dos anéis aromáticos da rede de grafeno, o que permite a existência de tubos mais porosos do que os CNTs. O grafinos são compostos por átomos de carbono secundário e carbono terciário com hibridização  $sp$  e  $sp^2$  respectivamente. Em relação de semelhanças aos Nanotubos de carbono (CNTs), os grafinosGyNTs (Do inglês, graphynenotubes), podem ser classificado em: zigzag, armchair e quiral. Os GyNTs podem apresentar propriedades eletrônicas (nos GyNTs, o potencial de transporte eletrônico é superior aos CNTs, resultado do deslocamento dos elétrons em uma única direção) [28, 29], e mecânicas superiores aos CNTs. A alta mobilidade eletrônica presente nos grafinos é em razão da presença do Cone de Dirac na rede recíproca [1] p.4.

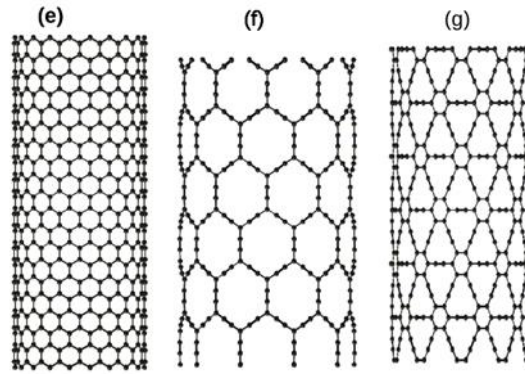


Figura 10:(e) Tubos de parede simples, (f) Tubo GyNTs -  $Z\alpha$  (10,0) (g)GyNTs – Army (10,0)

Fonte: Figuras adaptadas de [27,30]

Nosso estudo está concentrado na compreensão de características mecânicas nos Nanotubos de carbono (CTNs) e de Grafinos (GyNTs). Através do estudo dessas estruturas, objetiva – se compreender o comportamento desses materiais. Portanto, nossa intenção é apresenta esses materiais submetidos a certas condições deformativas, e firmar alguns conceitos, como por exemplo: flexibilidade, estabilidade, rigidez ou endurecimento dos tubos. Além disso, vamos analisar as curvas Stress strain. Nessa monografia, abordaremos algumas aplicações dos CNTs. Também será abordado às definições das grandezas físicas, *Módulo de Young*, *Módulo de REBO*. Na metodologia, há pontos que menciona modelos computacionais que podem ser aplicados na elaboração das simulações. E por fim, mostraremos os principais resultados obtidos, finalizando o trabalho.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 HIBRIDIZAÇÃO DO ÁTOMO DE CARBONO

O carbono é um dos elementos químicos mais conhecidos devido a sua abundância. Ele está presente em quase tudo, até mesmo nos seres vivos. É o sexto elemento da tabela periódica, composto de seis elétrons que ocupam os seguintes orbitais atômicos,  $1s^2$ ,  $2s^2$ ,  $2p^2$ . Os elétrons próximos do núcleo estão fortemente presos e em face dessa forte ligação, o orbital,  $1s^2$  (existe dois elétrons no orbital  $1s^2$ ) apresenta – se pouco participativo nas ligações químicas. Já os elétrons dos orbitais  $2s^2$  e  $2p^2$  são mais participativos devido a fraca ligação (os orbitais  $2s^2$  e  $2p^2$  são ocupados por quatro elétrons), e são chamados de elétrons de valência[1] p.6. Como resultado dessas fracas ligações, os mesmos estão mais sujeitos a formarem ligações covalentes com os átomos. Além disso, os átomos de carbono têm características que permite aos mesmos se ligarem entre si (as ligações entre dois carbonos vizinhos são marcadas pela mistura dos orbitais, processo conhecido como hibridização, e são mais sujeitas para ocorrência do processo de alotropia do carbono) formando novas estruturas. Além dessas novas estruturas, pode existir formação de estrutura maiores como os nanotubos de carbono (CNTs) e os fullerenos. A criação de uma infinidade de compostos é possível devido as distintas hibridizações que o carbono possui como  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  [31]. O C60, primeiro fullereno a ser descoberto (HENNRICH et al., 2006, p.3) CNTs e GyNTs (grafinos), podem apresentar hibridizações intermediária entre  $sp^2$  e  $sp^3$ , sendo que no GyNTs, há a presença de hibridização  $sp$ . A grande versatilidade dos GyNTs(grafino) é explicada pelo maior número de hibridizações que o mesmo apresenta. Os GyNTs apresentam um número de hibridizações superior aos CNTs [76, 31, 32, 33]. Essas estruturas (CNTs) podem apresentar valores bastante expressivo no módulo de Young quando sujeitos a fortes tesões e pressão.

### 2.2 OS NANOTUBOS DE CARBONO

Os CNTs apresentam características formidáveis como, uma estrutura bem organizada, baixo peso molecular, alta resistência mecânica, alta condutividade elétrica e térmica e grande área de superfície [34] p.5. Em 1991, durante a realização

de um experimento com eletrodos de carbono o cientista japonês Sumio Iijima observou um grupo de nanotubos de Carbono de camadas múltiplas, (MWCNTs, do inglês *Multi-WallsNanotubes*) compostos por diversas camadas de grafeno. Contudo, apenas dois anos mais tarde (1993), segundo Melo (2009), com novos estudos foi possível a descoberta dos nanotubos de paredes simples ou camadas simples. Com a colaboração de outros pesquisadores, Sumio Iijima, publicou uma síntese do nanotubos de carbono de camadas simples SWNTs, do inglês (*Single-WallsNanotubes*). De acordo com Lomba:

Em 1991, Iijima observou que na presença de vapor de carbono a alta temperatura e atmosfera de hélio, ocorriam à formação de tubos de carbono, composto por folhas de grafites enroladas na forma de um cilindro e fechado em sua extremidade por domos com estrutura de pentágonos e hexágonos. O descobrimento de nanotubos de carbono estimulou um grande número de pesquisas a respeito das propriedades e aplicações dessas estruturas cilíndricas de carbono. O material sintetizado por Iijima foi o Nanotubo de carbono de paredes múltiplas, (MWNT, do inglês *Multi-wall carbonnanotube*) (LOMBA, 2007, p.13).

O carbono pode ser encontrado com variações em suas propriedades eletrônicas e estruturais, alcançando valores bastantes expressivos para o módulo de bulk e de Young em condições de pressão e tensão. O módulo de bulk está associado a capacidade do material resistir a variações de volume para uma dada pressão aplicada e o módulo de Young está associado a rigidez do material quando submetido a deformações longitudinais. Os Nanotubos de carbono de camadas simples (SWNTs) podem suporta fortes tensões longitudinais sem sofre grandes danos, pois são flexíveis, mas podem se romper quando submetidos à compressão perpendicular a seu plano curvo.

A forma como se enrola a folha de grafeno define o tipo de estrutura formada. Os tipos de estruturas: zigzag, armchair ou quiral. Essa classificação implica nas características do tubo com relação a passagem de corrente elétrica, propriedades térmicas e estruturais.

O vetor  $\vec{C}_h$  é um segmento de reta com origem em um átomo de carbono e extremidade localizado em outro átomo de carbono da estrutura hexagonal planar. Esse vetor define a direção de enrolamento do tubo. O vetor quiral  $\vec{C}_h$ , define as várias possibilidades de direção para a camada de grafite se enrolar, formando o nanotubo de carbono (CNTs). De acordo com Souza Filho e Fagan (2007), o vetor quiral  $\vec{C}_h$  é uma combinação dos vetores de base  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  da rede do grafeno. O vetor quiral



$\vec{C}_h$  conecta dois pontos equivalentes da rede hexagonal. A equação (1) define o comprimento do vetor quiral  $\vec{C}_h$ :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n,m)(1)$$

No vetor quiral,  $n$  e  $m$  são números inteiros. Já os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são denominados vetores unitários, e possuem módulos iguais. A seguir temos uma estrutura geométrica hexagonal formando uma rede que é em seguida enrolada.

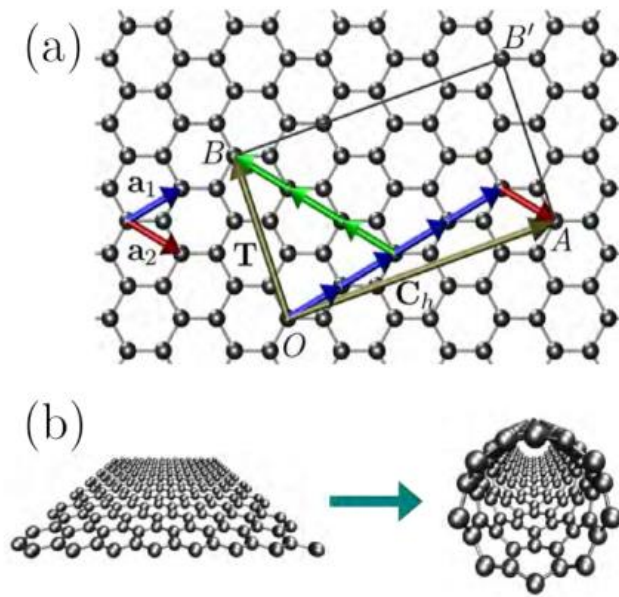


Figura 11: (a) Folha de grafeno e vetores que definem uma célula unitária de um nanotubos (4;1); (b) folha de grafeno sendo enrolada para formar um Nanotubo.

Fonte: Figura retirada de [37]

A variação de quiralidade  $(n,m)$ , define o comportamento do tubo em relação às suas propriedades eletrônicas, além de influenciar em suas propriedades mecânicas[29]. Os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , tem sua origem em um átomo de carbono qualquer, com  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a = \sqrt{3}a_{C-C}$ , onde  $a_{C-C}$  é a distância entre dois átomos de carbono no plano grafeno (distância C-C) [1] p.7. O vetor quiral pode ser definido com uma combinação linear desses dois vetores:  $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ , com  $n$  e  $m$  inteiros. O vetor translacional  $\vec{T}$  possui a mesma direção do eixo do tubo e, é perpendicular ao vetor quiral. Em relação de semelhança apresenta o mesmo ponto de origem do vetor quiral. A célula unitária do nanotubo, pode – se ser construída entre os vetores  $\vec{T}$  e  $\vec{C}_h$ . Com

$|\vec{T}|$  assumido um valor pequeno e sendo ortogonal ao  $\vec{C}_h$ , isto é  $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ , a rede de grafeno alcançará um valor limite e o tubo é obtido.

Os índices  $n$  e  $m$ , além de definir o tipo de tubo a ser formado, permite definir o raio do tubo e consequentemente seu ângulo quiral. A partir do modo como se enrola a rede de grafeno, o tubo pode ser classificado em zigzag, armchair ou quiral. A variação de quiralidade ( $n$ ;  $m$ ), além de influenciar nas propriedades mecânicas define o comportamento do tubo com relação às suas propriedades eletrônicas[38]. O vetor translacional  $\vec{T}$  é perpendicular ao vetor quiral  $\vec{C}_h$  e pode ser escrito como uma combinação linear dos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ .

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (2)$$

$$\text{Note, também que: } \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 = a^2 \text{ e } \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = a^2/2 \quad (2.1)$$

Com as equações (1), (2) e (2.1), obtemos as seguintes expressões para  $t_1$  e  $t_2$ :

$$t_1 = \frac{(2m + n)}{d_r}$$

$$t_2 = -\frac{(2n + m)}{d_r}$$

$$\vec{T} = \frac{(2m + n)}{d_r} \vec{a}_1 - \frac{(2n + m)}{d_r} \vec{a}_2 \quad (3)$$

No vetor translacional  $t_1$  e  $t_2$  são números inteiros e  $d_r$  é o máximo divisor comum (MDC) de  $(2m + n)$  e  $(2n + m)$ . O retângulo formado pelo vetor quiral  $\vec{C}_h$  e vetor translacional  $\vec{T}$  representado por  $OAB'B$  na Figura 8 e 11, define a construção da célula unitária. Portanto, o tubo é obtido pela união entre os pontos  $OAB'B$ , e a estrutura do tubo é determinada pelos índices ( $n$ ,  $m$ ), onde é possível definir o raio do tubo e consequentemente seu ângulo quiral. O raio  $R$  do tubo se relaciona com o comprimento do vetor chiral  $\vec{C}_h$ .

$$R = \frac{|\vec{C}_h|}{2\pi} = a \frac{\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{2\pi} \quad (4)$$

O aumento do raio de um tubo, influencia o comportamento mecânico da estrutura, tornando – o mais flexível na direção radial. Portanto, tubos com raio interno pequeno e que sofrem um aumento de diâmetro são mais flexíveis na direção radial[39]. O diâmetro  $d_t$  do tubo e o vetor quiral  $\vec{C}_h$  é dado por:  $d_t = 2R$  ou  $d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi}$ , e  $\vec{C}_h = a\sqrt{n^2 + nm + m^2}$ . O ângulo quiral  $\theta$  assume valores entre  $0^\circ \leq |\theta| \leq 30^\circ$ , e é definido como o ângulo entre os vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$ . Admitindo que  $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 = a^2 = \frac{a^2}{2}$ , o produto escalar entre  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$  é dado por  $\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = |\vec{C}_h| |\vec{a}_1| \cos\theta$ , portanto temos:

$$\cos\theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{(n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \cdot \vec{a}_1}{\left(\sqrt{a^2(n^2 + nm + m^2)}\right) a} \quad (5)$$

$$\cos\theta = \frac{na^2 + m \frac{a^2}{2}}{\left(\sqrt{a^2(n^2 + nm + m^2)}\right) a} = \frac{(n + (m/2))a^2}{\left(\sqrt{a^2(n^2 + nm + m^2)}\right) a} \quad (6)$$

$$\cos\theta = \frac{\left(n + \left(\frac{m}{2}\right)\right) a}{\sqrt{a^2(n^2 + nm + m^2)}} = \frac{2n + m}{2\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}} \quad (7)$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{2n + m}{2\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}}\right) \quad (8)$$

Podemos, obter a tangente de  $\theta$  através do produto vetorial entre  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$ , com  $\vec{C}_h \times \vec{a}_1 = |\vec{C}_h| |\vec{a}_1| \sin\theta$ .

Assim, temos:

$$\sin\theta = \frac{\vec{C}_h \times \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{(na_1 + ma_2) \times \vec{a}_1}{\left(a^2 \sqrt{(n^2 + nm + m^2)}\right)} \quad (9)$$

$$\sin\theta = \frac{\vec{C}_h \times \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{\sqrt{3m}}{2\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}} \quad (10)$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\operatorname{sen} \theta}{\cos \theta} \quad (11)$$

$$\tan \theta = \frac{\frac{\sqrt{3m}}{2\sqrt{(n^2+nm+m^2)}}}{\frac{2n+m}{2\sqrt{(n^2+nm+m^2)}}} \quad (12)$$

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{3m}}{2n+m} \quad (13)$$

$$\theta = \arctan \left( \frac{\sqrt{3m}}{2n+m} \right) \quad (14)$$

Os valores que o ângulo quiral  $\theta$  assume depende dos índices  $(n,m)$ , que indica o modelo de nanotubo a ser formado (CNTs). Os nanotubos *zig zag* possui quiralidade indicada pelos índices  $(n,0)$  e ângulo quiral  $\theta = 0^\circ$ , os nanotubos *armchair* possuem os índices iguais  $(n = m)$  e ângulo quiral  $\theta = 30^\circ$  e os nanotubos *quirais* apresenta índices com valores distintos  $(n \neq m)$  e o ângulo quiral variando entre  $0^\circ$  e  $30^\circ$ .

O número de hexágonos contidos na célula unitária do nanotubo é definido pela razão, isto é o quociente entre a área compreendida entre os vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$  pela área de um hexágono que é determinada pelos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ :

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{|\vec{C}_h| |\vec{T}| \operatorname{sen} \theta}{|\vec{a}_1| |\vec{a}_2| \operatorname{sen} \theta} \quad (15)$$

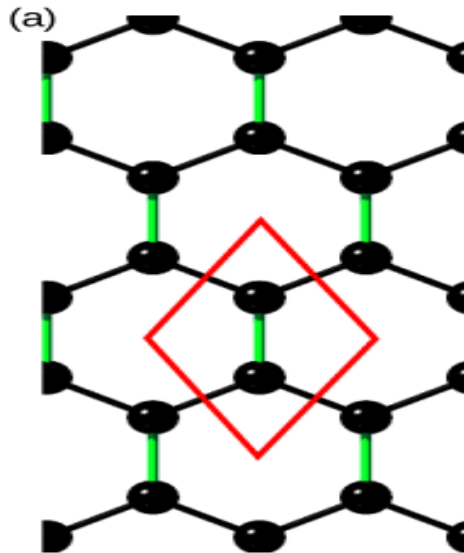
Onde,  $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$  é a área da célula unitária e  $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$  área de um hexágono [38,40, 32]. Note, também que:  $\theta = \frac{\pi}{2}$ . Assim, temos:

$$|\vec{C}_h \times \vec{T}| = (a^2 \sqrt{(n^2 + nm + m^2)}) \cdot \sqrt{\left(\frac{3}{d_r}\right) a^2 (n^2 + nm + m^2)} \quad (16)$$

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_r} \quad (17)$$

Se cada hexágono é constituído por 6 átomos de carbono e cada átomo de se liga a três unidades vizinhas, temos  $(1/3)$  de cada carbono que está localizado em um dos seis vértices pertencendo ao hexágono. Assim, cada hexágono possui um total de  $6 \times \frac{1}{3}$  de átomos de carbono por célula unitária. Veja a Figura 12(a).

Figura 12: (a) Esquema conceitual atômico evidenciando o número de átomos por célula unitária e as ligações entre os carbonos nos vértices dos hexágonos



Fonte: figura retirada de [1] p.10.

## 2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS CNTS

Os nanotubos de carbonos são considerados materiais bastantes resistente devido às fortes ligações presente entre seus átomos.

A primeira tentativa de medir o módulo de Young em nanotubos de parede múltiplas se deu com Treacy e colaboradores [41]. Os autores demonstraram que os CNTs tinham um módulo de Young de  $Y = 1,0-1,8$  TPa, o qual ultrapassar o valor encontrado nas fibras de carbono disponíveis comercialmente ( $Y \sim 800$  GPa).

Brenner e colaboradores reportaram que os nanotubos de parede simples podiam apresentar um módulo de Young comparável ao encontrado no diamante[42]. Gao et al. demonstraram que as propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono de parede simples dependem do diâmetro da estrutura [43].

Dureza e resistência são características presentes nos CNTs. Os nanotubos apresentam resistência na direção axial e flexibilidade na direção transversal.

Portanto, são considerados materiais flexíveis que não sofrem danos na sua estrutura quando dobrados. Contudo, os nanotubos de parede múltipla quando submetido a fortes tensões podem sofrer rompimento da última camada.

O trabalho experimental de Yu et al.[44], mostram que nanotubos de parede única suportam em média de 30 GPa de tensão uniaxial, rompendo-se em torno de 5.3%. Com um valor médio para o módulo de Young em torno de 1002 GPa.

As imperfeições na estrutura do tubo, faz com que o valor da sua resistência baixe. Ainda assim, o valor da resistência é bastante alto consideravelmente mais alto do que o dos outros materiais (Yakobson et al. 2001).

Além das propriedades mecânicas os nanotubos apresentam propriedades magnéticas, térmicas, eletrônicas, vibracionais, óticas e hidrofílicas. Os CNTs têm como principal vantagem tecnológica a resistência mecânica (BERHANU et al., 2009). De acordo com Fogaça:

Que os nanotubos apresentam extraordinárias propriedades mecânicas, pois são bastante resistentes à ruptura sob tração, sendo 100 vezes mais resistentes que o aço e possuindo apenas 1/6 de sua densidade. Por isso, eles também poderão ser usados na construção civil e até mesmo na construção da fuselagem de aviões, carros, foguetes e ônibus espaciais da NASA. Se forem adicionados a tecidos, os nanotubos poderiam torná-los indestrutíveis, sendo mais eficientes que o polímero Kevlar usado em coletes à prova de balas (FOGAÇA, 2017).

As propriedades elásticas dos CNTs estão associadas as ligações entre os átomos de carbonos: ligações covalentes  $\pi$  e  $\sigma$  entre C-C e as interações fracas entre as camadas de tubos diferentes [1] p.10. A energia de deformação é a energia que está associada à curvatura do tubo. Contudo, a energia total do nanotubo é composta por essa parcela da energia de deformação. Assim, se energia total do tubo aumenta, isso implica dizer que há uma variação do diâmetro do tubo, ou seja, existe uma diminuição do diâmetro do tubo. Consequentemente um aumento do diâmetro do tubo, implica em uma redução da energia de deformação e uma diminuição da energia total do tubo[1] p.10. Assim, tubos que apresentam um diâmetro pequeno são mais instáveis que tubos que apresentam um diâmetro maior.

Uma característica importante dos nanotubos é sua grande capacidade de receber impactos quando submetidos a uma força perpendicular, sendo facilmente deformados. Essa deformação que o tubo sofre é consequência do espaço vazio que existe no seu interior. Contudo, mesmo sendo facilmente deformado, a formação

composta de anéis aromáticos com ligações entre carbonos não é facilmente rompida [38,48].

A energia de formação  $E_\sigma$  é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo  $d_t$ , sendo a estrutura uma rede elástica. Onde  $E$  é o módulo elástico do plano,  $|\vec{T}| = T$ , é o vetor translacional que concede o comprimento do tubo por célula unitária e possui uma distância interplanar entre as camadas do grafeno ( $d_f = 3.4 \text{ angstroms}$ ) [1] p.11. O número de átomos por célula unitária ( $N_{\text{atomos}}$ ) é diretamente proporcional ao diâmetro  $d_t$ . Significando que quanto maior o diâmetro da estrutura, maior o número de átomos por célula unitária. A densidade de energia é inversamente proporcional ao quadrado do diâmetro do nanotubo. A mesma é compreendida como a energia de deformação por átomo de carbono ( $E_\sigma/N$ ). Portanto, temos:

$$E_\sigma \propto \left(\frac{1}{D_t}\right)$$

$$N_{\text{atomos}} \propto D_t$$

$$(E_\sigma/N) \propto \left(\frac{1}{D_t^2}\right)$$

Através das informações acima podemos entender como se comporta a energia adquirida pela estrutura quando submetido a certas condições.

Através da análise da curva stress – strain podemos visualizar o comportamento mecânico da estrutura sob uma tensão longitudinal através de regimes bem definidos. No estiramento do tubo existe um regime linear, análogo a Lei de Hooke (o tubo estica sem sofrer grande mudanças). Após esse regime, há um comportamento mais plástico do tubo que representa o regime plástico. Nesse regime o tubo se torna mais macio. Em seguida, há uma maior “rigidez” do tubo, indicado que o tubo se torna mais rígido antes de uma provável ruptura. E no regime final, há uma queda de tensão que implica em uma ruptura ou reestruturação do tubo. Portanto, um esforço sobre a estrutura tende a alongá-lo até chegar a uma ruptura.

### 3. NANOTUBOS DE GRAFINOS ( $\alpha$ - grafino e $\gamma$ - grafino)

O grafino é um alótropo do carbono, conhecido desde 1987. Com propriedades semelhante a do grafeno, o mesmo pode ser formado pela troca de algumas ligações ou de todas as ligações do carbono-carbono no grafeno pelo acetileno ( $-C\equiv C-$ ) ou ainda diacetileno ( $-C\equiv C-C\equiv C-$ ) [40, 49] p.14. Tais estruturas formadas apresentam características parecidas com as do grafeno. As novas estruturas formadas pelos grupos acetileno e diacetileno recebem respectivamente a denominação de grafinos e grafidinos. O grafino é formado com hibridização do tipo  $sp$  e  $sp^2$ .

O grafino resulta do alongamento da ligação entre os carbonos posicionados nos vértices dos anéis aromáticos dos CNTs. Contudo, apresenta uma densidade de átomos por área da superfície menor e são estruturas com uma maior porosidade que consistem de hexágonos conectados por cadeias de carbono lineares. O comprimento existente entre as ligações C-C, entre os átomos de uma cadeia linear de um hexágono são de 1,25 -1,36 angstrons [1] p.14. Contudo, parte da cadeia linear de carbono é composta ou formada por ligações acetilênicas [50]. Os grafinos em relação de comparação com os nanotubos de carbono podem ser classificados em zig zag, armchair e quiral. Na estrutura do nanotubo  $\alpha$ - grafino há formação de hexágonos com arranjo de comprimentos de ligação para cada lado de: 1,44; 1,244; 1,4 angstrons. O nanotubo  $\alpha$ - grafino apresenta parâmetro de rede de valor  $a_\alpha = 4.04\sqrt{3}$  angstrons [1] p.14. Os tubos zigzag (n,0) e armchair (n,n) são obtidos a parti das células unitárias da figura a seguir:

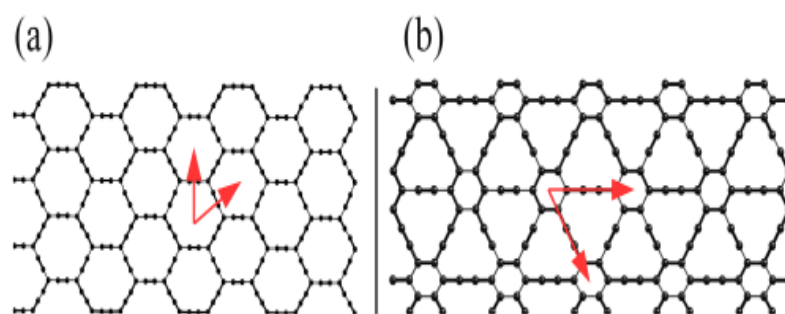


Figura 13: Representação estrutural esquemática da célula unitária para o  $\alpha$  - grafino e os vetores unitários (b) são mostrados para o  $\gamma$  - GyNTs a célula unitária e vetores unitários [51]



O vetor quiral dos tubos  $\alpha$ - GyNTs é definido como sendo uma combinação linear dos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ .

$$\vec{C}_\alpha = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (18)$$

$$|\vec{C}_\alpha| = a \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (19)$$

O ângulo quiral  $\theta$  é dado pela seguinte relação matemática:

$$\cos \theta = \frac{(2n + m)}{2 |\vec{C}_\alpha|} \quad (20)$$

$$\theta = \arccos \left( \frac{(2n + m)}{2 |\vec{C}_\alpha|} \right) \quad (21)$$

Os vetores de base são respectivamente  $\vec{a}_1 = a_\alpha \hat{y}$  e  $\vec{a}_2 = a_\alpha \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{x} + \frac{1}{2} \hat{y} \right)$  com  $n$  e  $m$  inteiros. O nanotubo  $\gamma$ - grafino apresenta parâmetros estruturais 1,42; 1,40; 1,22 angstroms para as ligações:  $C(sp^2)-C(sp^2)$ ,  $C(sp^2)-C(sp)$  e  $C(sp) \equiv C(sp)$ , respectivamente [1] p.15.

O nanotubo  $\gamma$ - grafino apresenta vetores de base respectivamente iguais a:  $\vec{a}_1 = a_\gamma \hat{x}$  e  $\vec{a}_2 = \frac{a_\gamma}{2} (-\hat{x} + \sqrt{3} \hat{y})$  e parâmetro de rede com valor de  $a_\gamma = 6.86$  angstroms. Podemos ter vetores unitários como esses nos CNTs, zigzag e armchair com índices e variação de ângulos respectivamente iguais a:  $(n, 0)$ ;  $(\theta = 0)$  e  $(n, n)$ ;  $(\theta = 30^\circ)$ .

O vetor quiral do  $\gamma$ - grafino  $\vec{C}_\gamma$  é uma combinação linear dos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ .

$$\vec{C}_\gamma = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \equiv (n, m)$$

$$|\vec{C}_\gamma| = a \sqrt{n^2 + nm + m^2}.$$

$$\cos \theta = \frac{(2n + m)}{2 |\vec{C}_\gamma|} \quad (22)$$

$$\theta = \arccos \left( \frac{(2(n + m))}{2 |\vec{C}_\gamma|} \right) \quad (23)$$

Com ângulo  $\theta$ , variando entre  $0^\circ$  e  $30^\circ$  e o diâmetro dado por:  $D_t = a_\gamma \frac{|\vec{C}_h|}{\pi}$ .

Assim como nos nanotubos de carbono, o vetor translacional  $\vec{T}$  é perpendicular ao vetor quiral  $\vec{C}_h$ , ou seja existe a seguinte relação:  $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ . Entre os vetores  $\vec{T}$  e  $\vec{C}_h$  é construída a célula unitária do nanotubo. O vetor translacional  $\vec{T}$  é definido como sendo uma combinação linear dos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ .

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (24)$$

$$\vec{T} = \frac{(2m+n)}{d_r} \vec{a}_1 - \frac{(2n+m)}{d_r} \vec{a}_2 \quad (25)$$

No vetor translacional  $t_1$  e  $t_2$  são números inteiros e  $d_r$  é o máximo divisor comum (mdc) de  $-(2m+n)$  e  $(2n+m)$ . O módulo do vetor translacional é dado por  $|\vec{T}| = (\sqrt{3} \frac{a C_h}{d_r})$ , e o número de hexágonos contidos em uma célula unitária é compreendido como o quociente entre a área compreendida entre os vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$  pela área de um hexágono, dada pelos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . Através do número de hexágonos por célula unitária podemos encontrar o número de átomos de carbono por célula unitária:

$$N_{atomos} = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \left(\frac{2}{d_r}\right) C_h^2 \quad (26)$$

Na célula unitária do  $\gamma$  – grafino são compartilhados um total de 24 átomos por unidade de célula e, cada átomo de um lado da célula é compartilhado com a célula vizinha, além dos átomos internos isolados presentes nos hexágonos. No  $\gamma$  - grafino o número de carbono por célula unitária é dado por  $N_c = 12N$  [52]. Na célula unitária do  $\alpha$  – grafino são compartilhados 8 átomos por unidade de célula, sem o compartilhamento com a célula vizinha, pois as limitações da célula unitária, não contém átomos.

Podemos também representar as equações para o diâmetro  $d_t$  e o número de átomos da célula unitária  $N$  com relação a quiralidade  $n$ . Partindo do tubo GyNTs

zigzag  $\alpha$  com índices (n,0) podemos montar uma equação para o diâmetro  $d_t$  em função da quiralidade e outra para o número de átomos por célula unitária.

$$D_{tZ\alpha} = \left( \frac{na_\alpha}{\pi} \right) \quad (27)$$

$$N_{Z\alpha(atomos)} = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \left( \frac{2}{d_r} \right) C_h^2 = \left( \frac{2a_\alpha^2(n^2 + nm + m^2)}{d_r} \right) = 2(a_\alpha)^2 n \quad (28)$$

Já para os tubo GyNTs armachair  $\alpha$  temos a seguinte equação para o diâmetro  $d_t$  e para o número de átomos por célula unitária:

$$D_{t(\alpha\gamma)} = \left( \frac{a_\alpha \sqrt{3} n}{\pi} \right) \quad (29)$$

$$N_{\alpha\gamma(atomos)} = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \left( \frac{2}{d_r} \right) C_h^2 = \left( \frac{2a_\alpha^2(n^2 + nm + m^2)}{d_r} \right) = 2(a_\alpha)^2 n \quad (30)$$

Para os tubos GyNTs zigzag  $\gamma$  e armachair  $\gamma$  podemos representa uma equação para o diâmetro  $d_t$  e outra para o número de átomos da célula unitária em função de sua quiralidade  $n$ , modificando o parâmetro de rede para  $a_\gamma$ :

$$D_{tZ\gamma} = \left( \frac{na_\gamma}{\pi} \right) \quad (31)$$

$$N_{Z\gamma(atomos)} = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \left( \frac{2}{d_r} \right) C_h^2 = \left( \frac{2a_\gamma^2(n^2 + nm + m^2)}{d_r} \right) = 2(a_\gamma)^2 n \quad (32)$$

$$D_{t(\gamma\gamma)} = \left( \frac{a_\gamma \sqrt{3} n}{\pi} \right) \quad (33)$$

$$N_{\gamma\gamma(atomos)} = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \left( \frac{2}{d_r} \right) C_h^2 = \left( \frac{2a_\gamma^2(n^2 + nm + m^2)}{d_r} \right) = 2(a_\gamma)^2 n \quad (34)$$

#### **4. APLICAÇÕES**

Os nanotubos de carbono possuem propriedades extremamente interessantes, que os tornam materiais diferenciado, portanto únicos. Tais características apresentadas por esses materiais motiva inúmeras pesquisas. Em relação às suas propriedades e aplicações, são estruturas que pode revolucionar o mundo tecnológico. Existe uma diversidade de aplicações oferecida pelos CNTs, e isso tem aberto cada vez mais novos olhares para esses pequenos materiais. As constantes descobertas envolvendo esses pequenos materiais tem favorecido cada vez mais o aprimoramento das tecnologias existente e a consequente substituição de materiais antigos por materiais que provém do carbono. Algumas pesquisas apontam, Nanotubos de carbono sendo utilizados na indústria de eletricidade, eletrônica (CNTs mostram-se excelentes materiais para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos), meio ambiente (aplicações de nanotubos de carbono em processos de purificação e descontaminação de águas), Células solares (os CNTs favorece o desenvolvimento de células solares com uma capacidade maior de produção de energia elétrica), tratamento do câncer, recomposição de ossos (os nanotubos de carbono são excelentes na recomposição de ossos),entre outros. Algumas dessas aplicações pode encontrar – se limitada por diversos fatores, entre os quais, o alto custo. Portanto, o que limita o avanço de maiores aplicações e um grande avanço dessa área são o alto custo, a falta de controle sobre o tipo, comprimento e diâmetro do nanotubo formado, entre outras[53]. No tópico seguinte abordaremos algumas das aplicações dessas estruturas.

##### **4.1 COMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO (REFORÇO DE MATÉRIAS POLIMÉRICOS)**

Cada vez mais nos deparamos com produtos melhores e mais versáteis. As empresas estão cada vez mais preocupadas com a inovação e por conta disso coloca no mercado produtos cada vez melhores e mais tecnológico.

Existe materiais melhorado com a união de outros materiais. A criação de matérias mais resistente e de melhores qualidades está ligada à melhora de suas propriedades. A combinação de diversos matérias permite essas melhorias do produto.

As possíveis aplicações dos nanotubos de carbono têm atraído diversos olhares para esses pequenos materiais. Os nanotubos de carbono, são uma das descobertas mais fascinantes. Essas pequenas formações são compostas por tubos com dimensões até 100 mil vezes menores que o diâmetro de um fio de cabelo (Toma 2004). E graça às suas propriedades físicas e químicas singulares, permitem a sua utilização em diversas áreas, desde a formação de nano circuitos ao reforço de matrizes em materiais metálicos, cerâmicos ou poliméricos (Jinwei Ning et al. 2003).

Uma característica evidente nos nanotubos é à sua grande resistência. Resistencia essa, ligada a capacidade de suporta forte tensões. Os CNTs adicionado em matrizes poliméricas como PVA ou PS, permite melhora na tensão elástica e na resistência à tração. A adição de pequenas porcentagens de NTCs a matrizes poliméricas como PVA ou PS levam a um aumento de cerca de 40% na tensão elástica e a um acréscimo de aproximadamente 25% na resistência à tração [55]. A introdução de quantidades variáveis (de 0,01% em massa até 20%) de nanotubos em polímeros leva a materiais com aumento da resistência mecânica e química, aumento de condutividade e melhora nas propriedades térmicas (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).



Figura 14: Mostra a fuselagem de um avião cargueiro, construída a parti de materiais Compósitos.

Fonte: CompositesWorld ([www.compositesworld](http://www.compositesworld)).

## 4.2 ELEVADOR ESPACIAL

Um elevador é um equipamento de transporte utilizado para mover bens ou pessoas. O primeiro elevador foi construído por um engenheiro chamado Vitruvius no século I a. C. Era um sistema de transporte de carga vertical composto por um conjunto de roldanas movidas por força humana (muitas vezes escrava), animal, ou água [57]. Em 1852 Elisha Graves Otis inventou um dispositivo de segurança que tornou os elevadores mais seguros, impedido eventuais quedas com o rompimento do cabo de suspensão [58]. Percebe-se que a evolução do sistema de transporte esteve ligada à segurança. Um elevador espacial é uma estrutura teórica proposta a transportar carga da superfície de um planeta ao espaço [59]. Em outras palavras é uma estrutura proposta a se mover da superfície do planeta até o espaço. No entanto, a construção de um elevador espacial poderia facilitar o transporte de suprimentos e de pessoas para o espaço. Segundo Giovanini (2017), enviar uma carga ao espaço através de foguetes é muito caro e perigoso e também não é nada de sustentável. A ideia que fortifica a construção do elevador espacial é a criação de um cabo resistente que ligue a superfície da terra ao espaço. E o único material adequado para construir o cabo são os nanotubos. Apesar de serem pequenos, leves e menores que um fio de cabelo, os nanotubos de carbono são estruturas muito forte.

Uma das dificuldades para o desenvolvimento do projeto está na construção do cabo do elevador. Segundo Romanzoti (2017), este é de longe o aspecto mais difícil do elevador espacial. O nanotubo de carbono é um material muito leve e forte que o cabo seria mais fino que uma folha de papel. Ele seria exatamente uma fita. No entanto, ainda estamos longe de criar essa fita.

O elevador espacial é um projeto bastante propício para o desenvolvimento da ciência, mas bastante complexo para ser posto em prática, principalmente por causa da criação do cabo. Um ponto que chama atenção nesse projeto é justamente a transformação de tubos microscópicos em macromateriais.



Figura15: Modelo representativo da estrutura dos cabos dos elevadores espaciais feitas de NTCs.

Fonte: Romanzoti (2017)

#### 4.3 TRATAMENTO DO CÂNCER

O tamanho dos CNTs implica em sua utilização em quase tudo. Uma das consequências do seu tamanho é a sua possível utilização no tratamento do câncer. Alguns estudos mostram que nanopartículas consegue entrar no citoplasma das células, chegando até mesmo a atingir seu núcleo. Um estudo desenvolvido por um grupo de colaboradores no projeto NanoBioTecnologia-Capes-Unicamp demonstraram que macrófagos e células do carcinoma pulmonar de Lewis conseguem interiorizar os nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Esse fato e a existência de estudos que mencionam a capacidade desses materiais de passarem as membranas celulares levaram Vânia Daniela Ramos da Silva a desenvolver um estudo para explicar o mecanismo de interiorização desses CNTs por células de defesa do organismo e células de carcinoma pulmonar de Lewis. E também, entender sua relação com a expressão do receptor *Marco*. O estudo também abrange os efeitos desses nanomateriais sobre as células do sistema imunológico e célula tumoral [62].

Os nanotubos apresentam uma grande área de superfície que facilita a condução de pequenos fragmentos como moléculas, proteínas e ácidos nucleicos. Contudo, a sua capacidade de invadir as células é beneficiada pelas suas características. Assim, os CNTs podem interferir nos processos biológicos tais como sinalização e transdução (MU e colaboradores, 2009).

Os CNTs com grupos funcionais associado à sua estrutura podem ser acoplados a oligonucleotídeos, proteínas e peptídeos e são mais facilmente dispersos em soluções aquosas devido às propriedades hidrofílicas, tornando-se mais eficaz em aplicações biológicas e médicas (LIN e colaboradores, 2004; PATLOLLA e colaboradores, 2009).

Na imagem abaixo, todas as células (macrófagos, células dendríticas e células tumorais (3LL) apresentam em seu citoplasma CNTs corado com o corante PKH26 (vermelho) e o núcleo da célula está corado com DAPI (azul).

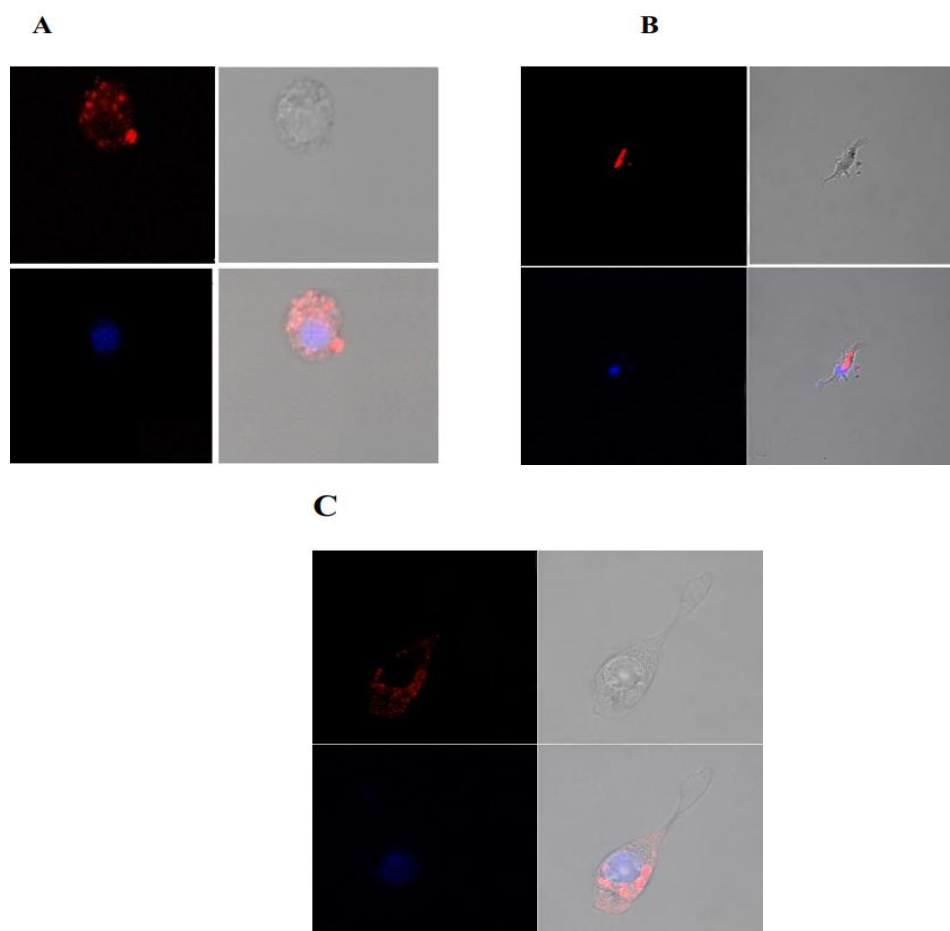


Figura 16: Internalização de CNTs pelos macrófagos (A), células dendríticas(B) e (C) células tumorais por microscopia confocal

Fonte: figura retirada de [62]



## 5. METODOLOGIA

A linguagem computacional é uma linguagem que, através de uma série de instruções, permite escrever um conjunto de informações, dados e criar condições que controlam o comportamento físico. Através de simulações, é possível compreender o comportamento dos nanotubos de carbono (CNTs) e Grafinos (GyNTs) e entender suas características. A linguagem de programação Fortran 90, além das linguagens computacionais Graces, chemcraft[66]e Qtiplo [67] são apropriadas para o desenvolvimento de simulações que envolve os nanotubos e, podem ser utilizada no estudo dessas pequenas estruturas. Essa monografia está voltada para o estudo das propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono e de Grafinos. Contudo, esse estudo é baseado na compreensão das simulações obtidas com a linguagem computacional. Portanto, apesar de não estamos desenvolvendo as simulações, fica a cargo de futuros trabalhos, buscamos o entendimento das suas características por meio de resultados prontos.

O formalismo REBO (Do inglês, Reactive Empirical Bond-Order) para hidrocarbonetos é um modelo teórico que pode ser adequado facilmente a linguagem computacional. O potencial de REBO permite simular propriedades energéticas, elásticas e vibracionais de hidrocarbonetos em fase condensado. O potencial AIREBO (*Adaptive Intermolecular REBO potential*) acrescenta ao potencial REBO, termos que modelam a repulsão e dispersão intermolecular, adicionando um potencial de Lennard-Jones (LJ), [49] p.35. As interações de longo alcance são representadas pelo potencial de Lennard – Jones que trata das forças de *Van der Waals* entre camadas ou planos de carbono.

### 5.1 O POTENCIAL DE LENNARD–JONES

O potencial Lennard-Jones (também denominado potencial L-J, potencial 6-12 ou potencial 12-6) é um modelo que faz uma narração detalhada das interações entre átomos e moléculas simples. Duas partículas interagindo entre si repele quando muito próxima, se atraem a uma certa distância, não interagindo a uma distância infinita[68]. As propriedades que observamos nas substâncias devem-se às diferentes interações que acontece entre suas partículas. As interações eletrostáticas entre elétrons e

núcleo pode ser responsável pelo surgimento das forças de Van der Waals, ligações iônicas e ligações covalentes. O potencial de Lennard – Jones simula as forças de Van der Waals, originaria de ligações mais fracas não covalentes de longo alcance. A expressão usada para o potencial de Lennard-Jones e para a força são respectivamente:

$$U_{(r)} = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma^{12}}{r^{12}} \right) - \left( \frac{\sigma^6}{r^6} \right) \right) \quad (35)$$

$$F(r) = - \left( \frac{\partial U_{(r)}}{\partial r} \right) \quad (36)$$

$$F(r) = 4\varepsilon \left( 12 \left( \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} \right) - 6 \left( \frac{\sigma^6}{r^7} \right) \right) \quad (37)$$

Na expressão acima,  $r$  representa a distância entre as partículas. A parte atrativa do potencial de Lennard-Jones indica a atração de Van der Waals e é posta com sinal negativo enquanto a parte repulsiva é representada pelo termo com sinal positivo. O  $\sigma$  é a distância em que o potencial assume o valor zero, e  $U(r_0) = -\varepsilon$ , onde  $\varepsilon$  corresponde a profundidade do poço no gráfico do potencial [69].

Dois átomos neutros separados por uma distância infinitamente grande possui carga total nula, representando um sistema aparentemente em equilíbrio estático. Contudo, aproximando-os, haverá uma polarização com relação a presença um do outro, dando origem a uma força de atração (de origem dipolo-dipolo) conhecida como forças de van der Waals [1] p.20. A chamada impenetrabilidade atômica é garantida pela presença de forças repulsivas de caráter eletrostático devido às cargas nucleares de mesmo sinal [70].

É possível constatar na equação (35) que a energia potencial se torna nula nos seguintes casos: Quando,  $r = \sigma$  e quando  $r$  tende ao infinito.

$$U_{(r)} = 0$$

Com  $r = r_m$  (é a distância em que o potencial é mínimo) a função potencial é:  $U_{(r_m)} = -\varepsilon$  [68].

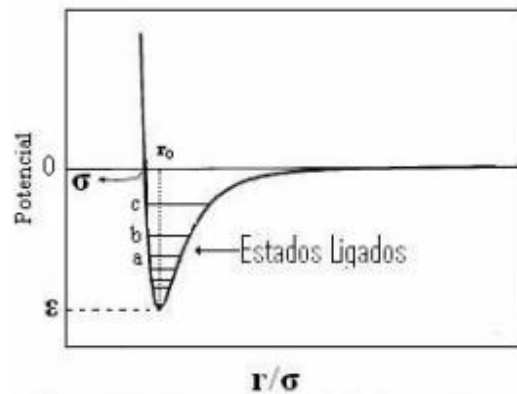


Figura 17: Representa o potencial 6-12 para um par de átomos ou moléculas

Fonte: [http://www.superficie.ufba.br/disserteses/dissertacao\\_Jaime-Sousa.pdf](http://www.superficie.ufba.br/disserteses/dissertacao_Jaime-Sousa.pdf) - Pag. 41

No gráfico a energia potencial torna-se nula para os seguintes pontos:  $r = \sigma$  e  $r$  tendendo ao infinito, onde haverá respectivamente, intensa repulsão entre os átomos e a interações nulas. Contudo, entre os dois extremos de  $r_0 = r = 2^{(1/2)} \sigma$ , temos valores negativos para a energia que estão associadas as energias dos estados ligados como estados a,b,c,...[71]. Essa distância  $r_0$  é a posição de equilíbrio estável entre os dois átomos, obtida fazendo  $F(r) = 0$ . É na posição  $r_0$  que há a energia  $\epsilon$  necessária para a separação de moléculas

$$4\epsilon \left( 12 \left( \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} \right) - 6 \left( \frac{\sigma^6}{r^7} \right) \right) = 0 \quad (38)$$

$$r = 2^{(1/2)} \sigma \quad (39)$$

O potencial de Lennard - Jones descreve sistemas simples como os formados por gases como o Argônio e o Criptônio. Tais gases não reagem com outros sistemas, permitindo aos mesmos serem exposto pelo potencial de Lennard - Jones [71]. As interações entre os átomos de carbono não ligados são dadas pelo potencial de Lennard-Jones. Utilizado para determinar a energia potencial de interação entre dois átomos não ligados [72].

## 5.2 POTENCIAIS REBO DE SEGUNDA GERAÇÃO

O potencial de REBO é baseado em um formalismo empírico que leva em conta a ordem da ligação entre os átomos. Esse potencial permite a ruptura e a formação de ligação covalente, produzindo um método para modelar atividade físico-química em sistemas de muitos átomos[1] p 21. A equação abaixo permite obter a energia de ligação para um par de átomos que interagem.

$$E_b = \sum_{n=1} \sum_{j(j>i)} [V^R(r_{ij}) - b_{ij}V^A(r_{ij})] \quad (40)$$

Na expressão acima,  $V^R$  e  $V^A$  são respectivamente os termos de repulsão e de atração interatômicas. Já o termo  $r_{(ij)}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ . A energia armazenada na ligação depende do comprimento da ligação  $r_{(ij)}$ . O termo  $b_{(ij)}$  é uma função que está associada a ordem da ligação entre os átomos  $i$  e  $j$  e está sujeita a influência de outros átomos próximos. O potencial REBO é capaz de representar a reibridização do átomo, a separação de ligação e união de novas ligações durante a simulação[73].

## 5.3 MÓDULO DE YOUNG

A aplicação de uma tensão longitudinal em materiais elásticos implica uma variação de comprimento. Portanto, essa variação de comprimento é esperada nos nanotubos quando sujeito a uma tensão longitudinal. O grafeno e CNTs são materiais que se destacam por serem forte, resistente e flexível. Em simulações atomísticas o módulo de Young desses materiais é da ordem de 1 TPa (1TPa= 1012Pa) à medida que o módulo de Young do aço é 210 GPa (1GPa= 10<sup>9</sup>Pa) e do Kevlar é da ordem de 112GPa. O kevlar é uma fibra sintética da DuPont usada em coletes à prova balas [74]. O módulo de Young é uma grandeza física associada a deformação sofrida pelo material quando submetido a uma tensão longitudinal. Contudo, materiais que apresenta um elevado modulo de Young, é necessária uma tensão maior para causar a mesma deformação sofrida em materiais com modulo de Young baixo. Como exemplo podemos citar o metal e da borracha. O metal e a

borracha quando submetidos a mesma tensão não sofrem a mesma deformação. A deformação sofrida pela borracha é maior do que a sofrida pelo metal. Como o módulo de Young do metal é superior ao da borracha é necessário aplicar sobre ele uma força maior para que ele sofra a mesma deformação da borracha. O módulo de Young para um material uniforme com uma contínua distribuição de massa e comportamento linear é dado pela razão, isto é, o quociente entre a tensão aplicada (stress)  $\sigma$  e a deformação sofrida pelo corpo  $\varepsilon$  (strain).

$$Y = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{\Delta L}{L_0}} = \frac{F L_0}{A \Delta L} \quad (41)$$

Onde,

$Y$  = módulo de Young. Tanto o módulo de Young quanto a tensão aplicada têm unidades de pressão, enquanto  $\varepsilon$  é adimensional.

$\sigma$  = Tensão aplicada. O strain pode ser escrito como  $\sigma = \frac{F}{A}$ , onde  $F$  é a força aplicada a secção transversal.

$\varepsilon$  = Deformação elástica longitudinal do material. Onde  $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$ .

$\Delta L$  = variação do comprimento do material.

$L_0$  = comprimento inicial do material.

A variação do comprimento é dada por:

$$\Delta L = L - L_0 \quad (42)$$

Nos nanotubos de carbono a força não é aplicada uniformemente, portanto define – se o módulo de Young como sendo a segunda derivada da densidade volumétrica de energia em relação a deformação do tubo. [1] p.24.

A energia potencial elástica é descrita como a energia que o sistema elástico possui quando deformado. A energia potencial elástica é dada por:

$$W = \int F dl = \int \left( \frac{Y A \Delta l}{L_0} \right) dl = \frac{Y A}{L_0} \int \Delta l dl = \frac{Y A \Delta l^2}{2 L_0} \quad (43)$$

A densidade de energia potencial elástica é dada por:

$$\mu = \frac{W}{V} = \left( \frac{\frac{Y A \Delta l^2}{2 L_0}}{A L_0} \right) = \left( \frac{Y \Delta l^2}{2 L_0^2} \right) = \left( \frac{Y \varepsilon^2}{2} \right) \quad (44)$$

Com a derivação da equação (44) obtém – se:

$$d\mu = Y\varepsilon d\varepsilon \quad (45)$$

Derivando a expressão (45) temos:

$$\frac{d\mu}{d\varepsilon} = Y\varepsilon = \sigma = \frac{d^2\mu}{d\varepsilon^2} = Y \quad (46)$$

Observando o resultado da expressão acima podemos nota que o módulo de Young é a segunda derivada da densidade volumétrica de energia em relação a deformação do tubo.

O gráfico *stress-strain* é obtido através da derivada  $\left(\frac{dE}{d\varepsilon}\right)$  [1]p. 24. Esse trabalho traz informações do módulo de Young de tubos zigzag e armchair.

#### 5.4 ESTUDO DAS SIMULAÇÕES

As curvas de energia estudadas têm relação com a com o diâmetro e a quilaridade dos CNTs e GyNTs. As curvas e as estruturas dos nanotubos são visualizadas em *softwares* livres para sistemas operacionais *LINUX* (*Graces*, *Qtplot* e *chemcraft*). Essa monografia não abrange as simulações que foram desenvolvidas, apenas resultados prontos de outro trabalho.

Foram estudados as seguintes configurações de nanotubos: CNTs do tipo *zigzag*, *armchair* e GyNTs *zigzag* e *armchair*, dos tipos  $\gamma$  e  $\alpha$ . Os CNTs do tipo *zigzag*, com coordenadas entre (10,0) e (30,0), diâmetro entre 7,84 angstroms e 23,52 angstroms e com 10 células unitárias cada. Os CNTs *armchair* com coordenadas entre (7,7) e (17,17), diâmetros entre 9,47 angstroms e 23,08 angstroms e um total de 12 células unitárias cada. Os GyNTs *zigzag* e *armchair*, dos tipos  $\gamma$  e  $\alpha$ : GyNTs *zigzag*  $\alpha$  com índice de quiralidade de  $n = 3, \dots, 10$ , diâmetros entre 7,04 e 23,4 angstroms e todos possuindo 3 células unitárias. Os tubos *zigzag*  $\gamma$  com índice de quilaridade de  $n = 3, \dots, 10$ , diâmetros se limitando entre 6,78 e 22,6 angstroms e um total de 3 células unitárias. Os tubos *armchair*  $\alpha$  e  $\gamma$  com os mesmos índices dos tubos *zigzag*, diâmetros entre 12,2 e 40,7 angstroms para *armchair*  $\alpha$  e diâmetros entre 11,79 e 39,14 angstroms para *armchair*  $\gamma$  e quantidades de células unitárias para cada um iguais a 4 e 5.

As informações sobre o comportamento da estrutura e a análise estrutural são obtida através de ferramentas computacionais como os programas Chemcraft e Qtiplo. Desenvolvemos as simulações dessas estruturas mas os resultados estudados nessa monografia são encontrados na dissertação do professor Orlando da Silva Ribeiro, autor do trabalho, Mudanças Estruturais em Nanotubos de Carbono Porosos ( $\alpha, \gamma$ - GyNTs) Submetidos a Deformação Longitudinal. Nosso objetivo é estudar as propriedades mecânicas dos nanotubos por meio da análise dos dados das simulações. Portanto, grandezas como o comprimento do tubo e diâmetro são fundamentais. O raio interno de um tubo carrega informações sobre a rigidez e maciez, quando o raio interno sofrer um aumento o tubo apresenta um comportamento mais macio, ou seja, se torna menos rígido. A energia também está associada ao raio do tubo e consequentemente ao diâmetro, aumentando com a diminuição do diâmetro e diminuindo com o aumento do diâmetro. Assim tubos que apresentam um diâmetro menor são mais instáveis do que tubos que apresentam um diâmetro maior. A análise estrutural e as informações do comportamento da estrutura são obtidas com o uso de programas ChemCraft e Qtiplo e Graces. A seguir serão mostrados resultados referentes aos CNTs e GyNTs quando submetidos a tensão longitudinal.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ENERGÉTICAS DE CNTS E GYNTS ISOLADOS

Há trabalhos que descreve como se comporta os tubos em situações extremas de tensão. Na Figura 18 podemos observar que tanto para os CNTs zig zag quanto os tubos armchair a energia dirige – se para o valor de energia por átomo de carbono de  $-7.36\text{eV}$  (A energia total do grafite é de  $-7.3995\text{eV}$  e  $-7.3756\text{eV}$  por átomo de carbono) [75]. Essa convergência energética se aproxima melhor do valor de energia na formação do plano de grafeno nos CNTs do que os GyNTs, mostrando que os mesmos são mais estáveis que os GyNTs  $\alpha$  e  $\gamma$  que apresentam convergência de energia para  $-6.20\text{eV}$  e  $-6.60\text{eV}$  respectivamente, evidenciando uma maior instabilidade quando comparado aos CNTs. Resultados que ficam mais evidentes quando há um aumento nos valores do diâmetro dos CNTs. Contudo, o aumento do diâmetro, é possível ver no gráfico da figura 17 que a energia de formação de tubos de pequeno diâmetro é superior a de tubos de maior diâmetro. Essa diferença é nítida quando comparamos os tubos GyNTs - armchair  $\alpha$  e CNTs – zigzag. A estabilidade que os CNTs apresentam é justificada pelo fato de dois átomos de carbono da célula unitária realizarem cada qual, as três ligações  $\sigma$  permitidas, dispondo assim 3 orbitais do tipo  $sp^2$  com valência completa e um percentual de 100% de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  [1] p.26.



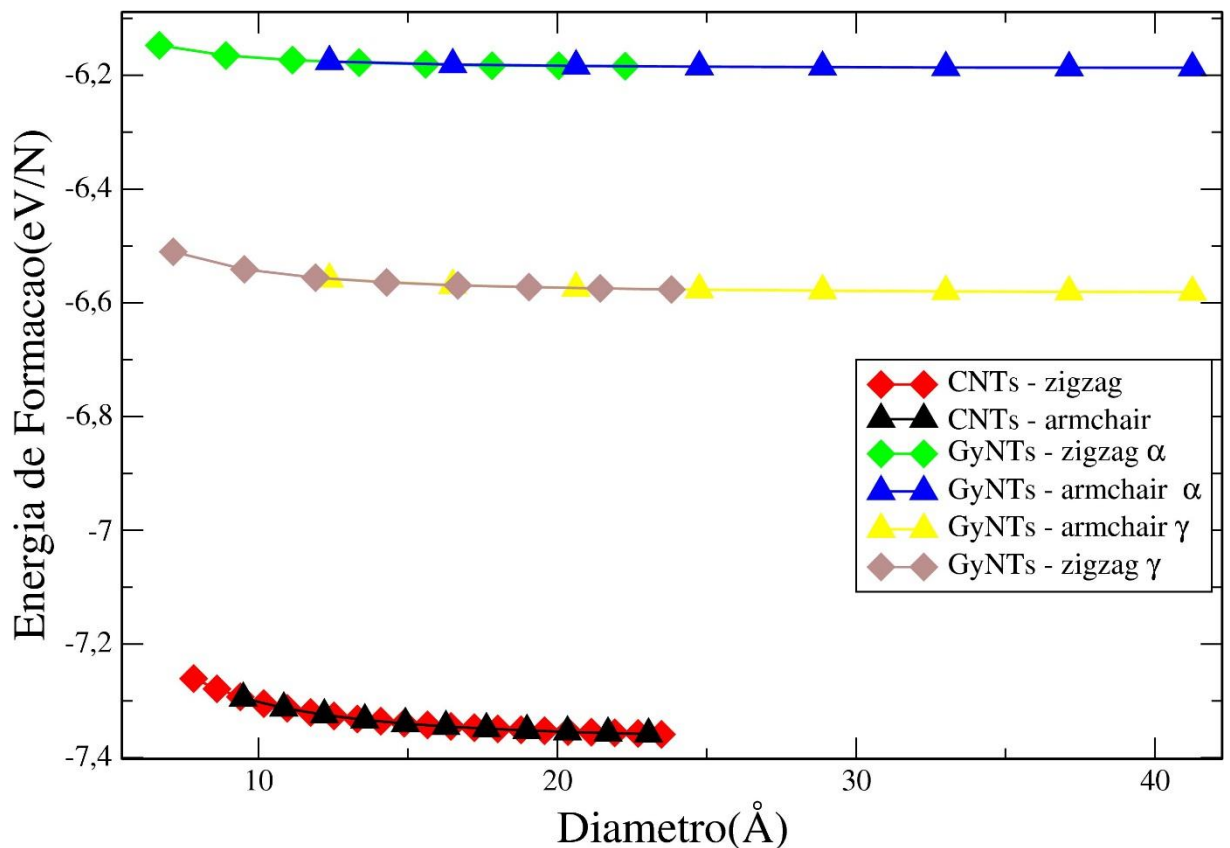


Figura18: Comportamento da energia de formação com aumento do diâmetro para os CNTs EGyNTs.

Fonte: imagem obtida de simulações [1].

Os GyNTs do tipo  $\alpha$ , apresenta cadeia reta ou linear em sua estrutura com hibridização do tipo  $sp$ . Os GyNTs do tipo  $\alpha$  possui um percentual de 75% do total de carbonos da célula unitária com tipo de hibridização  $sp$  e os outros 25% com hibridização do tipo  $sp^2$  [1] p.27. Portanto, fica claro essa estabilidade menor dos GyNTs  $\alpha$  em relação aos CNTs pois em face de tais hibridização  $sp$  os átomos se ligar a outros átomos para ter a completa estabilidade com a formação das quatro ligações permitidas.

No gráfico ainda podemos notar que GyNTs  $\gamma$ , apresentam valores energéticos mais próximos de  $-7.36\text{eV}$ , mostrando que são mais estáveis que os GyNTs  $\alpha$ . O que justifica essa estabilidade dos GyNTs  $\gamma$  é a presença de um percentual de 50% do total de átomos com hibridização  $sp$  e o restante com 50% para hibridização do tipo  $sp^2$ . Outro ponto que favorece essa estabilidade dos GyNTs sobre os GyNTs  $\alpha$  é a presença de anéis aromáticos em sua estrutura. Os GyNTs  $\gamma$  apresentam em sua

estrutura anéis aromáticos semelhantes aos presentes nas estruturas dos CNTs, que justifica uma porção de sua estrutura mais estável [1] p.27. Observando o gráfico da figura 18, fica claro que os tubos com menores diâmetro têm maior energia de formação enquanto os que apresentam diâmetros maiores apresentam uma menor energia de formação. Além disso, podemos observar que as curvas estão sobrepostas tanto para CNTs quanto GyNTs. Justificando, que a energia de formação pouco depende do modo como os hexágonos de átomos se orientam em relação ao eixo do tubo (quilaridade). Portanto, a estabilidade mecânica não está totalmente ligada ao modo como se enrola o tubo, ou seja, o modo como se enrola o tubo não age diretamente no arranjo das ligações existente se, conseqüentemente, em suas hibridizações.

Também podemos notar que à variação da energia tanto para CNTs quanto para GyNTs é pequena em relação à variação do diâmetro mas sua dependência é mais acentuada nos CNTs. Um aumento do diâmetro em grandes proporções, implica na formação cada vez mais acentuada da curvatura da parede do tubo num plano [1] p.28. É importante destacar que à medida que o diâmetro do tubo cresce a energia de formação decresce. Essa informação pode ser vista na figura acima.

É importante ressaltar que os CNTs e os GyNTs apresentam inúmeras características e a compreensão do seu comportamento quando submetidos a uma tensão longitudinal é fundamental para o entendimento das características mecânicas. Na figura abaixo, temos a representação atomística da estrutura do CNT zigzag (30,0) e sua evolução dinâmica. Nessa figura é possível notar que a energia varia com a aplicação de uma tensão longitudinal. No mesmo gráfico, a curva da  $E$  versus  $L$ , vemos que o aumento de  $L$  implica em um valor máximo para a energia, ou seja, existe um ponto onde o valor da energia cai de modo inesperado. Quando puxamos um fio de cabelo, basicamente é esperado que o fio se rompa a uma dada tensão. Fica claro que o tubo é submetido a uma grande tensão longitudinal, o que justifica um aumento da sua energia. E assim como o fio de cabelo é esperado o rompimento do tubo a uma dada tensão. Resumidamente, no gráfico a um ponto em que a energia cai de modo inesperado, consequência da grande tensão longitudinal aplicada. Essa queda de energia indica que houve um rompimento do tubo e conseqüentemente uma alteração nas características mecânicas. Quando o tubo está sendo submetido a um stress longitudinal existe a presença de interações como, por exemplo, a energia de interação de van der Waals e as energias das ligações entre os átomos de carbonos

[1] p.29. A aplicação da segunda derivada na curva da Figura 19 é por definição o *Modulo de Young* (equação 46).

A caixa de simulação é um sistema utilizado para as simulações e seu meio ambiente é o vácuo. As características da caixa: as medidas das coordenadas  $a_x$  e  $a_y$  possui valores constantes, com apenas a dimensão  $a_z$  variável, pois os tubos são estruturas predominantemente unidimensional, implicando apenas à variação de uma coordenada. A coordenada  $a_z$ , representando o crescimento da caixa de simulação dada por  $L$ , que é o comprimento do tubo. Os valores  $a_x$  e  $a_y$  são constantes e grandes o suficiente para formar vácuo, e a coordenada  $a_z$  possui valores variável à depender do tubo utilizado.

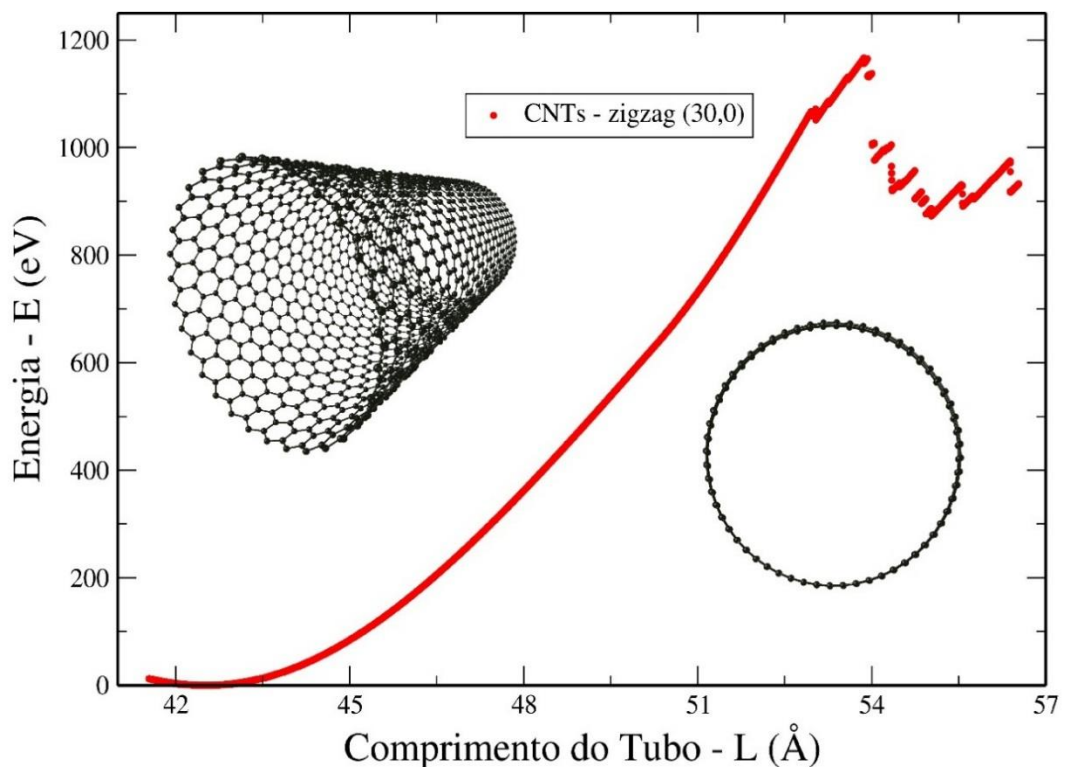


Figura 19: Variação da Energia ( $\Delta E$ ) em relação ao Comprimento  $L$  do tubo CNT zigzag (30,0)

## 6.2 ANÁLISE DAS CURVAS DE STRESS-STRAIN PARA OS CNTS

A curva de stress - strain a seguir apresenta dois pontos críticos com diferentes valores para  $\sigma$  e  $\epsilon$ . Essa curva de stress - strain apresenta um regime linear para valor de stress pequeno. No regime linear, o tubo estica de maneira uniforme, sem sofrer grandes alterações estruturais e preserva suas características. No próximo ponto, o

gráfico começa a adquirir o formato de uma curva, que representa um regime plástico caracterizado por uma desaceleração do crescimento do valor do módulo de Young. Nesse regime o tubo tem um formato mais macio[1] p.30. As curvas de stress - strain são construídas por meio derivada da energia como função do strain  $\left(\frac{dE}{d\varepsilon}\right)$ . Na figura 20, podemos observar que até 4%, existe um comportamento que aproxima-se da linearidade, o que implica a existência de um regime elástico do tubo. Para os gráficos estudados, verificamos que até no máximo 5% de deformação existe um comportamento linear tanto para os tubos armchair quanto para tubos zig zag, ou seja, existe um regime elástico bastante semelhante. Abaixo temos os gráficos das curvas de stress-strain tanto para tubo zig zag (a) com índice quirais (30,0), quanto para tubo armchair (b) com índice quirais (17,17).

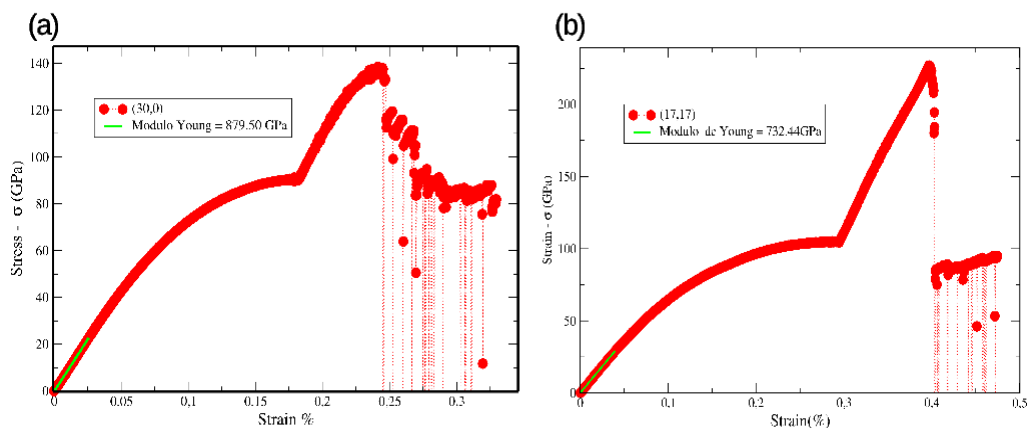


Figura 20: Curva Stress - strain para CNTs zig zag(a) e CNTs armchair(b)

Fonte: Resultado obtido em simulações [1]

Na figura acima, temos a curva Stress-strain para CNTs zig zag que caracteriza um regime linear até  $\varepsilon = 4\%$  e uma queda de stress(tensão) em torno de  $\varepsilon_{m\acute{a}x} = 25\%$ . Portanto, o tubo estica um quarto do seu tamanho inicial  $L_0$  antes mesmo de se romper. Já para o tubo armchair temos um regime linear até  $\varepsilon = 4\%$  e queda do stress(tensão) em torno de  $\varepsilon_{m\acute{a}x} = 40\%$  ou seja o tubo estica quase metade de seu comprimento inicial antes de romper. Depois do regime plástico, aparece um regime linear com a inclinação bem mais acentuada da reta, que significa um formato mais rígido do tubo antes da ruptura. Esse fenômeno existe quando a estrutura está submetida à grande tensão e o tubo consegue sofrer uma diminuição de diâmetro se

tornando muito mais rígido. No estágio final, há uma queda de tensão, o resultado mostra que se trata de uma reconstrução atômica ou um rompimento da estrutura.

### 6.3 GYNTS SUBMETIDO A TENSÕES LONGITUDINAIS

As figuras abaixo corresponde a variação de energia versus comprimento do tubo e suas respectivas representações geométricas. Os tubos são respectivamente: zigzag  $\alpha$ , armchair  $\alpha$ , zigzag  $\gamma$  e armchair  $\gamma$ .

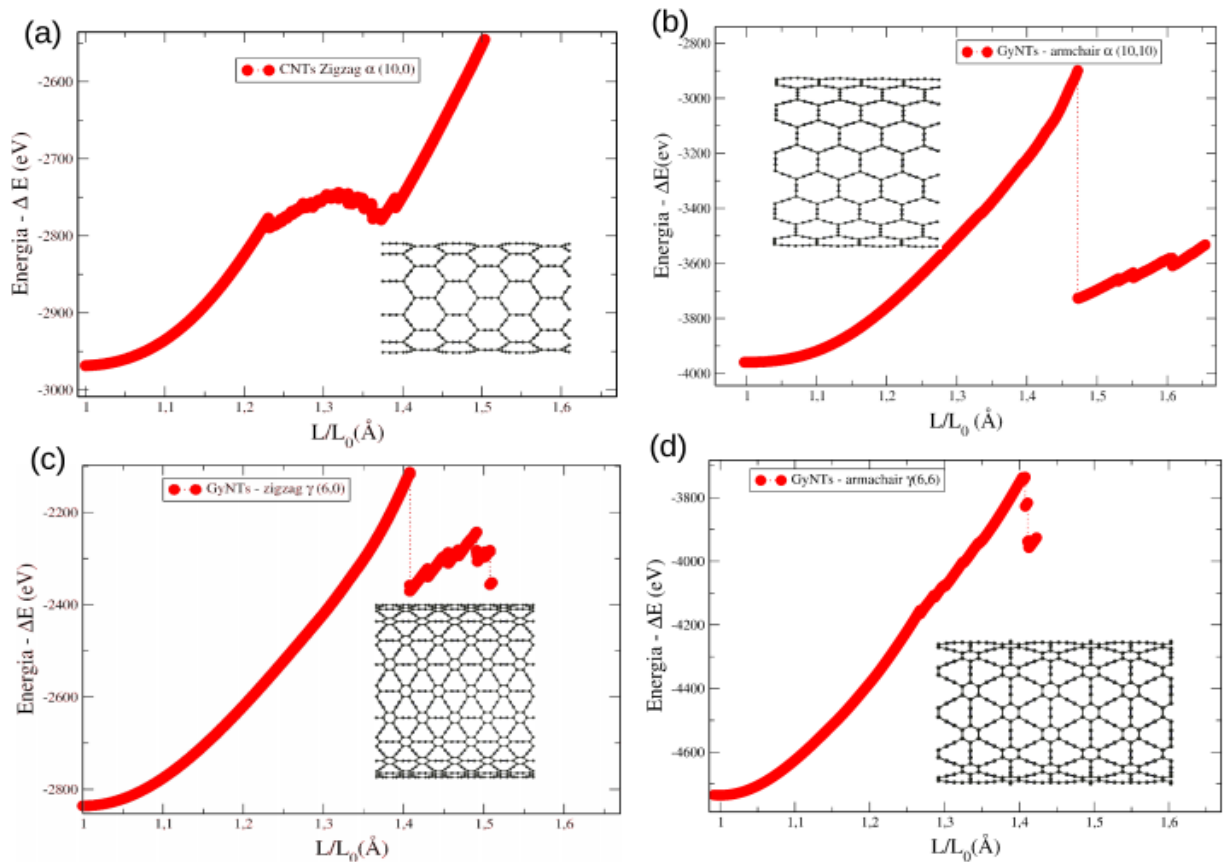


Figura 21: Variação de energia versus comprimento relativo do tubo. (a) e (b)  $\alpha$  zigzag e armchair, respectivamente. (c) e (d) tubo,  $\gamma$  zigzag e armchair respectivamente.

Fonte: figura de simulações Prontas [1]

Para os tubos  $\gamma$  e  $\alpha$  é observado uma falta de continuidade em torno de  $\varepsilon = 0.4$  e  $\varepsilon = 0.5$ . O que sugere uma mudança na estrutura do material. Os índices de quiralidade dos tubos zig zag e armchair  $\alpha$  e zigzag e armchair  $\gamma$ , são respectivamente: (a) (10,0) e (b) (10,10) e (c) (6,0) e (d) (6,6) respectivamente. Podemos observar que a curva representada pelo tubo zigzag  $\alpha$ , não sofreu uma queda de tensão semelhante

a que ocorreu nos outros tubos quando sujeito ao mesmo stress uniaxial. No entanto houve uma queda de energia seguida de um rápido crescimento da variação de energia. Portanto, apresenta um maior valor de limite de ruptura, chegando a esticar bem mais que os outros tubos. O que implica dizer que o tubo se mostra mais tolerante a tensão, esticando bem mais. Já os tubos GyNTs há um crescimento rápido da curva seguido de um ponto crítico, onde há uma queda de tensão, pois houve uma queda brusca da energia. Os pontos críticos de um gráfico são os valores extremos das curvas stress - strain à qual corresponde a um estiramento seguido de uma ruptura. Na figura acima estamos fazendo uma análise do comportamento dos tubos quando submetidos a tensão uniaxial, e fazendo comparações entre os mesmos. As curvas stress - strain, nos permitem ter acesso a informações sobre o aumento da tensão e a deformação da estrutura.

Na figura abaixo temos as curvas de stress - strain para os GyNTs zig zag  $\gamma$  com índice de quiralidade (6,0) (c) e armchair  $\gamma$  com índice de quiralidade (6,6) (d).

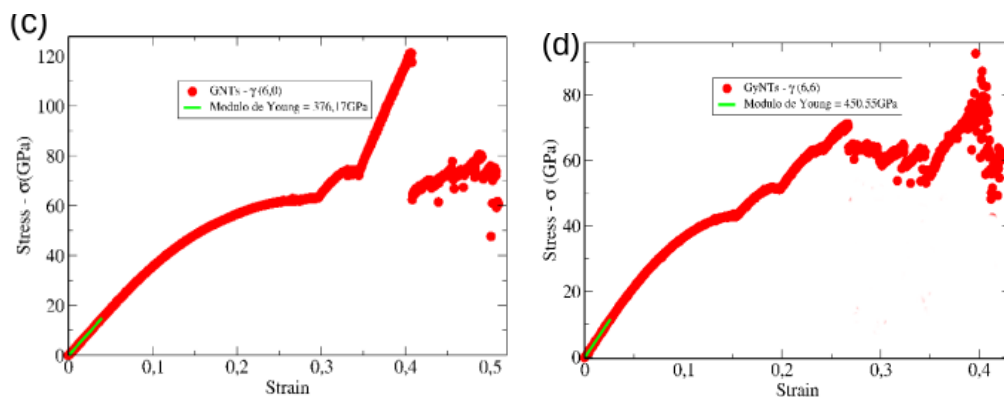


Figura 22: Curvas de stress-strain para os GyNTs zigzag  $\gamma$  (c) e armchair  $\gamma$  (d)

Fonte: figuras obtidas em simulações [1]

Através da curva stress-strain, podemos notar a existência de pontos críticos. Nas curvas de stress - strain acima podemos ver mais de dois pontos críticos em ambos os tubos que corresponde a mais mudanças estruturais no tubo. No GyNTs -  $\gamma$  (6,0) o primeiro ponto crítico é posterior ao primeiro regime plástico e o segundo vem depois do próximo regime plástico, seguido de rápido aumento linear e por último temos a presença de uma queda de tensão (terceiro ponto crítico), que implica numa reestruturação ou mesmo o próprio rompimento do tubo. A existência de mais ponto

significa que há mais mudanças estruturais significativas no tubo. O mesmo acontece com GyNTs –  $\gamma$  (6,6) mas com uma pequena diferença, pois o mesmo apresenta bem mais regime plástico, seguido de pontos críticos, justificando um maior número de mudanças estruturais no tubo.

Igualmente aos CNTs, os valores do módulo de Young com relação a um strain em torno de 4 a 5 %. Os valores do módulo de Young dos GyNTs zig zag  $\gamma$  são bem menores aos GyNTs armchair  $\gamma$ , pois os tubo armchair  $\gamma$  no limite de strain tomado, apresenta - se bem mais resistentes a stress uniaxial. Tubo armchair  $\gamma$  com módulo de Young em torno de 450.55GPa e tubo zig zag  $\gamma$  com módulo de Young em torno de 376.17GPa. Além disso, notamos uma diferença entre os módulo de Young dos tubos CNTs (figura20) e GNTs (figura 22) e como já foi discutido anteriormente tal diferença é resultado dos CNTs possuírem uma estrutura mais estável, consequência de um percentual de 100% de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . O mesmo não ocorre nos GyNTs $\gamma$ , pois apesar de apresentar um percentual de átomos com hibridizaçãosp<sup>2</sup> de 50% do total,o restante se apresenta com 50% para hibridização do tipo sp. Verificando-se assim uma menor estabilidade devido hibridização do tipo sp e consequentemente um menor módulo de Young no limite de strain tomado. Verificamos também que o CNTs zig zag com índice de quiralidade (30,0) possui valores críticos de strain de ruptura ligeiramente menores quando comparados aos demais tubos: CNTs armchair com índice de quiralidade (17,17) e GyNTs $\gamma$ (zigzag,armchair), apesar de estarem na mesma ordem de grandeza. Podemos observar que os GyNTs apresentam uma tensão menor quando comparado com CNTs, exibindo assim um comportamento mais flexível dos tubos de grafinos. O tubo CNTs zig zag se destaca por apresentar o menor valor de limite de ruptura, chegando a esticar até o valor de strain igual a 25%, ou seja, consegue esticar praticamente um quarto de seu comprimento  $L_0$  antes de quebrar (figura 20). Já o CNTs armchair (figura 20) e o GyNTs zig zag  $\gamma$  (figura 22) com strain em torno de 40% ou seja tais tubos estica quase metade de seu comprimento  $L_0$  (comprimento inicial do tubo) antes de romper. O tubo GyNTsarmchair (figura 22) apresenta strain em torno de aproximadamente 27% ou seja o tubo estica mais de um quarto do valor de seu comprimento  $L_0$  antes de romper.

## 7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

De acordo com os objetivos estabelecidos, foi efetuada uma análise acerca das aplicações dos nanotubos de carbono, visando destacar as suas potencialidades. Em especial, foi dada maior ênfase as características mecânicas dos nanotubos de carbono (CNTs) e grafinos (GyNTs). Nesse tópico, será apresentado pontos de destaque desse trabalho. Os nanotubos de carbono vêm sendo um dos materiais mais importante da atualidade devido às propriedades que os cercam. Após sua apresentação em 1991 pelo cientista japonês Iijima, observou-se a presença de uma grande quantidade de pesquisas relacionada à síntese, caracterização e aplicação desses materiais. Os nanotubos ganharam destaque com melhora das propriedades de outros materiais ou mesmo na substituição de materiais antigos. Um exemplo é sua aplicação em compósitos, melhorando às suas características.

A descoberta dos CNTs trouxe novos ares à ciência, como o surgimento de uma nova etapa na tecnologia. Um exemplo é a própria eletrônica com a miniaturização dos dispositivos. Estudamos as características mecânicas dos CNTs e GyNTs, bem como a sua energia de formação. Energeticamente os CNTs são mais estáveis que os GyNTs, pois possuem uma energia de formação mais próxima ao do plano de grafeno. Sendo que no CNTs, o valor de energia por átomo convergi para -7,36 eV, enquanto os GyNTs  $\alpha$  e  $\gamma$  para -6,20 eV e -6,60 eV respectivamente. O resultado revela que as curvas de *energia por átomo versus diâmetro do tubo* para os CNTs quanto os GyNTs são sobrepostos. As curvas de *stress-strain*, dos tubos estudados apresentaram um regime linear, um regime plástico e pelo menos dois pontos críticos. É esperado que o primeiro ponto crítico se apresente posterior ao regime plástico e o último, se apresente com a presença de uma queda de tensão, o que implica uma reestruturação ou rompimento do tubo. A análise da curva stress-strain revela, que o tubo CNTs zig zag se destaca por apresentar o menor valor de limite de ruptura, chegando a esticar até o valor de strain igual a 25%, ou seja, consegue esticar praticamente um quarto de seu comprimento  $L_0$  antes de romper ou de se reestruturar ( figura 20). Já o CNTs armchair (figura 20) e o GyNTs zigzag (figura 22) com strain em torno de 40% tem tendência a esticar mais, quase metade de seu comprimento  $L_0$  (comprimento inicial do tubo) antes do rompimento. O tubo GyNTs armchair (figura 22) apresenta strain em torno de aproximadamente 27%,



podendo estica mais de um quarto do valor de comprimento inicial  $L_0$  antes de romper. As curvas *stress-strain*, permite verificar que os tubos CNTs armchair e GyNTs zigzag  $\gamma$  suportam mais a aplicação de tensão, se deformando cerca de quase metade do seu comprimento  $L_0$ , antes da ruptura ou da reestruturação. Para os tubos armchair  $\gamma$  e zig zag  $\gamma$  o módulo de Young gira em torno de 450.55GPa e de 376.17GPa. Os valores do módulo de Young dos GyNTs zig zag  $\gamma$  são menores que os GyNTs armchair  $\gamma$ , pois os tubo armchair  $\gamma$ , apresenta-se bem mais resistentes a stress uniaxial(tensão longitudinal). Além disso, há uma diferença entre os módulos de Young dos tubos CNTs (figura 20) e GNTs (figura 22) no limite do strain tomado. O módulo de Young dos CNTs são superiores aos do GyNTs. E como já foi discutido anteriormente essa diferença é resultado dos CNTs possuírem uma estrutura mais estável, consequência de um percentual de 100% de átomos de carbono com um total de hibridização  $sp^2$ . O que não ocorre nos GyNTs  $\gamma$  que apresenta um percentual de átomos com hibridização  $sp^2$  de 50% e o restante se apresenta com 50% para hibridização do tipo  $sp$ . Verificando – se assim uma menor estabilidade devido hibridização do tipo  $sp$  e consequentemente um menor módulo de Young no limite de strain verificado. Outro ponto que favorece tal estabilidade dos CNTs sobre os GyNTs é a presença de estrutura com anéis aromáticos. Os GyNTs  $\gamma$  apresenta em sua estrutura anéis aromáticos semelhantes aos encontrado nas estruturas dos CNTs, justificando uma porção de sua estrutura é mais estável. Já os GyNTs  $\alpha$  não apresentarem anéis aromáticos em sua estrutura o que favorece a superioridade dos GyNTs  $\gamma$  sobre os mesmos. Portanto, podemos concluir que o comportamento dos nanotubos é bem diversificado, e depende do arranjo de suas estruturas. O que nos permite conclui que a organização de suas estruturas é fundamental para formação das propriedades mecânicas.

Temos como perspectiva aprimora mais esse trabalho e, acrescenta ao estudo os CNTs quirais, GyNTs– $\beta$ , e os grafidinos. Além disso, descreve e desenvolve as simulações para entendemos mais o comportamento mecânico dessas estruturas. E assim aprofundamos cada vez mais nossos conhecimentos sobre esses materiais. As simulações servem para reforçar os resultados encontrados em outros trabalhos.

Os estudos dos nanotubos podem ser apresentados aos alunos por meios de recursos de mídia, tais como: vídeos e documentários que abordem aplicações e suas

propriedades. Além disso, esse tema também pode ser apresentado por meio de simulações com o uso de ferramentas computacionais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] RIBEIRO, O. S., **Mudanças Estruturais em Nanotubos de Carbono Porosos ( $\alpha, \gamma$ - GyNTs) Submetidos a Deformação Longitudinal**, 27 de abril de 2009. 1-147p. Tese de Mestrado – Universidade Federal do Piauí. Teresina – PI.

HENNRICH, Frank et al. The element carbon. In: O'CONNELL, Michael J.. **Carbon Nanotubes Properties and Applications**. New York: Taylor & Francis Group, LLC, 2006, Cap. 1, p. 1-16.

[3] H.P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann, Pergamon Press, Oxford 2 (1962) 73.

[4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666-669

SOUSA FILHO, Valber Pereira de. **Estudo teórico de nanofitas de carbono**. 2014.9-14 p. Monografia (Graduação, Curso de Licenciatura em Física) - Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2014.

[6] <https://mundoeducacao.uol.com.br/fisica/grafeno.htm>

GONZÁLEZ LARRUDÉ, Dunieskys Roberto; FREIRE JÚNIOR, Fernando Lázaro. **Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto**. 2007. 100p. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO (MESTRE, FÍSICA) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp063297.pdf>>. Acesso em: 2 mar. 2017

[8] PUC – Rio – Certificação Digital N° 0521262/CA.

[9] Rafael Garrett. Molecule of the month, 15/072017.

[10] Disponível em: <<https://www.preparaenem.com/quimica/forcas-intermoleculares-ou-forcas-van-der-waals.htm>>. Acesso em: 12 mar. 2018.

KROTO HW, et al., C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985.

[12] J. R.; O'Brien S. C.; Curl R. F. Kroto, H. W. and Heath and R. E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:83 - 88, 1992.

[13] Sumitri Iijima. Helical **microtubules of graphitic carbon**. *Nature*, 1991.

[14] Acrísio Lins de Aguiar. **Nanotubos de Carbono de Parede Dupla submetidos a condições extremas de Altas Pressões e Altas Temperaturas**. PhD thesis, Universidade Federal do Ceará, Curso de Pós-Graduação em Física, Fortaleza-CE, 2012.

[15] Ingrid Hammes. **Bundles de nanotubos de carbono**: Teoria e experimento. Master's thesis,

Universidade Federal Fluminense.,Niter\_oi - Brasil, RJ, 2011.

IJIMA S., “Carbon nanotubes: past, present, and future”, Phys B., 2002.

HAMADA, CAPAZ, R. B; CHACHAM, H. “Nanotubos e a nova era do carbono”.  
Ciência Hoje, (2003).

[19] R. Berthorlido, Síntese e caracterização de novas formas de carbono, Curitiba:  
Universidade Federal do Paraná, 2001

[20]MELO, V. S.,**Nanotecnologia Aplicada ao Concreto: Efeito da Mistura Física de Nanotubos de Carbono em Matrizes de Cimento Portland**, 29 de setembro de 2017. 1-91p. Dissertação de Pós - Graduação – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG.

SALES, Ricardo José Ferreira. **Materiais Compósitos Reforçados com Nanotubos de Carbono**. 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Militar, Academia Militar, Lisboa, 2013.

SOUZA FILHO, Antônio Gomes de; FAGAN, Solange Binotto. Funcionalização de Nanotubos de Carbono. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1695-1703,set.2007.Disponívelem:<[http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol30No7\\_1695\\_36-RV06330.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol30No7_1695_36-RV06330.pdf)>. Acesso em: 15 mar. 2018.

[23] T. Kuila, S. Bose, A. Kumar, M. Partha, K. Partha, N. K. Hoon, and J. H. Lee. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, 57(7):1061 - 1105, 2012.

[24] X. Wu, M. Sprinkle, X. Li, F. Ming, C. Berger, and W. A. de Heer. Epitaxial-graphene/graphene-oxide junction: An essential step towards epitaxial graphene electronics. *Phys. Rev. Lett.*, 101:026801, Jul 2008.

[25] R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi, and S. Lizzit.*et al.* bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nature materials*, 9(4):315 - 319, 2010.

[26] RAO, C.N.R., SATISHKUMAR, B.C., GOVINDARAJ, A., NATH, M. Nanotubes **Chemphyschem.**, v.2, p. 78 – 105, 2001.

[27] V. R. Coluci, S. F. Braga, S. B. Legoas, D. S. Galvão, e R. H. Baughman. New **families of carbon nanotubes based on graphyne motifs**. *Nanotechnology*, 15:S142, 2004.

[28] Huaqing Huang, WenhuiDuan, and Zhirong Liu. **The existence/absence of dirac cones in graphynes**. *New Journal of Physics*, 15(2):023004, 2013.

[29] Bog G. Kim and Hyounghoon Choi. **Graphyne: Hexagonal network of carbon with versatile dirac cones**. *Phys. Rev. B*, 86:115435, Sep 2012.

[30] Sumiolijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991.

[31] DRESSELHAUS G. EKLUND P.C. DRESSELHAUS, M.S. **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**. Academic Press, 1996.

[32] Eduardo Costa Girão. **Electronic and transport properties of carbon nanostructures**. PhD thesis, Universidade Federal do Ceará, Curso de Pós-Graduação em Física, Fortaleza-CE, 2011

[33] Gaston Bachelard. ZhipingXu, 2011.

[34] SILVA, V. D. R., **Expressão do receptor de macrófago com estrutura de colágeno (MARCO) em macrófagos, células dendríticas e células tumorais após internalização de nanotubos de carbono**, 30 de março de 2011. p.1-83. Tese de mestrado -Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. Campinas – SP, 2011.

MELO, Valquíria Silva - **Nanotecnologia aplicada ao concreto: efeito da mistura física de nanotubos de carbono em matrizes de cimento portland**, Dissertação de Mestrado, UFMG, 2009.

LOMBA, Bruno Stelutti. **Nanocompósitos de polímeros condutores e nanotubos de carbono e sua aplicação em células solares orgânicas**, 2007, 13 p.DISSERTAÇÃO DE MESTRADO (Mestre, Química) - Universidade Estadual deCampinas, Instituto de Química, Campinas-SP, 2007. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/250687>>. Acesso em: 15 mar.2018.

[37] Eduardo Costa Girão. **Electronic and transport properties of carbon nanostructures**. PhD thesis, Universidade Federal do Ceará, Curso de Pós-Graduação em Física, Fortaleza-CE, 2011.

[38] G. Dresselhaus R. Saito and M. S.Dresselhaus. **Physical Properties fo Carbon Nanotubes**.Imperial College Press, 1998.

[39] [encurtador.com.br/dswX4](http://encurtador.com.br/dswX4)

[40] Acrísio Lins de Aguiar. **Estudo da interação da benzonitrila com nanoestruturas de carbono** (gra-feno, nanotubos e fulerenos). Master'sthesis, Universidade Federal do Ceará, Ceará- Brasil, CE, 2008.

[41] Treacy M., Ebbesen T. W., Gibson J. M. Nature 381, 678, (1996)

[42] Sinnott S. B., Shenderova O. A., White C. T., Brenner D. W., Carbon 36, 1, (1998).

[43] Gao G. H., Cagin T., Goddard W. A., Nanotechnology 9, 184, (1998).

[44] Min-Feng Yu, Bradley S. Files, SivaramArepalli, and Rodney S. Ruoff. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Phys. Rev. Lett.*, 84:5552–5555, Jun 2000.

YAKOBSON, B., AVOURIS, P., “Mechanical Properties of Carbon Nanotubes”, Ed, Springer Berlin / Heidelberg. pág. 287-327, 2001.

BERHANU, D. et al. Characterization of carbon nanotubes in the context of toxicity studies. **Environmental Health: A Global Access Science Source**, v. 8, Suppl.1,p.3,2009.Disponívelem:<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2796499/>>.Acesso em: 23 ago. 2017.

FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. **Nanotubos de carbono**. Disponível em: <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/nanotubos-carbono.htm>>. Acessoem: 27 out.2017.

[48] RODNEY S. RUOFF and DONALD C. LORENTS. **Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes**. *Molecular PhysicsLaboratory, SRI International*, 1995.

[49]SANDOVAL, S. A. H., **Propriedades Mecânicas e Térmicas de Grafinos e Grafidino**,10 de Junho de 2016. p.1-72. Tese de mestrado -Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física GlebWataghen. Campinas – SP, 2016.

[50]SumiakiNagaiNobuo Narita, Shugo Suzuki, andKenjiNakao. **Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family**. *PHYSICAL REVIEW B*, 58(16), 1998.

[51] S B Legoas D S Galvao V R Coluci, S F Braga and R H Baughman. **New families of carbon nanotubes based on graphyne motifs**. *INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING*, 15, 2004.

[52]S B Legoas D S Galvao V R Coluci, S F Braga and R H Baughman. **New families of carbon nanotubes based on graphyne motifs**. *INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING*, 15, 2004.

[53] disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422004000600025](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000600025)>. Acesso em 16 mar.2018

TOMA, Henrique E., “**O mundo nanométrico: a dimensão do novo século**”, Oficina de textos, Brasil, pág. 13, 2004.

JINWEI N., ROBERT J. “**Propriedades químicas e físicas singulares**”, 2003.

[55] Iijima, S.; *Nature***1991**, 354, 56.

ZARBIN, Aldo J. G.; OLIVEIRA, Marcela M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis?.**Química nova**, São Paulo, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, out.2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>>.Acesso em: 16 mar. 2018.

[57] Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Elevador>>. Acesso em: 12 mar. 2018.

[58] Disponível em: <[https://pt.wikipedia.org/wiki/Elisha\\_Graves\\_Otis](https://pt.wikipedia.org/wiki/Elisha_Graves_Otis)>. Acesso em: 12 mar. 2018.

[59] Disponível em: <[https://pt.wikipedia.org/wiki/Elevador\\_espacial](https://pt.wikipedia.org/wiki/Elevador_espacial)>. Acesso em: 12 mar. 2018.

GIOVANINI, Renato. **Transistores de nanotubos de carbono**: trabalhos sobre nanotubos de carbono. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAA9PgAl/transistores-nanotubos-carbono>>. Acesso em: 24 nov. 2017.

ROMANZOTI, NATASHA. **Elevador Espacial**: Projeto de engenharia pode ser anossa melhor chance de colonizar o espaço. 08/02/2015. Disponível em: <<https://hypescience.com/este-projeto-de-engenharia-pode-ser-nossa-melhorchance-de-colonizar-o-espaco/>>. Acesso em: 29 nov. 2017

[62] SILVA, V. D. R., **Expressão do receptor de macrófago com estrutura de colágeno (MARCO) em macrófagos, células dendríticas e células tumorais após internalização de nanotubos de carbono**, 30 de março de 2011. p.1-83. Tese de mestrado -Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. Campinas – SP, 2011.

MU Q, BROUGHTON D L, YAN B. **Endosomal Leakage and Nuclear Translocation of Multiwalled Carbon Nanotubes**: *Developing a Model for Cell Uptake*. Nano Letters. 9 (12): 4370-4375 (2009).

LIN Y, TAYLOR S, LI H, FERNANDO KAS, QU L, GU L, WANG W, ZHOU B, SUNY. **Advances toward bioapplications of carbon nanotubos**. J Mater Chem. 14: 527 – 54 (2004).

PATLOLLA A, PATLOLLA B, TCHOUNWOU P. **Evaluation of cell viability, DNA damage, and cell death in normal human dermal fibroblast cells induced by functionalized multiwalled carbon nanotube**. Mol Cell Biochem. December; (2009). DOI 10.1007/s11010-009-0356-2.

[66] Grigoriy A. Andrienko. Chemcraft, 2017.

[67] Ion Vasilief. Qtiplot - data analysis and scientific visualisation, 2017.

[68] Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Lennard-Jones\\_potential](https://en.wikipedia.org/wiki/Lennard-Jones_potential)> .Acesso em: 14 mar. 2018.

[69] C.Kittel. **Introdução a Física do Estado Sólido**. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, fifth edition, 1953.

[70] E.M. Lifshitz L.D. Landau. Quantum Mechanics. Oxford, 1976

[71]Disponível em:<[http://www.superficie.ufba.br/disserteses/dissertacao\\_Jaime-Sousa.pdf](http://www.superficie.ufba.br/disserteses/dissertacao_Jaime-Sousa.pdf) - Pag. 41>. Acesso em 16 mar. 2018.

[72] Disponível em:< [goo.gl/k2kBeV](http://goo.gl/k2kBeV)>. Acesso em 16 mar. 2018.

[73] Disponível em:<[goo.gl/pXMJC4](http://goo.gl/pXMJC4) >. Acesso em 16 mar. 2018.

[74]<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?bassnum=PDUKEV29&ckck=1>

[75]Donald W Brenner, Olga A Shenderova, Judith A Harrison, Steven J Stuart, Boris Ni, and Susan B Sinnott. **A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy expression for hydrocarbons.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(4):783, 2002.

[76]Acrísio Lins de Aguiar. **Nanotubos de Carbono de Parede Dupla submetidos a condições extremas de Altas Pressões e Altas Temperaturas.** PhD thesis, Universidade Federal do Ceará, Curso de Pós-Graduação em Física, Fortaleza-CE, 2012