



COPPE/UFRJ

**SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC) POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA
DE VAPOR EMPREGANDO Fe/CaCO₃ E Fe/NTC COMO CATALISADOR**

Bianca Lira de Oliveira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador(es): Victor Luis dos Santos Teixeira
da Silva

Octavio Augusto Ceva Antunes

Rio de Janeiro

Abril de 2009

SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC) POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE
VAPOR EMPREGANDO Fe/CaCO₃ E Fe/NTC COMO CATALISADOR

Bianca Lira de Oliveira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof^a. Lúdia Chaloub Dieguez, D.Sc.

Dr. Robson de Souza Monteiro, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2009

Oliveira, Bianca Lira de

Síntese de Nanotubos de Carbono (NTC) por Deposição Química de Vapor Empregando Fe/CaCO₃ e Fe/NTC como Catalisador – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XVII, 100 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Octavio Augusto Ceva Antunes

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 94-100.

1. Nanotubos de Carbono I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Aos meus pais Jose Paulo e Valeria,
aos meus irmãos Leonardo e Pablo
e ao meu amor Gustavo*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e ao Gustavo pelo incentivo, apoio e compreensão.

Aos Professores Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva e Octavio Augusto Ceva Antunes pela orientação, amizade e paciência e pelos conhecimentos transmitidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários do NUCAT pela ajuda na realização dos experimentos e pelos ensinamentos. Em especial à Deborah, pelos conselhos durante todo o período de realização deste trabalho.

À Silvia pelos conselhos, ensinamentos e pela ajuda na análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

À Priscila, que junto comigo desbravou esse gigantesco mundo dos nanotubos de carbono. Obrigado pela amizade, pelo companheirismo e pelos ensinamentos transmitidos.

Aos meus eternos amigos do Instituto de Química da UFRJ pelas boas risadas nos momentos que tudo parecia estar dando errado, em especial às minhas grandes amigas e madrinhas Maria Luiza e Raquel.

Aos meus novos amigos do PEQ, Ivone, Adit e Leandro, que dividiram comigo momentos difíceis na realização deste trabalho. Obrigado pela ajuda e também pelas risadas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC) POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR EMPREGANDO Fe/CaCO₃ E Fe/NTC COMO CATALISADOR

Bianca Lira de Oliveira

Abril/2009

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Octavio Augusto Ceva Antunes

Programa: Engenharia Química

O objetivo do presente trabalho foi sintetizar nanotubos de carbono pelo método da deposição química de vapor empregando misturas de metano/hidrogênio ou acetileno/hidrogênio e Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃, Fe/CaCO₃ e Fe/NTC como catalisadores. Apesar de conduzir à obtenção de nanotubos com excelente qualidade, o catalisador Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ apresentou baixos rendimentos de síntese e purificação. A fim de estudar a influência do teor de ferro e de acetileno na síntese dos nanotubos de carbono três catalisadores de Fe/CaCO₃ com teores de ferro 2,5, 5 e 10% (p/p) e três diferentes misturas C₂H₂/H₂ com teores de C₂H₂ de 10, 25 e 50% foram empregadas nas sínteses. Elevados rendimentos foram obtidos quando os catalisadores de Fe/CaCO₃ foram utilizados, sendo tão maiores quanto maior o teor de ferro do catalisador e de acetileno na mistura C₂H₂/H₂. Resultados de espectroscopia Raman mostraram um aumento na qualidade dos materiais sintetizados com o aumento do teor de C₂H₂ na mistura C₂H₂/H₂, enquanto que as micrografias de MEV mostram que o aumento do teor de ferro no catalisador conduziu a uma modificação na natureza dos materiais formados, sendo que o catalisador 10%Fe/CaCO₃ conduziu não só a formação de nanotubos de carbono de múltiplas camadas, mas também à formação de nanofibras de carbono. Resultados de análise termogravimétrica revelaram que o processo de ultra-sonicação empregado na purificação dos materiais foi eficiente na remoção do suporte e do metal, já que graus de pureza iguais ou superiores a 92% foram alcançados. Já o catalisador 2,5%Fe/NTC conduziu a síntese à rendimentos inferiores aos das sínteses com os catalisadores de Fe/CaCO₃, entretanto houve um aumento na qualidade dos nanotubos de carbono formados.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CARBON NANOTUBES (CNT) SYNTHESIS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION
USING Fe/CaCO₃ AND Fe/CNT AS CATALYST

Bianca Lira de Oliveira

April/2009

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Octavio Augusto Ceva Antunes

Department: Chemical Engineering

The main objective of this work was to synthesize carbon nanotubes using the chemical vapor deposition methodology using methane/hydrogen or acetylene/hydrogen gas mixtures and Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃, Fe/CaCO₃ and Fe/NTC as catalysts. Catalyst Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ lead to the synthesis of carbon nanotubes with good quality, but both the synthesis and purification yields were very low. In order to study the effect of the iron and acetylene variation over the synthesis yield and quality of carbon nanotubes, three different Fe/CaCO₃ catalysts with iron contents of 2.5, 5 and 10% (w/w) and three different C₂H₂/H₂ with acetylene amounts of 10, 25 and 50% (v/v) were employed. When Fe/CaCO₃ were employed, the higher the iron content and the higher the acetylene amount in the C₂H₂/H₂ gas mixture, the higher the carbon nanotubes yield was obtained. Raman spectroscopy results have shown a quality increase of synthesized materials with the increase in the acetylene content in C₂H₂/H₂ gas mixture, while the SEM micrographs revealed that the increase in the iron content lead to a modification of the nature of the synthesized compounds with catalyst 10%Fe/CaCO₃ forming not only multi-walled carbon nanotubes but also carbon nanofibers. Results from thermogravimetry reveal that the ultrasonication process used for purification was very efficient for catalyst removal. Despite the increase in the quality of the product when catalyst 2,5%Fe/NTC was employed, the obtained yield was lower than those obtained by Fe/CaCO₃ catalysts .

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Estruturas de Carbono.....	4
2.2. Nanotubos de Carbono.....	5
2.2.1. Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono.....	6
2.2.2. Síntese de Nanotubos de Carbono.....	11
2.2.3. Mecanismo de Crescimento de Nanotubos de Carbono por DQV.....	14
2.2.3.1. Mecanismo de Crescimento de Nanotubos de Carbono via Condensado de Radicais Livres.....	17
2.2.4. Deposição Química de Vapor.....	21
2.2.5. Purificação dos Nanotubos de Carbono.....	26
2.2.6. Caracterização dos Nanotubos de Carbono.....	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1. Materiais.....	34
3.2. Síntese do Precursor Catalítico $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$	34
3.3. Síntese dos Precursores Catalíticos 2,5%Fe/ $CaCO_3$, 5%Fe/ $CaCO_3$ e 10%Fe/ $CaCO_3$	35
3.4. Síntese dos Nanotubos de Carbono Empregando os Sistemas $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ e X%Fe/ $CaCO_3$	36
3.5. Purificação do Nanotubos de Carbono Sintetizados com o Sistema $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$	36
3.6. Purificação dos Materiais Sintetizados com os Sistemas X%Fe/ $CaCO_3$	37
3.7. Síntese do Catalisador 2,5%Fe/NTC.....	37
3.8. Codificação dos Materiais Obtidos após as Sínteses.....	37
3.9. Caracterizações.....	39
3.9.1. Fluorescência de Raios-X (FRX).....	39
3.9.2. Análise Termogravimétrica (ATG).....	39
3.9.3. Difractometria de Raios-X (DRX).....	39
3.9.4. Fisissorção de N_2	39
3.9.5. Redução a Temperatura Programada (TPR).....	40
3.9.6. Espectroscopia Raman.....	40

3.9.7. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo.....	40
3.9.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1. Caracterizações do Precursor Catalítico $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$	42
4.1.1. Fluorescência de Raios-X e Fisissorção de N_2	42
4.1.2. Difratomia de Raios-X.....	42
4.2. Caracterizações dos Materiais Sintetizados com o Sistema $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$	44
4.2.1. Síntese dos Nanotubos de Carbono.....	44
4.2.2. Difratomia de Raios-X.....	47
4.2.3. Análise Termogravimétrica.....	49
4.2.4. Espectroscopia Raman.....	51
4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo.....	53
4.3. Conclusões Parciais.....	55
4.4. Caracterizações dos Precursores Catalíticos 2,5%Fe/ $CaCO_3$, 5%Fe/ $CaCO_3$ e 10%Fe/ $CaCO_3$	56
4.4.1. Fluorescência de Raios-X e Fisissorção de N_2	56
4.4.2. Difratomia de Raios-X.....	57
4.4.3. Análise Termogravimétrica.....	59
4.5. Caracterizações dos Materiais Sintetizados com os Sistemas X%Fe/ $CaCO_3$	61
4.5.1. Síntese dos Nanotubos de Carbono.....	61
4.5.2. Fisissorção de N_2	63
4.5.3. Difratomia de Raios-X.....	65
4.5.4. Análise Termogravimétrica.....	70
4.5.5. Espectroscopia Raman.....	74
4.5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo.....	77
4.5.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	84
4.6. Conclusões Parciais.....	86
4.7. Caracterizações do Catalisador 2,5Fe/NTC e do Material Sintetizado com esse Sistema.....	86
4.7.1. Fisissorção de N_2 e Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo	86
4.7.2. Difratomia de Raios-X.....	89
4.7.3. Espectroscopia Raman.....	90

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	92
5.1. Conclusões.....	92
5.2. Sugestões.....	93
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.: (a) Ilustração esquemática da nanobalança onde átomos de cromo foram depositados sobre os nanotubos de carbono para monitoramento da massa. (b) Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da nanobalança (LASSAGNE, 2008).....	1
Figura 1.2: Diagrama esquemático da produção de etanol a partir de gás de síntese no interior de um nanotubo de carbono (PAN, 2007).....	3
Figura 2.1: Estruturas elementares de carbono.....	4
Figura 2.2: Micrografias eletrônicas dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas observados por IJIMA (1991).....	5
Figura 2.3: Representação esquemática de um nanotubo de múltiplas camadas (a) e um nanotubo de camada simples (b).....	6
Figura 2.4: Definição de vetor quiral através da representação esquemática de uma folha de grafeno (a) e os três possíveis tipos de nanotubos de carbono: (i) armchair ($\theta = 0^\circ$); (ii) zigzag ($\theta = 30^\circ$); (iii) e quiral ($0^\circ < \theta < 30^\circ$) (BELIN, 2005, DRESSELHAUS, 1995).....	7
Figura 2.5: Estrutura esquemática de nanotubos de carbono (a) e nanofibras de carbono (b) (MELECHKO, 2005). α é o ângulo entre o eixo da estrutura filamentar e a folha de grafeno, sendo sempre igual a zero para nanotubos de carbono.....	8
Figura 2.6: Micrografia de MET de nanofibra de carbono do tipo espinha de peixe (a) e do tipo bambu (b) (MELECHKO, 2005).....	9
Figura 2.7: Ilustração esquemática da técnica de descarga por arco (THOSTENSONA, 2001).....	12
Figura 2.8: Ilustração esquemática da técnica de ablação por laser (THOSTENSONA, 2001).....	12
Figura 2.9: Ilustração esquemática de um sistema típico de deposição química de vapor.....	13
Figura 2.10: Processo de nucleação e crescimento de nanotubos de carbono de camada simples (a) e múltiplas camadas (b) sobre nanopartículas de ferro. O tempo de reação no qual cada uma das micrografias foi adquirida é mostrado em cada quadro (YOSHIDA, 2008).....	16
Figura 2.11: Processo de crescimento de nanotubos de carbono de múltiplas camadas. As imagens inferiores mostram a mudança de orientação do cristal durante o crescimento dos nanotubos (YOSHIDA, 2008).....	16

Figura 2.12: Representação esquemática dos modos de crescimento dos nanotubos de carbono: crescimento pela base (a) e crescimento pela ponta (b) (BADDOUR, 2005).....	17
Figura 2.13: Modificação da natureza dos produtos formados sobre o catalisador 2,5%Fe/SiO ₂ em função da composição da mistura H ₂ /C ₂ H ₂ : (a) 0/100, (b) 50/50 e (c) 80/20 (SOUZA, 2007).....	19
Figura 2.14: A ilustração (a) representa uma camada fina de condensado de radical sobre as partículas de catalisador que permite a perda de hidrogênio próximo à superfície do catalisador levando ao crescimento de nanotubos de carbono. A ilustração (b) representa o término do processo de crescimento, quando a camada de condensado de radicais se torna muito espessa (REILLY, 2006).....	20
Figura 2.15: Correlação entre diâmetro da nanopartícula metálica e diâmetro do nanotubos de carbono (LAMOUREUX, 2007).....	22
Figura 2.16: Micrografias de microscopia eletrônica de alta resolução dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas sintetizados com os catalisadores Co/SWCNT (a), Fe/SWCNT (b) e Ni/SWCNT (c) (HERNADI, 2003).....	25
Figura 2.17: Representação esquemática de uma célula de microfiltração (BANDOW, 1997).....	27
Figura 2.18: Diagrama esquemático do aparato de purificação magnética (THIÊN-NGA, 2002).....	28
Figura 2.19: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de um MWCNT com diâmetro de aproximadamente 65 nm. (b) Aumento das paredes do nanotubo. As linhas brancas são usadas na determinação do espaçamento intercamadas (BELIN, 2005).....	29
Figura 2.20: Perfil de difração de raios-X de MWCNTs sintetizados por DQV. Os principais picos estão marcados com seus respectivos índices de Miller. Os asteriscos mostram a presença de partículas de catalisador (Co e Mo) na amostra (BELIN, 2005).....	30
Figura 2.21: Perfil do espectro Raman dos nanotubos de carbono. Espectro obtido de uma amostra de SWCNTs (diâmetro em torno de 1,07 nm) diluída com KBr, utilizando um laser com energia de excitação de 1,16 eV ($\lambda = 1064,5$ nm) (BELIN, 2005).....	31

Figura 2.22: Banda G para HOPG (highly ordered pyrolytic graphite), MWCNTs, um SWCNT semiconductor isolado e um SWCNT metálico isolado. Para MWCNTs os múltiplos picos característicos da banda G não estão visíveis devido ao largo diâmetro do tubo (JORIO, 2003).....	32
Figura 4.1: Difratoograma de raios-X do precursor catalítico $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ calcinado a $550^\circ C$ (a) e a $1100^\circ C$ (b). As linhas vermelhas tracejadas correspondem ao padrão de difração da $\alpha-Al_2O_3$	43
Figura 4.2: Perfil de redução da solução sólida $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ utilizando-se H_2 puro.....	45
Figura 4.3: Difratoogramas de raios-X das amostras 10- C_2H_2 -NTC (a), 25- C_2H_2 -NTC (b) e 50- C_2H_2 -NTC (c).....	48
Figura 4.4: Difratoogramas de raios-X das amostras 10- CH_4 -NTC (a), 25- CH_4 -NTC (b) e 50- CH_4 -NTC (c). As setas assinalam os picos referentes a ferro metálico.....	49
Figura 4.5: Curvas de perda de massa e suas derivadas das amostras 10- C_2H_2 -NTC (a), 25- C_2H_2 -NTC (b) e 50- C_2H_2 -NTC (c).....	50
Figura 4.6: Espectro Raman das amostras 10- C_2H_2 -NTC (a), 25- C_2H_2 -NTC (b) e 50- C_2H_2 -NTC (c).....	52
Figura 4.7: Espectro Raman das amostras 10- CH_4 -NTC (a), 25- CH_4 -NTC (b) e 50- CH_4 -NTC (c).....	52
Figura 4.8: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra 10- CH_4 -NTC. O círculo em vermelho na micrografia (a) assinala a presença de estruturas filamentosas.....	55
Figura 4.9: Difratoograma de raios-X dos precursores catalíticos 2,5%Fe/ $CaCO_3$ (a), 5%Fe/ $CaCO_3$ (b) e 10%Fe/ $CaCO_3$ (c). As linhas tracejadas assinalam os picos referentes à fase desconhecida, (*) $CaCO_3$ e (■) CaO	57
Figura 4.10: Difratoograma de raios X dos precursores catalíticos 2,5%Fe/ $CaCO_3$ (a), 5%Fe/ $CaCO_3$ (b) e 10%Fe/ $CaCO_3$ (c) após redução. (↓) Fe^0 , (■) CaO e (*) $Ca(OH)_2$	58
Figura 4.11: Curvas de perda de massa e suas derivadas dos precursores catalítico 2,5%Fe/ $CaCO_3$ (a), 5%Fe/ $CaCO_3$ (b) e 10%Fe/ $CaCO_3$ (c).....	59
Figura 4.12: Curvas de perda de massa e suas derivadas do $CaCO_3$ (a) e $Ca(OH)_2$ (b).....	60
Figura 4.13: Gráfico de % C_2H_2 x rendimento para síntese dos nanotubos de carbono com os catalisadores 2,5%Fe/ $CaCO_3$ (a), 5%Fe/ $CaCO_3$ (b) e 10%Fe/ $CaCO_3$ (c).....	62

Figura 4.14: Gráfico de % de ferro do catalisador x área específica dos materiais sintetizados com os catalisadores 2,5%Fe/CaCO ₃ , 5%Fe/CaCO ₃ e 10%Fe/CaCO ₃ e as diferentes misturas C ₂ H ₂ /H ₂	64
Figura 4.15: Difratoogramas de raios-X das amostras 2,5-10-NTC (a), 2,5-25-NTC (b) e 2,5-50-NTC (c). Os difratogramas da esquerda correspondem às amostras brutas e os da direita às amostras purificadas. (*): carbono grafítico, (■): CaCO ₃ , (◆): CaO, (+): Ca(OH) ₂	66
Figura 4.16: Difratoogramas de raios-X das amostras 5-10-NTC (a), 5-25-NTC (b) e 5-50-NTC (c). Os difratogramas da esquerda correspondem às amostras brutas e os da direita às amostras purificadas. (*): carbono grafítico, (■): CaCO ₃ , (◆): CaO, (+): Ca(OH) ₂	67
Figura 4.17: Difratoogramas de raios-X das amostras 10-10-NTC (a), 10-25-NTC (b) e 10-50-NTC (c). Os difratogramas da esquerda correspondem às amostras brutas e os da direita às amostras purificadas. (*): carbono grafítico, (■): CaCO ₃ , (◆): CaO, (+): Ca(OH) ₂	68
Figura 4.18: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das amostras 2,5-10-NTC (a), 2,5-25-NTC (b) e 2,5-50-NTC (c).....	70
Figura 4.19: Curvas de perda de massa e suas derivadas das amostras 2,5-10-NTC (a), 2,5-25-NTC (b) e 2,5-50-NTC (c).....	70
Figura 4.20: Curvas de perda de massa e suas derivadas das amostras 5-10-NTC (a), 5-25-NTC (b) e 5-50-NTC (c).....	71
Figura 4.21: Curvas de perda de massa e suas derivadas das amostras 10-10-NTC (a), 10-25-NTC (b) e 10-50-NTC (c).....	72
Figura 4.22: Espectros Raman das amostras 2,5-10-NTC (a), 2,5-25-NTC (b) e 2,5-50-NTC (c).....	74
Figura 4.23: Espectros Raman das amostras 5-10-NTC (a), 5-25-NTC (b) e 5-50-NTC (c).....	75
Figura 4.24: Espectros Raman das amostras 10-10-NTC (a), 10-25-NTC (b) e 10-50-NTC (c).....	75
Figura 4.25: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das amostras 2,5-10-NTC(a-c), 2,5-25-NTC(d-f) e 2,5-50-NTC (g-i).....	80

Figura 4.26: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das amostras 5-10-NTC (a-c), 5-25-NTC (d-f) e 5-50-NTC (g-i).....	82
Figura 4.27: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo das amostras 10-10-NTC (a-c), 10-25-NTC (d-f) e 10-50-NTC (g-j).....	84
Figura 4.28: Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra 2,5-50-NTC. O círculo vermelho assinala o estreitamento do tubo.....	85
Figura 4.29: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra NTC-2G.....	89
Figura 4.30: Difratogramas de raios-X das amostras 2,5Fe/NTC (a) e NTC-2G (b). (*): carbono grafítico, (■) CaO, (▼) Fe ⁰	90
Figura 4.31: Espectro Raman das amostras 2,5%Fe/NTC (a) e NTC-2G (b).....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades de adsorção e resistência térmica de nanotubo de carbono, nanofibra de carbono, carbono ativado e grafita (SERP, 2003).....	11
Tabela 2.2: Evolução do diâmetro dos nanotubos de carbono com o diâmetro da nanopartícula (LAMOUREUX, 2007).....	22
Tabela 3.1: Massa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e uréia e volume de água utilizados no preparo de 3 g dos precursores catalíticos 2,5%Fe/ CaCO_3 , 5%Fe/ CaCO_3 e 10%Fe/ CaCO_3	35
Tabela 3.2: Codificação dos materiais sintetizados com a solução sólida $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	38
Tabela 3.3: Codificação dos materiais sintetizados com os catalisadores Fe/ CaCO_3	38
Tabela 4.1: Composição química e área específica do precursor catalítico $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	42
Tabela 4.2: Parâmetros de rede das estruturas da solução sólida $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Fe_2O_3	44
Tabela 4.3: Rendimentos das sínteses empregando a solução sólida $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$..	46
Tabela 4.4: Porcentagem de perda de massa e temperatura da taxa máxima de decomposição das amostras sintetizadas com o precursor catalítico $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ e mistura de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$	50
Tabela 4.5: Valores das razões entre as intensidade das bandas D e G dos espectros Raman das amostras sintetizadas com o precursor catalítico $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	53
Tabela 4.6: Composição química e valores de área específica dos precursores catalíticos 2,5%Fe/ CaCO_3 , 5%Fe/ CaCO_3 e 10%Fe/ CaCO_3	56
Tabela 4.7: Perda de massa e temperatura máxima de decomposição dos precursores catalíticos 2,5%Fe/ CaCO_3 , 5%Fe/ CaCO_3 e 10%Fe/ CaCO_3 , do CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. As temperaturas de decomposição máxima de cada perda de massa são apresentadas entre parênteses.....	60
Tabela 4.8: Rendimentos das sínteses dos nanotubos de carbono com os catalisadores 2,5%Fe/ CaCO_3 , 5%Fe/ CaCO_3 e 10%Fe/ CaCO_3	61
Tabela 4.9: Área específica dos materiais purificados sintetizados com os precursores catalíticos 2,5%Fe/ CaCO_3 , 5%Fe/ CaCO_3 e 10%Fe/ CaCO_3	64

Tabela 4.10: Dados de porcentagem de perda de massa e temperatura da taxa máxima de decomposição das amostras purificadas sintetizadas com os catalisadores 5%Fe/CaCO ₃ , 5%Fe/CaCO ₃ e 10%Fe/CaCO ₃	73
Tabela 4.11: Valores das razões entre as intensidades das bandas D e G dos espectros Raman das amostras sintetizadas com os precursores catalíticos 2,5%Fe/CaCO ₃ , 5%Fe/CaCO ₃ e 10%Fe/CaCO ₃	77
Tabela 4.12: Valores das razões entre as intensidades das bandas D e G dos espectros Raman das amostras 2,5%Fe/NTC, NTC-2G e 2,5-50-NTC.....	91

1. INTRODUÇÃO

Após a sua descoberta acidental por lijima em 1991, os nanotubos de carbono (NTC) despertaram grande interesse nos mais diversos ramos da ciência. As suas propriedades extraordinárias como, por exemplo, elevada resistência mecânica e condutividade térmica, flexibilidade e alta área específica, permitiram supor uma variada gama de aplicações desde o armazenamento de energia e hidrogênio até aplicações médicas (TERRONES, 2004). Os nanotubos de carbono possuem também propriedades eletrônicas únicas, podendo apresentar caráter metálico ou semicondutor dependendo da estrutura do tubo, o que aumenta a sua gama de aplicações.

Devido às suas propriedades mecânicas excepcionais como, por exemplo, alta rigidez, os nanotubos de carbono apresentam alta frequência de ressonância. Essa propriedade permitiu que LASSAGNE *et al.* (2008) construíssem uma nanobalança com resolução de 1,4 zeptogramas ($1 \text{ zepto} = 10^{-21} \text{ g}$) capaz, portanto, de pesar átomos individuais, mostrando o grande potencial de aplicação dos nanotubos na resolução de problemas práticos. A Figura 1.1 ilustra o experimento realizado pelos autores onde átomos de cromo foram evaporados em direção ao ressonador de nanotubo de carbono para monitoramento da massa.

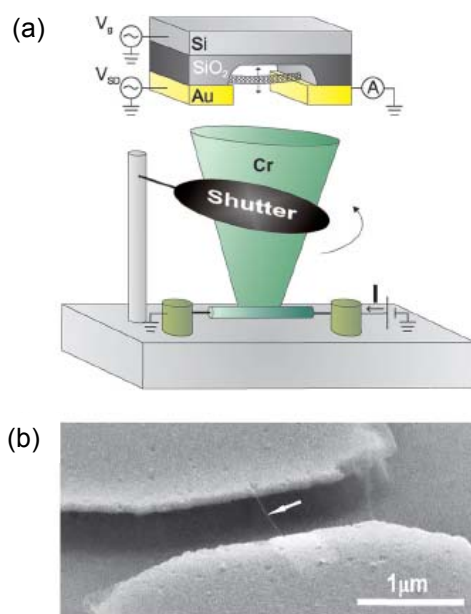


Figura 1.1.: (a) Ilustração esquemática da nanobalança onde átomos de cromo foram depositados sobre os nanotubos de carbono para monitoramento da massa. (b) Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da nanobalança (LASSAGNE, 2008).

Pesquisadores da Universidade de Cincinnati, nos Estados Unidos, tendo em vista as propriedades eletrônicas e a alta área superficial dos nanotubos de carbono, desenvolveram uma nanoantena construída por uma fibra de nanotubos de carbono com propriedades metálicas. Nas antenas convencionais, feitas de cobre maciço, os elétrons transitam ao longo do material enfrentando a sua resistência. Nanotubos de carbono possibilitam que os elétrons transitem sempre pela superfície, não necessitando vencer a resistência para caminhar no interior de materiais maciços. Possuem também a vantagem de serem ocos, deixando ainda uma maior superfície à disposição dos elétrons. A nanoantena tem inúmeras possibilidades de uso, podendo servir para transmitir dados em equipamentos super miniaturizados, como implantes médicos, e em roupas inteligentes, que poderão ter equipamentos eletrônicos incorporados no interior das fibras do tecido (MAST, 2009).

Pelo fato dos nanotubos de carbono serem materiais com elevada condutividade térmica e alta área específica e quimicamente inertes tanto em meio ácido quanto em meio básico, possuem também um vasto campo de aplicações na área da catálise, sendo possível, por exemplo, sua utilização como suporte de partículas metálicas em diversas reações e como catalisador na decomposição do metano (SERP, 2003). Em particular, a alta condutividade térmica desses materiais permite a sua utilização como suporte de partículas metálicas em reações altamente exotérmicas, como Fischer-Tropsch ou oxidação seletiva do H_2S em enxofre elementar. Além disso, partículas metálicas podem se depositar no interior dos tubos e produzir um efeito de confinamento, conduzindo a um aumento na atividade e/ou modificação na seletividade do catalisador. PAN *et al.* (2007) mostraram que nanopartículas de Rh confinadas no interior de nanotubos de carbono são muito mais ativas na conversão de gás de síntese (CO e H_2) em etanol que as partículas suportadas na sua superfície, mesmo essas últimas sendo muito mais acessíveis. A Figura 1.2 mostra um esquema da conversão de CO e H_2 em etanol dentro do nanotubo de carbono.

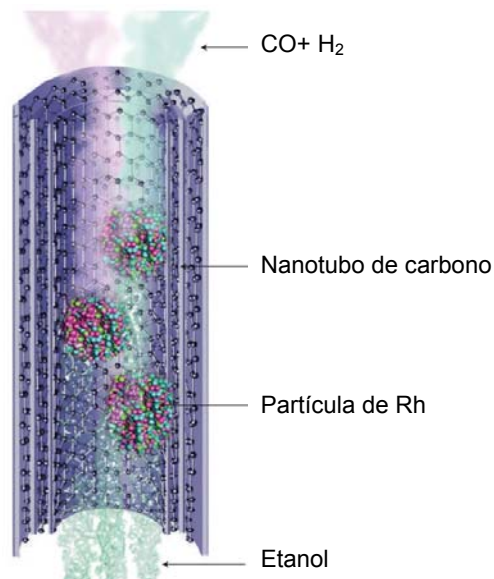


Figura 1.2: Diagrama esquemático da produção de etanol a partir de gás de síntese no interior de um nanotubo de carbono (PAN, 2007).

Questões ambientais, principalmente no que diz respeito à poluição do ar, estão levando os pesquisadores a buscar novas formas de geração de energia de modo a minimizar a emissão de gases poluentes provenientes da queima de combustíveis fósseis. Neste cenário, as células a combustível surgem como tecnologia promissora, já que utilizam hidrogênio como combustível e, portanto, não emitem gases poluentes. Se essa tecnologia fosse aplicada a todos os carros do mundo, as reservas de platina, empregada como catalisador nas células a combustível, se esgotariam em menos de uma década. Sendo assim, GONG *et al.* (2009) descobriram recentemente que nanotubos de carbono dopados com nitrogênio podem substituir a platina, mostrando ainda que os nanotubos apresentam desempenho superior ao da platina.

Embora as expectativas quanto à utilização dos nanotubos de carbono sejam altas em muitos campos da ciência, vários desafios devem ser vencidos para que haja a sua aplicação em escala industrial, sendo que os principais problemas estão relacionados à sua produção e purificação em larga escala.

Como o domínio da síntese de NTC é um assunto altamente estratégico para os países desenvolvidos, o principal objetivo deste trabalho foi o de estudar sistemas catalíticos adequados à síntese de nanotubos de carbono pelo método da deposição química de vapor (DQV) visando a se obterem elevados rendimentos e elevada pureza no produto final. As principais variáveis envolvidas na síntese foram avaliadas tendo sido possível obter rendimentos da ordem de 300% com boa qualidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Estruturas de Carbono

O carbono tem a capacidade química de se ligar de diferentes formas para criar estruturas com propriedades completamente diferentes, como, por exemplo, a grafita, o diamante, os fulerenos e os nanotubos. Isto ocorre porque no átomo de carbono, com a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, os orbitais de valência $2s$ e $2p$ podem se misturar para formar três orbitais híbridos: sp^1 , sp^2 e sp^3 .

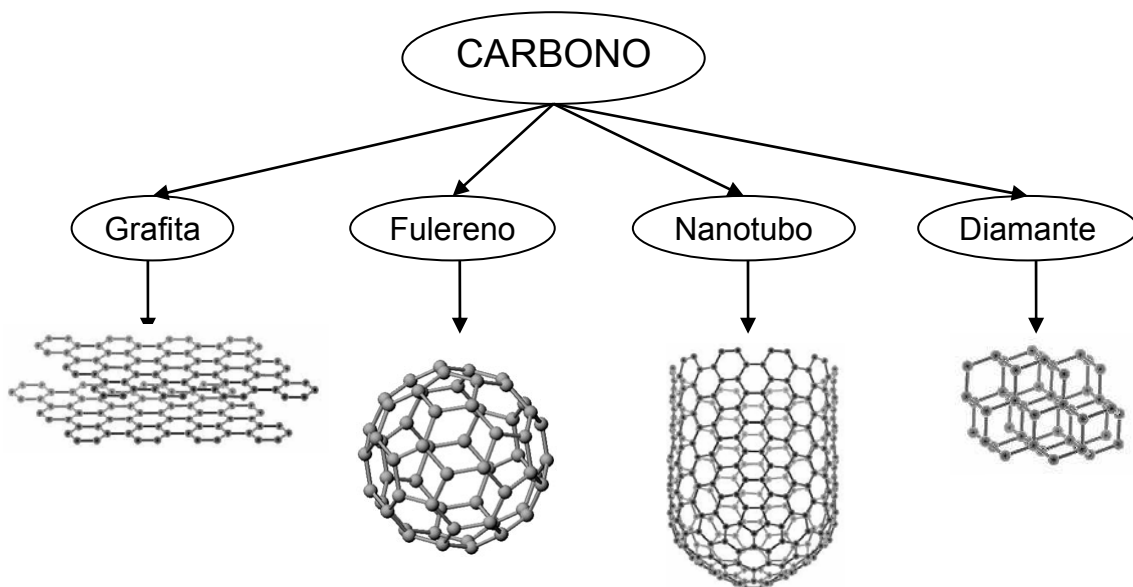


Figura 2.1: Estruturas elementares de carbono.

A grafita e o diamante foram as primeiras estruturas elementares de carbono descobertas e são consideradas as duas formas cristalinas de carbono puro naturais. A grafita é formada pela sobreposição de folhas de grafeno que se unem através de interações fracas do tipo Van der Waals. No grafeno, cada átomo de carbono, com hibridização sp^2 , se liga a outros três formando espacialmente uma rede bidimensional de anéis hexagonais. No diamante, cada átomo de carbono, com hibridização sp^3 , se liga a outros quatro formando um arranjo espacial tetraédrico resultando numa estrutura tridimensional que faz com que o diamante seja extremamente rígido e estável.

Os fulerenos, descobertos em meados da década de 1980 por KROTO *et al.* (1985), são estruturas fechadas, convexas, compostas por faces pentagonais e hexagonais, formadas por átomos de carbono com hibridização sp^2 . A primeira

estrutura identificada possuía sessenta átomos de carbono (C_{60}) e se organizava espacialmente de forma similar a uma bola de futebol.

Os nanotubos de carbono foram descobertos em 1991 quando IIJIMA (1991) tentava produzir fulerenos pela técnica de descarga por arco. Os nanotubos observados por esse autor eram formados por múltiplas camadas de folhas de grafeno, possuindo diâmetros na ordem de nanômetros e comprimentos maiores que $1 \mu\text{m}$, como mostrado na Figura 2.2.

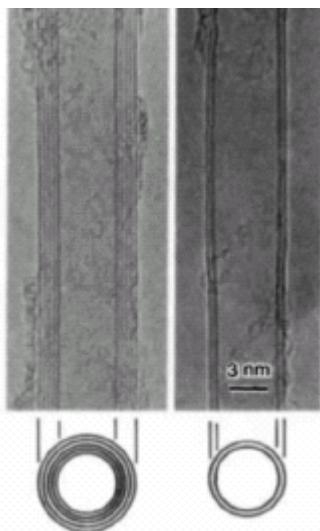


Figura 2.2: Micrografias eletrônicas dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas observados por IIJIMA (1991).

2.2. Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono são formados pelo enrolamento de folhas de grafeno formando um cilindro, podendo ser classificados em duas categorias diferentes: nanotubos de carbono de camada simples (SWCNTs – do inglês, Single-Walled Carbon Nanotubes) ou nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNTs – do inglês, Multi-Walled Carbon Nanotubes), como mostrado na Figura 2.3. O diâmetro interno dos SWCNTs pode variar entre 0,4 e 2,5 nm e o comprimento pode chegar a alguns milímetros. Na maioria dos casos a razão comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e, portanto, são considerados como sistemas unidimensionais.

Os nanotubos de carbono de múltiplas camadas são formados por nanotubos de carbono de camada simples concêntricos, com espaçamento entre os tubos próximo à distância intercamada da grafita (0,34 nm). Esses nanotubos concêntricos são mantidos juntos através de interações fracas do tipo Van der Waals e o número de

paredes pode variar de duas a dezenas, podendo o diâmetro externo dos mesmos alcançar 100 nm.

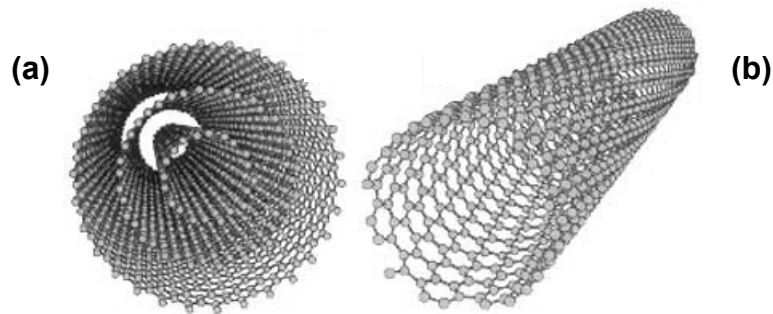


Figura 2.3: Representação esquemática de um nanotubo de múltiplas camadas (a) e um nanotubo de camada simples (b).

2.2.1. Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono

A estrutura dos nanotubos de carbono é descrita em termos da quiralidade do tubo, a qual é definida pelo vetor quiral C , que determina a direção de enrolamento da folha de grafeno, e o ângulo quiral θ (BELIN, 2005). O vetor quiral é descrito pela seguinte equação:

$$C = na_1 + ma_2$$

Equação 1

sendo n e m números inteiros positivos e a_1 e a_2 vetores unitários. Sendo assim, cada par de inteiros (n,m) descreve um dos três possíveis tipos de nanotubos de carbono: (i) quando $n = m$, o nanotubo é denominado armchair ($\theta = 0^\circ$); (ii) quando $m = 0$, ele é denominado zigzag ($\theta = 30^\circ$); (iii) quando $n \neq m$, o nanotubo é chamado de quiral e θ possui um valor entre 0° e 30° .

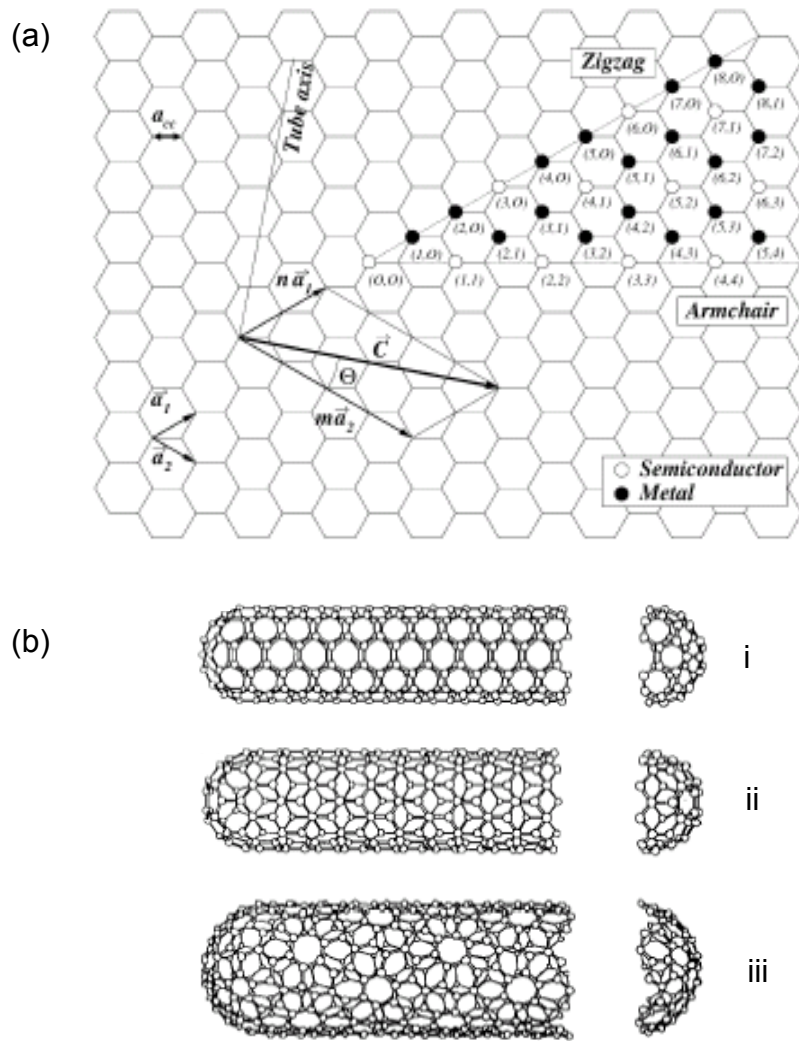


Figura 2.4: Definição de vetor quiral através da representação esquemática de uma folha de grafeno (a) e os três possíveis tipos de nanotubos de carbono: (i) armchair ($\theta = 0^\circ$); (ii) zigzag ($\theta = 30^\circ$); (iii) e quiral ($0^\circ < \theta < 30^\circ$) (BELIN, 2005, DRESSELHAUS, 1995).

O comprimento do vetor quiral C é a circunferência do nanotubo, sendo descrito pela seguinte equação:

$$c = |C| = a (n^2 + nm + m^2)^{1/2} \quad \text{Equação 2}$$

onde a é o comprimento do vetor unitário a_1 ou a_2 , que está relacionado ao comprimento da ligação carbono-carbono (a_{cc}). Como o comprimento da ligação carbono-carbono em átomos com hibridização sp^2 é de $1,42 \text{ \AA}$, o valor de a é dado por: $a = |a_1| = |a_2| = 1,42 (3)^{1/2}$. Sendo assim, é possível obter o valor do diâmetro do

nanotubo pela equação:

$$D = c/\pi = (1,42 (3(n^2 + nm + m^2))^{1/2}) / \pi \quad \text{Equação 3}$$

A tampa terminal do nanotubo é formada por átomos de carbono dispostos em hexágonos e pentágonos, assim como nos fullerenos. Segundo cálculos teóricos, para o menor valor possível de diâmetro de nanotubos (0,7 nm) a menor estrutura estável que se encaixa no cilindro é a hemisfera do C_{60} . Entretanto, QUIN *et al.* (2000) conseguiram produzir nanotubos com diâmetros ainda menores, de 0,4 nm e nesse caso a tampa terminal é um dodecaedro C_{20} .

Uma outra forma de carbono filamentar similar aos nanotubos de carbono são as nanofibras de carbono. A principal diferença entre as duas formas é a maneira com que as folhas de grafeno se arranjam (Figura 2.5). Em geral, nanofibras são formadas pelo empilhamento de camadas de grafeno curvadas que formam cones (Figura 2.5(b)) ou copos. A estrutura de empilhamento de cones é normalmente denominada de espinha de peixe (herringbone) já que micrografias de MET da sua sessão transversal assemelham-se ao esqueleto de peixe, enquanto que a estrutura de empilhamento de copos é normalmente conhecida como bambu, pois suas estruturas são parecidas com o caule do bambu (Figura 2.6).

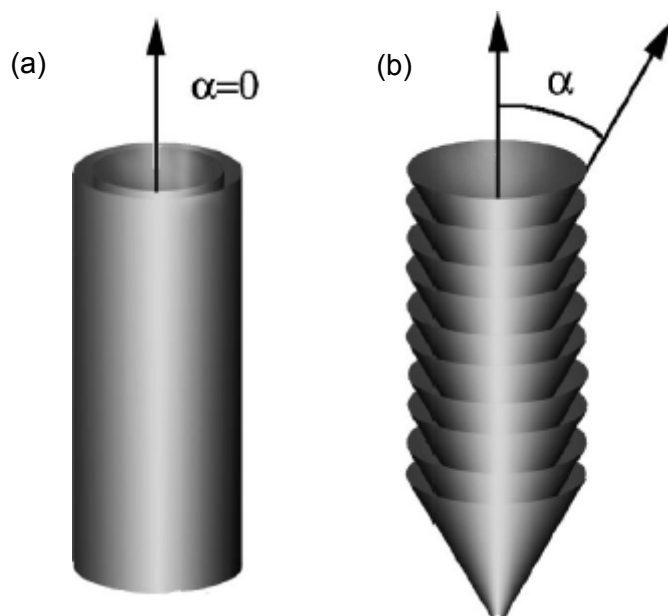


Figura 2.5: Estrutura esquemática de nanotubos de carbono (a) e nanofibras de carbono (b) (MELECHKO, 2005). α é o ângulo entre o eixo da estrutura filamentar e a folha de grafeno, sendo sempre igual a zero para nanotubos de carbono.

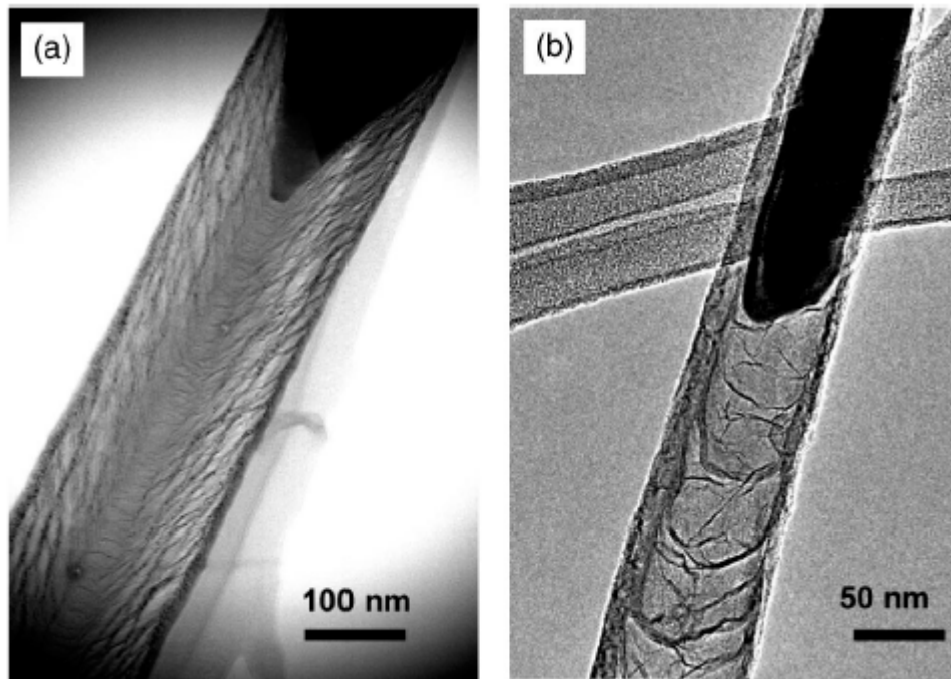


Figura 2.6: Micrografia de MET de nanofibra de carbono do tipo espinha de peixe (a) e do tipo bambu (b) (MELECHKO, 2005).

As propriedades dos nanotubos de carbono estão diretamente relacionadas à sua quiralidade e diâmetro. Em particular, a quiralidade do tubo afeta diretamente as suas propriedades eletrônicas. Dependendo de como a folha de grafeno é enrolada (armchair, zigzag ou quiral), um nanotubo de carbono de camada simples pode ter propriedades semicondutoras ou metálicas. Todos os tubos do tipo armchair são metálicos, enquanto que os zigzag e quiral podem ser metálicos ou semicondutores. Essa propriedade única dos nanotubos de carbono é devida aos elétrons estarem confinados ao longo do eixo do tubo, que possui um valor elevado para a razão comprimento/diâmetro (sistema unidimensional). Nesse sentido, eles são considerados como fios quânticos. Entretanto, essas propriedades previstas teoricamente podem ser afetadas por defeitos estruturais como, por exemplo, a substituição de hexágonos por heptágonos ou pentágonos, ou pela presença de impurezas que são introduzidas na estrutura durante ou após a etapa de síntese. Já no caso de nanotubos de múltiplas camadas é mais difícil prever suas propriedades eletrônicas, pois o enrolamento das camadas de grafeno pode variar ao longo das diferentes camadas e, além disso, a alta complexidade da estrutura aumenta a possibilidade da presença de defeitos.

Além das suas propriedades eletrônicas, os nanotubos de carbono possuem propriedades mecânicas igualmente fascinantes. A força da ligação sp^2 entre os átomos de carbono faz com que os nanotubos sejam, teoricamente, um dos materiais

mais duros e resistentes conhecidos atualmente. Segundo estudos realizados por TREACY *et al.* (1996), o módulo de Young dos nanotubos de carbono é da ordem do tera-Pascal. Além disso, são materiais altamente flexíveis e não quebram nem sofrem danos estruturais quando dobrados ou submetidos à alta pressão. No entanto, a presença de defeitos na estrutura dos nanotubos pode modificar esses valores, mas mesmo assim sua resistência ainda será muito alta quando comparada a outros materiais comuns.

As propriedades de adsorção dos nanotubos de carbono são também de grande interesse devido à influência que gases adsorvidos causam sobre as outras propriedades dos nanotubos, além da possibilidade de usá-los para o armazenamento de gás. Alguns estudos de adsorção de nitrogênio em SWCNT (ESWARAMOORTHY, 1999) e MWCNT (YANG, 2001) demonstraram que os SWCNTs possuem uma natureza microporosa, enquanto que os MWCNTs possuem uma natureza mesoporosa. Valores experimentais mostram também que a área específica dos SWCNTs é geralmente maior que a dos MWCNTs.

Uma outra característica importante que deve ser levada em consideração é a estabilidade térmica dos nanotubos de carbono sob condições reacionais. Uma propriedade importante dos nanotubos de carbono que deve ser ressaltada é a de que eles são mais estáveis à oxidação que o carbono ativado, mas possuem uma reatividade maior que a grafita. Entretanto, dois fatores podem afetar a temperatura na qual ocorre a taxa máxima de decomposição dos nanotubos de carbono: (i) a presença de metal residual da etapa de síntese que se encontra localizado dentro ou fora dos nanotubos pode catalisar a sua decomposição e/ou (ii) a quantidade de defeitos na sua superfície. A Tabela 2.1 apresenta resultados de análise termogravimétrica obtidos ao se estudar a oxidação de diferentes alótropos de carbono e também propriedades de adsorção (SERP, 2003).

Tabela 2.1: Propriedades de adsorção e resistência térmica de nanotubo de carbono, nanofibra de carbono, carbono ativado e grafita (SERP, 2003).

Tipo de carbono	Porosidade (cm ³ g ⁻¹)	Área específica (m ² g ⁻¹)	Resistência térmica em ar (° C)
SWCNT	Microporoso, $V_{\text{micro}}: 0,15-0,3$	400-900	~800
MWCNT	Mesoporoso, $V_{\text{meso}}: 0,5-2$	200-400	~650
Nanofibras	Mesoporoso, $V_{\text{meso}}: 0,5-2$	10-200	~600-900
Carbono ativado	Microporoso	700-1200	~500-600
Grafita de alta superfície	Mesoporoso	60-300	~800

2.2.2. Síntese de Nanotubos de Carbono

Como os nanotubos de carbono foram descobertos há mais de uma década, diversas técnicas de síntese foram desenvolvidas, sendo que as mais utilizadas são: (i) descarga por arco, (ii) ablação por laser e (iii) deposição química de vapor. Cada uma delas apresenta vantagens e desvantagens e conduz a materiais de natureza diferente.

A técnica de descarga por arco baseia-se na geração de um arco elétrico entre dois eletrodos de grafite sob uma atmosfera inerte de hélio ou argônio, a pressão reduzida. A alta temperatura produzida (> 3000° C) leva à vaporização do carbono do anodo, que deposita sobre o catodo, formando assim os nanotubos e outros subprodutos de carbono, como fulerenos, carbono amorfo e fuligem. Uma representação esquemática dessa técnica é apresentada na Figura 2.7.

Esta técnica possibilita a produção tanto de SWCNT quanto de MWCNT. Entretanto, para síntese de SWCNT os eletrodos devem ser dopados com uma pequena quantidade de catalisadores metálicos como Fe, Co, Ni, Y ou Mo.

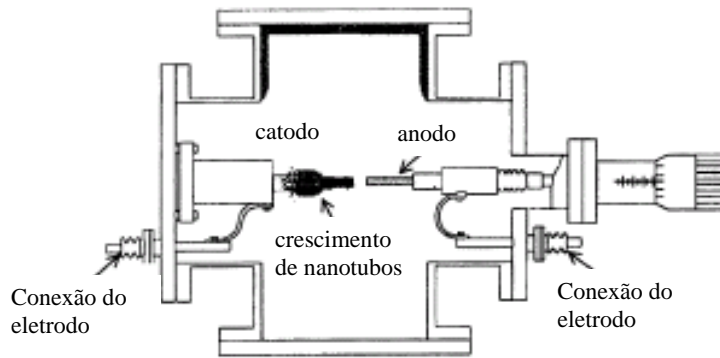


Figura 2.7: Ilustração esquemática da técnica de descarga por arco (THOSTENSONA, 2001).

A síntese de nanotubos de carbono pelo método da ablação por laser foi empregada primeiramente por GUO *et al.* (1995). Nesta técnica um laser é utilizado para vaporizar um alvo de grafite dentro de um forno a 1200° C na presença de um fluxo de gás inerte. 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, conforme ilustrado na Figura 2.8.

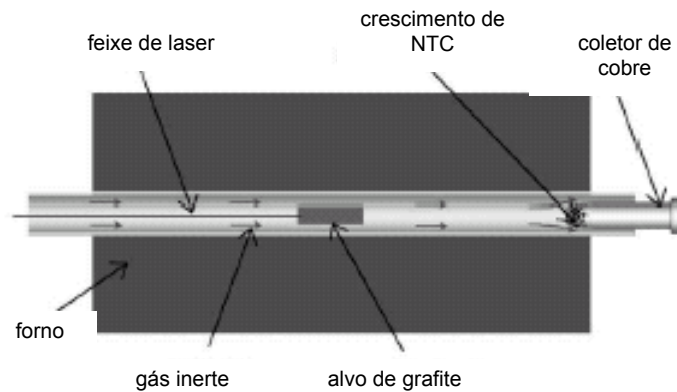


Figura 2.8: Ilustração esquemática da técnica de ablação por laser (THOSTENSONA, 2001).

Este método também possibilita a produção tanto de MWCNT quanto de SWCNT. Os MWCNT são produzidos quando grafite puro é submetido à ablação. Já os SWCNT são produzidos quando o alvo de grafite é dopado com catalisadores metálicos como Fe, Co e Ni.

As limitações das técnicas de descarga por arco e ablação por laser resultaram no desenvolvimento da técnica de deposição química de vapor (DQV), onde os nanotubos são formados pela decomposição de um gás (fonte de carbono) na

presença de um catalisador a pressão atmosférica, conforme esquematizado na Figura 2.9. Este é um método mais barato e requer temperaturas relativamente baixas, entre 500° e 1000° C, quando comparado aos métodos citados anteriormente. Além disso, permite a produção em larga escala, pode ser operado continuamente, já que há uma contínua alimentação da fonte de carbono pelo fluxo de gás, e a pureza do produto final é maior, minimizando as subseqüentes etapas de purificação.

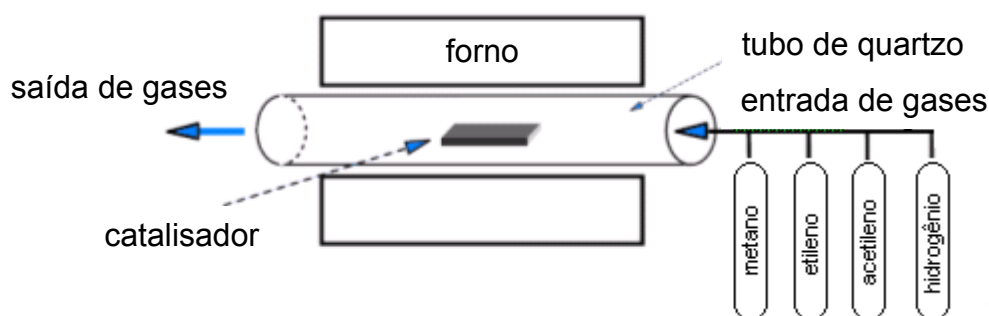


Figura 2.9: Ilustração esquemática de um sistema típico de deposição química de vapor.

Os nanotubos de carbono sintetizados pelas técnicas de descarga por arco e ablação por laser têm a vantagem de possuírem uma melhor qualidade estrutural em comparação com os obtidos pela técnica de deposição química de vapor. Entretanto, as restrições operacionais desses sistemas impõem limitações à produção dos nanotubos de carbono em grande escala. Por exemplo, condições de vácuo são necessárias para prevenir a formação de íons indesejados na alta temperatura utilizada na descarga por arco. Essas condições operacionais são difíceis e caras em escalas maiores que a laboratorial. Além disso, o alvo e os eletrodos de grafite necessitam de contínua substituição em função dos diversos ciclos de produção, então, estas técnicas não podem ser operadas de forma contínua. A produção de nanotubos de carbono através dessas técnicas com certo grau de pureza requer a realização de etapas de purificação, já que o produto bruto contém além dos nanotubos impurezas como fulerenos, carbono amorfo e partículas metálicas. A desvantagem dessas etapas de purificação é que elas podem causar defeitos nos nanotubos.

2.2.3. Mecanismo de Crescimento de Nanotubos de Carbono por DQV

Diversos mecanismos de crescimento baseados em observações experimentais e em cálculos teóricos foram propostos na literatura para explicar a formação e crescimento de nanotubos no processo de DQV. Entretanto, o mecanismo exato pelo qual os nanotubos de carbono são formados ainda não está estabelecido.

O mecanismo de crescimento mais aceito, proposto por BAKER *et al.* (1972, 1978), é baseado no conceito da teoria VLS (vapor-liquid-solid) desenvolvido por WAGNER E ELLIS (1964). Este modelo consiste das seguintes etapas:

- (i) decomposição da fonte de carbono sobre a superfície do catalisador metálico, gerando espécies H_2 e C_n ;
- (ii) dissolução do carbono na partícula metálica, a qual se torna supersaturada;
- (iii) difusão dos fragmentos de carbono através da partícula metálica para o lado oposto ao da decomposição da fonte de carbono;
- (iv) precipitação dos átomos de carbono formando o filamento de carbono.

LITTLE (2003), baseando-se neste mecanismo de BAKER *et al.* (1972, 1978), propôs um mecanismo em doze etapas, sendo estas:

- (i) decomposição da fonte de carbono para formar átomos de carbono;
- (ii) migração dos átomos de carbono dos sítios onde ocorreu a decomposição para dentro da solução reativa (solução de carbono onde o solvente é o metal) pela formação de carbetos metaestáveis, para que os intermediários de carbono, altamente reativos, não se recombinem;
- (iii) re-hibridização dos átomos de carbono presentes na solução pela interação dos elétrons d do metal de transição com os elétrons do carbono;
- (iv) confinamento do carbono na solução reativa para evitar a dissipação e a dispersão de massa e energia do sistema para a vizinhança;
- (v) resfriamento da solução reativa pela transferência de calor com a vizinhança;
- (vi) relaxação energética da solução reativa;
- (vii) nucleação do carbono pela polimerização de espécies C_2 ;
- (viii) crescimento de cadeias e folhas de carbono nucleadas;
- (ix) nucleação dos nanotubos de carbono através da distorção das folhas de grafeno (formando a tampa terminal do nanotubo) causada pelo gradiente de temperatura e pela instabilidade das ligações de carbono que SMALLEY (1992) chamou de oscilantes;

- (x) crescimento dos nanotubos de carbono pela adição de unidades de C;
- (xi) nucleação e crescimento ou reconstrução de nanopartículas metálicas;
- (xii) terminação do crescimento dos nanotubos pela formação de carbetos ou nanopartículas encapsuladas.

Neste mecanismo proposto por LITTLE (2003), a etapa de nucleação (ix) determina a dimensão e a helicidade do nanotubo. O tipo de nanotubo formado (SWCNT ou MWCNT) depende do tamanho da tampa, sendo formado SWCNT quando a dimensão da folha é menor que 4 nm e, para valores maiores, etapas de nucleação e crescimento ocorrem simultaneamente, levando ao crescimento de MWCNT.

A primeira etapa desses mecanismos baseados no proposto por BAKER *et al.* (1972, 1978) é a formação de uma nanopartícula do catalisador supersaturada com carbono. A natureza e o estado físico dessa nanopartícula é motivo de muita controvérsia na literatura. Alguns grupos de pesquisa acreditam que o real catalisador para o processo de crescimento dos nanotubos de carbono é, por exemplo em catalisadores de ferro, Fe_3C e não ferro metálico (RICHTER, 1996, HU, 2003, NAGY, 2004). Além disso, acredita-se que essa nanopartícula possa estar num estado líquido, e não cristalino, durante o crescimento dos nanotubos. Sendo assim, com o intuito de confirmar essas questões cruciais, YOSHIDA *et al.* (2008) recentemente observaram o processo *in situ* de nucleação e crescimento de nanotubos de carbono de camada simples e de múltiplas camadas sobre partículas de ferro empregando microscopia eletrônica de transmissão, como mostrado nas Figuras 2.10 e 2.11.

Pelas Figuras 2.10(a) e (b) os autores verificaram que a nanopartícula de catalisador muda constantemente de forma durante o crescimento dos nanotubos de carbono e denominaram essa mudança constante de forma de flutuação. Observaram ainda (Figura 2.11) que a orientação do cristal muda significativamente durante o processo de crescimento, não tendo, portanto, encontrado nenhuma correlação entre a deformação e a mudança de orientação do cristal da nanopartícula. Além disso verificaram também que todas as franjas de microdifração não são coerentes com a estrutura do ferro puro nem na forma α (bcc) nem na forma γ (fcc), mas sim com a estrutura do carbeto de ferro (Fe_3C). Desse modo, YOSHIDA *et al.* (2008) solucionaram algumas controvérsias relativas ao processo de crescimento dos nanotubos de carbono pelo método da DQV, concluindo que durante o processo as nanopartículas encontram-se num estado cristalino flutuante e são, na verdade, formadas por Fe_3C .

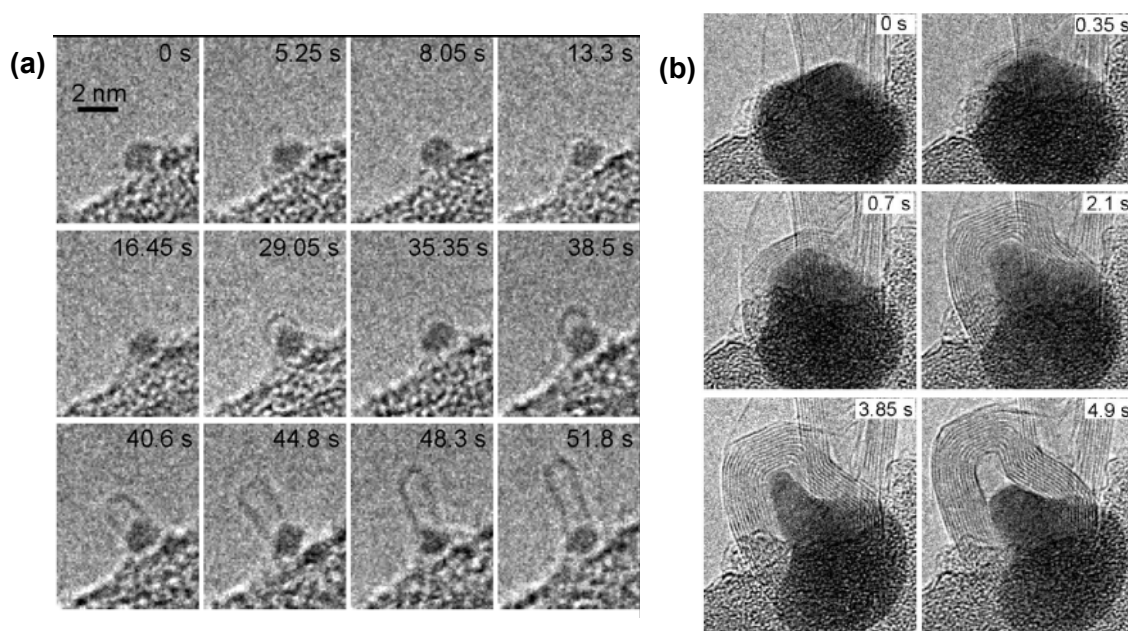


Figura 2.10: Processo de nucleação e crescimento de nanotubos de carbono de camada simples (a) e múltiplas camadas (b) sobre nanopartículas de ferro. O tempo de reação no qual cada uma das micrografias foi adquirida é mostrado em cada quadro (YOSHIDA, 2008).

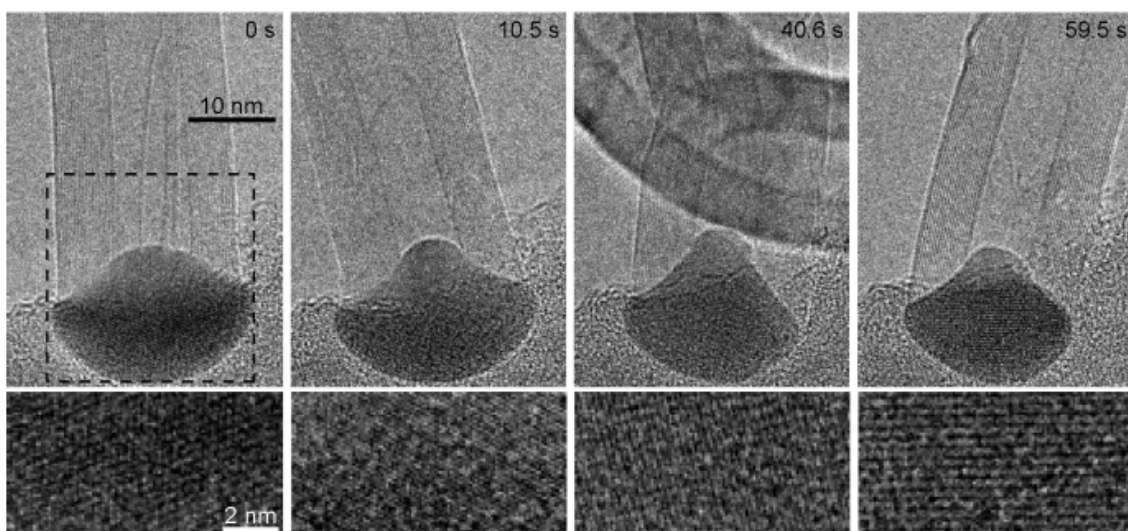


Figura 2.11: Processo de crescimento de nanotubos de carbono de múltiplas camadas. As imagens inferiores mostram a mudança de orientação do cristal durante o crescimento dos nanotubos (YOSHIDA, 2008).

Uma outra etapa do mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono que ainda não está completamente esclarecida é o que provoca a difusão do carbono através da partícula catalítica. Alguns autores sugerem que a difusão ocorre devido a

um gradiente de temperatura criado na partícula pela decomposição exotérmica do hidrocarboneto de um lado e pela deposição endotérmica do carbono do lado oposto (BAKER, 1989, KANZOU, 1999). Outros autores, como ROSTRUP-NIELSEN *et al.* (1977), associam essa difusão a um gradiente de concentração.

Como normalmente os catalisadores utilizados na síntese de nanotubos de carbono pelo método da DQV são suportados, dependendo da interação do metal com o suporte duas formas de crescimento podem ocorrer: crescimento pela ponta, que ocorre quando a interação entre o metal e o suporte é fraca, e crescimento pela base, que ocorre quando a interação é forte (Figura 2.12).

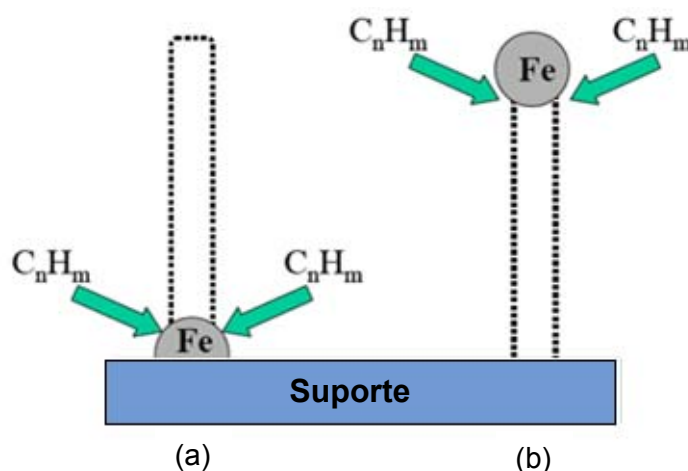


Figura 2.12: Representação esquemática dos modos de crescimento dos nanotubos de carbono: crescimento pela base (a) e crescimento pela ponta (b) (BADDOUR, 2005).

Considerando que os mecanismos de crescimento dos nanotubos de carbono baseados na teoria VLS não explicam muitas observações experimentais nem forneciam um caminho lógico para otimizar o processo de crescimento, REILLY *et al.* (2006) propuseram um outro mecanismo que será analisado a seguir.

2.2.3.1. Mecanismo de Crescimento de Nanotubos de Carbono via Condensado de Radicais Livres

Durante a pirólise de hidrocarbonetos, condensados de radicais livres (CRLs) são formados naturalmente. A pirólise de hidrocarbonetos começa com a quebra das ligações C-H ou C-C com cada fragmento ficando com um elétron para formar dois radicais livres. A presença de um radical numa molécula de hidrocarboneto permite o rápido rearranjo das ligações entre os átomos de carbono. Radicais livres sofrem

rápida adição formando cadeias maiores, sendo, portanto, um mecanismo eficiente para crescimento de cadeia. A terminação ocorre quando há a combinação de dois radicais livres.

O crescimento de cadeia durante a pirólise ocorre inicialmente pela formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) devido à adição de radicais menores. HAPs são as formas termodinamicamente mais estáveis de hidrocarbonetos a altas temperaturas, e isso faz deles iniciadores ideais para nucleação de CRLs. Além disso, HAPs podem sofrer rearranjo rapidamente e isso dá ao meio de CRLs a habilidade de armazenar e eliminar reversivelmente hidrogênio. Este meio é um líquido devido ao rápido rearranjo de suas estruturas esqueléticas e nele o crescimento da massa pode continuar por mais adições da fase gás ou pela coagulação de partículas esféricas para formar grandes partículas esféricas ou gotas. Essas gotas quando são desidrogenadas podem formar tanto fuligem quanto fulerenos ou nanotubos, dependendo da taxa de liberação do hidrogênio do meio. Fuligem é a forma menos termodinamicamente estável dessas estruturas de carbono porque é composta de finitas camadas de carbono com as bordas das camadas compostas de carbono com o que SMALLEY (1992) chamou de ligações oscilantes.

Segundo REILLY *et al.* (2006) os mecanismos de formação de fuligem e de nanotubos de carbono pela pirólise de hidrocarbonetos têm o mesmo fundamento já que ambos envolvem simultaneamente a desidrogenação e rápido rearranjo das ligações do carbono. A diferença entre os dois processos é o controle da taxa de perda de hidrogênio, pois o hidrogênio, sendo um grupo de saída, facilita o rearranjo da estrutura esquelética de carbono. Deste modo, se for permitido que o processo de desidrogenação aconteça de forma controlada para permitir que o carbono se rearranje para a configuração termodinamicamente mais estável, então fulerenos e nanotubos de carbono serão formados. Na presença de um catalisador, nanotubos se formarão porque o catalisador impedirá o fechamento da estrutura e, conseqüentemente, um tubo contínuo de anéis de seis membros pode ser formado. Por outro lado, se o hidrogênio é removido rapidamente, fuligem será formada. Deste modo, verifica-se que há uma competição entre os produtos de carbono.

Devido à rápida troca de hidrogênio, é possível estabelecer equilíbrio entre hidrogênio na fase gás com o hidrogênio no condensado de radicais livres de modo que a taxa de eliminação de H₂ seja igual à taxa de adição de hidrogênio ao condensado. Existe um ponto onde a concentração de hidrogênio no condensado de radicais se torna tão baixa que o hidrogênio remanescente é espontaneamente eliminado para formar fuligem.

Deste modo, REILLY *et al.* (2006) sugeriram que, durante a síntese de nanotubos de carbono, uma redução na concentração de hidrogênio pela sua substituição com um gás inerte para manter as condições de fluxo da mistura reacional irá resultar em um aumento da produção de fuligem e uma diminuição na produção de nanotubos. Aumentado a concentração de hidrogênio além do valor otimizado irá resultar numa redução líquida da taxa de produção de NTC devido ao fato da taxa de produção dos NTCs também envolver a desidrogenação. Neste sentido, ao estudar a síntese nanotubos de carbono com o catalisador 2,5%Fe/SiO₂ e empregando diferentes teores da mistura H₂/C₂H₂, SOUZA (2007) verificou que o aumento sistemático do teor de H₂ no meio conduziu a uma modificação na natureza dos produtos formados. Com efeito, enquanto que a utilização de acetileno puro resultou na produção de fuligem (Figura 2.13(a)), a mistura do hidrocarboneto com concentrações crescentes de hidrogênio conduziu à produção de uma mistura de fuligem e nanotubos (H₂/C₂H₂ : 10/90), nanotubos puros (Figura 2.13(b), H₂/C₂H₂ : 50/50), novamente uma mistura de fuligem e nanotubos (Figura 2.13(c), H₂/C₂H₂ : 80/20) e finalmente apenas um filme oleoso de coloração marrom escura depositado na zona fria do reator quando a concentração de H₂ tornou-se muito alta (H₂/C₂H₂ : 90/10).

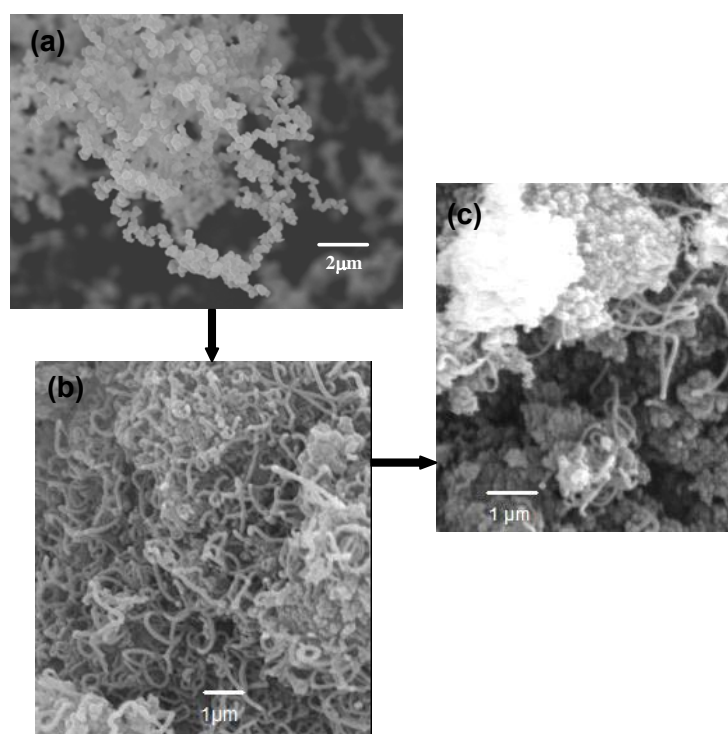


Figura 2.13: Modificação da natureza dos produtos formados sobre o catalisador 2,5%Fe/SiO₂ em função da composição da mistura H₂/C₂H₂: (a) 0/100, (b) 50/50 e (c) 80/20 (SOUZA, 2007) .

REILLY *et al.* (2006) explicam ainda o fato da taxa de produção dos nanotubos cair no decorrer da síntese através da formação de uma camada de condensado de radical sobre o catalisador. A rápida eliminação dos radicais conduz à formação de um estado metaestável onde CRLs se convertem em um óleo de HAPs. Em condições reacionais de excesso de combustível uma camada espessa desse óleo pode se formar na superfície do catalisador e em tal situação os nanotubos de carbono não podem crescer porque o hidrogênio que é liberado pelo crescimento dos mesmos tem que difundir através de uma camada grossa de um meio que pode estocá-lo e devolvê-lo rapidamente ao nanotubo. Um cenário alternativo ocorre em condição de pouco combustível que forma lentamente uma camada fina de condensado de radical na superfície das nanopartículas metálicas, como mostrado na Figura 2.14(a). Conforme os nanotubos de carbono crescem, a camada de condensado de radical engrossa até que o crescimento dos nanotubos para porque o hidrogênio não pode ser eliminado da superfície do catalisador como descrito na Figura 2.14(b).

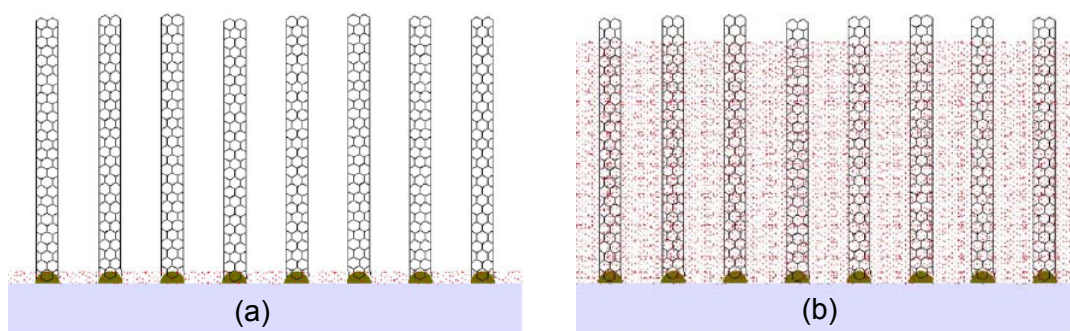


Figura 2.14: A ilustração (a) representa uma camada fina de condensado de radical sobre as partículas de catalisador que permite a perda de hidrogênio próximo à superfície do catalisador levando ao crescimento de nanotubos de carbono. A ilustração (b) representa o término do processo de crescimento, quando a camada de condensado de radicais se torna muito espessa (REILLY, 2006).

Como citado anteriormente, no trabalho desenvolvido por SOUZA (2007) observou-se que em altas concentrações de H_2 ($H_2/C_2H_2 : 90/10$), verificou-se a formação de um filme oleoso de coloração marrom escura depositado na zona fria do reator. A análise desse filme mostrou que o mesmo era composto por uma mistura de compostos orgânicos aromáticos, sendo que benzeno, tolueno e naftalenos estavam presentes em maior concentração. Pela discussão anterior, verifica-se que esse filme é indicativo da formação de condensado de radical numa escala visível no reator, que ocorreu devido à baixa concentração da fonte de carbono.

2.2.4. Deposição Química de Vapor

Os catalisadores mais comumente utilizados na síntese de nanotubos de carbono pelo método da deposição química de vapor são ferro, níquel e cobalto. Estes metais são conhecidos pela sua atividade catalítica na decomposição de hidrocarbonetos e formação de carbetos metaestáveis. Além disso, diferentes materiais, como Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaCO_3 e zeólitas, são usados como suporte dos metais de modo a conferir uma alta dispersão e, assim, facilitar o crescimento dos nanotubos de carbono.

A escolha do catalisador é provavelmente a etapa mais importante na síntese dos nanotubos de carbono, pois o mesmo determina a taxa de decomposição da fonte de carbono, o rendimento, a seletividade e a qualidade do produto final. Por exemplo, em um trabalho desenvolvido por HERNADI *et al.* (2000) nanotubos de carbono foram sintetizados utilizando diferentes catalisadores de Fe e Co. Foi verificado que os catalisadores de Fe foram mais ativos que os de Co, entretanto os catalisadores de Co produziram nanotubos de melhor qualidade.

A síntese dos nanotubos pode também ser influenciada pelo tamanho das partículas do catalisador. Acredita-se que o tamanho das partículas metálicas influencia o diâmetro e, conseqüentemente, a natureza dos nanotubos de carbono, já que em geral observa-se que partículas muito pequenas tendem a produzir nanotubos de carbono de camada simples. LAMOUREUX *et al.* (2007), através de dados experimentais selecionados da literatura, fizeram uma correlação entre o tamanho da partícula metálica e o diâmetro do nanotubo de carbono, como mostrado na Figura 2.15 e na Tabela 2.2 onde se pode observar que com o aumento do diâmetro da nanopartícula metálica nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNT) são produzidos preferencialmente a nanotubos de camada simples (SWCNT) e de camada dupla (DWCNT). Mesmo com essas evidências, há controvérsias na literatura sobre a correlação entre o tamanho da partícula metálica e o diâmetro do nanotubo de carbono.

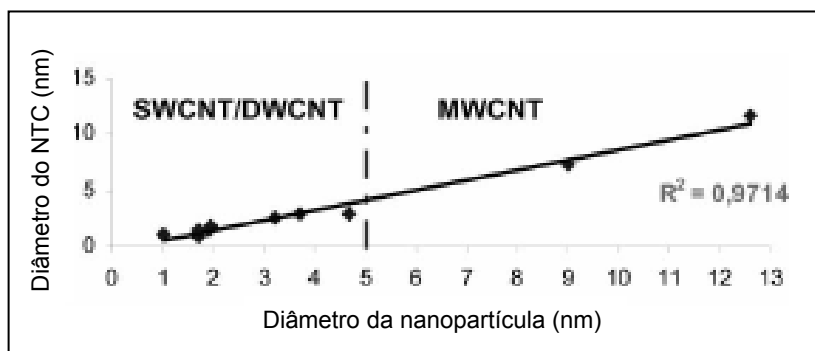


Figura 2.15: Correlação entre diâmetro da nanopartícula metálica e diâmetro do nanotubos de carbono (LAMOUREUX, 2007).

Tabela 2.2: Evolução do diâmetro dos nanotubos de carbono com o diâmetro da nanopartícula (LAMOUREUX, 2007).

Diâmetro da Nanopartícula (nm)	3,2 (±0,8)	9,0 (±0,9)	12,6 (±1,7)	1,7 (±0,6)	4,7 (±2,6)	1,9 (±0,1)	1,0 (±0,7)	1,9 (±0,3)	3,7 (±1,1)
Diâmetro do NTC (nm)	2,6 (±0,8)	7,3 (±0,8)	11,7 (±3,2)	1,0 (±0,4)	2,9 (±1,1)	1,0 (±0,6)	1,1 (±0,5)	1,5 (±0,4)	3,0 (±0,9)
Tipo de NTC	SWCNT/ DWCNT	SWCNT/ MWCNT	MWCNT	SWCNT	SWCNT	SWCNT	SWCNT	SWCNT	SWCNT

Com o intuito de explicar essas observações experimentais, LAMOUREUX *et al.* (2007) sugeriram que não só o diâmetro da nanopartícula metálica tem influência na estrutura do material formado, mas também o grau de supersaturação da nanopartícula com o carbono. Quando o grau de supersaturação é baixo, o que ocorre normalmente para grandes partículas metálicas, o núcleo formado é relativamente grande e pode crescer formando folhas de grafeno que cobrem parcialmente a superfície da partícula metálica. Após a formação dessa primeira folha de grafeno o grau de supersaturação pode aumentar novamente na superfície da partícula metálica pela difusão do carbono através da mesma, e outra folha de grafeno pode se formar sob a primeira. Essa sucessão de etapas de nucleação/crescimento produz nanofibras de carbono. Para a nucleação envolvendo partículas metálicas bem dispersas e elevados graus de supersaturação, a nucleação é limitada pela superfície metálica e, portanto, nanotubos de carbono de múltiplas camadas podem se formar. Quando o grau de supersaturação torna-se baixo o suficiente para permitir que um novo núcleo

seja formado, todos os átomos de carbono que se difundem através da partícula são consumidos pelo crescimento dos nanotubos de múltiplas camadas. Finalmente, quando graus de supersaturação muito elevados são alcançados, muitos núcleos precipitam na superfície da mesma partícula para formar nanotubos de camada simples.

Diversos grupos de pesquisa têm utilizado diferentes catalisadores para produção de nanotubos de carbono. Soluções sólidas de óxidos foram utilizadas por LAURENT *et al.* (1998) na síntese de nanotubos e nesses materiais, as partículas metálicas (Cr, Co, Ni, Fe e suas ligas) possuem geralmente diâmetros em torno de 10 nm e se localizam tanto dentro quanto na superfície dos grãos da matriz (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , MgAl_2O_4) e são capazes de produzir nanotubos com uma estreita faixa de diâmetro (1,5-15 nm). SALERNITANO *et al.* (2007) utilizaram a solução sólida $\text{Al}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$, preparada pelo método da co-precipitação, para sintetizar nanotubos de carbono pelo método da DQV. A síntese foi realizada a 700°C durante 30 min empregando uma mistura CH_4/H_2 : 7/1 e os autores supostamente obtiveram nanotubos de carbono de múltiplas camadas com diâmetros entre 10 e 30 nm, não sendo detectada formação de carbono amorfo. Após a etapa de purificação, realizada com solução de HNO_3 4M ou HNO_3/HCl : 3/1 sob condições de refluxo por 1h, supostamente houve a remoção total do catalisador mas os nanotubos de carbono sofreram danos estruturais, com introdução de grupos funcionais contendo oxigênio e cloreto nas paredes dos tubos.

FORRÓ *et al.* (2003, 2005) estudaram catalisadores de Fe, Co e suas ligas, empregando como suporte carbonatos de metais alcalinos MCO_3 (com $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), na síntese de nanotubos de carbono utilizando três diferentes temperaturas, 700 , 720 e 740°C , e empregando como fonte de carbono o acetileno. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação com excesso de solução e a concentração total de metal foi de 5% (p/p). Para a purificação do material sintetizado, um tratamento com HCl 1M foi utilizado, tendo em vista que tanto os metais quanto os carbonatos são facilmente dissolvidos em ácidos diluídos. Os resultados mostraram que elevados rendimentos, alguns acima de 200%, foram alcançados quando a síntese foi conduzida a 700°C e o CaCO_3 foi utilizado com suporte para a mistura 33% (mol) de Co e 67% de Fe. Nanotubos de carbono de múltiplas camadas foram obtidos, não sendo detectada a presença de carbono amorfo. Segundo FORRÓ *et al.* (2003) materiais não porosos, como o CaCO_3 , inibem a formação de carbono amorfo durante a síntese de nanotubos de carbono. A etapa de purificação mostrou-se eficiente pois teores de pureza superiores a 95% foram

alcançados. Em trabalho posterior (FORRÓ, 2007), esse mesmo grupo preparou o catalisador contendo 33% (mol) de Co e 67% de Fe pelo método da combustão, com o intuito de produzir nanotubos de carbono de camada simples. Sabendo-se que para a síntese de nanotubos de carbono de camada simples o diâmetro da nanopartícula metálica deve ser reduzido, o método da combustão foi escolhido por produzir catalisadores altamente dispersos. De fato, empregando as melhores condições de síntese de nanotubos de carbono obtidas nos trabalhos anteriores, porém utilizando etileno e metano como fonte de carbono, nanotubos de carbono de camada simples, com diâmetros de aproximadamente 1 nm, foram produzidos. Quando o acetileno foi utilizado, observou-se a formação de nanotubos de carbono de múltiplas camadas, sendo que o número de camadas diminuiu com a diminuição do teor de acetileno na mistura acetileno/nitrogênio.

Em trabalho desenvolvido por HERNADI *et al.* (2003), nanotubos de carbono de camada simples (SWCNTs) comerciais foram utilizados como suporte de ferro, cobalto e níquel para posterior utilização na decomposição catalítica de acetileno. Uma mistura de nanotubos de carbono de múltiplas camadas, nanofibras de carbono e carbono amorfo foi observada nos produtos finais. Nenhuma mudança significativa no efeito catalítico dos diferentes metais utilizados foi observada, entretanto verificaram-se algumas diferenças nas estruturas dos materiais produzidos. Sobre o catalisador Co/SWCNT, nanotubos de múltiplas camadas bem grafitizados foram produzidos, como mostrado na Figura 2.16(a). O catalisador Fe/SWCNT produziu nanotubos de múltiplas camadas com possíveis traços de SWCNTs, como mostrado pela seta na Figura 2.16(b), sugerindo que os SWCNTs provenientes do suporte podem ter alguma função na formação das novas estruturas de carbono. Já o catalisador Ni/SWCNT produziu nanotubos de múltiplas camadas perfeitamente retos (Figura 2.16(c)), iguais aos produzidos pelo método da descarga por arco e jamais observados pelo método da DQV.

Um outro parâmetro que pode interferir na estrutura final do nanotubo formado é a fonte de carbono. Dentre as mais utilizadas na técnica de DQV estão: acetileno, metano, etileno, e CO. Misturas com diferentes fontes de carbono também têm sido utilizadas para aumentar o rendimento de nanotubos de carbono.

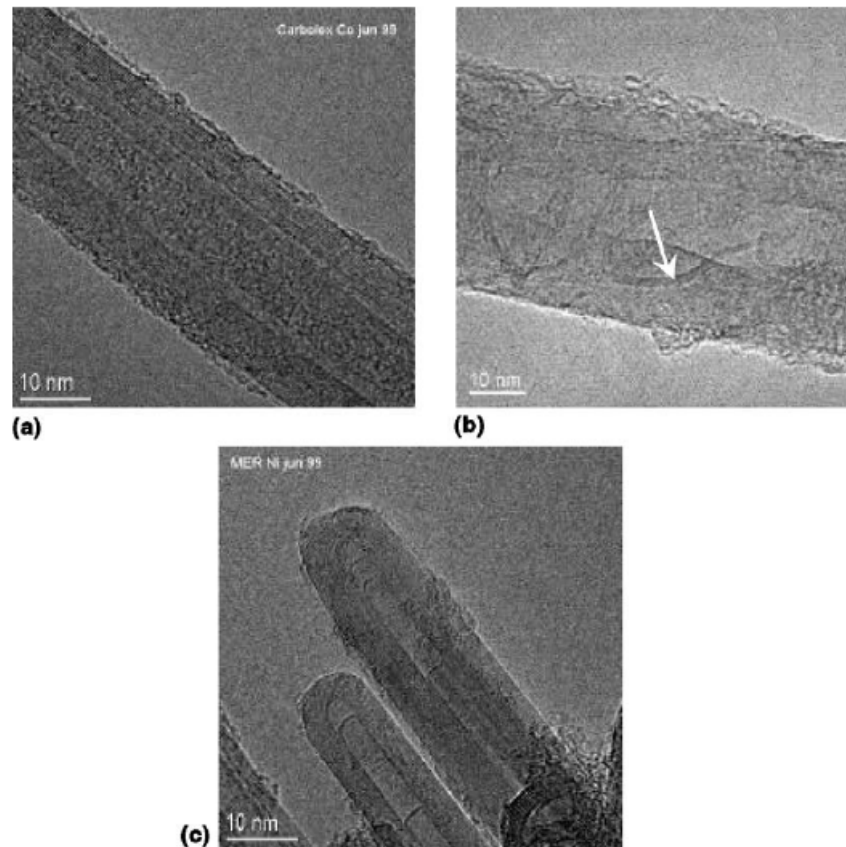


Figura 2.16: Micrografias de microscopia eletrônica de alta resolução dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas sintetizados com os catalisadores Co/SWCNT (a), Fe/SWCNT (b) e Ni/SWCNT (c) (HERNADI, 2003).

LI *et al.* (2004) estudaram o efeito de diferentes fontes de carbono na formação de nanotubos por deposição química de vapor. Seis tipos de hidrocarbonetos (metano, hexano, ciclohexano, benzeno, naftaleno e antraceno) e catalisador de Fe suportado em MgO foram utilizados neste estudo. O metano, que é o composto mais estável quimicamente dentre os demais hidrocarbonetos utilizados no estudo, favoreceu a formação de nanotubos de carbono de camada simples de alta pureza. Para os demais hidrocarbonetos, de maior peso molecular, observou-se que a estrutura química, preferencialmente as propriedades termodinâmicas das fontes de carbono, teve um grande efeito sobre a natureza dos nanotubos formados. Hidrocarbonetos aromáticos favoreceram a formação de nanotubos de carbono de camada simples, enquanto que hidrocarbonetos alifáticos favoreceram a formação de nanotubos de carbono de múltiplas camadas.

Uma fonte de carbono que também é muito utilizada para produzir SWCNTs de alta pureza é o CO (processo HiPCO – high-pressure CO disproportionation, NIKOLAEV, 1999, BRONIKOWSKI, 2001). Neste processo, uma mistura de CO e

pequenas quantidades de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ passam em um reator a alta temperatura e pressão. O $\text{Fe}(\text{CO})_5$ é termicamente decomposto formando *clusters* de Fe que atuam como núcleo de crescimento dos SWCNTs através do desproporcionamento de CO ($\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2$). O diâmetro médio dos SWCNTs produzidos por este processo é de aproximadamente 1,1 nm.

2.2.5. Purificação dos Nanotubos de Carbono

Durante a síntese dos nanotubos de carbono, impurezas como partículas de catalisador, carbono amorfo e folhas de grafeno (empilhadas) podem ser produzidas. Estas impurezas interferem em muitas propriedades dos nanotubos e, portanto, etapas subseqüentes de purificação são necessárias. Sendo assim, diversos processos de purificação químicos e físicos são reportados na literatura, conforme será mostrado a seguir.

Métodos químicos, que separam os produtos de síntese em função da sua reatividade, resultam geralmente em nanotubos de carbono de alta pureza, mas podem causar não só danos irreversíveis à sua estrutura, mas também podem ocasionar uma grande perda de produto. De fato, os defeitos indesejados ao longo dos tubos, como a presença de pentágonos e heptágonos em substituição aos hexágonos, e as estruturas pentagonais na capa terminal são sítios de alta reatividade e podem ser atacados pelos tratamentos químicos. Tratamentos ácidos, básicos e oxidativos são as técnicas mais utilizadas. Tratamentos ácidos são utilizados, na maioria dos casos, para remover o catalisador metálico. Já tratamentos básicos são utilizados para remover o suporte do catalisador, como sílicas e aluminas.

Tratamentos oxidativos são geralmente utilizados para remover impurezas carbonáceas ou limpar a superfície metálica para posterior remoção do metal. A principal desvantagem da oxidação é que não somente as impurezas são oxidadas, mas também os nanotubos de carbono. Entretanto, os danos causados aos nanotubos são menores que os danos às impurezas, pois as impurezas possuem relativamente mais defeitos ou uma estrutura mais aberta, sendo, portanto, mais afetadas pelo tratamento oxidativo.

Métodos físicos são também bastante utilizados na purificação dos nanotubos de carbono visando a separação dos produtos de síntese em função do seu tamanho, apresentando a vantagem de não serem destrutivos e de não danificam os nanotubos. Entretanto, são mais complexos e menos efetivos, conduzindo a uma baixa pureza do

produto final. Dentre os métodos físicos mais utilizados destacam-se a ultrasonicação, microfiltração e a purificação magnética.

Na técnica da ultra-sonicação as partículas são separadas em decorrência de vibrações ultra-sônicas, já que aglomerados de diferentes nanopartículas são forçados a vibrar, tornando-se mais dispersos, mas a separação das partículas é altamente dependente do solvente ou reagente utilizado. Quando um ácido é utilizado, a pureza dos nanotubos depende do tempo de exposição, já que quando os tubos são expostos ao ácido por um curto tempo, somente o metal se dissolve, mas para um longo tempo de exposição, os nanotubos são também quimicamente afetados.

Na técnica da microfiltração, os nanotubos de carbono e uma pequena quantidade de nanopartículas de carbono são retidas em um filtro de membrana, enquanto que as outras nanopartículas (catalisador metálico, fulerenos e nanopartículas de carbono) passam através do filtro. A Figura 2.17 mostra um diagrama esquemático de uma célula de microfiltração.

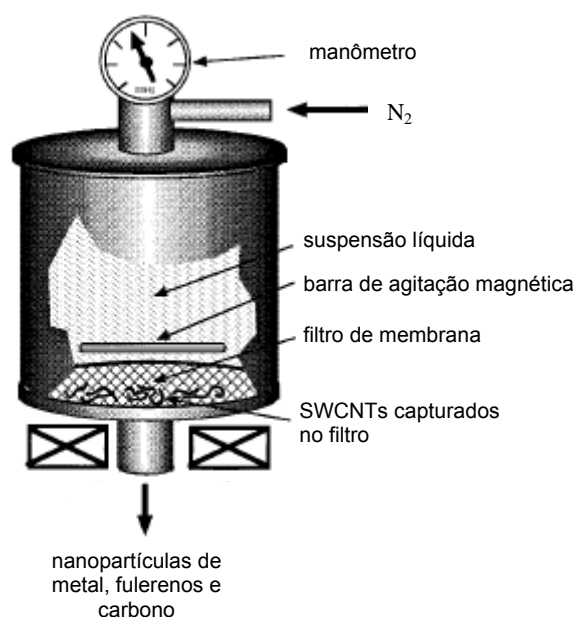


Figura 2.17: Representação esquemática de uma célula de microfiltração (BANDOW, 1997).

A técnica de purificação magnética remove partículas ferromagnéticas (do catalisador) encapsuladas em estruturas gráficas. Neste procedimento, a suspensão de nanotubos de carbono é misturada com nanopartículas inorgânicas (principalmente ZrO₂ ou CaCO₃), em um banho ultrasônico. A colisão direta entre as nanopartículas inorgânicas e as estruturas gráficas ejeta as partículas magnéticas, que

posteriormente, são atraídas por um pólo magnético permanente, como mostra a Figura 2.18.

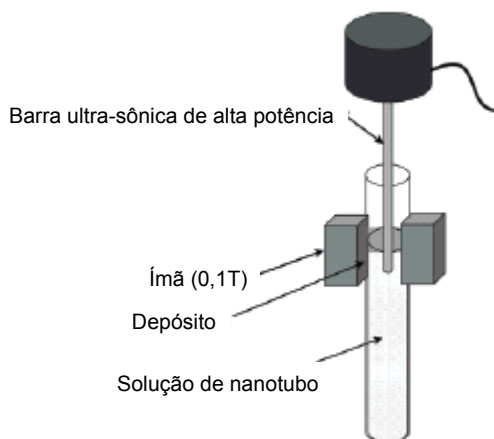


Figura 2.18: Diagrama esquemático do aparato de purificação magnética (THIÊN-NGA, 2002).

Métodos químicos e físicos são também normalmente combinados com o objetivo de se obter um produto final de alta pureza e sem grandes perdas de material. Por exemplo, CHIANG *et al.* (2001) utilizaram dois métodos, um químico e um físico, para purificação de SWCNTs obtidos da decomposição do CO (processo HiPCO): um tratamento oxidativo, com uma mistura 20% O₂/Ar e a técnica de ultrasonicação com HCl concentrado. O tratamento oxidativo foi utilizado para remover impurezas de carbono e a ultrasonicação para remover partículas residuais de ferro do catalisador empregado.

RAMESH *et al.* (2006) estudaram a purificação de nanotubos de carbono de duas paredes sintetizados por DQV de etanol sobre catalisador de Fe e Co suportado em sílica mesoporosa. Três etapas de purificação foram utilizadas: (i) um tratamento oxidativo com ar a 450° C, para remoção de carbono amorfo e folhas de grafeno que recobrem partículas de sílica e de catalisador; (ii) uma ultrasonicação com NaOH 6M, para remoção da sílica; (iii) um tratamento ácido, para remoção das partículas metálicas. A análise termogravimétrica mostrou que o produto final possuía uma pureza maior que 90% e, além disso, resultados de microscopia eletrônica de varredura e transmissão e espectroscopia Raman mostraram que a qualidade dos tubos não foi afetada pelos tratamentos.

2.2.6. Caracterização dos Nanotubos de Carbono

Uma variedade de técnicas pode ser utilizada para caracterização morfológica e estrutural dos nanotubos de carbono e identificação de suas propriedades e dentre as mais utilizadas estão: microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman e análise termogravimétrica (ATG).

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) são importantes técnicas de caracterização dos nanotubos de carbono e se complementam na determinação de informações morfológicas e estruturais gerais. As imagens de microscopia eletrônica de varredura fornecem informações sobre a morfologia dos nanotubos, entretanto não permitem distinguir as suas diferentes formas (simples ou múltiplas camadas). Já as imagens de microscopia eletrônica de transmissão, além de possibilitar a identificação da forma filamentar de carbono presente na amostra, possibilita a obtenção de medidas do diâmetro interno e externo de nanotubos de carbono de múltiplas camadas, número de paredes e espaçamento intercamadas, como mostrado na Figura 2.19. Isso faz da microscopia eletrônica de transmissão a técnica mais importante na caracterização dos nanotubos de carbono.

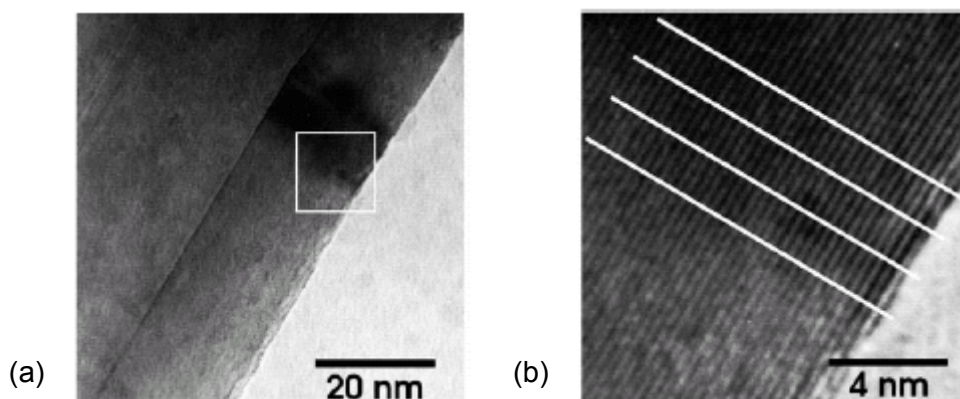


Figura 2.19: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de um MWCNT com diâmetro de aproximadamente 65 nm. (b) Aumento das paredes do nanotubo. As linhas brancas são usadas na determinação do espaçamento intercamadas (BELIN, 2005).

A difração de raios-X é um método não destrutivo e é usado para obter informações sobre o espaçamento intercamadas, tensão estrutural e pureza da amostra. Entretanto, como as principais características do padrão de difração dos

nanotubos de carbono são muito próximas às da grafita, o perfil de difração de raios-X não é muito útil para diferenciar detalhes microestruturais entre nanotubos de carbono e a estrutura da grafita.

No padrão de difração dos nanotubos (Figura 2.20) está presente, assim como na grafita, o pico (0 0 2 *l*) e medidas do espaçamento intercamadas podem ser obtidas da sua posição usando a lei de Bragg. A intensidade e a largura desse pico (0 0 2 *l*) estão relacionadas ao número de camadas, às variações do espaçamento intercamadas, às distorções da rede e à orientação dos nanotubos de carbono se comparados ao feixe de raios-X incidente.

Além do pico (0 0 2 *l*), uma família de picos (*h k 0*), devido à rede do tipo colméia da folha de grafeno, também é encontrado no padrão de difração dos nanotubos. Esses picos (*h k 0*) apresentam uma forma assimétrica devido à curvatura dos nanotubos e as reflexões (*h k l*) somente aparecem nos padrões de difração com um empilhamento regular das camadas.

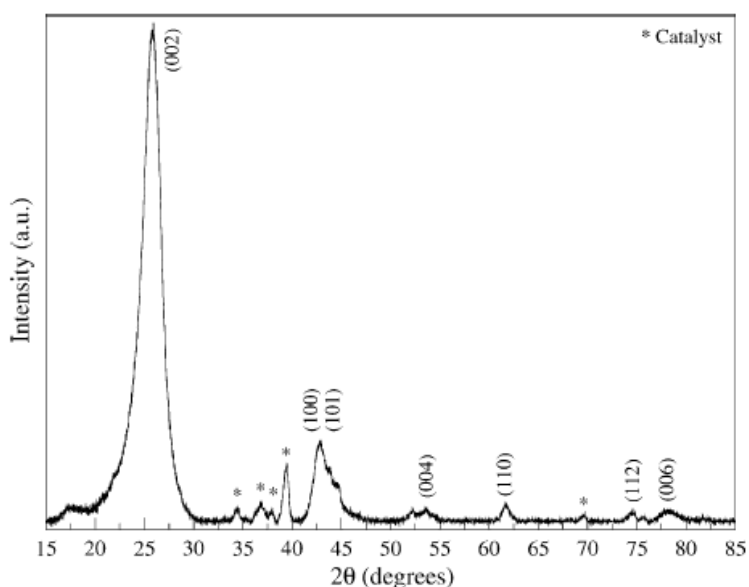


Figura 2.20: Perfil de difração de raios-X de MWCNTs sintetizados pos DQV. Os principais picos estão marcados com seus respectivos índices de Miller. Os asteriscos mostram a presença de partículas de catalisador (Co e Mo) na amostra (BELIN, 2005).

A espectroscopia Raman é uma técnica importante empregada na caracterização de nanotubos de carbono. Todas as formas alotrópicas de carbono, como fulereno, carbono amorfo, nanotubo de carbono e diamante, são ativas na espectroscopia Raman, sendo a posição, largura e a intensidade relativa das bandas modificadas de acordo com a forma de carbono (LOBO, 2005).

O espectro Raman dos nanotubos de carbono (Figura 2.21) exibe o seguinte perfil:

(i) um pico de baixa frequência ($< 250 \text{ cm}^{-1}$) dos modos radiais de respiração (RBM - radial breathing mode), característico de SWCNT, cuja frequência depende essencialmente do diâmetro do tubo;

(ii) um pico largo em torno de 1340 cm^{-1} , atribuído à estruturas gráficas desordenadas, a chamada banda D (D – desordem);

(iii) um pico de alta frequência entre 1500 e 1600 cm^{-1} , chamado de banda G, que é associado a nanotubos perfeitos;

(iv) uma banda fraca em torno de 1620 cm^{-1} chamada de D';

(v) modos de segunda ordem entre 2450 e 2650 cm^{-1} associados ao primeiro overtone do modo D e geralmente chamado de modo G';

(vi) um modo de combinação dos modos D e G entre 2775 e 2950 cm^{-1} .

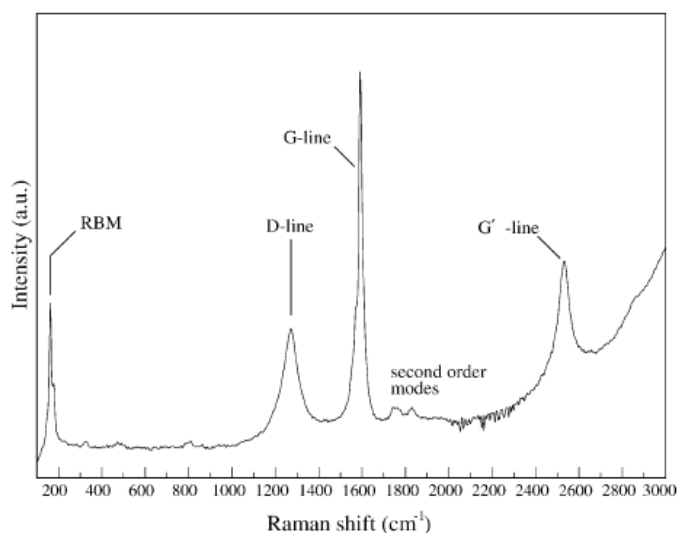


Figura 2.21: Perfil do espectro Raman dos nanotubos de carbono. Espectro obtido de uma amostra de SWCNTs (diâmetro em torno de 1,07 nm) diluída com KBr, utilizando um laser com energia de excitação de 1,16 eV ($\lambda = 1064,5 \text{ nm}$) (BELIN, 2005).

Cada região do espectro Raman fornece informações sobre diferentes propriedades dos nanotubos de carbono. Os modos radiais de respiração são muito úteis na determinação do diâmetro de SWCNTs através da relação $\omega_{\text{RBM}} = (A / d) + B$, onde ω_{RBM} é a frequência RBM em número de onda, d é o diâmetro do nanotubo e A e B são parâmetros determinados experimentalmente (JORIO, 2003). Entretanto, esta relação somente é válida para tubos com diâmetro entre 1 e 2 nm. Para nanotubos com diâmetros menores que 1 nm, uma dependência quiral da ω_{RBM} aparece devido à

distorção da rede do nanotubo e, portanto, a relação não pode ser aplicada. Para diâmetros maiores que 2 nm, a intensidade do pico dos modos radiais de respiração é fraca e a relação também não pode ser aplicada.

A posição da banda D pode ser deslocada de acordo com a energia de excitação do laser. Segundo LOBO *et al.* (2005) quanto maior o comprimento de onda de excitação, menor o número de onda onde a banda D aparece no espectro. Entretanto, a largura 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} , formas de grafite cristalinas apresentam larguras entre 30 e 60 cm^{-1} , e MWCNTs apresentam perfil similar ao das formas de grafite cristalinas.

A forma da linha da banda G pode ser utilizada para caracterizar SWCNTs quanto à sua natureza metálica ou semicondutora. A forma da linha da banda G é composta de seis picos, mas somente os dois picos mais intensos são úteis para análise (JORIO, 2003). Para nanotubos semicondutores o perfil dos dois picos é estreito. Já para nanotubos metálicos o perfil do pico de menor frequência é largo e assimétrico, como mostrado na Figura 2.22.

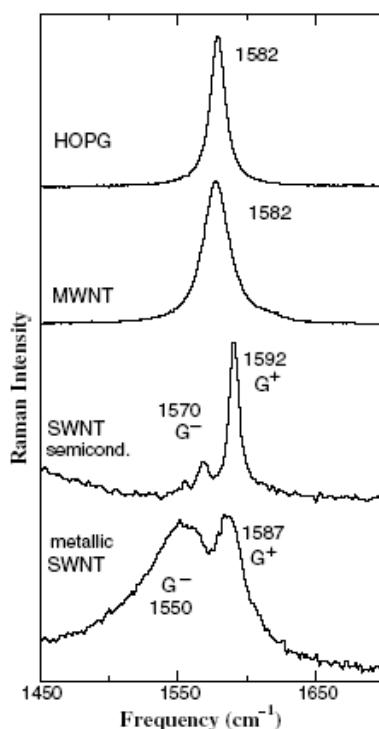


Figura 2.22: Banda G para HOPG (highly ordered pyrolytic graphite), MWCNTs, um SWCNT semiconductor isolado e um SWCNT metálico isolado. Para MWCNTs os múltiplos picos característicos da banda G não estão visíveis devido ao largo diâmetro do tubo (JORIO, 2003).

A espectroscopia Raman permite ainda obter informações sobre o grau de grafitação de um material baseando-se na razão das intensidades das bandas D e G, (I_D/I_G) utilizada para comparar diferentes amostras de nanotubos de carbono.

A análise termogravimétrica (ATG) é utilizada para caracterizar a pureza dos nanotubos de carbono. Através do termograma é possível identificar a presença de impurezas como carbono amorfo e partículas de grafite em amostras não purificadas, pois, em geral, os nanotubos de carbono são menos reativos que o carbono amorfo, porém mais reativos que as partículas de grafite sob condições oxidantes. Dados da literatura revelam que a temperatura de oxidação de carbono amorfo é em torno de 330° C (KITIYANAN, 2000) e a de nanotubos de carbono pode variar dependendo do seu tipo (SERP, 2003). Como mostrado na Tabela 2.1, nanotubos de carbono de múltiplas camadas sofrem oxidação em torno de 650° C, enquanto que nanotubos de camada simples são queimados em aproximadamente 800° C. Entretanto, a presença de metal residual dentro ou fora dos nanotubos que possa catalisar a sua decomposição e/ou a quantidade de defeitos na superfície dos nanotubos pode afetar a temperatura na qual ocorre a taxa máxima de decomposição. A análise termogravimétrica não pode ser utilizada para identificação da forma de carbono presente na amostra, pois, como visto na Tabela 2.1, nanotubos de carbono de múltiplas camadas, nanofibras e carbono ativado sofrem oxidação a temperaturas muito próximas. Já os nanotubos de camada simples podem sofrer oxidação na mesma temperatura que a grafita de alta superfície.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

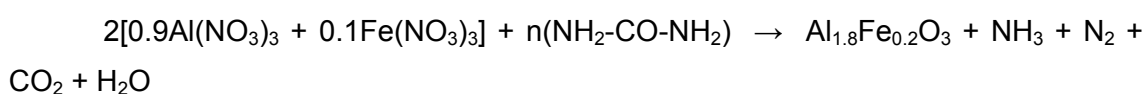
3.1. Materiais

- Nitrato de Ferro nona-hidratado (Acros Organics)
- Nitrato de alumínio nona-hidratado (Vetec)
- Nitrato de cálcio tetra-hidratado (Vetec)
- Uréia (Vetec)
- Ácido clorídrico (36,5-38%, Vetec)
- Ácido Nítrico (65%, Vetec)
- Hidróxido de Potássio (Vetec)
- Acetileno (99,7%, AGA)
- Metano (>99,99%, AGA)
- Hidrogênio (>99,99%, AGA)

3.2. Síntese do Precursor Catalítico $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$

Para o preparo do precursor catalítico $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ utilizou-se o método da combustão, seguindo o procedimento descrito por CORDIER *et al.* (2006). Inicialmente duas soluções foram preparadas: uma contendo 2,5 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 3 mL de água e outra contendo 19 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 28 mL de água. Essas soluções foram misturadas e à solução resultante foi adicionado uréia. A quantidade de uréia foi calculada considerando a valência de oxidação total (VO) e a valência de redução (VR) das diferentes espécies (PATIL, 1993). A valência total de oxidação dos nitratos metálicos é $\text{VO}=30$ e a valência de redução da uréia é $\text{VR}=6$. Considerando que $n\text{VR} / \text{VO} = \Phi_e$, onde n é quantidade molar, e que é desejado um $\Phi_e = 2$, condição na qual não há partição das fases Al_2O_3 e Fe_2O_3 segundo CORDIER *et al.* (2006), chegou-se a quantidade de uréia utilizada, que foi de 33,4 g.

A solução obtida anteriormente foi então transferida para uma cápsula de porcelana e colocada numa mufla pré-aquecida a 550°C , deixando a porta da mesma entreaberta. Após a evaporação da água ocorre a reação de combustão de acordo com a reação de redox a seguir entre os nitratos e a uréia, produzindo o óxido.



O material obtido foi deixado dentro da mufla ainda a 550°C por 1h para eliminação de resíduos de carbono. Posteriormente o óxido foi calcinado a 1100° C por 30 min, para obtenção da fase estável $\alpha\text{-Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$. Para tal utilizou-se duas taxas de aquecimento: a primeira de 5° C min⁻¹ até 600°C e a segunda de 15° C min⁻¹ até 1100° C.

3.3. Síntese dos Precursores Catalíticos 2,5%Fe/CaCO₃, 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃.

Os precursores catalíticos X%Fe/CaCO₃ (X=2,5, 5 e 10%) foram preparados utilizando-se o método da combustão. Inicialmente foram preparadas soluções por dissolução de Fe(NO₃)₃.9H₂O e Ca(NO₃)₂.4H₂O no menor volume de água possível. Essas soluções foram misturadas e à solução resultante foi adicionado uréia. A quantidade de uréia utilizada foi calculada de modo que Φ_e fosse igual a 2, como descrito no item anterior. A solução obtida foi vertida para uma cápsula de porcelana e colocada dentro de uma mufla pré-aquecida a 500° C, deixando a porta da mesma entreaberta. Ao término da reação o material obtido foi deixado dentro da mufla ainda a 500° C por 30min para eliminação de resíduos de carbono.

As quantidades dos sais Fe(NO₃)₃.9H₂O e Ca(NO₃)₂.4H₂O, de uréia e de água utilizadas no preparo de 3 g dos precursores estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Massa de Fe(NO₃)₃.9H₂O, Ca(NO₃)₂.4H₂O e uréia e volume de água utilizados no preparo de 3 g dos precursores catalíticos 2,5%Fe/CaCO₃, 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃.

	2,5%Fe/CaCO ₃	5%Fe/CaCO ₃	10%Fe/CaCO ₃
M Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O / V H ₂ O	0,59 g / 0,6 mL	1,19 g / 1,5 mL	2,36 g / 3 mL
M Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O / V H ₂ O	6,91 g / 2,4 mL	6,74 g / 4,7 mL	6,37 g / 9,4 mL
M uréia	18,37 g	18,74 g	19,43 g

3.4. Síntese dos Nanotubos de Carbono Empregando os Sistemas $Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ e $X\%Fe/CaCO_3$.

Para síntese dos nanotubos de carbono empregando o sistema $Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$, 300 mg do mesmo foram distribuídos uniformemente na parte central de um reator tubular de quartzo com diâmetro de uma polegada. Este reator foi colocado dentro de um forno bipartido com diâmetro de duas polegadas, tendo sua entrada conectada a um controlador de vazão (MKS 247), onde era permitido fazer mistura de gases, e a saída ligada a um sistema de exaustão. O sistema foi aquecido sob vazão de 100 mL min^{-1} de hidrogênio com uma taxa de $10^\circ\text{ C min}^{-1}$, controlada por um programador/controlador de temperatura (Therma TH2031). Ao atingir a temperatura de 900° C o hidrogênio foi substituído pela mistura reacional, $X\%CH_4/H_2$ ($X= 10, 25$ e 50%), mantendo-se a vazão total de 100 mL min^{-1} , permanecendo nestas condições por 4h. Ao término da reação o reator foi resfriado até a temperatura ambiente, sob fluxo de N_2 , para recolhimento do material obtido. Nas sínteses onde as misturas $X\%C_2H_2/H_2$ ($X= 10, 25$ e 50%) foram empregadas, o sistema foi aquecido também sob vazão de 100 mL min^{-1} de hidrogênio com uma taxa de $10^\circ\text{ C min}^{-1}$ até 700° C . Ao atingir esta temperatura o hidrogênio foi substituído pela mistura $X\%C_2H_2/H_2$, permanecendo nestas condições por 30 min. O resfriamento do reator para recolhimento do material obtido foi realizado sob fluxo de N_2 .

Nas sínteses onde os sistemas $X\%Fe/CaCO_3$ foram empregados, utilizou-se procedimento idêntico ao anterior onde as misturas $X\%C_2H_2/H_2$ foram utilizadas. Nestas sínteses somente as misturas $X\%C_2H_2/H_2$ ($X= 10, 25$ e 50%) foram empregadas.

3.5. Purificação do Nanotubos de Carbono Sintetizados com o Sistema $Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$

A purificação dos nanotubos de carbono foi realizada utilizando o procedimento descrito por SALERNITANO *et al.* (2007). Para dissolução do metal e do óxido metálico, 100 mg do material sintetizado foi deixado em refluxo com uma mistura de HNO_3 e HCl ($HNO_3:HCl=3:1$) durante 60 min. Ao término a amostra foi filtrada e lavada com água, sendo posteriormente deixada em estufa a 100° C por 12h.

3.6. Purificação dos Materiais Sintetizados com os Sistemas X%Fe/CaCO₃

A purificação dos nanotubos de carbono obtidos pela deposição química de vapor empregando acetileno sobre os precursores catalíticos 2,5%Fe/CaCO₃, 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃ foi realizada pelo método de ultra-sonicação com solução 1M de HCl. O procedimento consistiu em deixar a suspensão de nanotubos em HCl 1M em um aparelho de ultra-som tipo banho (Unique, Maxiclean 800, operado a 50/60 Hz e 127 V com uma frequência de 40 KHz) por 1h. Ao término deste tempo a suspensão foi filtrada a vácuo, o produto lavado com água e então seco em estufa a 100° C por 12h.

3.7. Síntese do Catalisador 2,5%Fe/NTC

Para síntese do catalisador 2,5%Fe/NTC empregou-se o método da impregnação com excesso de solução. Foi preparada uma solução contendo 0,15 g de Fe(NO₃)₃.9H₂O em 50 mL de acetona, à qual foi adicionada 0,82 g de nanotubos de carbono previamente sintetizados e purificados. A solução final foi mantida em agitação pelo período de 6h, ao término do qual o solvente foi evaporado a 40° C em rota evaporador. O sólido obtido foi deixado ainda em estufa a 100° C por 12h para total secagem do mesmo.

3.8. Codificação dos Materiais Obtidos após as Sínteses

As codificações dos materiais sintetizados com a solução sólida Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃, apresentadas na Tabela 3.2, seguiu a seguinte forma: teor de hidrocarboneto (HC) na mistura HC/H₂ x hidrocarboneto -NTC.

Tabela 3.2: Codificação dos materiais sintetizados com a solução sólida $\text{Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$.

Teor de HC na mistura HC/H ₂ (%)	Hidrocarboneto	Codificação
10		10-C ₂ H ₂ -NTC
25	C ₂ H ₂	25-C ₂ H ₂ -NTC
50		50-C ₂ H ₂ -NTC

10		10-CH ₄ -NTC
25	CH ₄	25-CH ₄ -NTC
50		50-CH ₄ -NTC

Para os materiais sintetizados empregando-se os catalisadores X%Fe/CaCO₃ a codificação, apresentada na Tabela 3.3, seguiu a seguinte forma: teor de ferro do catalisador x teor C₂H₂ na mistura C₂H₂/H₂ -NTC.

Tabela 3.3: Codificação dos materiais sintetizados com os catalisadores Fe/CaCO₃.

Teor de Ferro do Catalisador (%)	Teor de C ₂ H ₂ na Mistura C ₂ H ₂ /H ₂ (%)	Codificação
	10	2,5-10-NTC
2,5	25	2,5-25-NTC
	50	2,5-50-NTC

5	10	5-10-NTC
	25	5-25-NTC
	50	5-50-NTC
10	-----	
	10	10-10-NTC
	25	10-25-NTC
	10	10-50-NTC

3.9. Caracterizações

3.9.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios-X foi empregada para a determinação da composição química dos precursores catalíticos. Para isso utilizou-se um equipamento Rigaku, modelo RIX 3100 com tubo de ródio. As amostras foram analisadas em estado sólido, após serem compactadas na forma de pastilhas contendo aproximadamente 0,8 g de amostra.

3.9.2. Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi utilizada para obter informações sobre a estabilidade térmica e a pureza das amostras. Os termogramas foram obtidos em um equipamento Rigaku, modelo TAS 100, com acessório TG 8110 próprio para termogravimetria. Utilizou-se uma vazão de 78 mL min⁻¹ de uma mistura oxidante (90% nitrogênio e 10% oxigênio), com taxa de aquecimento de 10° C min⁻¹, desde a temperatura ambiente até 800° C.

3.9.3. Difratomia de Raios-X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi feita por difração de raios X utilizando um difratômetro modelo Miniflex (Rigaku) com radiação CuK α ($\lambda=1,5418$ Å), sendo os dados coletados no intervalo de $2^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, no modo contínuo, com passos de 0,05° e tempo de contagem de 1 segundo por passo.

As fases foram identificadas através da comparação com as fichas cristalográficas ICDD, Internacional Center for Diffraction Data, conjunto 1-48,1998.

3.9.4. Fisissorção de N₂

A determinação dos valores de área específica das amostras foi realizada através da técnica de adsorção de N₂, utilizando um equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2010 da Micromeritics. As amostras passaram por tratamento prévio sob vácuo a 300° C por 12h para eliminação de água e gases fisissorvidos. Após o término deste pré-tratamento, as amostras foram resfriadas a

-196° C, sendo então realizada a adsorção de N₂. A área específica foi calculada empregando-se o método BET.

3.9.5. Redução a Temperatura Programada (TPR)

A análise de redução a temperatura programada foi realizada com a finalidade de identificar o perfil de redução do sistema Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃. Para isso, utilizou-se uma unidade que consiste, basicamente, de um tubo de quartzo, acoplado a um termopar para monitoramento da temperatura e um forno controlado por um programador de temperatura. O monitoramento dos gases efluentes do reator foi feito por um detector de condutividade térmica (TCD) e a aquisição dos dados realizada por computador.

A amostra foi previamente seca a 250° C por 30 min sob uma vazão de 30 mL min⁻¹ de argônio. Em seguida a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente, e então foi aquecida até 1000° C a uma taxa de 10° C min⁻¹ sob vazão de 30 mL min⁻¹ de uma mistura 1,59% H₂/Ar, permanecendo nesta temperatura por 1h. A massa de amostra utilizada foi de 0,08 g.

3.9.6. Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para obtenção do grau de grafitação dos materiais produzidos pela DQV. Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente utilizando um espectrômetro LabRam HR-UV800 / Jobin-Yvon, com resolução de 1μm³, equipado com laser de He-Ne (λ=632 nm), detector de condutividade térmica (T=-70° C) e microscópio Olympus BX41. Foi utilizado a objetiva de 100x e tamanho de “spot” de 100μm.

Para cada amostra, quatro diferentes regiões foram analisadas sendo o grau de grafitação calculado pela média das razões das intensidades das bandas D e G obtidas em cada espectro.

3.9.7. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo

A verificação da formação das estruturas filamentosas e determinação da morfologia foram feitas através de micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo. As amostras foram depositadas na forma de pó sobre uma fita adesiva dupla face de carbono afixada em um porta amostra de alumínio e foram analisadas sem recobrimento. As análises de microscopia eletrônica de varredura por

emissão de campo (FEG-SEM) foram realizadas num microscópio da FEI Company, modelo Quanta 400, com tensão máxima de operação de 30kV e resolução nominal de 1,2 nm em alto vácuo em SE (elétrons secundários). A tensão utilizada para a maior parte das análises dos materiais estudados foi de 20kV e as imagens foram adquiridas utilizando o detector de SE. As ampliações variaram de 500X a 800 000X. Detalhes sobre as condições de operação para a aquisição das imagens, tais como tamanho de "spot" e distância de trabalho (WD), bem como sobre as ampliações das regiões observadas estão disponíveis na barra de escala das micrografias.

3.9.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada para identificação da estrutura filamentar formada, obtenção do valor de diâmetro interno e externo do material e número de camadas. Foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão, JEOL modelo JSM-5800LV operado a 30 kV. A preparação da amostra consistiu, numa primeira etapa, em suspender a amostra em álcool isopropílico e dispersá-la em ultrasom. Em seguida, a suspensão obtida foi depositada em um porta amostra de cobre coberto com filme de carbono.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterizações do Precursor Catalítico $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$

4.1.1. Fluorescência de Raios-X e Fisissorção de N_2

A Tabela 4.1 apresenta os valores de teor de ferro e de área específica do precursor catalítico $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ obtidos pelas técnicas de fluorescência de raios-X e fisissorção de N_2 , respectivamente. Observa-se que valor real do teor metálico obtido foi próximo do teor nominal (10,4%), sendo a diferença devida provavelmente a erros durante o preparo do material. Já o valor de área específica encontrado está de acordo com a obtida por CORDIER *et al.* (2006) ($2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), onde o mesmo método de síntese foi empregado. Esse baixo valor de área encontrado está relacionado à alta temperatura de calcinação empregada (1100°C) necessária para formação da forma α , de alta cristalinidade, da solução sólida.

Tabela 4.1: Composição química e área específica do precursor catalítico $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$.

Precursor Catalítico	Teor de Ferro (%)	Área Específica (m^2g^{-1})
$\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	11,5	< 10

4.1.2. Difractometria de Raios-X

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios-X do precursor catalítico $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ calcinado a 550°C e a 1100°C . Esses difratogramas estão de acordo com os reportados por CORDIER *et al.* (2006).

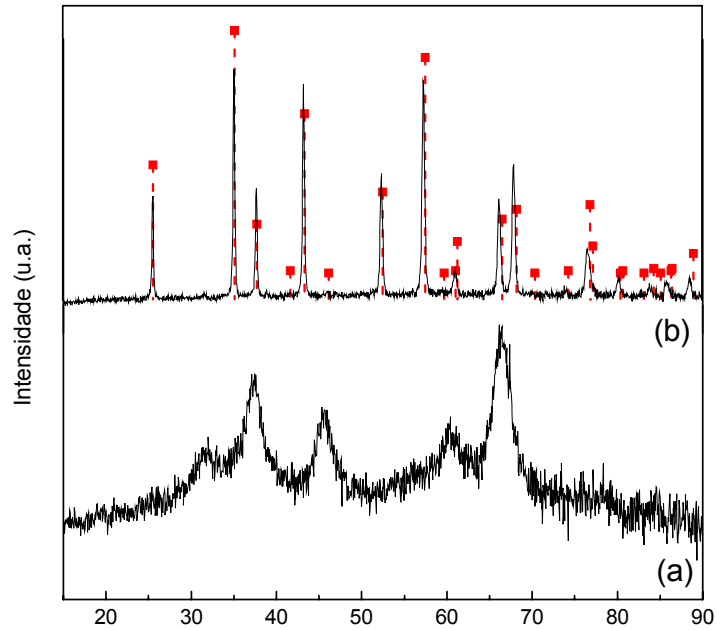


Figura 4.1: Difratograma de raios-X do precursor catalítico $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ calcinado a 550°C (a) e a 1100°C (b). As linhas vermelhas tracejadas correspondem ao padrão de difração da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Verifica-se no difratograma da amostra $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ não calcinada somente a presença de picos referentes à forma γ da alumina, que é uma fase de baixo grau de cristalinidade. Este resultado é coerente com o método de síntese utilizado já que a temperatura empregada é inferior a necessária para alcançar a forma de alta cristalinidade. Segundo LAURENT *et al.* (1993) somente temperaturas superiores a 950°C levam à formação da fase α .

Após a calcinação do precursor catalítico $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ a 1100°C observa-se uma única fase referente à forma cristalina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, apresentando, entretanto, seus picos ligeiramente deslocados para valores de 2θ menores. Este deslocamento ocorre devido à incorporação do ferro na estrutura da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, conduzindo a um aumento da célula unitária e, conseqüentemente, de seus parâmetros de rede. Utilizando o refinamento de Rietveld e o programa FullProf, foram calculados os parâmetros de rede da solução sólida e os resultados estão apresentados na Tabela 4.2. Com os dados desta tabela observa-se que a estrutura da solução sólida apresenta parâmetros de rede com valores intermediários aos da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e da hematita (Fe_2O_3), que apresentam estruturas isomórficas. Além disso, com esses valores foi possível também calcular o teor de ferro inserido na estrutura da solução sólida, sendo este igual a 10,8. Considerando os erros de cálculo existentes no refinamento, esse teor é

bem próximo ao obtido pela análise de FRX. Com esse resultado é possível então afirmar que todo o ferro encontra-se incorporado na estrutura da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabela 4.2: Parâmetros de rede das estruturas da solução sólida $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Fe_2O_3 .

	a	b	c
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4,758	4,758	12,991
$\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	4,78860	4,78860	13,06607
Fe_2O_3	5,0356	5,0356	13,7489

4.2. Caracterizações dos Materiais Sintetizados com o Sistema $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$

4.2.1. Síntese dos Nanotubos de Carbono

A escolha deste método de síntese dos nanotubos de carbono, incluindo catalisador, fonte de carbono, temperatura de síntese e procedimento de purificação, foi baseada no trabalho desenvolvido por SALERNITANO *et al.* (2007), como citado anteriormente no item 2.2.4. Entretanto, de forma contrária ao reportado por esses autores, não se observou a formação de nenhuma forma de carbono empregando-se metano e 700°C como temperatura de síntese, indicando que essa temperatura não foi suficiente para reduzir os íons férricos introduzidos na rede da alumina a ferro metálico, necessário à formação dos nanotubos de carbono. De acordo com o resultado de TPR do sistema $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$, mostrado na Figura 4.2, não se observa nenhuma redução do catalisador mesmo após 1h a 1000°C . Segundo PEIGNEY *et al.* (1998), somente a 1300°C os átomos de ferro presentes na estrutura da solução sólida $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ são totalmente reduzidos com H_2 puro. Entretanto, os autores demonstraram que a presença de CH_4 na atmosfera redutora favorece fortemente a redução, mesmo a temperaturas inferiores a 1300°C , como 900°C . A essa temperatura o metano sofre decomposição e o H_2 produzido pode ajudar na redução dos íons férricos. Baseando-se então nesse trabalho de PEIGNEY *et al.* (1998) e no trabalho desenvolvido por LAURENT *et al.* (1993), onde estudou-se a influência da temperatura de síntese na quantidade e qualidade dos nanotubos de carbono formados, determinou-se que a temperatura de 900°C seria empregada.

Para síntese onde o acetileno foi empregado como fonte de carbono, pelo fato dele ser um composto muito mais reativo que o metano, uma temperatura mais baixa

pôde ser utilizada. A mesma discussão sobre a redução dos íons férricos presentes na estrutura da solução sólida $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ é válida para os casos onde o acetileno foi empregado, pois o mesmo também pode ajudar na redução.

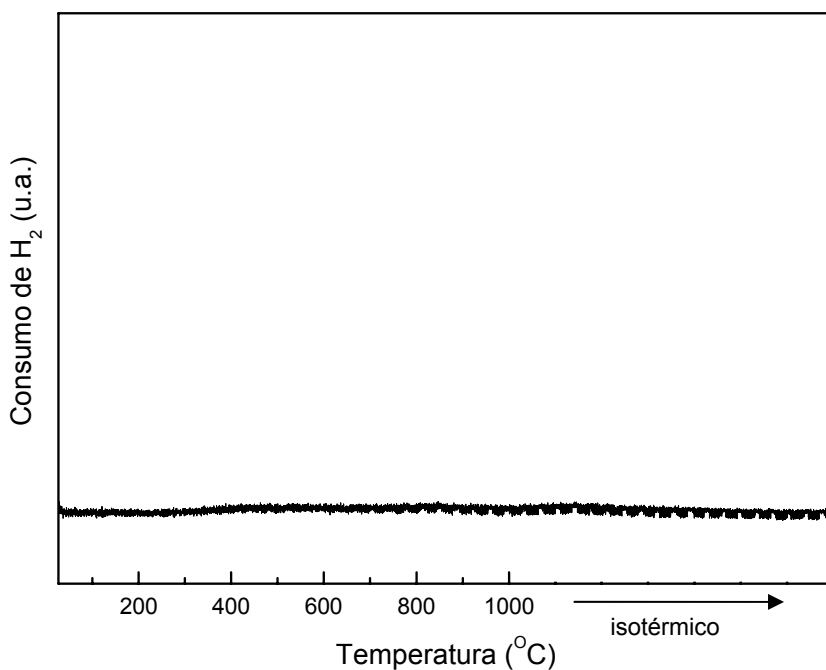


Figura 4.2: Perfil de redução da solução sólida $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ utilizando-se H_2 puro.

A Tabela 4.3 apresenta os rendimentos obtidos nas sínteses onde empregou-se a solução sólida $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$. Esses rendimentos foram calculados pela Equação 4.

$$\frac{M_{\text{amostra bruta}} - M_{\text{catalisador}}}{M_{\text{catalisador}}}$$

Equação 4

Tabela 4.3: Rendimentos das sínteses empregando a solução sólida $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$.

Amostra	Rendimento ($\text{g}_{\text{produto formado}}/\text{g}_{\text{catalisador}}$)
10- C_2H_2 -NTC	0,035
25- C_2H_2 -NTC	0,089
50- C_2H_2 -NTC	0,108

10- CH_4 -NTC	0
25- CH_4 -NTC	0,003
50- CH_4 -NTC	0,005

Pela análise da Tabela 4.3 verifica-se que baixos rendimentos foram obtidos nas reações onde a solução sólida foi empregada, principalmente quando o metano foi empregado como fonte de carbono. Observa-se ainda que o aumento do teor de acetileno ou metano na mistura reacional conduziu a um aumento no rendimento.

Durante a síntese das amostras onde o acetileno foi empregado como fonte de carbono observou-se que houve formação de grande quantidade de um filme líquido escuro e viscoso na zona fria do reator. Segundo REILLY et al. (2006) esse filme líquido é um condensado de radicais, formados por HAPs, em escala visível. De fato, SOUZA (2007) mostrou, em estudo similar ao do presente trabalho, que esse filme era formado por uma mistura de compostos orgânicos aromáticos e poliaromáticos, sendo que benzeno, tolueno e naftalenos encontravam-se em maior concentração. A formação desse filme pode então ser o motivo dos baixos rendimentos encontrados nessas sínteses, pois, segundo o mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono via condensado de radicais livres, uma camada grossa desse mesmo filme pode estar cobrindo a superfície do catalisador, não permitindo a liberação de H_2 impedindo assim o crescimento dos nanotubos.

O procedimento de purificação utilizado para remoção das partículas de catalisador, baseado no trabalho reportado por SALERNITANO *et al.* (2007), não foi eficiente pois, de forma contrária ao que esses autores reportaram, não houve a dissolução total do catalisador, mesmo com o aumento do tempo de refluxo da mistura, para até 72h. Sendo assim, um novo tratamento com KOH 1M, baseado no

trabalho desenvolvido por LOUIS *et al.* (2005) foi utilizado após o procedimento anterior para remoção do óxido metálico. Este novo tratamento também não se mostrou eficiente, já que não houve total remoção do catalisador.

Como consequência dos baixos rendimentos e da não remoção das partículas do sistema catalítico, foram encontrados valores de área específica menores que $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para os materiais brutos, pois a quantidade de material sintetizado não foi suficiente para elevar o baixo valor de área específica do catalisador ($<10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

4.2.2. Difratomia de Raios-X

As Figuras 4.3(a-c) e 4.4(a-c) apresentam os difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas empregando o precursor catalítico $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$.

Verifica-se nos difratogramas das amostras 10- C_2H_2 -NTC, 25- C_2H_2 -NTC e 50- C_2H_2 -NTC a presença somente dos picos referentes a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ainda deslocados para valores de 2θ menores que os do padrão, não se observando picos referentes a ferro metálico e carbono grafítico. Este resultado sugere que grande parte do ferro continua inserido na rede da alumina.

Já nos difratogramas das amostras 10- CH_4 -NTC, 25- CH_4 -NTC e 50- CH_4 -NTC é possível observar, além da presença de picos referentes a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que encontram-se ainda deslocados para valores de 2θ menores que os do padrão, picos referentes a ferro metálico, marcados com setas. Segundo PEIGNEY *et al.* (1998) a redução da solução sólida $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ produz partículas metálicas de ferro menores que 10 nm, o que reflete a relativa elevada largura do pico na região de $44,7^\circ$ em 2θ . Entretanto, muitas dessas partículas provavelmente estão aprisionadas dentro dos grãos da alumina e, portanto, inacessíveis ao reagente, o que explica os baixos rendimentos obtidos nas reações.

O fato do pico referente a ferro metálico ter sido encontrado somente nos difratogramas das amostras onde o metano foi empregado pode estar associado à maior temperatura empregada nessas reações (900°C), pois o aumento da mesma favorece a redução dos íons férricos substituídos na rede da alumina. Além disso, com o aumento da temperatura as partículas de ferro metálico podem também coalescer mais facilmente, levando ao aparecimento do pico no difratograma. Além disso, a decomposição termodinâmica do metano que ocorre a 900°C , segundo $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$, conduz à formação *in situ* de H_2 que pode ser responsável pela redução do ferro.

Com esses resultados seria esperado que os rendimentos das reações onde o metano foi empregado como fonte de carbono fossem maiores que os das reações onde se empregou o acetileno. Entretanto, dois fatos devem ser considerados: (i) que as partículas de ferro formadas e observadas por DRX não migram totalmente para a superfície da alumina e (ii) pelo fato do acetileno ser um composto muito mais reativo que o metano, mesmo uma menor quantidade de partículas de ferro disponíveis conduziram a uma maior formação de estruturas filamentosas de carbono.

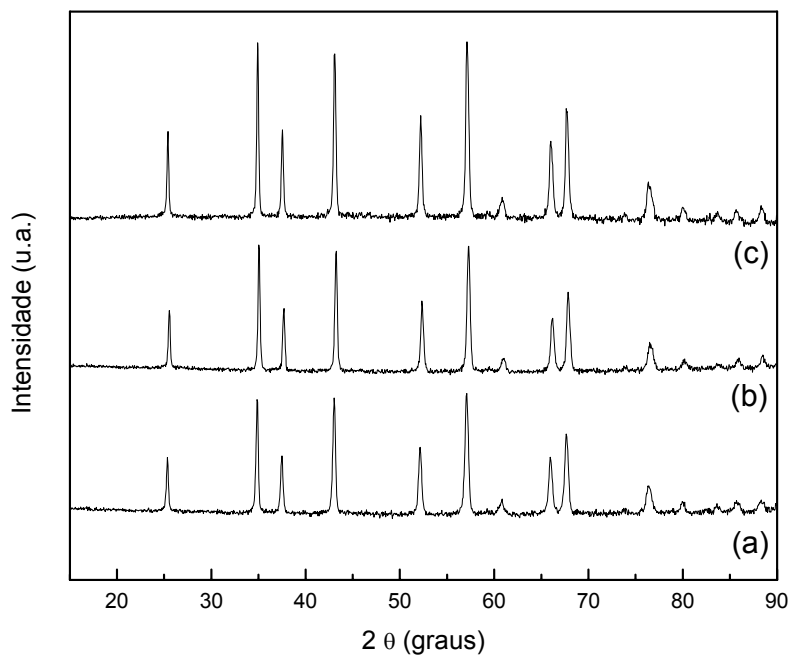


Figura 4.3: Difrátogramas de raios-X das amostras 10-C₂H₂-NTC (a), 25-C₂H₂-NTC (b) e 50-C₂H₂-NTC (c).

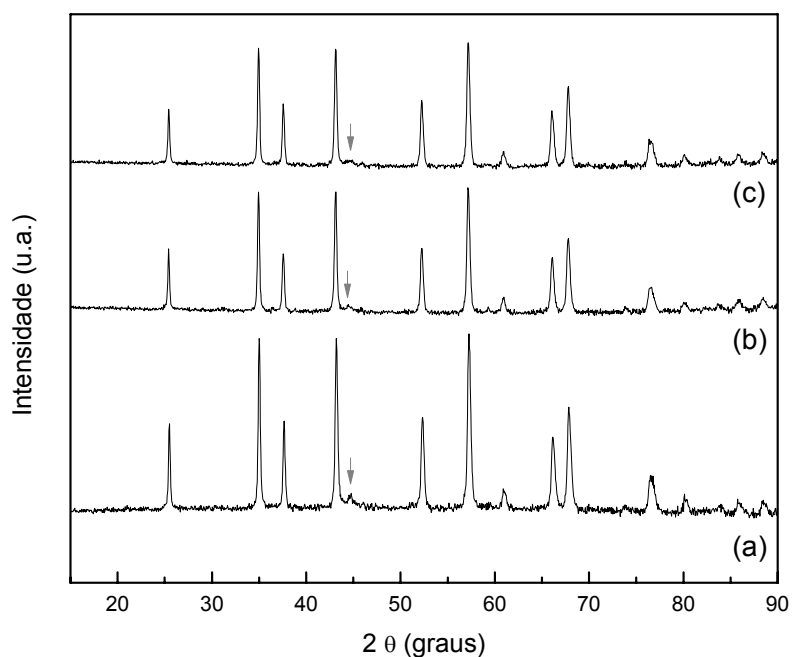


Figura 4.4: Difratoformas de raios-X das amostras 10-CH₄-NTC (a), 25-CH₄-NTC (b) e 50-CH₄-NTC (c). As setas assinalam os picos referentes a ferro metálico.

4.2.3. Análise Termogravimétrica

Os termogramas das amostras obtidas quando se empregou as misturas CH₄/H₂ não apresentaram perda de massa devido ao baixo rendimento obtido nas sínteses. Já para as amostras sintetizadas com as misturas C₂H₂/H₂, as derivadas das curvas de perda de massa e os dados de perda de massa estão apresentados nas Figuras 4.5(a-c) e na Tabela 4.4, respectivamente.

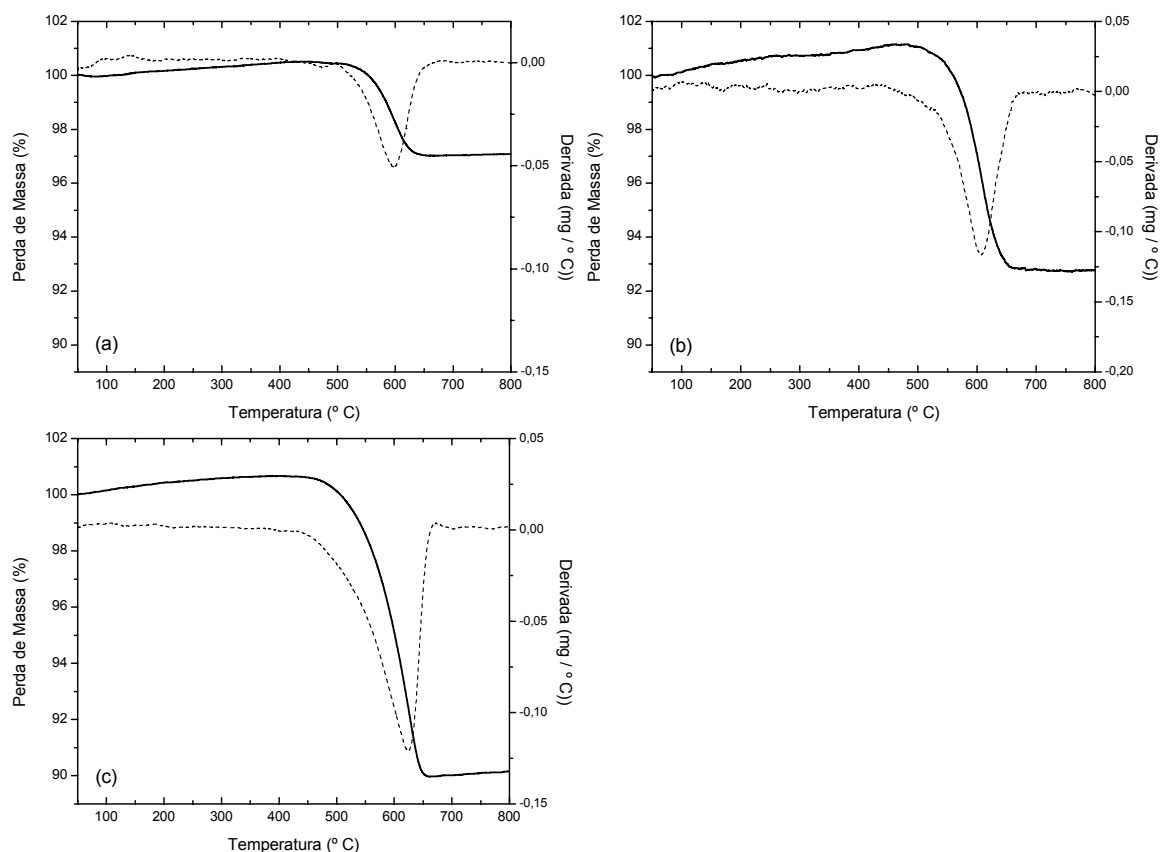


Figura 4.5: Curvas de perda de massa e suas derivadas das amostras 10-C₂H₂-NTC (a), 25- C₂H₂-NTC (b) e 50- C₂H₂-NTC (c).

Tabela 4.4: Porcentagem de perda de massa e temperatura da taxa máxima de decomposição das amostras sintetizadas com o precursor catalítico Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ e mistura de C₂H₂/H₂.

Amostra	Perda de Massa (%)	Temperatura (°C)
10-C ₂ H ₂ -NTC	3	596
25- C ₂ H ₂ -NTC	7	608
50- C ₂ H ₂ -NTC	10	625

Verifica-se que para todas as amostras ocorreu uma perda de massa máxima em torno de 600° C. Como não foi observada nenhuma perda de massa característica de carbono amorfo, que ocorre em torno de 330° C segundo KITTYANAN *et al.* (2000), então pode-se supor que o material formado pode ser constituído por nanotubos de carbono de múltiplas camadas ou nanofibras de carbono.

4.2.4. Espectroscopia Raman

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram os espectros Raman das amostras sintetizadas empregando a solução sólida $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ e acetileno e metano como fonte de carbono, respectivamente. Como citado anteriormente, a banda D, situada em torno de 1340 cm^{-1} , é característica de materiais com estruturas desordenadas e hibridização sp^3 . Já os picos situados entre 1500 e 1600 cm^{-1} , chamados de banda G, são associados a estruturas gráficas com hibridização sp^2 . A razão entre as intensidades das bandas D e G permite ainda inferir sobre o grau de grafitação do material, que reflete a proporção de nanotubos perfeitos numa amostra. Quanto menor for essa razão, também chamada de “parâmetro de qualidade”, maior o grau de grafitação do material e, portanto, melhor a qualidade dos nanotubos formados.

Pela análise dos espectros, observa-se uma tendência a um aumento da banda G com o aumento do teor de acetileno ou metano na mistura reacional, o que pode ter conduzido a um aumento no grau de grafitação da amostra. Esse fato é melhor observado pelas razões das intensidades das bandas D e G, apresentados na Tabela 4.5, onde verifica-se também uma tendência na diminuição da razão à medida que o teor da fonte de carbono aumenta.

Com esses resultados verifica-se também que a utilização do metano como fonte de carbono conduziu aos graus de grafitação mais elevados. É possível que pelo fato do acetileno ser um composto muito mais reativo que o metano, a grande quantidade de carbono disponível no meio leve ao crescimento desordenado das estruturas.

Nos espectros das amostras sintetizadas com metano é observada também a presença de duas bandas adicionais em torno de 1360 e 1390 cm^{-1} , atribuídas ao catalisador. Nos espectros das amostras sintetizadas com acetileno essas bandas são sobrepostas pela banda D e, portanto, não são observadas.

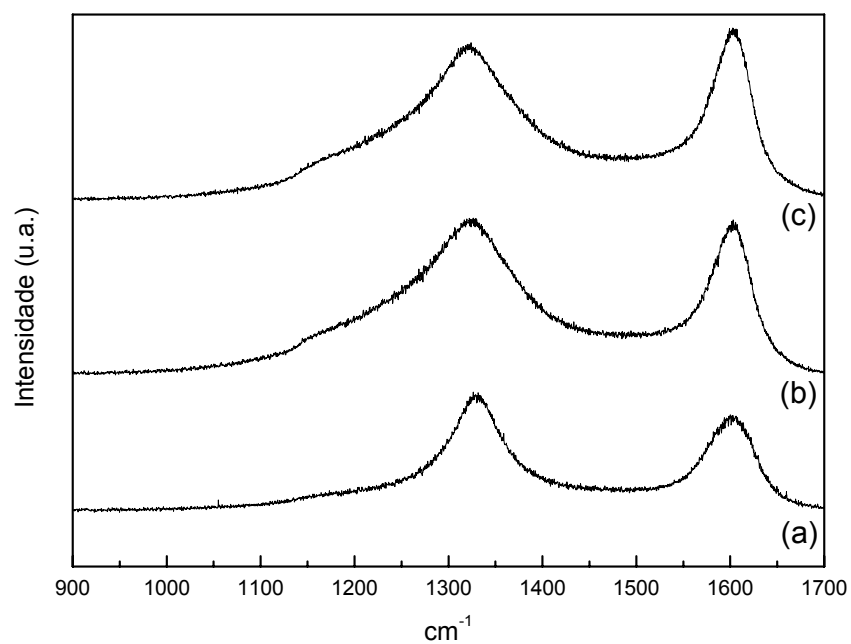


Figura 4.6: Espectros Raman das amostras 10- $\text{C}_2\text{H}_2\text{-NTC}$ (a), 25- $\text{C}_2\text{H}_2\text{-NTC}$ (b) e 50- $\text{C}_2\text{H}_2\text{-NTC}$ (c).

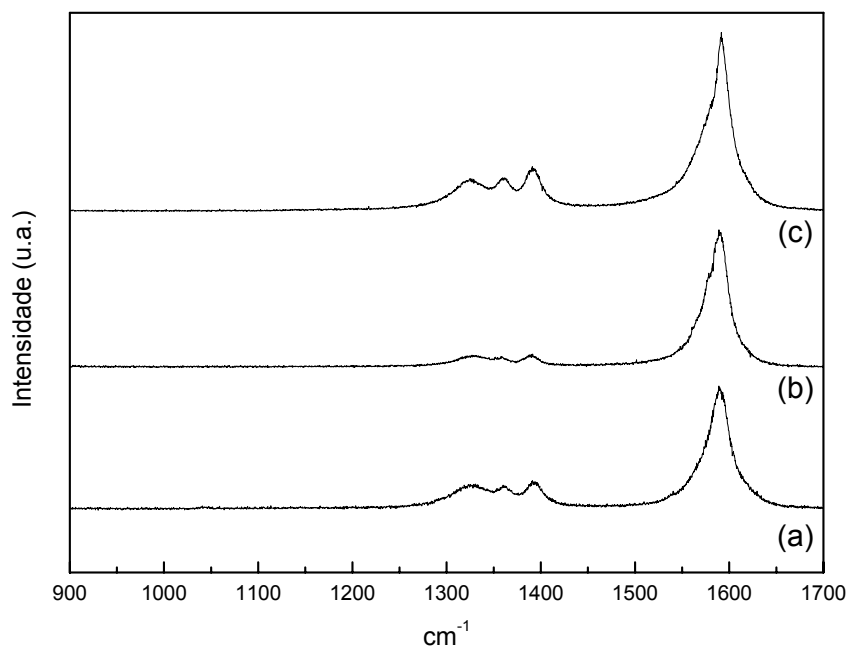


Figura 4.7: Espectros Raman das amostras 10- $\text{CH}_4\text{-NTC}$ (a), 25- $\text{CH}_4\text{-NTC}$ (b) e 50- $\text{CH}_4\text{-NTC}$ (c).

Tabela 4.5: Valores das razões entre as intensidade das bandas D e G dos espectros Raman das amostras sintetizadas com o precursor catalítico $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$.

Amostra	I_D/I_G
10-C ₂ H ₂ -NTC	1,10
25-C ₂ H ₂ -NTC	1,02
50-C ₂ H ₂ -NTC	0,99

10-CH ₄ -NTC	0,64
25-CH ₄ -NTC	0,47
50-CH ₄ -NTC	0,37

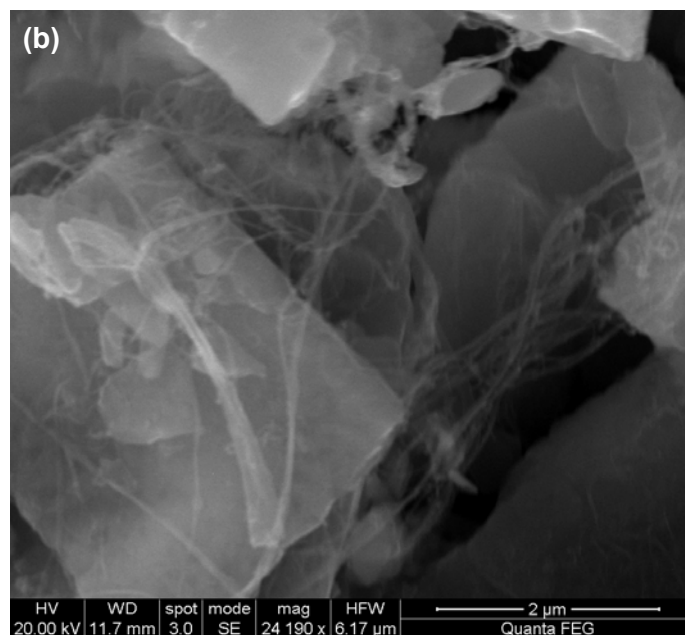
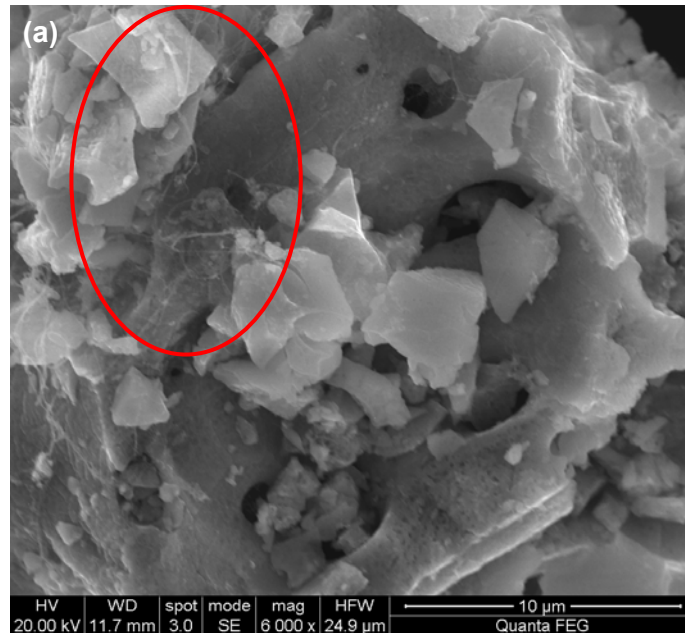
4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo

As micrografias de microscopia eletrônica da varredura por emissão de campo da amostra 10-CH₄-NTC, apresentadas nas Figuras 4.8(a-c), revelam uma baixa densidade de material tubular sobre as partículas do sistema catalítico. Isso está de acordo com o baixo rendimento obtido na síntese, não sendo o material detectável nem pela análise termogravimétrica.

Observa-se que com baixas ampliações as micrografias mostram basicamente somente a presença das partículas de catalisador, como visto na Figura 4.8(a). Ampliações maiores, Figura 4.8(b), revelam a presença de estruturas filamentosas, onde verifica-se que os filamentos apresentam relativa uniformidade quanto ao diâmetro.

A partir da micrografia apresentada na Figura 4.8(c) foi possível medir o diâmetro de um filamento, obtendo-se o valor de 80 nm. Com esse valor é possível afirmar que essa amostra não é formada de nanotubos de camada simples, visto que os mesmos apresentam diâmetros entre 0,4 e 2,5 nm. Entretanto, segundo dados da literatura que mostram que nanotubos de carbono de múltiplas camadas possuem diâmetro de até 100 nm e que nanofibras de carbono apresentam diâmetros maiores que os de nanotubos, pode-se supor que a amostra 10-CH₄-NTC é formada por nanotubos de múltiplas camadas.

As análises por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das demais amostras renderam resultados parecidos e, por esse motivo, as micrografias não são apresentadas.



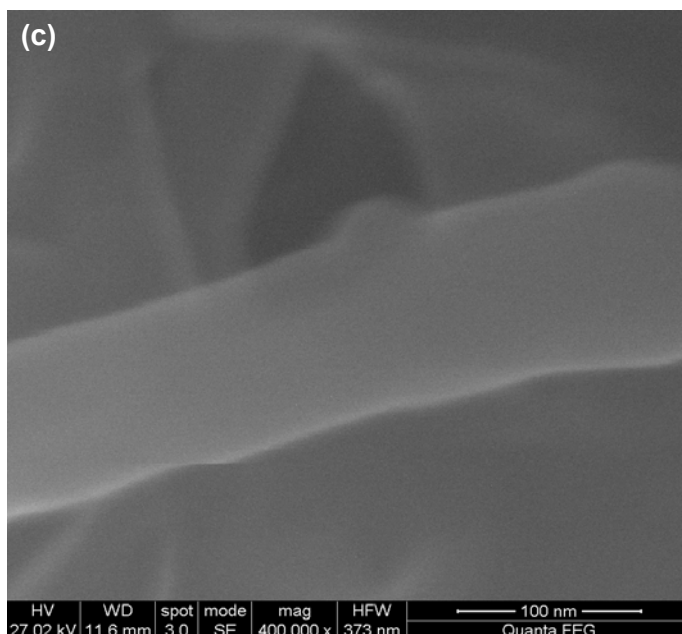


Figura 4.8: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra 10-CH₄-NTC. O círculo em vermelho na micrografia (a) assinala a presença de estruturas filamentosas.

4.3. Conclusões Parciais

Com os resultados apresentados anteriormente verifica-se que apesar dos baixos rendimentos encontrados nas sínteses onde empregou-se a solução sólida Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ e misturas de CH₄/H₂, estruturas filamentosas de elevado grau de grafitação foram produzidas. Já nas sínteses onde as misturas de C₂H₂/H₂ foram empregadas, rendimentos mais elevados foram alcançados, porém houve perda significativa na qualidade dos materiais sintetizados. Mesmo assim, o rendimento máximo alcançado (0,108 g de produto formado / g de catalisador) ainda é baixo quando comparado aos reportados na literatura. Os baixos rendimentos obtidos certamente estão relacionados ao fato de que durante a etapa de redução/reação, nem todo o ferro existente na solução sólida Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ foi capaz de migrar para a superfície da alumina de modo a formar as partículas metálicas necessárias ao crescimento dos nanotubos. A etapa de purificação dos materiais também não se mostrou eficaz, já que não foi possível remover o suporte através da sua solubilização.

Apesar dos materiais formados terem apresentado uma qualidade que pode ser considerada boa, como revelaram os resultados de Raman, os baixos rendimentos alcançados motivaram a busca por um novo sistema catalítico que conduzisse a rendimentos mais elevados. Além disso, o sistema escolhido deveria permitir a fácil

separação dos produtos formados do catalisador empregado de modo a se obter nanotubos de elevada pureza. Como reportado no item 2.2.4., catalisadores de ferro suportados em carbonato de cálcio, conduzem a elevados rendimentos de síntese, sendo o sistema catalítico facilmente removido através de tratamentos ácidos brandos.

4.4. Caracterizações dos Precursores Catalíticos 2,5%Fe/CaCO₃, 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃

4.4.1. Fluorescência de Raios-X e Fisissorção de N₂

A Tabela 4.6 apresenta os teores metálicos e os valores de área específica dos precursores catalíticos obtidos pelas técnicas de fluorescência de raios-X e fisissorção de N₂, respectivamente.

Tabela 4.6: Composição química e valores de área específica dos precursores catalíticos 2,5%Fe/CaCO₃, 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃.

Precursor Catalítico	Teor de Ferro (%)	Área Específica (m ² g ⁻¹)
2,5%Fe/CaCO ₃	2,6	23
5%Fe/CaCO ₃	4,9	< 10
10%Fe/CaCO ₃	8,9	15

Pelos resultados apresentados na Tabela 4.6 é possível verificar que enquanto os teores metálicos reais dos precursores catalíticos 2,5%Fe/CaCO₃ e 5%Fe/CaCO₃ estão bem próximos dos valores nominais, o do precursor 10%Fe/CaCO₃ apresenta-se ligeiramente diferente, o que pode estar associado a erros durante o preparo do mesmo. Observa-se ainda que baixos valores de área específica foram obtidos para todos os precursores catalíticos, o que é coerente com esse tipo de material, já que o carbonato de cálcio possui uma estrutura não porosa.

4.4.2. Difractometria de Raios-X

Pelos difratogramas de raios-X dos precursores catalíticos 2,5%Fe/CaCO₃, 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃, apresentados na Figura 4.9, é possível identificar três diferentes fases, sendo que a predominante corresponde ao CaCO₃. Observa-se também a presença de CaO, que se forma pela decomposição térmica do CaCO₃ durante sua reação de síntese. Há ainda uma terceira fase que não foi possível identificar pelas fichas cristalográficas ICDD, mas onde provavelmente encontra-se o ferro.

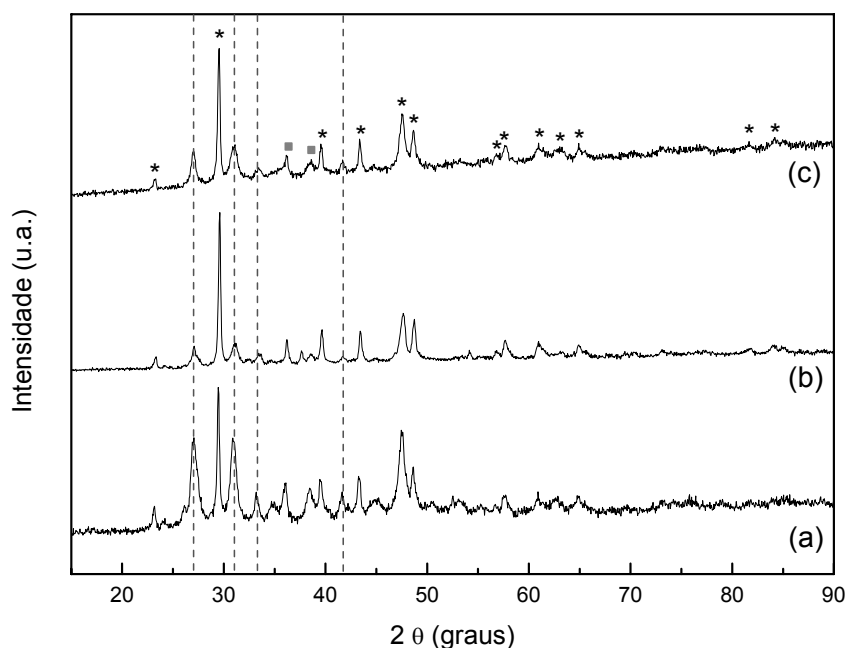


Figura 4.9: Difractograma de raios-X dos precursores catalíticos 2,5%Fe/CaCO₃ (a), 5%Fe/CaCO₃ (b) e 10%Fe/CaCO₃ (c). As linhas tracejadas assinalam os picos referentes à fase desconhecida, (*) CaCO₃ e (■) CaO.

Anteriormente à etapa de síntese dos NTC, as amostras X%Fe/CaCO₃ foram aquecidas sob corrente de H₂ puro (100 mL min⁻¹) desde a temperatura ambiente até 700° C. Interrompendo o processo neste ponto e analisando por DRX a amostra presente no reator observa-se, nos difratogramas apresentados na Figura 4.10, a ausência dos picos referentes à fase CaCO₃. Entretanto, observa-se a presença de uma fase de CaO e outra de Ca(OH)₂. Este resultado está de acordo com o esperado já que a 700° C grande parte do CaCO₃ se decompõe, segundo dados da análise termogravimétrica, formando CaO. O Ca(OH)₂ é formado pela absorção de água pelo CaO, que ocorre devido à exposição das amostras ao ar durante a manipulação na atmosfera.

Observa-se ainda nos difratogramas dos precursores catalíticos 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃ reduzidos a presença de picos referentes a uma fase de ferro metálico, que diminuem de intensidade à medida que o teor metálico da amostra diminui. O fato desses picos não aparecerem no difratograma da amostra 2,5%Fe/CaCO₃ está associado ao baixo teor de ferro presente na mesma. Esses resultados mostram que o fluxo de H₂ puro utilizado durante o aquecimento do sistema conduz a formação de partículas de ferro metálico que podem promover a síntese de estruturas filamentosas de carbono.

A diminuição de intensidade dos picos com a diminuição do teor de ferro, e até mesmo a ausência dos mesmos no difratograma da amostra 2,5%Fe/CaCO₃, é indicativo de uma diminuição do diâmetro médio de cristalito na amostra. De modo a confirmar essa hipótese utilizou-se a equação de Scherrer para calcular o diâmetro médio de cristalito para as amostras 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃, tendo-se encontrado valores iguais a 26 nm (± 1) e 39 nm (± 10), respectivamente.

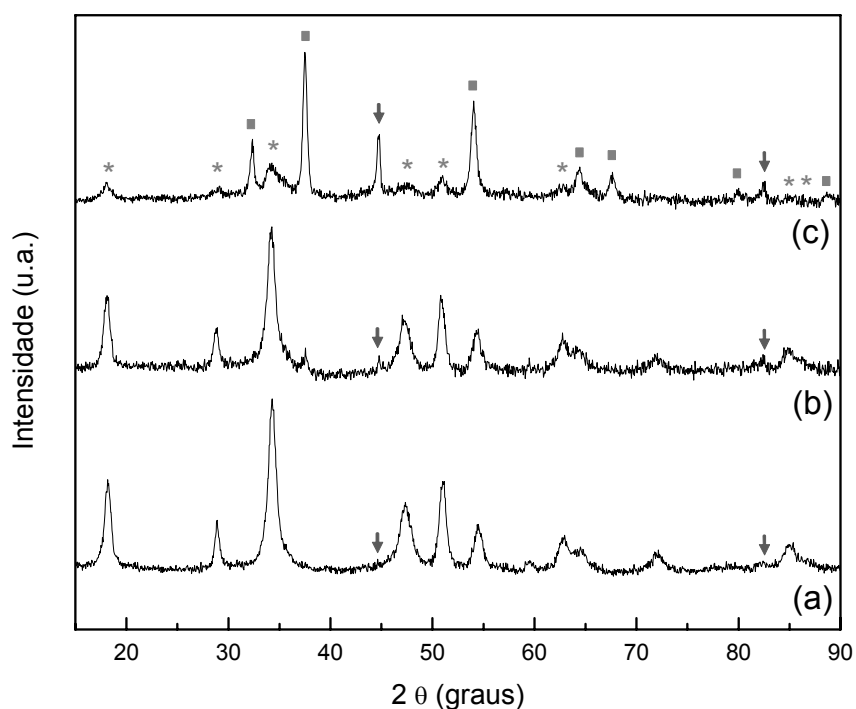


Figura 4.10: Difratograma de raios X dos precursores catalíticos 2,5%Fe/CaCO₃ (a), 5%Fe/CaCO₃ (b) e 10%Fe/CaCO₃ (c) após redução. (↓): Fe⁰, (■): CaO, (*) : Ca(OH)₂.

4.4.3. Análise Termogravimétrica

Nas Figuras 4.11(a) a 4.11(c) e na Tabela 4.7 são apresentados os resultados da decomposição dos precursores catalíticos 2,5%Fe/CaCO₃, 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃ em atmosfera oxidante (90% nitrogênio e 10% oxigênio).

Pelos termogramas apresentados observa-se a existência de três regiões de perda de massa. A primeira, na faixa entre 430 e 530° C, está associada à decomposição do Ca(OH)₂, proveniente da absorção de água pelo CaO; a segunda, entre 530 e 620° C, poderia estar associada e decomposição do Ca(NO₃)₂.4H₂O ou Fe(NO₃)₃.9H₂O residual do processo de síntese. Entretanto, a temperatura empregada durante a síntese é superior à de decomposição desses compostos (aproximadamente 500°C e 400°C, respectivamente) e, portanto, a sua presença pode ser descartada. Sendo assim, essa perda de massa pode estar associada à fase desconhecida detectada nos difratogramas de raios-x. Já a terceira perda de massa, que ocorre entre 620 e 740° C, está associada à decomposição do CaCO₃. Para efeito de comparação as Figuras 4.12(a) e 4.12(b) apresentam os perfis de perda de massa do CaCO₃ e Ca(OH)₂, respectivamente.

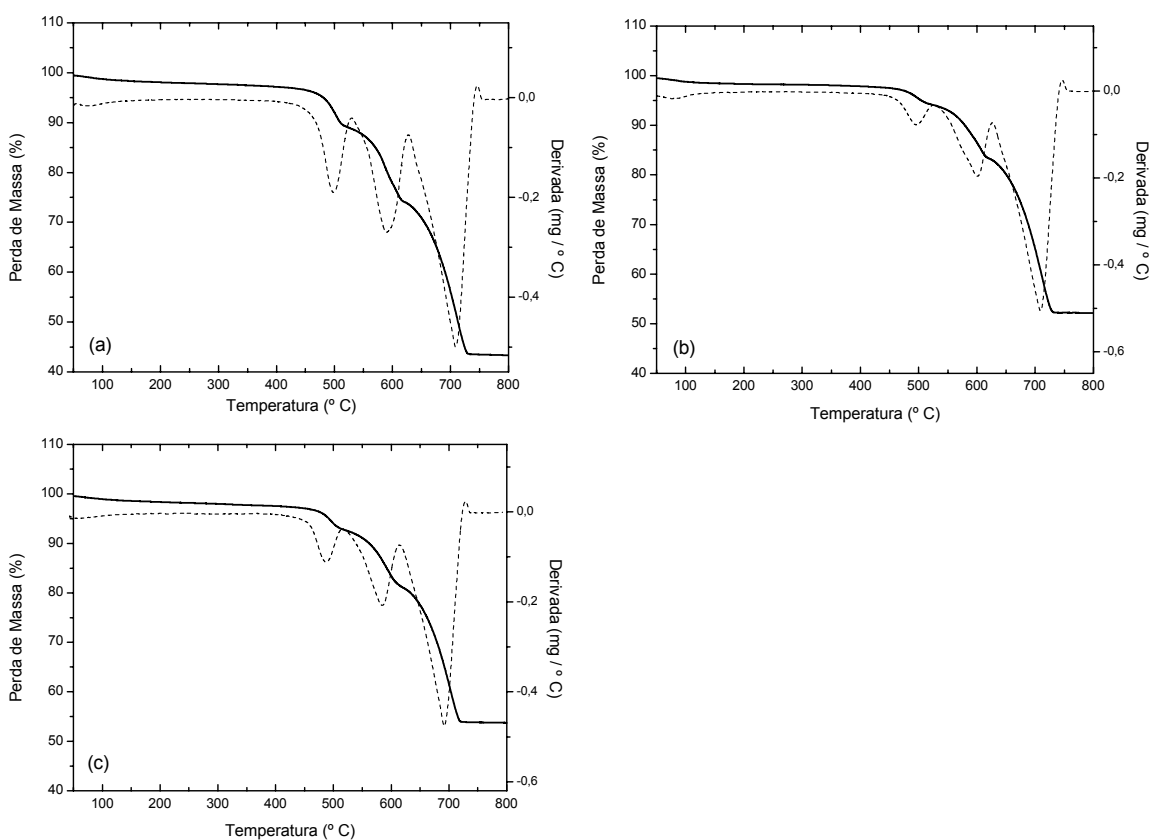


Figura 4.11: Curvas de perda de massa e suas derivadas dos precursores catalíticos 2,5%Fe/CaCO₃ (a), 5%Fe/CaCO₃ (b) e 10%Fe/CaCO₃ (c).

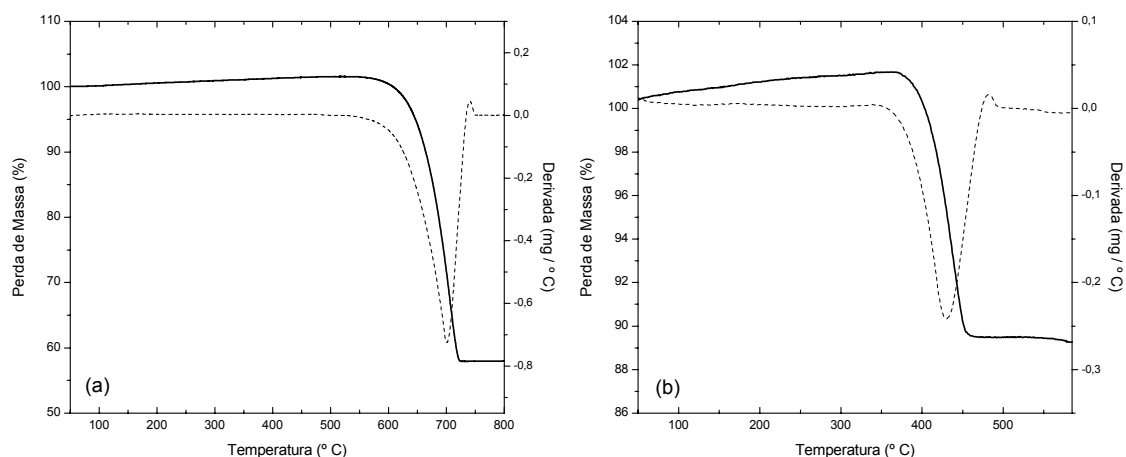


Figura 4.12: Curvas de perda de massa e suas derivadas do CaCO_3 (a) e Ca(OH)_2 (b).

Tabela 4.7: Perda de massa e temperatura máxima de decomposição dos precursores catalíticos 2,5%Fe/ CaCO_3 , 5%Fe/ CaCO_3 e 10%Fe/ CaCO_3 , do CaCO_3 e Ca(OH)_2 . As temperaturas de decomposição máxima de cada perda de massa são apresentadas entre parênteses.

Precursor Catalítico	M_I (%)	M_{II} (%)	M_{III} (%)	Perda Total (%)
2,5%Fe/ CaCO_3	12 (500°C)	14 (592°C)	30 (710°C)	56
5%Fe/ CaCO_3	6 (498°C)	11 (607°C)	31 (715°C)	48
10%Fe/ CaCO_3	7 (495°C)	12 (592°C)	27 (702°C)	46
CaCO_3	0	0	42 (705°C)	42
Ca(OH)_2	10 (425°C)	0	0	10

4.5. Caracterizações dos Materiais Sintetizados com os Sistemas X%Fe/CaCO₃

4.5.1. Síntese dos Nanotubos de Carbono

Durante a síntese das amostras 2,5-25-NTC, 2,5-50-NTC, 5-50-NTC observou-se a formação, na zona fria do reator, de um filme líquido escuro e espesso associado à formação de condensado de radicais em escala visível (REILLY, 2006).

Na Tabela 4.8 estão listados os rendimentos das sínteses dos nanotubos de carbono utilizando os catalisadores 2,5%Fe/CaCO₃, 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃ e diferentes misturas reacionais. O cálculo desses rendimentos foi feito utilizando-se também a Equação 4. Para melhor visualização da variação dos rendimentos em função do teor de ferro dos catalisadores e do teor de C₂H₂ na mistura C₂H₂/H₂, os dados da Tabela 4.8 são apresentados na forma gráfica, como mostra a Figura 4.13.

Tabela 4.8: Rendimentos das sínteses dos nanotubos de carbono com os catalisadores 2,5%Fe/CaCO₃, 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃.

Amostra	Rendimento
	(g _{produto formado} /g _{catalisador})
2,5-10-NTC	0,21
2,5-25-NTC	0,94
2,5-50-NTC	1,50

5-10-NTC	0,10
5-25-NTC	1,69
5-50-NTC	2,41

10-10-NTC	0,24
10-25-NTC	1,71
10-50-NTC	3,52

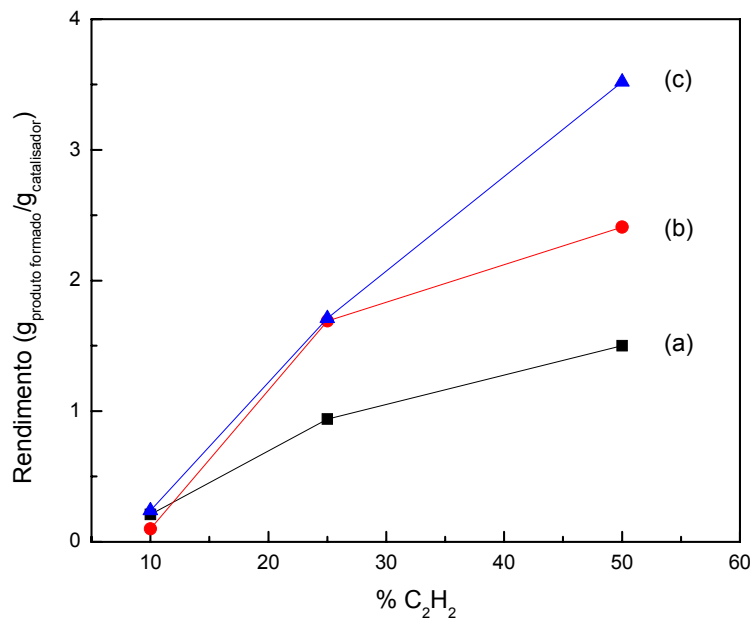


Figura 4.13: Evolução do rendimento em função do teor de C₂H₂ na síntese dos nanotubos de carbono com os catalisadores 2,5%Fe/CaCO₃ (a), 5%Fe/CaCO₃ (b) e 10%Fe/CaCO₃ (c).

A análise da Figura 4.13 revela que para um teor fixo de ferro, o aumento do teor de acetileno resulta num aumento do rendimento. Por exemplo, tomando-se o catalisador contendo 2,5% de ferro observa-se que os aumentos do teor de acetileno de 10 para 25% e de 25 para 50% foram acompanhados de aumentos nos rendimentos de 0,21 para 0,94 e de 0,94 para 1,50 g de produto formado por grama de catalisador, respectivamente. O mesmo comportamento é observado para os catalisadores contendo 5 e 10% de ferro.

Já a análise para um teor fixo de acetileno em função da variação do teor de ferro do catalisador não é tão direta quanto a anterior. Quando a mistura 10%C₂H₂/H₂ foi utilizada verifica-se que independentemente do teor de ferro, rendimentos muito próximos foram obtidos. Além disso, o fato desses rendimentos terem sido baixos pode estar associado com o baixo teor de acetileno empregado durante as sínteses, pois segundo REILLY et al. (2006) uma camada fina de condensado de radicais pode se formar na superfície das nanopartículas metálicas em condições de pouco combustível e conforme os nanotubos crescem essa camada engrossa até que o crescimento para porque o hidrogênio formado não pode ser liberado.

Para os casos onde a mistura 25%C₂H₂/H₂ foi utilizada, observou-se um grande aumento do rendimento quando o aumento do teor de ferro foi de 2,5 para 5%. Já quando o teor de ferro aumentou de 5 para 10% os valores obtidos para o rendimento

são praticamente iguais. O fato de ter-se observado a formação do filme líquido na zona fria do reator durante a síntese da amostra 2,5-25-NTC sugere que a camada de condensado de radicais satura o catalisador com menor teor de ferro mais rapidamente, o que é coerente tendo em vista que o catalisador 2,5%Fe/CaCO₃ possui menos sítios de nucleação para nanotubos de carbono que os demais. Pelo fato dos catalisadores 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃ possuírem mais sítios de nucleação, provavelmente a formação da espessa camada desses condensados de radicais na superfície de todos os sítios metálicos requer mais tempo e/ou uma maior quantidade de C₂H₂.

Para as reações onde a mistura 50%C₂H₂/H₂ foi empregada, verificou-se a formação do filme líquido na zona fria do reator durante a síntese das amostras 2,5-50-NTC e 5-50-NTC, sendo este tão mais espesso quanto menor o teor de ferro do catalisador. Esse resultado confirma a hipótese anteriormente levantada de que quanto maior a quantidade de sítios metálicos no catalisador, maior será a quantidade de C₂H₂ necessários para engrossar a camada de condensado de radicais.

É importante ressaltar que esses rendimentos foram calculados utilizando-se a massa do catalisador depositada no reator. No entanto, como visto nos termogramas (Figuras 4.11(a), 4.11(b) e 4.11(c)), uma grande quantidade dos catalisadores sofre decomposição até a temperatura empregada durante a reação, que foi de 700° C. Sendo assim, os rendimentos reais são maiores do que os apresentados na Tabela 4.8. Se for considerado, por exemplo, que o catalisador 10%Fe/CaCO₃ sofre decomposição total durante a etapa de aquecimento e síntese a 700° C, o rendimento da amostra 10-50-NTC passaria de 3,52 para 7,37 g de produto formado por g de catalisador.

4.5.2. Fisissorção de N₂

Na Tabela 4.9 são apresentados os valores de área específica dos materiais obtidos após a purificação. Com esses valores foi construído um gráfico de % de ferro do catalisador x área específica, mostrado na Figura 4.14.

Tabela 4.9: Área específica dos materiais purificados sintetizados com os precursores catalíticos 2,5%Fe/CaCO₃, 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃.

Amostra	Área Específica (m ² g ⁻¹)
2,5-10-NTC	185
2,5-25-NTC	151
2,5-50-NTC	83

5-10-NTC	137
5-25-NTC	135
5-50-NTC	99

10-10-NTC	107
10-25-NTC	108
10-50-NTC	100

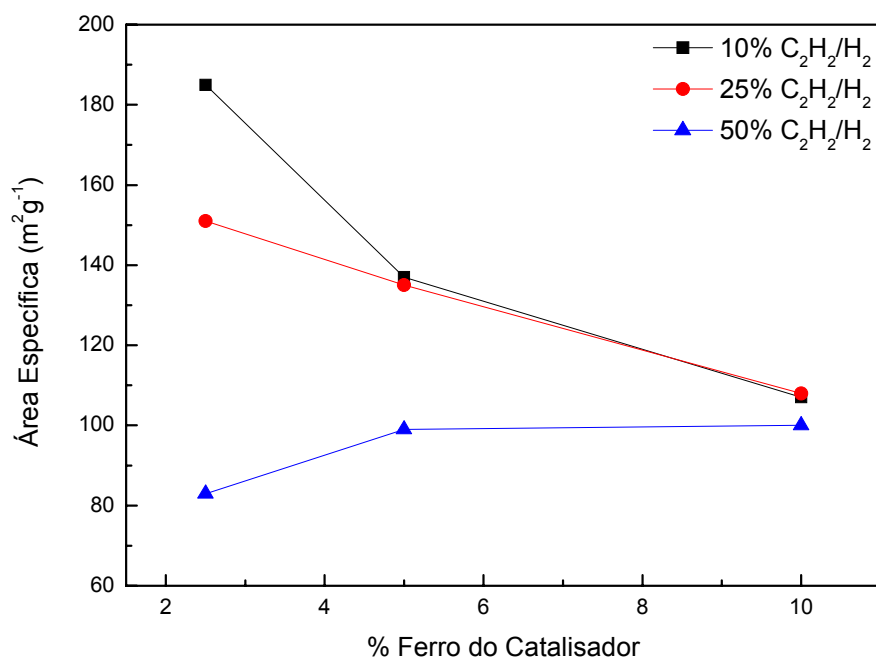


Figura 4.14: Gráfico de % de ferro do catalisador x área específica dos materiais sintetizados com os catalisadores 2,5%Fe/CaCO₃, 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃ e as diferentes misturas C₂H₂/H₂.

Analisando-se os resultados obtidos quando o catalisador 2,5%Fe/CaCO₃ foi utilizado na síntese dos nanotubos, verifica-se um decréscimo no valor da área específica com o aumento do teor de acetileno na mistura reacional. Para os materiais sintetizados com o catalisador 5%Fe/CaCO₃ verifica-se uma diminuição do valor de área específica somente da amostra 5-25-NTC para 5-50-NTC. Já para as amostras sintetizadas com o catalisador 10%Fe/CaCO₃ não é observada variação no valor das áreas específicas, levando-se em consideração que o erro da técnica é de aproximadamente 10%. Além disso, uma diminuição da área específica é observada mantendo-se o teor de acetileno igual e aumentando-se o teor metálico do catalisador, com exceção para as amostras sintetizadas com a mistura 50%C₂H₂/H₂. Para essas últimas amostras, como será visto posteriormente, mesmo após a etapa de purificação foi observado picos referentes à CaO no difratograma de raios-X, e isso foi provavelmente o motivo dessas amostras apresentarem os menores valores de área.

Esses resultados sugerem que pode ter ocorrido uma mudança na estrutura ou na natureza dos materiais sintetizados quando as condições reacionais foram variadas. Nanotubos de carbono com diferentes números de camadas, fuligem, carbono amorfo e até nanofibras de carbono podem estar presentes nas amostras. Esses materiais apresentam área específica baixa e, portanto, tenderiam a diminuir o valor de área da amostra. Já valores de área específica maiores sugerem que nanotubos de carbono com menor número de camadas podem estar sendo formados.

4.5.3. Difratomia de Raios-X

Os difratogramas de raios-X foram utilizados para verificar a eficiência do procedimento de purificação na eliminação do suporte catalítico.

As Figuras 4.15 a 4.17 apresentam os difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas com os catalisadores 2,5%Fe/CaCO₃, 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃, antes e após a purificação.

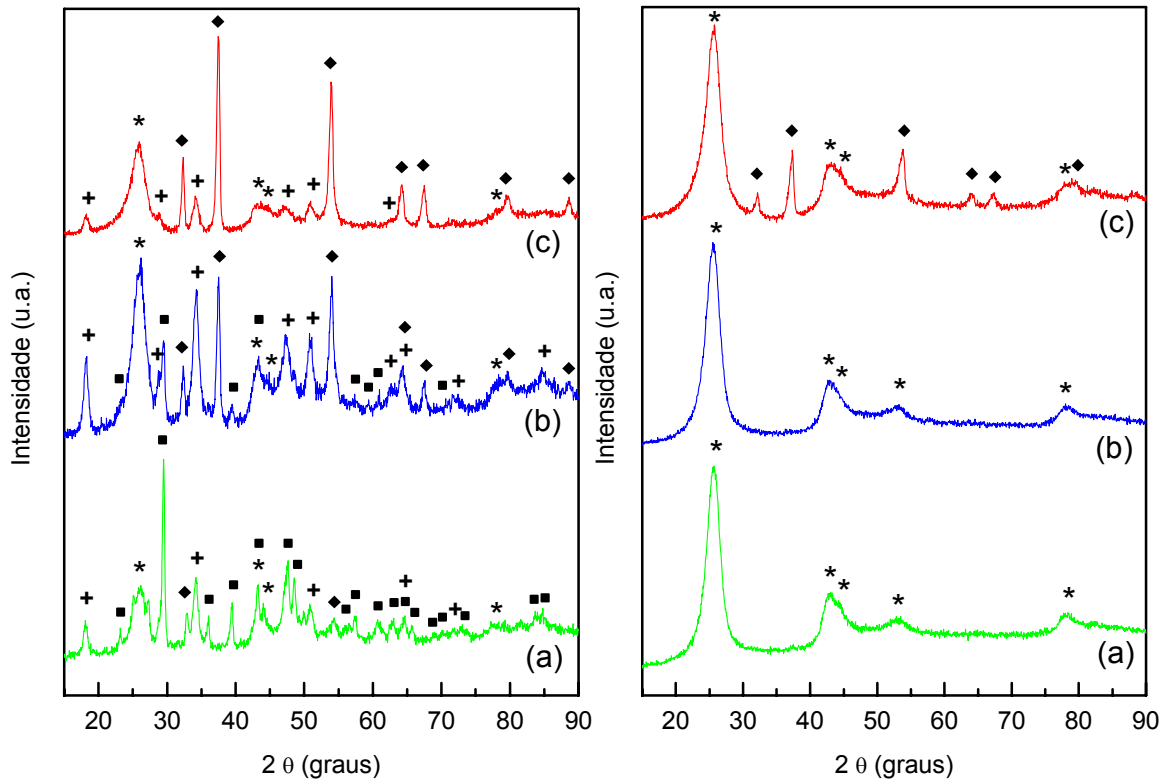


Figura 4.15: Difratogramas de raios-X das amostras 2,5-10-NTC (a), 2,5-25-NTC (b) e 2,5-50-NTC (c). Os difratogramas da esquerda correspondem às amostras brutas e os da direita às amostras purificadas. (*): carbono grafitico, (■): CaCO_3 , (◆): CaO , (+): Ca(OH)_2 .

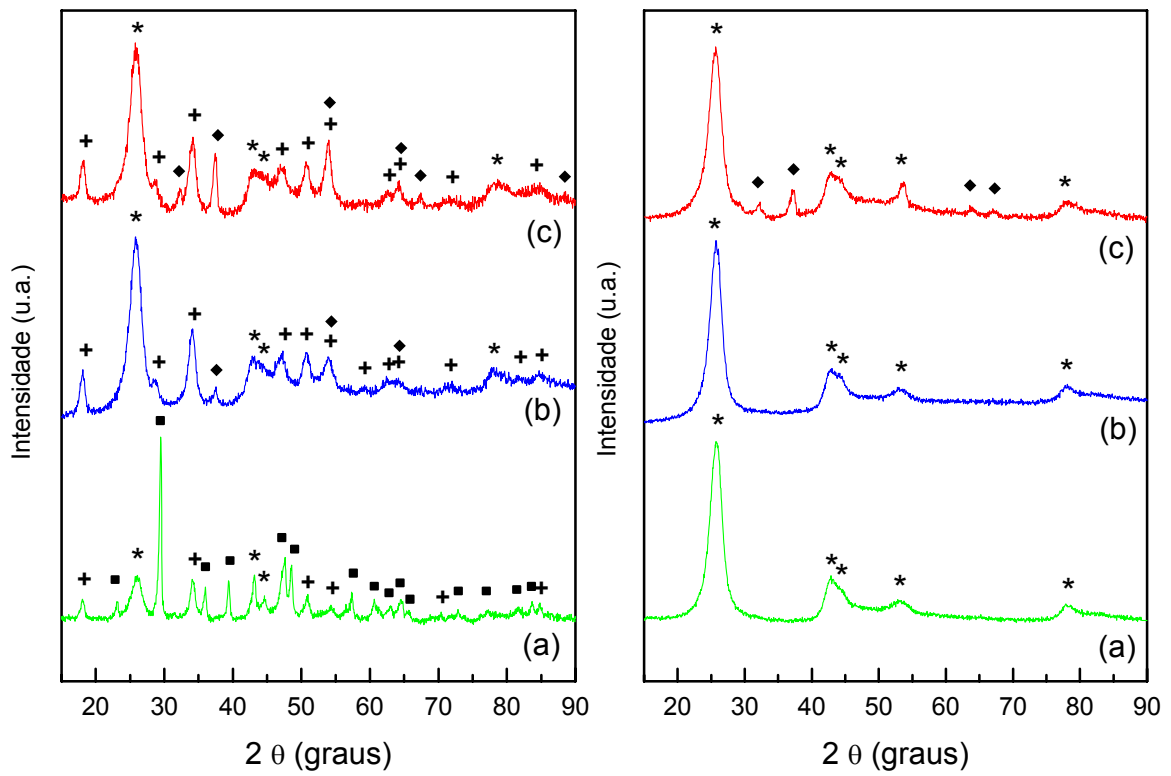


Figura 4.16: Difratogramas de raios-X das amostras 5-10-NTC (a), 5-25-NTC (b) e 5-50-NTC (c). Os difratogramas da esquerda correspondem às amostras brutas e os da direita às amostras purificadas. (*): carbono grafitico, (■): CaCO_3 , (◆): CaO , (+): Ca(OH)_2 .

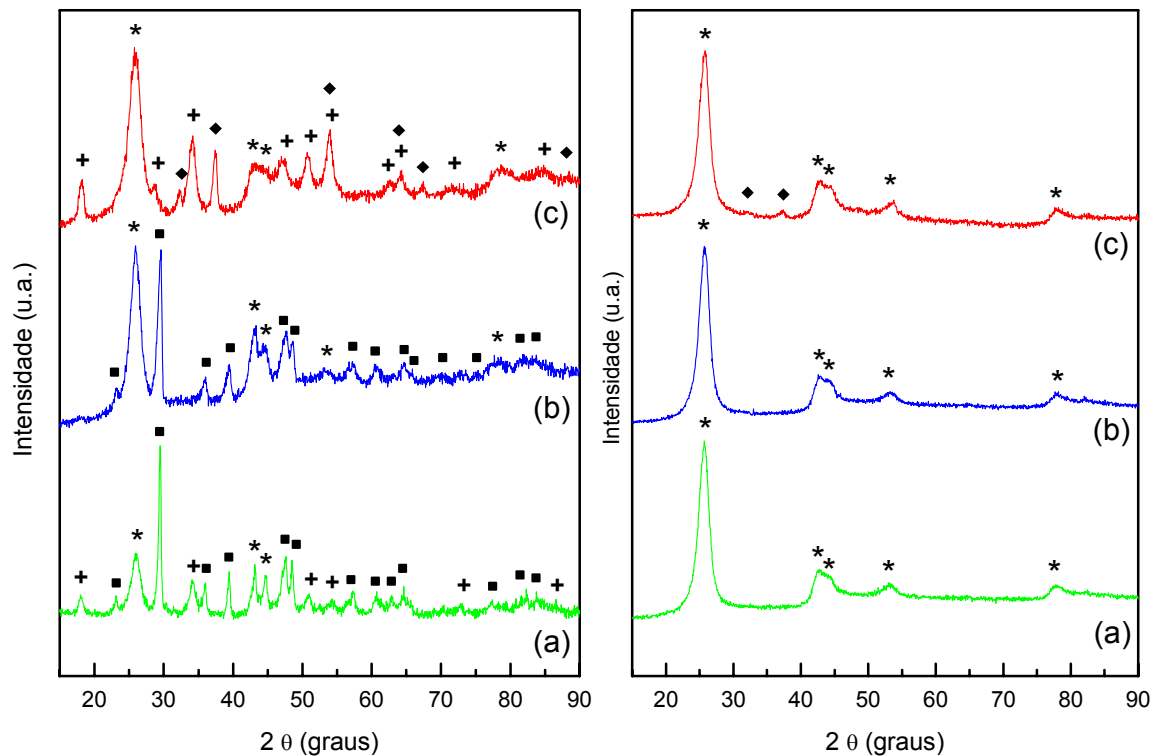


Figura 4.17: Difratogramas de raios-X das amostras 10-10-NTC (a), 10-25-NTC (b) e 10-50-NTC (c). Os difratogramas da esquerda correspondem às amostras brutas e os da direita às amostras purificadas. (*): carbono gráfico, (■): CaCO_3 , (♦): CaO , (+): Ca(OH)_2 .

Analisando-se os difratogramas das amostras brutas verifica-se a presença de picos característicos de carbono na forma gráfica em todas as amostras. Picos característicos de CaO e/ou Ca(OH)_2 também são observados em todos os difratogramas, pois na temperatura empregada durante as sínteses o CaCO_3 se decompõe segundo a reação: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Esse CaO formado pode ainda absorver água do ambiente se transformando em Ca(OH)_2 . Nos difratogramas das amostras 2,5-10-NTC, 2,5-25-NTC, 5-10-NTC, 10-10-NTC e 10-25-NTC observa-se ainda picos referentes à CaCO_3 , indicando que nem todo o carbonato de cálcio foi decomposto ou que ocorreu recarbonização das amostras devido a exposição à atmosfera. Entretanto, é pouco provável que esse CaCO_3 seja proveniente da sua incompleta decomposição já que 700°C é uma temperatura alta o suficiente para decompor todo o CaCO_3 . Assim, a presença do CaCO_3 pode ser explicada admitindo-se que tenha ocorrido carbonatação do CaO por reação com o CO_2 da atmosfera. O fato de algumas amostras brutas terem apresentado difrações características de CaCO_3

e outras não, pode estar relacionado ao tempo que ficaram armazenadas entre a sua síntese e a análise por DRX.

Nos difratogramas de todas as amostras purificadas onde os teores de acetileno 10 e 25% foram utilizados durante as sínteses observa-se somente a presença dos picos referentes a carbono grafítico. Isso indica que essas amostras apresentam um alto teor de pureza. Já nos difratogramas das amostras 2,5-50-NTC, 5-50-NTC e 10-50-NTC observa-se, além dos picos referentes a carbono grafítico, a presença de picos característicos de CaO. Esse CaO remanescente encontra-se provavelmente encapsulado em material carbonáceo e, portanto, não é removido durante a etapa de purificação. Somente um tratamento oxidativo, que poderia causar danos ao material sintetizado, possibilitaria a remoção dessas impurezas carbonáceas para posterior remoção do CaO. A presença de CaO nessas amostras purificadas pode também estar relacionada aos baixos valores de área específica encontrados para as mesmas, como citado anteriormente.

Uma outra possibilidade que explica a presença de CaO somente nas amostras sintetizadas com o maior teor de acetileno pode estar relacionada ao tratamento de purificação. Com efeito, foi mostrado anteriormente (Figura 4.13) que mantendo-se fixo o teor de ferro do catalisador, a utilização da mistura 50% C_2H_2/H_2 conduziu aos maiores rendimentos, indicando, portanto, que uma maior quantidade de material carbonáceo foi formado. Em havendo a formação de mais material carbonáceo seria natural esperar que a aglomeração desse material também acontecesse e, dessa maneira, a possibilidade de partículas de CaO ficarem aprisionadas dentro do aglomerado do material formado também aumentaria. Desde que o tempo de ultrasonicação foi igual para todas as amostras, se for considerado que maiores teores de acetileno conduziram a materiais mais aglomerados, então pode-se admitir que o tempo de ultrasonicação não foi suficiente para desmanchar os aglomerados formados.

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo apresentadas a seguir para as amostras 2,5-10-NTC, 2,5-25-NTC e 2,5-50-NTC mostram, de fato, que o aumento do teor de acetileno conduziu a materiais com diferentes aglomerações, sendo esta tão maior quanto mais elevado foi o teor de acetileno usado. Assim, a hipótese de aprisionamento de partículas de CaO dentro dos “novelos” das estruturas filamentosas formadas poderia também explicar as difrações relacionadas ao CaO observadas.

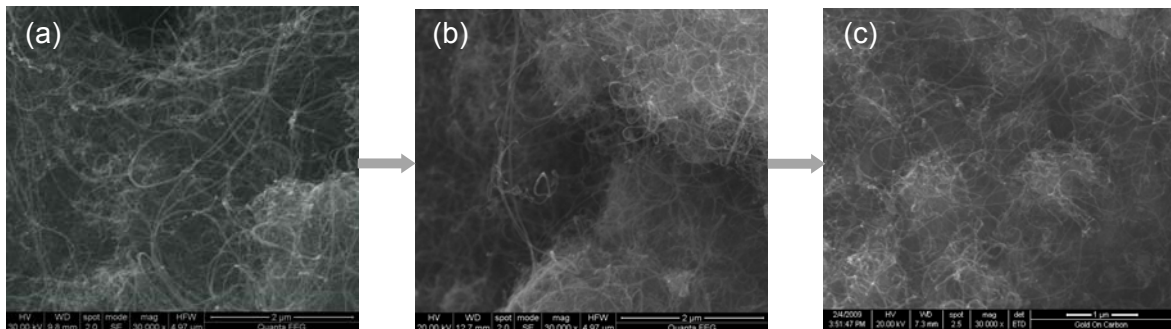


Figura 4.18: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das amostras 2,5-10-NTC (a), 2,5-25-NTC (b) e 2,5-50-NTC (c).

4.5.4. Análise Termogravimétrica

As Figuras 4.19 a 4.21 e a Tabela 4.10 apresentam as derivadas das curvas termogravimétricas e os dados de porcentagem de perda de massa das amostras sintetizadas com os catalisadores 2,5%Fe/CaCO₃, 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃ após a purificação, respectivamente.

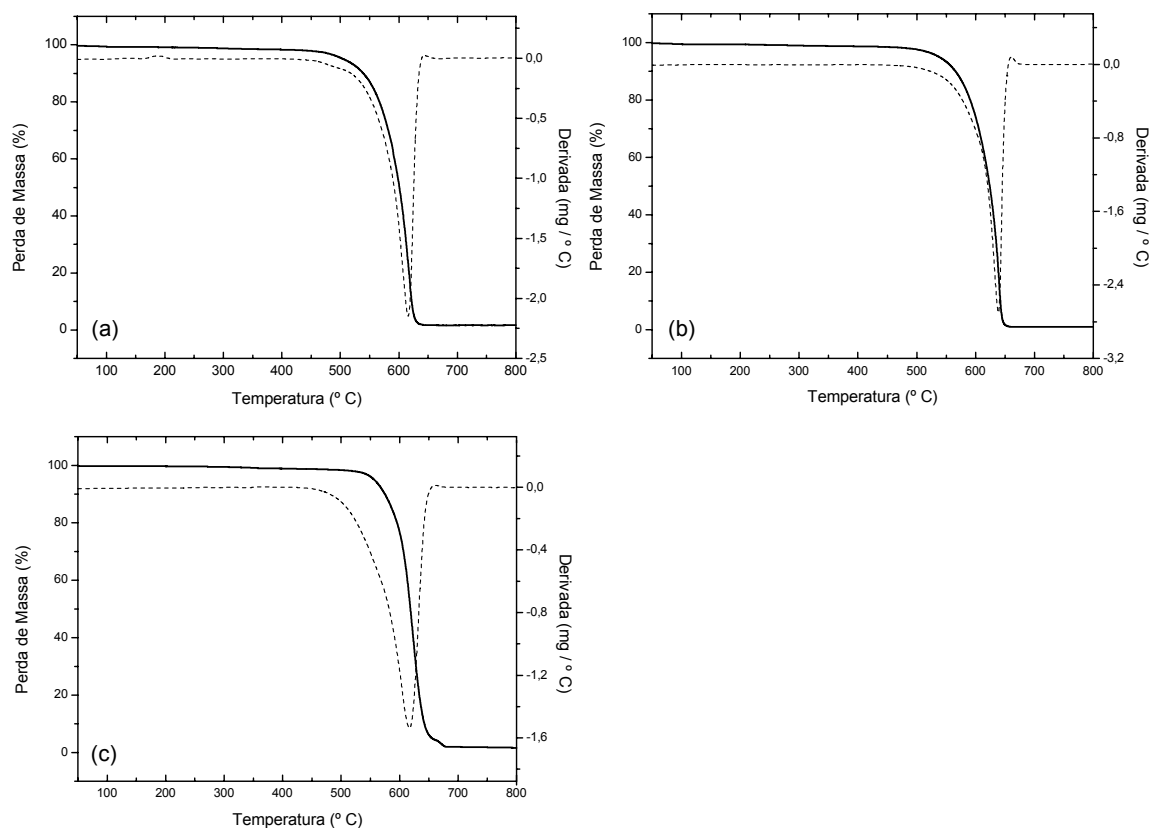


Figura 4.19: Curvas de perda de massa e suas derivadas das amostras 2,5-10-NTC (a), 2,5-25-NTC (b) e 2,5-50-NTC (c).

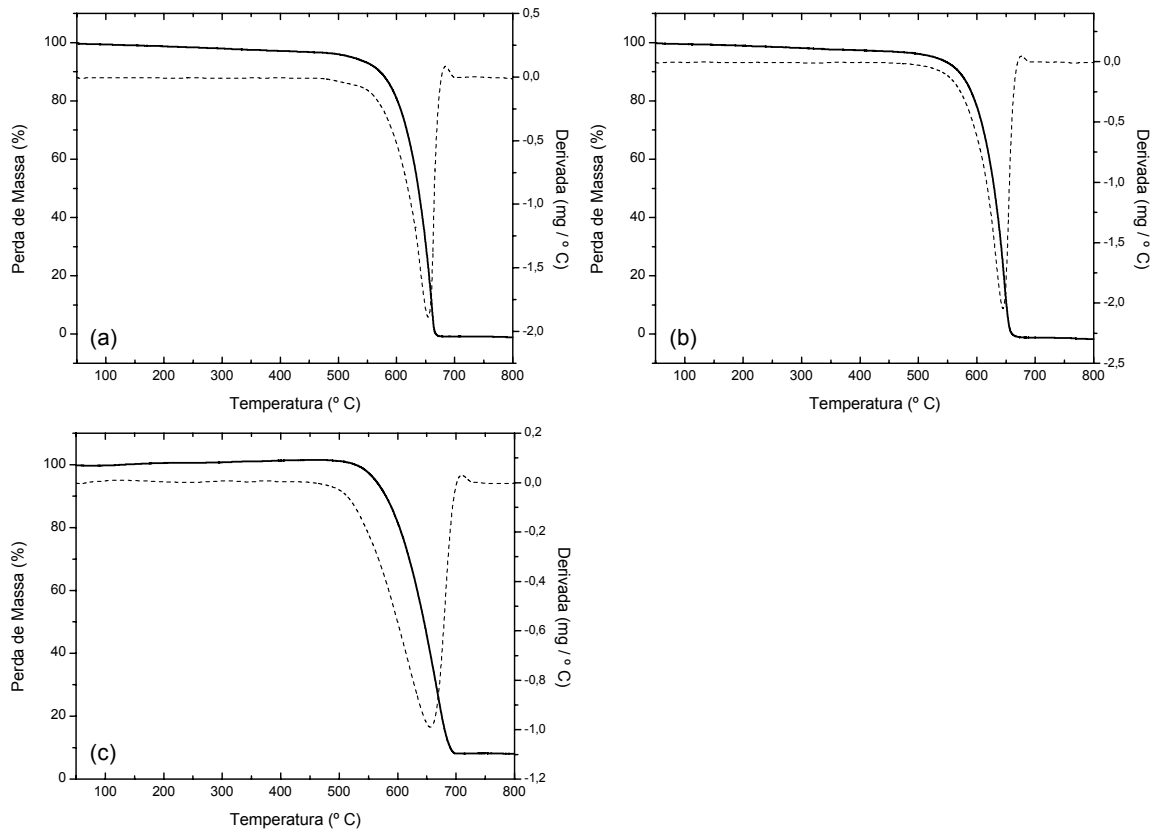


Figura 4.20: Curvas de perda de massa e suas derivadas das amostras 5-10-NTC (a), 5-25-NTC (b) e 5-50-NTC (c).

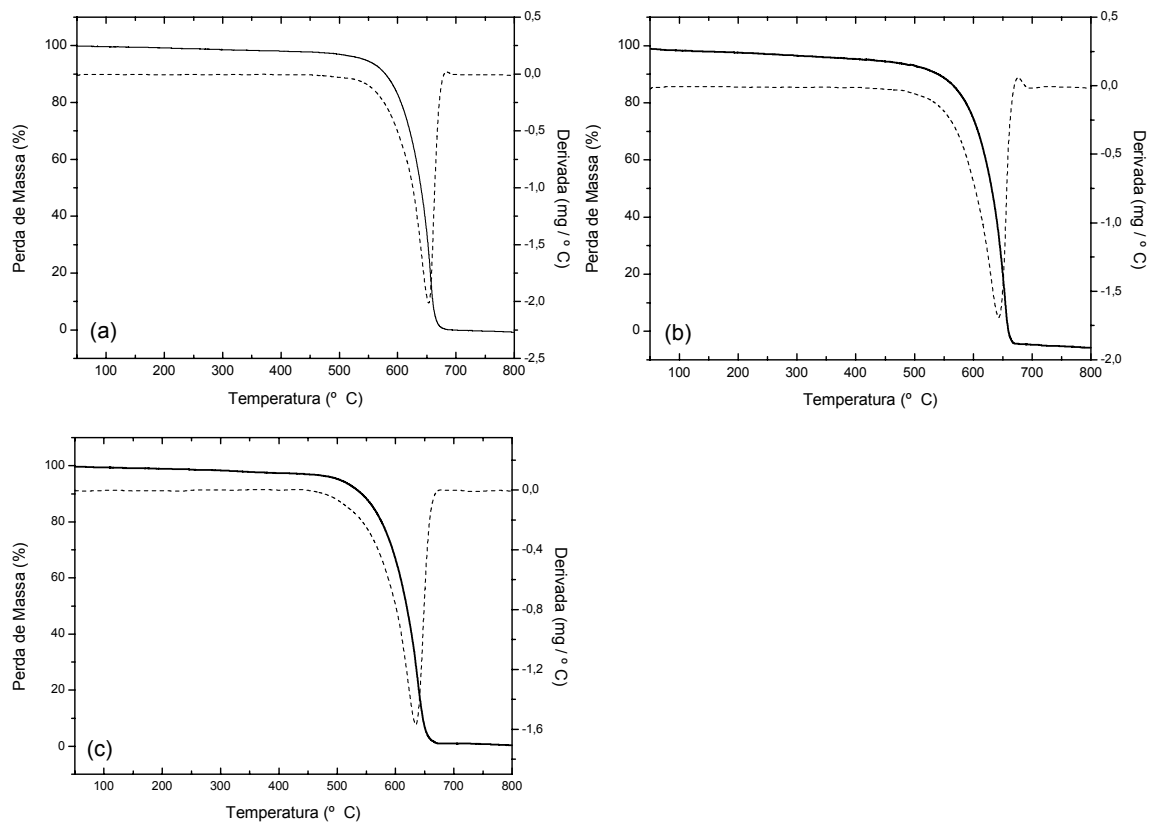


Figura 4.21: Curvas de perda de massa e suas derivadas das amostras 10-10-NTC(a), 10-25-NTC (b) e 10-50-NTC (c).

Tabela 4.10: Dados de porcentagem de perda de massa e temperatura da taxa máxima de decomposição das amostras purificadas sintetizadas com os catalisadores 5%Fe/CaCO₃, 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃.

Amostra	Perda de Massa(%)	Temperatura (° C)
2,5-10-NTC	99	617
2,5-25-NTC	99	639
2,5-50-NTC	98	617

5-10-NTC	100	661
5-25-NTC	100	648
5-50-NTC	92	637

10-10-NTC	100	656
10-25-NTC	100	645
10-50-NTC	99	635

A análise da Tabela 4.10 revela que teores de pureza superiores a 92% foram alcançados após a etapa de purificação das amostras. Em particular, esses resultados estão de acordo com os de difratometria de raios-X que mostram a presença de picos referentes a CaO nos difratogramas das amostras 2,5-50-NTC, 5-50-NTC e 10-50-NTC, onde foram encontrados os menores teores de pureza. Entretanto, observa-se que nas amostras 2,5-10-NTC e 2,5-50-NTC, onde não foi observada a presença de nenhuma fase nos difratogramas além de carbono grafítico, não foi alcançado teor de 100% de pureza, o que pode indicar que nessas amostras pode haver a presença de impurezas de ferro metálico que no difratograma pode estar sendo encoberto pela linha de difração (1 0 1) da grafita. Vale ressaltar que pequenas quantidades de partículas metálicas são normalmente encontradas dentro dos tubos sendo, porém, essa quantidade desprezível frente à grande quantidade de material grafítico formado.

Quanto às temperaturas nas quais ocorreram as taxas máximas de decomposição, verifica-se que estas variam ligeiramente de uma amostra para outra sendo, porém, próximas à da decomposição de nanotubos de carbono de múltiplas

camadas (~650° C). Essa temperatura, segundo SERP *et al.* (2003), pode ser afetada tanto pela presença de metal residual dentro ou fora dos nanotubos que pode catalisar sua decomposição quanto pela presença de defeitos na estrutura dos nanotubos. Entretanto, não é possível afirmar qual a natureza do material formado já que, como visto pela Tabela 2.1, nanotubos de carbono de múltiplas camadas se decompõe em temperatura próxima à das nanofibras de carbono.

Verifica-se ainda a ausência de perda de massa característica de carbono amorfo, que ocorre em torno de 330°C. A ausência de carbono amorfo está relacionada, segundo FORRÓ *et al.* (2003), ao fato de suportes não porosos, como o CaCO₃, inibirem a sua formação.

4.5.5. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras sintetizadas com os precursores catalíticos 2,5%Fe/CaCO₃, 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃ são apresentados nas Figuras 4.22 a 4.24.

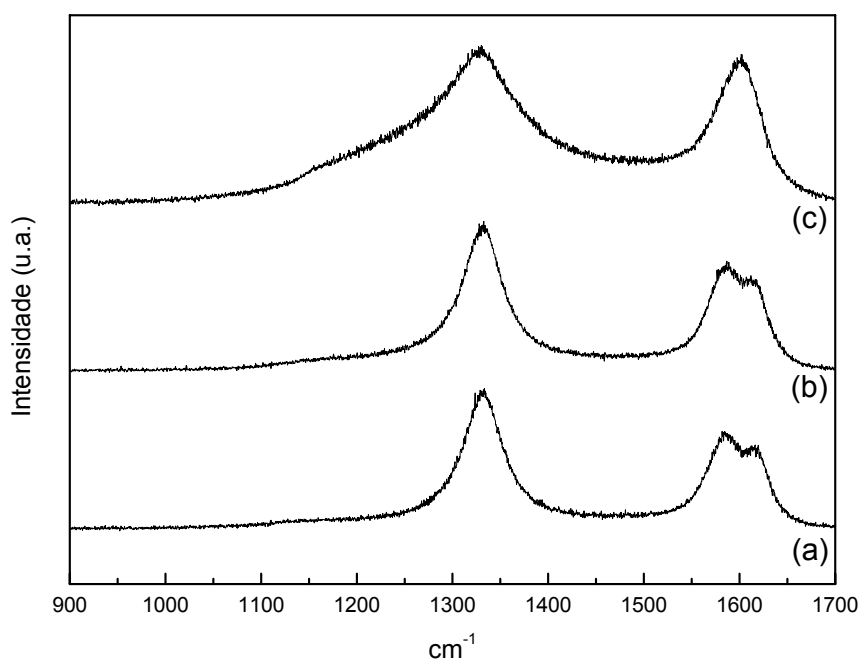


Figura 4.22: Espectros Raman das amostras 2,5-10-NTC (a), 2,5-25-NTC (b) e 2,5-50-NTC (c).

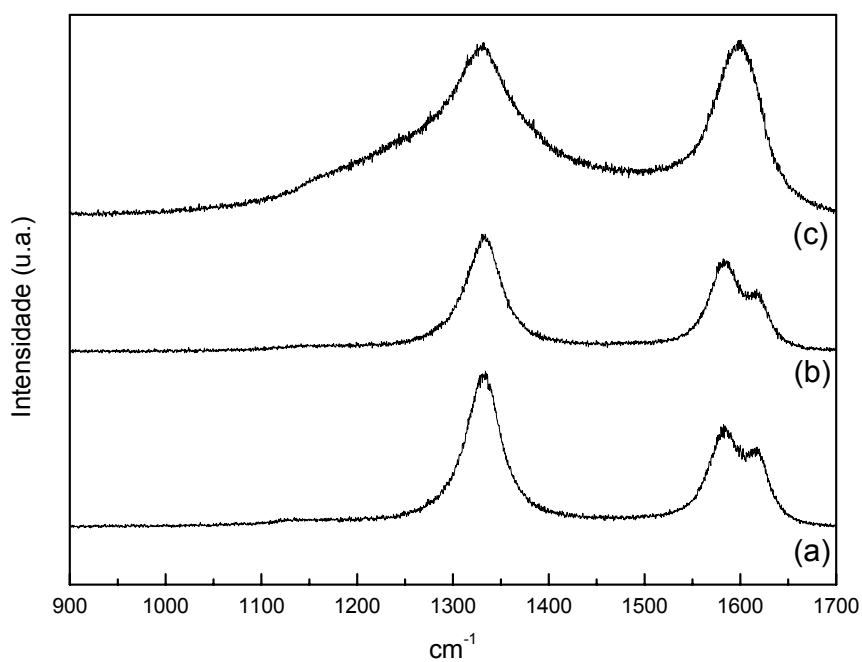


Figura 4.23: Espectros Raman das amostras 5-10-NTC (a), 5-25-NTC (b) e 5-50-NTC (c).

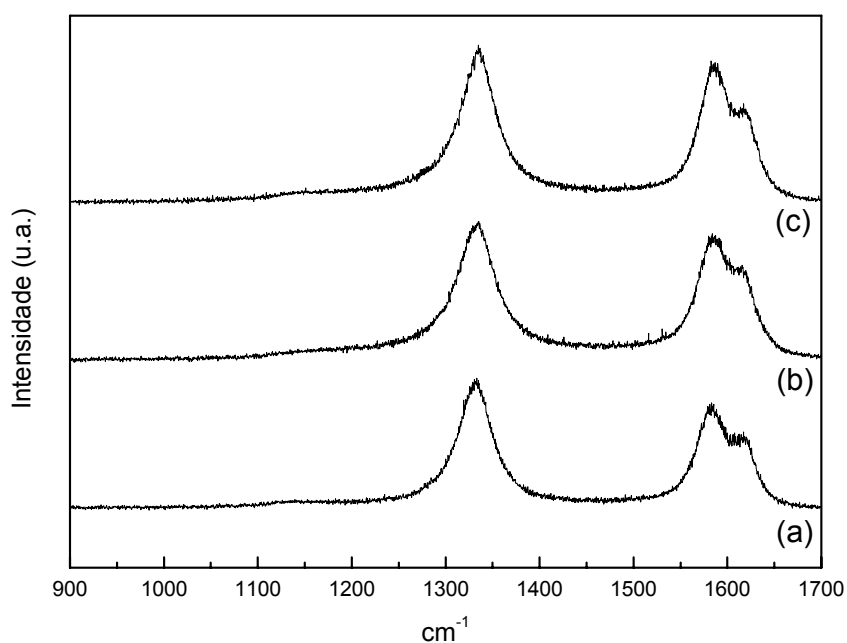


Figura 4.24: Espectros Raman das amostras 10-10-NTC (a), 10-25-NTC (b) e 10-50-NTC (c).

Com exceção das amostras 2,5-50-NTC e 5-50-NTC, os espectros Raman mostram a presença de três picos: o primeiro localizado em torno de 1330 cm^{-1} , o segundo em torno de 1585 cm^{-1} e um terceiro em aproximadamente 1615 cm^{-1} . O primeiro é a chamada banda D, associada a estruturas gráficas desordenadas, o

segundo é a banda G, atribuída a estruturas gráficas perfeitas, e a terceira é a chamada banda D', que tem sua origem explicada pela teoria da dupla ressonância (ANTUNES, 2006).

Nos espectros Raman das amostras 2,5-50-NTC e 5-50-NTC verifica-se a presença somente de dois picos, um em torno de 1330 cm^{-1} , atribuído a banda D e outro em torno de 1600 cm^{-1} , atribuído a banda G. Nota-se, portanto, uma mudança na posição da banda G nesses casos que pode estar associada à sobreposição da banda D' pela banda G, deslocando o pico para números de onda maiores. Além disso, observa-se um ombro a esquerda da banda D, sendo que sua origem ainda não foi claramente identificada (ANTUNES, 2006).

A partir dos espectros Raman é possível ter-se uma idéia sobre o grau de grafitação das amostras através da razão das intensidades das bandas D e G, as quais são apresentadas na Tabela 4.11. Para as amostras sintetizadas com os catalisadores 2,5%Fe/CaCO₃ e 5%FeCaCO₃ verifica-se uma tendência a diminuição da razão I_D/I_G à medida que o teor de C₂H₂ na mistura C₂H₂/H₂ aumenta, o que sugere que o aumento do teor de acetileno pode ter conduzido a formação de materiais de melhor qualidade e, portanto, com menos defeitos. Verifica-se ainda que utilizando-se o mesmo teor de acetileno e variando-se o teor de ferro do catalisador, valores muito próximos da razão I_D/I_G são encontrados, sugerindo que o teor de acetileno empregado pode ter tido uma maior influência na qualidade dos produtos formados que o tamanho de partícula. Com efeito, esse é o resultado esperado pela teoria dos condensados de radicais livres já que a alteração do teor de H₂ na mistura reacional irá afetar diretamente as taxas de desidrogenação e transferência de H₂, afetando em última análise a qualidade dos materiais formados.

Para as amostras sintetizadas com catalisador 10%Fe/CaCO₃, valores muito próximos das razões I_D/I_G foram encontrados e, portanto, considerando o erro associado à técnica devido a ruídos presentes nos espectros, pode-se afirmar que são iguais. Este resultado complementa a suposição levantada no parágrafo anterior permitindo supor que a partir de um determinado tamanho de partícula, a variação da composição da mistura reacional deixa de exercer um papel significativo sobre a qualidade dos materiais formados.

Tabela 4.11: Valores das razões entre as intensidades das bandas D e G dos espectros Raman das amostras sintetizadas com os precursores catalíticos 2,5%Fe/CaCO₃, 5%Fe/CaCO₃ e 10%Fe/CaCO₃.

Amostra	I _D /I _G
2,5-10-NTC	1,15
2,5-25-NTC	1,12
2,5-50-NTC	1,03

5-10-NTC	1,17
5-25-NTC	1,10
5-50-NTC	1,04

10-10-NTC	1,08
10-25-NTC	1,05
10-50-NTC	1,07

4.5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo

As figuras a seguir apresentam as micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo dos materiais sintetizados com os catalisadores 2,5%Fe/CaCO₃ (Figura 4.25), 5%Fe/CaCO₃ (Figura 4.26) e 10%Fe/CaCO₃ (Figura 4.27) após a etapa de purificação. Verifica-se que altas densidades de estruturas tubulares foram obtidas em todas as amostras.

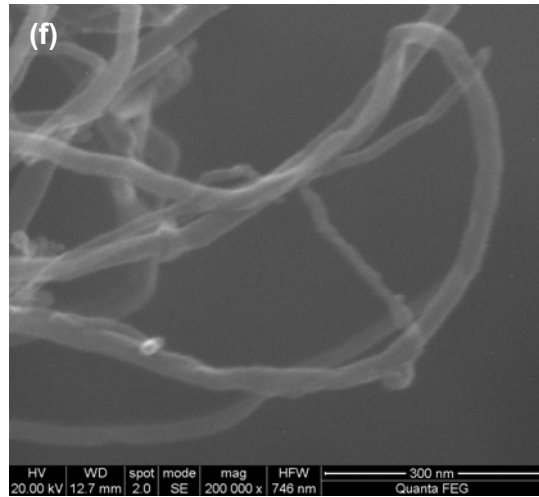
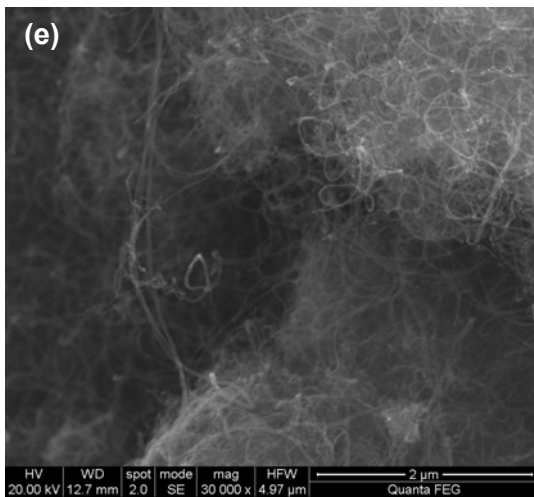
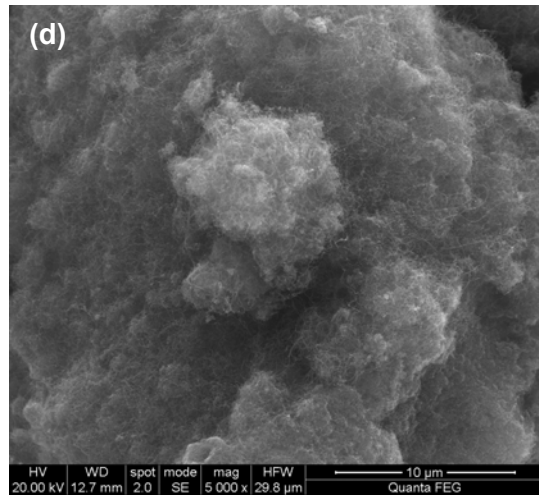
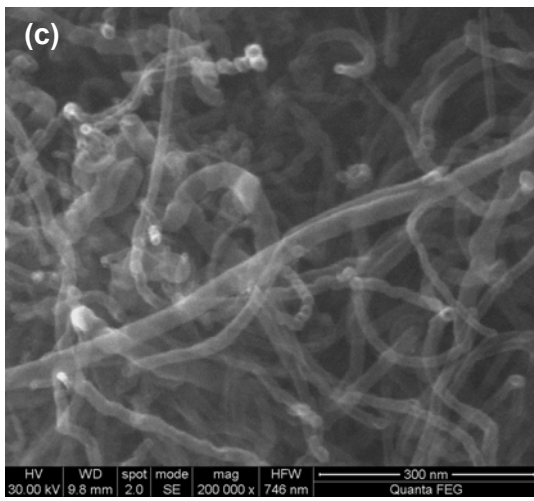
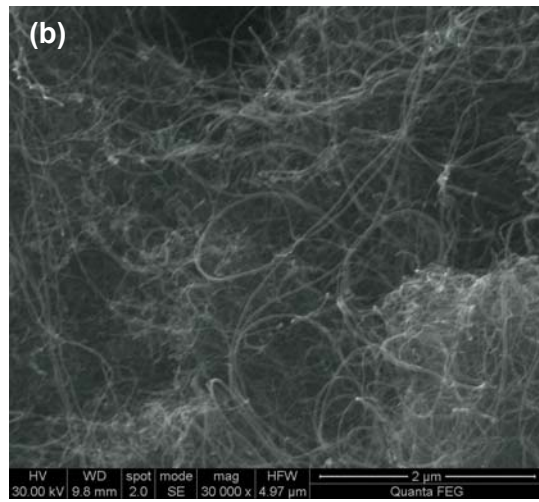
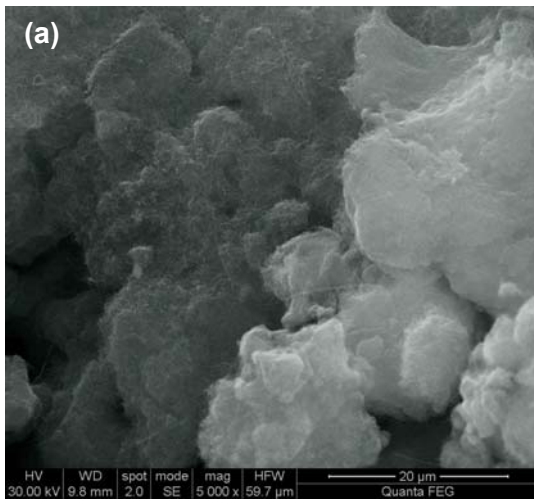
As micrografias das amostras 2,5-10-NTC e 2,5-25-NTC revelam que as mesmas são constituídas por estruturas filamentosas as quais apresentam, na sua maioria, diâmetros variando entre 20 e 35 nm e apresentando comprimentos maiores que 2 μm. Uma grande quantidade de defeitos nos filamentos (como estreitamentos) é observada e, além disso, verifica-se também a presença de pequenas partículas esferoidais características do que REILLY *et al.* (2006) definiram como sendo fuligem. Já nas micrografias da amostra 2,5-50-NTC verifica-se uma maior homogeneidade no diâmetro das estruturas que, na sua maioria, variam entre 30 e 35 nm. Nota-se também que os filamentos apresentam menos defeitos, o que está de acordo com os

resultados de espectroscopia Raman, que mostraram um aumento no grau de grafitação com o aumento do teor de C_2H_2 na mistura C_2H_2/H_2 .

Para as amostras sintetizadas empregando o catalisador 5%Fe/CaCO₃, resultados semelhantes aos descritos anteriormente foram encontrados. Entretanto, uma maior amplitude na variação do diâmetro dos filamentos foi observada para as amostras 5-10-NTC e 5-25-NTC, tendo-se encontrado valores entre 15 e 50 nm em sua maioria. Esses resultados explicam o fato das razões I_D/I_G obtidas para as amostras sintetizadas empregando-se o mesmo teor de C_2H_2 e os catalisadores 2,5%Fe/CaCO₃ e 5%Fe/CaCO₃ não terem variado.

As micrografias das amostras sintetizadas com o catalisador 10%Fe/CaCO₃ mostram também a presença de estruturas filamentosas, entretanto verifica-se que o aumento do teor de C_2H_2 conduziu a uma maior heterogeneidade no diâmetro dos filamentos. As amostras 10-10-NTC e 10-25-NTC apresentam a maior parte do filamentos com diâmetros entre 15 e 48 nm e 15 e 87 nm, respectivamente. Já na amostra 10-50-NTC observa-se filamentos com diâmetros entre 30 e 240 nm. Nota-se ainda que estes filamentos de maior diâmetro são segmentados e apresentam uma superfície rugosa, como visto na Figura 4.27(j). Segundo SERP *et al.* (2003) o número de camadas de nanotubos de múltiplas camadas pode variar de duas a várias dezenas, sendo que o diâmetro externo pode alcançar 100 nm. Os diâmetros das nanofibras de carbono geralmente são maiores que os apresentados pelos nanotubos e facilmente alcançam 500 nm. Com isso, pode-se concluir que nanofibras de carbono estão presentes na amostra 10-50-NTC e, possivelmente, nas amostras 10-10-NTC e 10-25-NTC, porém em menor concentração.

Nas amostras sintetizadas empregando-se os catalisadores 2,5%Fe/CaCO₃ e 5%Fe/CaCO₃ os valores de diâmetro do filamentos encontrados sugerem fortemente a presença de nanotubos de carbono de múltiplas camadas, o que foi confirmado por microscopia eletrônica de transmissão conforme será mostra a seguir no item 4.5.7.



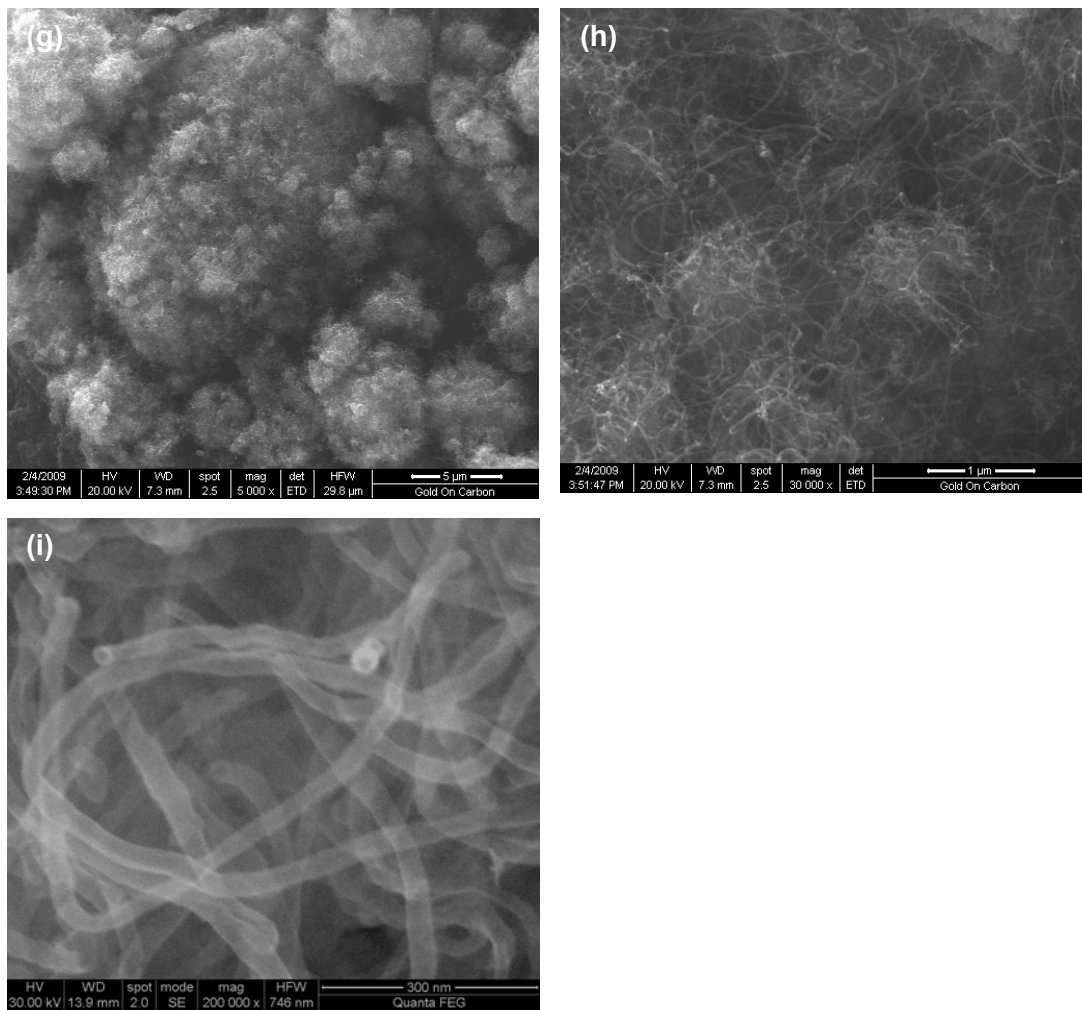
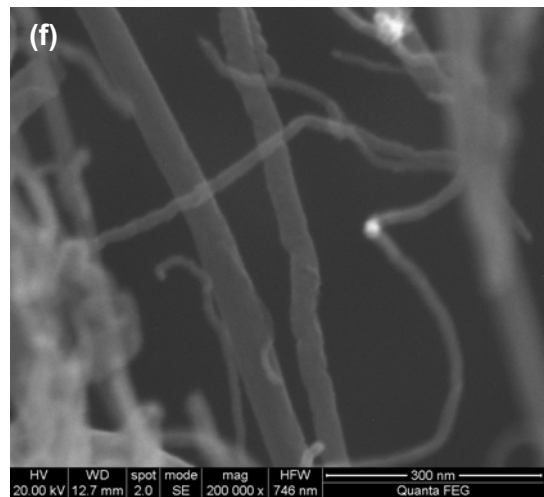
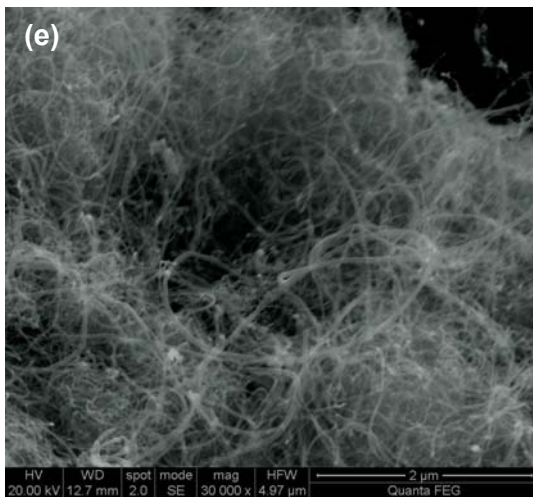
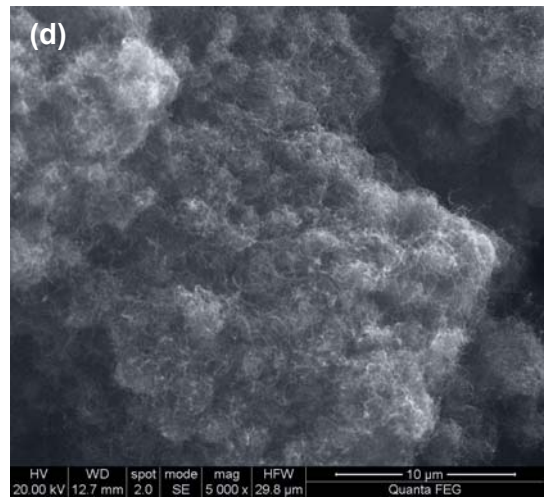
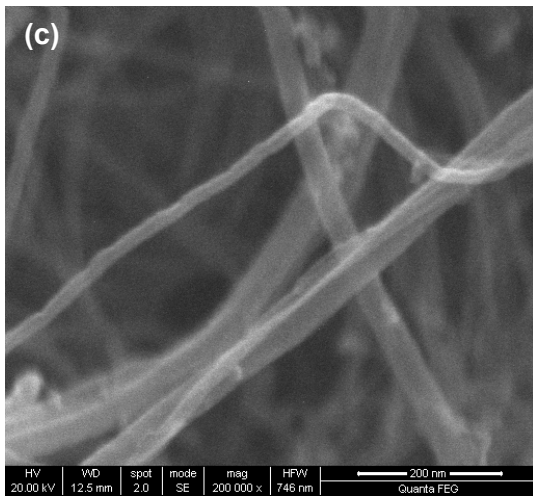
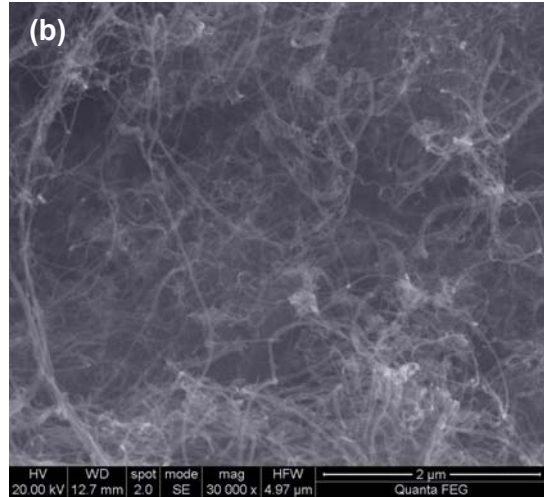
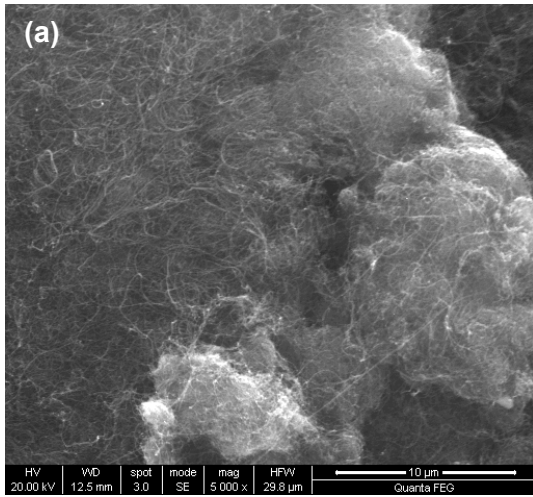


Figura 4.25: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das amostras 2,5-10-NTC (a-c), 2,5-25-NTC (d-f) e 2,5-50-NTC (g-i).



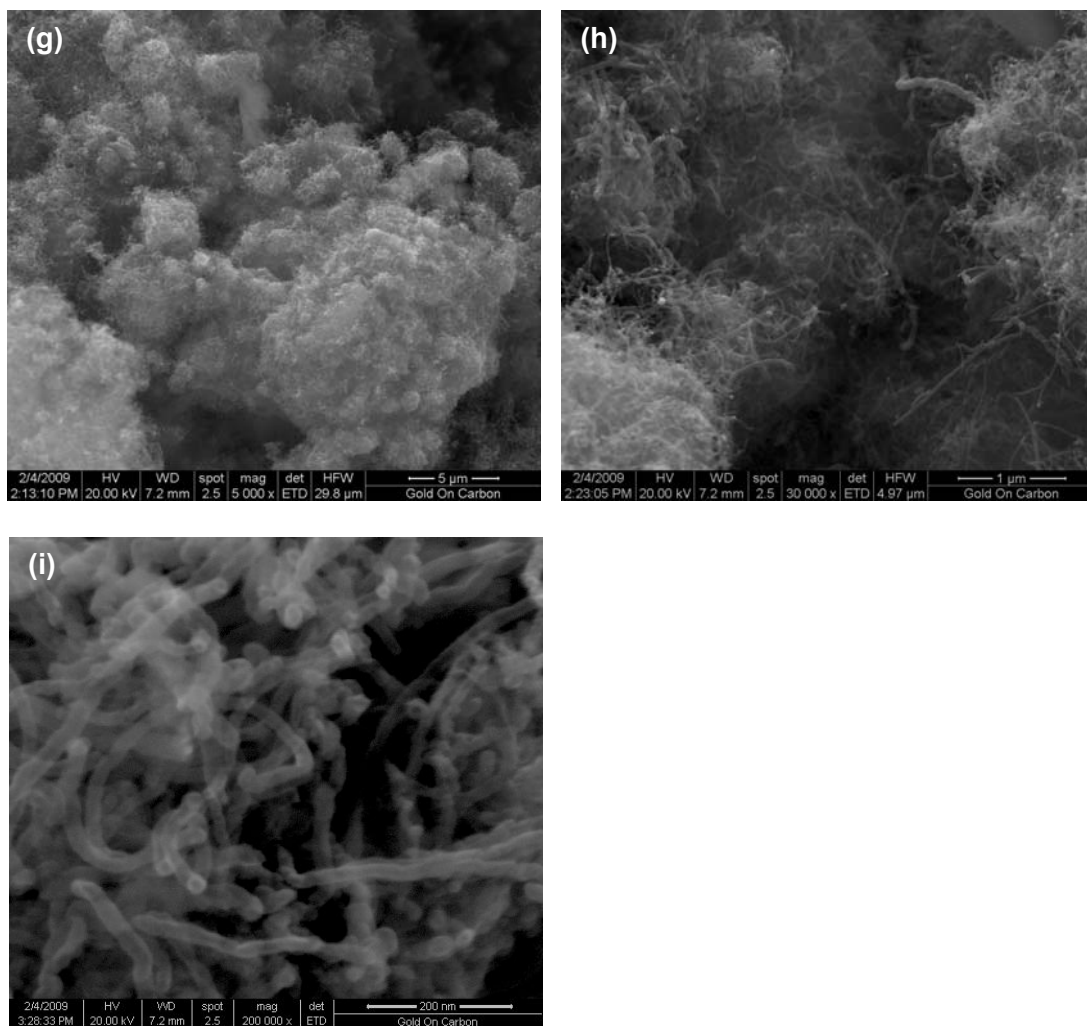
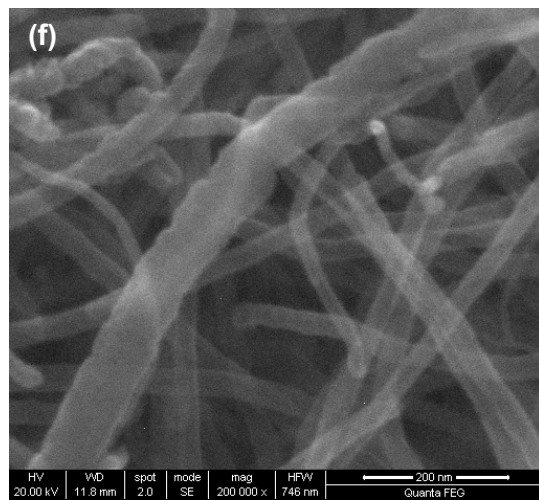
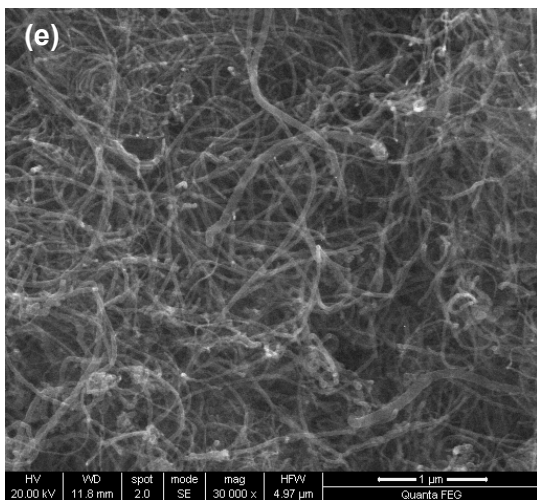
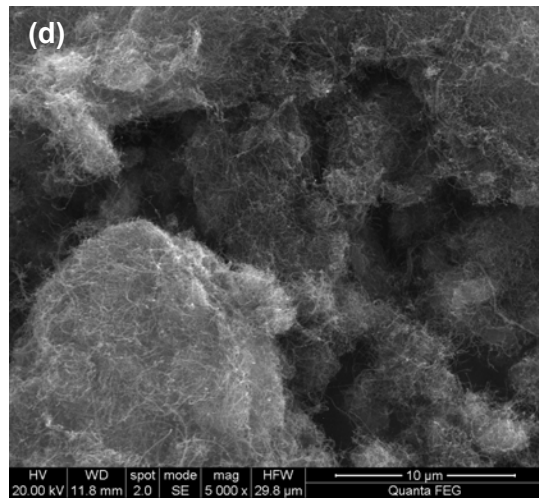
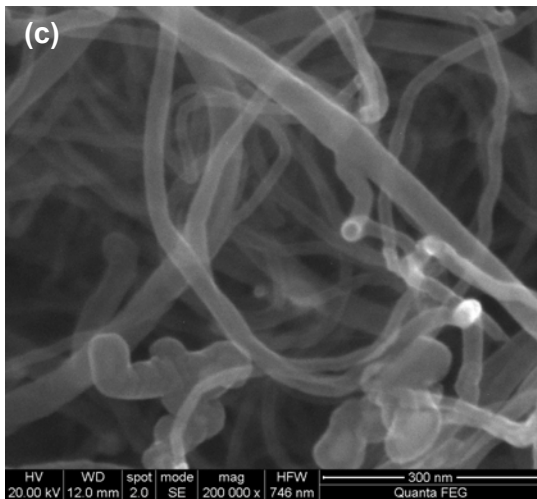
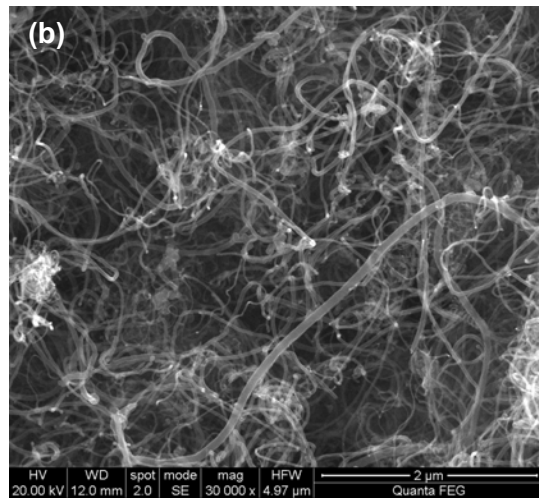
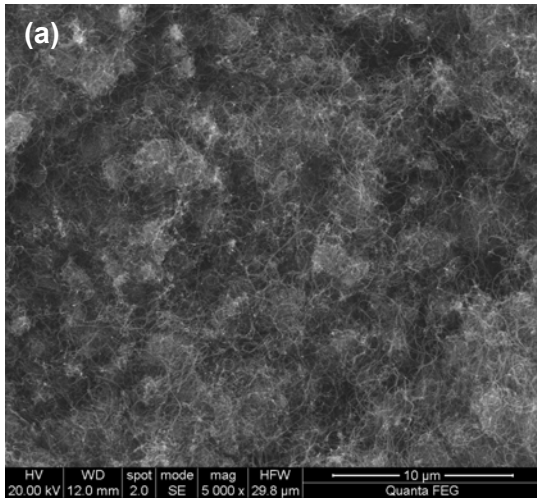


Figura 4.26: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das amostras 5-10-NTC (a-c), 5-25-NTC (d-f) e 5-50-NTC (g-i).



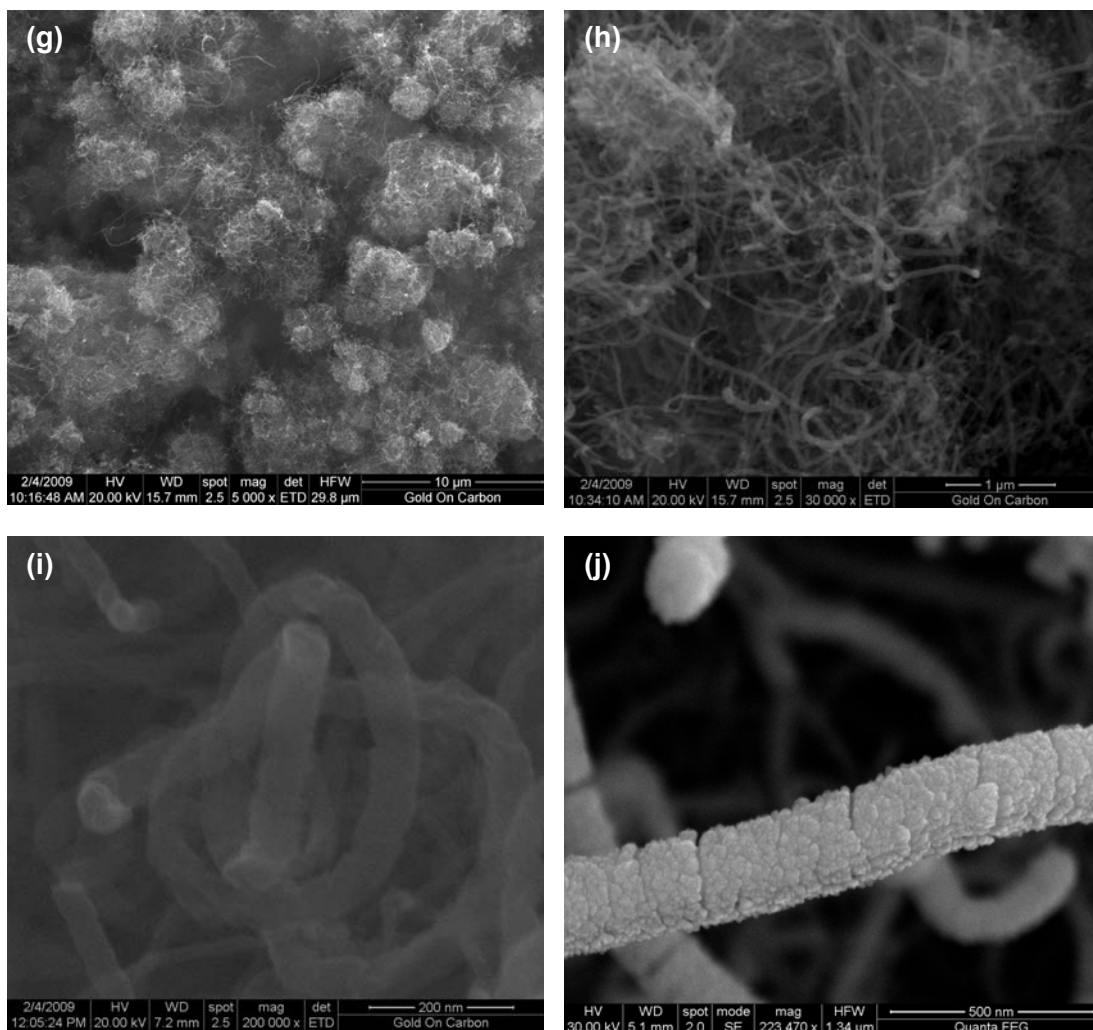


Figura 4.27: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo das amostras 10-10-NTC (a-c), 10-25-NTC (d-f) e 10-50-NTC (g-j).

4.5.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A micrografia de MET da amostra 2,5-50-NTC, apresentada na Figura 4.28, confirma a suposição levantada anteriormente de que os nanotubos produzidos são formados por múltiplas camadas. A partir dessa micrografia foi possível calcular o número de camadas existentes como sendo igual a 21, e seu diâmetro interno e externo, que são de aproximadamente 8 e 25 nm, respectivamente. Além disso, verifica-se a presença de uma camada de carbono amorfo na superfície externa do nanotubo, sendo o motivo do diâmetro externo do tubo encontrado pela micrografia de MET ser menor que a média estimada pelas micrografias de MEV, onde não é possível visualizar essa camada. Pelos termogramas apresentados no item 4.5.4. não

se observou perda de massa característica de carbono amorfo. Isso pode ter ocorrido pelo fato da quantidade de carbono amorfo presente na amostra ser muito pequena e, portanto, não perceptível no termograma.

Observa-se também pela micrografia a presença de um defeito na estrutura do tubo causado por um estreitamento. Esse tipo de defeito juntamente com a camada de carbono amorfo observada justificam o elevado valor da razão I_D/I_G obtido pelo espectro Raman.

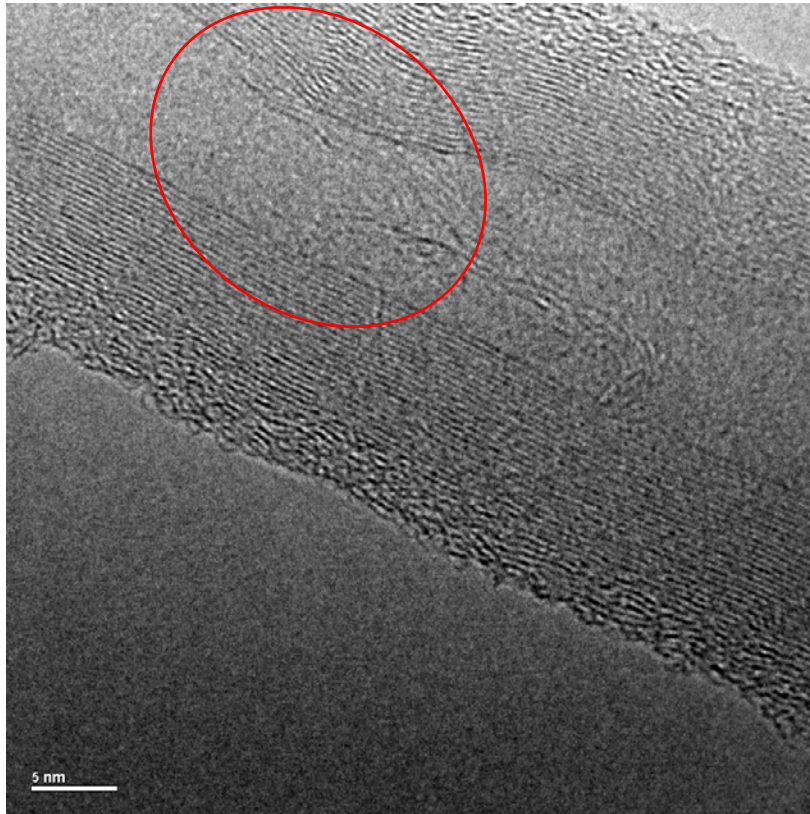


Figura 4.28: Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra 2,5-50-NTC. O círculo vermelho assinala o estreitamento do tubo.

4.6. Conclusões Parciais

Apesar do difratograma de raios-X da amostra 2,5-50-NTC purificada ter apresentado picos característicos de CaO e a análise termogravimétrica ter confirmado que a mesma não estava 100% pura, o elevado rendimento obtido durante sua síntese faz com que a quantidade dessas impurezas seja desprezível frente à quantidade de nanotubos presentes. As análises de espectroscopia Raman e MEV mostraram que essa amostra provavelmente possui nanotubos de qualidade superior as demais, apresentando menos defeitos e uma distribuição de diâmetros mais estreita. Esses foram também os motivos da análise de MET ter sido realizado somente com essa amostra, tendo em vista que é uma análise de difícil acesso. Por esses motivos, essa amostra foi selecionada para ser testada como suporte de ferro visando a produção de novos nanotubos, os quais podem ser chamados de segunda geração (NTC-2G). As melhores condições de síntese, isto é, temperatura de reação de 700° C e mistura 50% C_2H_2/H_2 foram empregadas, conforme será apresentado a seguir.

4.7. Caracterizações do Catalisador 2,5%Fe/NTC e do Material Sintetizado com esse Sistema

Para a síntese onde o catalisador 2,5%Fe/NTC foi utilizado, empregaram-se as mesmas condições de síntese da amostra 2,5-50-NTC, já que foram as que conduziram aos maiores rendimentos e à produção nanotubos de boa qualidade.

Durante a síntese da amostra NTC-2G observou-se na zona fria do reator a formação de grande quantidade do filme líquido composto por hidrocarbonetos aromáticos e poliaromáticos citado anteriormente. O rendimento da reação, calculado pela Equação 4, foi de 0,65 g de produto formado por grama de catalisador.

4.7.1. Fisissorção de N_2 e Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo

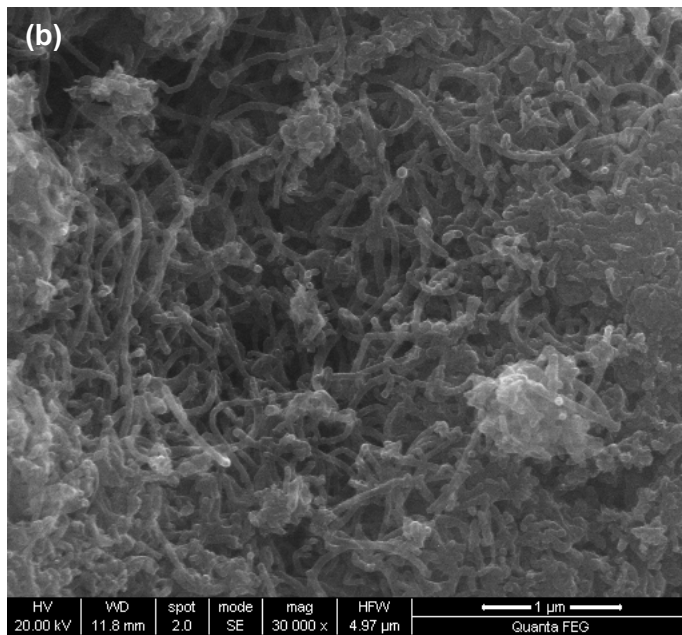
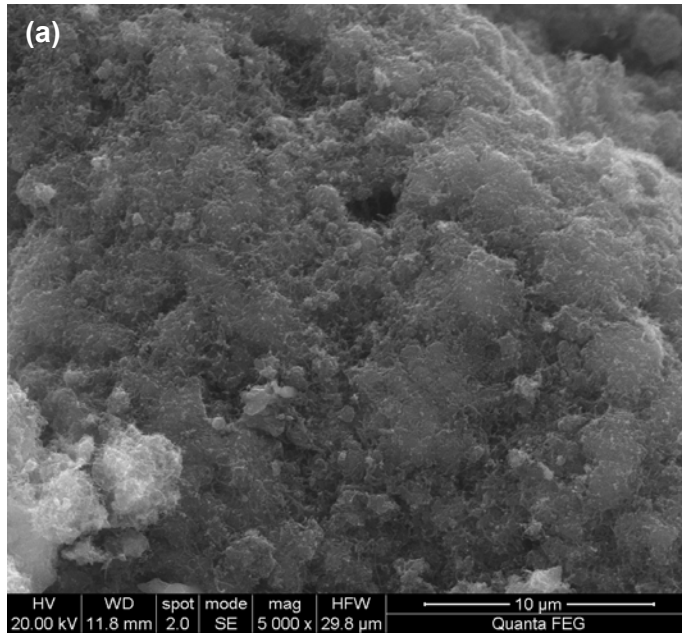
A análise de fisissorção de N_2 revelou um baixo valor de área específica para a amostra NTC-2G ($< 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), resultado que sugere que se estruturas de carbono filamentosas foram formadas, ou estão em pequena quantidade ou não apresentam a natureza desejada, isto é, formação de nanofibras de carbono ou fuligem ao invés de nanotubos de carbono. Visto que o valor de área específica da amostra 2,5-50-NTC,

precursora do catalisador 2,5%Fe/NTC, é de $83 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, seria esperado que se nanotubos de carbono tivessem sido formados na amostra NTC-2G um valor de área igual ou maior fosse encontrado. Como o valor da área ficou abaixo do limite do equipamento pode-se supor que os nanotubos empregados como suporte sofreram alguma modificação que causou a sua destruição ou mudança da sua natureza.

De fato, ao se observar as micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra NTC-2G, apresentadas na Figura 4.29, verifica-se que houve uma modificação na morfologia do material, se comparado antes e depois da reação. Em baixas magnificações (Figura 4.29(a)) não se observa, como nas amostras sintetizadas com os catalisadores X%Fe/CaCO₃, uma alta densidade de estruturas filamentosas, mas sim um grande aglomerado de estruturas, o que justifica o baixo valor de área obtido para essa amostra. Em magnificações maiores observa-se que uma grande quantidade de estruturas, que aparentemente são pedaços de nanotubos de carbono juntamente com fuligem, marcadas com círculos vermelhos na Figura 4.29 (c), está presente na amostra. Observa-se ainda a presença de estruturas filamentosas bem definidas que apresentam em sua maioria diâmetros entre 43 e 70 nm.

Esses resultados indicam que houve realmente uma modificação do material presente no catalisador após a síntese da amostra NTC-2G. Pelas micrografias da amostra 2,5-50-NTC, precursora do catalisador 2,5%Fe/NTC, observou-se que a mesma era formada por grande quantidade de nanotubos de carbono com diâmetros entre 30 e 35 nm. Já na amostra NTC-2G observou-se que as estruturas filamentosas presentes apresentaram diâmetros maiores sugerindo que os nanotubos presentes no catalisador 2,5%Fe/NTC foram destruídos durante o procedimento de síntese da amostra NTC-2G e novas estruturas filamentosas foram formadas.

Pelos valores de diâmetro dos filamentos encontrados na amostra NTC-2G sugere-se fortemente que a amostra é formada por nanotubos de carbono de múltiplas camadas, entretanto, a real natureza dos filamentos formados só poderia ser obtida pela análise de microscopia eletrônica de transmissão, como dito anteriormente.



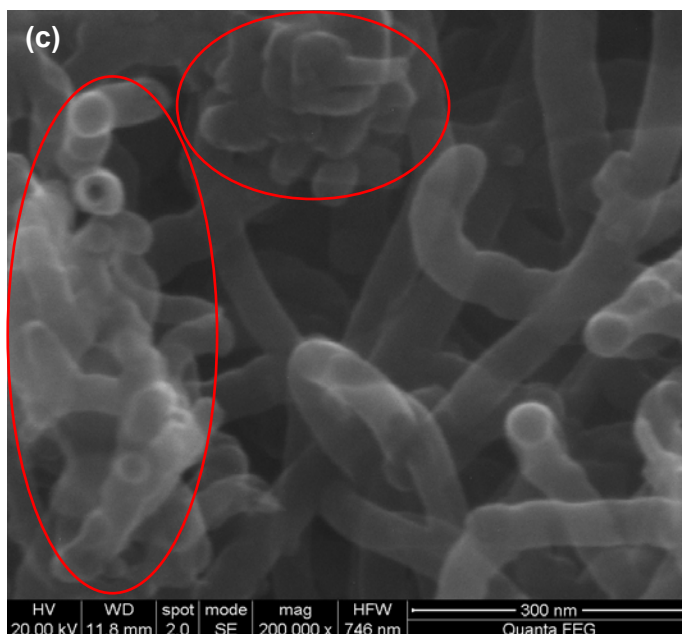


Figura 4.29: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra NTC-2G.

4.7.2. Difratomia de Raios-X

Na Figura 4.30 apresenta-se os difratogramas de raios-x das amostras 2,5%Fe/NTC e NTC-2G. Observa-se que o padrão de difração do catalisador 2,5%Fe/NTC é igual ao da amostra 2,5-50-NTC (Figura 4.15(c), pg. 65), podendo-se concluir que não houve mudança na estrutura dos materiais presentes na amostra 2,5-50-NTC após o procedimento de preparo do catalisador 2,5%Fe/NTC.

Analisando-se o difratograma da amostra NTC-2G verifica-se, de forma contrária ao observado para a amostra 2,5-50-NTC que foi sintetizada de forma semelhante, a presença de picos referentes a ferro metálico, além dos picos já existentes no difratograma do catalisador 2,5%Fe/NTC referentes a carbono grafítico e CaO. A presença do ferro metálico está relacionada à temperatura de síntese empregada que favorece a sua sinterização. Segundo SERP *et al.* (2003) nanotubos de carbono não possuem grupos funcionais na sua superfície e, portanto, os defeitos presentes na sua estrutura são considerados como os principais sítios de ancoramento para as partículas metálicas. Sendo assim, se for suposto que a interação entre o ferro e os nanotubos de carbono é fraca, então pode-se admitir que durante o tratamento com H₂ até 700° C e durante a reação possa ocorrer a sua sinterização.

Além disso, visto que o diâmetro dos nanotubos está relacionado com o diâmetro da nanopartícula de catalisador, o maior diâmetro dos filamentos formados na amostra NTC-2G pode estar relacionado ao maior diâmetro de partícula presente no catalisador 2,5%Fe/NTC durante a síntese dos nanotubos de carbono.

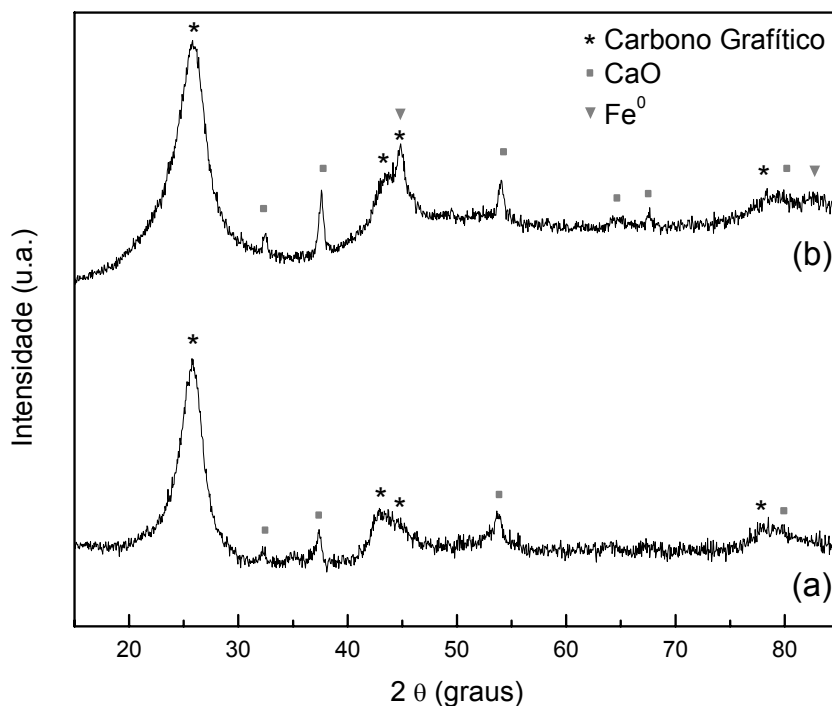


Figura 4.30: Difratogramas de raios-X das amostras 2,5Fe/NTC (a) e NTC-2G (b). (*): carbono grafítico, (■) CaO, (▼) Fe⁰.

4.7.3. Espectroscopia Raman

Pelos espectros Raman das amostras 2,5%Fe/NTC e NTC-2G, apresentados na Figura 4.31, observa-se a presença dos picos associados às bandas D, em 1330 cm^{-1} , e G, em 1600 cm^{-1} . Pela análise da Tabela 4.12, que apresenta os valores das razões I_D/I_G , verifica-se que após a síntese do catalisador 2,5%Fe/NTC não houve mudança na estrutura dos nanotubos de carbono empregados como suporte, já que o mesmo apresentou o valor da razão I_D/I_G igual ao da amostra 2,5-50-NTC.

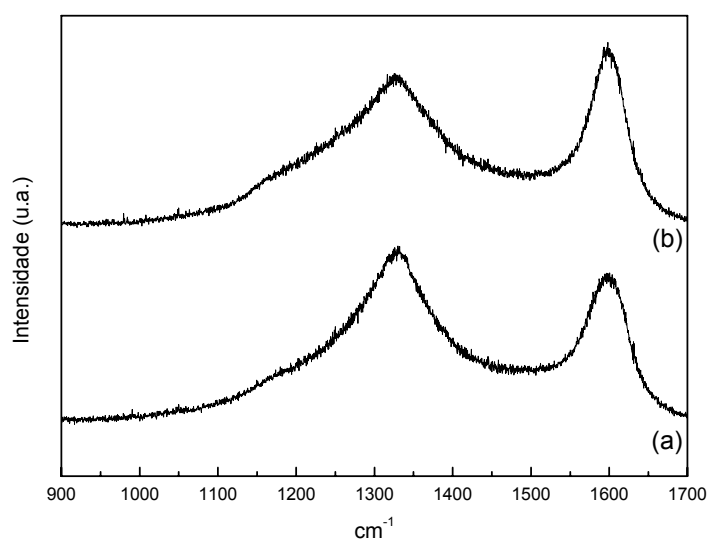


Figura 4.31: Espectro Raman das amostras 2,5%Fe/NTC (a) e NTC-2G (b).

Tabela 4.12: Valores das razões entre as intensidades das bandas D e G dos espectros Raman das amostras 2,5%Fe/NTC, NTC-2G e 2,5-50-NTC.

Amostra	I_D/I_G
2,5-50-NTC	1,03
2,5Fe/NTC	1,03
NTC-2G	0,96

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que tanto o sistema $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ quanto os sistemas 2,5%Fe/ CaCO_3 , 5%Fe/ CaCO_3 e 10%Fe/ CaCO_3 são eficientes para utilização na síntese de estruturas filamentosas de carbono. Entretanto, enquanto o primeiro conduz a materiais com elevada qualidade mas com rendimentos muito baixos, os segundos produziram materiais de qualidade inferior porém com rendimentos satisfatórios.

Para as amostras sintetizadas com o sistema $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ verificou-se que as misturas CH_4/H_2 conduzem a materiais de qualidade superior a dos materiais onde misturas $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ foram utilizadas. Entretanto, rendimentos maiores foram alcançados quando estas últimas foram empregadas. Nanotubos de carbono com relativa uniformidade quanto ao diâmetro foram obtidos, mas a etapa de purificação não se mostrou eficiente na remoção das impurezas de catalisador das amostras.

Quando os catalisadores X%Fe/ CaCO_3 foram empregados nas sínteses verificou-se que:

(i) mantendo-se o teor de ferro do catalisador constante e aumentando-se o teor de C_2H_2 na mistura $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ houve um aumento do rendimento;

(iii) nanotubos de carbono de múltiplas camadas estão presentes nas amostras sintetizadas com os catalisadores 2,5%Fe/ CaCO_3 e 5%Fe/ CaCO_3 , sendo que o aumento do teor de C_2H_2 conduziu a formação de nanotubos com uma maior homogeneidade quanto ao diâmetro e uma melhor qualidade;

(iv) já nas amostras sintetizadas com o catalisador 10%Fe/ CaCO_3 o aumento do teor de C_2H_2 conduziu a formação de materiais com uma maior heterogeneidade quanto ao diâmetro dos filamentos, sendo observado a formação de nanofibras de carbono na amostra onde o teor de 50% $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ foi empregado.

O catalisador 2,5%Fe/NTC conduziu à formação de nanotubos de carbono, entretanto houve modificação da morfologia dos nanotubos utilizados como suporte após a etapa de síntese da amostra NTC-2G.

5.2. Sugestões

Diante dos resultados apresentados para os materiais sintetizados empregando-se os catalisadores de X%Fe/CaCO₃, seria interessante realizar um estudo modificando algumas condições de síntese, como massa inicial do catalisador e vazão da mistura C₂H₂/H₂, de modo a verificar a influência da velocidade espacial na formação dos nanotubos de carbono e dos condensados de radicais. Catalisadores com teores de ferro menores que 2,5% poderiam ser empregados na síntese para verificar se nanotubos de carbono com diâmetros ainda menores seriam formados, visto que o aumento do teor de ferro nos catalisadores de X%Fe/CaCO₃ conduziu a uma progressão no diâmetro das estruturas filamentosas formadas, conduzindo à síntese de nanofibras de carbono.

Seria também interessante modificar a temperatura de síntese da amostra NTC-2G de modo a verificar sua influência na sinterização das partículas de ferro e na mudança da estrutura dos nanotubos de carbono utilizados como suporte.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTUNES, E.F., LOBO, A.O., CORAT, E.J., TRAVA-AIROLDI, V.J., MARTIN, A.A., VERÍSSIMO, C., 2006, "Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation", *Carbon*, v. 44, pp. 2202–2211.
- BADDOUR, C. E., BRIENS, C., 2005, "Carbon Nanotube Synthesis: A Review", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 3, Review R3.
- BAKER, R.T.K., 1989, "Catalytic growth of carbon filaments", *Carbon*, v. 27, pp. 315–323.
- BAKER, R.T.K., BARBER, M.A., HARRIS, P.S., FEATES, F.S., WAITE, R.J., 1972, "Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene", *Journal of Catalysis*, v. 26, pp. 51-62.
- BAKER, R.T.K., HARRIS, P.S., 1978, "Chemistry and Physics of Carbon", P.L. Walker Jr. and P.A. Thrower ed. New York, Marcel Dekker.
- BANDOW, S., RAO, A.M., WILLIAMS, K.A., THESS, A., R. E. SMALLEY, R.E., EKLUND, P.C., 1997, "Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Microfiltration", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, pp. 8839-8842.
- BELIN, T., EPRN, F., 2005, "Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review", *Materials Science and Engineering B*, v. 119, pp. 105-118.
- BRONIKOWSKI, M.J., WILLIS, P.A., COLBERT, D.T., SMITH, K.A., SMALLEY, R.E., 2001, "Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPCO process: A parametric study", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 19, pp. 1800-1805.

- CHIANG, L.W., BRINSON, B.E., HUANG, A.Y., WILLIS, P.A., BRONIKOWSKI, M.J., MARGRAVE, J.L., SMALLEY, R.E., HAUGE, R.H., 2001, "Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-Phase Decomposition of CO (HiPCO Process)", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, pp. 8297-8301.
- CORDIER, A., PEIGNEY, A., DE GRAVE, E., FLAHAUT, E., LAURENT, C., 2006, "Synthesis of the metastable α -Al_{1.8}Fe_{0.2}O₃ solid solution from precursors prepared by combustion", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, pp. 3099-3111.
- DRESSELHAUS, M. S., G. DRESSELHAUS, G., SAITO, R., 1995, "Physics of Carbon Nanotubes", *Carbon*, v. 33, pp. 883-891.
- ESWARAMOORTHY, M., SEN, R., RAO, C.N.R., 1999, "A study of micropores in single-walled carbon nanotubes by the adsorption of gases and vapors", *Chemical Physics Letters*, v. 304, pp. 207-210.
- FORRÓ, L., COUTEAUT, E., HERNADI, K., SEO, J.W., THIÊN-NGA, L., MIKÓ, C., GAÁL, R., 2003, "CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO₃ catalyst support for large-scale production", *Chemical Physics Letters*, v. 378, pp. 9-17.
- FORRÓ, L., MAGREZ, A., SEO, J.W., MIKÓ, C., HERNADI, K., 2005, "Growth of Carbon Nanotubes with Alkaline Earth Carbonate as Support", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, pp. 10087-10091.
- FORRÓ, L., SEO, J.W., MAGREZ, A., MILAS, M., LEE, K., LUKOVAC, V., 2007, "Catalytically grown carbon nanotubes: from synthesis to toxicity", *Journal of Physics D*, v. 40, pp. R109-R120.
- GONG, K., DU, F., XIA, Z., DURSTOCK, M., DAI, L., 2009, "Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction", *Science*, v. 323, pp. 760-764.

- 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.
- HERNADI, K., FONSECA, A., NAGY, J.B., SISKÁ, A., KIRICSI, I., 2000, "Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds", *Applied Catalysis A*, v. 199, pp. 245-255.
- HERNADI, K., THIÊN-NGA, L., LJUBOVI, E., FORRÓ, L., 2003, "SWNTs as catalyst and/or support in the catalytic decomposition of hydrocarbons", *Chemical Physics Letters*, v. 367, pp. 475–481.
- HU, P., WANG, X., LIU, Y., WANG, B., ZHU, D., 2003, "Synthesis of single-walled carbon nanotubes using MgO as a catalyst support", *Synthetic Metals*, v. 135–136, pp. 833–834.
- IJIMA, S., 1991, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* v. 354, pp. 56-58.
- JORIO, A., PIMENTA, M.A., FILHO, A.G.S., SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M.S., 2003, "Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering", *New Journal of Physics*, v. 5, pp. 139.1–139.17.
- KANZOW, H.; DING, A., 1999, "Formation mechanism of single-wall carbon nanotubes on liquid–metal particles", *Physical Review B*, v. 60, pp. 11180-11186.
- KITIYANAN, B., ALVAREZ, W.E., HARWELL, J.H., RESASCO, D.E., 2000, "Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co–Mo catalysts", *Chemical Physics Letters*, v. 317, pp. 497–503.
- KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R. E., 1985, "C₆₀: Buckminsterfellerene", *Nature*, v. 318, pp. 162-163.
- LAMOUREUX, E., SERP, P., KALCK, P., 2007, "Catalytic Routes Towards Single Wall Carbon Nanotubes", *Catalysis Reviews*, v. 49, pp. 341–405.

- LASSAGNE, B., GARCIA-SANCHEZ, D., AGUASCA, A., BACHTOLD, A., 2008, "Ultrasensitive Mass Sensing with a Nanotube Electromechanical Resonator", *Nano Letters*, v. 8, pp. 3735-3738.
- LAURENT, C., PEIGNEY, A., ROUSSET, A., 1998, "Synthesis of carbon nanotube-Fe-Al₂O₃ nanocomposite powders by selective reduction of different Al_{1.8}Fe_{0.2}O₃ solid solutions", *Journal of Materials Chemistry*, v. 8, pp. 1263-1272.
- LAURENT, C., ROUSSET, A., VERELST, M., KANNAN, K.R., RAJU, A.R., RAO, C.N.R., 1993, "Reduction Behavior of Fe³⁺/Al₂O₃ obtained from the Mixed Oxalate Precursor and the Formation of the Fe⁰-Al₂O₃ Metal-Ceramic Composite", *Journal of Materials Chemistry*, v. 3, pp. 513-518.
- LI, Q., YAN, H., ZHANG, J., LIU, Z., 2004, "Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition", *Carbon*, v. 42, pp. 829-835.
- LITTLE, R.B., 2003, "Mechanistic Aspects of Carbon Nanotube Nucleation and Growth", *Journal of Cluster Science*, v. 14, pp. 135-185.
- LOBO, A.O., MARTIN, A.A., ANTUNES, E.F., TRAVA-AIROLDI, V.J., CORAT, E.J., 2005, "Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman", *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, pp. 98-103.
- LOUIS, B., GULINO, G., VIEIRA, R., AMADOU, J., DINTZER, T., GALVAGNO, S., CENTI, G., LEDOUX, M.J., PHAM-HUU, C., 2005, "High yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethane over iron supported on alumina catalyst", *Catalysis Today*, v. 102-103, pp. 23-28.
- MAST, D., SHANOV, V., SCHULZ, M.; *Nanoantenas de Carbono Superam Antenas Tradicionais em Aplicações sem Fio*: Notícias, 2009. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br>>. Acesso em: 26 de março de 2009.

- MELECHKO, A.V., MERKULOV, V.I., MCKNIGHT, T.E., GUILLORN, M.A., KLEIN, K.L., LOWNDES, D.H., SIMPSON, M.L., 2005, "Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly", *Journal of Applied Physics*, v. 97, pp. 041301(1-39).
- NAGY, B.J., BISTER, G., FONSECA, A., MÉHN, D., KONYA, Z., KIRICSI, I., HORVÁTH, Z.E., BIRÓ, L.P., 2004, "On the growth mechanism of single-walled carbon nanotubes by catalytic carbon vapor deposition on supported metal catalysts", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 4, pp. 326–345.
- NIKOLAEV, P., BRONIKOWSKI, M.J., BRADLEY, R.K., ROHMUND, F., COLBERT, D.T., SMITH, K.A., SMALLEY, R.E., 1999, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", *Chemical Physics Letters*, v. 313, pp. 91–97.
- PAN, X., FAN, Z., CHEN, W., DING, Y., LUO, H., BAO, X., 2007, "Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles", *Nature Materials*, v. 6, pp. 507-511.
- PATIL, K.C., 1993, "Advanced Ceramics: Combustion Synthesis and Properties", *Bulletin of Materials Science*, v. 16, pp. 533-541.
- PEIGNEY, A., LAURENT, C., DUMORTIER, O., ROUSSET, A., 1998, "Carbon Nanotubes-Fe-Alumina Nanocomposites. Part I: Influence of the Fe Content on the Synthesis of Powders", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 18, pp. 1995-2004.
- QIN, L. C., ZHAO X., HIRAHARA K., MIYAMOTO, Y., ANDO, Y., IIJIMA, S., 2000, "The smallest carbon nanotube", *Nature*, v. 298, pp. 50.
- RAMESH, P., OKAZAKI, T., SUGAI, T., KIMURA, J., KISHI, N., SATO, K., OZEKI, Y., SHINOHARA, H., 2006, "Purification and characterization of double-wall carbon nanotubes synthesized by catalytic chemical vapor deposition on mesoporous silica", *Chemical Physics Letters*, v. 418, pp. 408-412.

- REILLY, P.T.A., WHITTEN, W.B., 2006, "The role of free radical condensates in the production of carbon nanotubes during the hydrocarbon CVD process", *Carbon*, v. 44, pp. 1653–1660.
- RICHTER, H., HERNADI, K., CAUDANO, R., FONSECA, A., MIGEON, H.-N., NAGY, J.B., SCHNEIDER, S., VANDOOREN, J., VAN TIGGELEN, P.J., 1996, "Formation of nanotubes in low pressure hydrocarbon flames", *Carbon*, v. 34, pp. 427–429.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R., TRIMM, D.L., 1977, "Mechanism of carbon formation on nickel-containing catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 48, pp. 155-165.
- SALERNITANO, E., GIORGI, L., MAKRIS T.D., GIORGI, R., LISI, N., CONTINI, V., FALCONIERI, M., 2007, "Purification of MWCNTs grown on a nanosized unsupported Fe-based powder catalyst", *Diamond & Related Materials*, v.16, pp. 1565-1570.
- SERP, P., CORRIAS, M., KALCK, P., 2003, "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis", *Applied Catalysis A: General*, v. 253 pp. 337.
- SMALLEY, R.E., 1992, "Self-Assembly of the Fullerenes", *Accounts of Chemical Research*, v. 25, pp. 98-105.
- SOUZA, I.M., 2007, *Nanotubo de Carbono como Suporte para Catalisadores de Hidrotratamento*. Tese de D.Sc., Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- TERRONES, M., 2004, "Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications", *International Materials Reviews*, v. 49, pp. 325-377.
- THIÊN-NGA, L., HERNADI, K., LJUBOVIC, E., GARAJ, S., FORRÓ, L., 2002, "Mechanical Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles from Catalytic Particles", *Nano Letters*, v. 2, pp. 1349-1352.

- THOSTENSON, E.T., RENB Z., CHOUA, T.W., 2001, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review", *Composites Science and Technology*, v. 61, pp. 1899-1912.
- TREACY, M.M.J., EBBESEN, T.W., GIBSON, J.M., 1996, "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes", *Nature*, v. 381, pp. 678-680.
- WAGNER, R.S., ELLIS, W.C., 1964, "Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth", *Applied Physics Letters*, v. 4, pp. 89-90.
- YANG, Q.H., HOU, P.X., BAI, S., WANG, M.Z., CHENG, H.M., 2001, "Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters*, v. 345, pp. 18-24.
- YOSHIDA, H., TAKEDA, S., UCHIYAMA, T., KOHNO, H., HOMMA, Y., 2008, "Atomic-Scale *In-situ* Observation of Carbon Nanotube Growth from Solid State Iron Carbide Nanoparticles", *Nano Letters*, v. 8, pp. 2082-2086.