



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/06.11.18.35-TDI

APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO VERTICALMENTE ALINHADOS EM MEMBRANAS DE SEPARAÇÃO ENTRE ÁGUA E ÓLEO

Lays Dias Ribeiro

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 03 de julho de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3E9NUHP>>

INPE
São José dos Campos
2013

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):**Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Luciana Manacero - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/06.11.18.35-TDI

**APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO
VERTICALMENTE ALINHADOS EM MEMBRANAS DE
SEPARAÇÃO ENTRE ÁGUA E ÓLEO**

Lays Dias Ribeiro

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 03 de julho de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3E9NUHP>>

INPE
São José dos Campos
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Ribeiro, Lays Dias.

R354a Aplicação de nanotubos de carbono verticalmente alinhados em membranas de separação entre água e óleo / Lays Dias Ribeiro. – São José dos Campos : INPE, 2013.
xxvi + 103 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/06.11.18.35-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

Orientador : Dr. Evaldo José Corat.

1. nanotubos de carbono. 2. superhidrofóbico. 3. superoleofílico. 4. filtro I.Título.

CDU 620.1:661.66

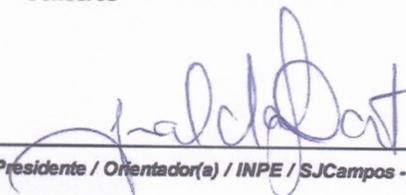


Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

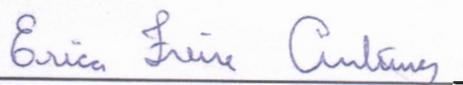
Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestre em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Evaldo José Corat



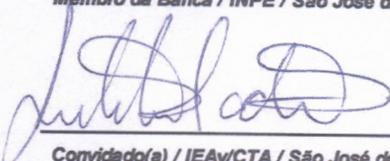
Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dra. Érica Freire Antunes



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Getúlio de Vasconcelos



Convidado(a) / IEAvCTA / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

() unanimidade

Aluno (a): **Lays Dias Ribeiro**

São José dos Campos, 03 de Julho de 2013

“Nenhuma grande descoberta jamais foi feita sem um palpite ousado” Isaac Newton

A meus pais Marival e Esmeralda por sempre incentivarem meus estudos e a meu marido Marco pelo companheirismo e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar sempre ao meu lado.

A meu marido Marco por todo amor, companheirismo e apoio mesmo nas horas mais difíceis.

A meus pais Marival e Esmeralda por todo o amor depositado em mim. A meus irmãos Eryck e Diego por todos os momentos de alegria, de trabalho e de amizade.

A meus tios Jorge e Áurea e à minha prima Tânia por terem me acolhido em sua casa quando eu precisei.

À Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela bolsa de mestrado concedida durante o desenvolvimento do meu trabalho.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações, em especial as do Laboratório Associado de Sensores e Materiais - LAS.

Ao meu orientador, Dr. Evaldo José Corat, pela oportunidade e pela confiança em meu trabalho. Sempre otimista e bem humorado mesmo quando achávamos que tudo havia dado errado.

Ao Grupo de Diamantes e Materiais Relacionados, que me orientou nos projetos de pesquisas e ampliou minha visão sobre a comunidade científica brasileira e internacional.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton – LNLS pelo suporte em microscopia de alta resolução.

Agradeço ao colaborador externo Getúlio de Vasconcelos, do Instituto de Estudos Avançados (IEAv), do CTA, pela disponibilidade sempre e pelo suporte dado na utilização do laser de CO₂, que foi muito importante para realização deste projeto.

Agradeço à colaboradora interna Dra. Érica Freire Antunes, por ter me transmitido o conhecimento sobre nanotubos de carbono e ter ajudado muito durante o desenvolvimento do projeto.

Aos professores, funcionários e bolsistas do INPE, pelo conhecimento compartilhado dia após dia. Especiais agradecimentos à Maria Lúcia Brison pelas imagens de microscopia eletrônica; ao Sr. Peixoto, da oficina mecânica e à Vanderlene pelo auxílio durante a utilização do goniômetro.

Aos meus companheiros de sala: Andrea Couto, Fernanda Migliorini, Edson Fumachi e Daniel Duarte que sempre me auxiliaram nas tarefas do dia a dia e nas conversas divertidas.

Aos meus companheiros do dia a dia: Marina Borgert, Mildred Ribeiro, Cíntia Macedo de Lima, Valerie Corcuera, Patrícia Silva, Úrsula Andréia Mengui e Raonei Campos por todos os momentos, conversas e risadas que passamos juntos.

Aos meus queridos amigos Vagner Eduardo Marques, Guilherme Faria, Viviane Queiroz, Dr. Hudson Zanin e Eduardo Saito por todos os muitos momentos de alegria e algumas poucas decepções que tivemos juntos, obrigada por tudo meus amigos, amo vocês.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal e profissional durante o período que estive em São José dos Campos.

RESUMO

No presente trabalho são descritos o crescimento de nanotubos de carbono verticalmente alinhados (*VACNTs*) sobre telas de aço inoxidável 304 AISI para a produção de uma membrana de separação água/óleo. Três tipos de amostras foram utilizadas, com diferentes aberturas de malha: 100 *mesh*, 150 *mesh* e 200 *mesh*. A preparação das amostras ocorreu em duas fases. Inicialmente, uma película de silício amorfo foi depositado via *CVD* assistido por plasma utilizando o gás SiH_4 como precursor de Si, para que esta película atue como barreira de difusão. Posteriormente, nanotubos de carbono foram sintetizados por *CVD* térmico a partir da sublimação de agente precursores, mistura de cânfora (84%) e ferroceno (16%), sob fluxo de Ar que atua como gás de transporte. Os nanotubos de carbono produzidos são superhidrofóbicos e superoleofílicos. Após o crescimento, as amostras foram submetidas a irradiação com laser de CO_2 na tentativa de elevar sua hidrofobicidade sem alterar a sua oleofilicidade. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e medições do ângulo de contato estático com a água. A membrana de *VACNTs* foi testada para determinar a pressão limite de água que suporta e sua eficiência nos processos de separação a que foi submetida.

APPLICABILITY OF VERTICALLY ALIGNED CARBON NANOTUBES IN MEMBRANES FOR WATER AND OIL SEPARATION

ABSTRACT

In this work we described the growth of vertically aligned carbon nanotubes (VACNTs) on AISI 304 stainless steel screens to produce a water/oil separation membrane. Three types of samples were used, with different mesh openings: 100 mesh, 150 mesh and 200 mesh. The preparation of the samples occurred in two phases. Initially, a film of amorphous silicon was deposited via plasma enhanced CVD using SiH₄ as a precursor gas for Si, so that the film acts as a diffusion barrier. Subsequently, carbon nanotubes were synthesized by thermal CVD from the sublimation of a precursor mixture of camphor (84%) and ferrocene (16%) under flow of Ar which acts as the carrier gas. The produced carbon nanotubes are superhydrophobic and superoleophilic. After growth, the samples were irradiated with CO₂ laser in an attempt to increase its hydrophobicity without changing its oleophilicity. The samples were characterized by scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and measurements of static contact angle with water. The VACNTs membrane was tested to determine the limiting water pressure supported and its efficiency in the water/oil separation process to which it is subjected.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Estruturas alotrópicas do carbono.....	08
2.2 Representação esquemática do enrolamento de uma folha de grafeno para a formação de nanotubo de carbono de parede simples (<i>SWCNT</i>).....	08
2.3 <i>SWCNT</i> fechado em uma extremidade por um hemisfério fullerênico C ₂₄₀	09
2.4 Representação esquemática da construção de um <i>SWCNT</i>	09
2.5 Estruturas geométricas de <i>SWCNTs</i>	10
2.6 Representação esquemática de <i>MWCNT</i> com 3 nanotubos coaxiais.....	11
2.7 Esquema dos mecanismos de crescimento dos <i>MWCNTs</i>	15
2.8 Exemplos da natureza, efeito Lótus e inseto apoiado sobre as águas.....	17
2.9 Morfologia da folha <i>salvinia molesta</i> , mostrando o formato esférico de uma gota sobre sua superfície superhidrofóbica.....	19
2.10 Diferentes estados de superfícies superhidrofóbicas.....	20
2.11 Ângulo de contato sobre uma superfície rugosa para superfície do tipo Wenzel.....	22
2.12 Ângulo de contato sobre uma superfície rugosa para superfície do tipo Cassie-Baxter.....	23
2.13 Micelas formadas devido á ação de detergente, interagindo com a água do meio.....	29
3.1 Foto do reator de plasma DC pulsado utilizado na deposição do filme de silício amorfo.....	32
3.2 Reator de crescimento de <i>VACNTs</i>	33
3.3 Laser de CO ₂ marca SYNRAD J48-5W.....	36
3.4 Coluna d'água de 1,80 m utilizada para realizar os testes de pressão nas membranas de <i>VACNTs</i>	39
3.5 Sistema utilizado para fluxo interno de circulação da mistura água/óleo.....	41
3.6 Diferentes sentidos de enrolamento das membranas de <i>VACNTs</i> geram diferentes números de camadas, o enrolamento vertical leva a formação de 6 camadas enquanto o horizontal leva a formação de 9 camadas.....	42
3.7 Sistema de fluxo externo da mistura água/óleo com diferença de pressão.....	43
3.8 Sistema de fluxo externo da mistura água/óleo sob pressão atmosférica.....	44

4.1	Imagem de MEV das malhas de aço inox com 100, 150 e 200 <i>mesh</i>	48
4.2	Malha de 200 <i>mesh</i> antes e depois da deposição de silício amorfo.....	49
4.3	<i>VACNTs</i> crescidos sobre malha de 100 <i>mesh</i>	49
4.4	<i>VACNTs</i> crescidos sobre malha de 150 <i>mesh</i>	50
4.5	<i>VACNTs</i> crescidos sobre malha de 200 <i>mesh</i>	51
4.6	Imagens de MEV das amostras de <i>VACNTs</i> -CO ₂ irradiadas com N=2 e R=300 ppp sobre as malhas 100, 150 e 200 <i>mesh</i>	52
4.7	<i>VACNTs</i> -CO ₂ sobre malha de 200 <i>mesh</i> irradiados com velocidade V ₁ =1000 mm.s ⁻¹ e R ₁ =300 ppp, com N=3 e N=4.....	54
4.8	<i>VACNTs</i> -CO ₂ sobre malha de 200 <i>mesh</i> irradiados com os parâmetros R ₂ =400 ppp e V ₂ =2000 mm.s ⁻¹ , com N=2 e N=3.....	55
4.9	Espectro Raman (1 ^a e 2 ^a ordem) das amostras de <i>VACNTs</i> e <i>VACNTs</i> -CO ₂ sobre malha de 100 <i>mesh</i>	57
4.10	Espectro Raman (1 ^a e 2 ^a ordem) das amostras de <i>VACNTs</i> e <i>VACNTs</i> -CO ₂ sobre malha de 200 <i>mesh</i>	58
4.11	Gota de água sobre a superfície de <i>VACNTs</i> formando ângulo de contato θ com a superfície.....	61
4.12	Montagem do sistema para os testes de resistência à passagem de água e testes de filtragem com fluxo interno de circulação, pela membrana de <i>VACNTs</i>	65
4.13	Óleo mineral sobre água antes do processo de separação e óleo mineral coletado nos recipientes após separação realizada pela membrana de <i>VACNTs</i> enrolada verticalmente.....	66
4.14	Azeite de oliva extra virgem sobre água antes do processo de separação. Coletores sob a membrana de <i>VACNTs</i> contendo azeite após o processo de separação.....	68
4.15	Óleo Vitrea 100 sobre água antes do processo de separação. Coletores sob a membrana de <i>VACNTs</i> contendo óleo Vitrea após o processo de separação.....	69
4.16	Fotografia da membrana de <i>VACNTs</i> enrolada horizontalmente e utilizada no processo de filtragem entre água e óleo mineral.....	70
4.17	Ampliação da membrana de <i>VACNTs</i> vedada em uma das extremidades. Montagem do sistema para os testes de resistência à passagem de água com diferença de pressão.....	71
4.18	Filtragem de óleo mineral presente na água utilizando membrana de <i>VACNTs</i> , sistema de fluxo externo com diferença de pressão.....	72

4.19	Espectro de absorvância da água e do óleo mineral antes e após o processo de filtração.....	73
4.20	Submersão da membrana de <i>VACNTs</i> em água, sem diferença de pressão, para testes de resistência à passagem de água.....	75
4.21	Óleos sobre água destilada antes do processo de filtração, com azeite extra virgem, óleo diesel e óleo Vitrea 100.....	76
4.22	Volumes de água e óleos coletados após o processo de separação realizado pela membrana de <i>VACNTs</i>	76
4.23	Recipientes contendo emulsão, sem agentes emulsificantes, de água e óleo, com azeite extra virgem, óleo diesel e óleo Vitrea 100.....	78
4.24	Volumes de água e óleo diesel antes e depois do processo de separação realizado pela membrana de <i>VACNTs</i>	79
4.25	Volumes de água e óleos coletados após o processo de separação, realizado pela membrana de <i>VACNTs</i> , após a formação de emulsão por agitação.....	80
4.26	Espectros de absorvância do azeite de oliva e do óleo diesel, antes e depois dos processos de separação realizados pela membrana de <i>VACNTs</i>	81
4.27	Imagens de MEV dos <i>VACNTs</i> crescidos sobre malha de aço inox de 200 <i>mesh</i> expostos a água deionizada, óleo diesel e emulsão água/óleo diesel.....	82
4.28	Emulsão água/óleo diesel sob a ação de agente emulsificante, detergente. Foram adicionadas 1, 2, 3, 4, 5 e 10 gotas de detergente.....	84
4.29	Imagens de MEV dos <i>VACNTs</i> crescidos sobre malha de aço inox de 200 <i>mesh</i> expostos a emulsão água/óleo diesel/detergente, detergente e detergente e óleo diesel.....	86
4.30	Volumes de água e óleos coletados após o processo de separação, realizado pela membrana de <i>VACNTs</i> , entre óleo diesel e água do mar.....	87
4.31	Óleo diesel sobre água do mar. Água do mar e óleo diesel emulsionados por agitação, antes do processo de filtração.....	88
4.32	Óleo diesel sobre água do mar com areia. Água do mar com areia e óleo diesel, emulsionados por agitação, antes do processo de filtração.....	89

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
3.1 Características dos óleos utilizados nos processos de separação entre água e óleo.....	40
3.2 Relação entre a tensão na fonte e o fluxo da mistura água /óleo.....	41
4.1 Características das malhas de aço inox 304 AISI utilizadas como substrato.....	47
4.2 Parâmetros de irradiação do laser de CO ₂	51
4.3 Razões I_D/I_G , intensidades das bandas G' e largura a meia altura (FWHM) dos espectros dos <i>VACNTs</i> (a) e <i>VACNTs</i> -CO ₂ ((b) e (c)) sobre malhas de 100 e 200 <i>mesh</i>	59
4.4 Ângulos de Contato entre as superfícies dos <i>VACNTs</i> -CO ₂ e água.....	61
4.5 Pressão máxima exercida pela coluna d'água suportada pelos <i>VACNTs</i> -CO ₂	63

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

A/O	- Emulsoo gua/leo
AC	- ngulo de Contato
AISI	- <i>American Iron & Steel Institute</i> (Instituto Americano de Ferro e Aço)
CA	- <i>Contact Angle</i> (ngulo de Contato)
CMC	- Concentrao Micelar Crítica
CNTs	- <i>Carbon Nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono)
CVD	- <i>Chemical Vapour Deposition</i> (Deposio Química via Fase Vapor)
D2 lamp	- Lâmpada de Deutério
DC	- <i>Direct Current</i> (Corrente Direta)
DCTA	- Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
DLC	- <i>Diamond-Like Carbon</i>
FEG HR	- <i>Field Emission Gun High Resolution</i>
FWHM _D	- Largura a meia altura da banda D
FWHM _G	- Largura a meia altura da banda G
HDT	- 1-Hexadecanethiol
HFCVD	- <i>Hot Metal Filament Chemical Vapour Deposition</i> (Deposio Química via Fase Vapor assistida por Filamento Quente)
I	- Intensidade de Irradiaoo do Laser de CO ₂
IEAv	- Instituto de Estudos Avançados
I _D	- Intensidade da banda D
I _G	- Intensidade da banda G
INPE	- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	- Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LNLS	- Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCNTs	- <i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas)
MWCVD	- <i>Micro Waves Chemical Vapour Deposition</i> (Deposição Química via Fase Vapor assistida por plasma de Micro Ondas)
N	- Número de ciclos de aquecimento do Laser de CO ₂
O/A	- Emulsão Óleo / Água
P	- Pressão
PECVD	- <i>Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition</i> (Deposição Química via Fase Vapor Assistida por Plasma)
PFTE	- Politetrafluoroetileno
PNIPAAm	- Poli N- isopropilacrilamida
ppp	- Pontos por polegada
R	- Resolução do Laser de CO ₂
SWCNTs	- <i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono de Parede Única)
S _{Geométrica}	- Superfície geométrica
S _{Real}	- Superfície real
PFA	- Perfluoroalcoxi (Teflon®)
V	- Velocidade de Varredura do Laser de CO ₂
VACNTs	- <i>Vertically Aligned Carbon Nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados)
VACNTs-CO ₂	- Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados Irradiados com Laser de CO ₂
VAMWCNTs	- <i>Vertically Aligned Multi Walled Carbon Nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas Verticalmente Alinhados)
WI lamp	- Lâmpada de Tungstênio-Iodo

LISTA DE SÍMBOLOS

A	- Abertura da malha
a_1, a_2	- Vetores unitários da rede hexagonal
Ar	- Gás Argônio
C_h	- Vetor <i>quiral</i>
CH ₄	- Gás Metano
CF ₄	-
C ₁₀ H ₁₆ O	- Cânfora
Co	- Cobalto
CO ₂	- Gás Carbônico
CoO	- Óxido de Cobalto
D	- Diâmetro do fio
η	- Viscosidade
\vec{F}	- Força
f_1 e f_2	- Fração de área superficial ocupada
Fe	- Ferro
Fe(C ₅ H ₅) ₂	- Ferroceno
Fe ₂ O ₃	- Óxido de Ferro
γ	- Tensão superficial
γ_d	- Contribuição dispersiva da energia superficial
γ_{lg}	- Tensão superficial do filme líquido-gás
γ_p	- Contribuição polar da energia superficial
γ_{sg}	- Tensão superficial do filme sólido-gás
γ_{sl}	- Tensão superficial do filme sólido-líquido
H ₂	- Gás Hidrogênio
H ₂ O	- Água
He	- Gás Hélio

M	- Tamanho da malha
n, m	- Números inteiros
N ₂	- Gás Nitrogênio
Nd	- Neodímio
Nd-YAG	- Granada de Ítrio e Alumínio dopada com Neodímio
Ni	- Níquel
NiO	- Óxido de Níquel
NO	- Óxido de Nitrogênio
O ₂	- Gás Oxigênio
ρ	- Densidade
r	- Fator de rugosidade
SiH ₄	- Silano
θ	- Ângulo de Contato
θ^*	- Ângulo de contato aparente
θ_m	- Ângulo de Contato médio

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 – INTRODUÇÃO	01
2 – NANOTUBOS DE CARBONO E MOLHABILIDADE.....	07
2.1 Nanotubos de Carbono	07
2.1.1. Técnicas de preparação de Nanotubos de Carbono	11
2.2 Molhabilidade	16
2.3 Superhidrofobicidade de Superfícies	18
2.3.1. Modelo de Wenzel e Cassie-Baxter	19
2.4 Molhabilidade do Nanotubos de Carbono	25
2.5 Emulsões de água e óleo	27
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Obtenção dos Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados	31
3.1.1 Preparação das amostras	31
3.1.2 Crescimento dos <i>VACNTs</i>	33
3.1.3 Irradiação a Laser de CO ₂	35
3.2 Caracterização Morfológica e Estrutural dos <i>VACNTs</i> e <i>VACNTs</i> -CO ₂	36
3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
3.2.2 Espectroscopia Raman	37
3.2.3 Medidas do Ângulo de Contato e Molhabilidade	37
3.3 Testes de Pressão	38
3.4 Testes de Filtragem	39
3.4.1 Fluxo Interno de Circulação	40
3.4.2 Fluxo Externo com Diferença de Pressão	42
3.4.3 Fluxo Externo sob Pressão Atmosférica	43
3.5. Caracterização das Misturas Água/Óleo – Absorbância	45

4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	47
4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	47
4.2 Espectroscopia Raman	56
4.3 Ângulo de Contato	60
4.4 Testes de Pressão	62
4.5 Testes de Filtragem.....	64
4.5.1 Fluxo interno de Circulação.....	64
4.5.2 Fluxo Externo com Diferença de Pressão	70
4.5.3 Fluxo Externo sob Pressão Atmosférica	74
4.5.3.1 Separação de água e óleo não emulsificados	74
4.5.3.2 Separação entre água e óleo emulsificados sem agentes emulsificantes.....	77
4.5.3.3 Separação entre água e óleo emulsificados sob a ação de agente emulsificante	83
4.5.3.4 Separação entre água do mar e óleo diesel	86
5 – CONCLUSÕES	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

1 - INTRODUÇÃO

A grande exploração, transporte e uso de materiais a base de óleos tem levado a grandes riscos de seu derramamento causando prejuízos ambientais e grandes perdas de fontes energéticas (GUI et al., 2011). Os derramamentos de óleo têm degradado solos, rios, lençóis freáticos e mares. Frequentemente ocorrem vazamentos em dutos de condução de óleo devido a falhas humanas, bombeamentos ilegais, entre outras razões que levam ao derramamento de óleo nos solos ou nas águas (LIM; HUANG, 2006).

Água contaminada por óleo é também comumente encontrada ao redor de indústrias, como as de aço, alumínio, alimentícia, têxtil, couro, petroquímica, de produção de gás e óleo, transporte e navegação. A concentração de óleos e graxas nestas águas contaminadas é da ordem de 10-10.000 mg/L (LIM; HUANG, 2007). Outras fontes de contaminação incluem óleo derramado de navios ou tanques naufragados, e devido ao manuseio incorreto de cargas brutas em portos ao longo da costa. Recentemente água contaminada em canais fluviais e regiões costeiras tem se tornado um dos problemas mais sérios de poluição das águas.

A contaminação por petróleo derramado, como aconteceu no Golfo do México (EUA) em 2010 e na Bacia de Campos (RJ) em 2011, trás um grande risco para a humanidade e afeta diretamente a vida marinha nos oceanos e nas costas, conduzindo a substanciais problemas ecológicos, ambientais e econômicos (ZHAO et al., 2011).

Uma vez derramado sobre as águas, o óleo pode ser encontrado disperso ou em forma de emulsão. Métodos convencionais de separação como separação por gravidade, ar dissolvido ou flotação, coalescência, centrifugação, floculação e coagulação falham ao remover o óleo de maneira e custo efetivos (ZHAO et al., 2005). Estes métodos também consomem muito tempo para realizar o processo de separação. Devido a tais circunstâncias, atentou-se para a necessidade de desenvolver materiais capazes de retirar de maneira eficaz óleo derramado sobre as águas, reduzindo o tempo e aumentando a eficiência do processo de separação.

A separação de água em uma mistura de óleo é considerada como uma tarefa difícil devido a alguns desafios associados com os sistemas atuais de separação, além da baixa eficiência de separação envolvem o uso de instrumentos complexos de separação. Para superar estes problemas, é exigido que a molhabilidade da superfície apresente propriedades superhidrofóbicas e superoleofílicas, simultaneamente (WANG et al., 2009).

A filtração por membranas, como microfiltração e ultrafiltração é uma das alternativas mais efetivas para a separação de água e óleo. Filmes porosos ou membranas nanoestruturadas possuem elevada área de superfície e alta porosidade, com potencial aplicação em filtração, adsorção, membranas de separação, eletrodos de baterias, catalises e em limpeza de derramamentos de óleo (GUI et al., 2012). Por outro lado, os altos custos de capital e de operação têm impedido a aplicação da tecnologia de membranas de filtração em larga escala (LIM; HUANG, 2007).

Trabalhos recentemente publicados têm focado principalmente em aprimorar o desempenho de membranas porosas, por exemplo, sua capacidade de adsorção ou sua eficiência em filtrações (GUI et al., 2012), por exemplo as esponjas de nanotubos de carbono (GUI et al., 2011; ZHAO et al., 2011), recobrimentos com politetrafluoretileno (PFTE) (FENG et al., 2004), modificação superficial de malha de cobre com recobrimento de 1-hexadecanethiol (HDT) (WANG et al., 2009).

A fibra Kapok (LIM, HUANG, 2007; LIM, HUANG, 2006), assim como outros produtos vegetais naturais que mostram características hidrofóbicas-oleofílicas, têm sido utilizados para separação água/óleo. Varghese e Cleveland (1998) relatam que filtro feito de Kenaf pode remover 70-95% do óleo a partir de emulsões água/óleo estabilizadas por surfactantes. Deschamps et al. (2003) utiliza algodão como material do filtro para recuperar o óleo da água contaminada com óleo, e o efluente fica quase livre de óleo. Pasila (2004) estudou capim-amarelo, linho e cânhamo e descobriu que os materiais fibrosos foram capazes de separar o óleo da água durante a filtração de água

contaminada com óleo. Ribeiro et al. (2003) relataram que a grande área superficial, hidrofobicidade elevada e capacidade de expansão, como na superfície de *Salvinia Molesta*, uma planta aquática hidrofóbica, são os fatores que contribuem para a sua excelente separação da mistura água/óleo (LIM; HUANG., 2006).

Modificações superficiais utilizando poli (N-isopropilacrilamida - PNIPAAm) (SONG et al., 2006) também têm sido utilizadas para alterar a energia superficial e aumentar a hidrofobicidade. Porém nenhuma modificação é resistente a líquidos agressivos como solventes orgânicos, sais, soluções ácidas ou básicas comumente presentes em emulsões industriais (LEE et al., 2011). Alguns aerogéis cerâmicos e hidrogéis possuem baixa densidade e elevada porosidade, podendo ser candidatos para o processo de separação, porém são excessivamente frágeis para serem usados em meio líquido (BRYNING et al., 2007; KUCHEYEV et al., 2012).

Nanoestruturas como nanofios semicondutores, nanotubos de carbono (*Carbon Nanotubes - CNTs*) e ‘folhas’ de grafeno tem sido produzidos em várias formas, incluindo folhas finas, esponjas, aerogéis, hidrogéis e fibras (DHIMAN et al.,2011). Entre estes, os nanotubos de carbono são tipicamente estruturas unidimensionais com alta resistência mecânica e elevada flexibilidade (GUI et al., 2012). Dentre tantas propriedades a capacidade de repelir água é um dos comportamentos importantes que afetam a aplicabilidade de materiais carbonosos (HSIEH; CHEN, 2010).

Os *CNTs* são conhecidos como um dos materiais mais duros já produzidos, devido à força da sua rede tubular de carbono formada pela hibridização sp^2 do carbono (LEE et al., 2011). A resistência a tração dos *CNTs* é de 10 a 20 vezes maior que a do aço inoxidável, enquanto seu módulo de Young é aproximadamente 5 vezes maior. (YU et al., 2000; DEMCZYK et al., 2002; SINNOTT; ANDREWS, 2001). Possui baixa densidade, $\sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ (YU et al., 2000), elevada condutividade térmica, 3500 W/mK (POP et al., 2005) e estabilidade térmica entre 350°C e 600°C (AREPALLI et al., 2004; ITKIS et al.,2005) no ar, fazendo com que sejam excepcionais para aplicações sob condições de temperaturas elevadas. Devido a sua inércia química e suas dimensões

nanométricas, os *CNTs* são ótimos candidatos para aplicações em membranas de filtração superhidrofóbicas (GEORKILAS et al., 2008; SETHI et al., 2008; SRIVASTAVA et al., 2004). Combinando todas estas propriedades desejáveis e sua capacidade superhidrofóbica e superoleofílica, o recobrimento de malhas de aço inox com nanotubos de carbono é perfeitamente eficiente no processo de separação de água e óleo, como será mostrado nesse trabalho.

Nanotubos de carbono possuem uma estrutura unidimensional única, grande área superficial específica, e são hidrofóbicos e oleofílicos (SETHI et al., 2008; LEE; BAIK, 2010). Como materiais de filtração os *CNTs* exibem características de separação seletivas para diferentes soluções (YU et al., 2000; DEMCZYK et al., 2002). A proposta deste trabalho foi desenvolver uma membrana de separação entre água e óleo utilizando nanotubos de carbono crescidos sobre malha de aço inox 304 utilizando a técnica de deposição química via fase vapor (*Chemical Vapour Deposition – CVD*). Nanotubos de carbono sintetizados sobre malha de aço inox AISI 304 atuam como membrana de filtração no processo e separação entre água e óleo. Neste estudo mostramos que malhas de aço inox recobertas com nanotubos de carbono possuem alta capacidade de permeação de diferentes tipos de óleos orgânicos, incluindo óleos minerais e vegetais. Sendo que após o processo de filtração a membrana é totalmente reutilizável.

Esta dissertação está estruturada da seguinte maneira: no capítulo 2 será feita uma revisão bibliográfica sobre nanotubos de carbono, suas técnicas de obtenção, suas características estruturais e propriedades. Será abordada uma breve explicação sobre molhabilidade e sua importância no estudo de membranas de filtração. Abordaremos também uma breve explicação sobre os tipos de emulsões formadas entre água e óleo.

O capítulo 3 apresentará a metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho e todos os parâmetros envolvidos no processo de crescimento dos nanotubos de carbono. No capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais e uma discussão

aprofundada sobre os mesmos. O capítulo 5 trará a conclusão sobre os resultados obtidos no trabalho.

2 - NANOTUBOS DE CARBONO E MOLHABILIDADE

Neste capítulo será abordada uma descrição sobre os nanotubos de carbono, suas propriedades e técnicas de obtenção. Serão abordados brevemente os aspectos da molhabilidade de superfícies naturais e dos nanotubos de carbono, bem como as teorias de Cassie-Baxter e Wenzel.

2.1 Nanotubos de Carbono

O átomo de carbono pode assumir várias formas alotrópicas, pois sofre três tipos de hibridizações, a hibridização sp , sp^2 e sp^3 . As formas alotrópicas do carbono que ocorrem naturalmente são a grafite e o diamante, sendo o diamante formado por hibridizações puramente sp^3 enquanto a grafite é formada por hibridizações sp^2 . Sinteticamente são produzidos outros alótropos do carbono, como carbono amorfo (por exemplo o *Diamond-Like Carbon – DLC*), fulerenos, *buckyballs*, nanotubos de carbono (*Carbon Nanotubes – CNTs*), nanofibras de carbono, dentre outros. A figura 2.1 ilustra algumas das formas alotrópicas do carbono acima citadas, nela estão representadas a célula unitária do diamante (a), o grafeno (b), a grafita (c), nanotubo de carbono (d) e o fulereno (e).

Os nanotubos de carbono são arranjos hexagonais de átomos de carbono, que sofreram hibridização sp^2 , enrolados em forma de tubos. Estruturalmente são entendidos como sendo uma ‘folha’ de grafeno enrolada em forma cilíndrica, como representado esquematicamente na Figura 2.2.

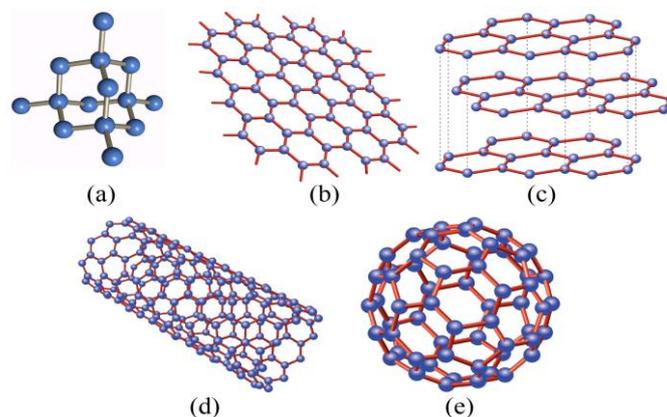


Figura 2.1 – Estruturas alotrópicas do carbono, onde (a) célula unitária do diamante, (b) grafeno, (c) grafita, (d) nanotubo de carbono e (e) fulereno.

Fonte: Neto (2010).

Os nanotubos constituídos por uma monocamada (*Single Walled Carbon Nanotubes - SWCNTs*) são fechados nos seus extremos com hemisférios, supostamente de fulerenos, representados na figura 2.3. Os *SWCNTs* apresentam características físicas de sólidos e, portanto, podem ser considerados como cristais e não como espécies moleculares. As observações experimentais indicam que os diâmetros dos *SWCNTs* variam entre 0,8 nm e 2 nm, e seus comprimentos atingem alguns micrometros (ANTUNES, 2006; ROMERO, 2002).

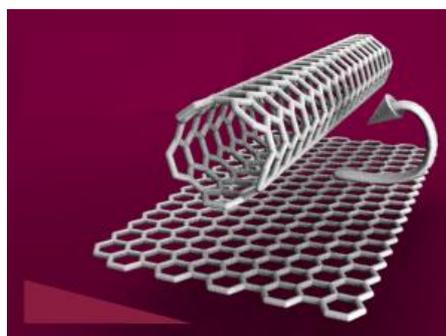


Figura 2.2 – Representação esquemática do enrolamento de uma folha de grafeno para a formação de nanotubo de carbono de parede simples (*SWCNT*).

Fonte: Adaptada de Akasaka et al. (2010).



Figura 2.3 – *SWCNT* fechado em uma extremidade por um hemisfério fullerênico C240.

Fonte: Adaptada de Akasaka et al.(2010).

Uma característica importante da estrutura dos *SWCNTs* é a “helicidade” (ou quiralidade) da rede bidimensional da folha de grafeno em relação ao eixo do tubo. Como é mostrado na Figura 2.4, os *SWCNTs* podem ser construídos enrolando-se uma folha de grafeno de tal modo que dois sítios coincidam cristalograficamente.

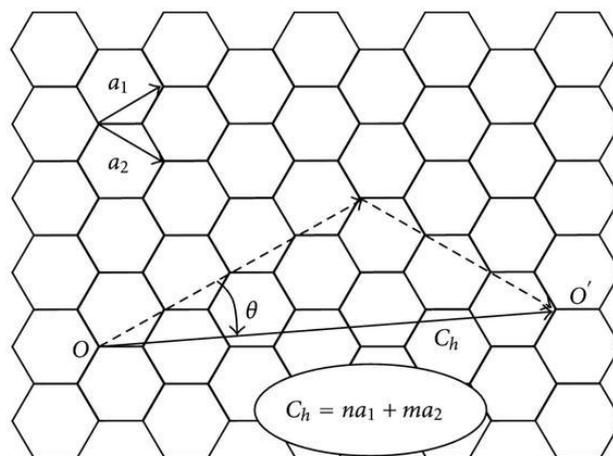


Figura 2.4 - Representação esquemática da construção de um *SWCNT*.

Fonte: Mostofizadeh et al. (2010).

O vetor C_h , que define a direção de enrolamento, denominado vetor *quiral*, é especificado por um par de números inteiros (n, m), segundo a notação (HAMADA et al., 1992):

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (2.1)$$

onde \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores unitários da rede hexagonal da folha de grafeno.

Quando $n \neq m \neq 0$ ($0 < \theta < 30^\circ$), são formados os nanotubos quirais (Figura 2.5 (a)), quando $n=m$ ($\theta=30^\circ$) são formados os nanotubos *armchair* (Figura 2.5 (b)), e quando $m=0$ ($\theta = 0^\circ$) são formados os nanotubos *zig-zag* (Figura 2.5 (c)).

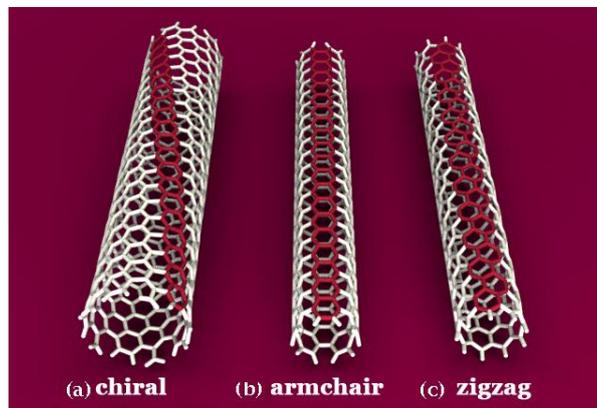


Figura 2.5 – Estruturas geométricas de SWCNTs, (a) *chiral*, (b) “*armchair*” e (c) *zig-zag*.

Fonte: Akasaka et al. (2010).

Os MWCNTs (*Multi Walled Carbon Nanotubes*), que são o objeto de nossos estudos, são nanotubos constituídos por duas ou mais camadas cilíndricas coaxiais, e estão ilustrados na Figura 2.6. Os MWCNTs geralmente possuem diâmetros entre 10 e 100 nm (ANTUNES, 2006) e podem atingir até 100 μm de comprimento e em geral são

formados de 4-24 cilindros concêntricos de camadas de grafeno, sendo a separação das camadas da ordem de 0,34 nm (MOSTOFIZADEH et al., 2010).

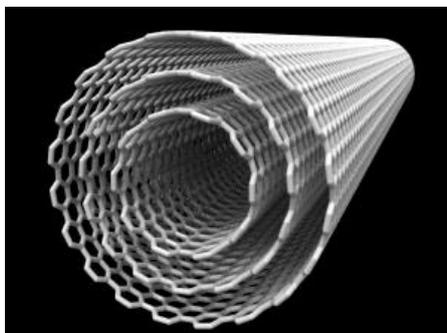


Figura 2.6 – Representação esquemática de *MWCNT* com 3 nanotubos coaxiais.

Fonte: Akasaka et al. (2010).

2.1.1. Técnicas de preparação de Nanotubos de Carbono

Os métodos de preparação mais utilizados na obtenção dos *CNTs* são: descarga por arco, ablação a laser e deposição química via fase vapor (*Chemical Vapour Deposition – CVD*). Serão descritos brevemente a seguir os principais métodos de síntese citados, sendo que neste trabalho foi utilizado o método *CVD*.

O método de descarga por arco elétrico foi o que gerou a amostra onde foram observados os nanotubos de carbono pela primeira vez (KRATSCHMER et al., 1990). Hoje, trata-se ainda de um método bastante utilizado para gerar fulerenos e nanotubos de carbono em grandes quantidades. O método é baseado na produção de uma descarga elétrica gerada entre dois eletrodos de grafite, em atmosfera inerte (He ou Ar). Quando aplicada uma alta diferença de potencial, um plasma é gerado entre esses eletrodos e inicia-se uma transferência de material do eletrodo positivo para o negativo, com o consequente desgaste do primeiro. A temperatura desse plasma é de aproximadamente 4000 K, extremamente alta, excedendo a temperatura de sublimação do carbono. Os átomos de carbono daí provenientes vão se acumular no eletrodo negativo e nas paredes

do interior da câmara na forma de uma fuligem negra e fina (RAMOS, 2011). Na produção de nanotubos de carbono, os eletrodos de grafite podem ser ou não carregados de metais catalisadores. Quando ocorre a vaporização do grafite puro sem a utilização de catalisador, obtém-se uma amostra enriquecida com fulerenos e *MWCNTs* (JOURNET; BERNIER, 1998). Os catalisadores podem ser escolhidos entre uma gama muito extensa de partículas metálicas, normalmente metais de transição (AJAYAN et al., 1993; MASER et al., 2002). Um inconveniente da utilização dos catalisadores é a sua presença na amostra, muitas vezes em fases quimicamente resistentes e, em alguns casos, preenchendo os tubos. Geralmente, tratamentos químicos são empregados para remoção dos mesmos.

Outro método utilizado para obtenção de nanotubos é o método de ablação por laser. Nesse método, realiza-se a vaporização do grafite mediante radiação laser (Nd, Nd-YAG ou CO₂) numa atmosfera de gás inerte (He ou Ar). Historicamente, a ablação à laser foi a primeira técnica utilizada para sintetizar fulerenos (GU et al., 2002). É provável que desde as primeiras amostras, já havia presença dos nanotubos de carbono, embora ainda não tivessem sido observados. Neste sistema, o alvo de grafite é colocado dentro de um tubo de quartzo, sob vácuo, que, por sua vez, fica dentro de um forno com temperatura controlada usualmente em 1200 °C. O tubo de quartzo é então preenchido com o gás inerte e o feixe de laser passa a varrer uniformemente a superfície do alvo de grafite, vaporizando-o. O resultado desse processo é a formação de uma nuvem de partículas de carbono que é então arrastada pelo fluxo de gás até um coletor de cobre resfriado, localizado no interior de uma das extremidades do tubo. Essa fuligem que se deposita no coletor e que, também, envolve o tubo e a superfície da amostra contém nanotubos de carbono. Similarmente ao método de descarga por arco elétrico, a utilização ou não de catalisadores metálicos permite determinar o produto final nesse processo. A não utilização de catalisadores fornece preferencialmente *MWCNTs* e o seu uso permite a síntese de *SWCNTs*. A eficiência, também nesse caso, está ligada ao tipo de catalisador utilizado, sendo que os metais que têm se mostrado mais eficientes são o Ni e o Co e suas misturas e ligas (EBBESSEN; AJAYAN, 1992). Uma característica interessante dessa técnica é a pequena quantidade de material amorfo produzido.

Outro método utilizado para síntese de nanotubos é o método de deposição química via fase vapor (*CVD*) que consiste na produção de nanotubos de carbono a partir da decomposição térmica de precursores voláteis, como os hidrocarbonetos metano, acetileno, benzeno, etc. (ENDO et al., 1993; QIN et al., 1998), ou precursores sólidos como a cânfora (ANTUNES et al., 2011), que são sublimados através de um tratamento térmico controlado. Esses gases constituem a fonte de carbono para a síntese e a sua decomposição é ativada pela utilização de catalisadores nanométricos, depositados em substratos que podem, inclusive, funcionar como molde durante a nucleação e crescimento dos nanotubos de carbono. Parte dos átomos decompostos deposita-se no substrato, enquanto outra parte é arrastada para fora do sistema ou depositada na superfície interna da câmara. Para esse método, parâmetros como tipo de gás, tipo e tamanho do catalisador, temperatura, entre outros, são bastante importantes. Observa-se na literatura o uso de metano ou acetileno como precursores mais utilizados, desde 1994 por Ivanov et al. (1994), enquanto outros têm sido experimentados. Os catalisadores que se destacam são o Ni, Fe e Co (LEE et al., 1999; RAMOS, 2011). Neste trabalho utilizou-se a cânfora como fonte sólida de carbono, cuja sublimação ocorre a ~200 °C, e como catalisador, utilizou-se a sublimação conjunta do ferroceno.

O método *CVD* apresenta uma vantagem que é a possibilidade de gerar nanotubos de carbono ordenados sobre um substrato, tornando-se interessante para aplicações em dispositivos eletrônicos, como, por exemplo, emissores de campo, além de favorecer os estudos de mecanismos de crescimento dos tubos. Outra vantagem é que esse método é mais barato quando comparado aos métodos de arco elétrico ou vaporização por laser; as temperaturas de síntese são relativamente baixas (< 1000°C) (LEE et al., 1999).

O método *CVD* produz quantidades relativamente grandes de nanotubos de carbono, sendo, portanto, um dos processos que já se encontra em escala industrial. Os nanotubos de carbono assim obtidos possuem baixa concentração de carbono amorfo, no entanto, podem possuir muitos defeitos estruturais (DAI, 2000) além de geralmente serem preenchidos parcialmente por partículas metálicas catalisadoras. Esses defeitos são possivelmente atribuídos às baixas temperaturas praticadas no processo, que não

permitem o crescimento de nanotubos bem grafiteados. A utilização de temperaturas mais altas inviabiliza, por sua vez, a utilização da maioria dos substratos (RAMOS, 2011).

Existem outras variantes do método *CVD*, por exemplo, utilizando catalisadores em forma de óxidos metálicos (Fe_2O_3 , CoO , NiO ou a mistura NiO/CoO) suportados em substratos cerâmicos (alumina e sílica) (KONG et al., 1998) ou *CVD* assistido por filamento quente (*HFCVD*) do inglês *Hot Metal Filament Chemical Vapour Deposition* (GAN et al., 2000) ou *CVD* assistido por plasma de micro-ondas (*MWCVD*) do inglês *Micro Waves plasma* (DAI, 2000). Em particular, a técnica de *MWCVD* é eficiente para a produção de *CNTs* com elevado grau de pureza, sendo os *CNTs* quase totalmente livres da presença de carbonos amorfos e de partículas metálicas fora dos tubos. O método *MWCVD* tem como característica a produção de *MWCNTs*, verticalmente alinhados, organizados em feixes (RAMOS, 2011).

Devem-se notar algumas suposições confirmadas por várias experiências e que aparecem na maioria das teorias de formação de *CNTs* por *CVD*:

- Um catalisador ativo (Fe, Ni, Co, etc.) e matérias-primas de carbono, são essenciais para a formação dos *CNTs*;
- Uma vez que o *CNT* começa a crescer, seu diâmetro é definido e não irá modificar com seu crescimento contínuo;
- No início do crescimento, as partículas do catalisador e os *CNTs* resultantes são de tamanho similar, o que leva à suposição de que uma partícula catalisadora fornece um único *CNT* durante uma única etapa de crescimento (SINNOTT et al., 1999).

Quando a interação substrato/catalisador é forte, os *CNTs* crescem com a partícula de catalisador enraizado na sua base, conhecido então como “modelo de crescimento via

raiz”. Quando a interação substrato/catalisador é fraca, a partícula de catalisador é levada pelo crescimento dos *CNTs* e continua a promover o seu crescimento em sua ponta, chamado de “modelo de crescimento de ponta”. A Figura 2.7 mostra o esquema de crescimento dos *MWCNTs* citados

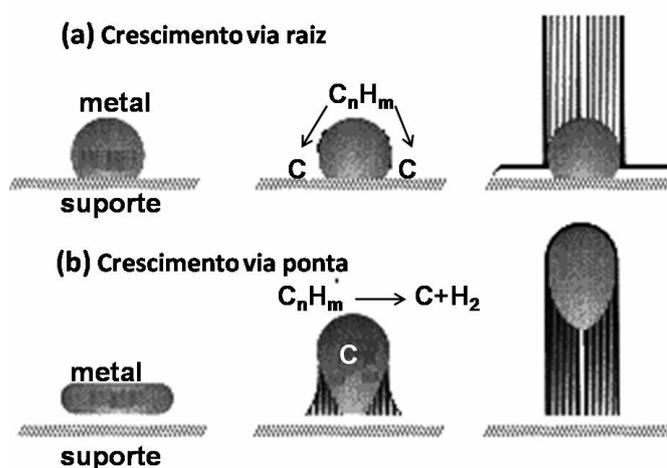


Figura 2.7 - Esquema dos mecanismos de crescimento (a) “via raiz” e (b) “via ponta” para *MWCNTs*.

Fonte: Adaptada de Sinnott et al. (1999).

Conforme observado na figura acima, no modelo de crescimento “via ponta”, considera-se que o hidrocarboneto se decompõe sobre a parte superior da superfície de uma partícula metálica para formar átomos de carbono e hidrogênio e, em seguida, os átomos de carbono se difundem através dela, ou sobre sua superfície, até que finalmente se depositam sobre a superfície inferior, formando os *CNTs*. As partículas ficam nas pontas dos mesmos durante o crescimento.

No modelo “via raiz”, um hidrocarboneto é decomposto sobre a superfície lateral da partícula metálica, e os átomos de carbono difundem-se através delas, formando os *CNTs* na parte superior da superfície do metal. Neste caso, a partícula metálica permanece como um suporte para os *CNTs*.

2.2 Molhabilidade

A molhabilidade é uma característica importante de superfícies sólidas e é controlada pela composição química e pela geometria da estrutura da superfície. Pode ser descrita como a habilidade de um líquido manter contato com uma superfície sólida, resultando em interações moleculares. O grau de molhabilidade é determinado pelo balanço entre as forças adesivas e coesivas. Atualmente, a criação de superfícies superhidrofóbicas com o ângulo de contato da água (*Contact Angle - CA*) maior de 150° tem despertado grande interesse para investigações fundamentais e aplicações práticas (FENG et al., 2004). A hidrofobicidade de uma superfície pode ser melhorada através de sua estruturação. Uma das maneiras de modificar as propriedades hidrofóbicas de uma superfície é aumentar ou diminuir a rugosidade da mesma, provocando o aprisionamento de ar. O ar aprisionado entre uma gota de água e a superfície sólida minimiza sua área de contato, aumentando assim o ângulo de contato da água com a superfície.

Muitos métodos novos para a fabricação de superfícies hidrofóbicas foram desenvolvidos, tais como sol-gel, deposição química ou física, nanotecnologia, gravura, recobrimento superficial entre outras. No entanto, existem poucos relatos sobre superfícies altamente hidrofóbicas e também oleofílicas (WANG, 2007).

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos motivados pela superhidrofobicidade de superfícies naturais, como das estruturas de superfícies de plantas e animais. Um exemplo típico da natureza é a folha de lótus, que exibe efeitos importantes de superhidrofobicidade como auto-limpeza, baixa adesão e redução de contaminantes. A Figura 2.8 mostra uma montagem de exemplos da natureza (RAMOS, 2011).

A superfície destes materiais é muito áspera devido às chamadas células da epiderme papilosa, que formam microasperezas que facilitam o aprisionamento de ar. Além da rugosidade em microescala, a superfície das papilas também apresenta asperezas em nanoescala formando um composto tridimensional, à base de ceras, que são

hidrocarbonetos de cadeia longa e hidrofóbicas (BHUSHAN et al., 2009, RAMOS, 2011).

As gotas de água sobre estas superfícies facilmente repousam sobre estas nanoestruturas, porque as bolhas de ar preenchem os vazios da estrutura abaixo da gota. Portanto, essas folhas superhidrofóbicas, alcançam ângulos de contato em torno de 164° para um ângulo de histerese em torno de 3° . As gotículas de água sobre as folhas removem partículas contaminantes de suas superfícies, levando à auto-limpeza (BARTHOLOTT; NEINHUIS, 1997). Tem sido relatado ainda, que todas as folhas hidrofóbicas e auto-limpantes apresentam composto que é dado por uma estrutura hierárquica intrínseca (JUNG; BHUSHAN, 2009), e que esta estrutura hierárquica proporciona formação de bolsa de ar, levando a menor área de contato com água, o que reduz o ângulo de contato por histerese.

O efeito da estrutura da superfície é um dos fatores que mais contribuem para a hidrofobicidade da superfície, bem como para o cálculo do ângulo de contato.

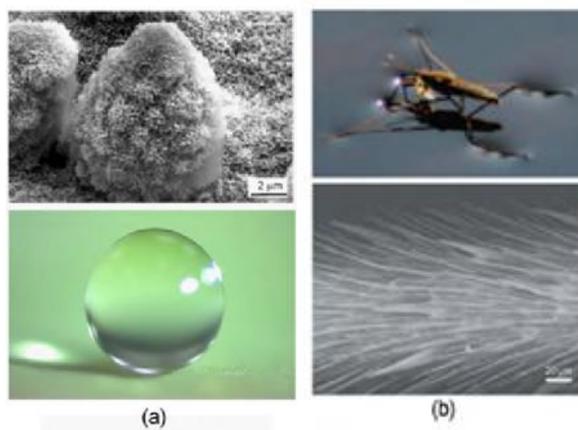


Figura 2.8 - Exemplos da natureza: (a) Efeito lótus, (acima) imagem de MEV evidenciando partículas nanométricas da folha de Lótus, (abaixo) gota de água sobre a folha de Lótus. (b) Inseto apoiado sobre as águas (acima) e imagem de MEV dos pelos micrométricos de sua pata na imagem (b) abaixo.

Fonte: Adaptada de Ramos (2011).

Superfícies de nanotubos de carbono são promissoras nesta área de estudo. As características de sua superfície podem ser potencializadas para aplicações desejáveis. A molhabilidade dos nanotubos de carbono por líquidos é uma das mais importantes propriedades de sua superfície. Neste trabalho, descreve-se um método de crescimento de nanotubos de carbono sobre malhas de aço inox 304 que apresentam características superhidrofóbicas e superoleofílicas, e são utilizadas como membranas de separação no processo de separação entre água e óleo.

2.3 Superhidrofobicidade de Superfícies

Desde a década de 90, os biólogos e cientistas começaram a estudar os materiais naturais de superfícies hidrofóbicas que apresentam elevados ângulos de contato com água. As gotas de água repousam sobre as nanoestruturas superficiais porque as bolhas de ar preenchem os vazios da estrutura abaixo da gota. Portanto, essas folhas superhidrofóbicas, alcançam ângulos de contato em torno de 164° para um ângulo de histerese em torno de 3° .

Estudos de superfícies superhidrofóbicas inspirados na natureza realizados por Barthlott et al. (2010), apresentam as propriedades da samambaia *salvinia molesta*, cuja superfície, mesmo apresentando componentes hidrofílicos, exibe a superhidrofobicidade. Os autores mostraram que as terminações hidrofílicas fixam uma camada ar-líquido ao longo da superfície de contato que favorece a superhidrofobicidade. Esta estrutura pode ser visualizada na Figura 2.9.

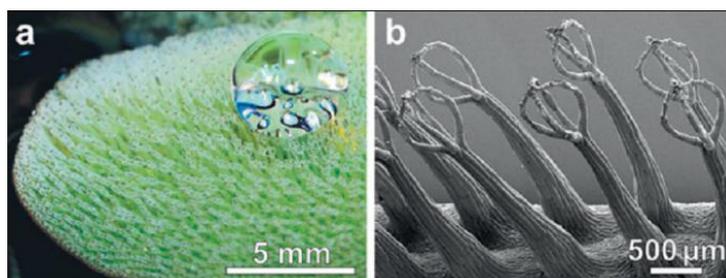


Figura 2.9 - Morfologia da folha *salvinia molesta*, mostrando o formato esférico de uma gota sobre sua superfície superhidrofóbica.

Fonte: Adaptada de Barthlott et al. (2010)

Na literatura, podem-se citar estudos como os realizados por Wenzel (1936), em que mostra um modelo de que o ângulo de contato de um líquido com uma superfície rugosa é diferente daquele com uma superfície lisa. E ainda, Cassie e Baxter (1944) mostraram que uma fase gasosa incluindo o vapor d'água, vulgarmente designado por “ar” na literatura, pode ser presa em cavidades de uma superfície áspera, resultando em um composto sólido-líquido-ar. Estes dois modelos descrevem duas possíveis formas de regime ou estados de molhabilidade: o homogêneo (Wenzel) e do composto (Cassie-Baxter).

2.3.1. Modelos de Wenzel e Cassie-Baxter

O estado superhidrofóbico em superfícies sólidas existe quando a medida de ângulo de contato estático é maior que 150° (WANG; JIANG, 2007; LEE et al., 2011). Para uma superfície rugosa, dois estados são predominantes, os estados de Wenzel e Cassie-Baxter. No estado de Wenzel a gota de água fica presa à superfície por um estado de contato molhado. No estado de Cassie-Baxter, a gota de água adota um modo de ângulo de contato não molhado sobre a superfície sólida e pode rolar facilmente devido à baixa força de adesão. A folha de lótus é um exemplo de superfície superhidrofóbica no estado de Cassie-Baxter (RAMOS, 2011).

A Figura 2.10 apresenta superfícies superhidrofóbicas, relacionando-as com 03 estados possíveis de molhabilidade: (a) estado de Wenzel, (b) estado de Cassie-Baxter, (c) estado de transição entre Wenzel e Cassie-Baxter.

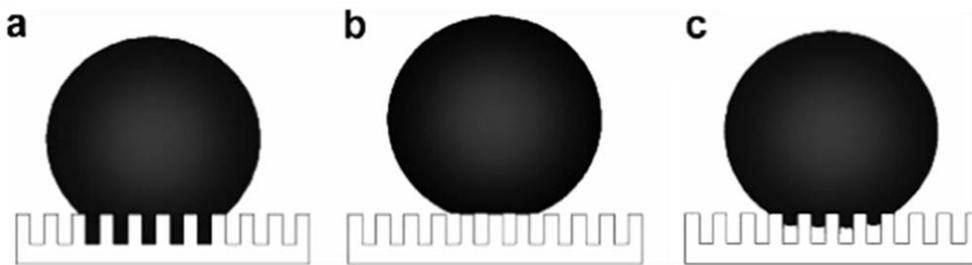


Figura 2.10 - Diferentes estados de superfícies superhidrofóbicas.

Fonte: Adaptada de Ramos (2011).

No processo que envolve molhabilidade de um sólido por um líquido, três diferentes superfícies interfaciais são avaliadas (sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás). Cada interface tem sua própria energia superficial específica e a relação entre as interfaces sobre a molhabilidade contribuirá para o aumento ou diminuição da energia superficial total. Assim sendo, considera-se que a molhabilidade é um processo termodinâmico e a magnitude da mudança da energia livre envolve determinar se o processo é espontâneo ou não, e qual a taxa e quão rápido o processo ocorre.

Se uma gota de água está em repouso sobre uma superfície sólida, a energia específica da interface sólida (γ_s) será, em geral, diferente da energia da interface líquida (γ_l), bem como da interface gasosa (γ_g). Se a energia específica da superfície sólida for menor que a da gota, isto é, se $\gamma_s < \gamma_l$, a gota tende a espalhar-se espontaneamente, caracterizando uma superfície hidrofílica. No caso de a gota não atingir o equilíbrio ela assumirá então formato semi-esférico, e a área molhada abaixo da gota e a superfície líquida livre aumentarão. O aumento da área molhada implica em liberação de energia enquanto o

aumento da superfície líquida (formação da gota) envolverá consumo de energia. A velocidade da molhabilidade é determinada pela diminuição da energia total (energia livre de Gibbs) e pelas características físicas do sólido.

Em superfícies hidrofóbicas a interface da gota com o ar tem menor energia específica, a gota assumirá então, espontaneamente, forma mais esférica. Neste caso, identifica-se uma diferença entre a superfície real (S_{Real}) e uma superfície geométrica ($S_{Geométrica}$). A superfície geométrica é a superfície medida através de um plano da interface, que pode ser considerada perfeitamente lisa, como por exemplo, interfaces líquido-líquido ou líquido-gás em que a superfície real e a superfície geométrica são idênticas. Mas, para superfície de um sólido, a superfície real será maior que a superfície geométrica devido à rugosidade. Esta razão de superfície é definida por um fator de rugosidade designado por r :

$$r = \frac{S_{Real}}{S_{Geométrica}} \quad (\text{Equação 2.1})$$

Os valores das energias específicas são relativos á unidade da superfície real. Quando a água espalha-se sobre a superfície real de um sólido, as forças que se opõem ao longo do contorno da área molhada são proporcionais em magnitude à energia total por unidade de superfície geométrica. A partir da Figura 2.11, é possível relacionar o ângulo de contato aparente (θ^*) com o ângulo de contato medido experimentalmente (θ). Para uma superfície sólida, lisa e quimicamente homogênea, o ângulo de contato é dado pela equação de Young $\cos \theta = (\gamma_{Sg} - \gamma_{Sl})/\gamma_{Lg}$, o qual é medido pela ação de forças estáticas quando a gota está em equilíbrio, tendo como referência uma linha de contato em que atuam as três componentes de tensão superficial (SHIRTCLIFFE et al., 2010; RAMOS, 2011).

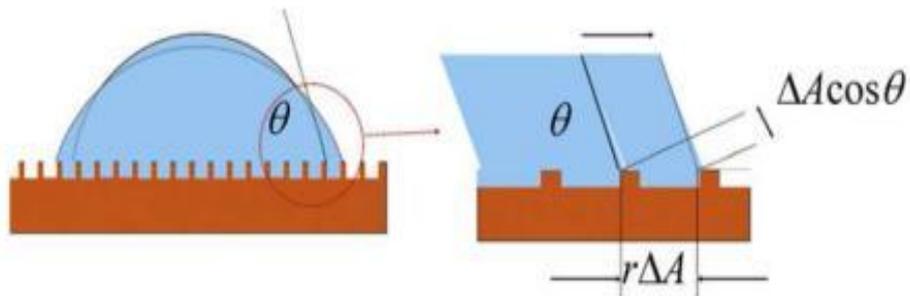


Figura 2.11 - Ângulo de contato sobre uma superfície rugosa para superfície do tipo Wenzel.

Fonte: Adaptada de Schirtcliffe et al. (2010)

Como pode ser observado a partir da Figura 2.11, a área superficial para as interfaces sólido-líquido e sólido-gás, associada com o avanço da linha de contato, aumenta por um fator de r . Isto leva a uma mudança na energia livre do sistema, que é dada por:

$$dF = \vec{F} \cdot d\vec{A} = r(\gamma_{Sl} - \gamma_{Sg})dA + \gamma_{Lg} \cos \theta^* dA \quad (\text{Equação 2.2})$$

em que r é a rugosidade da superfície. Utilizando a equação de Young, e considerando o sistema no equilíbrio, temos que:

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (\text{Equação 2.3})$$

A Equação 2.3 é conhecida como relação de Wenzel. O fator de rugosidade r atua como uma ampliação do efeito da química da superfície. Se $\theta < 90^\circ$ (sólido hidrofílico), teremos $\theta^* < \theta$, desde que $r > 1$. Se $\theta > 90^\circ$ teremos $\theta^* > \theta$. Este comportamento entre os ângulos medidos experimentalmente, leva à compreensão de que o comportamento

aparentemente hidrofílico deve ser tratado em termos do cálculo do ângulo aparente para superfícies rugosas. Então, a rugosidade do tipo Wenzel enfatiza a tendência intrínseca de uma superfície apresentar uma molhabilidade total ou parcial.

Outra hipótese, é quando a água fica suspensa sobre as asperezas da superfície, como mostra a Figura 2.12. A água neste caso, somente fica em contato com a parte lisa da superfície formando um menisco abaixo da gota. Neste caso, o ângulo de contato aparente é dado pelos diferentes tipos de contato do líquido com a superfície: sobre o material da superfície ou sobre o menisco de ar. O menisco de ar implica em uma diferença de curvatura da gota devido ao peso da gota e à pressão exercida pelo menisco.

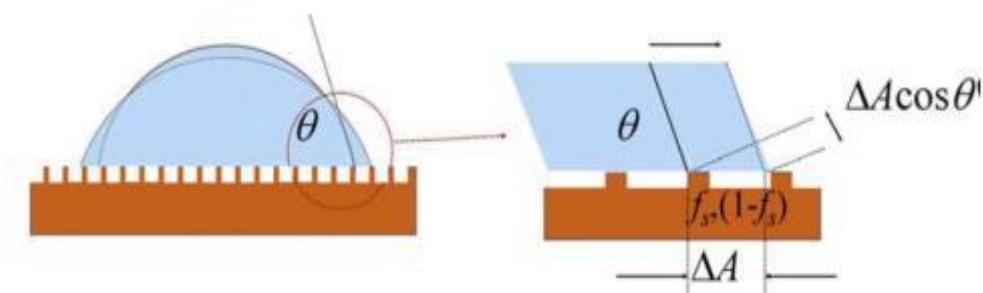


Figura 2.12 - Ângulo de contato sobre uma superfície rugosa para superfície do tipo Cassie-Baxter.

Fonte: Adaptada de Schirtcliffe et al. (2010)

Denomina-se f_1 e f_2 a fração de área superficial ocupada por cada um desses tipos de contato e, em que $f_1+f_2=1$. Assume-se ainda que, as áreas individuais são pequenas comparadas com o tamanho da gota. Quando a água espalha sobre uma unidade de área, a interface sólido-ar de área f_1 é destruída enquanto tem-se um ganho em energia de $f_1\gamma_{sg}$. Uma energia $f_1\gamma_{sl}$ é gasta para formar a interface sólido-líquido sobre a mesma

área. E, uma energia $f_2\gamma_{Lg}$ é também gasta para formar a superfície de líquido-gás. Assim, a energia total gasta para deslocar certa distância é dada por:

$$dF = f_1(\gamma_{Sl} - \gamma_{Sg})_1 r dA + f_2(\gamma_{Sl} - \gamma_{Sg})_2 r dA + \gamma_{Lg} \cos \theta^* r dA \quad (\text{Equação 2.4})$$

Combinando a equação 2.4 com a de Young e tomando no equilíbrio onde $dF=0$ tem-se a equação de Cassie e Baxter.

$$f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 = \cos \theta^* \quad (\text{Equação 2.5})$$

A partir da equação de Cassie e Baxter, o ângulo aparente restrito a um intervalo de θ_1 e θ_2 é dado por uma média envolvendo os ângulos característicos de cada constituinte, mas a média é aplicada para os cossenos desses ângulos. Embora a superfície seja topograficamente estruturada, pode-se ainda dizer que é difícil, o fator de rugosidade r , não entrar diretamente na fórmula Cassie-Baxter. Indiretamente a rugosidade não importa, porque o equilíbrio entre a rugosidade da superfície sólida e a fração de área, determina o limite do ângulo de contato de Young na qual o estado Cassie-Baxter torna-se mais energeticamente estável em relação ao estado Wenzel (RAMOS, 2011).

É importante considerar também as superfícies rugosas ou heterogêneas, cujos estados de molhabilidade encontram-se em transição entre os estados apresentados nos modelos de Wenzel e de Cassie-Baxter. Para os ângulos de contato dados nas formas de Cassie-Baxter e Wenzel, é necessário simetria da superfície, que é imposto pelo fator de rugosidade r dado por uma geometria conveniente. Pelo cálculo de r e com o valor do ângulo de contato medido, determina-se o ângulo de contato de Wenzel, desta forma tem-se a relação entre os estados de Cassie-Baxter e Wenzel. Entretanto, para

superfícies mistas, aquelas que apresentam característica rugosa e que são aparentemente hidrofílicas, não está correto afirmar que ocorre molhabilidade total (somente se $\theta^*=0$), mas ocorre um regime parcialmente molhado. Para uma superfície hidrofóbica, o ângulo de contato deve ser maior que 90° , significa dizer que a tensão ou energia superficial da interface sólido-gás é menor que da interface sólido-líquido ($\gamma_{sg} < \gamma_{sl}$). Nestas condições não se espera que a interface sólido-líquido se adeque às características topográficas da superfície, contrariamente o que prediz a equação de Wenzel, mas o que acontece é que o ar pode estar aprisionado dentro dos buracos ou defeitos abaixo da gota e mesmo assim a equação de Young ser satisfeita. Deve-se desta forma avaliar o efeito do ar aprisionado debaixo da gota (bolsas de ar) e determinar o resultado macroscópico do ângulo de contato. Quando se faz a análise de uma gota sobre uma superfície rugosa hidrofóbica, pode-se verificar que o ângulo de contato pode estar no estado de Cassie-Baxter ou de Wenzel. A caracterização de uma superfície rugosa e suas complexidades ainda é objeto de estudo, mas, boas aproximações podem ser feitas para estruturação de tais superfícies.

2.4 Molhabilidade do Nanotubos de Carbono

A ligação covalente apolar de carbono com estruturas semelhantes a agulha, faz com que nanotubos de carbono de paredes multiplas verticalmente alinhados (*Vertically Aligned Multi Walled Carbon Nanotube-VAMWCNTs*) sejam apropriados para criar uma membrana superhidrofóbica uma vez que a rugosidade superficial é significativamente alta (LEE; BAIK, 2010).

A hidrofobicidade e a oleofilicidade natural dos nanotubos de carbono se deve a geometria tubular de sua superfície e às características apolares de suas paredes gráficas (NURIEL et al., 2005), que fazem com que o nanotubo seja apolar. Modificações estruturais podem alterar o aspecto da molhabilidade dos nanotubos, o comportamento hidrofóbico ou hidrofílico dos *CNTs* pode ser obtido pela variação da

anisotropia da superfície (SUN et al., 2005). Estudos também têm sido realizados para molhabilidade dos nanotubos em termos de sua modificação química, alterando a energia de superfície dos nanotubos. Estes estudos envolvem, por exemplo, o efeito de plasma de NO, O₂, N₂, e H₂O (HUESO et al., 2007), CF₄ (NIYOGI, 2002) e de irradiação com laser de CO₂ sobre a superfície de carbono e conseqüentemente sua funcionalização (RAMOS et al., 2010). A exposição dos nanotubos a plasma de O₂ provoca a incorporação de grupos oxigenados de caráter polar em sua superfície, aumentando assim sua energia superficial e alterando sua polaridade tornando os nanotubos hidrofílicos (RAMOS, 2011). Isto pode ser feito por que as extremidades dos CNTs podem ser consideradas hemisférios fullerênicos, onde os átomos de carbono se ligam formando hexágonos e pentágonos. Essas regiões são altamente curvas em duas dimensões, resultando em altas tensões nas ligações C-C. Qualquer alívio de tensão por conversão de átomos de carbono trigonais em tetragonais é favorecido no processo, sendo assim essas são as regiões de maior reatividade química nos nanotubos de carbono (BANERJEE et al., 2005).

A hidrofobicidade de nanotubos de carbono obtida por caráter químico, ou seja, pela modificação da energia superficial, pode ser produzida empregando-se hidrocarbonetos, fluoretos ou materiais ricos em siloxano na química da superfície dos nanotubos, como o politetrafluoroetileno (PFTE). Alguns destes materiais formam uma ligação covalente estável com o carbono, significando baixa energia livre superficial, e mantêm o caráter apolar e hidrofóbico da superfície.

A explicação para o caráter superhidrofóbico e superoleofílico dos VACNTs está, então, intimamente relacionada com os modelos de Wenzel e de Cassie-Baxter. Sendo apolares, os nanotubos apresentam-se hidrofóbicos ($\theta > 90^\circ$ para a água) e oleofílicos ($\theta < 90^\circ$ para o óleo). A estrutura altamente rugosa dos VACNTs, segundo a equação de Wenzel (equação 2.3) evidencia cada uma destas características, tornando a estrutura superhidrofóbica ($\theta^* > \theta$ para a água) e superoleofílica ($\theta^* < \theta$ para o óleo). A superhidrofobicidade dos VACNTs tem ainda como componente adicional a transição para o modelo de Cassie-Baxter. A altura dos nanotubos faz com que a superfície não

seja puramente Wenzel, pois ocorre o aprisionamento de ar entre as paredes dos tubos, tornando-a, então, Cassie-Baxter. Deste modo, a estrutura dos VACNTs apresenta para a superhidrofobicidade as características de transição entre os estados de Wenzel e Cassie-Baxter. A superoleofilicidade é explicada unicamente pela redução do ângulo de contato dada pela equação de Wenzel para um material de alta rugosidade.

2.5 Emulsões de água e óleo

Uma das principais formas de interação entre moléculas ocorre por meio de forças eletrostáticas. A água apresenta em sua estrutura um polo negativo, no oxigênio, e polos positivos nos hidrogênios. Devido a essa característica polar, a água tende, na maioria das vezes, a interagir com moléculas que apresentem polos definidos em sua estrutura, o que não é o caso do óleo, cuja característica é apolar, constituído essencialmente de átomos de carbono e hidrogênio, que não possui polos definidos em sua estrutura, portanto, água e óleo não se misturam naturalmente. Porém, água e óleo podem ser misturados de maneira que formem emulsão. As emulsões são instáveis termodinamicamente e, portanto não se formam espontaneamente, sendo necessário fornecer energia para formá-las através de agitação, de homogeneizadores, ou de processos de spray.

Emulsão é um sistema líquido heterogêneo consistindo de dois líquidos imiscíveis com um dos líquidos intimamente dispersos na forma de gotículas no outro líquido. As emulsões se distinguem pelo fato de existir uma grande dispersão de um líquido dentro de outro, havendo uma pequena coalescência (união de partículas de um mesmo líquido) (SANTOS et.al., 2010). São constituídas basicamente por uma mistura de água e óleo em quantidades específicas. O líquido predominante na emulsão é chamado de fase contínua, enquanto que o líquido em gotas é chamado de fase dispersante, ou descontínua (CARVALHO, 2005). As emulsões podem ser classificadas em óleo em água (O/A), onde o óleo é a fase dispersa e a água é a fase contínua; e água em óleo (A/O), onde a água é a fase dispersa e o óleo é a fase contínua.

De acordo com Silva (2009), três condições são necessárias para a formação de uma emulsão:

- os dois líquidos que formam a emulsão precisam ser imiscíveis;
- precisam ser suficientemente agitados para haver uma dispersão de um líquido em outro;
- para a emulsão ser estável é necessária a presença de um agente emulsificante na mistura.

Óleo e água apresentam estas características e, se levemente agitados rapidamente se separam, devido às emulsões serem sistemas termodinamicamente instáveis. Com o tempo, as emulsões tendem a retornar para o estado estável de óleo separado da água. A estabilidade de uma emulsão depende essencialmente de três fenômenos: sedimentação, floculação e quebra da emulsão devido à coalescência das gotículas dispersas (SANTOS et.al, 2010).

A sedimentação resulta de uma diferença de densidade entre as duas fases e consiste na migração de uma das substâncias para o topo da emulsão, não sendo necessariamente acompanhada de floculação das gotas. As colisões entre as gotas podem resultar em floculação, que pode levar a coalescência em glóbulos maiores. Eventualmente, a fase dispersa pode se tornar a fase contínua, separada da dispersão média por uma única interface. O tempo levado para tal separação de fases pode ser de segundos ou até anos, dependendo da formulação da emulsão.

Os agentes emulsificantes (ou surfactantes) são substâncias adicionadas às emulsões para aumentar a sua estabilidade cinética tornando-as razoavelmente estáveis e homogêneas. O agente emulsificante facilita a emulsificação pela diminuição da tensão interfacial e pela formação de um filme rígido na interface entre a água e o óleo, dificultando a floculação e coalescência das gotículas. Os agentes emulsificantes podem ser eletrólitos inorgânicos, tensoativos, macromoléculas ou sólidos finamente divididos (SCHRAMM, 1992; IIDA et.al., 2007), os materiais mais eficientes como agentes emulsificantes são os tensoativos aniônicos, como os detergentes.

Os detergentes são compostos por moléculas orgânicas de alto peso molecular, geralmente sais de ácidos sulfônicos. São substâncias anfifílicas, apresentam em sua estrutura molecular extremidades com caráter polar diferentes, uma extremidade é polar (hidrofílica) e a outra é apolar (oleofílica), o que proporciona a estas moléculas a propriedade de acumularem-se em interfaces de dois líquidos imiscíveis ou na superfície de um líquido agindo como tensioativos. Essa interação resulta em uma estrutura conhecida como micela, representada na Figura 2.13.

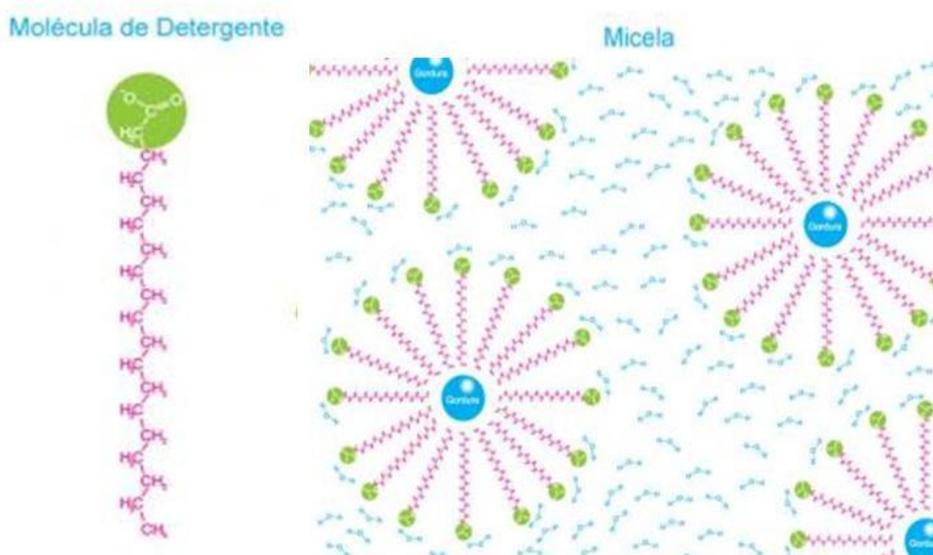


Figura 2.13 – Micelas formadas devido á ação de detergente, interagindo com a água do meio.

Micelas são estruturas em que várias moléculas de sabão se agregam, formando uma estrutura esférica. No interior dessa esfera se localizam as cadeias hidrocarbônicas do sabão, juntamente com as gorduras, interagindo entre si através de interações de van der Waals; por outro lado, os grupos sulfônicos ficam na superfície da micela, voltados para o solvente (água), e interagindo com este através de interações do tipo ligação de hidrogênio e íon-dipolo.

A formação da micela minimiza a repulsão entre as cadeias hidrocarbônicas e as moléculas de água e permite a dispersão da gordura no ambiente aquoso. Entretanto, as micelas só se formam a partir de uma determinada concentração de sabão em água, a chamada concentração micelar crítica (CMC). Abaixo dela, as moléculas de sabão encontram-se isoladas no meio aquoso.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será abordada a metodologia utilizada para a obtenção dos nanotubos de carbono verticalmente alinhados (*Vertically Aligned Carbon Nanotubes* – VACNTs) utilizando um reator de crescimento via CVD térmico. Será descrito também o processo de irradiação com laser de CO₂ realizado sobre os nanotubos crescidos, a fim de aprimorar sua capacidade hidrofóbica. Seguem descritos os procedimentos e técnicas utilizadas para a caracterização das amostras e os experimentos de separação realizados.

3.1 Obtenção dos Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados

Os VACNTs são obtidos utilizando-se um reator tubular de crescimento através do processo de deposição via CVD térmico. Utiliza-se a cânfora como fonte precursora de carbono, e o ferroceno como fonte de partículas catalisadoras de Fe, essenciais para o crescimento dos nanotubos de carbono. Ambos os materiais são evaporados a 200 °C e arrastados para dentro do reator sobre fluxo de 1 L/min de argônio, onde ocorre o crescimento dos nanotubos a 850°C.

3.1.1 Preparação das amostras

O substrato utilizado para o crescimento são telas de aço inox 304 AISI, de diversas malhas diferentes, com dimensão de 10 x 15 cm. Uma malha é composta por fios entrelaçados, que têm determinada espessura/diâmetro (D), e que podem estar mais ou menos próximos uns dos outros, o que determina a abertura (A) da malha. O tamanho da malha (M) é a soma da sua abertura (A) com o diâmetro (D) do fio, ou seja, $M=A+D$. O número de malhas por polegada é o mais usado e também é conhecido por *mesh*. Assim, uma malha de 200 *mesh*, ou simplesmente malha 200, tem 200 malhas por polegada, ou aproximadamente 80 malhas por cm. As malhas que foram utilizadas

como substratos são de 100, 150 e 200 *mesh*. Os substratos foram limpos superficialmente com álcool isopropílico em banho de ultrassom por 5 minutos.

A fim de evitar a difusão das partículas de Fe sobre a malha de aço inox, a mesma passa por um processo de deposição de um filme de silício amorfo, obtido a partir da decomposição do silano (SiH_4), em um reator de plasma DC pulsado. Inicialmente foi realizado plasma de argônio (Ar) durante 5 minutos para realizar a limpeza da superfície do aço. A deposição da camada de silício amorfo foi realizada sob tensão de -800 V, fluxo de 3 *sccm* de SiH_4 a 40 *mTorr* de pressão durante o período de 40 minutos. Como as telas são maleáveis foram enroladas em forma de tubos antes de inseridas no reator, tal geometria propicia a formação de um catodo oco, o que torna o plasma mais intenso e melhora a qualidade do filme depositado. Uma fina camada de silício amorfo é formada com a presença de resíduos de hidrogênio, tornando o filme hidrogenado.

A Figura 3.1 apresenta o reator de plasma DC pulsado utilizado na deposição do filme de silício amorfo durante os experimentos realizados. O sistema foi construído para utilização da técnica de deposição química via fase vapor assistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition - PECVD*) e parametrizado segundo TRAVA-AIROLDI et al., 2007.



Figura 3.1 – Foto do reator de plasma DC pulsado utilizado na deposição do filme de silício amorfo.

O reator possui um diâmetro de 30 cm por 25 cm de altura, é despressurizado utilizando-se uma bomba mecânica e uma bomba difusora, que fazem com que o sistema atinja pressão de cerca de 1×10^{-5} Torr, porém o sistema opera com uma pressão de cerca de 1×10^{-1} Torr. O reator conta também com uma fonte de tensão que pode produzir pulsos com amplitude de cerca de 900V.

3.1.2 Crescimento dos *VACNTs*

Os *VACNTs* foram sintetizados em um reator tubular via *CVD* térmico. O reator conta com um tubo de quartzo inserido em um forno que pode operar em até 1000°C . O tubo possui extensão de 100 cm, porém sua extensão de aquecimento é de apenas 15 cm, e seu diâmetro interno é de aproximadamente 5 cm (2 polegadas). Os principais detalhes do sistema de operação do reator podem ser observados na Figura 3.2.

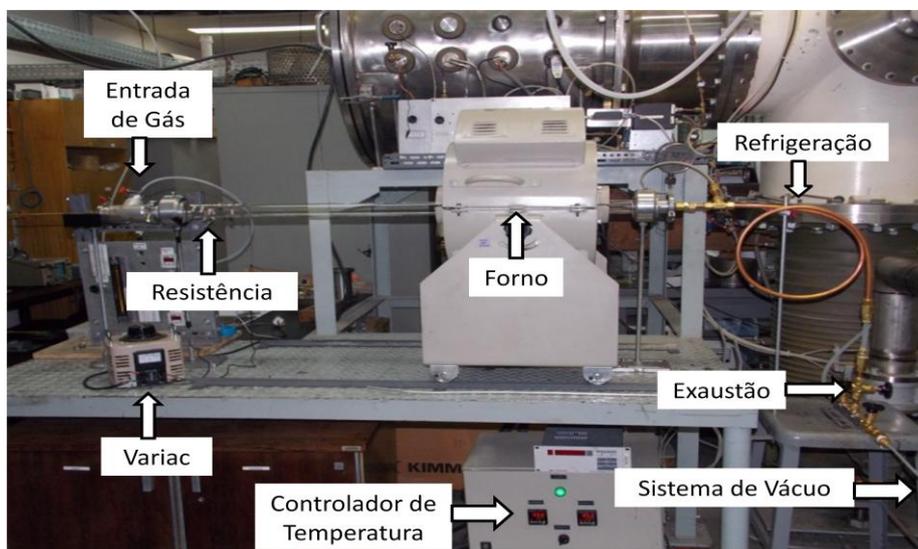
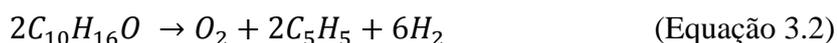


Figura 3.2 – Reator de crescimento de *VACNTs*.

O reator conta com um sistema de vácuo que utiliza uma bomba mecânica para a retirada do ar de dentro do reator. Possui uma resistência externa controlada por um

variac (auto-transformador) que auxilia na evaporação dos reagentes precursores dos nanotubos, além de um sistema de exaustão e refrigeração dos gases que saem do reator. Destaca-se na parte frontal do reator a região onde os precursores (cânfora e ferroceno) dos nanotubos de carbono devem estar para que sejam evaporados e arrastados pelo fluxo de gás inerte para dentro do reator. O ferroceno ($Fe(C_5H_5)_2$) e a cânfora ($C_{10}H_{16}O$) utilizados são produtos da marca VETEC, são misturados em proporção de 16% em massa de $Fe(C_5H_5)_2$ em 84% de $C_{10}H_{16}O$.

A amostra de malha de aço inox 304 é posicionada dentro do tubo de quartzo do reator, a bomba de vácuo é acionada até atingir a pressão de 1×10^{-2} bar, para despressurizar o sistema e assim remover possíveis contaminantes. Depois de atingida a pressão referida é aberto o fluxo de gás inerte (Argônio ou Nitrogênio), a bomba de vácuo é desligada, e a pressão dentro do sistema se iguala à pressão atmosférica, fazendo com que o sistema opere em atmosfera inerte. O forno é então aquecido a $850 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura na qual ocorre o crescimento dos *VACNTs*. Uma massa de 5 g da mistura de cânfora com ferroceno está posicionada na região de evaporação, a resistência é aquecida até que a temperatura da região seja de aproximadamente $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Um fluxo de 1 L/min de gás inerte arrasta os precursores evaporados para a região de crescimento dos nanotubos (15 cm) e os gases não utilizados na reação do crescimento são arrastados para sua exaustão. O tempo médio de crescimento dos *VACNTs* é de 30 minutos. Abaixo estão descritas as reações de decomposição dos precursores da formação dos *VACNTs*.



A Equação 3.1 apresenta a reação de pirólise do ferroceno a $850 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a Equação 3.2 apresenta a reação de decomposição da cânfora a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. As partículas de

Fe obtidas na pirólise formarão nanoilhas de nucleação para que ocorra o crescimento dos *VACNTs*. A Equação 3.3 abaixo apresenta a equação geral de formação dos nanotubo, o carbono obtido será usado no crescimento dos *VACNTs* e os gases restantes serão arrastados para exaustão.



3.1.3 Irradiação a Laser de CO₂

Os nanotubos crescidos apresentam características superhidrofóbicas naturais. Porém no trabalho desenvolvido por RAMOS et al.,2011 a superhidrofobicidade permanente dos *VACNTs* foi alcançada através da irradiação a laser de CO₂. Em razão dos resultados obtidos por RAMOS et al., 2010, neste trabalho buscou-se realizar irradiações com laser de CO₂ para tentar melhorar ainda mais a capacidade hidrofóbica dos nossos nanotubos.

Para esse procedimento, utilizou-se um laser modelo SYNRAD J48-50W, adquirido pela divisão de fotônica do Instituto de Estudos Avançados – IEAv/DCTA. O laser tem potência de saída igual a 50 W e diâmetro de feixe de 300 µm. O esquema de operação do laser segue ilustrado na Figura 3.3.

Durante o processo de irradiação, o feixe de laser movimenta-se sobre a superfície da amostra, comandado por espelhos galvanométricos, gerando trilhas de largura e espessuras controladas.

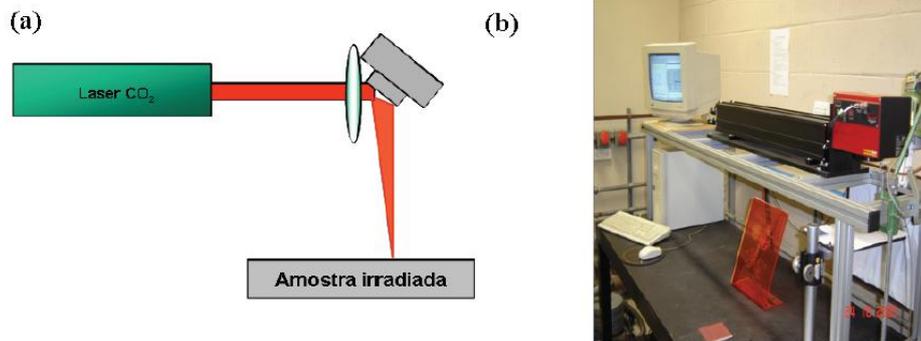


Figura 3.3 - (a) Esquema para irradiação do laser de CO₂, (b) Foto do laser de CO₂ marca SYNRAD J48-50W.

Fonte: Ramos (2011).

A velocidade de deslocamento do feixe também pode ser controlada de acordo com a aplicação desejada. A intensidade máxima de saída do feixe de laser é de 70 kW.cm^{-2} , isto corresponde a 100% da potência disponível do laser. Os parâmetros do laser como intensidade, velocidade de varredura do feixe e número de ciclos de aquecimento foram otimizados nos experimentos para melhor irradiação de amostras de *VACNTs* crescidos sobre malha de aço inox a fim de torná-las superhidrofóbicas estáveis (*VACNTs-CO₂*).

3.2 Caracterização Morfológica e Estrutural dos *VACNTs* e *VACNTs-CO₂*

Para realizar a caracterização morfológica e estrutural das amostras de *VACNTs* foram utilizadas as técnicas de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman e foram realizadas medidas do Ângulo de Contato (AC) e molhabilidade das superfícies dos *VACNTs*.

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a realização das análises morfológicas de todas as amostras analisadas no trabalho foram usados dois microscópios eletrônicos de varredura (MEV): um JEOL IJSM 5310

VPI, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Para as análises de maior resolução foi usado o MEV de alta resolução (*Field Emission Gun*, FEG HR / FEI Inspect F50) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

3.2.2 Espectroscopia Raman

Os espectros das amostras analisadas foram coletados pelo sistema micro-Raman, modelo Renishaw 2000, com excitação no visível (514,5 nm), utilizando um laser de argônio. O equipamento está instalado no LAS/INPE. Para a calibração do sistema utilizou-se uma amostra de diamante cristalino, para centralizar as grades de dispersão de acordo com o pico característico do diamante (1332 cm^{-1}). O objetivo desta técnica é caracterizar as amostras de VACNTs obtidas, bem como avaliar as modificações estruturais ocorridas após a irradiação com laser de CO₂. Os espectros Raman foram obtidos na região de 1.000 a 3.500 cm^{-1} .

3.2.3 Medidas do Ângulo de Contato e Molhabilidade

As análises do Ângulo de Contato (AC) foram realizadas para as amostras de VACNTs e VACNTs-CO₂. Esta técnica foi importante para avaliar a molhabilidade dos filmes após a irradiação citada. O equipamento utilizado para a realização destas medidas foi o goniometro Kruss, modelo *Easy Drop Contact Angle Measuring Instrument (Easy-Drop DAS 100)*. O equipamento está instalado no LAS/INPE.

O método utilizado nas medidas do AC foi o *Sessile Drop*, em temperatura ambiente e pressão atmosférica. As medidas sempre foram feitas imediatamente após a interação da gota com a superfície, o que minimizou efeitos de perturbações pelo processo de evaporação ou adsorção. Os experimentos de molhabilidade foram repetidos de 03 a 05 vezes sobre diferentes regiões das amostras para avaliar cada interação líquido-substrato.

- Tamanho de gota utilizada: volume da gota foi 4 mm^3 ($4 \text{ }\mu\text{l}$);
- Temperatura do ambiente: temperatura em torno de $25 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Módulo de Young (rigidez da superfície): O módulo de Young deve ser superior a 10 kPa . Isso impediria a deformação da gota. Não foi realizado experimento para calcular o módulo de Young dos *VACNTs*, mas certamente é superior a 10 kPa , uma vez que valores calculados do módulo de Young para *MWCNTs* estão em torno de $270\text{-}950 \text{ GPa}$ (YU et al., 2000)

3.3 Testes de Pressão

Para melhor caracterizar as amostras de *VACNTs* foram realizados testes de pressão com uma coluna d'água para identificar quanto de pressão a membrana de *VACNTs* suporta sem permitir a passagens de água. Foi utilizada coluna d'água com altura máxima de $1,80 \text{ m}$ e diâmetro de $0,152 \text{ m}$. A altura de água no interior da coluna era variada para então ser feita a medida da 'pressão de ruptura' da malha recoberta com *VACNTs*. A Figura 3.4 mostra a coluna d'água utilizada durante os testes de pressão.

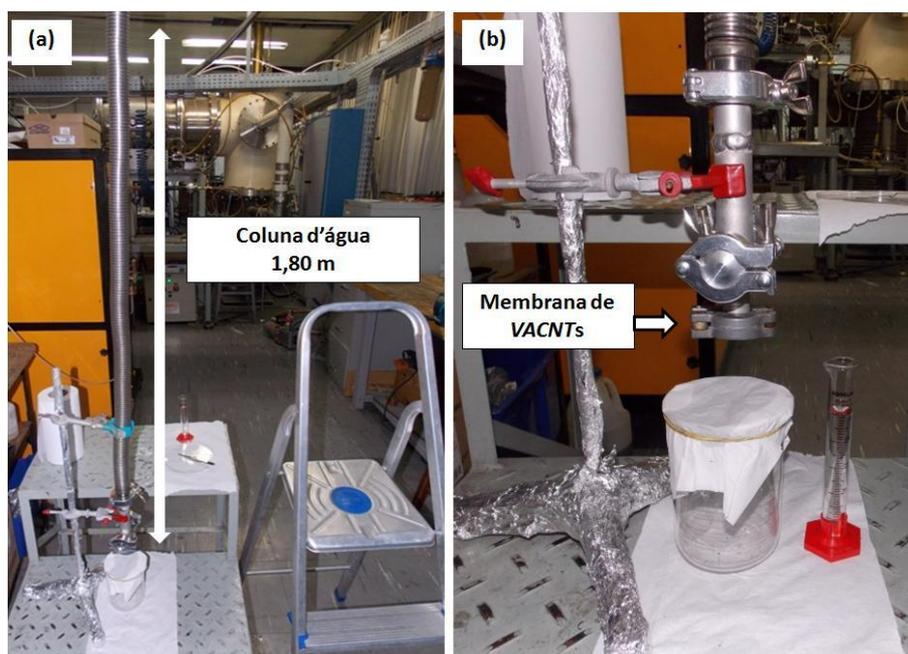


Figura 3.4 - A imagem (a) apresenta a coluna d'água de 1,80 m utilizada para realizar os testes de pressão nas membranas de *VACNTs*, enquanto (b) apresenta uma ampliação da região inferior da coluna evidenciando a posição da membrana de *VACNTs*.

Para a realização dos testes foram adicionados, por vez, 10 mL de água destilada com o auxílio de uma proveta de 25 mL de capacidade máxima, sendo que os volumes de água foram adicionados lentamente. Um pedaço de papel, preso sobre o béquer posicionado abaixo da membrana, foi usado para auxiliar a visualização das gotas de água que permeavam a membrana após o rompimento da pressão limite suportada pela mesma. Membranas das malhas de 100 e 200 *mesh* recobertas com *VACNTs* foram testadas.

3.4 Testes de Filtragem

Serão descritos três tipos de testes realizados para efetuar a separação entre água e óleo. Os diferentes esquemas de montagem estão descritos abaixo. Foram testados diferentes óleos em diferentes proporções na mistura de água e óleo. Os óleos utilizados foram:

óleo mineral, azeite de oliva extra virgem, óleo lubrificante Vitrea 100 fabricado pela Shell e óleo diesel obtido em um posto de combustíveis fornecidos pela Petrobrás.

A tabela 3.1 apresenta as principais características dos óleos utilizados neste trabalho, suas fórmulas químicas, densidades e viscosidades.

Tabela 3.1- Características dos óleos utilizados nos processos de separação entre água e óleo.

Óleo	Fórmula Química	Densidade - ρ (g/cm ³ a 25 °C)	Viscosidade - η (mPa.s a 25 °C)
Azeite ^[1]	$C_{18}H_{32}O_2$	0,911	79,7**
Diesel ^[2]	$C_nH_{(1,81n)}$; $n \rightarrow 4$ a 12	0,853	3,2
Mineral ^[3]	$C_nH_{(2n+2)}$; $n \rightarrow \infty$	0,838	99,5
Vitrea 100 ^[4]	ND*	0,887	88,4***

[1] (CACIAM, 2010); [2] (NETO et al., 2000); [3] (MORELAND, 2011); [4] (TEVRUZ, 1997)

*Fórmula química não definida

**Viscosidade a 20 °C

***Viscosidade a 40 °C

3.4.1 Fluxo Interno de Circulação

O sistema conta com uma bomba peristáltica, ligada a uma fonte de tensão variável (Minipa, MPL-3303M), que é responsável por realizar a circulação da mistura de água e óleo para o interior da membrana de separação. A tubulação e as conexões utilizadas fornecem um fluxo que varia somente com a variação da tensão na fonte, os valores dos fluxos relacionados a cada tensão estão listados na tabela 3.2.

A membrana de VACNTs utilizada nestes experimentos foi produzida utilizando-se malha de 200 *mesh*, com dimensão de 10 x 15 cm e enrolada em forma de cilindro como ilustrado na Figura 3.5.

Tabela 3.2 – Relação entre a tensão na fonte e o fluxo da mistura água /óleo.

Tensão na Fonte (V)	Corrente (A)	Fluxo (mL/min)
3	~0,28	17
4	~0,32	24
5	~0,33	33
6	~0,34	41
7	~0,37	49
8	~0,40	55
9	~0,41	66
10	~0,43	81

Para a formação do sistema de circulação ilustrado na Figura 3.5, é feito o enrolamento da membrana de VACNTs de forma que um tubo com multicamadas concêntricas seja formado. É realizado o enrolamento no sentido vertical e horizontal, como ilustrado na Figura 3.6, gerando assim número diferente de camadas em cada tubo, sendo que o enrolamento vertical leva à formação de 6 camadas da membrana, enquanto o enrolamento horizontal forma 9 camadas de membrana, aumentando a superfície de contato da membrana com a mistura água/óleo.

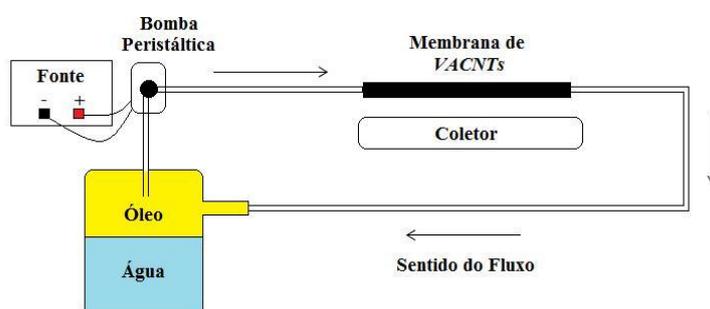


Figura 3.5 – Sistema utilizado para fluxo interno de circulação da mistura água/óleo.

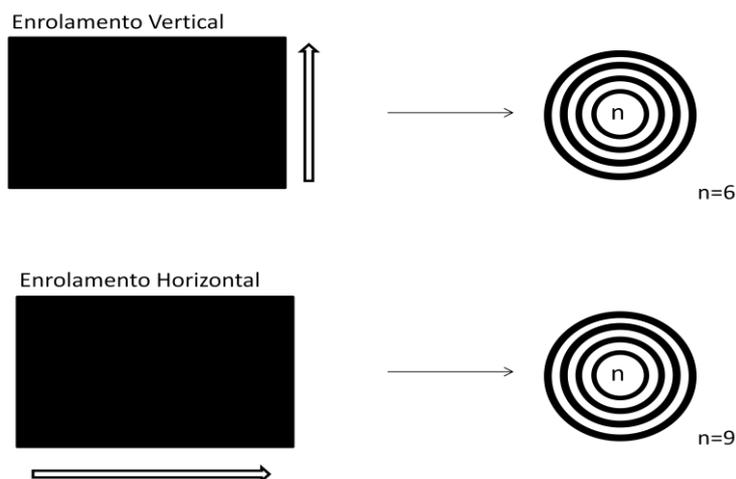


Figura 3.6 – Diferentes sentidos de enrolamento das membranas de *VACNTs* geram diferentes números de camadas, o enrolamento vertical leva à formação de 6 camadas enquanto o horizontal leva à formação de 9 camadas.

Após o enrolamento da membrana, o tubo formado é encaixado em dois tubos de silicone maleável em cada extremidade, o tubo é vedado na lateral com silicone acético mantendo as extremidades abertas, é então reservado para o período de cura do silicone acético por um período de 24 horas.

3.4.2 Fluxo Externo com Diferença de Pressão

Nesta montagem a membrana de *VACNTs* possui dimensão de 5 x 10 cm, é enrolada no sentido horizontal levando á formação de 6 camadas de membrana, é vedada tanto na lateral quanto em uma das extremidades com um tubo de silicone maleável. A extremidade livre é conectada á tubulação de sucção da bomba peristáltica. A membrana fica submersa no meio onde há a mistura de água e óleo, quando a bomba é ligada ocorre diferença de pressão entre o meio externo (mistura água/óleo) e o meio interno do tubo, a diferença de pressão faz com que o líquido flua do meio externo para o interior do tubo formado pela membrana. O sistema apresentado na Figura 3.7 ilustra o esquema de funcionamento descrito acima.

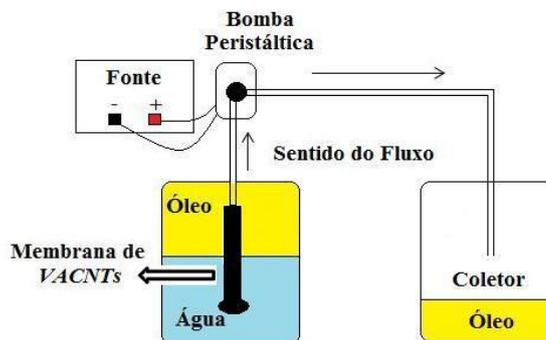


Figura 3.7 – Sistema de fluxo externo da mistura água/óleo com diferença de pressão.

Foram realizados testes com 50 mL de óleo mineral em um recipiente contendo 150 mL de água destilada, a membrana de VACNTs é conectada á bomba peristáltica e é inserida no recipiente para que os testes sejam realizados.

3.4.3 Fluxo Externo sob Pressão Atmosférica

A membrana de VACNTs com dimensão de 10 x 15 cm é enrolada apenas uma vez no sentido horizontal formando um cilindro com 3 cm de diâmetro, é então vedada na lateral, com o auxílio do silicone acético, e em uma das extremidades com um disco de membrana de VACNTs com diâmetro de 4 cm, formando um ‘copo’ de membrana de VACNTs.

O ‘copo’ de membrana de VACNTs é preso a um suporte e submerso no béquer contendo a mistura água/óleo, o líquido que flui do meio externo para o interior da membrana é sugado com o auxílio da bomba peristáltica. O esquema de funcionamento do sistema está ilustrado na Figura 3.8.

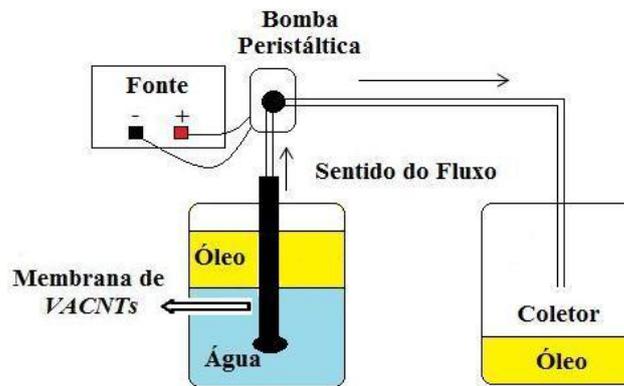


Figura 3.8 – Sistema de fluxo externo da mistura água/óleo sob pressão atmosférica.

Foram realizados testes com óleo mineral, óleo diesel, óleo Vitrea 100 e azeite de oliva extra virgem. Neste formato de teste, 50 mL do óleo foram adicionados à 50 mL de água destilada, tanto separadamente quanto em forma de emulsão. Para a formação de emulsão sem surfactantes água e óleo foram agitados manualmente durante 5 minutos e sonicados durante 1 minuto em ultrassom e agitados novamente por mais 1 minuto. No caso do óleo diesel, também foram realizados testes com água do mar, com e sem partículas sólidas de areia.

Foram também realizados testes com a adição de surfactante, detergente neutro, na mistura de água e óleo diesel. Foram testadas diferentes concentrações de detergente na mistura para avaliar a eficiência da membrana na separação de misturas estabilizadas por surfactantes. Em misturas de 50/50 a proporção água/óleo, foram adicionados 0,3 mL de detergente, com o auxílio de um conta-gotas. Foram preparados 6 béquers adicionando-se 1, 2, 3, 4, 5, e 10 gotas de detergente nas misturas água/óleo de cada béquer.

3.5 Caracterização das Misturas Água/Óleo - Absorbância

Para caracterizar os líquidos utilizados nos processos de filtração foi utilizado o espectrofotômetro modelo U3501 – HITACHI instalado no LAS/INPE. Foram obtidos espectros de absorbância das amostras de água e óleo antes e depois dos processos de filtração. Esta técnica foi importante para evidenciar a presença de água no óleo filtrado, assim como verificar a presença de óleo na água depois de filtrada.

Foi realizada leitura das amostras desde 200nm até 2500 nm, utilizando-se duas lâmpadas: lâmpada de Deutério (*D2 lamp*) que realizava a varredura do espectro de 200 nm -330 nm, e lâmpada de Tungstênio-Iodo (*WI lamp*) realizando a varredura de 330 nm – 2500 nm.

4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos. As amostras de nanotubos de carbono verticalmente alinhados sintetizadas - *VACNTs* e as funcionalizadas - *VACNTs-CO₂*, foram caracterizadas quanto aos aspectos morfológicos e estruturais, por MEV e espectroscopia Raman, respectivamente. Também foram realizadas análises superficiais através da medição do ângulo de contato. Depois de caracterizadas, as amostras que apresentaram melhores resultados foram utilizadas nos testes de separação entre água e óleo.

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os *VACNTs* foram sintetizados utilizando-se *CVD* térmico. Para seu crescimento foram utilizadas como substrato telas de aço inox 304 AISI, com malhas de 100, 150 e 200 *mesh*. Além das malhas, os substratos possuem algumas características distintas como diâmetro do fio, abertura da malha e porcentagem da área de abertura. As especificações de cada malha estão listadas na Tabela 4.1, a Figura 4.1 apresenta imagens de MEV das malhas utilizadas como substratos evidenciando suas diferentes características.

Tabela 4.1 Características das malhas de aço inox 304 AISI utilizadas como substrato.

Malha (<i>mesh</i>)	Espessura do fio (mm)	Abertura (mm)	Área de abertura
100	0,10	0,15	36,8 %
150	0,06	0,11	41,7 %
200	0,05	0,07	36,7 %

As imagens de MEV da Figura 4.1 nos permitem inferir que a malha de 200 *mesh* possui maior superfície de contato para que ocorra o crescimento dos *VACNTs*. A malha

de 200 *mesh* apresenta área de abertura muito próxima a da malha de 100 *mesh*, porém sua área de contato é superior devido à espessura do fio e a sua trama. A trama da malha

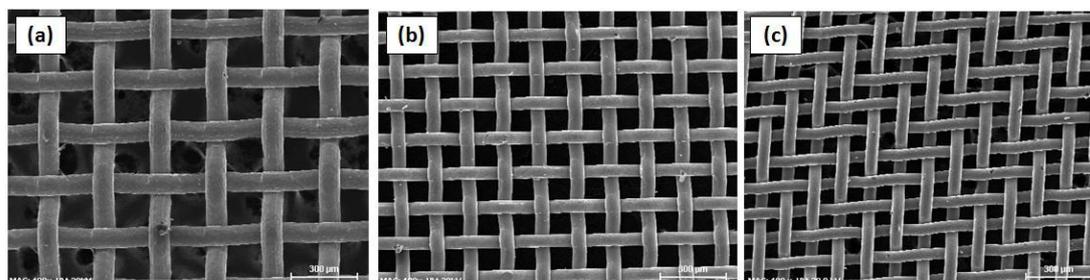


Figura 4.1 – Imagem de MEV das malhas de aço inox com (a) 100, (b) 150 e (c) 200 *mesh*.
(Ampliação de 100 vezes e barra de tamanho de 300 µm).

de 200 *mesh* é diferente das demais, pois os fios trançados passam sobre dois fios antes de passarem sob outros dois fios, enquanto as outras malhas passam sobre um fio antes de passar sob outro único fio, isto faz com que a malha de 200 *mesh* seja mais fechada e maleável.

Antes do crescimento dos *VACNTs* as malhas de aço inox passam por um processo de deposição de filme de silício amorfo em um reator de *CVD* assistido por plasma, como descrito no capítulo anterior. A Figura 4.2 apresenta uma montagem de imagens da malha de aço inox de 200 *mesh* após a deposição do filme de silício amorfo. É possível notar que o filme de silício não altera as características da malha.

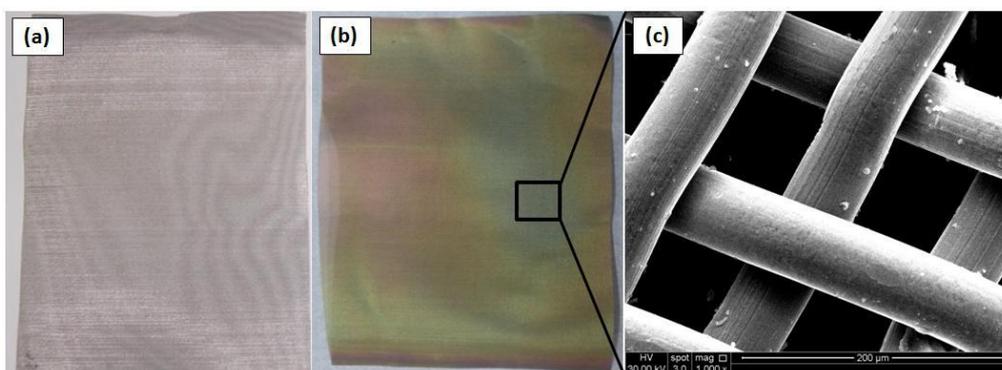


Figura 4.2 – As imagens (a) e (b) apresentam a malha de 200 *mesh* antes e depois da deposição de silício amorfo, respectivamente. A imagem (c), obtida por MEV, é uma ampliação após a deposição do filme. (Em (c) a ampliação é de 1000 vezes e barra de tamanho de 200 µm).

Os *VACNTs* foram sintetizados por processo de *CVD* térmico, tendo como partícula catalisadora o ferro obtido da pirólise do ferroceno. A cânfora fornece o carbono necessário para que o crescimento dos nanotubos ocorra. A Figura 4.3 apresenta imagens de MEV dos *VACNTs* crescidos sobre as malhas de 100 *mesh*. Observa-se que a densidade dos *VACNTs* sintetizados é bastante elevada e os nanotubos apresentam comprimento aproximado de 50 µm. A Figura 4.3(c) de alta resolução evidencia a elevada quantidade de partículas de Fe na estrutura e na superfície dos nanotubos.

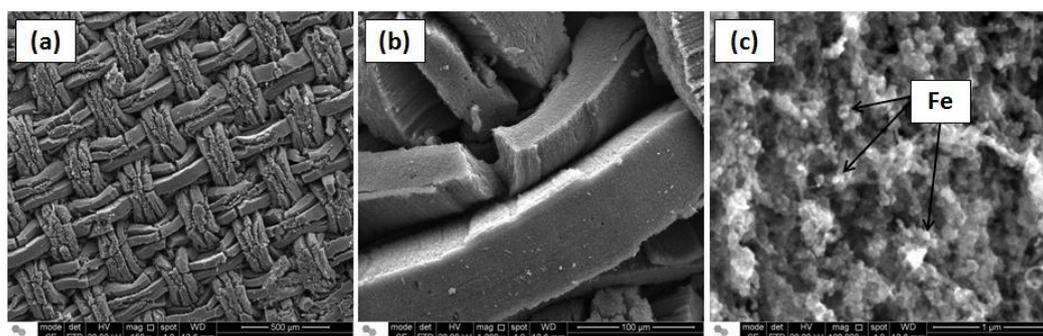


Figura 4.3 – *VACNTs* crescidos sobre malha de 100 *mesh*. As imagens (a), (b) e (c) apresentam ampliação de 150, 1.000 e 100.000 vezes, com barras de tamanho de 500 µm, 100µm e 1µm, respectivamente.

Na Figura 4.4 é possível observar os *VACNTs* crescidos sobre a malha de 150 *mesh*, nesta malha a densidade dos nanotubos crescidos é inferior à da malha de 100 *mesh* e o crescimento não ocorre de maneira uniforme. Os nanotubos apresentam comprimento aproximado de 20 μm .

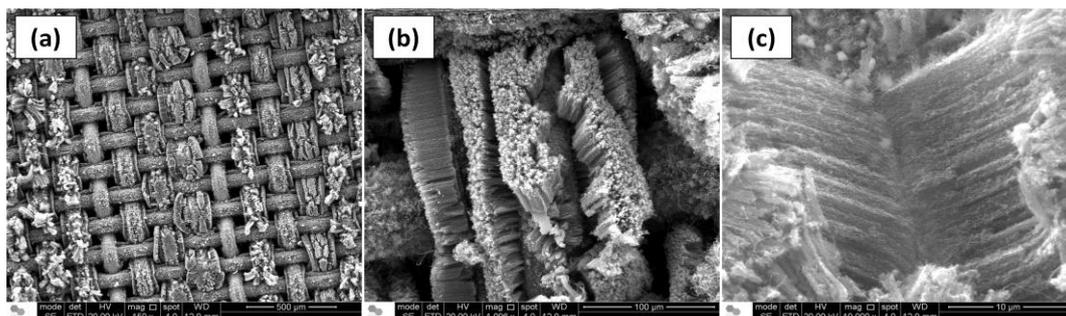


Figura 4.4 – *VACNTs* crescidos sobre malha de 150 *mesh*. As imagens (a), (b) e (c) apresentam ampliação de 150, 1.000 e 10.000 vezes, com barras de tamanho de 500 μm , 100 μm e 10 μm , respectivamente.

Os *VACNTs* crescidos sobre a malha de 200 *mesh* podem ser visualizados na Figura 4.5, é possível observar que a densidade dos nanotubos crescidos é bastante elevada e estão distribuídos de maneira uniforme sobre a superfície da malha. Apresentam comprimento aproximado de 40 μm . A Figura 4.5 (c) de alta resolução permite a visualização do excesso de partículas de Fe na superfície e na estrutura dos nanotubos.

Os *VACNTs* obtidos neste trabalho são superhidrofóbicos, devido à forte interação entre os tubos dada pelas forças de van der Waals. A fim de aumentar e estabilizar sua característica superhidrofóbica a técnica de irradiação a laser de CO_2 , apresentada por Ramos et al. (2011), foi aplicada.

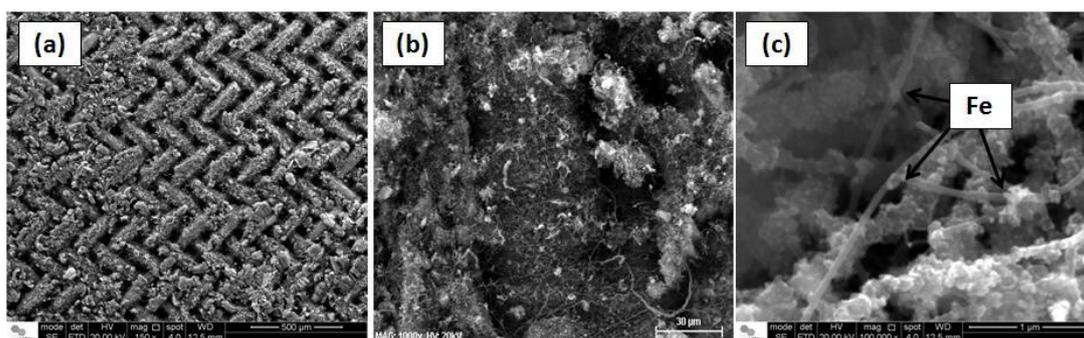


Figura 4.5 - VACNTs crescidos sobre malha de 200 *mesh*. As imagens (a), (b) e (c) apresentam ampliação de 150, 1.000 e 100.000 vezes, com barras de tamanho de 500 μm , 30 μm e 1 μm , respectivamente

Os parâmetros de irradiação ajustáveis são número de ciclos de aquecimento (N), velocidade de varredura (V) e Resolução (R), em pontos por polegadas (ppp). A intensidade de irradiação (I) e a distância (d) do feixe de laser à amostra foram mantidas fixas, sendo $d = 19$ cm. Cada um desses parâmetros foram cuidadosamente ajustados, afim de evitar danos à superfície dos VACNTs. A tabela 4.2 apresenta os parâmetros que foram testados.

Tabela 4.2 – Parâmetros de irradiação do laser de CO₂.

Potência de saída do laser	Intensidade de Irradiação	Número de Ciclos de aquecimento	Velocidade de Varredura (mm.s^{-1})	Resolução (ppp)
7 %	5 kW.cm^{-2}	2, 3 e 4	1.000 e 2.000	300 e 400

Na Figura 4.6 são apresentadas imagens obtidas por MEV de amostras das malhas de 100, 150 e 200 *mesh* de VACNTs-CO₂ irradiadas a laser com os seguintes parâmetros: $N=2$, $R=300$ ppp, $I=5$ kW.cm^{-2} sendo a velocidade o parâmetro variável, onde $V_1=1.000$ mm.s^{-1} e $V_2=2.000$ mm.s^{-1} . As imagens 5.6 (a) e (d) são características dos VACNTs após a irradiação a laser sobre a malha de 100 *mesh*, enquanto as imagens 4.6 (b) e (e) são da malha de 150 *mesh* e 4.6 (c) e (f) são da malha de 200 *mesh*, onde a velocidade

de varredura é o parâmetro variável, sendo em (a, b e c) $V_1=1.000 \text{ mm.s}^{-1}$ e em (d, e e f) $V_2=2.000 \text{ mm.s}^{-1}$.

A análise das Figuras 4.4 e 4.6 nos permitem observar que o crescimento dos *VACNTs* na malha de 150 *mesh* não ocorre de maneira uniformemente distribuída. Esta característica de crescimento esteve presente em todas as malhas de 150 *mesh* utilizadas para crescimento de *VACNTs*, por essa razão a malha de 150 *mesh* não foi utilizada nos testes seguintes.

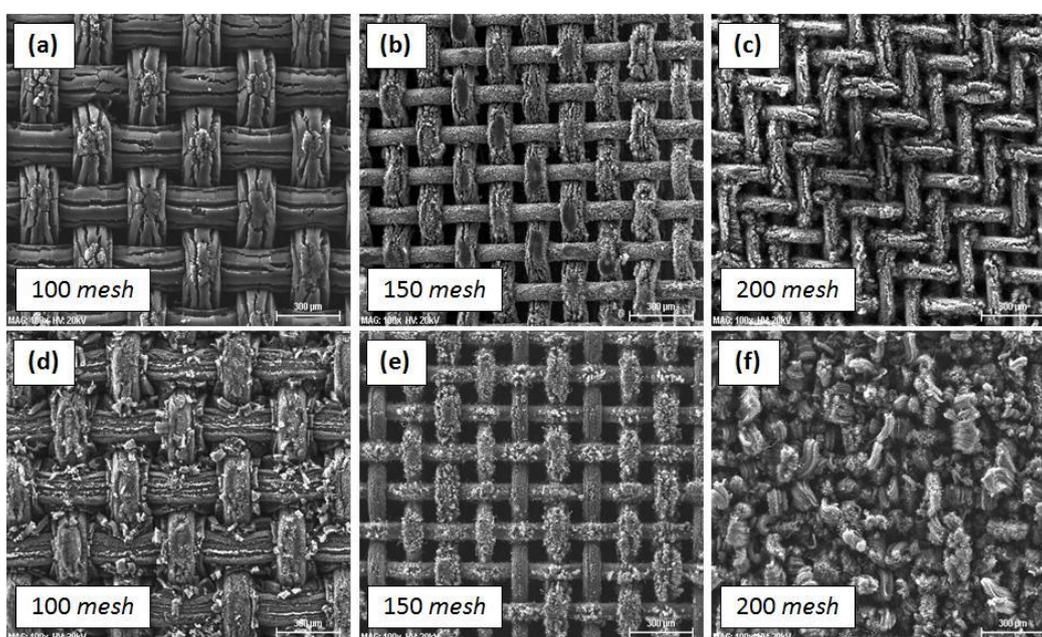


Figura 4.6 - Imagens de MEV das amostras de *VACNTs*- CO_2 irradiadas com $N=2$ e $R=300$ ppp. As imagens (a e d), (b e e) e (c e f) são de *VACNTs*- CO_2 sobre as malhas 100, 150 e 200 *mesh*, respectivamente. A velocidade de varredura em (a), (b) e (c) foi de $V_1=1.000 \text{ mm.s}^{-1}$, enquanto em (d), (e) e (f) $V_2= 2.000 \text{ mm.s}^{-1}$. (Ampliação de 100 vezes e barra de tamanho de 300 μm).

Para este trabalho é interessante que a superfície dos *VACNTs* seja preservada ao máximo e apenas as extremidades dos nanotubos sofram fusão, fazendo com que ocorra aprisionamento de ar entre os nanotubos aumentando sua hidrofobicidade. O número de

ciclos e a velocidade de varredura afetam o processo ablativo das amostras, sendo que, quanto maiores os números de ciclos maiores serão os danos, uma vez que materiais carbonosos são altamente absorvedores de energia.

Ao analisar a Figura 4.6 verifica-se que os VACNTs irradiados com o feixe de laser de CO₂ sofrem remoção do carbono amorfo em sua superfície, contanto o alinhamento dos VACNTs após a irradiação mantém-se inalterado, preservando algumas das características dos nanotubos alinhados. Quando a velocidade de varredura é mais elevada ($V_2=2.000 \text{ mm.s}^{-1}$) a superfície sofre mais danos. É possível observar que essa alta absorção de energia pelos nanotubos provoca “ruptura” da superfície dos mesmos.

A remoção das micro-estruturas na superfície das amostras relaciona-se com a resolução do laser, a qual foi mantida constante e igual a 300 pontos por polegada (300 ppp) neste primeiro experimento. Significando que cada lado da amostra de 2,54 cm é irradiado com 300 pulsos. Isto nos leva a entender que haverá regiões na superfície dos VACNTs em que o laser irradia mais vezes, ou seja, ocorre uma sobreposição da área irradiada, uma vez que o diâmetro do feixe é de 300 μm , gerando maiores danos a essa região.

O principal resultado esperado é a obtenção de uma superfície de VACNTs superhidrofóbica e estável, quando a técnica de irradiação a laser de CO₂ é empregada. Isto seria possível se houvesse a formação de uma estrutura tipo-gaiola, responsável pelo aprisionamento de ar sobre a superfície, inibindo ainda mais a sua interação com a água, como no trabalho apresentado por RAMOS et al., 2010, no qual a estrutura tipo gaiola foi criada devido à fusão das pontas dos tubos provocadas pela energia absorvida do laser de CO₂.

Nas Figuras 4.7 e 4.8 estão apresentadas algumas imagens de MEV de alta resolução de amostras da malha de 200 *mesh* irradiadas com laser de CO₂. As amostras foram irradiadas com potência de 7 % correspondente à intensidade de $I= 5 \text{ kW.cm}^{-2}$, com velocidades $V_1= 1000 \text{ mm.s}^{-1}$ e $V_2=2000 \text{ mm.s}^{-1}$, número de ciclos de aquecimento $N=2$, $N=3$ e $N=4$ e resoluções $R_1=300 \text{ ppp}$ e $R_2=400 \text{ ppp}$.

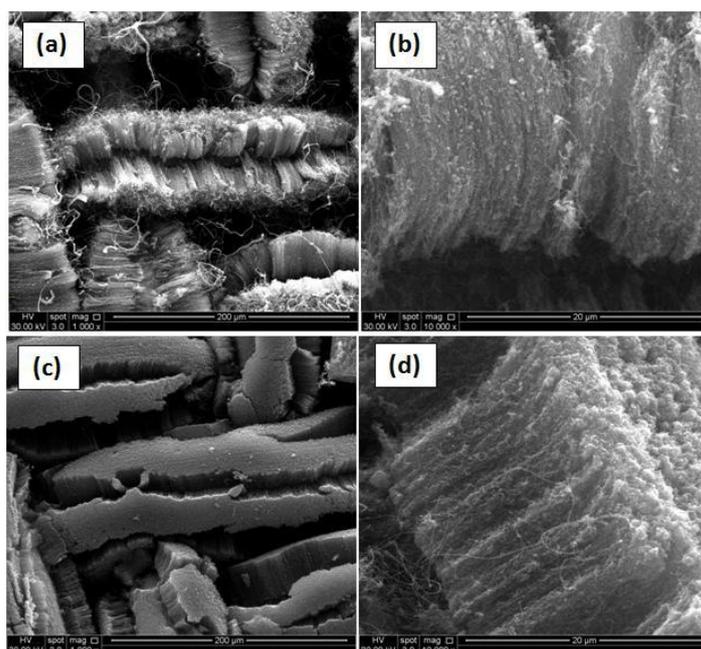


Figura 4.7 – VACNTs-CO₂ sobre malha de 200 *mesh* irradiados com velocidade $V_1=1000 \text{ mm.s}^{-1}$ e $R_1=300 \text{ ppp}$, sendo: em (a) N=3 e (b) é sua ampliação. Em (c) N=4 e (d) é sua ampliação. (Ampliações de 1.000 vezes com barras de tamanho de 200 μm em (a) e (c), e 10.000 vezes com barras de tamanho de 20 μm em (b) e (d)).

Analisando as imagens da Figura 4.7 é possível verificar que não ocorre a formação de estrutura tipo-gaiola esperada, após a irradiação a laser de CO₂ os VACNTs sofrem modificações superficiais como remoção de carbono não alinhado ou carbono amorfo, porém, não apresentam fusão das pontas do nanotubos propiciando o aprisionamento de ar entre suas paredes. O mesmo pode ser observado na Figura 4.8 que apresenta imagens de VACNTs irradiados com maior velocidade e maior resolução, ou seja, os pulsos de irradiação estão mais próximos uns dos outros e poderiam acentuar a ação do laser de CO₂ na estrutura dos nanotubos, porém, tal resultado não ocorre como pode ser verificado nas imagens da Figura 4.8.

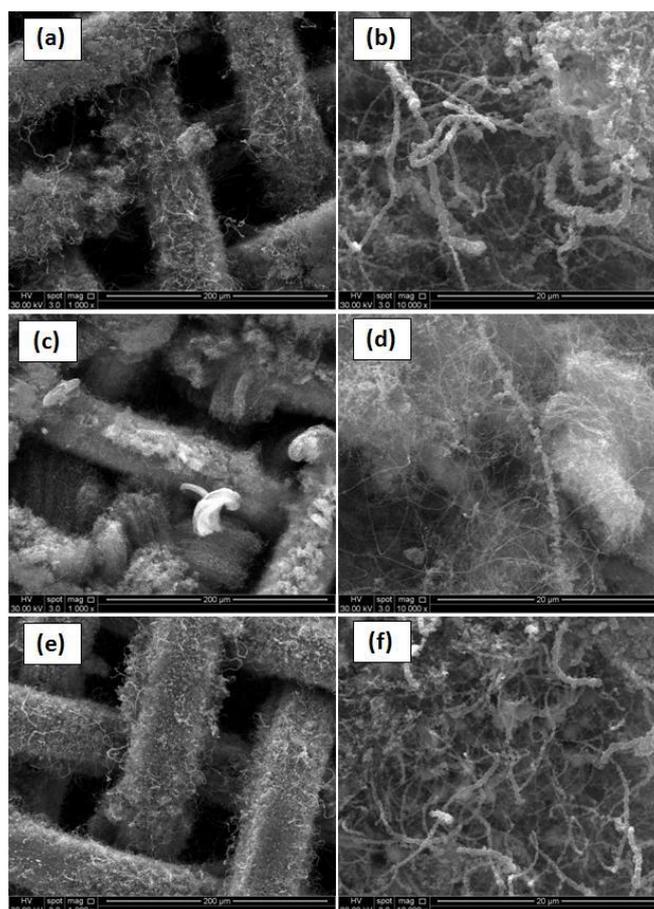


Figura 4.8 – VACNTs-CO₂ sobre malha de 200 *mesh* irradiados com os parâmetros $R_2=400$ ppp e $V_2=2000$ mm.s⁻¹, sendo em (a) N=2, e (b) é sua ampliação. Em (c) N=3, sendo (d) sua ampliação, e (e) N=4, sendo (f) sua ampliação. (Ampliações de 1.000 vezes com barras de tamanho de 200 μm em (a), (c) e (e), e 10.000 vezes com barras de tamanho de 20 μm em (b), (d) e (f)).

Mesmo após N=4 ciclos de aquecimento, Figura 4.8 (e) e (f), a parede dos nanotubos não sofrem fusão, permanecendo praticamente inalterados. Testes realizados com mais ciclos de aquecimento, maior resolução e maior intensidade destroem a capacidade hidrofóbica dos nanotubos quando irradiados com laser de CO₂. Isto por que a capacidade de dissipação da energia absorvida na irradiação, pelas malhas de aço inox recobertas com VACNTs, é baixa quando comparada com um substrato maciço.

4.2 Espectroscopia Raman

A irradiação a laser de CO₂ afeta a estrutura física dos filmes de VACNTs. Isto por que o laser provoca um alto aquecimento local, levando à purificação dos filmes de VACNTs pela remoção de carbono amorfo. Para avaliar estas considerações, as Figuras 4.9 e 4.10 mostram os espectros Raman (514,5 nm) de primeira e segunda ordem, das amostras de VACNTs e VACNTs-CO₂, obtidos com diferentes parâmetros de irradiação do laser, nas malhas de aço inox de 100 e 200 *mesh*.

Os espectros das Figuras 4.9 e 4.10 (a) são característicos dos nanotubos de carbono antes da irradiação a laser, já os espectros ((b) e (c)) representam os nanotubos após a irradiação onde os parâmetros variáveis são: N=2, R=300 ppp e V₁=1.000 mm.s⁻¹ nos espectros 4.9 e 4.10 (b), enquanto N=4, R=400 ppp e V₂=2.000 mm.s⁻¹ nos espectros 4.9 e 4.10 (c).

Para o espectro de primeira ordem, a principal análise se refere aos picos 1350 cm⁻¹ (banda D) e 1582 cm⁻¹ (banda G), atribuídas a materiais carbonosos desordenados e aos planos vibracionais da grafite, respectivamente, e uma banda pouco intensa em torno de 1620 cm⁻¹ (banda D'). As bandas apresentadas nos espectros de segunda ordem de 2700, 2940 e 3244 cm⁻¹, são atribuídas aos modos vibracionais G', D+G e 2D', respectivamente.

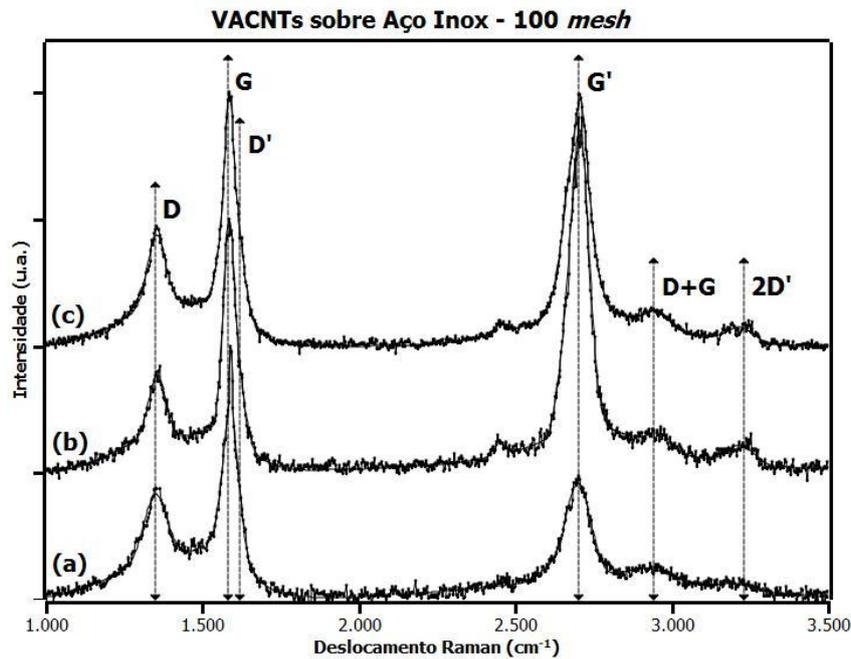


Figura 4.9 - Espectro Raman (1ª e 2ª ordem) das amostras de (a) VACNTs.

Os parâmetros de irradiação dos VACNTs-CO₂ são: em (b) $V_1=1.000 \text{ mm.s}^{-1}$, $R=300 \text{ ppp}$ e $N=2$ e em (c) $V_2=2.000 \text{ mm.s}^{-1}$, $R=400 \text{ ppp}$ e $N=4$, sobre malha de 100 mesh.

A intensidade da banda D é considerada dependente dos defeitos, em princípio, quanto maior o número de defeitos maior a intensidade da banda. Baranov et al. (1987) afirmam que, de acordo com a teoria de dupla ressonância, os defeitos do cristal espalham os elétrons excitados. A razão I_D/I_G tem sido usada para correlacionar a pureza estrutural dos materiais grafíticos ao tamanho de domínio cristalino (ANTUNES, 2006), ela indica o quão importante é a contribuição direta dos defeitos na estrutura do material, uma vez que a banda D está relacionada aos defeitos na rede e a banda G à repetibilidade da rede. A Tabela 4.3 apresenta as razões I_D/I_G e as larguras à meia altura (FWHM) dos espectros apresentados, bem como as intensidades $I_{G'}$ dos picos da banda G' no espectro de segunda ordem.

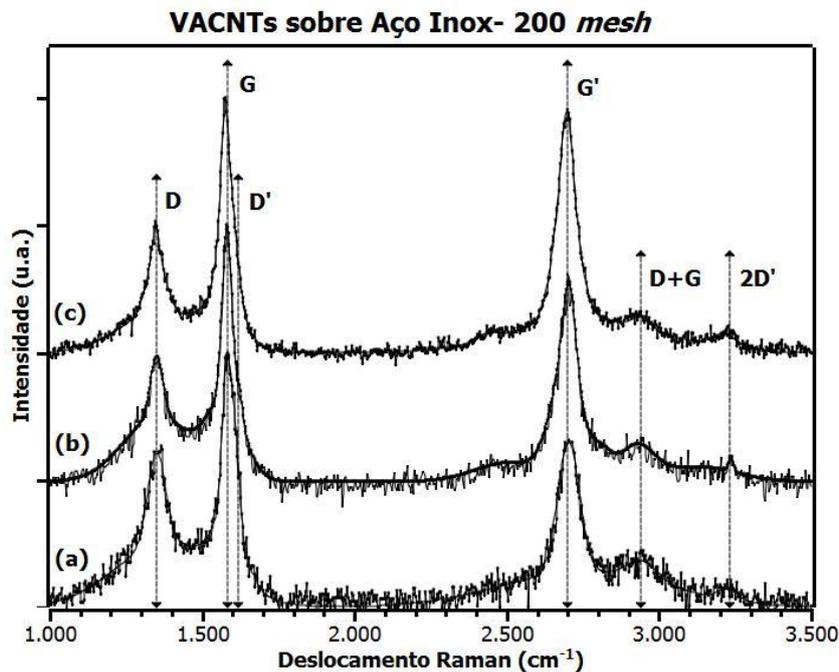


Figura 4.10 - Espectro Raman (1^a e 2^a ordem) das amostras de (a) VACNTs.

Os parâmetros de irradiação dos VACNTs-CO₂ são: em (b) V₁=1.000 mm.s⁻¹, R=300 ppp e N=2 e em (c) V₂=2.000 mm.s⁻¹, R=400 ppp e N=4, sobre malha de 200 mesh.

Na malha de 100 mesh, os filmes de VACNTs-CO₂ não mostram mudanças significativas nas intensidades das bandas D após as irradiações a laser. Quando a irradiação é mais agressiva, isto é, com menor velocidade, a intensidade da banda D, do espectro 4.9 (b), praticamente não sofre redução em relação à intensidade da banda dos VACNTs antes das irradiações (espectro 4.9 (a)). A energia fornecida pelo laser de CO₂ foi responsável pela pequena remoção de carbono desordenado presente na superfície dos VACNTs, expondo parcialmente os tubos das camadas mais internas, que são menos afetados por efeitos de desordem (RAMOS, 2011). Quando a energia do laser é menor, tornando-o mais agressivo, as intensidades das bandas D, do espectro 4.9 (c), também não sofrem aumento significativo em relação à intensidade da banda antes da irradiação.

Os VACNTs-CO₂ irradiados sobre a malha de 200 mesh apresentam leve redução na intensidade da banda D, tanto para a irradiação menos agressiva (4.10 (b)) quanto para a

irradiação mais agressiva (4.10 (c)). A irradiação com o laser de CO₂ resultou em estreitamento das bandas D e G, em ambas as malhas de 100 e 200 *mesh*, após ambos os tratamentos com laser de CO₂, como pode ser visto na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Razões I_D/I_G, intensidades das bandas G' e largura a meia altura (FWHM) dos espectros dos VACNTs (a) e VACNTs-CO₂ ((b) e (c)) sobre malhas de 100 e 200 *mesh*.

Malha	Espectro	I _D /I _G	FWHM _D	FWHM _G	I _{G'}
100 <i>mesh</i>	(a)	0,44	135,6	68,2	0,49
	(b)	0,41	106,0	64,4	1,38
	(c)	0,47	87,1	45,5	0,98
200 <i>mesh</i>	(a)	0,64	105,0	81,7	0,66
	(b)	0,50	93,3	66,1	0,82
	(c)	0,53	77,8	58,3	0,97

A razão I_D/I_G dos VACNTs-CO₂ sintetizados sobre a malha de 100 *mesh*, sofre redução após a irradiação menos agressiva e se eleva após a irradiação mais agressiva, indicando que a contribuição dos defeitos é mais significativa que a contribuição da repetibilidade quando a energia aplicada pelo laser de CO₂ sobre os VACNTs é maior.

Os VACNTs-CO₂, sintetizados sobre a malha de 200 *mesh*, apresentam resultados distintos, pois após o primeiro tratamento a razão I_D/I_G sofre diminuição em relação à razão dos VACNTs sem tratamento a laser de CO₂, porém após o segundo tratamento a razão I_D/I_G também sofre queda, só que menos acentuada. Este resultado nos permite interpretar que a contribuição da intensidade da banda G é maior que a contribuição dos defeitos após ambos os tratamentos na malha de 200 *mesh*.

A elevação da intensidade da banda G' indica aumento da cristalinidade segundo Antunes et al. (2006), é possível observar que as intensidades da banda G' após as irradiações a laser de CO₂ apresentam aumento significativos quando comparadas com as intensidades antes da irradiação a laser, indicando que houve aumento da cristalinidade dos VACNTs-CO₂.

4.3 Ângulo de Contato

A medida do Ângulo de Contato (AC) estático da água é um dos parâmetros usados para caracterizar a superhidrofobicidade de uma superfície. Superfícies lisas de aço inox são pouco molhadas pela água, sendo que o AC varia entre 55-78° (LEE et al., 2011) de acordo com as características da superfície. Por outro lado o AC da água com a superfície das malhas de aço inox utilizadas variou entre 130°±2° (na malha de 200 *mesh*) e 142°±5° (na malha de 100 *mesh*). Estes valores são maiores que o de uma superfície plana devido à geometria das malhas de aço inox, cujas aberturas provocam aprisionamento de ar e diminuem a área de contato da base da gotícula com os fios da malha, aumentando o AC da superfície com a água. O que está de acordo com a relação descrita pela equação de Cassie –Baxter (Equação 2.5). A Figura 4.11 apresenta imagem de uma gota de água sobre a superfície dos VACNTs formando ângulo θ com a mesma.

Os VACNTs sintetizados sobre as malhas de aço inox produziram significativo aumento na hidrofobicidade das malhas. A Tabela 4.4 apresenta os resultados dos ACs medidos antes e após todas as irradiações a laser de CO₂ aplicados nas malhas de 100 e 200 *mesh*. Os VACNTs sintetizados sobre as malhas de 100 *mesh* apresentaram AC de 156,8°±8° antes da irradiação a laser, e nas malhas de 200 *mesh* o AC foi de 160,5°±3°. Devido ao crescimento não uniforme dos VACNTs sobre a malha de 150 *mesh* os resultados das medidas dos ACs não foram consistentes e a malha não foi utilizada posteriormente nos testes de filtração.

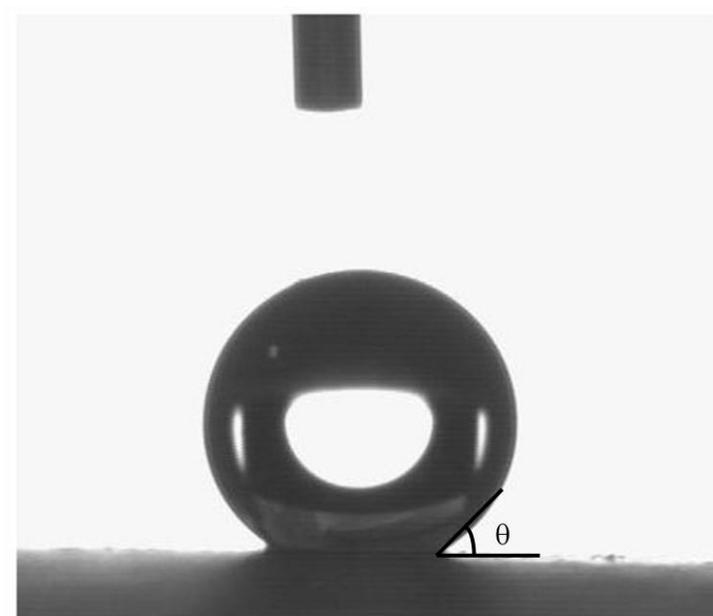


Figura 4.11 – Gota de água sobre a superfície de *VACNTs* formando ângulo de contato θ com a superfície.

Tabela 4.4 – Ângulos de Contato entre as superfícies dos *VACNTs* e dos *VACNTs-CO₂* e água.

Ângulo de contato (θ) dos <i>VACNTs</i> com a água								
Malha		Velocidade (mm.s ⁻¹)	R=300 ppp			R=400 ppp		
			N=2	N=3	N=4	N=2	N=3	N=4
100 <i>mesh</i>	156,8°±8°	V ₁ =1000	161°±2°	158°±6°	158°±5°	156°±6	156°±5°	141°±9°
		V ₂ =2000	151°±8	151°±4°	157°±3°	156°±7°	156°±1°	140°±5°
200 <i>mesh</i>	160,5°±3°	V ₁ =1000	155°±6°	155°±2°	161°±4°	162°±1°	159°±5°	159°±5°
		V ₂ =2000	159°±4°	160°±4°	163°±2°	168°±6°	157°±3°	155°±2°

Ao analisarmos os resultados apresentados na Tabela 4.4, verifica-se que a irradiação com laser não provocou aumento significativo da hidrofobicidade dos *VACNTs*, em alguns casos o AC antes do tratamento é maior que o AC obtido após o tratamento. Além do mais, a margem de flutuação dos ACs é muito grande, chegando a 9° em

alguns casos, o que não nos permite afirmar que a irradiação a laser tenha aumentado o AC dos VACNTs-CO₂ com a água.

A irradiação com laser de CO₂ foi aplicada devido ao fato de os resultados apresentados por Ramos et al. (2011) terem aumentado o AC dos VACNTs de 136°±4° para 161°±4° nos VACNTs-CO₂. Porém, o mesmo resultado não foi alcançado em nossos experimentos. Os VACNTs obtidos por Ramos et al. (2011) foram sintetizados pelo método *MWCVD* (*MicroWave Plasma Chemical Vapour Desposition*) utilizando um reator de plasma de micro-ondas, sendo a mistura de gases CH₄/H₂ e N₂ os precursores para o crescimento dos nanotubos. Os VACNTs obtidos por Ramos et al. (2011) eram de alta pureza e a densidade de crescimento era menor que os VACNTs sintetizados nesse trabalho. Seus nanotubos apresentavam hidrofobicidade instável, isto é, após 72 h de imersão em água o AC da superfície com uma gota de água foi reduzido para 125°±7°, isto porque a gota de água na superfície passa por um processo de transição dos estados de Cassie-Baxter para Wenzel (RAMOS et al., 2010). Após a irradiação a laser e imersão em água por 72 h o AC foi de 160°±6°, o que tornou a superfície superhidrofóbica estável. No caso dos VACNTs por nós sintetizados a superhidrofobicidade estável da superfície é atingida naturalmente, isto é, após imersão dos VACNTs em água durante 100 h sua hidrofobicidade não foi alterada. Fato que pode ser explicado pela síntese realizada pelo processo de CVD térmico gerar maior densidade de VACNTs nas amostras.

4.4 Testes de Pressão

Antes e após as irradiações com laser de CO₂ as membranas foram submetidas a testes de pressão de coluna d'água. Na Tabela 4.5 são apresentados os valores das pressões máximas suportadas pelas malhas recobertas com VACNTs-CO₂ antes de permitirem a passagem de água pela membrana.

Antes dos tratamentos a laser a pressão suportada pelos *VACNTs* na malha de 100 *mesh* foi de $P_{100}=3,83.10^3$ Pa, já na malha de 200 *mesh* a pressão máxima foi $P_{200}=9,81.10^3$ Pa. Ao analisarmos os dados apresentados na Tabela 4.5 verificamos que, de modo geral, os tratamentos a laser de CO_2 não contribuíram significativamente para o aumento da pressão limite suportada pelos *VACNTs*, exceto para os tratamentos na malha de 200 *mesh* onde $N=3$, $R=400$ ppp e $V_1=1000$ $mm.s^{-1}$ no qual a pressão foi $P=11,57.10^3$ Pa e para $N=3$, $R=300$ ppp e $V_2=2000$ $mm.s^{-1}$ onde a pressão foi $P=14,91.10^3$ Pa.

Tabela 4.5 – Pressão máxima exercida pela coluna d’água suportada pelos *VACNTs*- CO_2

Pressão Máxima (10^3 Pa)								
Malha		Velocidade ($mm.s^{-1}$)	R=300 ppp			R=400 ppp		
			N=2	N=3	N=4	N=2	N=3	N=4
100 <i>mesh</i>	3,83	$V_1=1000$	1,67	2,75	2,75	1,08	1,08	5,49
		$V_2=2000$	4,41	3,33	2,75	1,67	1,67	3,33
200 <i>mesh</i>	9,81	$V_1=1000$	5,49	5,00	8,24	5,49	11,57	6,67
		$V_2=2000$	6,08	14,91	5,00	4,41	5,49	4,41

No caso das irradiações mencionadas acima, a pressão máxima suportada por esses *VACNTs*- CO_2 foi maior que aquela suportada pelos *VACNTs* sobre a malha de 200 *mesh*, sugerindo que a irradiação a laser pudesse ter modificado a superfície dos *VACNTs*, porém a análise dos ângulos de contato fornecidos por esses tratamentos ($160^\circ \pm 4^\circ$ e $159^\circ \pm 5^\circ$, respectivamente) demonstram que não houve aumento da hidrofobicidade nesses *VACNTs*- CO_2 . Portanto o aumento de pressão apresentado pode ser atribuído à densidade de *VACNTs* na malha analisada, isto por que durante o crescimento algumas regiões da malha (10 x 15 cm) apresentam maior densidade de crescimento de nanotubos que outras, uma vez que as amostras que passaram pelos

tratamentos a laser de CO₂ são cortadas a partir desta mesma malha com dimensões de 2,5 x 2,5 cm.

Em alguns casos os tratamentos a laser até reduzem a pressão máxima suportada pela malha, assim como ocorreu para o ângulo de contato, nestes casos a densidade de VACNTs nas malhas pode ser menor e o tratamento a laser pode ter removido uma pequena parte das paredes dos nanotubos sem modificar profundamente suas estruturas.

Após a análise de todos os resultados apresentados, fica evidente que a irradiação a laser de CO₂ não traz grandes contribuições aos VACNTs por nós sintetizados em relação à hidrofobicidade dos mesmos, isto é, não houve a formação das estruturas tipo-gaiola, não houve aumento do ângulo de contato com a água e não houve aumento da capacidade de suportar a pressão exercida pela coluna de água após os tratamentos a laser de CO₂. Por estas razões para os testes de filtração foram utilizadas apenas malhas de 200 *mesh* recobertas com VACNTs, devido aos melhores resultados apresentados em relação às outras malhas testadas.

4.5 Testes de Filtração

Como descrito no capítulo anterior, foram realizados 3 tipos de testes de filtração para a separação entre água e óleo. A seguir serão apresentados os resultados obtidos em cada um dos diferentes testes.

4.5.1 Fluxo interno de Circulação

Para esta montagem do sistema foram utilizadas malhas de 200 *mesh* recobertas com VACNTs e enroladas, como apresentado no esquema da Figura 3.6. No primeiro momento foram utilizadas malhas enroladas verticalmente, formando 6 camadas de membrana. A membrana passou por um teste de resistência à passagem de água, isto é, foi submetida a fluxo de água durante 6 h para verificar se ocorreria vazamento através

da membrana após um tempo muito longo de contato com a água. Depois de decorridas as 6 h de circulação foi mantida água, em repouso, no interior da membrana por 16 h e então a membrana foi submetida novamente a mais 2 h de circulação de água. Após o ciclo do teste de resistência a membrana não apresentou vazamento de água. A Figura 4.12 apresenta o sistema montado para o teste de resistência e para os testes de filtração realizados posteriormente.

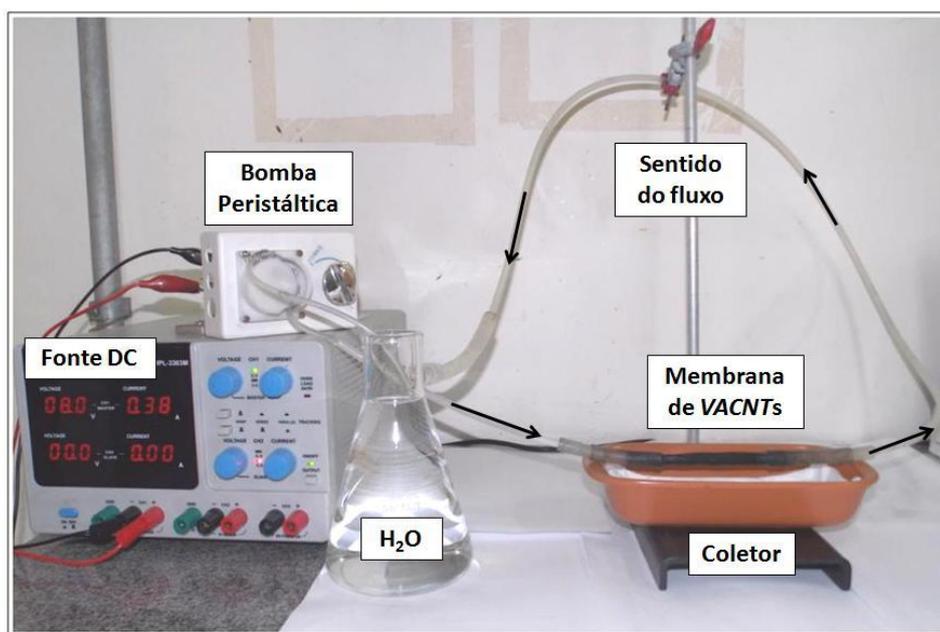


Figura 4.12 – Montagem do sistema para os testes de resistência à passagem de água e testes de filtração com fluxo interno de circulação, pela membrana de VACNTs.

Depois de verificada a resistência da membrana à passagem de água, foram iniciados os testes de separação entre água e óleo. Para o primeiro teste foram adicionados 20 mL de óleo mineral a 700 mL de água destilada em um kitassato, o óleo permaneceu na superfície uma vez que a mistura não foi emulsionada. A mangueira de sucção do sistema foi posicionada próximo ao menisco formado entre a água e o óleo, de maneira que sugava, em média, a mesma quantidade de água e óleo, o posicionamento da mangueira de sucção pode ser observado na Figura 4.13 (a).

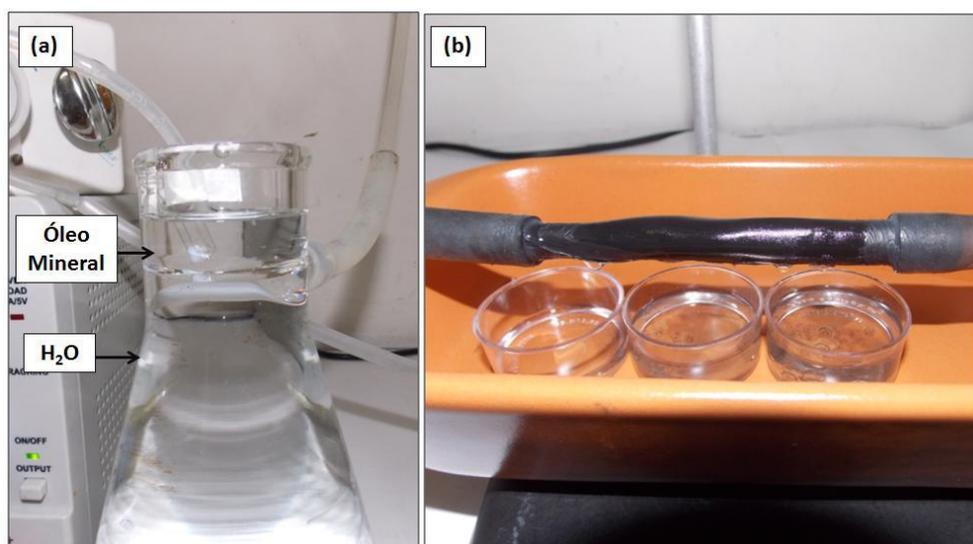


Figura 4.13 – (a) Óleo mineral sobre água antes do processo de separação. (b) Óleo mineral coletado nos recipientes após separação realizada pela membrana de VACNTs enrolada verticalmente.

A fonte de tensão variável foi ajustada para que a tensão de trabalho fosse de 6 V fazendo com que o fluxo de circulação fosse de 41 mL/min, como apresentado na Tabela 3.2. A mistura água/óleo era fluxada para o interior da membrana de filtração e o líquido que permeava a membrana era coletado. A Figura 4.13 (b) apresenta uma fotografia dos recipientes coletores posicionados abaixo da membrana de VACNTs durante o processo de filtração. É possível observar que a passagem do líquido que permeia a membrana ocorre de maneira não uniforme ao longo do comprimento da mesma, isto é, na região final da membrana, considerando que o fluxo interno ocorre da esquerda para a direita, a passagem de líquido é maior, uma vez que o terceiro recipiente coletor está mais cheio que os outros dois.

Após a análise do líquido coletado foi possível observar que o primeiro recipiente continha óleo mineral puro, isto é, não foi identificada a presença de água. No recipiente central identificou-se a presença de água junto ao óleo mineral, porém em menor quantidade do que no terceiro recipiente. A presença de nanotubos de carbono, diluídos em meio ao óleo coletado também foi identificada nos dois últimos recipientes. O teste

foi repetido três vezes com a mesma membrana, adicionando-se 20 mL de óleo mineral a 700 mL de água, o desempenho da membrana foi semelhante ao descrito acima nos testes seguintes, e os líquidos coletados nos últimos recipientes também revelaram a presença de pequeno volume de água junto ao óleo, porém com menor quantidade de nanotubos diluídos.

Após o término dos processos de filtração a quantidade de óleo coletada foi medida e comparada com a quantidade inicial de óleo adicionada. No primeiro teste foram coletados 17 mL de óleo mineral, no segundo e no terceiro teste foram coletados 18 mL, sendo que a quantidade de água encontrada em cada um dos três testes foi menor que 1 mL. Levando-se em conta que parte do óleo fica retida nas paredes da tubulação e na própria membrana de separação, pois esta permanece ‘molhada’ de óleo após o término do processo de filtração, não foi possível retirar 100 % do óleo adicionado. O tempo médio gasto para que quase todo o óleo fosse retirado da água foi de 10 minutos, em média 2 mL/min de óleo foram retirados da água.

O óleo que não passava através da membrana no primeiro ciclo retornava ao reservatório contendo água, a mistura água/óleo era então fluxada para o interior do sistema e filtrada novamente. O fluxo de circulação foi de 41 mL/min, e supondo que a sucção foi feita com 50% de água e 50% de óleo, foram circulados aproximadamente 350 mL de água pelo interior da membrana de VACNTs e menos de 1 mL de água conseguiu permeá-la. Apesar de terem sido adicionados 20 mL de óleo mineral e apenas $17,67 \pm 0,47$ mL terem sido coletados, a membrana de VACNTs apresenta elevada taxa de eficiência, pois 88,3% do óleo adicionado na água foi retirado e menos de 1 mL de água permeou a membrana.

É importante ressaltar que depois de finalizado o processo de filtração, isto é, depois de retirado o óleo da água, a água continuou sendo fluxada para o interior da membrana e não conseguiu permeá-la. A pequena quantidade de água que permeia a membrana durante o processo de filtração só o consegue porque, provavelmente, forma pequenas gotas circundadas por óleo e assim passam pelos vasos intercomunicantes formados

pelos *VACNTs* que recobrem a malha de aço inox, quando o óleo se esgota a água não consegue permear os vasos.

Testes de filtração com membranas enroladas verticalmente foram igualmente executados com azeite de oliva extra virgem e óleo Vitrea® 100 da Shell. Novamente, foram adicionados 20 mL de cada óleo em 700 mL de água destilada e realizados os processos de filtração. A Figura 4.14 apresenta imagens do azeite de oliva sobre a água (a) antes e (b) após o processo de filtração.

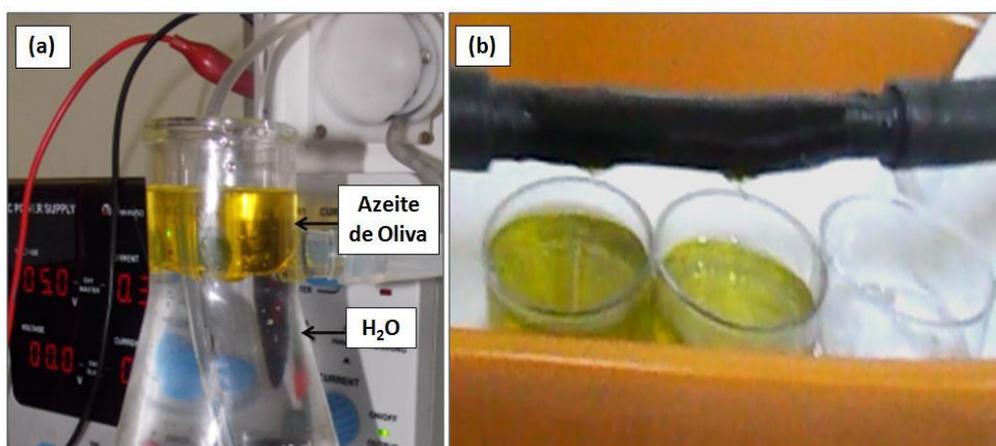


Figura 4.14 – (a) Azeite de oliva extra virgem sobre água antes do processo de separação. (b) Coletores sob a membrana de *VACNTs* contendo azeite após o processo de separação.

Nos testes com o azeite de oliva foram coletados $18,33 \pm 0,47$ mL de azeite após os três testes de filtração, o tempo médio de filtração foi de 7 minutos, uma vez que a viscosidade do azeite de oliva (79,7 mPa.s, a 20°C) é menor que a do óleo mineral (99,5 mPa.s, a 25°C), como apresentado na Tabela 3.1. Durante as filtrações pequena quantidade de água, menos que 1 mL, foi identificada no azeite coletado após a filtração. Foi identificada a presença de nanotubos de carbono dissolvidos no azeite, e também, o azeite coletado apresenta um aspecto mais turvo quando comparado com o azeite puro antes da filtração, fato que pode ser observado na Figura 4.14 (b), a qual mostra uma fotografia dos coletores contendo o azeite pós-filtração.

Na filtração do óleo Vitrea 100, cujas imagens são apresentadas na Figura 4.15, após os três processos de separação, foram coletados $17,33 \pm 0,47$ mL de óleo. O óleo Vitrea apresenta elevada viscosidade (88,43 mPa.s, a 40°C) quando comparado com o óleo mineral e azeite de oliva, por este motivo a filtração ocorre mais lentamente levando em média 17 minutos, e pela mesma razão grande quantidade do óleo fica retida nas paredes das tubulações, no reservatório e também na membrana de VACNTs após o término da filtração. A passagem de água pela membrana durante o processo de filtração ocorre em maior quantidade do que nos testes anteriores, em média 3 mL de água foram encontrados junto ao óleo coletado pós-filtração. E foi observado que ocorre a diluição de moléculas do óleo nessa água que permeia a membrana, visto que a mesma apresenta aspecto turvo e esbranquiçado.

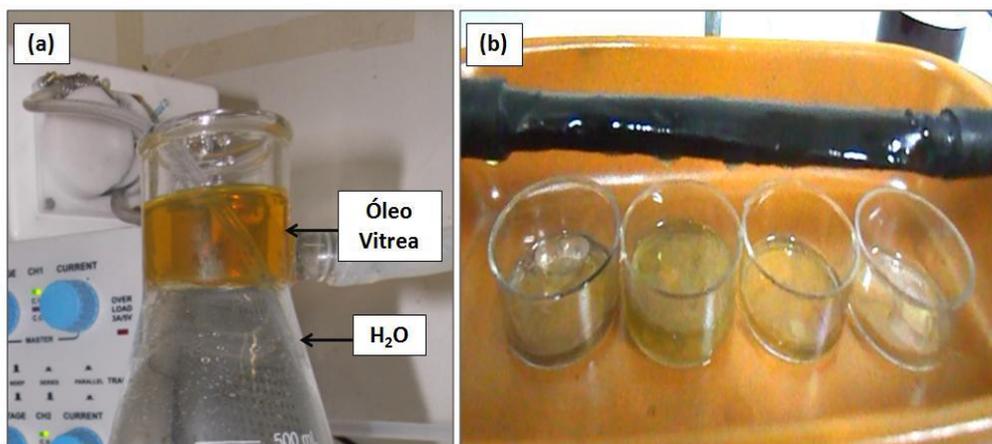


Figura 4.15 – (a) Óleo Vitrea 100 sobre água antes do processo de separação.

(b) Coletores sob a membrana de VACNTs contendo óleo Vitrea após o processo de separação.

Foram também realizados testes com a membrana de VACNTs enrolada horizontalmente, levando à formação de 9 camadas de membrana. Para esta configuração a separação entre água e óleo mineral ocorreu com maior eficiência, pois dos 20 mL adicionados em cada um dos três testes realizados foram coletados 19 mL, 18 mL e 19 mL, respectivamente. A Figura 4.16 apresenta imagens dos coletores utilizados. É importante ressaltar que não ocorre a passagem de água nesta configuração



Figura 4.16 – Fotografia da membrana de VACNTs enrolada horizontalmente e utilizada no processo de filtragem entre água e óleo mineral.

da membrana, porém o processo de filtração ocorre em maior tempo, quando comparado com o tempo gasto quando a membrana enrolada verticalmente é utilizada, pois leva em média 30 minutos para que $18,67 \pm 0,47$ mL de óleo seja filtrado pelo sistema, ou seja, a elevação do número de camadas gera maior resistência à passagem do óleo e também da água, que eventualmente conseguiria passar pela membrana, elevando sua eficácia.

4.5.2 Fluxo Externo com Diferença de Pressão

Para a realização dos experimentos com diferença de pressão foram utilizadas malha de aço inox de 200 *mesh*, recobertas com VACNTs e enroladas formando 6 camadas de membrana, como apresentado na seção 3.4.2 do Capítulo 3. A membrana foi vedada em uma extremidade e conectada á bomba de sucção, então foi submetida a testes de resistência a passagem de água.

Durante os testes de resistência a membrana foi submersa em um béquer contendo água destilada, a tensão na fonte foi ajustada em 10 V, cujo fluxo equivale a 81 mL/min. A

membrana permaneceu submersa por um período de 2 h com a bomba peristáltica ligada, porém nenhum volume de água permeou a membrana durante os testes. A Figura 4.17 (a) apresenta imagem da membrana de VACNTs vedada em uma das extremidades e em 4.17 (b) aparece a montagem do sistema para a realização dos testes de resistência à passagem de água.

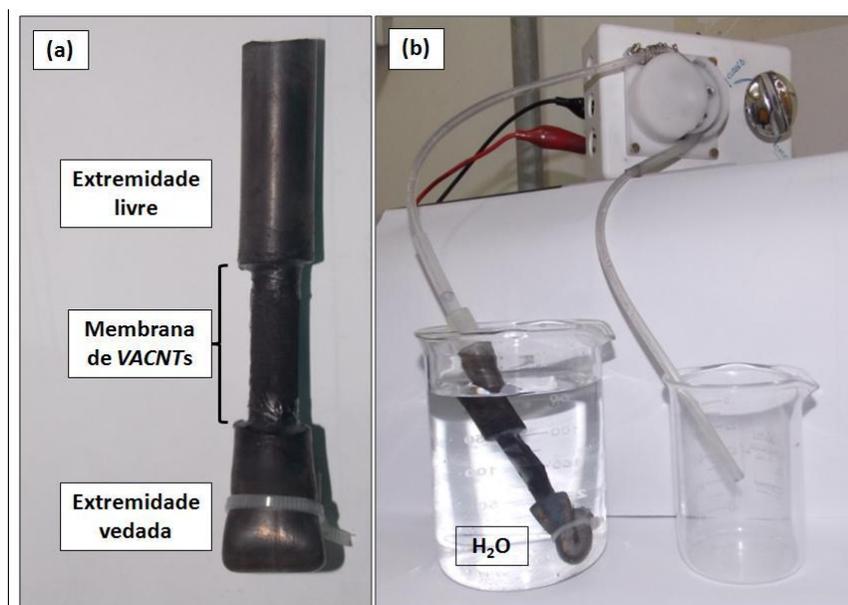


Figura 4.17 – (a) Ampliação da membrana de VACNTs vedada em uma das extremidades. (b) Montagem do sistema para os testes de resistência à passagem de água com diferença de pressão.

Após realizados os testes, e verificado que a membrana oferece resistência à passagem de água mesmo quando há diferença de pressão entre seu interior e seu exterior, a membrana foi submetida a testes de separação entre água e óleo mineral. São adicionados 50 mL de óleo mineral a 150 mL de água destilada em um béquer, a membrana conectada à bomba é submersa no béquer e o líquido que permeia a membrana é coletado.

Quando a bomba peristáltica é acionada cria-se uma diferença de pressão entre o interior e o exterior da membrana, sendo a pressão interna menor que a externa, espera-se que a membrana favoreça o fluxo de óleo do exterior para seu interior e impeça a passagem da água.

Ocorre a passagem do óleo do exterior para o interior da membrana como o esperado, porém, depois de consumido o óleo do ambiente a membrana não oferece resistência à água. A diferença de pressão rompe a capacidade hidrofóbica da membrana depois de recoberta por óleo permitindo assim a permeação de água através da membrana de VACNTs.

Na Figura 4.18 é possível observar que no recipiente coletor aparece óleo mineral com nanotubos diluídos, líquido escuro na superfície, e água com aspecto turvo e esbranquiçado, no fundo do recipiente, indicando que houve diluição de moléculas do óleo na água. Os espectros de absorbância, apresentados na Figura 4.19, confirmam que houve essa diluição.

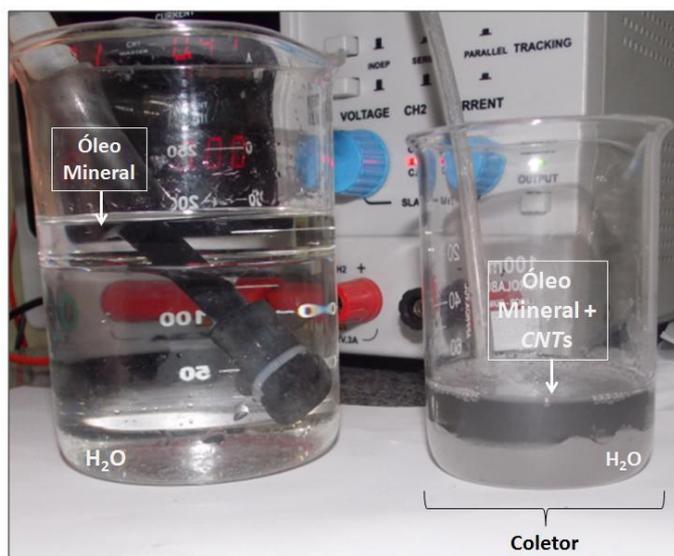


Figura 4.18 – Filtragem de óleo mineral presente na água utilizando membrana de VACNTs, sistema de fluxo externo com diferença de pressão. À esquerda béquer contendo água e óleo mineral antes da filtragem e à direita após a filtragem.

O espectro de absorvância da água após a filtragem (linha azul) sofre elevação na região dos comprimentos de onda de 300-1300 nm quando comparado com o espectro de absorvância da água destilada (linha preta), nesta região a porcentagem de luz absorvida pela água destilada é zero, porém, após a filtragem a absorvância eleva-se em média de 25 a 30 u.a.. Tal comportamento do espectro pode ser atribuído ao óleo mineral dissolvido na água que levou ao aumento da absorção dos comprimentos de onda irradiados no líquido.

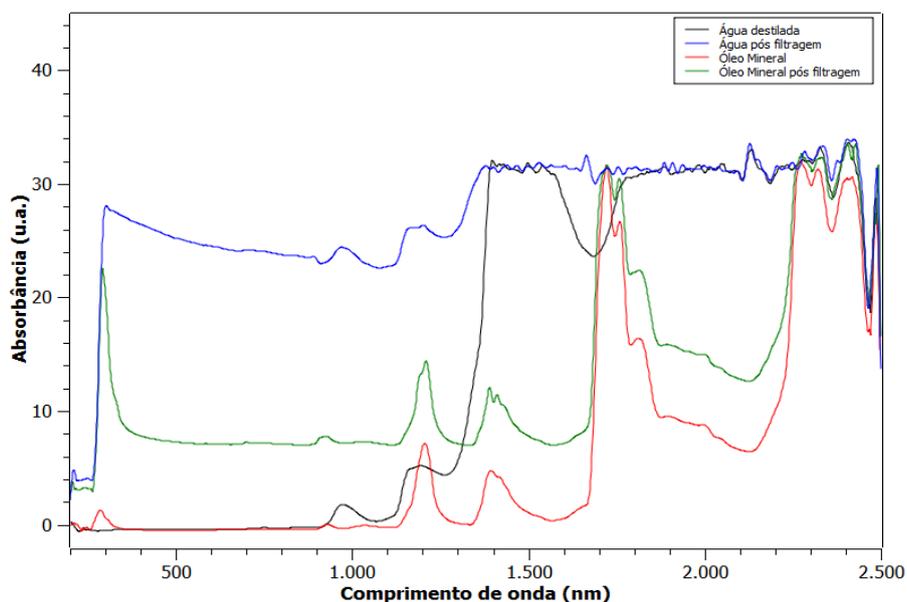


Figura 4.19 – Espectros de absorvância da água e do óleo mineral antes e após o processo de filtragem.

Na região entre 1600-1800 nm a absorvância da água após a filtragem é constante, aproximadamente 30 u.a., enquanto a absorvância nessa mesma região da água destilada apresenta diminuição seguida de elevação da absorvância formando um vale no espectro. O desaparecimento desse vale ocorre devido à sobreposição do espectro do óleo mineral que apresenta um pico de elevação da absorvância nessa região do

espectro, sendo então mais uma evidência de que ocorreu a diluição do óleo mineral na água destilada.

No espectro de absorvância do óleo mineral é possível observar que ocorre leve aumento da quantidade de luz absorvida ao longo de todo espectro, tal fato pode ser atribuído aos nanotubos dispersos no óleo após a filtragem, pois os *CNTs* são corpos escuros que absorvem mais luz e fazem com que todo o espectro do óleo mineral sofra elevação na intensidade da absorção dos comprimentos de onda irradiados.

4.5.3 Fluxo Externo sob Pressão Atmosférica

Para esta configuração de montagem o sistema foi utilizada malha de aço inox de 200 *mesh*, recoberta com *VACNTs* e enrolada formando um cilindro com 3 cm de diâmetro vedada em uma extremidade como explicado na seção 3.4.3 do Capítulo 3. Esta membrana também foi submetida a testes de resistência à passagem de água. A membrana foi presa por uma garra a um suporte vertical, então foi parcialmente submersa em um béquer contendo água destilada durante um período de 4 h, como pode ser observado na Figura 4.20. Depois de decorrido o período de submersão não foi verificada a presença de água no interior da membrana.

4.5.3.1 Separação de água e óleo não emulsificados

Para os testes de separação entre água e óleo não emulsificados foram utilizados óleo diesel, óleo mineral, azeite de oliva extra virgem e óleo Vitrea 100 da Shell. Inicialmente 50 mL de cada óleo foram adicionados em um béquer contendo 50 mL de água destilada, exceto o azeite de oliva cujo volume inicial adicionado foi de 25 mL em 25 mL de água destilada. A membrana de *VACNTs* foi inserida no béquer contendo água e óleo e o líquido que a permeava foi coletado com o auxílio da bomba peristáltica.

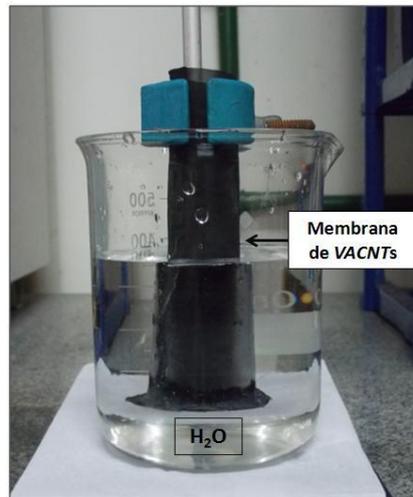


Figura 4.20 – Submersão da membrana de VACNTs em água, sem diferença de pressão, para testes de resistência à passagem de água.

A Figura 4.21 apresenta imagens do azeite, óleo diesel e óleo Vitrea 100 sobre a água antes dos processos de filtração. Os volumes iniciais de óleo e água foram medidos com o auxílio de provetas, após o processo de separação os volumes de óleo e água coletados foram medidos novamente, os volumes coletados após o processo de separação realizado pela membrana de VACNTs são apresentados na Figura 4.22. Parte do óleo adicionado no sistema fica retido nas paredes do recipiente e na membrana de VACNTs, por esta razão a membrana foi pesada antes e depois da filtração para verificarmos quanto de óleo ficou retido na mesma.

Após o processo de filtração a membrana apresenta elevada taxa de eficiência, pois foram retirados da água 88 % do azeite, 98 % do diesel, 94 % do óleo mineral e 90 % do óleo Vitrea, inicialmente adicionados. Especialmente no caso do diesel a efetividade da membrana é excelente, considerando-se que quase 100 % de todo o óleo foi retirado da água. É importante ressaltar que nesta configuração do sistema de filtração, não ocorre passagem de água através da membrana, o óleo que a permeia não carrega água consigo.

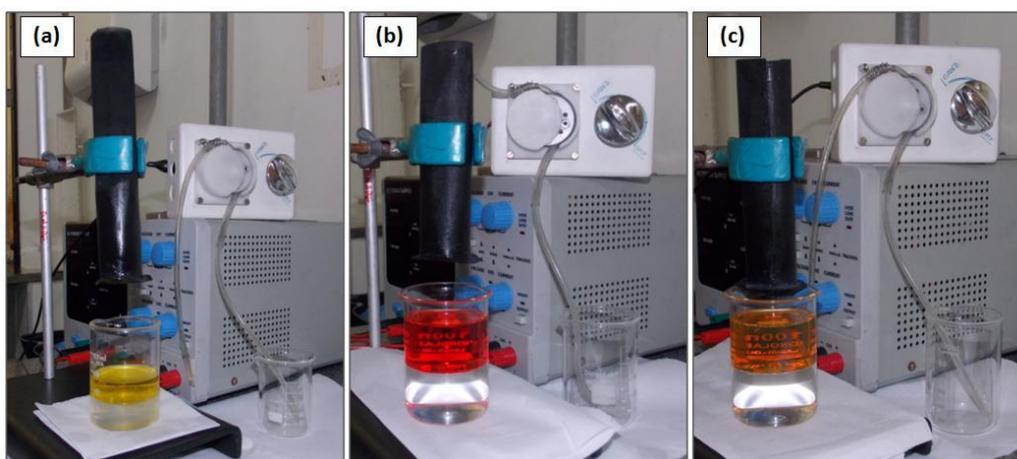


Figura 4.21 – Óleos sobre água destilada antes do processo de filtragem, em (a) azeite extra virgem, em (b) óleo diesel e em (c) óleo Vitrea 100.

No caso da separação do azeite ocorre a diluição do mesmo na água, pois são coletados 27 mL de água, sendo que foram adicionados apenas 25 mL, e também a água coletada apresenta aspecto turvo e esbranquiçado.

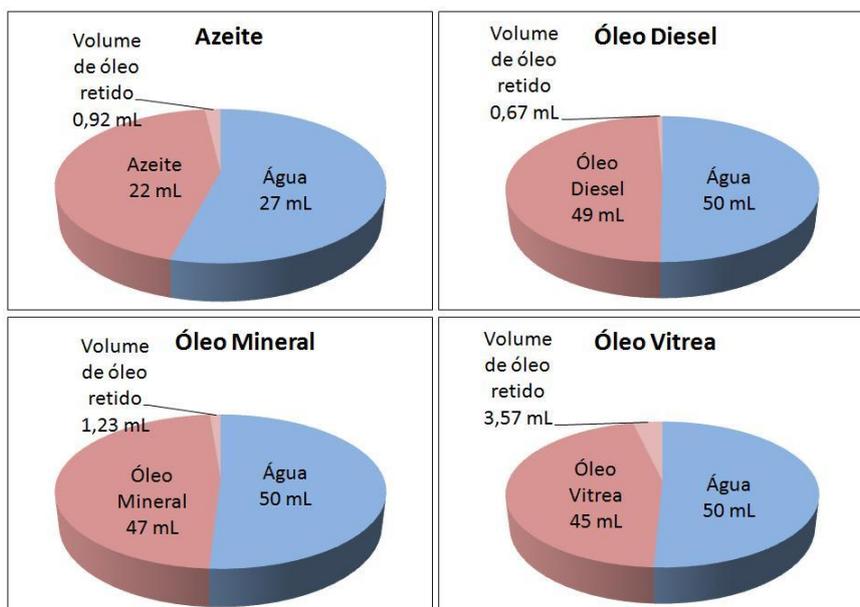


Figura 4.22 – Volumes de água e óleos coletados após o processo de separação realizado pela membrana de VACNTs.

O tempo transcorrido para realizar o processo de separação foi de 5 minutos para separar o azeite da água, 2 minutos para separar o óleo diesel, 3 minutos para separar o óleo mineral e 17 minutos para separar o óleo Vitrea 100, a separação do óleo Vitrea 100 ocorre num período de tempo muito maior quando comparado ao tempo utilizado para realizar a separação entre a água e os outros óleos testados, pois a viscosidade do Vitrea é mais elevada que a dos demais óleos.

Após a membrana ter sido utilizada nos testes de filtragem descritos acima, foi submetida novamente a testes de resistência à passagem de água para verificar se sua hidrofobicidade era alterada, a membrana permaneceu parcialmente submersa em um béquer contendo água destilada durante 72 horas, após o tempo transcorrido não foi verificada a presença de água no interior da membrana. Em seguida foi utilizada novamente em novos testes de separação e seu desempenho foi idêntico ao descrito anteriormente, ou seja, a membrana pode ser reutilizada mantendo sua eficiência.

4.5.3.2 Separação entre água e óleo emulsificados sem agentes emulsificantes

Nesta seção são apresentados os resultados dos testes de separação realizados em emulsões de água e óleo sem a ação de agentes emulsificantes. As emulsões foram preparadas contendo 50 mL de óleo em 50 mL de água destilada. Os volumes de água e óleo, medidos com provetas, foram depositados em um recipiente com tampa, inicialmente foram agitados manualmente por um período de 5 minutos, e então levados a banho de ultrassom por 2 minutos e agitados novamente por 1 minuto para que fosse formada a emulsão entre a água e o óleo, a Figura 4.23 apresenta imagens de recipientes contendo algumas das emulsões.

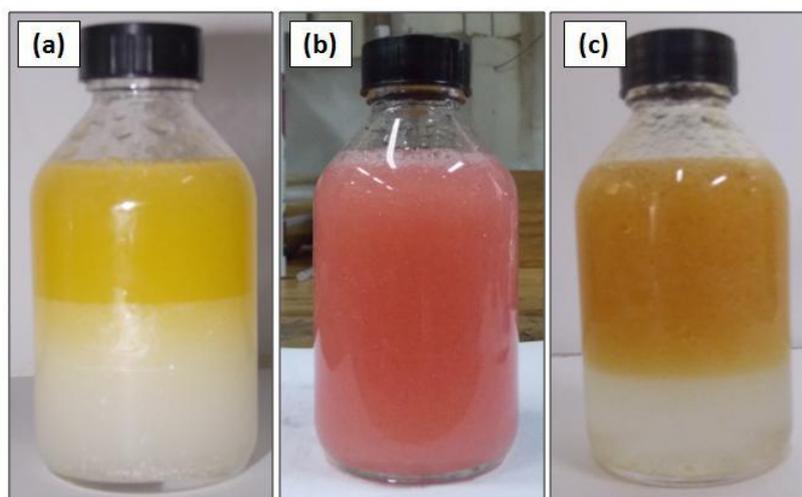


Figura 4.23 – Recipientes contendo emulsão, sem agentes emulsificantes, de água e óleo, sendo em (a) azeite extra virgem, (b) óleo diesel e (c) óleo Vitrea 100.

Analisando a Figura 4.23 é possível observar que a emulsão formada entre a água e o azeite, 4.23 (a), não é estável, pois segundos após o término da agitação manual o azeite separa-se naturalmente da água devido à ação das forças eletrostáticas envolvidas entre os líquidos, que fazem com que a fase oleosa ascenda para a superfície da água devido à sua menor densidade. Porém, parte do azeite permanece diluído na água, o mesmo acontece na emulsão formada entre água e óleo Vitrea 100. Já no caso do óleo diesel a emulsão é mais estável, porém também ocorre a diluição de parte do óleo na água. Na Figura 4.24 é possível visualizar os volumes de água e óleo diesel antes e depois do processo de separação da emulsão, nota-se que a água coletada após a filtração apresenta aspecto esbranquiçado.

As emulsões foram despejadas em um béquer onde a membrana de VACNTs foi introduzida para realizar a separação entre a água e o óleo. Os volumes de água e óleo coletados após a separação estão apresentados na Figura 4.25. A análise dos dados indica que a membrana apresentou elevada eficiência na separação dos óleos mesmo emulsionados com a água, pois 94 % do azeite, 96 % do óleo diesel, 92% do óleo mineral e 92 % do óleo Vitrea 100 foram retirados da água pela membrana, não levando

em consideração o volume de óleo emulsionado que ficou retido nas paredes dos recipientes e na própria membrana.

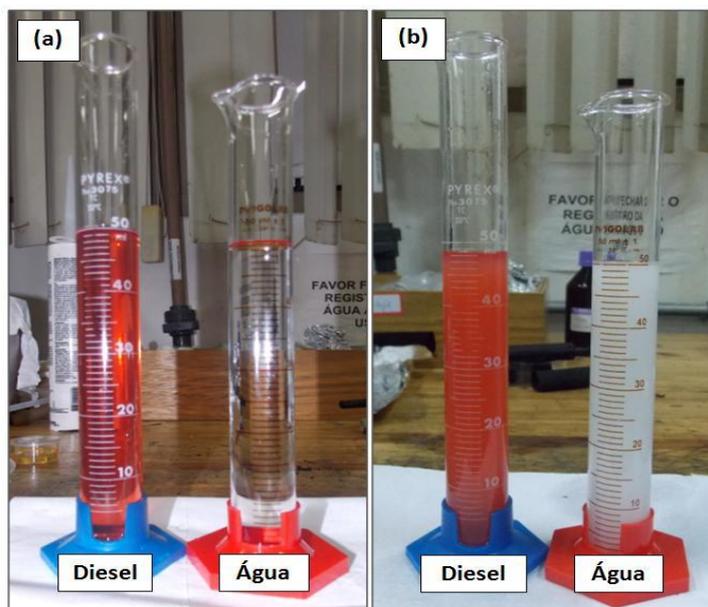


Figura 4.24 – Volumes de água e óleo diesel (a) antes e (b) depois do processo de separação realizado pela membrana de *VACNTs*.

O processo de separação foi realizado em 10 minutos na emulsão de azeite e água, em 3 minutos na emulsão de óleo diesel, em 5 minutos na emulsão de óleo mineral e em 30 minutos na emulsão de óleo Vitrea 100. Os tempos gastos para realizar as separações praticamente dobraram quando comparados com os tempos gastos para separar a água dos óleos sem estarem emulsionados. Essa elevação do tempo ocorre devido ao fato de as gotículas de óleo estarem envoltas por gotículas de água, dificultando assim sua passagem através da membrana de *VACNTs*. Mesmo que tenha sido consumido mais tempo para a realização da separação, a membrana de *VACNTs* se mostrou eficiente na separação entre água e óleo emulsificados por agitação.

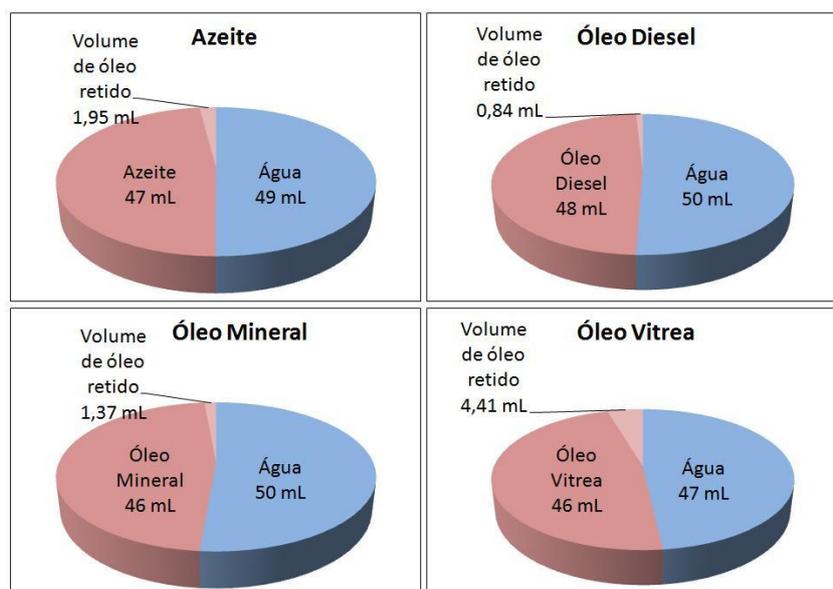


Figura 4.25 – Volumes de água e óleos coletados após o processo de separação, realizado pela membrana de *VACNTs*, após a formação de emulsão por agitação.

A Figura 4.26 mostra os espectros de absorvância do azeite de oliva, 4.26 (a), do óleo diesel, 4.26 (b), e da água em ambos os espectros, antes e depois dos processos de separação. É possível notar que a água coletada após a filtragem possui moléculas de óleo dissolvidas uma vez que os espectros pós-filtragem mostram mudanças significativas na absorvância ao longo de quase todo o espectro, em ambos os casos.

O espectro do óleo diesel pós-filtragem não apresenta mudanças significativas em relação ao espectro do óleo diesel puro, apenas um leve deslocamento para cima de todo o espectro, já o espectro do azeite pós-filtragem aponta que pode ter havido diluição de moléculas de água após o processo de preparação da emulsão que não foram totalmente retiradas posteriormente ao processo de separação, realizado pela membrana de *VACNTs*. Ocorre sobreposição do espectro do azeite pós-filtragem na região de 1300-2500 nm com os espectros da água.

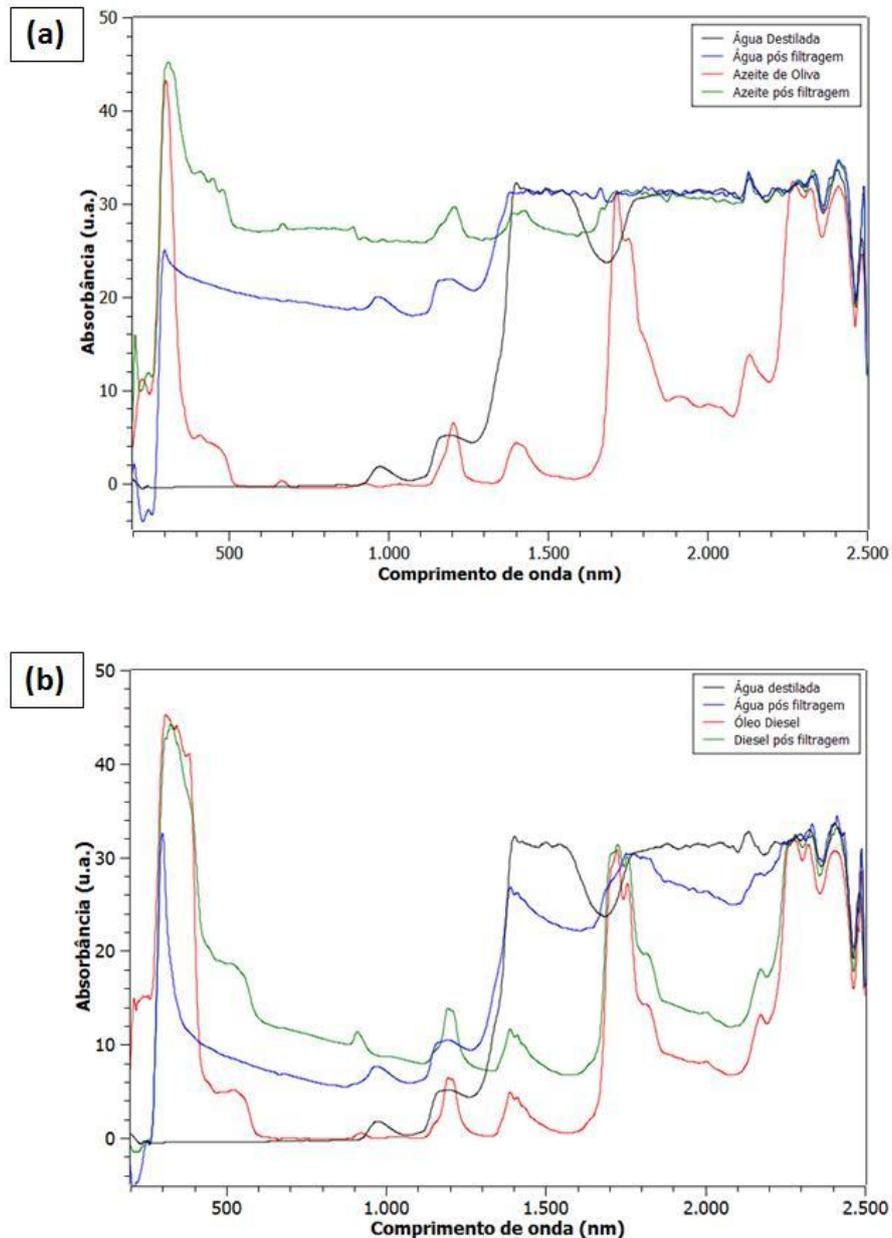


Figura 4.26 – Espectros de absorbância do (a) azeite de oliva e do (b) óleo diesel, antes e depois dos processos de separação realizados pela membrana de VACNTs.

Na Figura 4.27 são apresentadas imagens de MEV da membrana de VACNTs expostas à água, óleo diesel e à emulsão por agitação de água e óleo diesel. É possível observar que a exposição da membrana aos líquidos citados não afeta as paredes dos VACNTs. A

exposição à água, pura ou presente na emulsão, provoca apenas o aparecimento de blocos formados pelos *VACNTs*, rompendo o aspecto uniforme da superfície dos *VACNTs* crescidos. Quando expostos ao óleo diesel os *VACNTs* não sofrem mudanças em sua estruturação permanecendo inalterados.

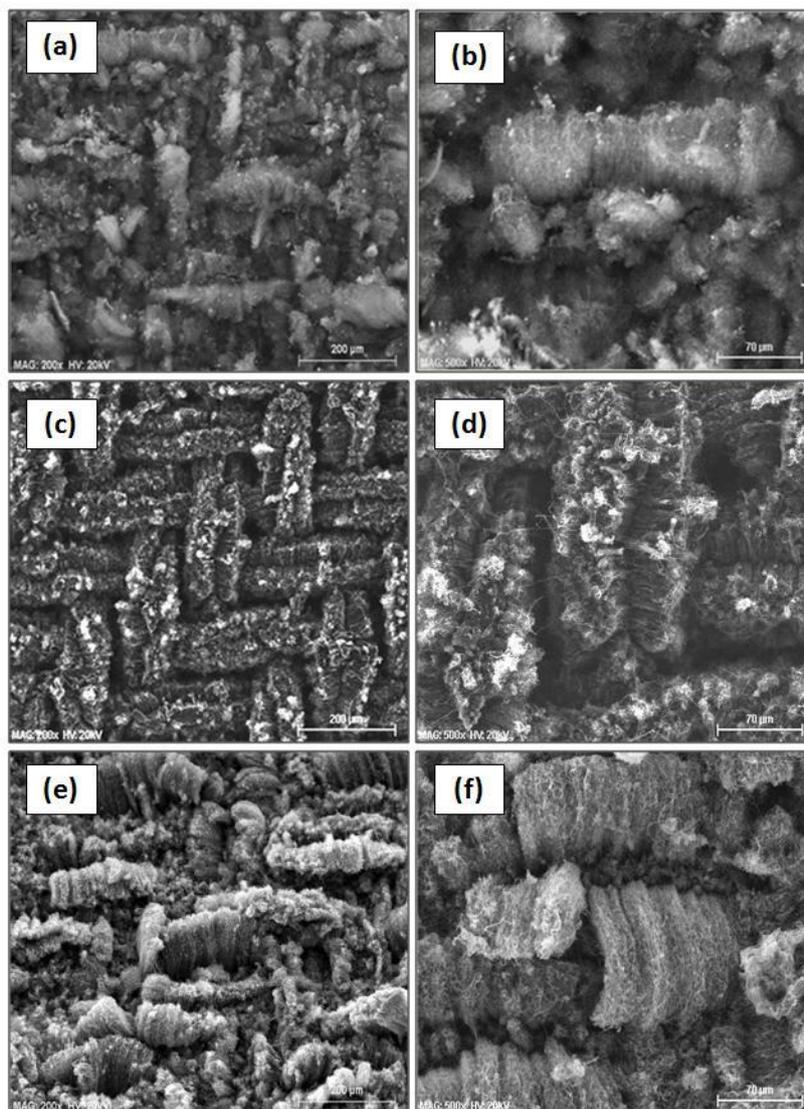


Figura 4.27 – Imagens de MEV dos *VACNTs* crescidos sobre malha de aço inox de 200 *mesh* expostos a (a e b) água deionizada, (c e d) óleo diesel e (e e f) emulsão água/óleo diesel. Ampliações de 200 vezes e barra de tamanho de 200 μm em (a), (c) e (e), e 500 vezes com barra de tamanho de 70 μm em (b), (d) e (f).

4.5.3.3 Separação entre água e óleo emulsificados sob a ação de agente emulsificante

Realizamos testes variando-se a concentração de detergente em misturas contendo 50 mL de água destilada e 50 mL de óleo diesel para avaliar a CMC e verificar o comportamento da membrana sob a presença de detergente em meio à emulsão. Como apresentado na seção 3.4.3 do Capítulo 3 foram testadas 6 concentrações de detergente na mistura água/óleo. O detergente foi adicionado à água com o auxílio de um conta-gotas, estima-se que o volume de cada gota de detergente seja de aproximadamente 30 μL , considerando-se que foram adicionadas 1, 2, 3, 4, 5 e 10 gotas de detergente em cada béquer, respectivamente, as emulsões foram agitadas manualmente e reservadas por um período de 20 minutos antes de serem submetidas à filtração. Na Figura 4.28 são apresentadas imagens dos béqueres contendo as emulsões, é possível observar que quanto maior a concentração de detergente na mistura água/óleo mais estável fica a emulsão.

A partir de 2 gotas de detergente a CMC é atingida, pois começa a haver a diluição do óleo diesel na água, enquanto no béquer contendo apenas 1 gota (4.28 (a)) não ocorre a diluição do diesel. Esses resultados são confirmados pelas filtrações realizadas pela membrana de *VACNTs*.

Quando a mistura contendo 1 gota (30 μL) de detergente é submetida à filtração o processo é realizado em 3 minutos, são coletados 48 mL de óleo diesel, porém ~1 mL de água permeia a membrana. São coletados 48 mL de água após o final do processo de filtração, no entanto apresentam vestígios de óleo em sua superfície.

A mistura com 2 gotas (60 μL) de detergente é submetida à filtração duas vezes, isto porque na primeira filtração grande volume de água (~40 mL) foi capaz de permear a membrana de *VACNTs*, na segunda filtração foram coletados 46 mL de diesel e 9 mL de água permeou a membrana, parte desta água apresentava-se emulsionada junto ao

óleo. Após o final do processo restaram 41 mL de água no béquer contendo 1 mL de óleo diesel.

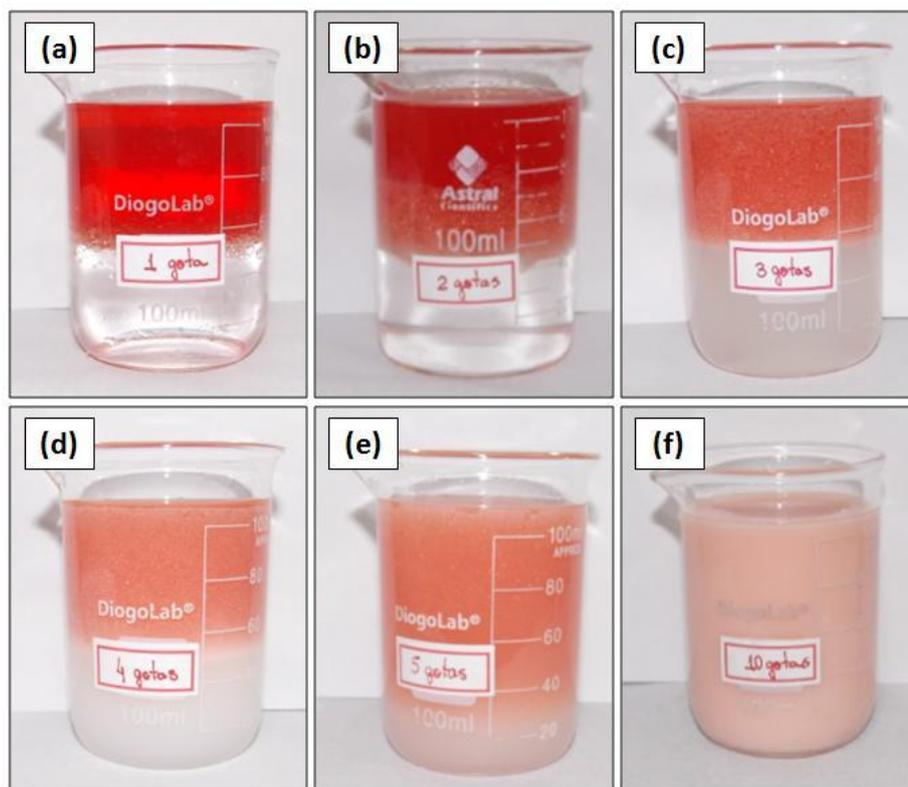


Figura 4.28 – Emulsão água/óleo diesel sob a ação de agente emulsificante, detergente. Foram adicionadas 1 gota de detergente em (a), 2 gotas em (b), 3 gotas em (c), 4 gotas em (d), 5 gotas em (e) e 10 gotas em (f).

O processo de filtragem na mistura contendo 3 gotas (90 μ L) de detergente ocorreu em quatro etapas, nas duas primeiras filtrações toda a água do recipiente permeou a membrana de *VACNTs* junto ao óleo. Na terceira filtração ainda passa água, porém em menor quantidade, permeiam a membrana 38 mL de óleo diesel, 25 mL de emulsão água/óleo diesel e 15 mL de água. No béquer restaram 21 mL de água e 2 mL de óleo diesel. São submetidos à quarta filtração os 25 mL de emulsão junto da água e do óleo restantes no béquer, após a quarta filtração 23 mL de óleo ainda emulsionado com água

permeiam a membrana, restam no béquer 21 mL de água e 4 mL de óleo diesel. Cada processo de filtração leva em média 3 minutos.

A partir de 4 gotas (120 μL) de detergente na mistura a membrana de *VACNTs* não se mostra eficiente para realizar a separação da água e do óleo, foram realizadas 6 filtrações em cada mistura e a separação não ocorre.

A Figura 4.29 apresenta imagens de MEV da malha de 200 *mesh* recoberta com *VACNTs* e exposta a emulsão água/óleo diesel/detergente, a detergente puro e óleo diesel após exposição ao detergente.

A membrana de *VACNTs* quando exposta ao detergente, sem a presença de nenhum óleo, perde sua capacidade hidrofóbica. A exposição ao detergente deixa a superfície da malha recoberta com *VACNTs* enrijecida 4.29 ((c) e (d)). Ao submeter a membrana a novos testes de resistência à passagem de água, verifica-se que a membrana permite sua passagem, pois o detergente presente na superfície dos nanotubos liga-se às moléculas de água permitindo sua permeação através da membrana.

Porém quando a membrana é exposta ao óleo, depois de ter sido exposta ao detergente 4.29 ((e) e (f)), ela recupera sua capacidade hidrofóbica. O óleo atua formando uma camada que recobre as paredes dos nanotubos e impede a passagem de água novamente. A membrana pode então ser reutilizada em processos de separação de maneira eficiente. O óleo precisa apenas de energia suficiente para vencer a força da gravidade da Terra para penetrar a membrana de *VACNTs*, os vasos intercomunicantes formados pelos nanotubos oleofílicos abrem caminho para que o óleo passe através da membrana, e esse mesmo óleo auxilia a recuperação da capacidade hidrofóbica dos nanotubos. Os *VACNTs* expostos à emulsão água/óleo diesel/detergente 4.29 ((a) e (b)) não sofrem modificações estruturais e contam com a proteção ocasionada pela presença do óleo na emulsão.

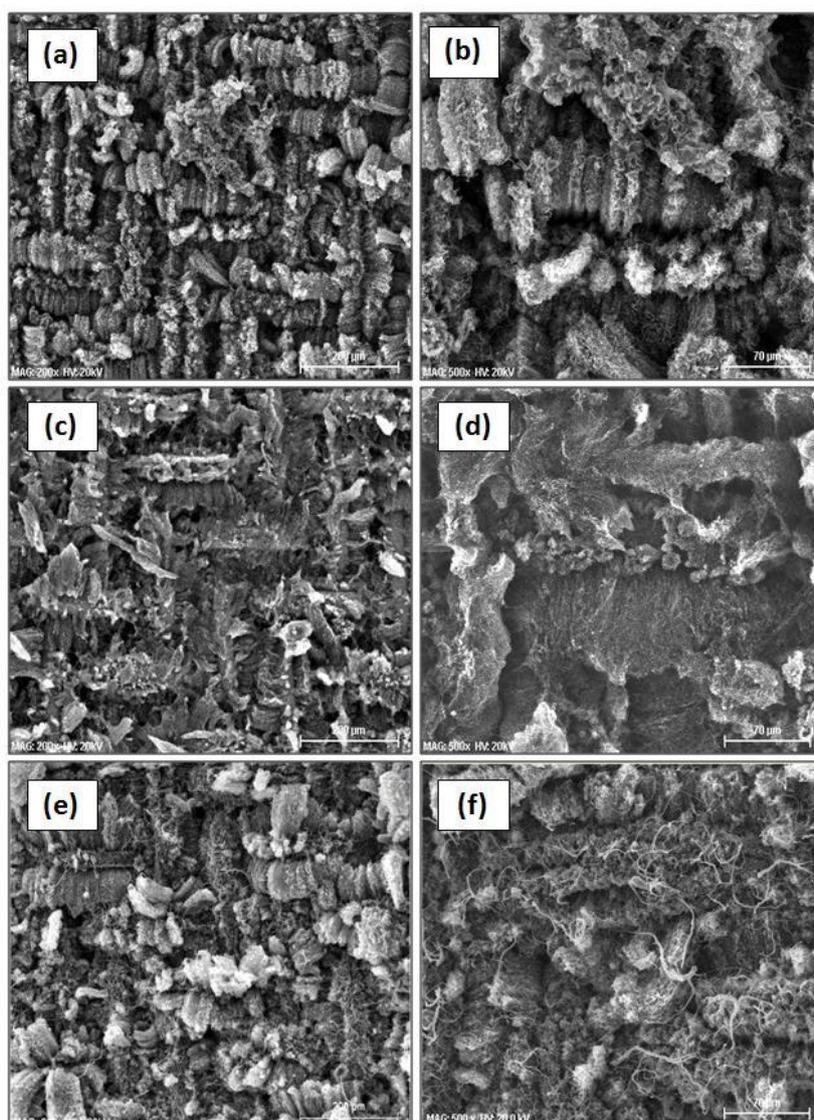


Figura 4.29 – Imagens de MEV dos VACNTs crescidos sobre malha de aço inox de 200 *mesh* expostos a (a e b) emulsão água/óleo diesel/detergente, (c e d) detergente e (e e f) detergente e óleo diesel. Ampliações de 200 vezes e barra de tamanho de 200 μm em (a), (c) e (e), e 500 vezes com barra de tamanho de 70 μm em (b), (d) e (f).

4.5.3.4 Separação entre água do mar e óleo diesel

A contaminação da água do mar por derramamentos de petróleo vem ocorrendo frequentemente, daí a necessidade de desenvolver materiais capazes de retirar esses

óleos dos oceanos, por este motivo realizamos um estudo do comportamento da membrana de VACNTs sob efeito da água do mar contaminada com óleo. Como o óleo diesel é um derivado do petróleo e sua densidade ($0,853 \text{ g/cm}^3$) é próxima à densidade do petróleo ($0,869 \text{ g/cm}^3$) (SANTOS et al., 2010), o diesel foi escolhido como seu representante nos testes de separação com a água do mar.

Foram realizados quatro tipos de testes, em cada um deles 50 mL de água do mar e 50 mL de óleo diesel foram utilizados. O primeiro testes foi realizado com água do mar e óleo diesel não emulsionados, no segundo teste a água e o óleo foram emulsionados por agitação manual durante 5 minutos. Os terceiros e quartos testes foram realizados da mesma maneira como a descrita acima, porém contendo partículas sólidas de areia. Os resultados obtidos após as filtrações realizadas estão apresentados na Figura 4.30.

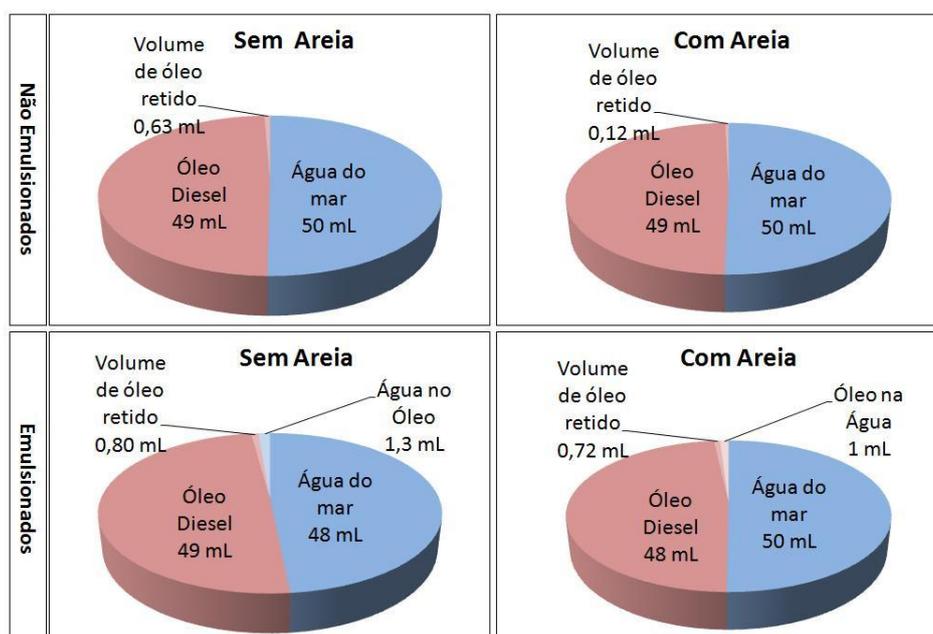


Figura 4.30 – Volumes de água e óleos coletados após o processo de separação, realizado pela membrana de VACNTs, entre óleo diesel e água do mar.

A separação realizada pela membrana de *VACNTs* em presença de água do mar se mostrou tão eficiente quanto a separação realizada com água destilada. Em média 97,5% do óleo diesel adicionado foram retirados da água do mar. Apenas para o caso da emulsão sem areia aproximadamente 1 mL de água permeou a membrana. Esta permeação pode ser atribuída ao fato de os íons presentes na água do mar facilitarem a diluição da mesma em meio ao óleo diesel e desta forma conseguem passar pela membrana. As Figuras 4.31 e 4.32 apresentam imagens dos recipientes contendo as misturas água e óleo do mar, com e sem areia, antes do processo de separação.

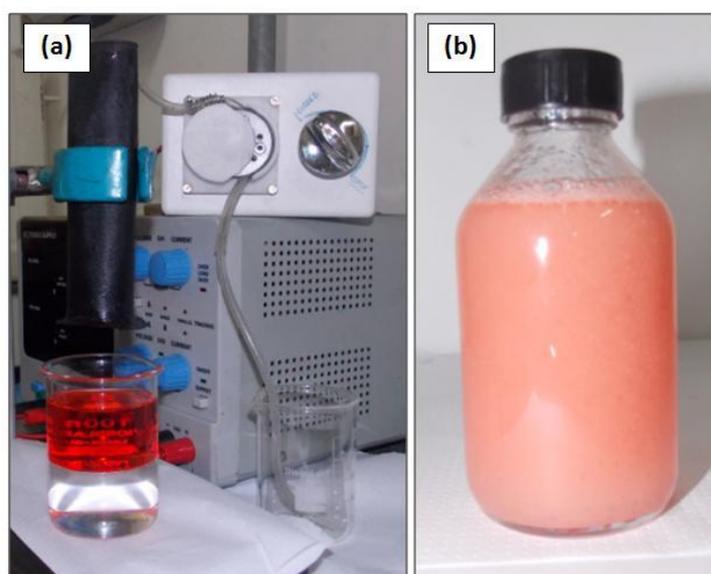


Figura 4.31 – (a) Óleo diesel sobre água do mar. (b) Água do mar e óleo diesel emulsionados por agitação, antes do processo de filtração.

Foi observado que a estabilidade das emulsões de óleo diesel aumentou com a utilização da água do mar no lugar da água destilada. Um fato que pode ter colaborado com esta maior estabilidade das emulsões, é que a tensão interfacial entre o diesel e a água do mar é baixa, bem menor que a tensão entre o mesmo e a água destilada (IIDA et al., 2007; SANTOS et al., 2010). Acredita-se que a presença de íons colabore com a diminuição da atração eletrostática, os sais da água do mar aumentam a repulsão entre

as gotículas e concedem à emulsão uma estabilidade a flocculação das gotas.

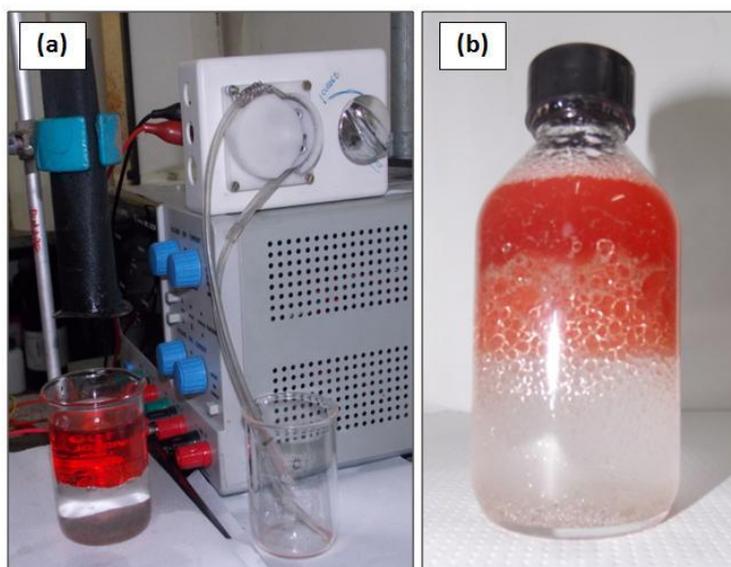


Figura 4.32 – (a) Óleo diesel sobre água do mar com areia. (b) Água do mar com areia e óleo diesel, emulsionados por agitação, antes do processo de filtragem.

A composição de sais na água do mar é variável, sendo os mais comumente encontrados os de sódio, magnésio e cálcio, sob a forma de cloretos e, em menor intensidade sulfatos. Na presença de partículas sólidas de areia a estabilidade da emulsão é menor, pois a areia diminui a ação eletrostática dos sais presentes na água do mar favorecendo a flocculação das gotas de óleo (IIDA et al.,2007). A areia causa também a retenção de parte do óleo diesel fazendo com que nem todo o óleo seja capaz de permear a membrana de *VACNTs*. De qualquer forma os *VACNTs* se mostraram muito eficientes no processo de separação entre água do mar e o óleo diesel podendo ser usado como uma importante ferramenta na retirada de óleos lançados ao mar.

5 - CONCLUSÕES

Os *VACNTs* crescidos sobre a malha de 200 *mesh* apresentaram ângulo de contato médio com a água de $160,5^{\circ} \pm 3^{\circ}$ e suportam pressão de $9,81 \cdot 10^3$ Pa. A irradiação a laser de CO_2 não levou a formação de estruturas tipo-gaiola e não alterou significativamente o ângulo de contato da superfície nem sua capacidade de suportar maiores pressão de água.

Neste trabalho demonstrou-se que a capacidade superhidrofóbica/superoleofílica natural dos *VACNTs* sintetizados sobre malhas de aço inox pode ser utilizada como importante ferramenta de remoção de diversos tipos de óleos da água.

Dos três tipos de testes realizados, a separação por membrana com fluxo externo sem diferença de pressão se mostrou mais eficiente. A membrana de *VACNTs* sintetizada foi capaz de remover 95% do óleo inicialmente adicionado à água, estando eles emulsionados ou não. Também se mostrou muito eficiente ao remover 98% do óleo diesel da água do mar. Outro fator importante a ser considerado é que o óleo coletado pode ser aproveitado após o processo de filtragem. A membrana não purifica a água, porém remove quase que totalmente o óleo contaminante, sendo ele de origem vegetal ou mineral.

Como os nanotubos de carbono possuem elevada estabilidade térmica (de 300°C a 600°C) é possível a aplicação da membrana de separação em ambientes com temperatura elevada, caso se faça necessário. Demonstrou-se também que o recobrimento da membrana de *VACNTs* com óleo diesel recupera sua capacidade hidrofóbica após a exposição à detergente. A membrana sintetizada pode ser perfeitamente reutilizada em diversos processos de separação entre água e óleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJAYAN, P. M.; LAMBERTB, J.; BARBEDETTEB, L.; COLLIEXA, C.; PLANEIX, J. Growth morphologies during cobalt-catalyzed single-shell carbon nanotube. **Chemical Physics Letters**. v.215, n.21, p. 509, 1993.

AKASAKA. T; WUDL, F.; NAGASE, S.; Chemistry of Nanocarbons. John Wiley and Sons, Ltd. v.1 526 p., 2010. ISBN: 978-0-470-72195-7.

ANTUNES, E. F. **Estudo de nanotubos de carbono como fonte de elétron na geração de plasmas**. 2006. 193 p. (INPE-14658-TDI/1214). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2006. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/02.15.17.21>>. Acesso em: 24 jun. 2012.

ANTUNES, E.; LOBO, A.; CORAT, E.; TRAVA-AIROLDI, V.; MARTIN, A.; VERÍSSIMO, C. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of mwcnt at visible and infrared laser excitation. **Carbon**. v.44. n.46, p. 2202, 2006.

ANTUNES, E.; LOBO, A.; CORAT, E.; TRAVA-AIROLDI, V. Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**. v.45. n.58, p. 913, 2007.

ANTUNES, E.; RESENDE, V.G.; MENGUI, U.A.; CUNHA, J.B.M.; CORAT, E.J.; MASSI, M. Analyses of residual iron in carbon nanotubos produced by camphor/ferroceno pyrolysis and purified by high temperature annealing. **Applied Surface Science**. v.257, n.18, p. 8038-8043, 2011.

AREPALLI, S.; NIKOLAEV, P.; GORELIK, O.; HADJIEV, V.G.; HOLMES, W.; FILES, B.; et al. Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. **Carbon**. v.42, n.13, p. 1783–1791, 2004.

BANERJEE, S.; HEMRAJ-BENNY, T.; WONG, S. S. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Advanced Materials**. v.17. n. 42, 43, p. 17, 2005.

BARANOV, A. V.; BEKHTEREV, A. N.; BOBOVICH, A.N.; PETROV, V. I. Interpretation of certain characteristics in Raman spectra of graphite and glassy carbon. **Optics and Spectroscopy**. v.62, p. 612-616, 1987.

BARTHLOTT, W.; et al. The salvinia paradox: Superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water. **Adv. Mater.** . v.22. n. 16, 18, 96, p. 2325, 2010.

BARTHOLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**. v.202. n. 11, 14, p. 1, 1997.

BHUSHAN, B.; JUNG, Y.; NIEMIETZ, A.; KOCH, K. Lotus-like biomimetic hierarchical structures developed by the self-assembly of tubular plant waxes. **Langmuir**. v.25. n. 2, 14, p. 1659, 2009.

BRYNING, M. B; MILKIE, D. E; ISLAM, M. F; HOUGH, L. A; KIKKAWA, J. M. and YODTH, A. G. Carbon Nanotubes Aerogel ; **Advanced. Materials**. v.19, n.3 p. 661-664., 2007.

CACIAM, C.A.; Effect of temperature on viscosity on refined vegetable oils. **UEPG Ci. Exatas Terra, Ci. Agr. Eng.** v.16, n.1, p. 07-12., 2010.

CARVALHO, A. L. **Processamento de lamas de perfuração (Lamas a base de água e lamas a base de óleo)**. 2005. (Trabalho de iniciação científica) - Universidade Federal de Itajubá, Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor de Petróleo e Gás, Itajubá, 2005.

CASSIE, A.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Trans. Faraday Soc.** v.40. n.1, 17, 96, p. 546, 1944.

DAI, H. Controlling nanotube growth. **Physics World.** v.43. n. 35, p. 1721, 2000.

DESCHAMPS, G.; CARUEL, H.; BORREDON, M. E.; BONNIN, C.; VIGNOLES, C.; Oil removal from water by selective sorption on hydrophobic cotton fibers. 1. Study of sorption properties and comparison with other cotton fiber-based sorbents. **Environ. Sci. Technol.** v. 37, n. 35, p. 1013–1015, 2005.

DEMCZYK, B.G.; WANG, Y.M.; CUMINGS, J.; et al. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. **Mater Sci Eng.** v.334, n.1–2, p. 173–8, 2002.

DHIMAN, P; YAVARI, F, Mi, X; GULLAPALLI, H; SHI, Y. F.; AJAYAN, P; KORATKAR,N. Harvesting Energy from Water Flow over Graphene, **Nano Letters.** v.11, n. 23 p. 3123-3127, 2011.

DHINDSA, M.; SMITH, N.; HEIKENFELD, J. Reversible electrowetting aligned superhydrophobic carbon nano_bers. **Languimir.** v.22. n.20, p. 9030, 2006.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; CHARLIER, J.C.; and HERNANDÉZ, E. Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes. **Phil. Trans. R. Soc. Lond.** v.362, n. 5, p. 2065-2098, 2004.

DUJARDIN, E.; EBBESEN; HIURA, H.; ; TANIGAKI, K. Capillarity and wetting of carbon nanotubes. **Science.** v. 265,n. 32, p. 1850, 1994.

EBBESEN, T.; AJAYAN, P. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. **Nature.** v.358. n. 34, p. 220, 1992.

- ENDO, M.; TAKEUCHI, K.; AKEUCHI, K.; IGARASHI, S.; KOBORI, K.; SHIRAISHI M. KROTO, H. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (pcnts). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v.12. n. 34, p. 1841, 1993.
- FENG, L; et al. A Super-Hydrophobic and Super-Oleophilic Coating Mesh Film for the Separation of Oil and Water. **Angew. Chem. Int.** v.43,n. 4, p. 2012 –2014. 2004.
- GAN, B.; AHNA, J.; ZHANGA, Q.; YOON, S.; HUANG, Q.; YANG, H.; YU, M.; LI, W. Branching carbon nanotubes deposited in hfcvd system. **Diamond and Related Materials**. v.9. n. 35, p. 897, 2000.
- GEORGAKILAS, V.; BOURLINOS, A.B.; ZBORIL, R.; TRAPALIS, C. Synthesis, characterization and aspects of superhydrophobic functionalized carbon nanotubes. **Chem Mater**. v.20, n.9, p. 2884–2886; 2008.
- GU, Z.; PENG, H.; HAUGE, R.; SMALLEY, R.; MARGRAVE, J. Cutting single-wall carbon nanotubes through fluorination. **Nano Letters**. v.2, n. 34, p. 2009, 2002.
- GUI, X.; LI, H.; WANG, K.; WEI, J.; JIA, Y.; et al. Recycable carbon nanotube sponges for oil absorption. **Acta Materialia**. v.59, n. 1, p. 4798-4804, 2011.
- GUI, X.; ZENG, Z.; CAO, A.; LIN, Z.; ZENG, H.; et al.; Elastic shape recovery of carbon nanotube sponges in liquid oil. **Journal of Materials Chemistry**. v., 22, n.1, p. 1-17, 2012.
- HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. **Phys Rev let.** v.68. n.10, p. 1579-1581, 1992.
- HARRIS, P.J.F.; Solid state growth mechanisms for carbon nanotubos. **Carbon**. v.45, n.2, p. 229-239, 2007.

HSIEH, C.T.; CHEN; W.Y. Water/oil repellency and drop sliding behavior on carbon nanotubes/carbon paper composite surfaces. **Carbon**. v.48, n.12, p. 612-619, 2010.

HUESO, J. L.; ESPINOS, J.; CABALLERO, A.; COTRINO, J.; GONZALEZ-ELIPE, A. R. XPS investigation of the reaction of carbon with NO, O₂, N₂ and H₂O plasmas. **Carbon**. v.45.42, n.63.110, p. 89, 2007.

IVANOV, V.; NAGY, J.; LAMBIN, P.; LUCAS, A.; ZHANG, X.; ZHANG, X. The study of carbon nanotubules produced by catalytic method. **Chem Phys letters**. v.223. n. 34, p. 329, 1994.

IIDA, P.H.; SCHEER, A.P.; WEINSCHUTZ, R.; SANTOS, B.M.; Estudo do efeito da água em emulsões de petróleo. **PDPETRO**. v.4,n.1, p. 1–10, 2007.

ITKIS, M.E.; PEREA, D.E.; JUNG, R.; NIYOGI, S.; HADDON, R.C.; Comparison of analytical techniques for purity evaluation of single walled carbon nanotubes. **J Am Chem Soc**. v.127, n.10, p. 3439–3448, 2005.

JOURNET, C.; BERNIER, P. Production of carbon nanotubes. **Materials Science and Processing**. v.67.n. 33, p. 1, 1998.

JUNG, Y.; BHUSHAN, B. Mechanically durable cnt-composite hierarchical structures with superhydrophobicity, selfcleaning, and low-drag. **ACS Nano**. v.3. n. 2, p. 4155, 2009.

KONG, J.; CASSELL, A. M.; DAI, H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**. v.292. n.35, p. 567, 1998.

KRATSCHEMER W.AND FOSTIROPOULOS, L.; HUFFMAN, K. A new form of carbon. **Nature**. v.347. n.33, p. 354, 1990.

KUCHEYEV, S.O.; et al. Super-Compressibility of Ultralow-Density Nanoporous Silica. **Advanced Materials**. v.24, n.776, 2012.

LAU K.K.S.; BICO, J.; TEO, K.B.K.; CHHOWALLA, M.; AMARATUNGA, G.A.J.; MILNE, W.I., et al. Superhydrophobic carbon nanotube forests. **Nano Lett**. v. 3, n.12, p. 1701–1705, 2003.

LEE, C.; BAIK, S.; Vertically-aligned carbon nano-tube membranefilters with superhydrophobicity and superoleophilicity. **Carbon**. v.48, n.8, p. 2192–2197; 2010.

LEE, C.H.; JOHNSON, N.; DRELICH, J.; YAP, and Y.K. The performance of superhydrophobic and superoleophilic carbon nanotubes meshes in water oil filtration. **Carbon**. v.49, n. 12, p. 669-676, 2011.

LEE, C. J.; KIM, D.; LEE, T.; CHOI, Y. C.; PARK, Y. S.; KIM, W. S.; LEE, Y. H.; CHOI, W. B.; LEE, N. Synthesis of uniformly distributed carbon nanotubes on a large area of Si substrates by thermal chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**. v.75, n. 34, p. 1721, 1999.

LEE, Y.J.; .The second order Raman spectroscopy in carbon crystallinity. **Journal of Nuclear Materials**. v.325, n. 2-3, p. 174-179, 2004.

LIM, T.-T.; HUANG, X.; Evaluation of hydrophobicity/oleophilicity of kapok and its performance in oily water filtration: Comparison of raw and solvent-treated fibers. **Industrial Crop and Products**. v.26, p. 125-134, 2007.

LIM, T.-T.; HUANG, X.; In situ oil/water separation using hydrophobic/oleophilic fibrous wall: A lab-scale feasibility study for groundwater cleanup. **Journal of Hazardous Materials**. v.137,n. 13, p. 820-826, 2006.

- MASER, W. K.; BENITO, A.; MARTINEZ, M. Production of carbon nanotubes: the light approach. **Carbon**. v.81. n. 33, p. 243, 2002.
- MORELAND, C., Viscosity of suspensions of coal in mineral oil. **Can. J. Chem. Eng.**. v.41, n.15, p. 24–28, 2011.
- MOSTOFIZADEH, A.; LI, Y.; SONG, B. and HUANG, Y. Synthesis, properties and applications of low-dimensional carbon-related nanomaterials. **Journal of Nanomaterials**. v. 2011, n.7, , p. 1-21, 2010.
- NEMANICH, R.J.; SOLIN, S. A.; First- and second-order Raman scattering from finite size crystals of graphite. **Physical Review B**. v. 20, n. 2, p. 392-401, 1979.
- NETO, A. H. C.; The carbon new age. **Materials Today**. v.10, n. 3, p. 1-6, 2010.
- NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**. v. 23, n.4, p. 531-537, 2000.
- NIYOGI, S. Chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Accounts of Chemical Research**. v.35, n.42, 43, p. 1105, 2002.
- NURIEL, S.; LIU, L.; BARBER, A.; WAGNER, H. Direct measurement of multiwall nanotube surface tension. **Chem. Phys. Lett.**. v.263, n. 45, p. 404, 2005.
- PASILA, A.; Biological oil adsorption filter. **Mar. Pollut. Bull.** v.49, n.6, p. 1006–1012, 2004.
- POP, E.; MANN, D.; WANG, Q.; GOODSON, K.; DAI, H.; Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. **Nano Lett.** v.6, n. 1, p. 96–100, 2005.

QIN, C.; ZHOU, D.; KRAUSS, A. R.; GRUEN, D. Growing carbon nanotubes by microwave plasma - enhanced chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**. v.72. n. 34, p. 3437, 1998.

RAMOS, S. C. **Controle da molhabilidade de nanotubos de carbono verticalmente alinhados**. 2011. 184 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/11.29.13.22-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3ASLRE8>>. Acesso em: 09 abr. 2012.

RAMOS, S. C.; LOBO, A. O.; VASCONCELOS, G.; ANTUNES, E.F., TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Influence of polar groups on the wetting properties of vertically aligned multiwalled carbon nanotube surfaces. **Theor. Chem. Acc.** v.117,n. 3, p. 1061-1069, 2011.

RAMOS, S.; VASCONCELOS, G.; ANTUNES, E.; LOBO, A.; TRAVA-AIROLDI, V.; CORAT, E. CO₂ laser treatment for stabilization of the superhydrophobicity of carbon nanotube surfaces. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.28. n. 117, p. 1153, 2010.

RIBEIRO, T.H.; RUBIO, J.; SMITH, R.W.; A dried hydrophobic aquaphyte as an oil filter for oil/water emulsions. **Spill Sci. Technol. Bull.** v.8, n. 5-6, p. 483-489, 2003.

ROMERO, J. G. V. **Síntese de Fulerenos (C₆₀ e C₇₀) e nanotubos de carbono de parede simples em plasma de hélio, e sua caracterização por IV, UV, DRX, Adsorção de Gases, Espectroscopia Raman, MEV e MET**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade de Campinas, Instituto de Física, Campinas, 2002.

SANTOS, A.X.; SILVA A.M.B.; VACCARI, G.; SILVA, W.N.; Tratamento de emulsões de água em óleo no processamento primário do petróleo. **Universo do Petróleo e Gás / Faculdade Capixaba de Nova Venécia**. v., n. .2, p. 5-23, 2010.

SCHRAMM, L. L. Emulsions: Fundamentals and applications in the petroleum industry. **Advanced Chemistry Series**. v.231,n.7, p. 79-129, 1992.

SETHI, S.; GE, L.; CI, L.; AJAYAN, P.M.; DHINOJWALA, A.; Gecko-inspired carbon nanotube-based self-cleaning adhesives. **Nano Letters**. v.8, n.3, p.822–825, 2008.

SHIRTCLIFFE, J.; MCHALE, G.; ATHERTON, S.; NEWTON, M. An introduction to superhydrophobicity. **Advances in Colloid and Interface Science**. v.161, n. 22-25, p. 124, 2010.

SILVA, M. G. **Comportamento reológico de emulsões de água em óleo na indústria petrolífera**. Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, 2009.

SINNOTT, S.B.; ANDREWS, R.; Carbon nanotubes: synthesis, properties, and applications. **Crit Rev Solid State Mater Sci**. v.26, n.3, p. 145–249, 2001.

SONG, W.; XIA, F.; BAI, Y.; LIU, F.; SUN, T.; JIANG, L.. Controllable water permeation on a poly(N-isopropylacrylamide)-modified nanostructured copper mesh film. **Langmuir**. v.23, n.1, p. 327–331, 2006.

SOUZA, J.S.P.; **Propriedades mecânicas de aços inoxidáveis austeníticos nitretados submetidos à hidrogenação catódica**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Paraná, 2006.

SRIVASTAVA, A.; SRIVASTAVA, O.N.; TALAPATRA, S.; et al.; Carbon nanotubes filters. **Nature Materials**. v.3, n. 11, p. 610-614, 2004.

SUN, T.; TAN, H.; HAN, D.; FU, Q.; JIANG, L. No platelet can adhere-largely improved blood compatibility on nanostructured superhydrophobic surfaces. **Small**. v.1. n. 91, p. 959, 2005.

TEVRUZ, T. Experiments of scoring and the calculation of scoring on gears by heat method. **Wear**. v.206, n.1-2, p. 204-213, 1997.

THOMAZ, P.; ROOM, P. Taxonomy and control of salvinia molesta. **Nature**. v.320. n 96, p. 581, 1986.

TRAVA-AIROLDI, V.J.; BONETTI, L.F.; CAPOTE, G.; FERNANDES, J.A.; BLANDO, E.; HÜBLER, R.; RADI, P.A.; SANTOS, L.V.; CORAT, E.J. DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge. **Thin Solid Film**. v.45, n. 22, p. 272 – 276, 2007.

VARGHESE, B.K.; CLEVELAND, T.G.; Kenaf as a deep-bed medium to remove oil from oil-in-water emulsions, **Sep. Sci. Tech**. v.33,n.1, p. 2197–2220, 1998.

WANG, C.; YAO, T.; WU, J.; MA, C.; FAN, Z.; WANG, Z.; CHENG, Y.; LIN, Q.; and YANG, B.. Facile approach in fabricating superhydrophobic and superoleophilic surface for water and oil mixture separation. **Applied Materials and Interfaces**. v.1, n. 11, p. 2613-2617, 2009.

WANG, K.; XING HU, N.; XU, G.; QI, Y. Stable superhydrophobic composite coatings made from an aqueous dispersion of carbon nanotubes and a fluoropolymer. **Carbon**. v.49,n. 4, p 1769-1774, 2011.

WANG, Q.; CUI, Z.; XIAO, Y.; CHEN, Q.; Stable highly hydrophobic and oleophilic meshes for oil–water separation, **Applied Surface Science**. v.253, n. 23, p. 9054–9060, 2007.

WANG, S.; JIANG, L. De_nition of superhydrophobic states. **Chemical Society Reviews**. v.19., n. 19, 20, p. 3423, 2007.

WENZEL, R. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Ind. Eng. Chem.** v.28. n. 17- 20, p. 988, 1936.

YU, M.-F.; LOURIE, O.; DYER, M.J.; MOLONI, K.; KELLY, T.F.; RUOFF, R.S.; Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. **Science**. v.287, n. 5453, p. 637–40, 2000.

ZHAO, M.-Q.; HUANG, J.-Q.; ZHANG, Q.; LUO, W.-L.; and WEI, F. Improvement of oil adsorption performance by a sponge-like natural vermiculite-carbon nanotube hybrid. **Applied Clay Science**. v.53, n. 4, p. 1-7, 2011.

ZHAO, Y., TAN, Y., WONG, F.S., FANE, A.G., XU, N.; Formation of dynamic membranes for oily water separation by crossflow filtration. **Sep. Purif. Technol.** v.44, n.32, p. 212–220, 2005.

ZHU, L.; XIU, Y.; XU, J.; TAMIRISA, P.A.; HESS, D.W.; WONG, C.-P.; Superhydrophobicity on two-tier rough surfaces fabricated by controlled growth of aligned carbon nanotube arrays coated with fluorocarbon. **Langmuir**. v.21, n. 24, p.11208–11212, 2005.