

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**



NEREU VICTOR NAZÁRIO TENÓRIO

**OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DA REAÇÃO DE
DECOMPOSIÇÃO QUÍMICA DO METANO SOBRE CATALISADORES DE
FERRO, NÍQUEL E COBALTO SINTETIZADOS VIA COMPLEXAÇÃO
METAL-BIOPOLIMERO**

Maceió

2012

NEREU VICTOR NAZÁRIO TENÓRIO

**OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DA REAÇÃO DE
DECOMPOSIÇÃO QUÍMICA DO METANO SOBRE CATALISADORES DE
FERRO, NÍQUEL E COBALTO SINTETIZADOS VIA COMPLEXAÇÃO
METAL-BIOPOLIMERO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Nanomateriais.

Orientadora: Prof^a Dr^a Rusiene Monteiro de Almeida

Maceió

2012

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

T312o Tenório, Nereu Victor Nazário.
Obtenção de nanotubos de carbono a partir da reação de decomposição química catalítica do metano sobre catalisadores de ferro, níquel e cobalto sintetizados via complexação metal-biopolímero / Nereu Victor Nazário Tenório. – 2013.
82 f. : il., graf., tabs.

Orientadora: Rusiene Monteiro de Almeida.
Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 75-82.

1. Nanotubos de carbono. 2. Decomposição química catalítica.
3. Metano. 4. Catalisadores metálicos. I. Título.

CDU: 542.92'7



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA





BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone/Fax: (82) 3214-1384
email: ppgqb.ufal@gmail.com

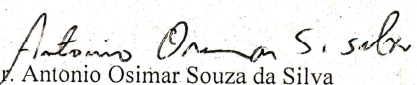
FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Nereu Victor Nazário Tenório, intitulada: "Obtenção de Nanotubos de Carbono a Partir da Reação de Decomposição Química do Metano Sobre Catalisadores de Fe, Ni e Co Sintetizados Via Complexação Metal-Biopolímero", apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 18 de fevereiro de 2013, às 14:00h, na Sala de Reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.ª Dr.ª Rusiene Monteiro de Almeida
Orientadora - PPGQB/IQB/UFAL


Prof.ª Dr.ª Adriana Santos Ribeiro
PPGQB/IQB/UFAL


Prof. Dr. Antonio Osimar Souza da Silva
PGMAT/PPGEQ/UFAL

Aos meus Pais

Suzy Cátia e Nereu José,

Pela atenção, dedicação, incentivo e amor!

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, que sempre me atura e me entende;

Ao meu pai, que sei que onde estiver, sempre torcerá por mim;

Aos meus irmãos de perto, Virgílio e Vanessa, por fazerem parte do meu dia-a-dia;

Aos meus irmãos de longe, Mirelly, Hugo e Nichollas;

A minha madrinha de crisma Sônia;

A toda a minha família pelo convívio;

Aos que eu escolhi com irmãos: Ângladi, Rosanny, Wanessa, Jhosianna, Ana Júlia, Tiago Cândido;

Àqueles com quem eu tive oportunidade de conviver no final do mestrado e pude notar um grande potencial. Pessoas que só nos fazem crescer: Micael e Luis;

Ao GCaR pela estrutura e convivência, e aos amigos e colegas do laboratório;

A Universidade Federal de Alagoas;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela concessão da bolsa;

A Rusiene Monteiro de Almeida pela orientação e ajuda na realização deste trabalho;

Em fim, a todos aqueles que acreditaram na realização e conclusão deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagem de um fulereno.....	14
Figura 2 - Estrutura de um (a) Nanotubo de Parede Simples e de um (b) Nanotubo de paredes múltiplas.....	15
Figura 3 - Estrutura dos NTC de acordo com o enrolamento de uma folha de grafeno: (a) armchair, (b) zig-zag e (c) quiral.....	16
Figura 4 - Representação das possibilidades de enrolamento de uma folha de grafeno.....	17
Figura 5 - Ilustração esquemática da técnica de descarga por arco.....	19
Figura 6 - Reator de ablação por laser.....	19
Figura 7 - Reator de leito fixo para reações de CVD.....	20
Figura 8 - Mecanismo de crescimento dos NTC. (a) Tip-growth (b) Root-growth.....	22
Figura 9 - Espectro Raman de nanotubos de carbono.....	23
Figura 10 - Ilustração do Modo de respiração radial (a) e modo de vibração tangencial (b) de NTC.....	24
Figura 11 - Artigos publicados envolvendo os assuntos “synthesis and Carbon nanotubes”.....	25
Figura 12 - Artigos publicados envolvendo os assuntos “CVD and carbon nanotubes”.....	26
Figura 13 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de nanotubos de carbono produzidos por decomposição catalítica de acetileno a 700 °C em catalisadores de Co-Si preparados por adsorção de íons a pH 9, pelo método de precipitação convencional com diferentes conteúdos de Co. (a) 2.5; (b) 5.0; (c) 7.5; e (d) 10.0 wt.%. A imagem da amostra sobre o catalisador produzido com 12,5 wt.de Co está apresentada abaixo.....	27
Figura 14 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura de nanotubos de carbono obtidos por CVD após 10 minutos de reação à 900 °C utilizando etileno como precursor.....	28
Figura 15 - (a) Imagem de MEV de uma amostra obtida utilizando o catalisador de Ni–Y/Mo e (b) ampliação de (a).....	28

Figura 16- (a) Matriz de NTC de 17 mm próxima a moedas e (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do arranjo NTC.....	29
Figura 17 - Micrografias de MET dos materiais formados em Ni/ZSM-5 na temperatura de 750 °C.....	29
Figura 18 - Micrografia de MEV de MWCNT com diferentes tempos de crescimento (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 10 min, (d) 30 min.....	30
Figura 19 - Imagens de TEM de estruturas de carbono crescidas em catalisadores de ((a) e (b)) NiO-CuO-MoO/SiO ₂ , (c) NiO-CuO/SiO ₂ , e (d) NiO-MoO/SiO ₂ , através da decomposição química catalítica do metano a 700 °C.....	31
Figura 20 - Preparo dos catalisadores via complexação metal-quitosana.....	33
Figura 21 - Impregnação úmida, segunda etapa.....	34
Figura 22 - Esquema para reação de CVD.....	35
Figura 23 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a 77K dos catalisadores estudados.....	38
Figura 24 - Modelo de poro característico de Histerese tipo 2.....	40
Figura 25 - Distribuição de diâmetro médio de poros, BJH, para os catalisadores de (a) ferro, (b) níquel e (c) cobalto.....	39
Figura 26 - Ancoragem das partículas sobre o suporte catalítico Al ₂ O ₃ em histerese tipo H2	40
Figura 27 - Curvas de redução a temperatura programada para os catalisadores Fe5/Al ₂ O ₃ , Fe10/Al ₂ O ₃ e Fe20/Al ₂ O ₃	41
Figura 28 - Curvas de redução a temperatura programada para os catalisadores Ni5/Al ₂ O ₃ , Ni10/Al ₂ O ₃ e Ni20/Al ₂ O ₃	42
Figura 29 - Curvas de redução a temperatura programada para os catalisadores Co5/Al ₂ O ₃ , Co10/Al ₂ O ₃ e Co20/Al ₂ O ₃	43
Figura 30 - Difratogramas de raios-x de alumina JCPDS-10-0425.....	44
Figura 31 - Difratogramas de raios-x dos catalisadores Fe5/Al ₂ O ₃ , Fe10/Al ₂ O ₃ , e Fe20/Al ₂ O ₃	45
Figura 32 - Difratogramas de raios-x dos catalisadores Ni5/Al ₂ O ₃ , Ni10/Al ₂ O ₃ , e Ni20/Al ₂ O ₃	46

Figura 33 - Difratoogramas de raios-x dos catalisadores Co5/Al ₂ O ₃ , Co10/Al ₂ O ₃ , e Co20/Al ₂ O ₃	47
Figura 34 - Espectro Raman do catalisador Co20/Al ₂ O ₃	47
Figura 35 - Análises termogravimétricas dos catalisadores Fe5/Al ₂ O ₃ , Fe10/Al ₂ O ₃ e Fe20/Al ₂ O ₃ reduzidos a 600°C, após a reação de CVD do metano a 600 °C e 800 °C (a) Perda de massa e (b) primeira derivada.....	49
Figura 36. Espectros Raman dos catalisadores Fe5/Al ₂ O ₃ , Fe10/Al ₂ O ₃ e Fe20/Al ₂ O ₃ reduzidos a 600 °C após as reações de CVD do metano a 600 e 800 °C.	50
Figura 37 - Micrografias de MEV do catalisador Fe20/Al ₂ O ₃ reduzido a 600 °C no CVD conduzido a 800 °C.....	50
Figura 38 - Análises termogravimétricas dos catalisadores xx reduzidos a 700 °C após as reações de CVD do metano a xx °C; (a) curva de perda de massa e (b) primeira derivada da curva de perda de massa.....	52
Figura 39 - Espectros Raman dos catalisadores Fe5/Al ₂ O ₃ e Fe10/Al ₂ O ₃ reduzidos à 700°C após as reações de CVD do metano a 600 e 700 °C....	53
Figura 40 - Imagens de MET do catalisador Fe5/Al ₂ O reduzido a 700°C após a reação de CVD do metano a 700°C.....	54
Figura 41 - Imagens de MET do catalisador Fe10/Al ₂ O reduzido a 700°C após a reação de CVD do metano a 700°C.....	55
Figura 42 - Análises termogravimétricas dos catalisadores Fe5/Al ₂ O ₃ e Fe10/Al ₂ O ₃ reduzidos a 800 °C após os a reação de CVD do metano à 800°C. (a) Perda de massa e (b) primeira derivada da perda de massa.....	57
Figura 43 - Espectros Raman dos catalisadores Fe5/Al ₂ O ₃ e Fe10/Al ₂ O ₃ reduzidos a 800 °C após a reação de CVD do metano a 800°C.....	57
Figura 44 - Imagens de MET do catalisador Fe5/Al ₂ O ₃ reduzido a 800°C após a reação de CVD do metano a 800°C.....	58
Figura 45 - Imagens de MET do catalisador Fe10/Al ₂ O ₃ reduzido a 800 °C após a reação de CVD do metano a 800°C.....	59
Figura 46 - Análises termogravimétricas dos catalisadores Ni5/Al ₂ O ₃ , Ni10/Al ₂ O ₃ e Ni20/Al ₂ O ₃ reduzidos a 600°C após as reações de CVD do metano a 600 e 800 °C; (a) curva de perda de massa e (b) primeira derivada da curva de perda de massa.....	62

Figura 47 - Espectros Raman dos catalisadores Ni5/Al ₂ O ₃ , Ni10/Al ₂ O ₃ e Ni20/Al ₂ O ₃ reduzidos à 600 °C após as reações de CVD do metano a 600 e 800 °C.....	63
Figura 48 - Análises termogravimétricas dos catalisadores Co5/Al ₂ O ₃ , Co10/Al ₂ O ₃ e Co20/Al ₂ O ₃ reduzidos a 600 °C após as reações de CVD do metano a 600 e 800 °C; (a) curva de perda de massa e (b) primeira derivada da curva de perda de massa.....	65
Figura 49 - Espectros Raman dos catalisadores Co5/Al ₂ O ₃ , Co10/Al ₂ O ₃ e Co20/Al ₂ O ₃ reduzidos a 600 °C após as reações de CVD do metano a 600 e 800 °C.....	66
Figura 50 - Análises termogravimétricas do catalisador Ni20/Al ₂ O ₃ reduzido a 900°C após as reações de CVD do metano a 600, 700 e 800 °C; (a) Perda de massa e (b) primeira derivada curva da perda de massa...	67
Figura 51 - Espectros Raman do material obtido nas reações de CVD do metano a 600, 700 e 800 °C sobre o catalisador Ni20/Al ₂ O ₃ reduzido à 600 °C.....	68
Figura 52 - Micrografias de MEV do catalisador Ni20/Al ₂ O ₃ reduzido a 900 °C no CVD conduzido a 600 °C.....	68
Figura 53 - Análises termogravimétricas do catalisador Co20/Al ₂ O ₃ reduzido a 900°C, após as reações de CVD do metano a 600, 700 e 800 °C; (a) perda de massa e (b) curva da primeira derivada da perda de massa.....	70
Figura 54 - Espectros Raman do catalisador Co20/Al ₂ O ₃ reduzido a 900 °C após as reações de CVD do metano a 600, 700 e 800 °C.....	71
Figura 55 - Micrografias de MEV do catalisador Co20/Al ₂ O ₃ reduzido a 900 °C no CVD conduzido a 600 °C.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades Mecânicas de distintos materiais.....	17
Tabela 2 - Área Específica e Volume de Poros dos catalisadores, BET e BJH.....	38
Tabela 3 - Dados de perda de massa obtidos por termogravimetria para os catalisadores Fe5/Al ₂ O ₃ e Fe10/Al ₂ O ₃ ativados a 700 °C.....	48
Tabela 4 - Dados de perda de massa obtidos por termogravimetria para os catalisadores Fe5/Al ₂ O ₃ e Fe10/Al ₂ O ₃ reduzidos a 700 °C após as reações de CVD do metano a 600 e 700°C.....	51
Tabela 5 - Comparação do diâmetro e do número de paredes dos NTC com o aumento da temperatura de redução e reacional.....	60
Tabela 6 - Valores de perda de massa obtidos por termogravimetria para os catalisadores Ni5/Al ₂ O ₃ e Ni10/Al ₂ O ₃ e Ni20/Al ₂ O ₃ reduzidos a 600 °C, após as reações de CVD do metano 600 e 800 °C.....	61
Tabela 7 - Valores de perda de massa obtidos por termogravimetria dos catalisadores Co5/Al ₂ O ₃ , Co10/Al ₂ O ₃ e Co20/Al ₂ O ₃ reduzidos a 600 °C após as reações de CVD do metano a 600 e 800 °C.....	64
Tabela 8 - Valores de perda de massa obtidos por termogravimetria do catalisador Ni20/Al ₂ O ₃ reduzido a 900 °C, após as reações de CVD do metano a 600, 700 e 800 °C.....	67
Tabela 9 - Perda de massa do material após a reação de CVD do metano a 600, 700 e 800 °C sobre o catalisador Co20/Al ₂ O ₃ reduzido a 900 °C.....	69
Tabela 10. Resumo dos resultados obtidos nesse trabalho.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

NTC	Nanotubos de Carbono
Nm	Nanômetros
MWCNTs	Multi-Walled Carbon Nanotubes (Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas)
SWCNTs	Single-Walled Carbon Nanotubes (Nanotubos de Carbono de Paredes Simples)
CVD	Chemical Vapor Deposition
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RBM	<i>Radial Breathing Modes (Modos de Respiração Radial)</i>
TPR	Temperature Programmed Reduction (Redução Termoprogramada)
I_D/I_G	Relação entre as intensidades Raman das bandas D e G
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis (Análise termogravimétrica)</i>
Fe5/Al ₂ O ₃	5% de Ferro suportado em alumina
Fe10/Al ₂ O ₃	10% de Ferro suportado em alumina
Fe20/Al ₂ O ₃	20% de Ferro suportado em alumina
Ni5/Al ₂ O ₃	5% de Níquel suportado em alumina
Ni10/Al ₂ O ₃	10% de Níquel suportado em alumina
Ni20/Al ₂ O ₃	20% de Níquel suportado em alumina
Co5/Al ₂ O ₃	5% de Cobalto suportado em alumina
Co10/Al ₂ O ₃	10% de Cobalto suportado em alumina
Co20/Al ₂ O ₃	20% de Cobalto suportado em alumina

RESUMO

Os nanotubos de carbono tem sido os materiais mais estudados do século XXI. Através da reação de CVD, é possível obter majoritariamente nanotubos de carbono com diferentes características físico-químicas. Diante deste contexto, estudou-se a obtenção de nanotubos de carbono a partir da decomposição catalítica do metano (CVD-CH₄) sobre catalisadores de ferro, níquel e cobalto suportados em alumina, com 5, 10 e 20% de metal. Os catalisadores foram sintetizados pela metodologia de complexação metal-biopolímero e caracterizados por TPR, DRX e BET. As variáveis investigadas para o CVD-CH₄ foram o tipo de partícula metálica, a temperatura de redução do catalisador e a temperatura do CVD-CH₄. Tais variáveis influenciaram tanto na atividade catalítica, quanto na formação dos nanotubos de carbono. Os catalisadores a base de Fe proporcionaram melhor formação para NTC desde que realizadas em temperaturas elevadas de redução do metal e de reação do CVD. As imagens de MEV apresentaram nanotubos de carbono espalhados pela superfície do catalisador e as imagens de MET permitiram a determinação de características do NTC a depender das condições reacionais.

Palavras-Chave: Nanotubos de Carbono. Metano. Decomposição Química Catalítica. Catalisadores Metálicos.

ABSTRACT

Carbon nanotubes have been the most studied materials of the XXI century. By CVD reaction, it is possible to obtain mainly carbon nanotubes with different physicochemical properties. On this context, we studied the obtention of carbon nanotubes by catalytic decomposition of methane (CH₄-CVD) over catalysts of iron, nickel and cobalt supported on alumina at 5, 10 and 20% of metal. The catalysts were synthesized by metal-complexing biopolymer methodology and characterized by TPR, XRD and BET. The variables investigated for CVD-CH₄ were the type of metal particle, the catalyst reduction temperature and the temperature of the CVD-CH₄. These variables influenced both the catalytic activity, as in the formation of carbon nanotubes. The iron-based catalysts have provided better amount of NTC since performed at elevated temperatures in metal reduction and reaction of CVD. The SEM images showed carbon nanotubes dispersed by the catalyst surface and images of TEM allowed the determination of NTC characteristics depending on the reaction conditions.

Keywords: Carbon Nanotubes. Methane. Chemical Vapor Deposition. Metallic Catalyst.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	Alótropos do carbono.....	14
1.2	Nanotubos de carbono - NTC.....	16
1.3	Síntese de NTC.....	18
1.3.1	Descarga por arco.....	18
1.3.2	Ablação por laser.....	19
1.3.3	Deposição química de vapor.....	20
1.4	Mecanismos de crescimento.....	21
1.5	Caracterização de NTC.....	22
1.6	Revisão bibliográfica.....	25
2	OBJETIVOS.....	32
3	METODOLOGIA.....	33
3.1	Síntese dos catalisadores.....	33
3.2	Caracterização dos catalisadores.....	34
3.3	Reação de decomposição do metano – CVD.....	35
3.4	Caracterização dos catalisadores após a reação de CVD - Caracterização dos NTC.....	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1	Caracterização dos Catalisadores.....	37
4.1.1	Área Superficial Específica, Diâmetro Médio e Volume de Poros..	37
4.1.2	Redução a Temperatura Programada (TPR).....	40
4.1.3	Difração de Raios-X.....	43
4.2	Síntese e Caracterização dos NTC via CVD do Metano.....	48
4.2.1	Reações de CVD do Metano sobre Catalisadores de Fe.....	48
4.2.2	Reações de CVD do Metano sobre catalisadores de Ni e Co Reduzidos a 600 °C.....	62
4.2.3	Reações de CVD do Metano sobre catalisadores de Ni e Co Reduzidos a 900 °C.....	68
5	CONCLUSÕES.....	75
6	PERSPECTIVAS.....	77
	REFERÊNCIAS.....	78

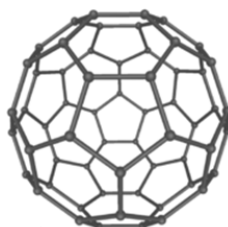
1 INTRODUÇÃO

1.1 Alótropos do carbono

O carbono é encontrado na natureza por diversas formas. Dentre as formas alotrópicas do carbono, podemos citar o grafite, as folhas de grafeno, os diamante, os nanotubos e os fulerenos. Até pouco tempo (1980), eram conhecidas apenas duas formas alotrópicas do carbono, o diamante e o grafite. O grafite é organizado em folhas de grafeno, onde os átomos de carbono estão hibridizados em sp^2 , que formam um plano de hexágonos alinhados lateralmente. Isto que proporciona determinadas propriedades físico-químicas ao material, tais como: maciez, condutividade, entre outras. Já o diamante possui um arranjo espacial com átomos de carbono hibridizados em sp^3 de forma tridimensional e, diferentemente do grafite, o diamante apresenta altíssima dureza e baixa condutividade.

Em setembro de 1985, os cientistas Harold Walter Kroto e Richard Errett Smalley [1] descobriram uma nova estrutura de carbono. Realizando experimentos de descarga por arco com grafite como eletrodo e caracterizando os materiais formados através de espectroscopia de massas, foram detectadas estruturas com os átomos de carbono hibridizados em sp^2 . Tal material foi chamado de fulereno, em homenagem ao arquiteto estadunidense e Richard Buckminster Fuller, (Figura 1). Os compostos de carbono descobertos apresentavam uma série de esferas com 44 a 90 átomos de carbono, com maior concentração aquelas que possuíam 60 átomos de carbono. Sendo a primeira nova forma alotrópica a ser descoberta no século XX, e rendeu a Kroto, Robert Curl e Smalley o Prêmio Nobel de Química em 1996 [2].

Figura 1 - Estrutura do fulereno.

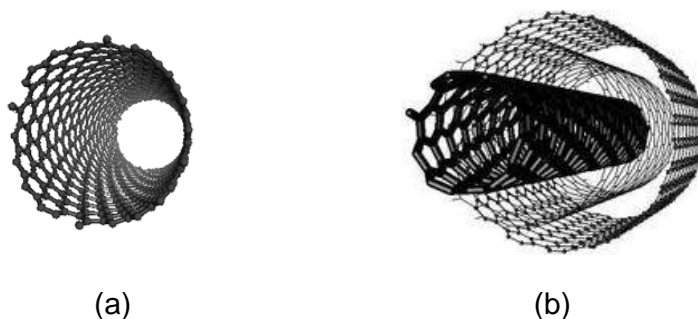


Fonte: Kroto, Smalley, 1985.

Em 1991, pouco depois da descoberta dos fulerenos, Sumio Iijima [3], realizando estudos de descarga por arco, semelhantes àqueles realizados por

Harold Walter Kroto e Richard Errett Smalley, descobriu uma nova família de formas elementares de carbono, os nanotubos de carbono. Foram utilizados eletrodos de grafite no processo de descarga por arco, em fluxo de argônio. Usando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e difração de elétrons, foi observado que a exposição à descarga elétrica vaporizou os átomos do eletrodo de grafite e produziu o que ficou conhecido como nanotubos de carbono de paredes simples e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Figura 2).

Figura 2 - Estrutura de um (a) Nanotubo de Parede Simples e de um (b) Nanotubo de paredes múltiplas.



Fonte: Iijima, 1991

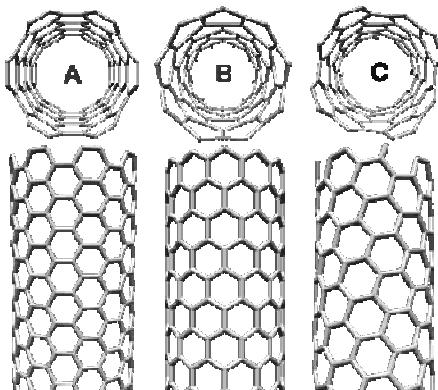
Os nanotubos de carbono podem ser compreendidos como redes hexagonais de carbono enrolados (folhas de grafeno). As estruturas formadas pelo enrolamento de uma única folha de grafeno são denominadas nanotubos de parede simples, do inglês “single wall carbon nanotube”, conhecidas pela sigla SWCNT. Aquelas que compreendem um conjunto de cilindros concêntricos com espaçamento entre suas camadas da mesma ordem do espaçamento encontrado no grafite ($\sim 0,34$ nm) são denominadas nanotubos de paredes múltiplas, do inglês “multi wall carbon nanotube”, conhecidas pela sigla MWCNT [4].

Os nanotubos de carbono têm sido um dos materiais mais estudados do século XXI, devido as suas excelentes propriedades físico-químicas [5]. Considerando a estrutura, os nanotubos de carbono são definidos pelo seu diâmetro, comprimento e simetria axial. Os trabalhos de Barros, 2006 [6], citam que “As propriedades físico-químicas do nanotubo de carbono dependem de como a folha de grafeno é enrolada”. Sendo assim, pode-se observar 3 tipos de nanotubos

de carbono: *armchair*, zig-zag e quiral (Figura 3). Cada um com simetrias axiais particulares (quiralidade) [7].

Figura 3 - Estrutura dos NTC de acordo com o enrolamento de uma folha de grafeno:

(a) armchair, (b) zig-zag e (c) quiral.

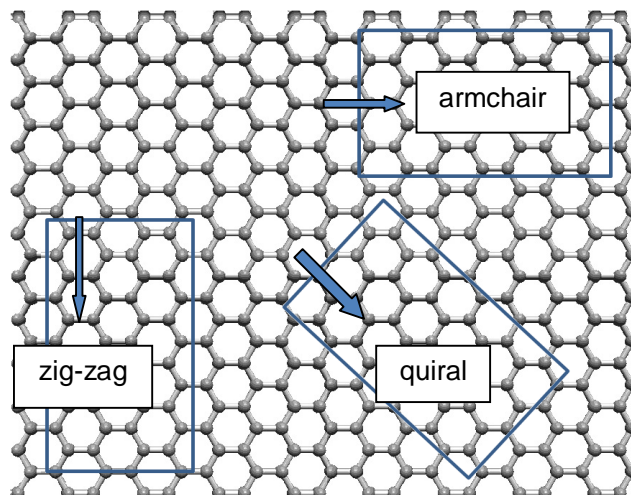


Fonte: Autor, 2012

1.2 Nanotubos de carbono - NTC

As propriedades eletrônicas dos NTC são explicadas de acordo com o diâmetro e a quiralidade do tubo, pois a forma como a folha de grafeno se enrola influencia diretamente na posição das bandas de valência e na condução do NTC, Figura 4. Desta forma, os NTC apresentam comportamento condutor, com características metálicas, ou semicondutor, dependendo de sua quiralidade. Os NTC do tipo armchair apresentam comportamento condutor, os zig-zag e quirais são semicondutores [8].

Figura 4 - Representação das possibilidades de enrolamento de uma folha de grafeno.



Fonte: Autor, 2013.

As propriedades mecânicas dos NTC justificam o potencial de aplicações em varias áreas. Sendo um dos materiais mais duros e resistentes conhecidos atualmente, devido ao arranjo estrutural perfeito de seus átomos de carbono e pela força de ligação sp^2 entre os átomos. Além disso, são materiais de alta flexibilidade e não quebram quando dobrados ou submetidos à alta pressão. Quando os MWNTs são submetidos a tensões elevadas, somente a última camada externa tende a se romper, deslizando sobre as camadas internas. A presença de defeitos em sua estrutura pode modificar esse valor, mas ainda assim quando comparada a outros materiais a sua resistência é extremamente elevada [9]. Na Tabela 1 encontram-se os valores de tensão para comparação.

Tabela 1 - Propriedades Mecânicas de distintos materiais.

Material	Força de tensão (GPa)
Nanotubo de Carbono	10 - 60
HS Aço	4.1
Fibra de Carbono - (Poliacrilonitrila)	1.7 - 5
Fibra de Carbono - (Pitch)	2.2 - 3.3
E/S – glass	2.4 - 4.5
Kevlar 49	3.6 - 4.1

Fonte: Peeterbroeck, 2009

Outra propriedade importante e essencial é a estabilidade térmica dos NTC, incluindo o seu calor específico, condutividade térmica e termoelétrica [11, 12, 13]. Estudos realizados mostraram que os NTC possuem estabilidade térmica no vácuo

de até 2800°C, e condutividade térmica com valores superiores a 3000 WK⁻¹m⁻¹ à temperatura ambiente. Esta alta condutividade pode ser comparada com o grafite, que apresenta os maiores valores de condutividade térmica conhecida. Devido à suas propriedades marcantes, os NTC têm apresentado um grande potencial para diversas aplicações, incluindo fios quânticos, diodos moleculares e dispositivos nanoeletrônicos [14, 15].

1.3 Síntese de NTC

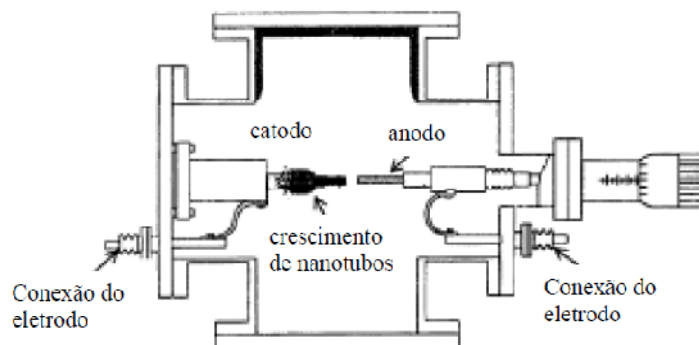
Diversas técnicas de síntese foram desenvolvidas, dentre elas as principais são: (i) descarga por arco, (ii) ablação por laser e (iii) deposição química de vapor. Cada uma dessas reações possui vantagens e desvantagens, pois proporciona NTC com diferentes propriedades.

1.3.1 Descarga por arco

Inicialmente, o método de descarga por arco foi utilizado para produzir fulerenos C₆₀ [16], e é a forma mais comum de se obter NTC. Entretanto, este método produz uma mistura complexa de compostos carbonáceos que necessitam de posterior purificação [17].

O método se baseia na geração de um arco elétrico entre dois eletrodos de grafite sob uma atmosfera inerte de hélio ou argônio, a baixas pressões, Figura 5. A alta temperatura produzida (>3000°C) leva à vaporização do carbono do ânodo, que se deposita sobre o cátodo, formando assim os NTC e os demais subprodutos de carbono, como fulerenos, carbono amorfo e fuligem. Esta técnica possibilita a produção tanto de SWCNT quanto de MWCNT, sendo que para síntese de SWCNT os eletrodos devem ser dopados com uma pequena quantidade de partículas metálicas de Fe, Co, Ni, Y ou Mo [18].

Figura 5 - Ilustração esquemática da técnica de descarga por arco [12].

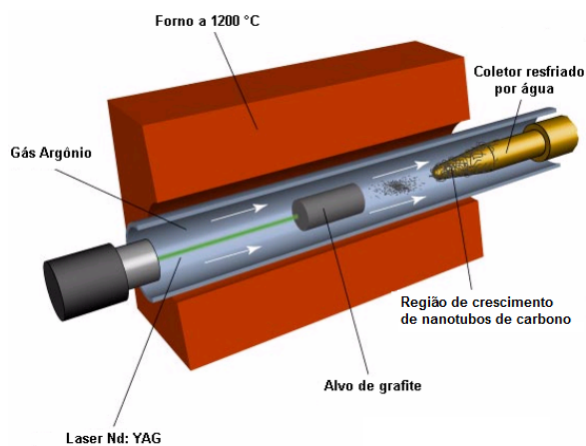


Fonte: Thostenson, 2001.

1.3.2 Ablação por laser

Técnica empregada pela primeira vez por Guo e colaboradores, 1995 [19], e utiliza laser para vaporizar um alvo de grafite dentro de um forno a aproximadamente 1200°C em presença de um fluxo de gás inerte, Figura 6. A vaporização produz espécies de carbono que são arrastadas pelo gás inerte da zona de alta temperatura e depositadas em um coletor cônico de cobre resfriado por água. O carbono é depositado na forma de MWCNT e SWCNT. Os MWCNT são produzidos quando grafite puro é submetido à ablação e os SWCNT são produzidos quando o alvo de grafite é dopado com partículas metálicas (Fe, Co e Ni) [20].

Figura 6 - Esquema ilustrativo de um Reator de ablação por laser.



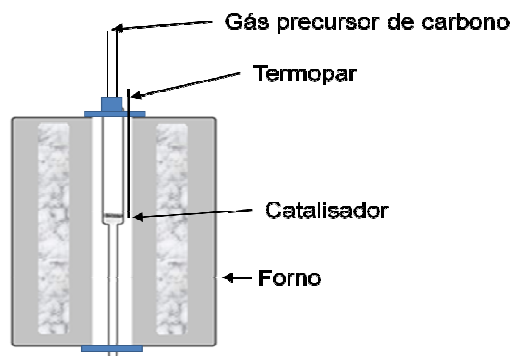
Fonte: Cristiane, 2006.

1.3.3 Deposição química de vapor

Nos métodos de descarga por arco e ablação por laser os materiais carbonáceos são formados pela sublimação do carbono, resultando em posterior reorganização e formação de uma estrutura alotrópica diferente. São realizados em temperaturas bastante elevadas, entre 3000 e 4000 °C (temperatura de fusão do grafite). O método de CVD se baseia na decomposição de gases precursores contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, e deposição de carbono sobre uma partícula metálica (catalisador) ancorado num suporte (SiO_2 , Al_2O_3 , etc), e utiliza temperaturas abaixo de 1000°C. Os NTC são advindos da deposição do precursor carbonáceo [21].

O método de CVD vem sendo amplamente utilizado na produção de NTC, pois oferece rotas nos quais os principais parâmetros reacionais são mais fáceis de serem controlados. Como existe a possibilidade de controle do tempo da síntese, temperatura reacional, tipo de partículas metálicas, concentração e velocidade da vazão dos precursores de carbono, a técnica de CVD tem sido o método mais utilizado em escala industrial [22]. Segundo Jauris e colaboradores (2011), CVD é uma técnica econômica e simples para a síntese de NTC com diferentes variedades de formas como: emaranhados ou alinhados, em espiral ou em linha reta, entre outras [23].

Figura 7 - Reator de leito fixo para reações de CVD.



Fonte: Autor, 2013.

1.4 Mecanismos de crescimento

O mecanismo de crescimento dos NTC é tema de discussão em diversos grupos de pesquisa, entretanto até o presente momento não há uma proposta única para o mecanismo de crescimento dos NTC. Assim, quando o hidrocarboneto no estado de vapor entra em contato com a nanopartícula metálica em altas temperaturas, ocorre a decomposição do hidrocarboneto em espécies de carbono e hidrogênio. Os átomos de hidrogênio se combinam e são eliminados do sítio metálico na forma de molécula de hidrogênio. O carbono se “dissolve” na superfície metálica e quando o limite de solubilidade na partícula metálica é atingido, o carbono precipita e se cristaliza sob a forma de uma rede cilíndrica energeticamente estável. A decomposição de hidrocarbonetos é um processo exotérmico, portanto, libera calor, e a cristalização do carbono é um processo endotérmico, portanto absorve calor. Esse gradiente de temperatura formado no interior da partícula metálica mantém o processo de nucleação [24].

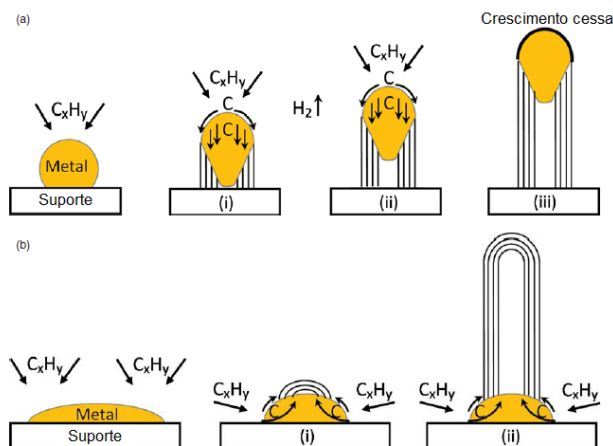
São amplamente aceitos dois mecanismos de crescimento dos NTC via CVD. No primeiro caso (Figura 8.a), quando a interação da partícula metálica com o suporte catalítico é fraca, a formação do NTC pode ocorrer entre a partícula metálica e o suporte catalítico, e com conseqüente descolamento da partícula, deixando-a exposta, proporcionando um crescimento contínuo que se encerra quando o carbono depositado encapsula a partícula metálica. Esse modelo é conhecido como “tip-growth”, ou crescimento pela ponta [25].

No segundo caso (Figura 8.b), a interação da partícula metálica com o suporte catalítico é forte. A precipitação ocorre em cima da partícula metálica. Inicialmente, o carbono é cristalizado na forma de uma cúpula hemisférica (a rede fechada de carbono mais favorável em nanopartículas esféricas) que então cresce na forma de cilindro. A deposição subsequente de NTC se dará sobre a região inferior periférica do metal, e o crescimento continuará até que essa região periférica inferior seja desativada por deposição de coque ou por nucleação. Esse tipo de crescimento do nanotubo de carbono é conhecido como “root-growth” [25].

A formação de SWCNT ou MWCNT é governada principalmente pelo tamanho da partícula metálica no catalisador. De modo geral, quando o tamanho da partícula é de poucos nanômetros, formar-se-ão SWCNT, e quando o tamanho da

partícula for de algumas dezenas de nanômetros, formar-se-ão MWCNT [26]. Admiti-se que, de acordo com a literatura, esse seria o principal fator que governa o tipo de NTC formado, entretanto não se pode deixar de citar outros fatores como: o precursor carbonáceo, o catalisador, e os parâmetros reacionais como: a temperatura, a pressão, o fluxo de gás, o tempo de deposição, etc.

Figura 8 - Mecanismo de crescimento dos NTC. (a) Tip-growth (b) Root-growth.



Fonte: Kumar, 2010.

1.5 Caracterização de NTC

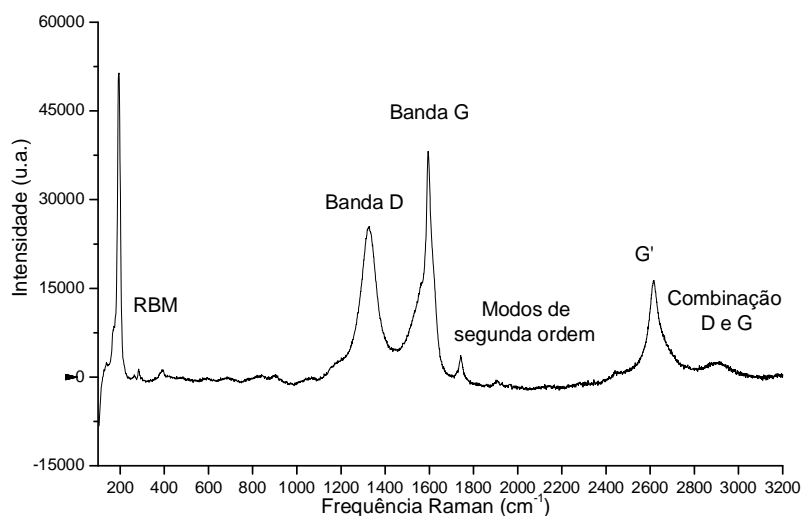
Após a obtenção dos NTC, é necessária a caracterização destes para a obtenção de informações sobre grau de pureza, ordenamento, distribuição de diâmetros, entre outras características. As técnicas comumente utilizadas para caracterização dos NTC são as de visualização em escala nanoscópica, como a Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), Microscopia Eletrônica de Varredura de Transmissão (STEM), a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM) e o Microscópio de Varredura de Tunelamento (STM). As técnicas de visualização são muito importantes, pois permitem além da determinação das características citadas anteriormente, a contagem das paredes e o cálculo do comprimento dos NTC. Outras técnicas também importantes que não são de visualização são: análises termogravimétricas, Raios-x, espectroscópicas, entre outras.

Dentre as técnicas espectroscópicas utilizadas, destaca-se a espectroscopia Raman, pois todas as formas alotrópicas cristalinas de carbono apresentam sinais

num espectro Raman, tal como os fulerenos, os NTC e o diamante [27]. Um espectro Raman característico de NTC é ilustrado na Figura 9. Onde são observados:

- (i) sinais em baixa frequência ($< 250 \text{ cm}^{-1}$) relativos aos modos radiais de respiração (RBM - radial breathing mode), característico de SWCNT, cuja frequência depende essencialmente do diâmetro do tubo;
- (ii) o pico em torno de 1340 cm^{-1} , a chamado de banda D, atribuído às estruturas gráficas desordenadas tanto de NTC quanto de carbono amorfo.;
- (iii) o pico entre 1500 e 1600 cm^{-1} , chamado de banda G;
- (iv) uma banda fraca em torno de 1620 cm^{-1} chamada de D';
- (v) modos de segunda ordem entre 2450 e 2650 cm^{-1} chamado de modo G';
- (vi) um modo de combinação dos modos D e G entre 2775 e 2950 cm^{-1} [28].

Figura 9 - Espectro Raman de nanotubos de carbono.



Fonte: Autor 2013.

Os picos referentes aos modos de respiração radial ($< 250 \text{ cm}^{-1}$), Figura 10.a, são úteis na determinação do diâmetro de SWCNTs, pois através da equação proposta por Alvarez [29], pode-se calcular do diâmetro dos tubos.

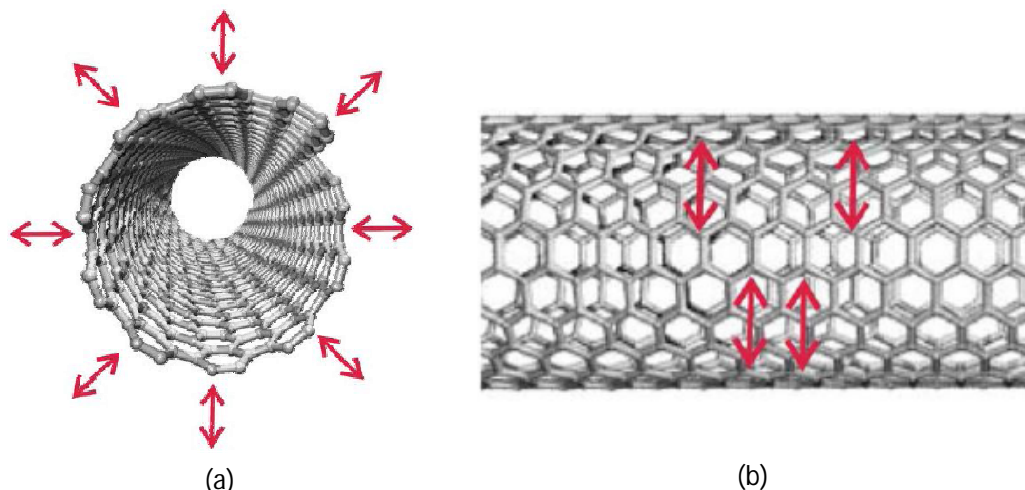
$$\omega_{\text{RBM}} = 6,5 + 223,75 / d$$

Onde:

ω_{RBM} : frequência em número de onda;

d : diâmetro do nanotubo.

Figura 10 - Ilustração do Modo de respiração radial (a) e modo de vibração tangencial (b) de NTC.



Fonte: Cristiane, 2006.

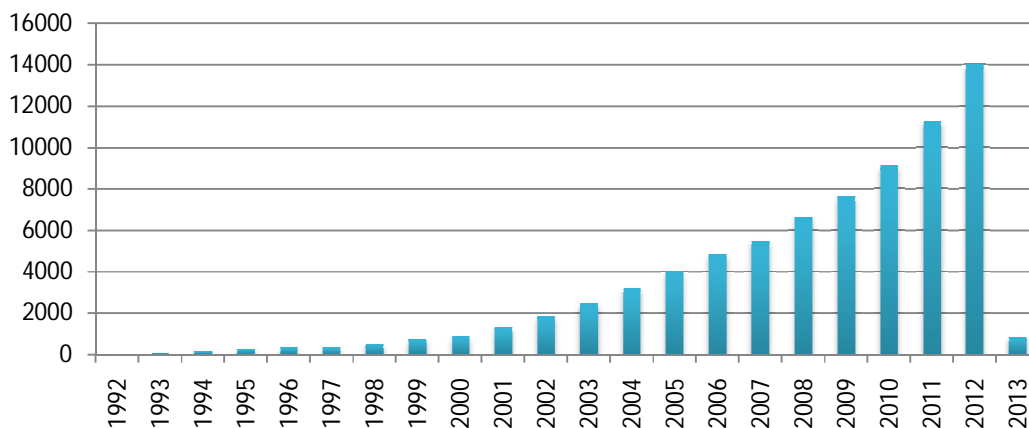
A posição da banda D pode ser deslocada de acordo com a energia de excitação do laser. Segundo Lobo e col. (2005) [27], quanto maior for o comprimento de onda de excitação, menor será o número de onda onde a banda D aparece no espectro. Entretanto, a largura da banda D no espectro Raman pode ser utilizada para distinguir as diferentes formas alotrópicas de carbono: carbono amorfo apresenta uma linha larga ($> 100 \text{ cm}^{-1}$), SWCNT apresentam a banda D com a largura da linha entre 10 e 30 cm^{-1} , grafite cristalinas apresentam larguras entre 30 e 60 cm^{-1} , e MWCNTs apresentam perfil similar ao das formas de grafite cristalinas [28].

Outra informação obtida através de um espectro Raman de NTC é sobre o grau de grafitação/pureza dos NTC. Tal informação é obtida através da razão entre as intensidades das bandas D e G, pois, a banda D é característica de materiais carbonáceos deformados, sem ordenação, amorfos ou NTC com muitas imperfeições. Já a banda G é característica de materiais carbonáceos cristalinos. Dessa forma, quanto maior for a banda G em relação a banda D, mais “perfeitos” são os NTC.

1.6 Revisão bibliográfica

Desde a descoberta dos NTC [3], existe um elevado número de publicações envolvendo técnicas para a obtenção destes materiais e o aperfeiçoamento destas [8]. Tal importância é ilustrada na Figura 11, onde fez-se uma pesquisa no Web of Science com os termos “synthesis” e “carbon nanotubes” entre os anos de 1991 e os dias atuais.

Figura 11 - Artigos publicados envolvendo os assuntos “synthesis” e “carbon nanotubes”.

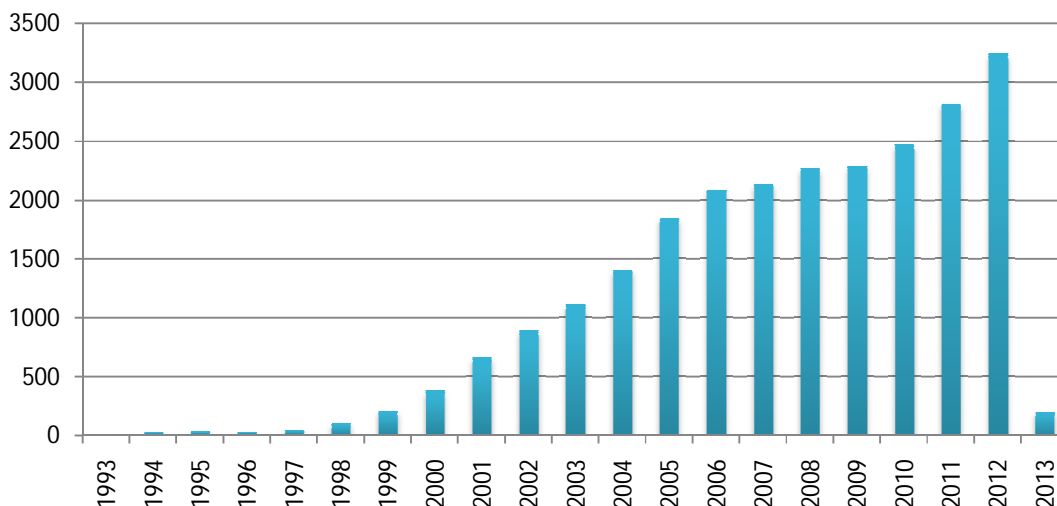


Fonte: Web of Science 2013

A deposição catalítica a vapor de carbono foi reportada em 1952 [30] e em 1959 [31], mas apenas em 1993 os NTC foram produzidos através dessa técnica. Pesquisadores relataram a deposição catalítica de acetileno sobre partículas de ferro suportadas em grafite a temperatura de 700°C e obtiveram NTC semelhantes aos nanotubos produzidos por lijima em 1991 com estrutura quiral de até 50µm de comprimento e 5-20nm de diâmetro, [32]. Entretanto, os produzidos por lijima apresentavam apenas 1µm de comprimento.

Desde então, inúmeros trabalhos envolvendo a obtenção de NTC através da deposição química catalítica a vapor vêm sendo publicados a cada ano, sempre tentando minimizar os custos na produção. Assim, a Figura 12 representa uma pesquisa feita no Web of Science com os termos “nanotubes”, “carbon” e “CVD” entre os anos de 1993 e os dias atuais.

Figura 12 - Artigos publicados envolvendo os assuntos “CVD” e “carbon nanotubes”.



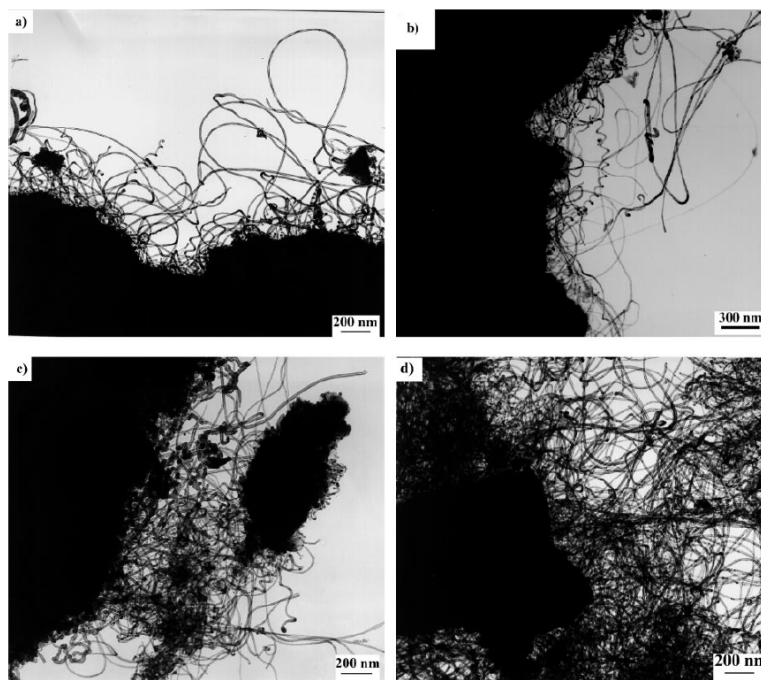
Fonte: Web of Science 2013

Existem inúmeras variáveis que podem ser modificadas em reações de CVD, que podem garantir diferentes características aos materiais, dentre elas: a natureza da partícula metálica, o tipo de suporte, a temperatura de redução do catalisador, a temperatura da reação de CVD, o fluxo de gás, entre outras.

Devido ao elevado número de publicações com relação a obtenção de NTC, esta dissertação foi focalizada em artigos que envolvem a obtenção dos NTC através da técnica de CVD, utilizando catalisadores de Fe, Ni e Co suportados alumina, e em especial para àquelas que utilizam metano e/ou gás natural como precursor carbonáceo. Abaixo são ilustrados trabalhos que deram suporte a esta dissertação.

Em 1999, Piedigrosso [33] sintetizou por impregnação úmida catalisadores de cobalto suportados em alumina, sílica e zeólitas. O conteúdo de metal no catalisador foi analisado por emissão de raios X induzidos por prótons e verificou-se que o aumento da concentração do metal no catalisador proporcionou um grande aumento na formação de NTC (Figura 13). Os produtos depositados sobre o catalisador foram analisados por TEM e o carbono depositado apresentou diferentes morfologias dependendo do catalisador.

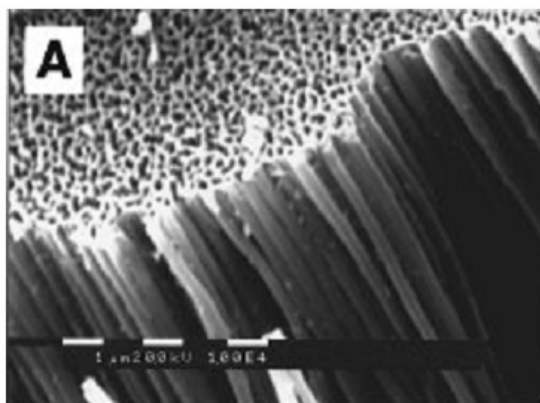
Figura 13 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de nanotubos de carbono produzidos por decomposição catalítica de acetileno a 700 °C em catalisadores de Co-Si preparados por adsorção de íons a pH 9, pelo método de precipitação convencional com diferentes conteúdos de Co. (a) 2.5; (b) 5.0; (c) 7.5; e (d) 10.0 wt.%. A imagem da amostra sobre o catalisador produzido com 12,5 wt.de Co está apresentada abaixo.



Fonte: Piedigrosso, 1999

Em 1999, Rodney S. Ruoff desenvolveu um aparato CVD para síntese de nanotubos de carbono utilizando catalisadores de ferro, níquel e cobalto suportados em membranas de alumina e etileno e pireno como gases precursores de carbono. Os catalisadores e os produtos depositados sobre o catalisador foram analisados por MEV e MET (Figura 14). Os tubos apresentaram-se muito uniformes, com extremidades abertas e diâmetro igual ao diâmetro do poro, sugerindo que os poros da membrana podem ser usados para controle do diâmetro do nanotubo [34].

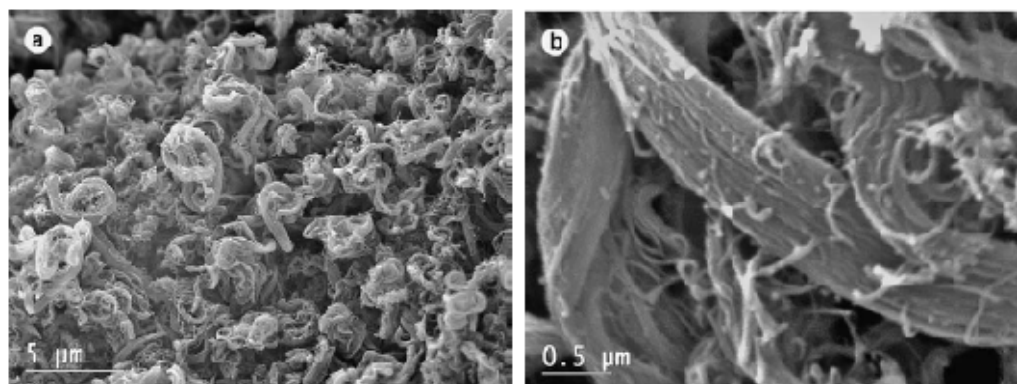
Figura 14 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura de nanotubos de carbono obtidos por CVD após 10 minutos de reação à 900 °C utilizando etileno como precursor.



Fonte: Ruoff, 1999.

Em 2005, M. Pérez-Mendoza e colaboradores estudaram a produção de MWCNT em grande escala, utilizando catalisadores bimetálicos suportados em sílica, impregnando níquel, ítrio e molibdênio para reações de CVD, utilizando metano como precursor de carbono. Os catalisadores foram preparados pelo método sol-gel e caracterizados por difração de raios-x e espectroscopia de plasma de acoplamento induzido. Os nanotubos de carbono foram sintetizados utilizando uma mistura de CH_4 e H_2 com fluxo de 10:3 com 130 ml/min. A reação se deu a 1000 °C e o tempo reacional foi de 30 minutos (Figura 15). O material carbonáceo apresentou massa de até 3g, trinta vezes a massa do catalisador após apenas 30 minutos de reação [35].

Figura 15 - (a) Imagem de MEV de uma amostra obtida utilizando o catalisador de Ni-Y/Mo e (b) ampliação de (a).

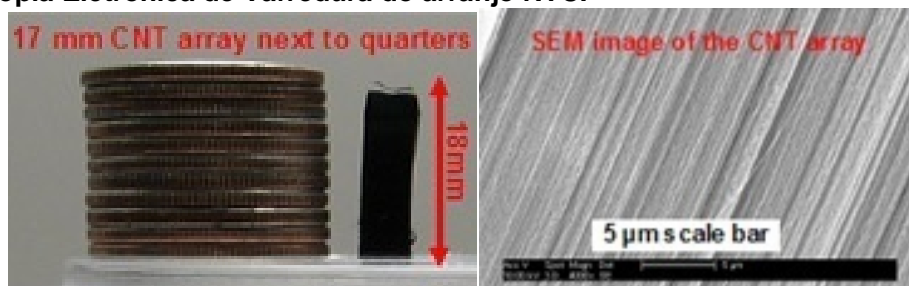


Fonte: Mendonza, 2005.

Em 2007, pesquisadores da Univeridade de Cincinnati otimizaram variáveis de um processo baseado em CVD e produziram NTC com até 18 mm de comprimento (Figura 16), atingindo o recorde em comprimento de NTC. Os NTC

foram produzidos num ambiente de hidrogênio/hidrocarboneto/água/argônio a 750°C e essa descoberta gera a esperança de que é possível a produção contínua de NTC com comprimento na escala na faixa de metros. [36].

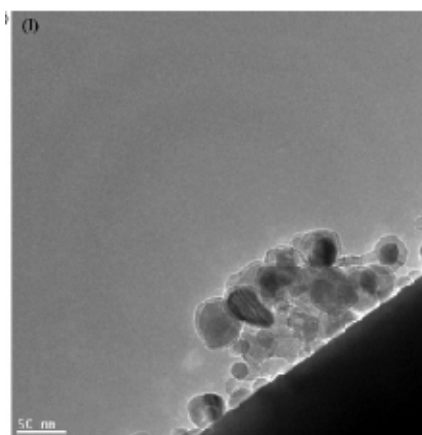
Figura 16 - (a) Matriz de NTC de 17 mm próxima a moedas e (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do arranjo NTC.



Fonte: Cincinatti, 2007.

Em 2009, Beata Michalkiewicz e colaboradores desenvolveram pesquisas de deposição química a vapor de metano nas temperaturas de 600, 650, 700 e 750°C por 15 minutos, com fluxo de metano dissolvido em nitrogênio de 140 ml/min. Os produtos analisados por MET indicaram não só a produção de NTC, como também a produção de nanocapsulas de carbono (Figura 17), apesar de apresentarem índice I_D/I_G elevado, na faixa de 2,4 [37].

Figura 17 - Micrografias de MET dos materiais formados em Ni/ZSM-5 na temperatura de 750 °C.

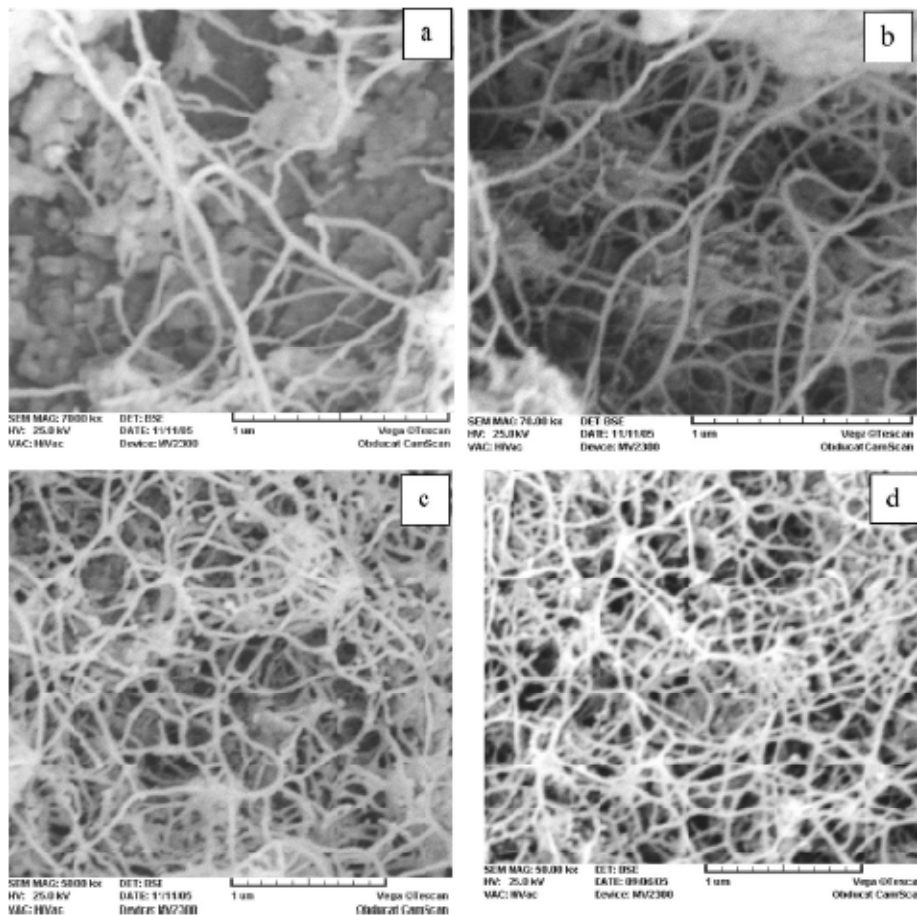


Fonte: Michalkiewicz, 2009.

Em 2012, Yadollah Mortazavi e colaboradores utilizaram metano sobre catalisadores de ferro. As reações foram realizadas nas temperaturas de 900, 950 e 1000°C por até 60 minutos com fluxo de metano em nitrogênio de até 150 mL/min, com formação in situ do catalisador, objetivando-se produção contínua. Os materiais

analisados indicam a presença de MWCNTs e apresentaram 35% de massa em relação ao catalisador (Figura18) [38].

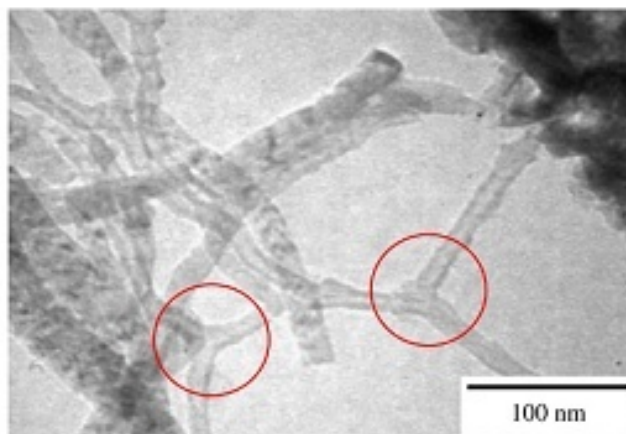
Figura 18 - Micrografia de MEV de MWCNT com diferentes tempos de crescimento (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 10 min, (d) 30 min.



Fonte: Mortazavi, 2012

Em 2006, Abdul Rahman Mohamed e col. desenvolveram pesquisas de deposição química a vapor de metano sobre catalisadores mistos de cobre, níquel e molibdênio. As imagens de MET indicaram a presença de MWCNTs na forma de Y (Figura 19), que é um material com aplicação promissora em dispositivos nanoestruturados com 3 terminais, como transistores, amplificadores, etc [39].

Figura 19 - Imagens de TEM de estruturas de carbono crescidas em catalisadores de ((a) e (b)) NiO-CuO-MoO/SiO₂, (c) NiO-CuO/SiO₂, e (d) NiO-MoO/SiO₂, através da decomposição química catalítica do metano a 700 °C.



Fonte: Ramad, 2006.

Observa-se que modificações nas diversas variáveis que envolvem o processo de CVD influem diretamente na formação do carbono depositado. Os trabalhos acima reportam variação do precursor carbonáceo, fluxo de gás, mistura de gases, temperatura de calcinação do catalisador, temperatura de redução do catalisador, temperatura reacional, etc. Além de apresentar também muitas técnicas utilizadas para análise dos produtos, como espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, análises termogravimétricas, etc. Portanto, são resultados de difícil comparação, visto as muitas variáveis aplicadas. Da mesma forma, o presente trabalho visa testar variações em muitas das variáveis para os catalisadores, como variações no conteúdo de metal no catalisador, no tipo de metal, na temperatura reacional e na temperatura de reação do CVD.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

A obtenção de NTC através da reação de decomposição química catalítica do metano sobre catalisadores sólidos metálicos de níquel, ferro e cobalto suportados em alumina.

Objetivos específicos:

- Esquematização e montagem da linha reacional;
- Síntese dos catalisadores metálicos de níquel, ferro e cobalto suportados em alumina utilizando os métodos de complexação metal-biopolímero e impregnação úmida.
- Caracterização físico-química dos catalisadores:
 - i. Difração de raios-X;
 - ii. Determinação da área superficial específica;
 - iii. Redução termoprogramada;
 - iv. Microscopia eletrônica de Varredura acoplada com Energia Dispersiva do Sistema MEV-EDS;
- Caracterização dos produtos formados após os testes catalíticos - NTC:
 - i. Espectroscopia Raman;
 - ii. Microscopia eletrônica de transmissão (MET);
 - iii. Análise termogravimétrica;
 - iv. Difração de Raios-X;

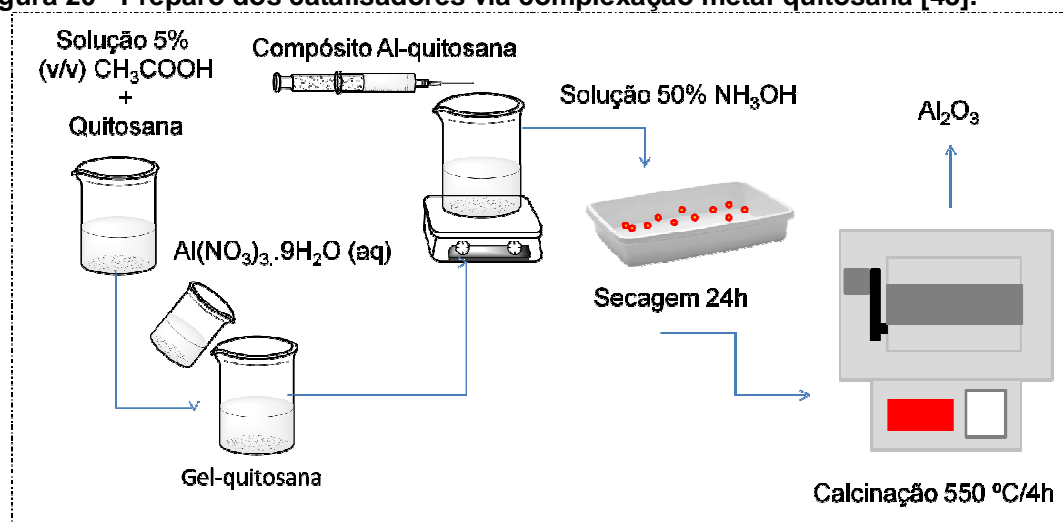
3 METODOLOGIA

3.1 Síntese dos catalisadores

A síntese dos catalisadores foi realizada em duas etapas, onde inicialmente obteve-se a Al_2O_3 pelo método de complexação metal-quitosana [49], seguido da impregnação dos metais Fe, Ni ou Co com 5, 10 e 20% em massa.

(i) Primeira etapa: preparou-se uma solução de quitosana com 4,5g de quitosana em 80 mL de uma solução de ácido acético glacial 5% (v/v) sob agitação mecânica vigorosa por 10 minutos. Após homogeneização da solução adicionou-se 13,8g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ solubilizados em 30 mL de água destilada e deixou-se sob agitação por 10 minutos. Em seguida esta mistura foi gotejada numa solução alcalina de NH_4OH 50% (v/v) para precipitação dos óxidos e do biopolímero. O material foi retirado da solução alcalina, exposto a temperatura ambiente por 24 horas, seguido de secagem a 200 °C para maceração e calcinação a 550 °C/4h ao ar.

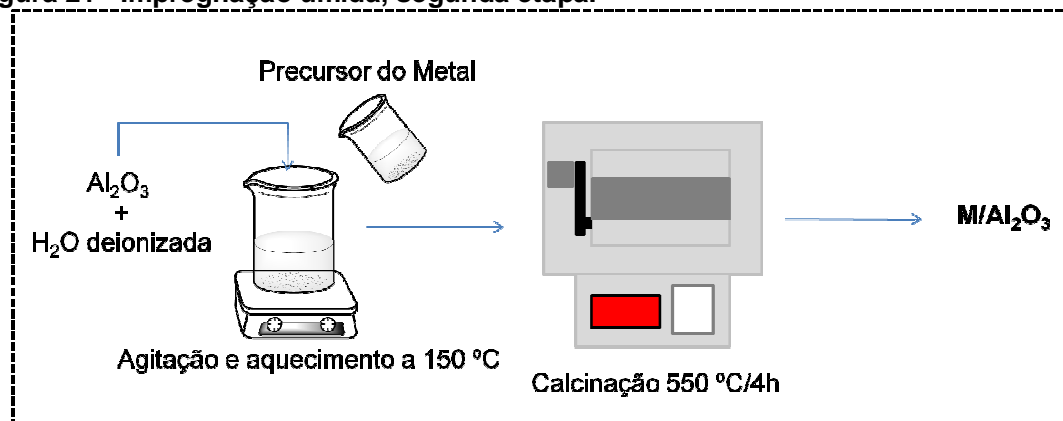
Figura 20 - Preparo dos catalisadores via complexação metal-quitosana [48].



Fonte: Autor, 2013.

(ii) Segunda etapa: a alumina obtida na etapa anterior foi submetida a impregnação úmida por 2 horas sob agitação. Utilizaram-se soluções contendo o precursor metálico na proporção de 5, 10 e 20% em massa. O material foi seco e calcinado a 550 °C/4h ao ar. Os catalisadores foram denominados $\text{Mx}/\text{Al}_2\text{O}_3$, onde M é o metal (Fe, Ni ou Co) e x é a porcentagem de metal ancorado no suporte (5, 10 ou 20%).

Figura 21 - Impregnação úmida, segunda etapa.



Fonte: Autor, 2013.

3.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por análises de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, difração de raios-x (DRX) e Redução a Temperatura Programada (TPR).

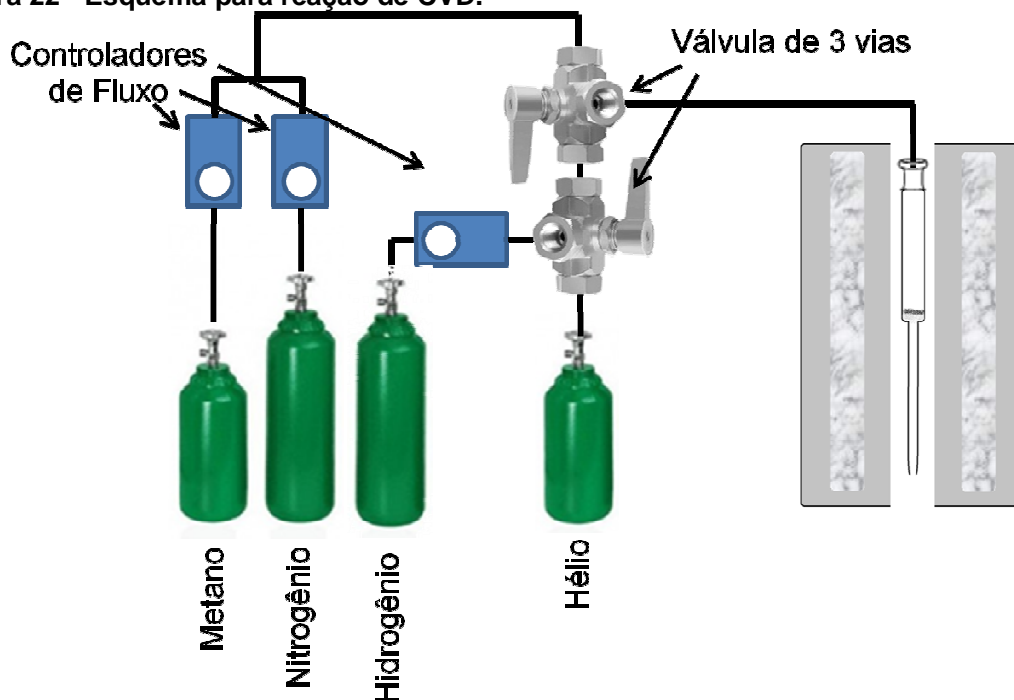
As análises de adsorção/dessorção de N₂ a 77K foram realizadas no equipamento NOVA 2200e da Quantachrome Instruments. Utilizou-se 100 mg de catalisador previamente tratados sob vácuo a temperatura de 200°C por 3 horas, seguido da obtenção das isotermas. Os cálculos das áreas específicas foram obtidos pelo método BET e o diâmetro de poros pelo método BJH [50]. As análises de Raios-X foram realizadas no equipamento Shimadzu modelo XRD-6000 com fonte de radiação de CuK α, com voltagem de 30 Kv, corrente de 30 mA e filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 15-100 graus com velocidade de goniômetro de 2°/min com passo de 0,02 graus. As análises de TPR foram realizadas no equipamento CHEMBET-3000 da Quantachrome Instruments. Foram utilizados 50 mg de catalisador, previamente tratados sob fluxo de N₂ a temperatura de 150°C por 1 hora. Após o resfriamento, iniciou-se a passagem de N₂:H₂ (5% de H₂) com aquecimento no sistema até 950 °C e taxa de aquecimento de 20 °C/min.

3.3 Reação de decomposição do metano - CVD

As reações de CVD do metano foram conduzidas a 600°C, 700°C ou 800°C num reator tubular vertical de quartzo, de leito fixo. Inicialmente 50 mg de catalisador foi reduzido durante 1 hora à 600, 700, 800 ou 900 °C, com taxa de aquecimento de

10 °C/min sob fluxo de hidrogênio. Após a redução o H₂ foi substituído pela mistura de N₂:CH₄ 6:1 com fluxo de 35 mL/min deixado em contato com o catalisador durante 30 minutos. Após a reação, os catalisadores foram caracterizados a fim de obter informações sobre a presença do depósito de carbono, quantificação e qualificação.

Figura 22 - Esquema para reação de CVD.



Fonte: Autor, 2013

3.4 Caracterização dos catalisadores após a reação de CVD - Caracterização dos NTC.

Para analisar o material depositado no leito catalítico, foram realizadas análises de espectroscopia Raman, Termogravimetria e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET).

Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Renishaw inVia Raman Microscope com laser RL 633 Renishaw Class 3B He-Ne Laser, com comprimento de onda de 632,8nm. As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento Shimadzu TGA-50, sob atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de 25 a 900°C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min. As análises de Microscopia eletrônica de Transmissão foram realizadas no microscópio eletrônico de transmissão FEI de 200kV, modelo Tecnai20, emissor LAB6 ou W,

módulo EDAX, tomografia Xplore3D, suporte de aquecimento controlado (CETENE). As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura Shimadzu de 15kV, modelo SSX-550 Superscan, com filamento de tungstênio. As amostras receberam recobrimento com ouro em plasma de argônio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Catalisadores

4.1.1 Área Superficial Específica, Diâmetro Médio e Volume de Poros

Através das isotermas de adsorção e dessorção física de N_2 a 77K dos catalisadores, foram determinadas as áreas superficiais específicas pelo método de BET, o diâmetro médio e o volume dos poros pelo método BJH, Tabela 2. As isotermas de todos os catalisadores foram similares (Figura 23) com perfil de isoterma característico de materiais mesoporosos (tipo V, IUPAC [51]), apresentando histerese tipo H2 com poros na forma representada pela imagem 24 [52]. Os catalisadores apresentaram áreas superficiais específicas entre $160 \text{ m}^2/\text{g}$ e $235 \text{ m}^2/\text{g}$ com volume de poros entre $0,117$ e $0,209 \text{ m}^3/\text{g}$. Tais valores de área superficial e volume de poros são atribuídas ao uso de biopolímeros para a síntese de catalisadores, pois a decomposição do material orgânico no interior do sólido permite a abertura de poros que podem ser utilizados para a deposição de outros materiais. [53].

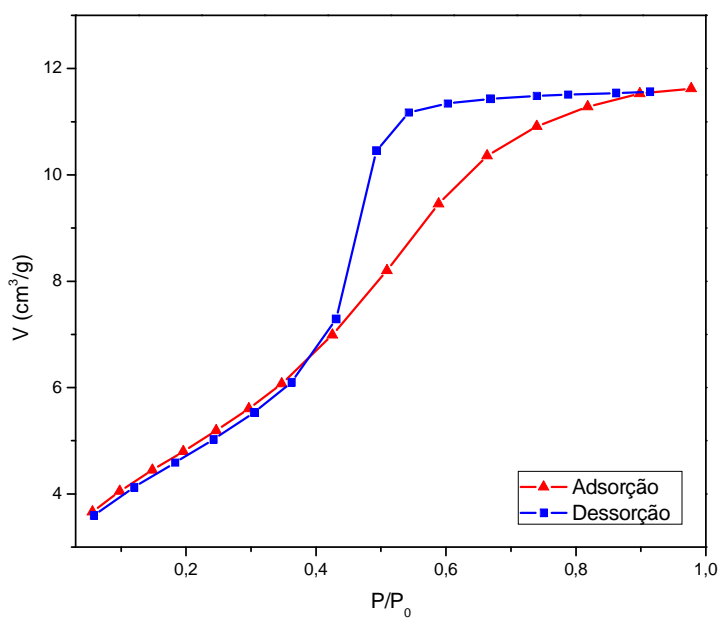
Através da distribuição do diâmetro médio dos poros, Figura 25, BJH, foram observados valores entre 30 e 218 \AA . Os catalisadores com 20% de metal apresentaram diâmetro médio de poros entre 30 e 87 \AA . Entretanto, os catalisadores com menor concentração de metal (5%) apresentaram poros com diâmetro acima de 87 \AA , sendo mais expressivo no catalisador com 5% de Ni, Figura 25.b.

A diminuição do tamanho dos poros com o aumento da concentração de metal no catalisador pode ser explicada pela deposição sucessiva de partículas metálicas no suporte. De acordo com a Figura 26, especula-se que concentrações reduzidas de metal são alocadas mais organizadamente proporcionando uma melhor interação com o suporte, enquanto que a utilização de elevada concentração de metal proporciona a deposição destes de maneira mais desorganizada e sobreposição das partículas metálicas, o que leva a uma diminuição no tamanho dos poros e conseqüente fraca ou nenhuma interação com o suporte.

Tabela 2 - Área Específica e Volume de Poros dos catalisadores, BET e BJH.

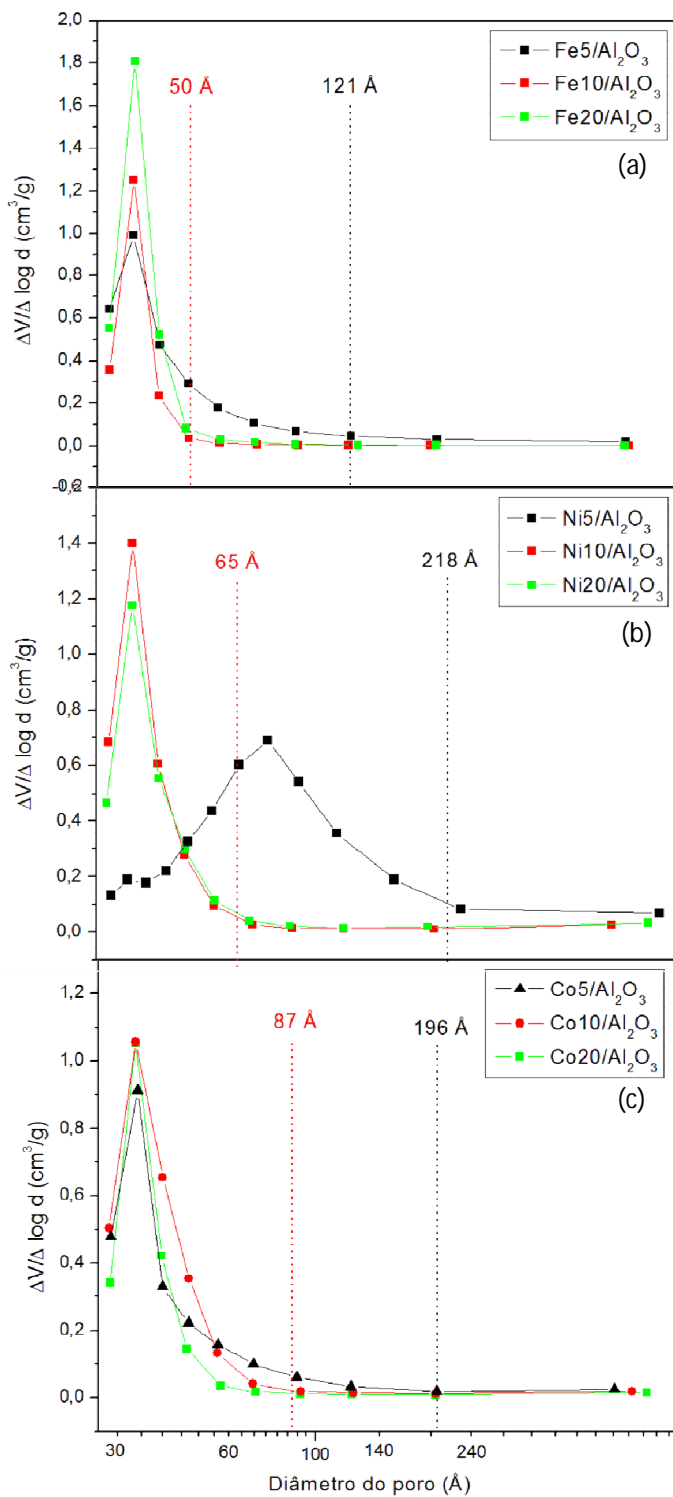
Catalisador	Área Superficial Específica (m ² /g)	Volume de Poros (m ³ /g)
Fe5/Al ₂ O ₃	215	0,203
Fe10/Al ₂ O ₃	235	0,117
Fe20/Al ₂ O ₃	200	0,190
Ni5/Al ₂ O ₃	125	0,161
Ni10/Al ₂ O ₃	235	0,209
Ni20/Al ₂ O ₃	185	0,205
Co5/Al ₂ O ₃	160	0,143
Co10/Al ₂ O ₃	181	0,197
Co20/Al ₂ O ₃	165	0,172

Fonte: Autor, 2013.

Figura 23 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77K dos catalisadores estudados.

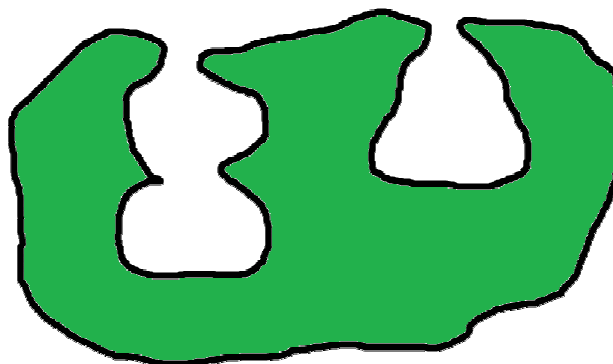
Fonte: Autor, 2013.

Figura 25 - Distribuição de diâmetro médio de poros, BJH, para os catalisadores de (a) ferro, (b) níquel e (c) cobalto. Tracejado em verde representando o tamanho de poros máximo dos catalisadores com 5 e 10% de metal. Tracejado em preto indicando o tamanho de poros máximo dos catalisadores com 20% de metal.



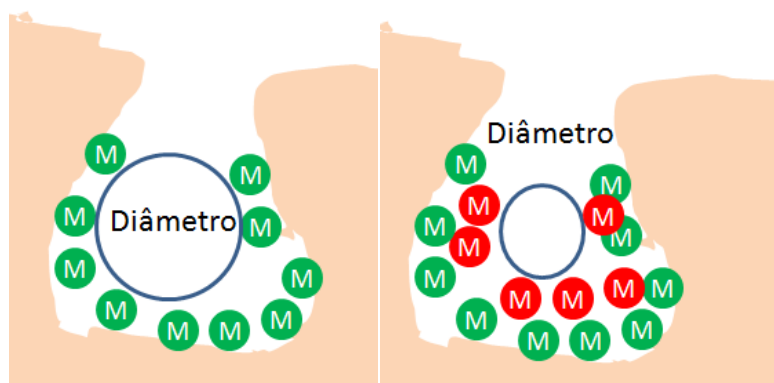
Fonte: Autor, 2013.

Figura 24 - Modelo de poro característico de Histerese tipo 2.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 26 - Ancoragem das partículas sobre o suporte catalítico Al_2O_3 em histerese tipo H2.

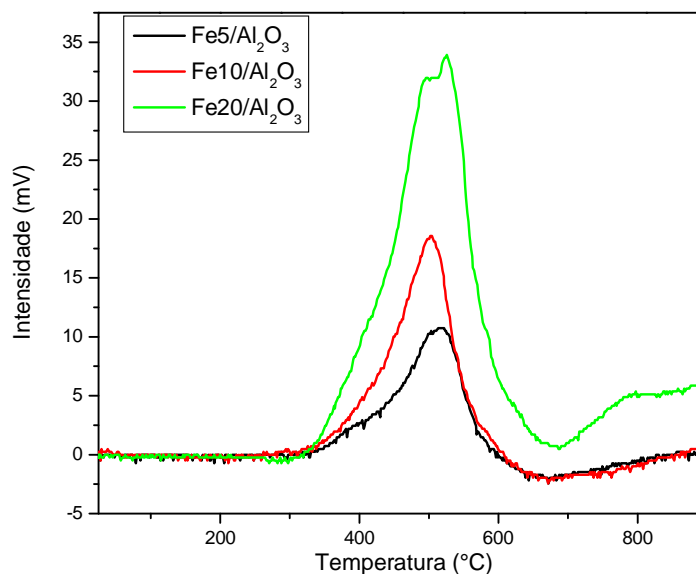


Fonte: Autor, 2013.

4.1.2 Redução a Temperatura Programada (TPR)

As curvas de TPR para os catalisadores $\text{Fe}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Figura 27, apresentaram temperatura de redução na faixa de 300 °C a 700 °C, correspondente a redução da fase magnetita para ferro metálico: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ [54].

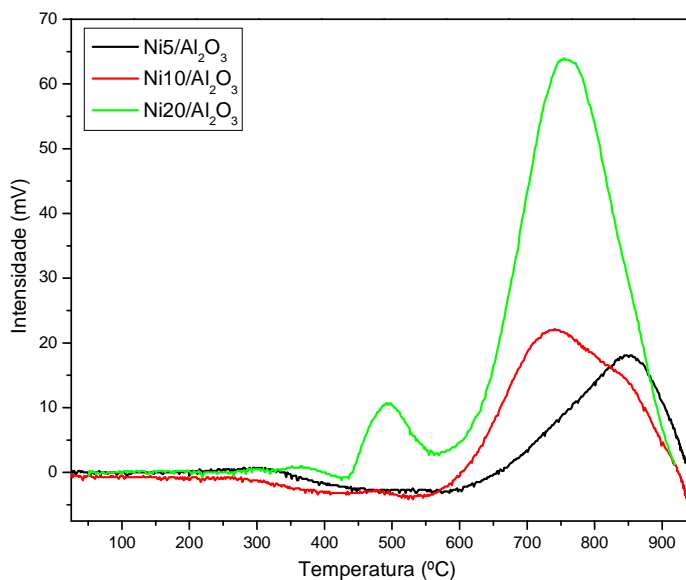
Figura 27 - Curvas de redução a temperatura programada para os catalisadores Fe5/Al₂O₃, Fe10/Al₂O₃ e Fe20/Al₂O₃.



Fonte: Autor, 2013.

Os catalisadores Ni5/Al₂O₃, Ni10/Al₂O₃ e Ni20/Al₂O₃ apresentaram, Figura 28, temperatura de redução na faixa de 400 °C a 950 °C. Temperaturas elevadas de redução de metais como Ni, Fe e Co são características de forte interação entre metal e suporte [55]. Apenas para o catalisador Ni20/Al₂O₃ foram observadas partículas metálicas com fraca ou nenhuma interação com o suporte, pois apresentou consumo de H₂ na faixa de 400 °C a 600 °C. Uma possível hipótese é que este catalisador apresente partículas metálicas com fraca interação com o suporte ou ainda nenhuma interação com o suporte, pois, o NiO puro apresenta redução próxima a 370°C [55]. Tal hipótese também pode justificar a diminuição da temperatura de redução com o aumento da quantidade de Ni no catalisador, pois nas curvas de TPR é observado que com o aumento da concentração do metal, houve diminuição do pico máximo de consumo de H₂. O catalisador com 5% apresentou consumo máximo de H₂ em 848 °C, e os catalisadores com 10% e 20% apresentaram valor muito aproximado, de 754 e 752 °C respectivamente.

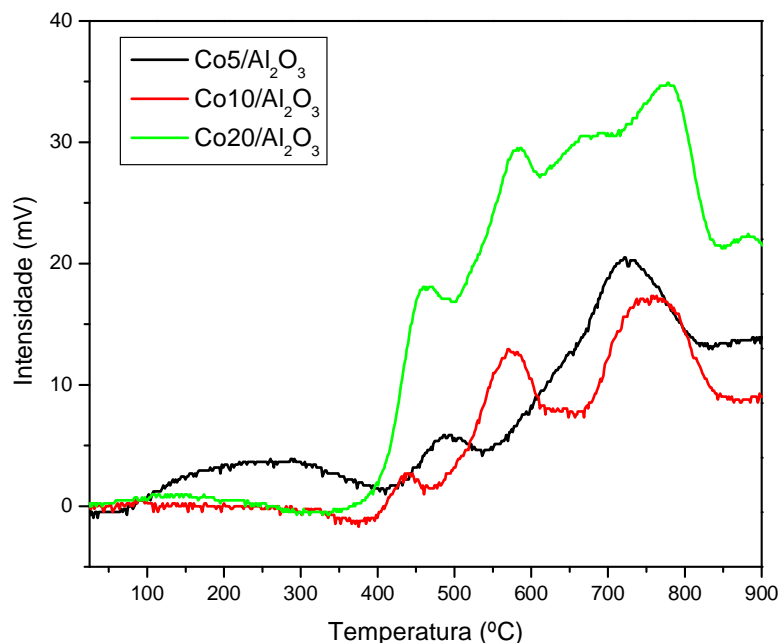
Figura 28 - Curvas de redução a temperatura programada para os catalisadores Ni5/Al₂O₃, Ni10/Al₂O₃ e Ni20/Al₂O₃.



Fonte: Autor, 2013.

Os catalisadores de cobalto também apresentaram forte interação entre o metal e o suporte, pois a faixa de temperatura de redução se estende para temperaturas além de 950 °C, Figura 29. De acordo com Meng et al, os picos de consumo de hidrogênio em 437, 466, 489 °C, presentes nos 3 catalisadores, são atribuídos a redução de Co₃O₄ altamente disperso no catalisador. Os catalisadores Co10-2e e Co20-2e, também apresentam sinais semelhantes, em torno de 576 °C, e 775 °C, característico do espinélio invertido Co₂AlO₄ e, de acordo com os trabalhos de Marinković, 2007, e Julien, 2006, [56, 57] esse sinais se referem a redução das fases Co³⁺ → Co⁰ e Co²⁺ → Co⁰ no Co₂AlO₄, comprovando a forte interação metal-suporte.

Figura 29 - Curvas de redução a temperatura programada para os catalisadores Co5/Al₂O₃, Co10/Al₂O₃ e Co20/Al₂O₃.



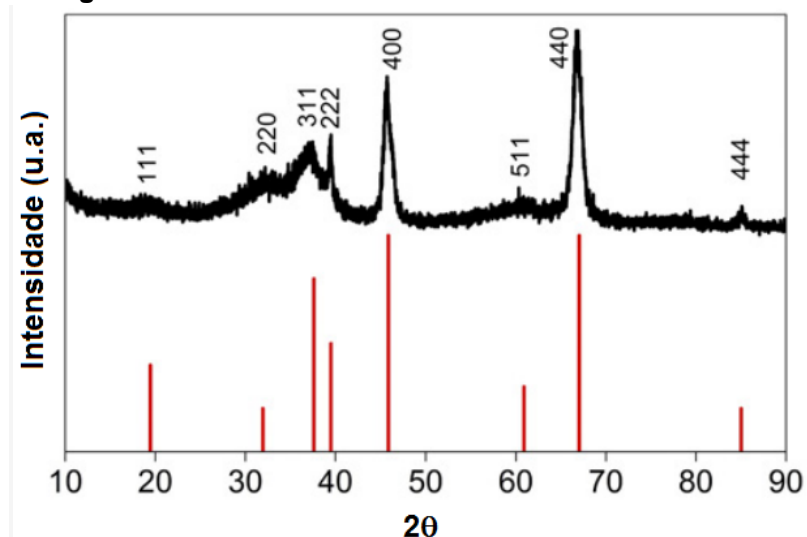
Fonte: Autor, 2013.

De maneira geral para os catalisadores, acredita-se que a utilização de elevadas concentrações de metal proporcionou uma sobreposição das partículas metálicas no suporte (Figura 26). Assim, essa sobreposição proporciona fraca ou nenhuma interação com o suporte, a alumina, o que acarreta na redução do óxido metálico a temperaturas inferiores. Tal especulação corrobora com os valores observados de diâmetro de poros.

4.1.3 Difração de Raios-X

Nas análises de raios-X, todos os catalisadores apresentaram perfis semelhantes e característicos da alumina tipo gama, Figura 17, de acordo com o database JCPDS - 10-0425 do Centro Internacional para Informações de Difração.

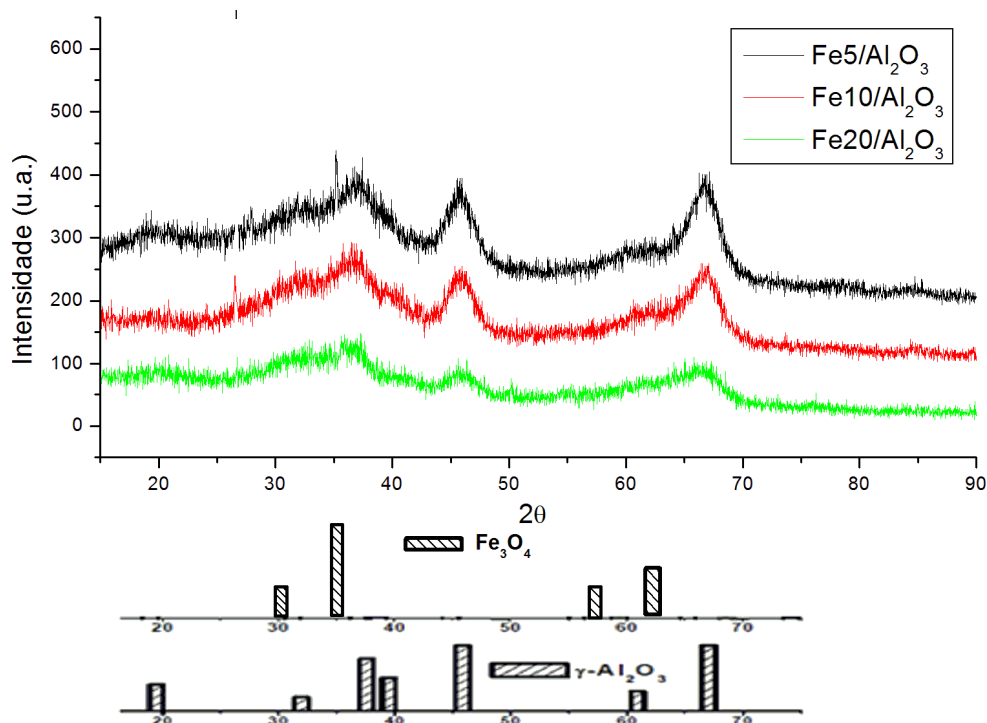
Figura 30 - Difratogramas de raios-x de alumina JCPDS-10-0425.



Fonte: Autor, 2013.

Os catalisadores de Fe apresentam perfil e difratogramas com fraca intensidade, indicando baixa cristalinidade da alumina, Figura 31 [58]. Foram observados picos com valores de $2\theta = 31^\circ$, 37.7° , 45.8° , 61.3° e 66.7° característicos da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [59]. Os picos em $2\theta = 30^\circ$, $35,5^\circ$, 57° , $62,5^\circ$ são indicativos da fase magnetita de ferro Fe_3O_4 (JCPDS-85-1436) [60]. Alireza Abbasi et al, 2010 [61], reportaram trabalhos apresentando difratogramas de catalisadores de ferro suportados em alumina e observaram que o ferro não afeta a estrutura básica da alumina, causando apenas a redução da intensidade dos picos referentes a alumina, e seus sinais característicos são aproximadamente retidos. Pode-se então assumir que a ancoragem com ferro, uma vez que reduz a intensidade dos sinais da alumina, reduz a cristalinidade do suporte. As fases observadas nos difratogramas dos catalisadores a base de ferro comprovam a não existência de forte interação das partículas de Fe com a alumina, pois não foram observados os picos referentes ao aluminato de ferro.

Figura 31 - Difratoogramas de raios-x dos catalisadores Fe5/Al₂O₃, Fe10/Al₂O₃, e Fe20/Al₂O₃.



Fonte: Autor, 2013.

Os resultados das análises de difração de raios-X dos sistemas catalíticos Ni/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃ estão apresentados nas Figuras 32 e 33. São observados os sinais característicos da fase γ-Al₂O₃, com baixa intensidade [58]. Os dois sistemas apresentaram a formação de aluminatos de níquel e cobalto, em concordância com os as análises de TPR.

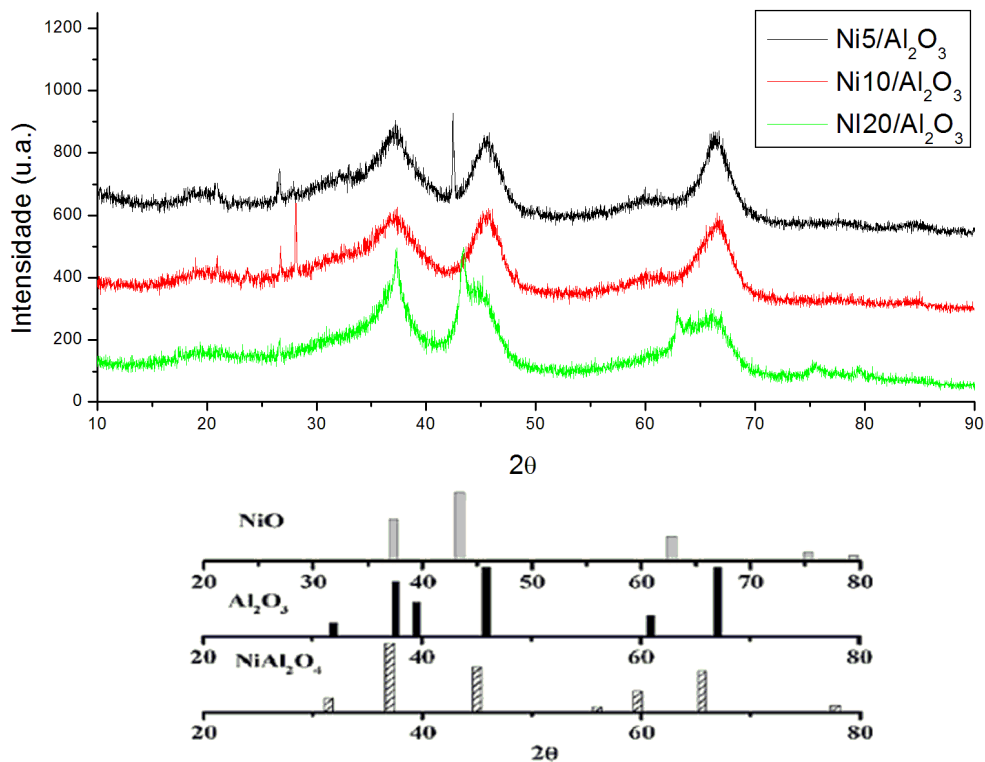
Observou-se em todos os catalisadores de níquel a fase espinélio de níquel (NiAl₂O₄), observada em 2θ = 31,7°, 37,6°, 44,7°, 59,1°, 66,1° (ASTM 10-339) [62]. Para o catalisador Ni20/Al₂O₃ também foi observada a formação da fase NiO, corroborando com os resultados de TPR. O primeiro pico, muito característico do NiO, presente em 2θ = 43°, indicado na Figura 32, e mais dois sinais, em 2θ = 43,3° e 62,9° (ASTM 47-1049).

Em todos os catalisadores de cobalto estão presentes os sinais em 2θ = 19°, que é atribuído a fase Co₃O₄, e sinais em 2θ = 31,36°, 36,93°, 44,96°, 55,80°, 59,49°, 65,37°, 77,60° e 91,20°, que podem ser atribuídos tanto a estrutura espinélica Co₃O₄ quanto a estruturas de aluminato do tipo Co^{II}Co^{III}_xAl_{2-x}O₄, pois os padrões de ambos são muito próximos e sobrepostos, Figura 33 [63, 64]. As fases do cobalto presente

na superfície do suporte podem ser distinguidas por espectroscopia Raman [63]. O espectro Raman do catalisador $\text{Co20/Al}_2\text{O}_3$ apresentou, Figura 34, picos característicos da fase espinélio de cobalto invertido Co_2AlO_4 [64].

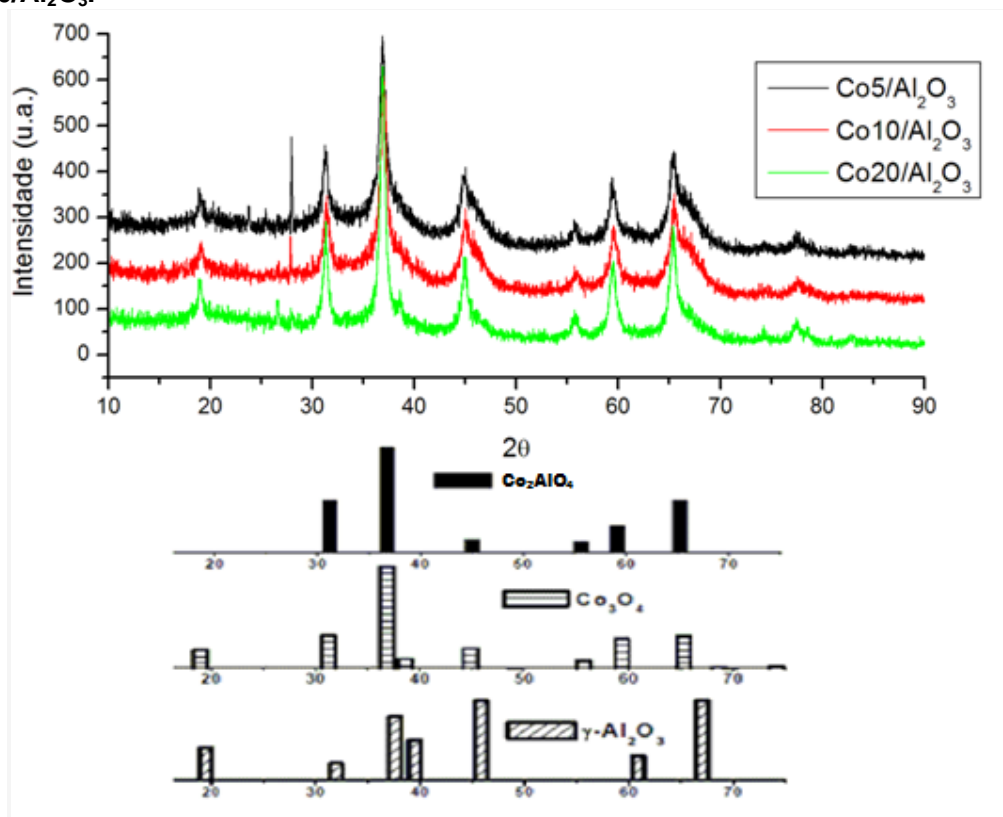
Não foram realizados cálculos de tamanho de cristalito para os catalisadores sintetizados devido a sobreposição muito acentuada e a baixa intensidade dos picos das diferentes fases dos materiais.

Figura 32 - Difratogramas de raios-x dos catalisadores $\text{Ni5/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni10/Al}_2\text{O}_3$, e $\text{Ni20/Al}_2\text{O}_3$.



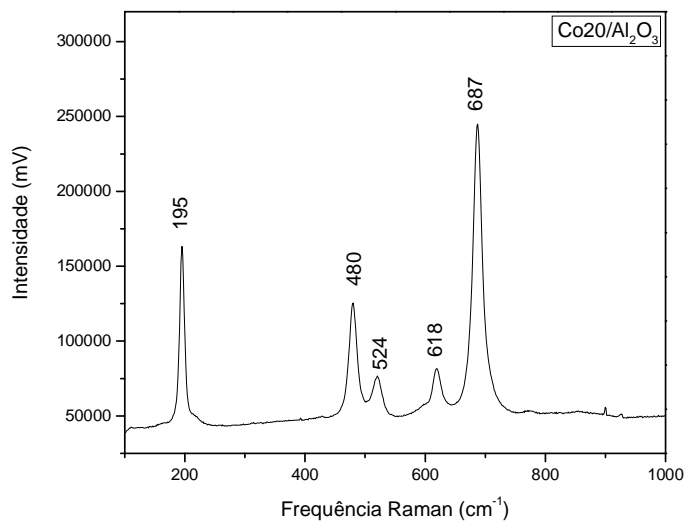
Fonte: Autor, 2013.

Figura 33 - Difratoogramas de raios-x dos catalisadores $\text{Co5/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co10/Al}_2\text{O}_3$, e $\text{Co20/Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 34 - Espectro Raman do catalisador $\text{Co20/Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: Autor, 2013.

4.2 Síntese e Caracterização dos NTC via CVD do Metano.

Os resultados serão discutidos para cada grupo de catalisadores em função de duas variáveis:

(i) Temperatura de redução dos catalisadores in situ nas reações de CVD do metano: 600, 700, 800 e 900 °C; e (ii) em função da temperatura reacional do CVD do metano: 600, 700 e 800 °C.

4.2.1 Reações de CVD do Metano sobre Catalisadores de Fe

Reações de CVD do Metano Sobre Fe5/Al₂O₃, Fe10/Al₂O₃ e Fe20/Al₂O₃ reduzidos a 600°C

Os termogramas dos catalisadores Fe5/Al₂O₃, Fe10/Al₂O₃ e Fe20/Al₂O₃ reduzidos a 600°C e após os testes de CVD a 600°C, Figura 35, apresentaram 8, 10 e 5% de perda de massa referente a água e 1, 6 e 9% referente ao carbono depositado no leito catalítico, respectivamente, Tabela 3. O catalisador Fe20/Al₂O₃ apresentou maior perda de massa referente ao carbono devido a maior concentração de metal no catalisador, fato esperado, pois a atividade catalítica é influenciada pela quantidade de partículas metálicas disponíveis. Foi observado que o catalisador Fe10/Al₂O₃ apresentou perda de massa de 6%, iniciando em 600 °C até 900 °C, e o catalisador Fe20/Al₂O₃, apresentou perda de massa de 9% entre as temperaturas de 350 e 600 °C. O indicativo da presença de NTC [49].

Tabela 3 - Dados de perda de massa obtidos por termogravimetria para os catalisadores Fe5/Al₂O₃ e Fe10/Al₂O₃ ativados a 700 °C.

Catalisador	Temperatura reacional	Perda de massa (%)
Fe5/Al ₂ O ₃	600 °C	1
Fe10/Al ₂ O ₃	600 °C	6
Fe20/Al ₂ O ₃	600 °C	9

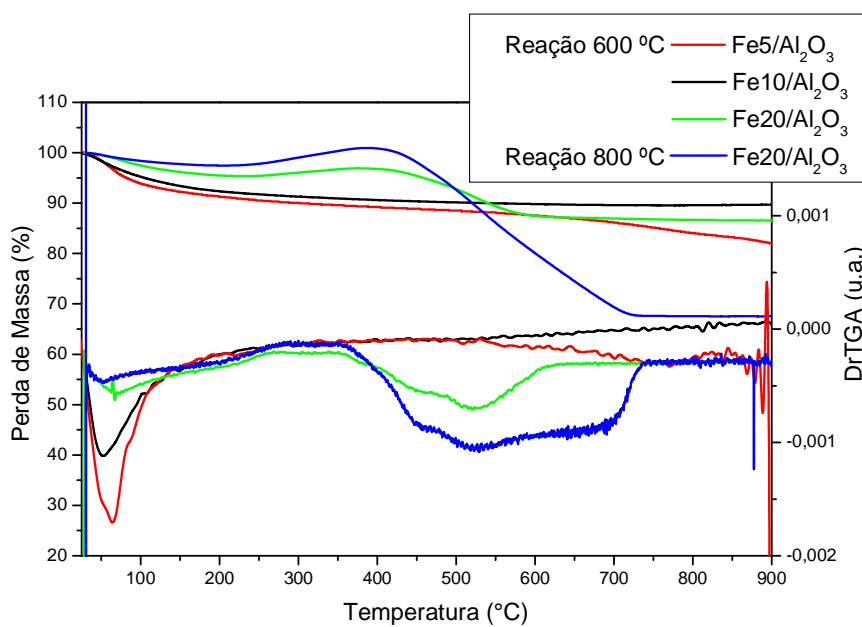
Fonte: Autor, 2013.

Nos espectros Raman, Figura 36, observou-se que os catalisadores Fe5/Al₂O₃ e Fe10/Al₂O₃ não apresentaram nenhum sinal nos espectros Raman.

Acredita-se que ausência das bandas referentes ao carbono ordenado, indicado pelos termogramas, pode estar relacionada à quantidade do material carbonáceo depositado no leito catalítico, e sendo a análise de espectroscopia Raman muito pontual, talvez a área da amostra na qual foi incidido o laser, não contivesse os carbonos ordenados. No espectro Raman do catalisador $\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduzido a $600\text{ }^\circ\text{C}$ e após a reação conduzida a $600\text{ }^\circ\text{C}$, Figura 36, são observadas as bandas características de MWCNT: banda D em 1337 cm^{-1} , a banda G, em 1606 cm^{-1} , e a banda G' em 2658 cm^{-1} . O CVD apresentou relação I_D/I_G de 1,77, característica de NTC com defeitos ou impurezas.

Considerando-se que o catalisador $\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou maior perda de massa, decidiu-se testar este com redução a $600\text{ }^\circ\text{C}$ e em reações a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Tal reação apresentou 30% de perda de massa referente ao carbono entre 350 e $750\text{ }^\circ\text{C}$; com NTC de melhor estrutura, Figura 36, pois apresentou relação I_D/I_G foi de 0,73. Nas imagens de MEV do catalisador $\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduzido a $600\text{ }^\circ\text{C}$ no CVD conduzido a $800\text{ }^\circ\text{C}$, Figura 37, observam-se NTC espalhados sobre a superfície da partícula.

Figura 35 - Análises termogravimétricas dos catalisadores $\text{Fe}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduzidos a $600\text{ }^\circ\text{C}$, após a reação de CVD do metano a $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$ (a) Perda de massa e (b) primeira derivada.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 36 - Espectros Raman dos catalisadores Fe5/Al₂O₃, Fe10/Al₂O₃ e Fe20/Al₂O₃ reduzidos a 600 °C após as reações de CVD do metano a 600 e 800 °C.

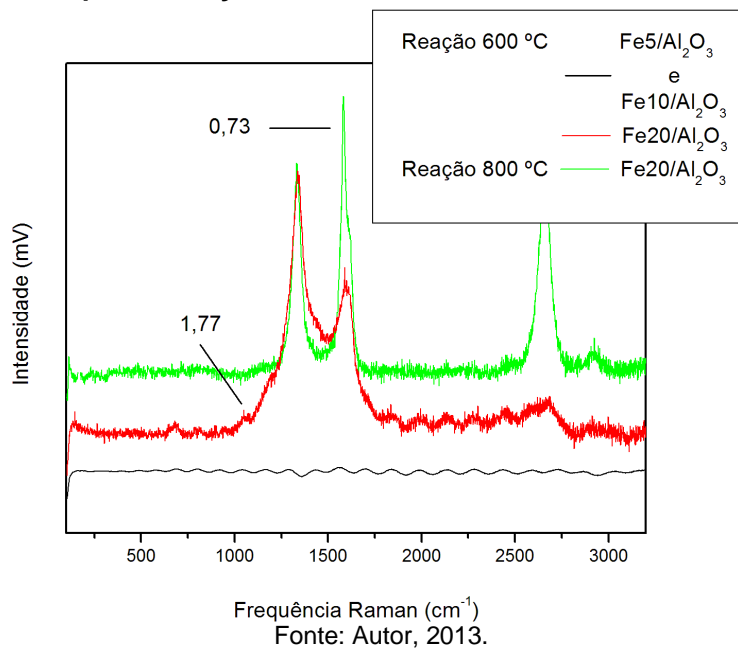
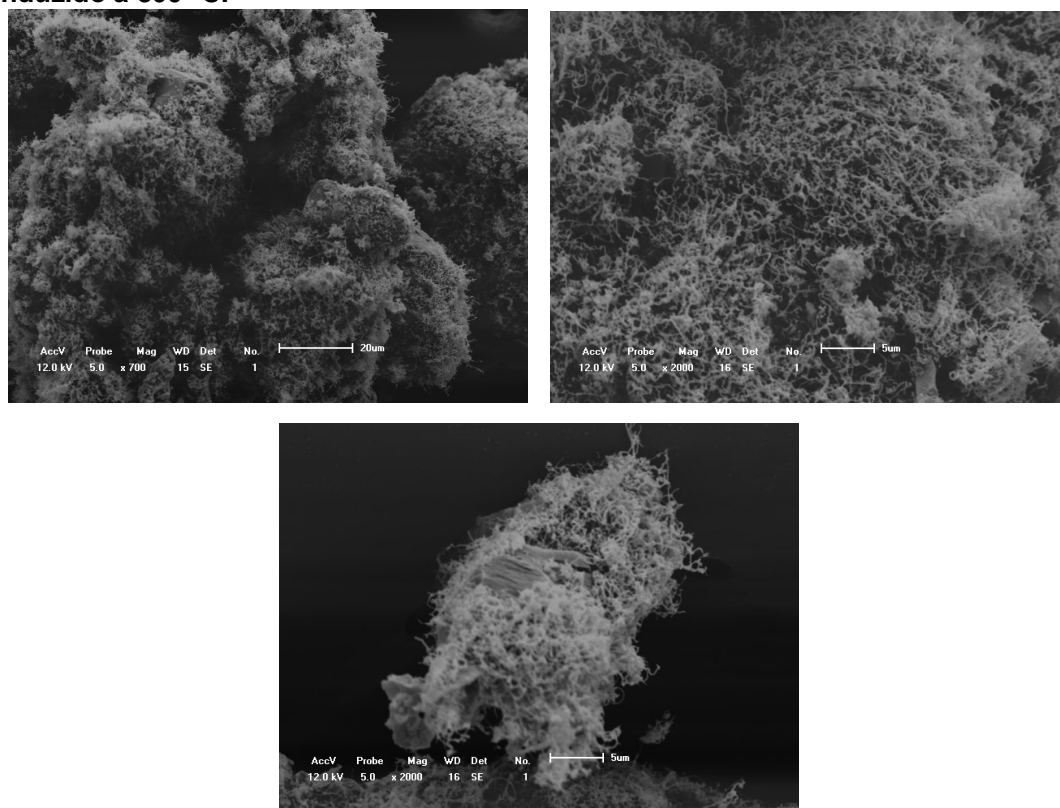


Figura 37 - Micrografias de MEV do catalisador Fe20/Al₂O₃ reduzido a 600 °C no CVD conduzido a 800 °C.



Reações de CVD do Metano Sobre Fe5/Al₂O₃ e Fe10/Al₂O₃ reduzidos a 700°C

Os catalisadores foram avaliados nas temperaturas de CVD do metano de 600 °C e 700 °C e após as análises termogravimétricas, Tabela 4, foram observadas perda de massa de 1 a 11% referentes à água e de 1 a 10% referente ao carbono depositado no leito catalítico, Figura 38. Os catalisadores apresentaram comportamento esperado, pois o aumento na temperatura reacional e a maior concentração de metal favoreceram a reação de deposição química de vapor.

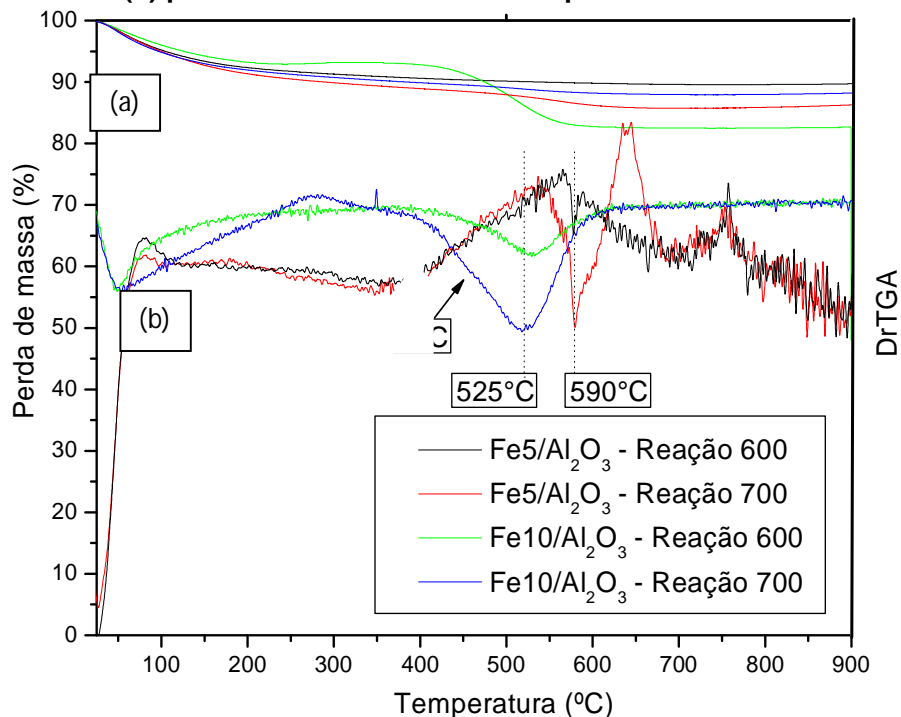
Tabela 4 - Dados de perda de massa obtidos por termogravimetria para os catalisadores Fe5/Al₂O₃ e Fe10/Al₂O₃ reduzidos a 700 °C após as reações de CVD do metano a 600 e 700°C.

Catalisador	Temperatura de CVD-CH ₄	Perda de massa (%)
Fe5/Al ₂ O ₃	600 °C	1
	700 °C	4
Fe10/Al ₂ O ₃	600 °C	5
	700 °C	11

Fonte: Autor, 2013.

É observado que, para o mesmo catalisador tanto para as reações a 600°C e a 700°C, foram obtidos sinais da primeira derivada do TGA na mesma faixa de temperatura. Nota-se que os testes utilizando o catalisador Fe5/Al₂O₃ apresenta um único pico na curva da 1ª derivada em aproximadamente 590 °C, evidenciando a presença de NTC. O catalisador Fe10/Al₂O₃ após o CVD de metano a 700 °C apresentou um pico principal em 525 °C e um sinal secundário em 458 °C, e pode ser um indicativo de SWCNTs, MWCNTs com poucas paredes ou ainda outras espécies de carbono, como grafite ou nanofibras [65; 66]. Ao realizar as análises de MET (Figura 40) desta amostra foram observados NTC com diferentes quantidades de paredes.

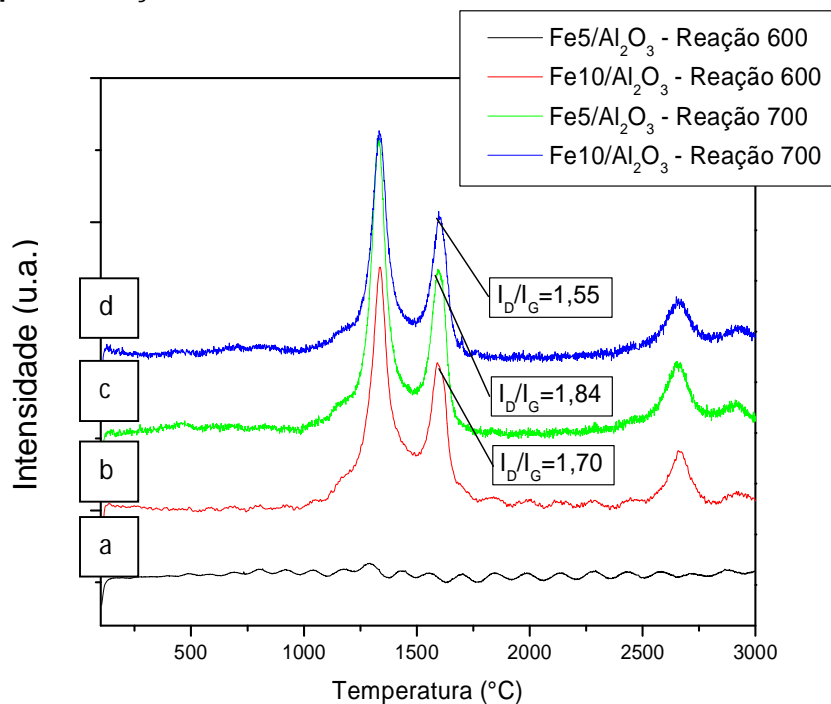
Figura 38 - Análises termogravimétricas dos catalisadores Fe5/Al₂O₃ e Fe10/Al₂O₃ reduzidos a 700 °C após as reações de CVD do metano a 700 e 600 °C; (a) curva de perda de massa e (b) primeira derivada da curva de perda de massa



Fonte: Autor, 2013.

Os espectros Raman de todos os catalisadores reduzidos a 700°C e após as reações de CVD do metano a 600 e 700 °C apresentaram bandas similares, Figura 39. Estão presentes a banda D em 1337 cm⁻¹, a banda G em 1606 cm⁻¹, e a banda G' em 2658 cm⁻¹, e não estão presentes os modos vibracionais RBM, em baixa frequência, característicos de SWCNTs. Os espectros Raman do catalisador Fe10/Al₂O₃, reduzido a 700°C após a reação de CVD do metano a 600 e 700 °C, figura 39.b e 39.d, apresentaram bandas referentes ao carbono ordenado; diferentemente do espectro Raman do catalisador Fe5/Al₂O₃ testado nas mesmas condições, que apresentou bandas apenas em 700 °C, figuras 39.a e 39.c. Acredita-se que a baixa concentração de metal e a baixa temperatura reacional foram os fatores responsáveis pela ausência de sinais Raman para o CVD do catalisador Fe5/Al₂O₃ reduzido a 700 °C, com temperatura de reação a 600 °C, uma vez que a literatura reporta o uso de catalisadores de Ferro suportados em alumina com melhores atividades em temperaturas superiores [25]. Outra hipótese é que a baixa concentração de material (apenas 1%) pode também não ter sido analisada devido a pontualidade de análise de Raman.

Figura 39 - Espectros Raman dos catalisadores Fe5/Al₂O₃ e Fe10/Al₂O₃ reduzidos à 700°C após as reações de CVD do metano a 600 e 700 °C.



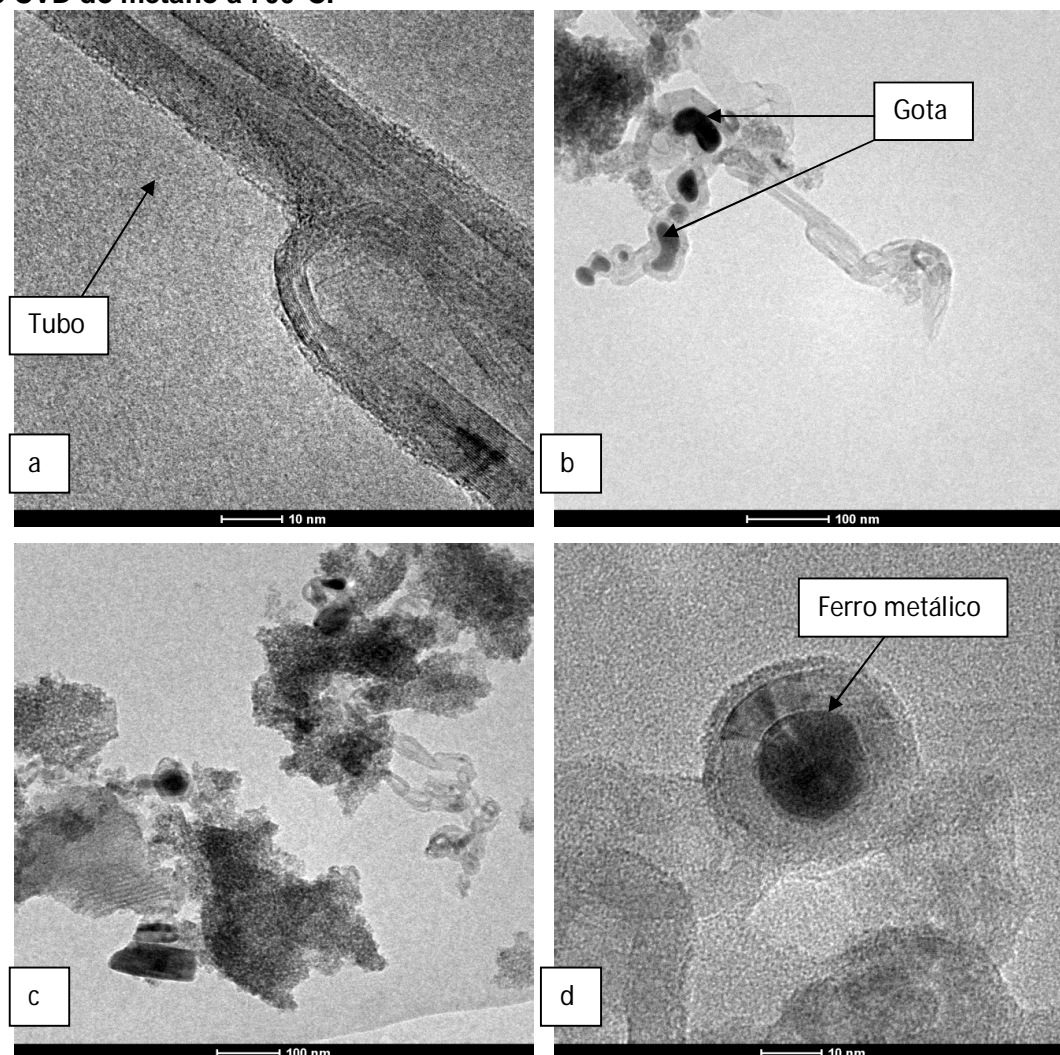
Fonte: Autor, 2013.

Nas imagens de MET do catalisador Fe5/Al₂O₃ reduzido a 700 °C e após a reação de CVD do metano 700°C (Figura 40) são observadas duas formas de carbono ordenado:

(i) em forma de tubo com 16 paredes (Figura 40.a): com diâmetro interno e externo de aproximadamente 5 nm e 20 nm,;

(ii) em forma de gota com 16 paredes: com diâmetro interno e externo de aproximadamente 15 ± 4 nm e 30 nm, respectivamente. Apesar das imagens mostrarem alguns tubos com defeitos e imperfeições, como na figura 40.b, também são observados tubos com poucas imperfeições, figura 40.c, justificando a relação I_D/I_G de 1,84. Também são observadas algumas partículas metálicas esféricas de ferro com diâmetros variados, encapsuladas nas extremidades dos filamentos ou no interior do tubo, indicando crescimento do tipo “tip-growth” (Figura 40.d).

Figura 40 - Imagens de MET do catalisador Fe5/Al₂O reduzido a 700°C após a reação de CVD do metano a 700°C.



Fonte: Autor, 2013.

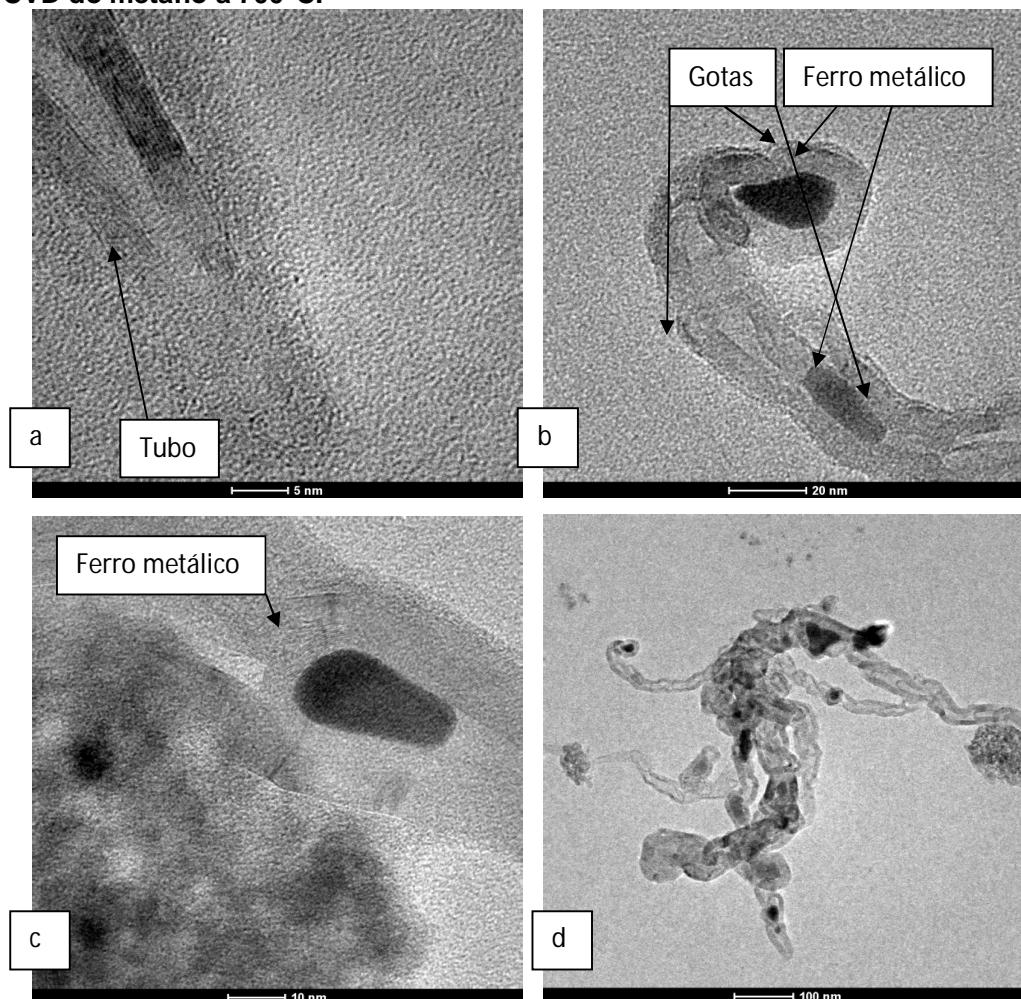
Nas imagens de MET do catalisador Fe₅/Al₂O reduzido a 700°C e após a reação de CVD do metano a 700°C estão presentes as mesmas formas de carbono ordenado, observadas anteriormente:

(i) em forma de tubo com 11 paredes: com diâmetro interno e externo de 5 nm e 20 nm, respectivamente (Figura 41.a);

(ii) e em forma de gota com 15-20 paredes: com diâmetro interno e externo muito variado, entre 20-30 nm (Figura 41.b). A observação das imagens justifica a relação I_D/I_G de 1,55, pois apresenta estruturas com muitas deformidades. Também é possível observar algumas partículas metálicas esféricas com cerca de 10-15 nm

de diâmetro, que se encontram encapsuladas nas extremidades dos filamentos, indicando crescimento do tipo “tip-growth” (Figuras 41.b e 41.c).

Figura 41 - Imagens de MET do catalisador Fe10/Al₂O₃ reduzido a 700°C após a reação de CVD do metano a 700°C.



Fonte: Autor, 2013.

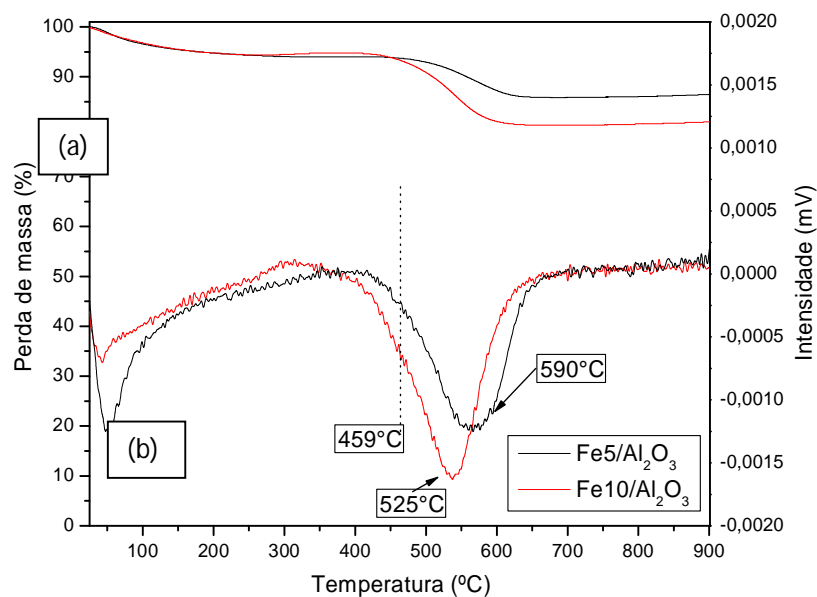
Reações de CVD do Metano Sobre Fe5/Al₂O₃ e Fe10/Al₂O₃ reduzidos a 800°C

Os termogramas dos catalisadores Fe5/Al₂O₃ e Fe10/Al₂O₃ reduzidos a 800°C e após a reação de CVD do metano a 800°C, Figura 42.a, apresentaram 6% de perda de massa referente a água e 8% e 14% referente ao carbono depositado no leito catalítico. Observou-se que a decomposição do carbono obtido nas reações de CVD do metano a 800 °C sobre o catalisador Fe5/Al₂O₃ reduzido a 800 °C apresentou um único pico na curva da 1ª derivada em aproximadamente 590°C, evidenciando a presença de NTC. E para o catalisador Fe10/Al₂O₃, nas mesmas

condições reacionais, observou-se um pico principal em 525°C e um sinal secundário, em 458 °C, também indicando NTC.

Nas curvas da primeira derivada dos catalisadores após a reação de CVD do metano a 800°C, reduzido a 800 °C, figura 42.b, foram observados sinais de perda de massa em diferentes temperaturas. O CVD com o catalisador Fe5/Al₂O₃ apresentou perda de massa em 590 °C, indicativo de NTC, já o catalisador Fe10/Al₂O₃ apresentou sinal de perda de massa em 525 °C, um indicativo de MWCNTs de paredes menos espessas, ou ainda outras formas alotrópicas de carbono [65, 66].

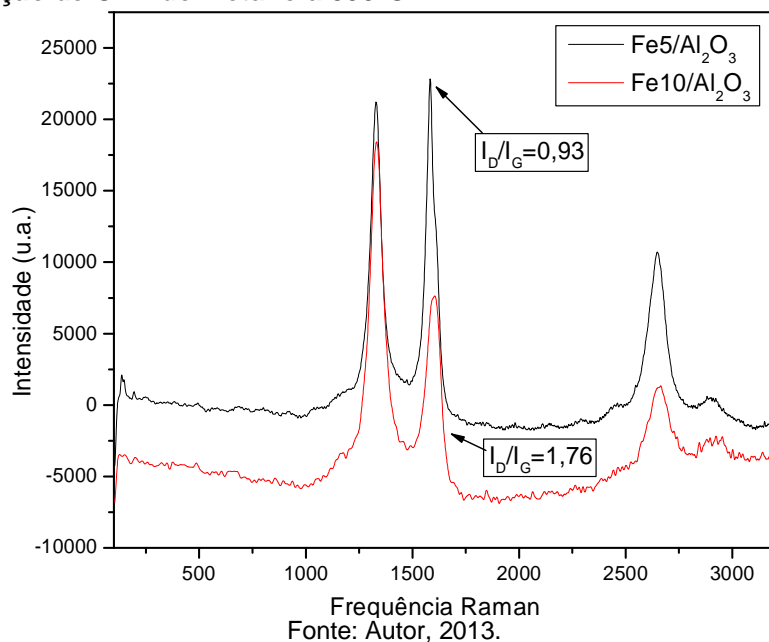
Figura 42 - Análises termogravimétricas dos catalisadores Fe5/Al₂O₃ e Fe10/Al₂O₃ reduzidos a 800 °C após os a reação de CVD do metano a 800°C. (a) Perda de massa e (b) primeira derivada da perda de massa.



Fonte: Autor, 2013.

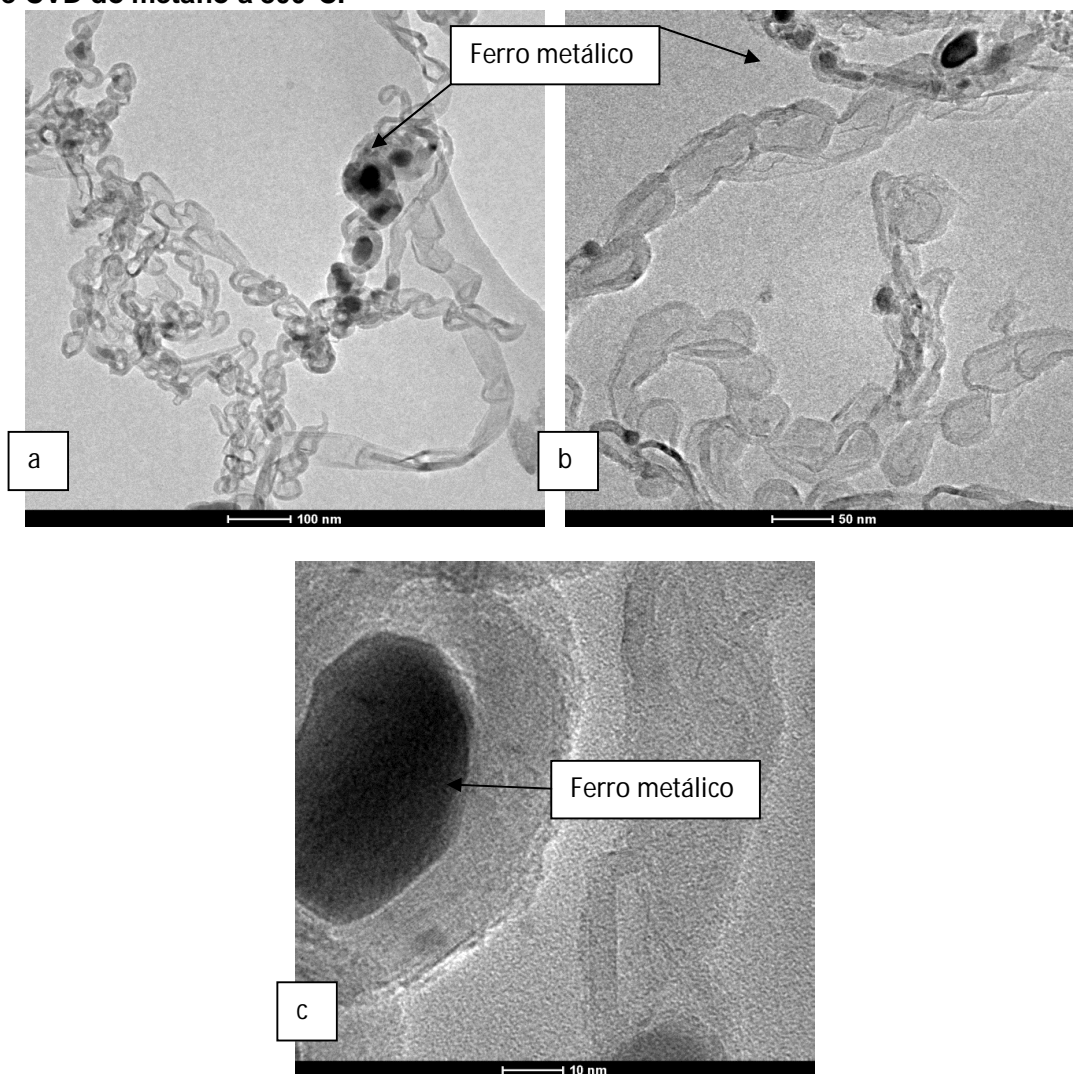
Os espectros Raman dos catalisadores Fe5/Al₂O₃ e Fe10/Al₂O₃ reduzidos a 800 °C e após as reações de CVD do metano a 800 °C, Figura 43, apresentaram sinais similares, com bandas referentes ao carbono ordenado.

Figura 43 - Espectros Raman dos catalisadores Fe5/Al₂O₃ e Fe10/Al₂O₃ reduzidos a 800 °C após a reação de CVD do metano a 800°C.



Nas imagens de MET do catalisador Fe5/Al₂O₃ reduzido a 800 °C e após a reação de CVD do metano 800°C (Figura 44.a e 44.b) foram observados apenas NTC em forma de gota com 36 paredes, e diâmetro interno e externo de aproximadamente 20 e 40 nm, respectivamente. Também são observadas partículas esféricas de ferro com cerca de 30 nm de diâmetro que se encontram anexadas às extremidades dos filamentos, indicando o crescimento do tipo “tip-growth”, o que corrobora com as análises de TPR, Figura 27, que indicam fraca interação metal-suporte (Figura 44.c).

Figura 44 - Imagens de MET do catalisador Fe5/Al₂O₃ reduzido a 800°C após a reação de CVD do metano a 800°C.



Fonte: Autor, 2013.

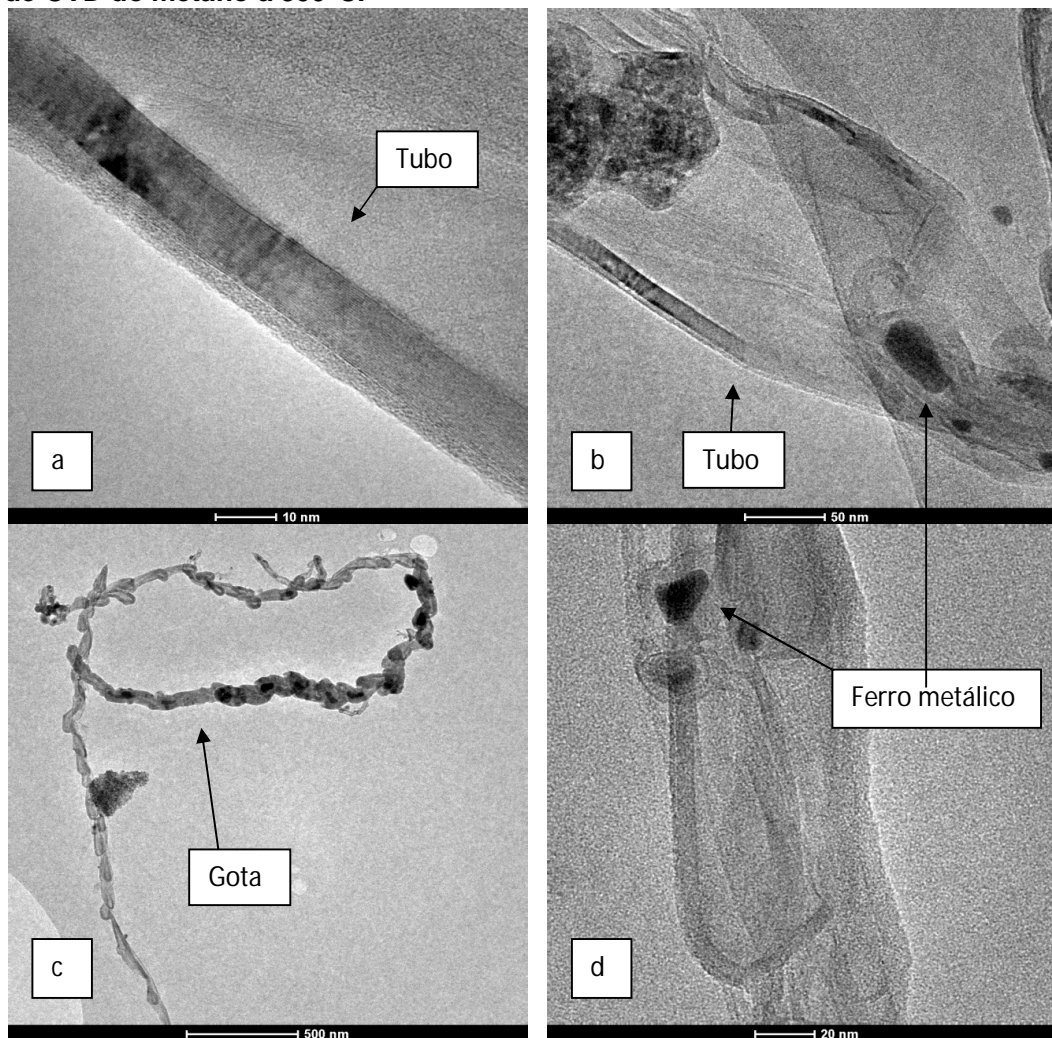
Nas imagens de MET do catalisador Fe10/Al₂O₃ reduzido a 800°C e após a reação de CVD do metano a 800°C estão presentes as mesmas formas de carbono ordenado, observadas anteriormente:

(i) a forma em tubo com 29 paredes: com diâmetro de cerca de 11 nm. (Figura 45.a e 45.b);

(ii) e em forma de gota: com diâmetro interno e externo muito variado, porém entre 50-60 nm e 42 paredes (Figura 45.c). Seu formato sinuoso sugere defeitos no processo de formação. Também estão presentes as partículas metálicas esféricas com cerca de 10-15 nm de diâmetro, que se encontram encapsuladas nas

extremidades dos filamentos, indicando crescimento do tipo “tip-growth” (Figuras 45.b e 45.d).

Figura 45 - Imagens de MET do catalisador Fe10/Al₂O₃ reduzido a 800 °C após a reação de CVD do metano a 800°C.



Fonte: Autor, 2013.

Observa-se que o aumento da temperatura de redução, da temperatura reacional e da concentração de Fe proporcionou o aumento no número de paredes e do diâmetro dos NTC, conforme Tabela 5. Entre os catalisadores com a mesma concentração, observamos uma variação muito pequena na relação I_D/I_G do catalisador Fe10/Al₂O₃ entre os CVDs conduzidos a 700 e 800 °C. Entretanto, a diferença se torna significativa quanto ao catalisador Fe5/Al₂O₃, pois a relação I_D/I_G se reduziu a aproximadamente a metade. Podemos justificar tal comportamento a um provável processo de sinterização das partículas, uma vez que o catalisador

Fe10/Al₂O₃ possui mais ferro, o que também explica a formação de tubos com maior diâmetro, uma vez que as partículas sinterizadas possuem maior diâmetro.

Tabela 5 - Comparação do diâmetro e do número de paredes dos NTC com o aumento da temperatura de redução e reacional para os catalisadores Fe5/Al₂O₃ e Fe10/Al₂O₃.

Porcentagem de Metal	Temperatura de redução e reacional (°C)	Diâmetro (nm)	Número de Paredes	I _D /I _G
5	700	30	16	1,84
	800	40	36	0,93
10	700	30	20	1,55
	800	60	42	1,76

Fonte: Autor, 2013.

Os estudos realizados para o ferro serviram de base para a escolha das melhores condições reacionais na produção de NTC. Assim, os estudos descritos a seguir para os catalisadores a base de Ni e Co foram conduzidos com temperatura de redução em 600 °C temperatura de redução dos catalisadores em 900 °C.

4.2.2 Reações de CVD do Metano sobre catalisadores de Ni e Co Reduzidos a 600 °C

Reações de CVD do Metano Sobre Ni5/Al₂O₃ Ni10/Al₂O₃ Ni20/Al₂O₃ reduzidos a 600 °C

Os catalisadores de Ni foram avaliados nas temperaturas reacionais de CVD do metano a 600 °C e 800°C e, nas análises térmicas, Figura 46 e Tabela 6, foram observadas perdas de massa entre 1,5 – 7% referentes ao carbono. Observou-se que nas reações de CVD do metano a 600°C sobre os catalisadores Ni5/Al₂O₃ e Ni10/Al₂O₃ houve perda de massa de 6 e 7%, respectivamente. Nota-se na curva da primeira derivada que o CVD sobre o catalisador Ni5/Al₂O₃ apresentou um pico alargado em aproximadamente 493 °C, e o catalisador Ni10/Al₂O₃ apresentou um pico em aproximadamente 585 °C, evidenciando a presença de NTC. Também observou-se que houve um pequeno aumento da massa depositada, pois quanto maior a massa de metal, maior a massa de carbono depositado [25]. Já para as reações reduzidas a 600 °C, conduzidas a 800 °C, observou-se que a quantidade de

carbono depositado diminuiu, possivelmente devido a sinterização das partículas metálicas.

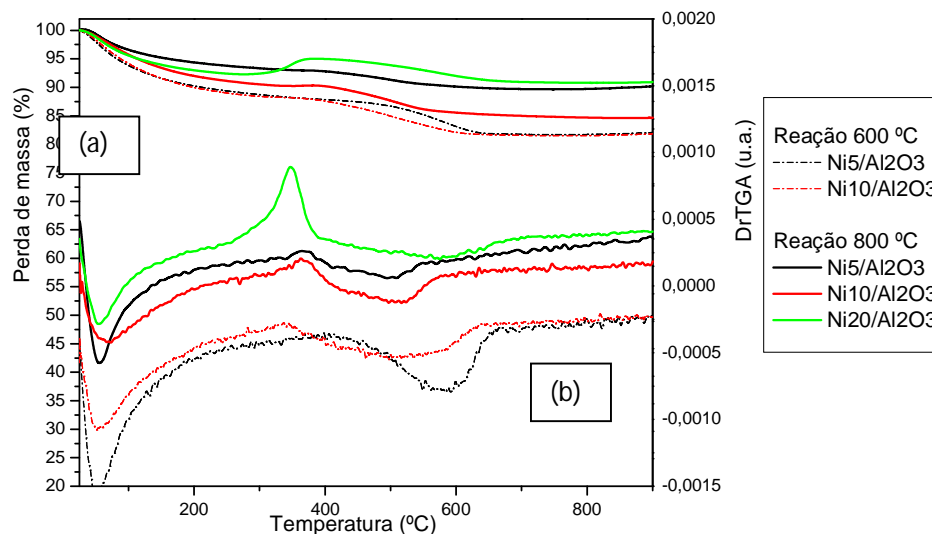
Então, observando que o aumento na concentração do catalisador aumentou o rendimento da reação, decidiu-se testar o catalisador Ni20/Al₂O₃ reduzido a 600°C no CVD do metano a 800 °C. O aumento da temperatura reacional proporcionou diminuição na formação de carbono. Provavelmente devido à sinterização das partículas metálicas provocado pelo aumento da temperatura.

Tabela 6 - Valores de perda de massa obtidos por termogravimetria para os catalisadores Ni5/Al₂O₃ e Ni10/Al₂O₃ e Ni20/Al₂O₃ reduzidos a 600 °C, após as reações de CVD do metano 600 e 800 °C

Catalisador	Temperatura reacional	Perda de massa (%)
Ni5/Al ₂ O ₃	600 °C	6
Ni10/Al ₂ O ₃	600 °C	7
Ni5/Al ₂ O ₃	800 °C	3
Ni10/Al ₂ O ₃	800 °C	5
Ni20/Al ₂ O ₃	800 °C	1,5

Fonte: Autor, 2013.

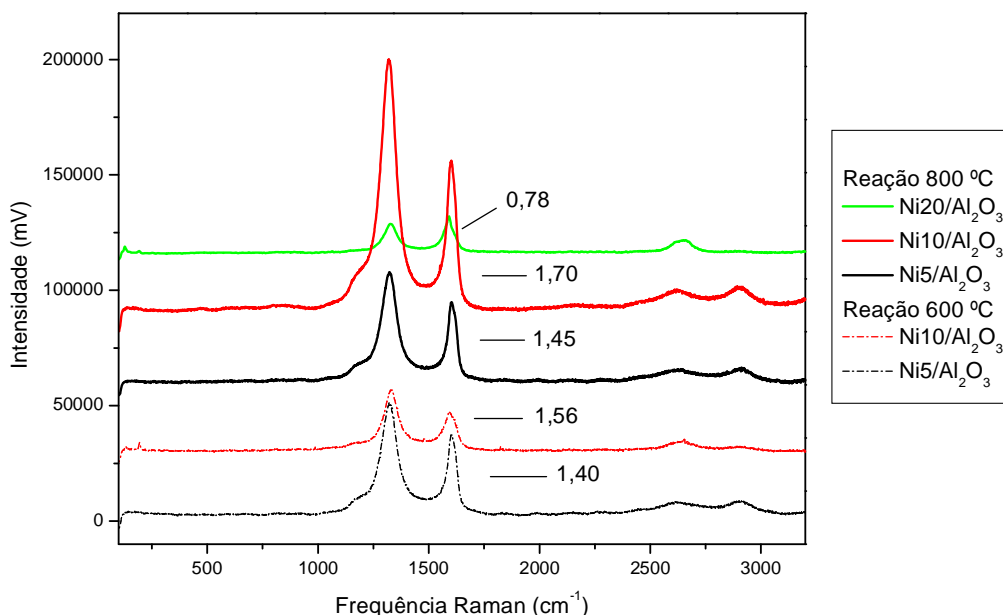
Figura 46 - Análises termogravimétricas dos catalisadores Ni5/Al₂O₃, Ni10/Al₂O₃ e Ni20/Al₂O₃ reduzidos a 600°C após as reações de CVD do metano a 600 e 800 °C; (a) curva de perda de massa e (b) primeira derivada da curva de perda de massa.



Fonte: Autor, 2013.

Os espectros Raman dos catalisadores após o CVD do metano a 600 e 800 °C sobre os catalisadores Ni5/Al₂O₃, Ni10/Al₂O₃ e Ni20/Al₂O₃ reduzidos a 600 °C, Figura 47, apresentaram bandas similares e características de NTC: bandas D e G em 1320 e 1602 cm⁻¹, respectivamente. Observou-se que a relação I_D/I_G aumenta com o aumento da temperatura reacional do CVD do metano e com o aumento da massa de metal no catalisador, ou seja, proporciona NTC mais puros. Entretanto, tais variações não são muito significativas para os catalisadores Ni5/Al₂O₃, Ni10/Al₂O₃. Entretanto, a boa relação I_D/I_G = 0,78, observada para a reação de CVD do metano a 800 °C sobre o catalisador Ni20/Al₂O₃ reduzido a 600 °C pode ser atribuída a temperatura mais elevada. Outra hipótese é que a redução na relação I_D/I_G pode estar associada as diferentes fases reduzidas observadas pelas análises de TPR, Figura 28, presentes somente nesse catalisador e de redução observada na faixa de temperatura de redução.

Figura 47 - Espectros Raman dos catalisadores Ni5/Al₂O₃, Ni10/Al₂O₃ e Ni20/Al₂O₃ reduzidos à 600 °C após as reações de CVD do metano a 600 e 800 °C.



Fonte: Autor, 2013.

Reações de CVD do Metano Sobre Co5/Al₂O₃, Co10/Al₂O₃ e Co20/Al₂O₃ Reduzidos a 600 °C

Os catalisadores foram avaliados nas temperaturas reacionais de CVD do metano a 600 °C e 800°C e, nas análises térmicas, Figura 48 e Tabela 7, foram observadas perdas de massa entre 6 - 13%, referentes ao carbono depositado no leito catalítico. Observou-se que nas reações de CVD do metano a 600 °C sobre o catalisador Co5/Al₂O₃ houve perda de massa de apenas 6%, enquanto que a reação conduzida a 800 °C apresentou perda de massa de 9%. A curva da primeira derivada da perda de massa do CVD conduzido a 600 °C sobre o catalisador Co5/Al₂O₃ apresentou um pico alargado em aproximadamente 432 °C, e o CVD sobre o mesmo catalisador, conduzido a 800 °C, apresentou um pico em aproximadamente 355 °C, evidenciando a presença de NTC.

Observando-se o comportamento das curvas termogravimétricas, decidiu-se por realizar o CVD em apenas 800 °C e os catalisadores Co10/Al₂O₃ e Co20/Al₂O₃ apresentaram perda de massa de 13 e 7%, respectivamente. Observa-se que o

catalisador $\text{Co20/Al}_2\text{O}_3$ apresentou dois sinais de perda de massa: o primeiro sinal em 492 °C e o segundo sinal em 598 °C, evidenciando a presença de outras espécies de carbono, como grafite ou nanofibras [65; 66]. Também foi observado que houve aumento na massa de CNT com o aumento da concentração do metal no suporte. Entretanto, no catalisador com 20% de metal impregnado, o rendimento da reação caiu para 7%, indicando que o aumento da concentração do metal reduziu sua atividade.

Notam-se três comportamentos que podem justificar os baixos rendimentos para os catalisadores de cobalto reduzidos a 600 °C:

Observando as análises de TPR, verifica-se que todos os catalisadores de Co apresentaram redução incompleta na temperatura estudada, pois mesmo a 1000°C a redução do material ainda continua;

Os sinais de consumo de hidrogênio característicos de sítios do Co_2AlO_4 aumentaram e, nas temperaturas de redução estudadas, o aumento da massa de metal pode ter favorecido a formação de mais sítios de aluminato de cobalto, que podem não ter sido reduzidos completamente até alcançar a fase ativa à reação;

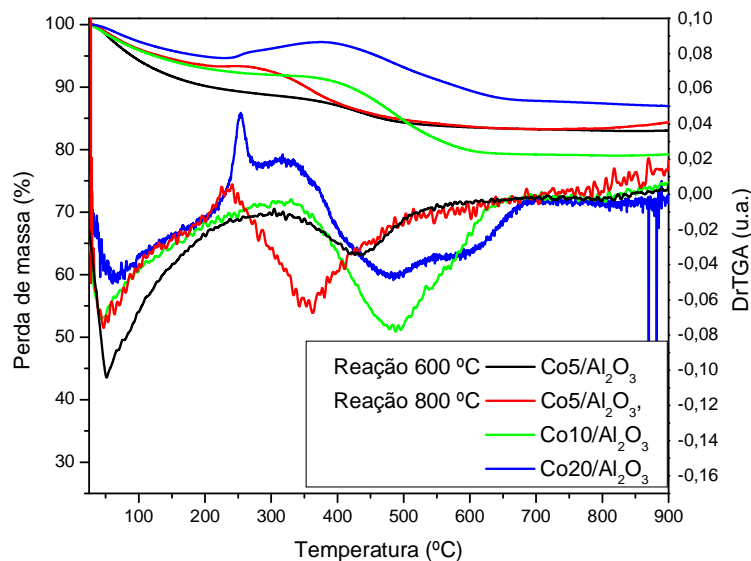
O CVD com o catalisador $\text{Co20/Al}_2\text{O}_3$ apresentou baixos rendimentos, que devem ser associados a um processo de sinterização das partículas metálicas, causando inatividade quanto à reação de CVD do metano.

Tabela 7 - Valores de perda de massa obtidos por termogravimetria dos catalisadores $\text{Co5/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co10/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co20/Al}_2\text{O}_3$ reduzidos a 600 °C após as reações de CVD do metano a 600 e 800 °C.

Catalisador	Temperatura reacional	Perda de massa (%)
$\text{Co5/Al}_2\text{O}_3$	600 °C	6
$\text{Co5/Al}_2\text{O}_3$	800 °C	9
$\text{Co10/Al}_2\text{O}_3$	800 °C	13
$\text{Co20/Al}_2\text{O}_3$	800 °C	7

Fonte: Autor, 2013.

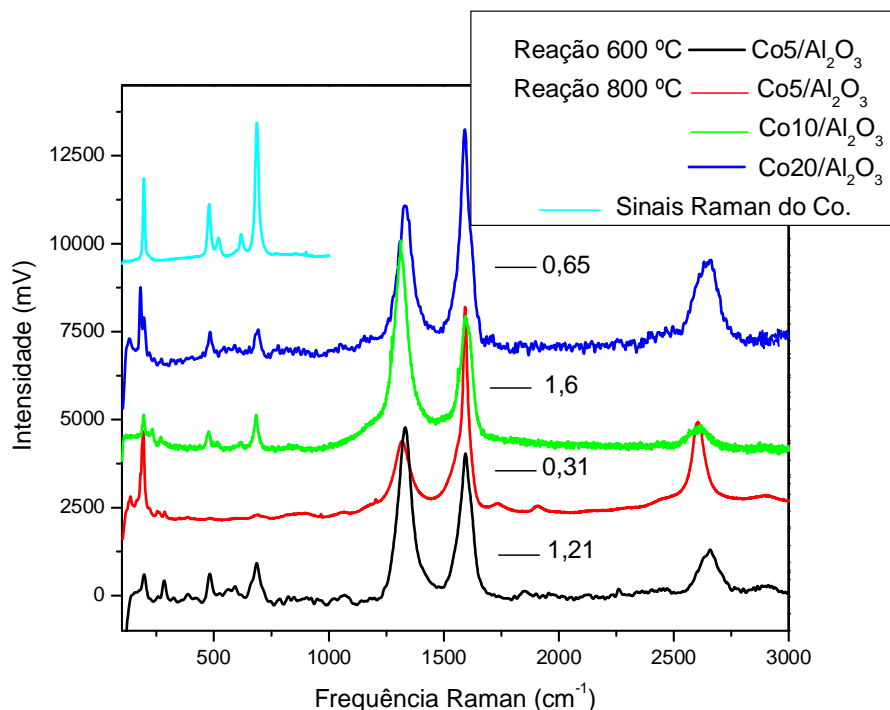
Figura 48 - Análises termogravimétricas dos catalisadores $\text{Co5/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co10/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co20/Al}_2\text{O}_3$ reduzidos a $600\text{ }^\circ\text{C}$ após as reações de CVD do metano a $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$; (a) curva de perda de massa e (b) primeira derivada da curva de perda de massa.



Fonte: Autor, 2013.

Os espectros Raman dos catalisadores $\text{Co5/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co10/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co20/Al}_2\text{O}_3$ reduzidos a $600\text{ }^\circ\text{C}$ e após as reações de CVD do metano a $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$, Figura 49, apresentaram bandas similares e características de NTC. Inicialmente, observam-se bandas em baixa frequência, características do aluminato de cobalto que podem se confundir com as bandas características dos SWCNT's [56, 57]. Observa-se que, para o catalisador $\text{Co5/Al}_2\text{O}_3$, o aumento da temperatura favoreceu a formação de NTC com melhor estrutura. Para os catalisadores $\text{Co10/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co20/Al}_2\text{O}_3$, observamos relação I_D/I_G nas reações conduzidas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ de 1,6 e 0,65, respectivamente. Observa-se que os dados de espectroscopia Raman não apresentaram um comportamento linear, o que pode ser atribuído a pontualidade da análise de espectroscopia Raman, com já foi explicado anteriormente.

Figura 49 - Espectros Raman dos catalisadores Co5/Al₂O₃, Co10/Al₂O₃ e Co20/Al₂O₃ reduzidos a 600 °C após as reações de CVD do metano a 600 e 800 °C.



Fonte: Autor, 2013.

4.2.3 Reações de CVD do Metano sobre catalisadores de Ni e Co Reduzidos a 900 °C

Reações de CVD do Metano Sobre Ni20/Al₂O₃ Reduzido a 900 °C

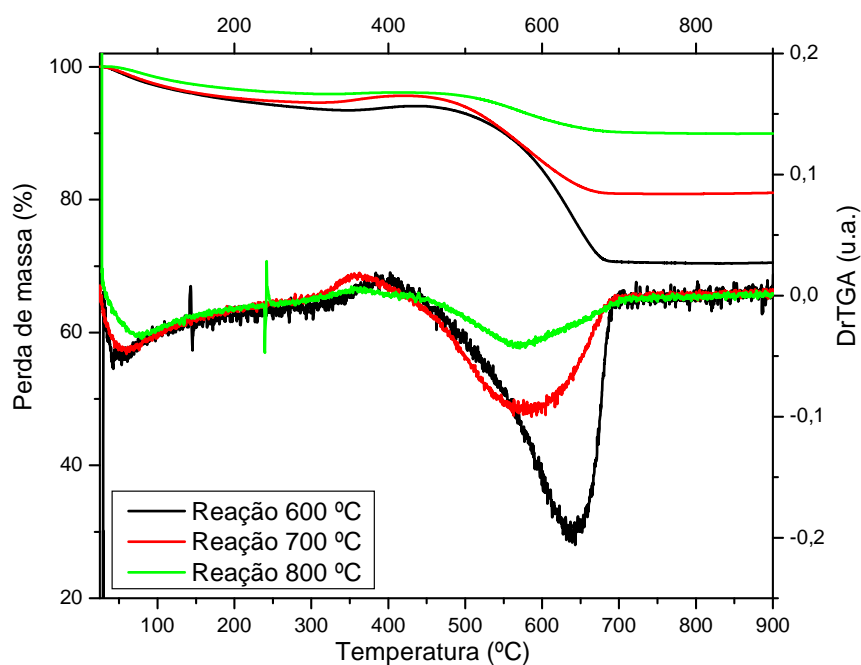
Para o catalisador Ni20/Al₂O₃, foram realizadas reações catalíticas de CVD do metano a 600, 700 e 800 °C com temperatura de redução do catalisador a 900 °C, pois nas análises de TPR verificou-se que o consumo de hidrogênio se termina em 900 °C. Nas análises térmicas dos catalisadores após as reações de CVD do metano, observou-se perdas de massa entre 6 – 24%, referentes ao carbono, Figura 50. A reação de CVD do metano a 600 °C apresentou sinal de perda de massa na curva da primeira derivada em 637 °C, indicativo de NTC com muitas paredes; e os CVDs de metano conduzidos a 700 e 800 °C apresentaram sinal de perda de massa em 575 °C, indicativo de NTC e outras espécies de carbono, como grafite ou nanofibras, Tabela 8 [65; 66].

Tabela 8 - Valores de perda de massa obtidos por termogravimetria do catalisador Ni₂₀/Al₂O₃ reduzido a 900 °C, após as reações de CVD do metano a 600, 700 e 800 °C.

Catalisador	Temperatura reacional	Perda de massa (%)
Ni ₂₀ /Al ₂ O ₃	600 °C	27
	700 °C	14
	800 °C	6

Fonte: Autor, 2013.

Figura 50 - Análises termogravimétricas do catalisador Ni₂₀/Al₂O₃ reduzido a 900°C após as reações de CVD do metano a 600, 700 e 800 °C; (a) Perda de massa e (b) primeira derivada curva da perda de massa.

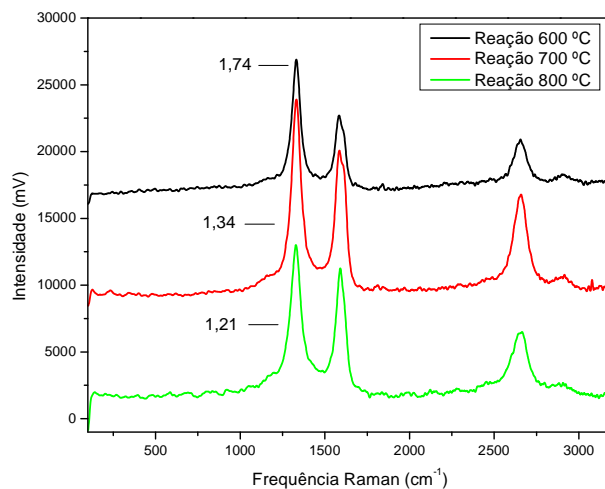


Fonte: Autor, 2013.

Os espectros Raman do catalisador Ni₂₀/Al₂O₃ reduzido a 900 °C e após as reações de CVD do metano a 600, 700 e 800 °C, Figura 51, apresentaram bandas similares e características de NTC com estrutura ordenada e elevada pureza. De acordo com as análises de TPR, Figura 28, observou-se que a redução completa do catalisador ocorre em torno de 900 °C e isso explica a potencialização das atividades catalíticas dos catalisadores reduzidos a 900 °C, quando comparados com os catalisadores reduzidos a 600 °C. Nas imagens de MEV do catalisador

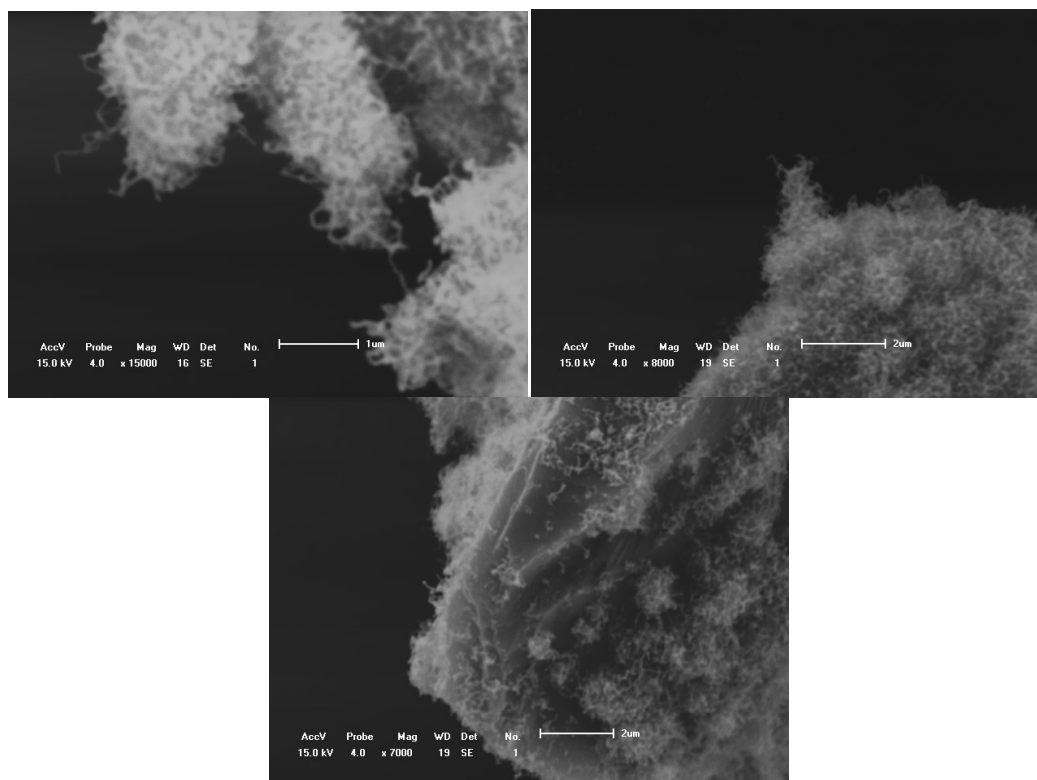
Ni₂O/Al₂O₃ reduzido a 900 °C no CVD conduzido a 600 °C, Figura 52, podem-se observar NTC espalhados sobre a superfície da partícula.

Figura 51 - Espectros Raman do material obtido nas reações de CVD do metano a 600, 700 e 800 °C sobre o catalisador Ni₂O/Al₂O₃ reduzido à 600 °C.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 52 - Micrografias de MEV do catalisador Ni₂O/Al₂O₃ reduzido a 900 °C no CVD conduzido a 600 °C.



Fonte: Autor, 2013.

Reações de CVD do Metano Sobre $\text{Co}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Reduzidos a 900 °C

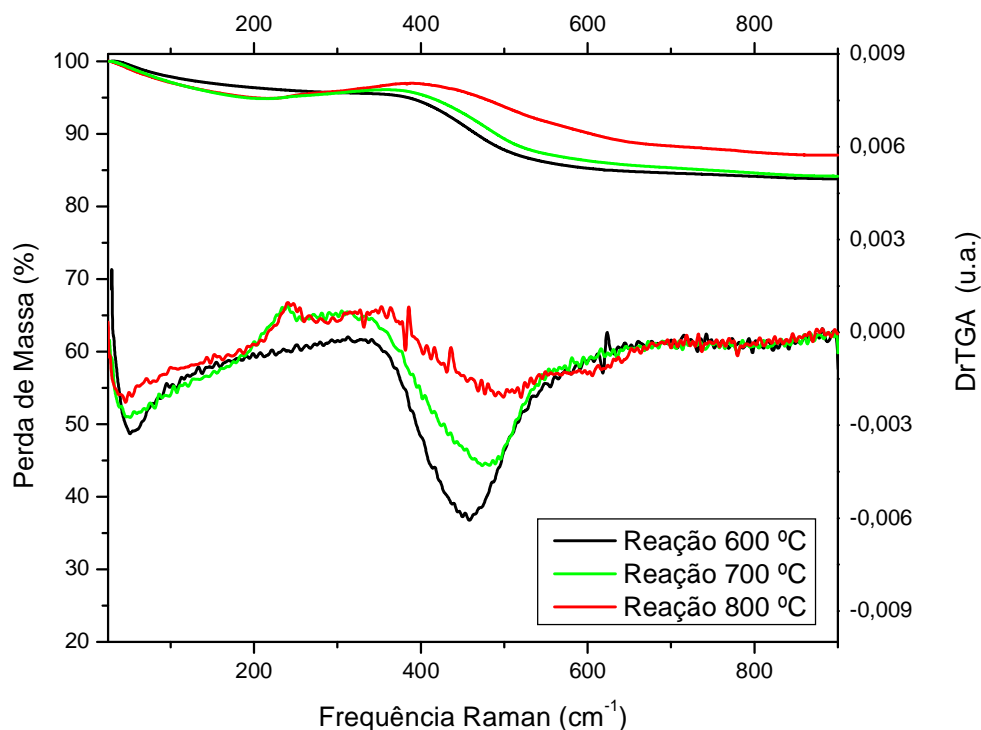
Para o catalisador $\text{Co}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$, também foram realizadas reações de CVD do metano com temperatura de redução do catalisador a 900 °C, pois nas análises de TPR verificou-se que o consumo de hidrogênio termina em 900 °C, característico da redução do Co_2AlO_4 , indicado no DRX e no Raman, Figuras 33 e 34. Assim, reações de CVD do metano foram conduzidas a 600, 700 e 800 °C. Nas análises térmicas dos catalisadores após as reações de CVD, observou-se perda de massa entre 7 – 11%, referente ao carbono, Figura 53 e Tabela 9. Os CVDs conduzidos a 600, 700 e 800 °C apresentaram sinais de perda de massa em 454, 477 e 496 °C, respectivamente, o que é um indicativo da formação de NTC com paredes mais espessas conforme o aumento da temperatura reacional [65; 66].

Tabela 9 - Perda de massa do material após a reação de CVD do metano a 600, 700 e 800 °C sobre o catalisador $\text{Co}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduzido a 900 °C.

Catalisador	Temperatura reacional	Perda de massa (%)
$\text{Co}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$	600 °C	11
	700 °C	9,5
	800 °C	7

Fonte: Autor, 2013.

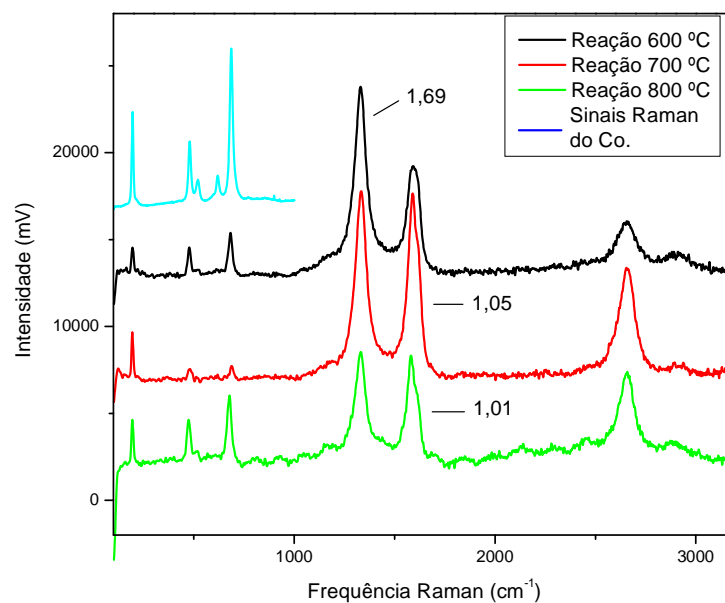
Figura 53 - Análises termogravimétricas do catalisador $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduzido a 900°C , após as reações de CVD do metano a 600 , 700 e 800°C ; (a) perda de massa e (b) curva da primeira derivada da perda de massa.



Fonte: Autor, 2013.

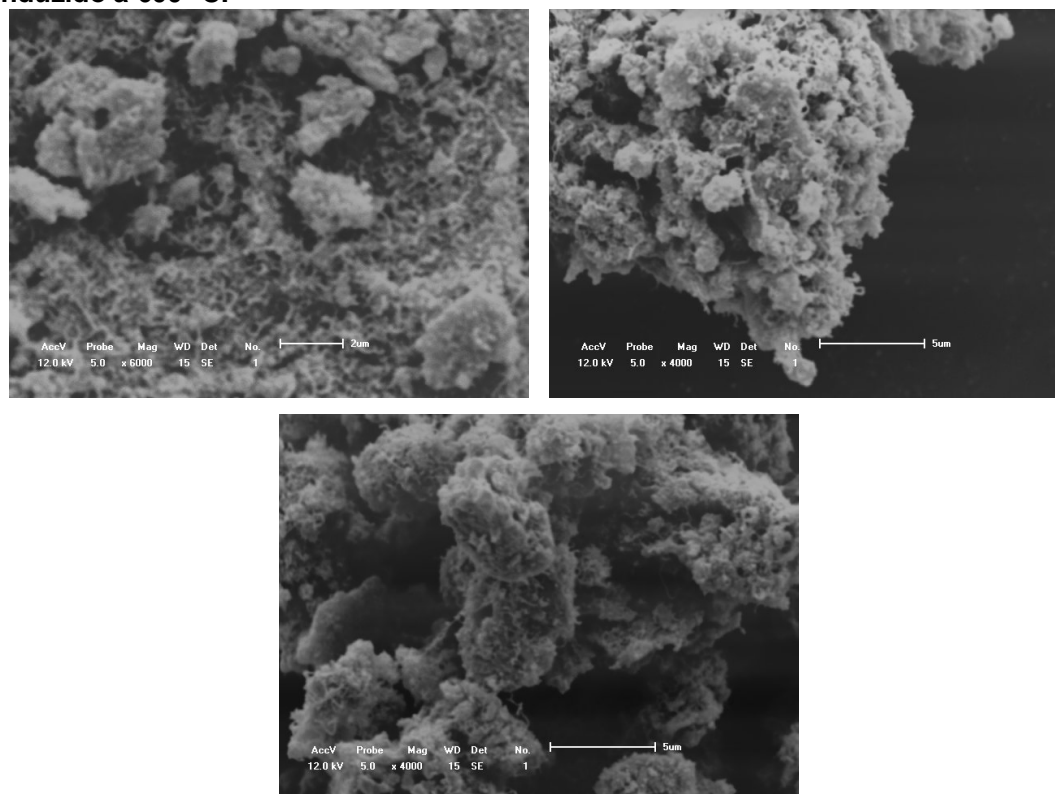
Os espectros Raman do catalisador, após as reações de CVD do metano a 600 , 700 e 800°C , Figura 54 apresentaram bandas similares e características de NTC com estrutura ordenada e elevada pureza. De acordo com o TPR, Figura 29, observou-se que a redução completa do catalisador ocorre em torno de 900°C , logo explica-se a maior atividade catalítica do catalisador nas reações de CVD do metano sobre o catalisador $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduzido a 900°C . Nas imagens de MEV do catalisador $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduzido a 900°C no CVD conduzido a 600°C , Figura 55, pode-se observar NTC espalhados sobre a superfície da partícula. Observa-se que o catalisador de Co apresentou menor quantidade de NTC sobre a superfície metálica, quando comparado ao catalisador $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ nas mesmas condições reacionais.

Figura 54 - Espectros Raman do catalisador $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduzido a 900 °C após as reações de CVD do metano a 600, 700 e 800 °C.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 55 - Micrografias de MEV do catalisador $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduzido a 900 °C no CVD conduzido a 600 °C.



Fonte: Autor, 2013.

A seguir, segue uma tabela contendo os resultados obtidos nesse trabalho, ordenados por temperatura de redução e temperatura reacional.

Tabela 8 - Resumo dos resultados obtidos nesse trabalho.

Catalisador	Temperatura de Redução (°C)	Temperatura do CVD (°C)	TGA	I_D/I_G
Fe5/Al₂O₃	600	600	1	X
	700	600	1	X
	700	700	4	1,84
	800	800	8	0,93
Fe10/Al₂O₃	600	600	6	X
	700	600	5	1,70
	700	700	11	1,55
	800	800	14	1,76
Fe20/Al₂O₃	600	600	9	1,77
	600	800	30	0,73
Ni5/Al₂O₃	600	600	6	1,40
	600	800	3	1,45
Ni10/Al₂O₃	600	600	7	1,56
	600	800	5	1,70
Ni20/Al₂O₃	600	800	1,5	0,78
	900	600	27	1,74
	900	700	14	1,34
	900	800	6	1,21
Co5/Al₂O₃	600	600	6	1,21
	600	800	9	0,31
Co10/Al₂O₃	600	800	13	1,60
Co20/Al₂O₃	600	800	7	0,65
	900	600	11	1,69
	900	700	9,5	1,05
	900	800	7	1,01

Fonte: Autor, 2013.

5 CONCLUSÃO

As análises de TPR proporcionaram entendimento sobre o grau de interação entre metal e suporte. Assim, os catalisadores de ferro e apresentaram partículas metálicas com fraca ou nenhuma interação com o suporte; o que proporciona fácil redução do metal em temperaturas mais brandas, quando comparadas aos catalisadores que apresentam partícula metálica com forte interação com o metal.

Os catalisadores de Fe apresentaram resultados satisfatórios, com perda de massa na faixa de 30%. Os catalisadores de Ni e Co apresentaram baixos rendimentos em temperaturas elevadas, 900°C, provavelmente devido a efeitos de sinterização, que é favorecido na temperatura citada. Os catalisadores a base de Co apresentaram baixos rendimentos, o que pode ser atribuído a quantidade de metal ativo à reação de CVD, uma vez que nas análises de TPR foi observado que nem todo o metal foi reduzido nas temperaturas investigadas.

6 PERSPECTIVAS

- A investigação de diferentes métodos de preparo dos catalisadores, principalmente aqueles que não proporcionem fortíssima interação entre metal e suporte;
- Utilização de diferentes proporções de $N_2:CH_4$;
- Estudo de metodologias de purificação dos NTC;
- Produção de NTC em grande escala
- Aplicações para os NTC.

REFERÊNCIAS

- [1] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E., *Nature*, 318 (14), 162-163, 1985.
- [2] NobelPrize.org. Disponível em < http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/> Acessado em 11/07/2012.
- [3] S. IIJIMA, *Nature*, vol. 354, p. 56-58. 1991.
- [4] M. TERRONES, *ANU. Ver. Mater. Res* 33, 419 (2003).
- [5] LIM SIANG YING, MOHAMAD AMRAN BIN MOHD SALLEH, HAMDAN B. MOHAMED YUSOFF, SURAYA BINTI ABDUL RASHID, JEEFFERIE B. ABD. RAZAK. Continuous production of carbon nanotubes – A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 17 (2011) p. 367–376.
- [6] BARROS, E. B., JORIO, A., SAMSONIDZE, G. G., CAPAZ, R. B., SOUZA, A. G., MENDES J., DRESSELHAUS G., DRESSELHAUS M. S., Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes, *Physics Reports*, v. 431, p. 261-302, 2006.
- [7] O'CONNELL, M.J., *Carbon Nanotubes: properties and applications*, ed. C.T. Francis. 2006.
- [8] HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova*, Vol. 27, No. 6, 986-992, 2004.
- [9] YAKOBSON, B., AVOURIS, P., *Mechanical Properties of Carbon Nanotubes*, Ed, Springer Berlin / Heidelberg. p. 287-327, 2001.
- [10] PEETERBROECK, S. New nanocomposites based on poly(ethylene-co-vinyl acetate) and multiwall carbon nanotubes : preparation and characterization. Hainaut, 2009. Tese (Doutorado em Ciências). Université de Mons.
- [11] DAI, H., *Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties*, *Accounts of Chemical Research*, v. 35, p. 1035-1044, 2002.

- [12] THOSTENSON, E.T., REN, Z., CHOU, T.W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, *Composites Science and Technology*, v. 61, p. 1899-1912, 2001.
- [13] KIM, P., SHI, L., MAJUMDAR, A., MC EUN, P. L., Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes, *Physical Review Letters*, v. 87, p. 215502, 2001.
- [14] BASKARAN, D., MAYS, J. W., BRATCHER, M. S., Polymer-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes through Surface-Initiated Polymerization, *Angewandte Chemie*, v. 116, p. 2190-2194, 2004.
- [15] CASTRUCCI, P., TOMBOLINI, F., SCARSELLI, M., SPEISER, E., GOBBO, S., RICHTER, W., CRESCENZI, M., DIOCIUTI, M., GATTO, E., VENANZI, M., Large photocurrent generation in multiwall carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, v. 89, p. 253107-3, 2006
- [16] KIRSTEN EDGAR, JOHN L. SPENCER. The synthesis of carbon nanotubes from Müller clusters. *Current Applied Physics* 6 (2006) 419–421.
- [17] LARRUDÉ, D. R. G. Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto. Rio de Janeiro, Julho de 2007. Dissertação (Mestrado em Física). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- [18] BIANCA LIRA DE OLIVEIRA. Síntese de nanotubos de carbono (NTC) por deposição química de vapor empregando Fe/CaCO₃ e Fe/NTC como catalisador. Rio de Janeiro, Abril de 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- [19] GUO, T., NIKOLAEV, P., THESS, A., COLBERT, D. T., SMALLEY, R. E., 1995, "Catalytic growth of single-walled carbon nanotubes by laser vaporization", *Chemical Physics Letters*, v. 243, pp. 49-54.
- [20] CRISTIANE ABRANTES DA SILVA. Purificação e caracterização de nanotubos de carbono para utilização como suporte de catalisadores em eletrodos de células a combustível. Rio de Janeiro, Agosto de 2006. Graduação em Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- [21] ODAIR PASTOR FERREIRA. Nanotubos e nanobastões de óxidos e sulfetos de metais de transição obtidos via sistemas bidimensionais (lamelares): preparação, caracterização e propriedades. Campinas, Abril de 2006. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Campinas.
- [22] JORIO, A.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. Carbon Nanotubes, New York: Springer-Verlag, Berlim Heidelberg, 2008.
- [23] IURI JAURIS, CLAUDIR GABRIEL KAULFMANN, ANA PAULA TASQUETTO DA SILVA, BENONIO TERRA VILLALBA, YARA PIRES DIAS, MARTA PALMA ALVES, RENATA RAFFIN, EDUARDO CERETTA MOREIRA E SOLANGE BINOTTO FAGAN. Produção de nanotubos de carbono via técnica de deposição química de vapor. Disc. Scientia. Série: Ciências Naturais e Tecnológicas, S. Maria, v. 12, n. 1, p. 125-137, 2011.
- [24] JEAN-PHILIPPE TESSONNIER, DANG SHENG SU. Recent Progress on the Growth Mechanism of Carbon Nanotubes: A Review. Chemistry and Sustainability. Volume 4, Issue 7, pages 824–847, July 18, 2011.
- [25] MUKUL KUMAR, YOSHINORI ANDO. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. Vol. 10, 3739–3758, 2010.
- [26] FENG DING, ARNE ROSÉN AND KIM BOLTON. Molecular Dynamics Study of the Catalyst Particle Size Dependence on Carbon Nanotube Growth. Qufu Normal University, China (1996).
- [27] LOBO, A. O., MARTIN, A. A., ANTUNES, E. F., TRAVA-AIROLDI, V. J., CORAT, E. J. Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman”, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 2005, v. 24, pp. 98-103.
- [28] M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, R. SAITO, A. JORIO. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. Physics Reports 409 (2005) 47–99.
- [29] ALVAREZ, L. et al. Resonant Raman study of the structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubos. Chemical Physics Letters V. 316, p. 186-190, 2000.

- [30] RADUSHKEVICH, LUKYANOVICH. A estrutura de carbono formados pela decomposição térmica de monóxido de carbono em contacto de ferro". *Journal of Physical Chemistry*, (1952) 26: 88–95.
- [31] WALKER JR., P. L.; RAKSZAWSKI, J. F.; IMPERIAL, G. R. "Carbon Formation from Carbon Monoxide-Hydrogen Mixtures over Iron Catalysts. I. Properties of Carbon Formed". *J. Phys. Chem.* 63 (2): 133, 1959.
- [32] M. JOSÉ YACAMÁN, M. MIKIYOSHIDA, L. RENDÓN, J. G. SANTIESTEBAN. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Appl. Phys. Lett.* 62, 657 (1993).
- [33] PATRÍCIA PIEDIGROSSO, ZOLTAN KONYA, JEAN-FRANCÓ OIS COLOMER, ANTONIO FONSECA, GEORGES VAN TENDELOO E JANOS B. NAGY. Production of differently shaped multi-wall carbon nanotubes using various cobalt supported catalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, 163-170.
- [34] RUOFF, R. S. Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method. *Chem. Mater.* 1999, 10, 260-267.
- [35] M. PÉREZ-MENDOZA, C. VALLÉS, W. K. MASER, M. T. MARTÍNEZ, S. LANGLOIS, J. L. SAUVAJOL, A. M. BENITO. Ni–Y/Mo catalyst for the large-scale CVD production of multi-wall carbon nanotubes. *Letters to the Editor / Carbon* 43 (2005) 3034–3037.
- [36] VESSELIN SHANOV, MARK SCHULZ. UC Researchers Shatter World Records with Length of Carbon Nanotube Arrays. Universidade de Cincinnati. Disponível em <<http://www.uc.edu/News/NR.aspx?ID=5700>> Acessado em 11/07/2012.
- [37] BEATA MICHALKIEWICZ, JANUSZ ZIEBRO, IWONA ŁUKASIEWICZ, BARBARA GRZMIL, EWA BOROWIAK-PALEN. Synthesis of nickel nanocapsules and carbon nanotubes via methane CVD. *Journal of Alloys and Compounds* 485 (2009) 695–700.
- [38] YADOLLAH MORTAZAVI, SARAH MAGHSOODI, ABASALI KHODADAD. A novel continuous process for synthesis of carbon nanotubes using iron floating

catalyst and MgO particles for CVD of methane in a fluidized bed reactor. *Applied Surface Science* 256 (2010) 2769–2774.

[39] ABDUL RAHMAN MOHAMED, SIANG-PIAO CHAI, SHARIF HUSSEIN SHARIF ZEIN. Formation of Y-junction carbon nanotubes by catalytic CVD of methane. *Solid State Communications* 140 (2006) 248–250.

[40] Á. KUKOVECZ, Z. KÓNYA, N. NAGARAJU, I. WILLEMS, A. FONSECA, J. B. NAGY, I. KIRICSI. Catalytic synthesis of carbon nanotubes over Co, Fe and Ni containing conventional and sol-gel silica-aluminas. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, 3071-3076, 2000.

[41] S. MARUYAMA, R. KOJIMA, Y. MIYAUCHI, S. CHIASHI, AND M. KOHNO, *Chem. Phys. Lett.* 360, 229 (2002).

[42] S. IIJIMA, K. HATA, D. N. FUTABA, K. MIZUNO, T. NAMAI, M. YUMURA. *Science* 306, 1362 (2004).

[43] ILLAYATHAMBI KUNADIAN, RODNEY ANDREWS, DALI QIAN, M. PINAR MENGÜÇ. Growth kinetics of MWCNTs synthesized by a continuous-feed CVD method. *Carbon*, 47, 384 – 395, 2009.

[44] J. ORTIZ-LÓPEZ, G. ORTEGA-CERVANTEZ, G. RUEDA-MORALES. Catalytic CVD production of carbon nanotubes using ethanol. *Microelectronics Journal* 36 (2005) 495–498.

[45] TORAJ MOHAMMADI, YASER SHIRAZI, MARYAM AHMADZADEH TOFIGHY, AFSHIN PAK. Effects of different carbon precursors on synthesis of multiwall carbon nanotubes: Purification and Functionalization. *Applied Surface Science* 257 (2011) 7359–7367.

[46] ALAN M. CASSELL, JEFFREY A. RAYMAKERS, JING KONG, HONGJIE DAI. Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 6484-6492.

[47] ALDO J.G. ZARBIN, MARIANE C. SCHNITZLER. Utilization of iron oxide film obtained by CVD process as catalyst to carbon nanotubes growth. *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 2867–2872.

[48] BEHNAM BAHRAMI, ABASALI KHODADADI, YADOLLAH MORTAZAVI, MOHAMAD ESMAIELI. Short time synthesis of high quality carbon nanotubes with high rates by CVD of methane on continuously emerged iron nanoparticles. *Applied Surface Science* 257 (2011) 9710–9716.

[49] ALI MORAD RASHIDI, NOSRAT IZADI, BAHMAN AMINI HORRI, MOHAMAD REZA MOSOUDI, HAMID REZA BOZORGZADEH, AHMAD ZERAATKAR. Growth of single-walled carbon nanotubes on a CoeMoeMgO supported catalyst by the CVD of methane in a fixed bed reactor: Model setting and parameter estimation. *Solid State Sciences* 13 (2011) 1242-1250.

[49] VALENTINI, A. et. al., Synthesis of mesoporous Al₂O₃ microspheres using the biopolymer chitosan as a template: A novel active catalyst system for CO₂ reforming of methane. *Materials Letters* v. 59, p. 3963-3967, 2005.

[50] RUSMIDAH ALI, et al. The Investigation of Active Sites on Nickel Oxide Based Catalysts towards the In-situ Reactions of Methanation and Desulfurization. *Modern Applied Science*. Vol. 3, No. 2. February 2009.

[51] FERNANDA M. B. COUTINHO, VIVIANE GOMES TEIXEIRA, AILTON S. GOMES. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química. Nova*, Vol. 24, No. 6, 808-818, 2001.

[52] P. A. MONSON. Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory. *Microporous and Mesoporous Materials* 160 (2012) 47–66.

[53] LUIZA ROSA DE ARAUJO. Estudo da reação de decomposição do etanol para formação de hidrogênio e NTC sobre catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃. Florianópolis, 2010.

[54] PARK, J.Y., LEE, Y.J., JUN, K.W., HIM, Y.H. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, 323, 2010.

[55] E. HERACLEOUS, A. F. LEE, K. WILSON, A. A. LEMONIDOU. Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies. *Journal of Catalysis* 231 (2005) 159–171.

- [56] . Z. V. MARINKOVIĆ STANOJEVIC, N. ROMCEVIC, B. STOJANOVIC. J. Eur. Ceram. Soc. , 2007, 27, 903-907.
- [57] C. M. JULIEN, F. GENDRON, A. AMDOUNI, M. MASSOT. Mat. Sci. Eng. B-Solid, 2006, 130, 41-48.
- [58] MOKHNACHUK, O.V., SOLOVIEV, S.O., KAPRAN, A.Y.U. Catalysis Today, 119, 2007.
- [59] GALETTI, A.E., GOMES, M.F., ARRUA, L.A. Applied Catalysis A: General, 408, 2011.
- [60] M.Z. KASSAEE, HASSAN MASROURI, FARNAZ MOVAHEDI. Sulfamic acid-functionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of α -amino nitriles in water. Applied Catalysis A: General, 395 (2011) 28–33.
- [61] ALIREZA ABBASÍ, PEZHMAN ZARABADI-POOR, ALIREZA BADIEI, ALI AKBAR YOUSEFI, BRADLEY D. FAHLMAN. Catalytic chemical vapour deposition of carbon nanotubes using Fe-doped alumina catalysts. Catalysis Today 150 (2010) 100–106.
- [62] GUIL-LOPEZ, R., BOTAS, J. A., FIERRO, J. L. G., SERRANO, D. P., Comparison of Metal and Carbon Catalysts for Hydrogen Production by Methane Decomposition. Applied Catalysis A: General, 396, p. 40–51, 2011.
- [63] LUCREDIO, F.A.; ASSAF, J.M.; ELISABETE M. ASSAF, E.M.; Methane Conversion Reactions on Ni Catalysts Promoted with Rh: Influence of Support. Applied Catalysis A: General, 400, p.156–165, 2011.
- [64] SANTOS, R. K. S., BATISTA, M. S. ASSAF, E. M., ASSAF, J. M., Efeito do Teor Metálico em Catalisadores Co/Al₂O₃ Aplicados à Reação de Reforma a Vapor de Etanol. Química Nova, 28, p. 587-590, 2005.
- [65] RESASCO, DANIEL E., VERONICA M. IRURZUN, M. PILAR RUIZ. Raman intensity measurements of single-walled carbon nanotube suspensions as a quantitative technique to assess purity. Carbon 48 (2010) 2873–2881.

[66] ROY GEISS, STEPHANIE HOOKER. Nanotube Quality Control. *Nanomaterials* (2010) 853-05-04c.