

SÍNTESE DE CATALISADORES DE COBALTO SUPORTADOS EM
NANOTUBOS DE CARBONO E SUA APLICAÇÃO NA REFORMA A VAPOR
DE ETANOL PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Estevão Frigini Mai

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.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira
da Silva
Fábio Bellot Noronha

Rio de Janeiro
Março de 2011

SÍNTESE DE CATALISADORES DE COBALTO SUPORTADOS EM
NANOTUBOS DE CARBONO E SUA APLICAÇÃO NA REFORMA A VAPOR
DE ETANOL PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Estevão Frigini Mai

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.

Examinada por:

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

Dr. Fábio Bellot Noronha, D.Sc.

Dr. Edisson Morgado Jr., D.Sc.

Prof. Fabio Barboza Passos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2011

Mai, Estevão Frigini

Síntese de Catalisadores de Cobalto Suportados em Nanotubos de Carbono e sua Aplicação na Reforma a Vapor de Etanol para a Produção de Hidrogênio / Estevão Frigini Mai – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XVI, 110 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Fábio Bellot Noronha

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 101 – 110.

1. Nanotubos de carbono. 2. Modificação. 3. Catalisadores de Co Suportado em Nanotubos de Carbono. 4. Reforma a vapor do etanol. 5. Hidrogênio. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“A língua dos sábios destila sabedoria, a boca dos tolos arrota tolices.”

(Provérbios 15,2)

AGRADECIMENTOS

À Deus por permitir que tudo fosse possível.

Aos meus pais pela extrema paciência, carinho, amor e, principalmente, total apoio nos estudos.

Ao meu irmão pelo companheirismo, pelos conselhos e pelos momentos de diversão.

À Lorena pela infinita paciência, compreensão e amor.

Ao Professor Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva e ao Dr. Fábio Bellot Noronha pela orientação, amizade, conselhos e, principalmente pela 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 Dora, ao Macarrão e ao Bebezão pelos conselhos durante todo o período de realização deste trabalho e prontidão para ajudar nos momentos mais delicados. Sem esquecer o Reginaldo (“Menino Novo”) que sempre, com suas gírias, proporcionava momentos de descontração.

Ao INT pelo apoio durante os testes.

À Cristiane B. Rodella do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas análises de XPS.

Ao Francisco, que junto de mim compartilhou desde momentos hilários até momentos tensos. Obrigado pela amizade.

Aos novos amigos do NUCAT, 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 CATALISADORES DE COBALTO SUPORTADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO E SUA APLICAÇÃO NA REFORMA A VAPOR DE ETANOL PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Estevão Frigini Mai

Março/2011

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Fábio Bellot Noronha

Programa: Engenharia Química

O objetivo deste trabalho foi sintetizar catalisadores de cobalto (1% m/m) utilizando nanotubos de carbono como suporte. Os catalisadores foram preparados empregando-se a técnica de impregnação com excesso de solução, onde foi empregada uma solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tratamentos químicos oxidativos, realizados nos nanotubos de carbono utilizando H_2O_2 30% (v/v) e HNO_3 65% (v/v), foram efetuados na tentativa de se criar grupos superficiais e assim melhorar a dispersão do cobalto sobre o suporte. Os diversos suportes e catalisadores foram caracterizados por fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), fisissorção de N_2 , espectroscopia Raman, espectroscopia na região do IV, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), análise termogravimétrica (ATG), redução à temperatura programada (TPR), dessorção de etanol à temperatura programada (TPD etanol), microscopia eletrônica por varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Com essas técnicas foi possível confirmar a criação de grupamentos oxigenados nos suportes, além do aumento da quantidade de defeitos nos NTCs. Além disso, permitiram mostrar que os diferentes suportes (NTC, NTC_ H_2O_2 e NTC_ HNO_3) apresentaram a capacidade de adsorver etanol. Tanto os suportes como os catalisadores (1%Co/NTC, 1%Co/NTC_ H_2O_2 e 1%Co/NTC_ HNO_3) foram avaliados na reação de reforma a vapor de etanol ($T = 500^\circ\text{C}$, razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol} = 3$), e os resultados indicaram que os suportes levaram a uma pequena formação de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ e H_2 . Já os catalisadores elevaram a conversão do etanol, contudo apenas o 1%Co/NTC_ H_2O_2 e o 1%Co/NTC_ HNO_3 promoveram a reforma a vapor, enquanto o 1%Co/NTC apenas desidrogenou o etanol.

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

SYNTHESIS OF CO CATALYSTS SUPPORTED ON CARBON NANOTUBES AND
THEIR APPLICATION IN THE CATALYTIC REFORMING OF ETHANOL FOR
HYDROGEN PRODUCTION

Estevão Frigini Mai

March/2011

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Fábio Bellot Noronha

Department: Chemical Engineering

The main objective of this work was to synthesize cobalt catalysts (1% w/w) using carbon nanotubes as support. The catalysts were prepared using the technique of impregnation with an excess of solution, employing a solution of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Oxidative chemical treatments, performed in carbon nanotubes using H_2O_2 30% (v/v) and HNO_3 65% (v/v), were used in an attempt to create surface groups and thereby improve the dispersion of cobalt on the support. The different supports and catalysts were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), N_2 physisorption, Raman spectroscopy, IR spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (ATG), temperature programmed reduction (TPR), ethanol temperature programmed desorption (ethanol TPD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). With these techniques it was possible to confirm the creation of oxygenated surface groups in the supports, besides increasing the number of defects on CNTS. Furthermore, it was shown that the supports (CNT, CNT- H_2O_2 and CNT- HNO_3) presented the capacity to adsorb ethanol. Both the supports and the catalysts (1%Co/CNT, 1%Co/CNT- H_2O_2 and 1%Co/CNT- HNO_3) were evaluated in the ethanol steam reforming ($T = 500^\circ$, molar ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol} = 3$) and the results indicated that the supports showed a small formation of $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ and H_2 . With the catalysts the ethanol conversion increase, but only 1%Co/CNT- H_2O_2 and 1%Co/CNT- HNO_3 promoted the ethanol steam reforming, while 1%Co/NTC only dehydrogenation ethanol.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 A geração de energia elétrica e os problemas ambientais	3
2.2 Hidrogênio como alternativa energética.....	5
2.3 Fontes para geração de hidrogênio	6
2.3.1 Vantagens da utilização do bioetanol na geração de H ₂	7
2.4 Tecnologias para geração de hidrogênio a partir do etanol.....	9
2.5 Mecanismo de reação e desativação de catalisadores para a reforma a vapor do etanol.....	11
2.6 Catalisadores para a reforma a vapor do etanol	17
2.6.1 Metais nobres como fase ativa	18
2.6.2 Metais não nobres como fase ativa	19
2.6.3 Importância do suporte na reação de reforma a vapor do etanol	21
2.7 Nanotubos de carbono como suporte	22
2.7.1 Síntese e purificação de nanotubos de carbono	23
2.7.2 Propriedades dos nanotubos de carbono	24
2.7.3 Desempenho de nanotubos de carbono como suporte de catalisadores.....	26
2.7.4 Funcionalização dos nanotubos de carbono.....	27
2.7.5 Métodos de incorporação de partículas metálicas em NTCs	29
2.8 Caracterização de nanotubos de carbono	30
2.8.1 Espectroscopia Raman.....	30
2.8.2 Difração de Raios-X (DRX).....	32
2.8.3 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR).....	33
2.8.4 Análise termogravimétrica (ATG).....	36
2.8.5 Microscopia eletrônica de varredura e Microscopia eletrônica de Transmissão	37
2.8.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)	39

3	 Materiais e Métodos	41
3.1	Materiais.....	41
3.2	Metodologia experimental.....	41
3.2.1	Preparo dos catalisadores.....	41
3.2.1.1	Funcionalização dos nanotubos de carbono com peróxido de hidrogênio 30%.....	41
3.2.1.2	Funcionalização dos nanotubos de carbono com ácido nítrico 65%.....	42
3.2.1.3	Síntese do Catalisador 1% (m/m) Co suportado em nanotubos de carbono.....	42
3.2.2	Caracterizações.....	44
3.2.2.1	Fisissorção de nitrogênio.....	44
3.2.2.2	Fluorescência de raios X (FRX).....	44
3.2.2.3	Difração de raios X (DRX).....	44
3.2.2.4	Espectroscopia Raman.....	45
3.2.2.5	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	45
3.2.2.6	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).....	45
3.2.2.7	Análise termogravimétrica (ATG).....	46
3.2.2.8	Redução à temperatura programada (TPR).....	46
3.2.2.9	Dessorção de etanol à temperatura programada (TPD etanol).....	47
3.2.2.10	Microscopia Eletrônica por varredura (MEV).....	48
3.2.3	Avaliação catalítica.....	48
4	 Resultados e Discussão	51
4.1	Caracterização dos suportes.....	51
4.1.1	Fississorção de nitrogênio.....	51
4.1.2	Fluorescência de raios X (FRX).....	51
4.1.3	Difração de raios X (DRX).....	52
4.1.4	Espectroscopia Raman.....	53
4.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55

4.1.6	Análise termogravimétrica (ATG).....	58
4.1.7	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 61	
4.1.8	Redução à temperatura programada (TPR).....	63
4.1.9	Dessorção de etanol à temperatura programada (TPD de etanol).....	69
4.1.10	Atividade catalítica.....	77
4.2	Caracterização dos catalisadores sintetizados	78
4.2.1	Difração de raios X (DRX)	78
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	79
4.2.3	Redução à temperatura programada (TPR).....	83
4.2.4	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).....	87
4.2.5	Dessorção de etanol à temperatura programada (TPD de etanol).....	91
4.3	Avaliação catalítica	94
5	Conclusões e Sugestões.....	99
5.1	Conclusões.....	99
5.2	Sugestões	100
6	Referências Bibliográficas	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Geração de eletricidade por fonte nos anos de 1973 e 2007 (Key World Energy statistics, IEA 2009).....	3
Figura 2.2 - Emissão de CO ₂ por fonte nos anos de 1973 e 2007 (Key World Energy statistics, IEA 2009).....	4
Figura 2.3 - Tecnologias de produção de hidrogênio a partir da biomassa. Adaptado de XUAN <i>et al.</i> , 2009.....	7
Figura 2.4 - Reciclo do CO ₂ na produção de etanol a partir de cana-de-açúcar (SILVEIRA <i>et al.</i> , 2009).....	8
Figura 2.5 – Esquema dos possíveis caminhos de reação para a reforma a vapor do etanol. Adaptado de HARYANTO <i>et al.</i> , 2005.....	12
Figura 2.6 – Perfis de dessorção de etanol à temperatura programada para La ₂ O ₃ (a); 20% Ni/La ₂ O ₃ (b); γ -Al ₂ O ₃ (c) e 20% Ni/ γ -Al ₂ O ₃ (d). Condições experimentais: vazão da mistura de adsorção = 50 mL min ⁻¹ ; massa de catalisador = 100 mg; taxa de aquecimento = 15 K min ⁻¹ e pressão atmosférica. Adaptado de FATSIKOSTAS <i>et al.</i> , (2004).....	13
Figura 2.7 - Perfis de TPD de etanol obtidos para o catalisador Co/CeO ₂ . (Adaptado de LIMA <i>et al.</i> , 2009).	15
Figura 2.8 - Micrografias de transmissão eletrônica de alta resolução do Co/CeO ₂ após a reação de reforma a vapor de etanol a 500° C e utilizando razão molar H ₂ O / Etanol = 3 (Adaptado de LIMA <i>et al.</i> , 2009).	16
Figura 2.9 - Seletividade a hidrogênio na reação de reforma a vapor do etanol para catalisadores suportados em NTC. Adaptado de SEELAM <i>et al.</i> , (2010).....	20
Figura 2.10 - Esquema de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (a) e parede simples(b). Adaptado de CAPAZ <i>et al.</i> (2003).....	25
Figura 2.11 - Esquema da densidade eletrônica de um nanotubo (BLASE <i>et al.</i> , 1994).	25
Figura 2.12 - Esquema da funcionalização de NTC: abertura das extremidades (a), rompimento lateral (b) e inserção de grupos funcionais laterais(c).....	28
Figura 2.13 – Espectro Raman de nanotubos de carbono obtido de uma amostra de SWCNTs (diâmetro em torno de 1,07 nm) diluída com KBr. Adaptado de BELIN <i>et al.</i> (2005).....	31

Figura 2.14 – Espectro Raman de nanotubos de carbono de múltiplas paredes sem tratamento químico (a) e com tratamento oxidativo (b). Adaptado de STOBINSKI <i>et al.</i> (2010).	32
Figura 2.15 – Difratoograma de raios-X de nanotubos de carbono de múltiplas paredes com os principais picos representados pelos respectivos índices de Miller. Resíduos de catalisadores (Co e Mo) são representados pelos asteriscos (BELIN <i>et al.</i> , 2005). 33	33
Figura 2.16 - Espectros de FTIR de nanotubos de carbono de multiplas paredes oxidados e não oxidados com HNO ₃ (Adapatado de STOBINSKI <i>et al.</i> , 2010).	35
Figura 2.17 – Análise termogravimétrica de NTC purificado (SHANOV <i>et al.</i> 2006)....	36
Figura 2.18 - Micrografia de transmissão de nanotubos de carbono (MWCNT) com diâmetro aproximado de 65 nm (a) e ampliação das paredes dos nanotubos(b). Adaptado de BELIN <i>et al.</i> (2005).	38
Figura 2.19 - Imagens de TEM e distribuição de tamanho de partículas do catalisador de Rh/NTC. Particulas internas aos NTCs (a) e partículas externas aos NTCs (b). Adaptado de PAN <i>et al.</i> (2007).	38
Figura 3.1 – Unidade experimental utilizada para os testes catalíticos.	49
Figura 4.1 - Difratoogramas de raios-X do NTC (a), NTC_H ₂ O ₂ (b) e NTC_ HNO ₃ (c). .	52
Figura 4.2 - Espectros Raman do NTC (a), NTC_H ₂ O ₂ (b) e NTC_HNO ₃ (c).	54
Figura 4.3 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações da amostra NTC (40 000 x (a), 50 000 x (b), 100 000 x (c) e 400 000 x (d)).	56
Figura 4.4 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações da amostra NTC_H ₂ O ₂ (20 000 x (a), 50 000 x (b), 100 000 x (c) e 200 000 x (d)).	57
Figura 4.5 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações da amostra NTC_HNO ₃ (50 000 x (a), 100 000 x (b), 200 000 x (c) e 200 000 x (d)).	58
Figura 4.6 - Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra NTC. .	59
Figura 4.7 - Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra NTC_H ₂ O ₂	59
Figura 4.8 - Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra NTC_HNO ₃	60

Figura 4.9 – Espectros de FTIR de NTC (a), NTC_H ₂ O ₂ (b) e NTC_HNO ₃ (c).	61
Figura 4.10 - Perfis de formação de CH ₄ (a), H ₂ O (b), CO (c), CO ₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra NTC.	64
Figura 4.11 - Perfis de formação de CH ₄ (a), H ₂ O (b), CO (c), CO ₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra NTC_H ₂ O ₂	66
Figura 4.12 - Perfis de formação de CH ₄ (a), H ₂ O (b), CO (c), CO ₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra NTC_HNO ₃	68
Figura 4.13 - Grupos funcionais oxigenados ácidos e básicos possíveis de serem encontrados na superfície do carbono: carboxila (a), lactona (b), hidroxila (c), carbonil (d), quinona (e), éter (f), pirona (g), anidrido (h), cromeno (i), lactol (j) e densidade de elétrons ρ no carbono (k). Adaptado de SERP (2009).....	69
Figura 4.14 – Perfis de formação de H ₂ (a), CH ₄ (b), H ₂ O (c), C ₂ H ₄ (d), CO (e), C ₂ H ₅ OH (f), C ₂ H ₄ O (g) e CO ₂ (h) observados durante o TPD de etanol da amostra NTC.	70
Figura 4.15 - Esquema da interação entre uma molécula de etanol e uma folha de grafeno, modelado considerando um nanotubo com diâmetro infinito (zero de curvatura). Adaptado de PANKEWITS <i>et al.</i> (2010).....	71
Figura 4.16 - Esquema da adsorção de metanol nos defeitos de nanotubos de carbono do tipo armchair (a) e zigzag (b). Adaptado de TANG (2010).	72
Figura 4.17 – Proposta de esquema da formação de acetaldeído considerando a adsorção do etanol em um defeito que contenha a função oxigenada quinona.	72
Figura 4.18 – Proposta de esquema da formação de acetaldeído considerando a adsorção do etanol em um sítio que contenha insaturações.....	73
Figura 4.19 - Perfis de formação de H ₂ (a), CH ₄ (b), H ₂ O (c), C ₂ H ₄ (d), CO (e), C ₂ H ₅ OH (f), C ₂ H ₄ O (g) e CO ₂ (h) observadas durante o TPD “em branco” da amostra NTC.....	74
Figura 4.20 - Perfis de formação de H ₂ (a), CH ₄ (b), H ₂ O (c), C ₂ H ₄ (d), CO (e), C ₂ H ₅ OH (f), C ₂ H ₄ O (g) e CO ₂ (h) observados durante o TPD de etanol da amostra NTC_H ₂ O ₂	75
Figura 4.21 - Perfis de formação de H ₂ (a), CH ₄ (b), H ₂ O (c), C ₂ H ₄ (d), CO (e), C ₂ H ₅ OH (f), C ₂ H ₄ O (g) e CO ₂ (h) observados durante o TPD de etanol da amostra NTC_HNO ₃	76
Figura 4.22 - Conversão de etanol durante a reação de reforma a vapor (T = 500° C; (H ₂ O/Etanol) _{molar} = 3) sem catalisador (a), NTC (b), NTC_H ₂ O ₂ (c) e NTC_HNO ₃ (d)..	78

Figura 4.23 - Difratoformas de raios-X de Co/NTC (a), Co/NTC_H ₂ O ₂ (b) e Co/NTC_HNO ₃ (c).....	79
Figura 4.24 – Imagem de microscopia de varredura do Co/ NTC (a) e mapeamento por EDS da superfície (b).....	80
Figura 4.25 – Imagem de microscopia de varredura do Co/NTC (a) e mapeamento por EDS da superfície (b).....	80
Figura 4.26 – Imagem de microscopia de varredura do Co/NTC_H ₂ O ₂ (a) e mapeamento por EDS da superfície (b).....	81
Figura 4.27 – Imagem de microscopia de varredura do Co/NTC_H ₂ O ₂ (a) e mapeamento por EDS da superfície (b).....	81
Figura 4.28 – Imagem de microscopia de varredura do Co/ NTC_HNO ₃ (a) e mapeamento por EDS da superfície (b).....	82
Figura 4.29 – Imagem de microscopia de varredura Co/ NTC_HNO ₃ (a) e mapeamento por EDS da superfície (b).	82
Figura 4.30 - Perfis de formação de CH ₄ (a), H ₂ O (b), CO (c), CO ₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra Co/NTC.....	83
Figura 4.31 - Perfis de formação de CH ₄ (a), H ₂ O (b), CO (c), CO ₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra Co/NTC_H ₂ O ₂	84
Figura 4.32 - Perfis de formação de CH ₄ (a), H ₂ O (b), CO (c), CO ₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra Co/NTC_HNO ₃	85
Figura 4.33 - Espectros de XPS do Co nível 2p _{3/2} das amostras Co/NTC impregnadas e secas (a), reduzidas e passivadas (b) e reduzidas <i>in-situ</i> (c).....	87
Figura 4.34 - Espectros de XPS do Co nível 2p _{3/2} das amostras Co/NTC_H ₂ O ₂ impregnadas e secas (a), reduzidas e passivadas (b) e reduzidas <i>in-situ</i> (c).....	88
Figura 4.35 - Espectros de XPS do Co nível 2p _{3/2} das amostras Co/NTC_ HNO ₃ impregnadas e secas (a), reduzidas e passivadas (b) e reduzidas <i>in-situ</i> (c).....	88
Figura 4.36- Esquema das etapas de redução e passivação das amostras com as formas de cobalto presentes em cada uma delas.....	89
Figura 4.37 - Perfis de formação de H ₂ (a), CH ₄ (b), H ₂ O (c), C ₂ H ₄ (d), CO (e), C ₂ H ₅ OH (f), C ₂ H ₄ O (g) e CO ₂ (h) observados durante o TPD de etanol da amostra Co/NTC....	91

Figura 4.38 - Perfis de formação de H ₂ (a), CH ₄ (b), H ₂ O (c), C ₂ H ₄ (d), CO (e), C ₂ H ₅ OH (f), C ₂ H ₄ O (g) e CO ₂ (h) observados durante o TPD de etanol da amostra Co/NTC_H ₂ O ₂	92
Figura 4.39 - Perfis de formação de H ₂ (a), CH ₄ (b), H ₂ O (c), C ₂ H ₄ (d), CO (e), C ₂ H ₅ OH (f), C ₂ H ₄ O (g) e CO ₂ (h) observados durante o TPD de etanol da amostra Co/NTC_HNO ₃	93
Figura 4.40 - Conversão de etanol para os catalisadores Co/NTC (a), Co/NTC_H ₂ O ₂ (b) e Co/NTC_HNO ₃ (c) para a reação de reforma a vapor do etanol.	94
Figura 4.41 - Distribuição de produtos e conversão de etanol para a reação de reforma a vapor do etanol empregando o catalisador Co/NTC.....	95
Figura 4.42 - Distribuição de produtos e conversão de etanol para a reação de reforma a vapor do etanol empregando o catalisador Co/NTC_H ₂ O ₂	96
Figura 4.43 - Esquema da desativação do cobalto e atividade (baixa) do suporte após desativação.	96
Figura 4.44 - Distribuição de produtos e conversão de etanol para a reação de reforma a vapor do etanol empregando o catalisador Co/NTC_HNO ₃	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Valores de energia do hidrogênio e outros combustíveis. Adaptado de: EDWARDS <i>et al.</i> , 2008.....	5
Tabela 2.2 - Principais vantagens e desvantagens dos catalisadores para reforma a vapor do etanol. Adaptado de: XUAN <i>et al.</i> 2009.....	17
Tabela 2.3 - Comparação do desempenho de catalisadores a base de metais nobres suportados em Al ₂ O ₃ na reação de reforma do etanol. Adaptado de NI <i>et al.</i> , (2007). 18	
Tabela 2.4 - Características dos SWCNT e MWCNT (SERP, 2009).	26
Tabela 2.5 - Exemplos representativos de reações empregando metais suportados em NTC.....	27
Tabela 2.6 – Atribuição das bandas de absorção dos espectros FTIR de NTC's. Adaptado de STOBINSKI <i>et al.</i> (2010).....	34
Tabela 2.7 - Estabilidade térmica de materiais carbonáceos em uma atmosfera contendo oxigênio (Adaptado de SERP <i>et al.</i> 2003).	37
Tabela 2.8 -Resultados de XPS do Co no nível 2p _{3/2} obtidos da literatura. Adaptado de MOULDER <i>et al.</i> , 1992; KHASSIN <i>et al.</i> , 2001; BRUNDLE <i>et al.</i> , 1976	40
Tabela 3.1 – Códigos das amostras.....	43
Tabela 4.1 - Valores de área específica dos suportes.....	51
Tabela 4.2 - Teor de carbono dos nanotubos de carbono comercial e funcionalizados.	52
Tabela 4.3 – Razões entre as intensidades dos picos (1 0 0) e (0 0 2) obtidos por DRX.....	53
Tabela 4.4 - Valores da média da razão I _D /I _G dos nanotubos de carbono comercial e funcionalizados.	55
Tabela 4.5 – Porcentagem de perda de massa e temperatura máxima de decomposição das amostras.	60
Tabela 4.6 - Energia de ligação e largura do pico a meia altura do Co nível 2p _{3/2} obtidos por XPS das amostras.....	89
Tabela 4.7 - Concentração dos elementos presentes na superfície das amostras (at.%) por XPS.	90

1. Introdução

Desde os primórdios da humanidade, o homem faz uso de energia em seu cotidiano para suprir suas mais diversas necessidades. Inicialmente baseada na força muscular (humana e animal), recursos hídricos (força de correntezas) e eólicos (ventos que moviam caravelas e moinhos, por exemplo), a geração de energia teve na Revolução Industrial, um ponto crucial para o desenvolvimento da matriz energética mundial. Empregando o vapor como força motriz para seu funcionamento, as máquinas logo passaram a utilizar a energia elétrica gerada a partir do carvão que, por fim, evoluiu para o emprego do petróleo como fonte de energia.

Concomitantemente à evolução energética, o homem passou a sofrer as conseqüências por ela proporcionadas: efeito estufa, mudanças climáticas, desastres ambientais e a assustadora possibilidade de esgotamento de reservas de petróleo no futuro. Neste contexto, a energia produzida a partir de fontes renováveis (energia eólica, hídrica, solar, a partir de biomassa) desponta como uma alternativa bastante promissora no sentido de minimizar os impactos ambientais.

Na busca por um combustível minimamente poluente, renovável e que concilie positivamente o custo-benefício para sua geração, o hidrogênio tem sido alvo de diversos estudos científicos para a geração de energia elétrica empregando células a combustível, tendo em vista que o único subproduto gerado é a H_2O .

Atualmente, a maior parte do hidrogênio produzido é proveniente da reforma do gás natural (metano) sendo que a utilização desta tecnologia carrega os problemas relacionados à emissão de poluentes e caráter não renovável (PARIENTE *et al.*, 2007).

O uso de biomassa e seus derivados (etanol, por exemplo) parece ser uma alternativa interessante na obtenção do H_2 “limpo” baseando-se no fato de que, além de ser renovável, a quantidade de CO_2 emitida para a atmosfera é bastante reduzida em virtude da absorção deste durante o próprio crescimento da biomassa (fotossíntese). Sem dúvida, avaliando a infra-estrutura tecnológica e logística nacional de produção e distribuição associada ao benefício ambiental por ele proporcionado, o

etanol emerge como a principal fonte a ser empregada em tecnologias para produção de hidrogênio no país(SILVEIRA *et al.*, 2009).

Os processos que utilizam etanol para geração de H₂ baseiam-se, principalmente, em três reações catalíticas: a oxidação parcial, a reforma a vapor e a reforma oxidativa. De forma geral, os grandes desafios que circundam esses processos são a formação de subprodutos e a desativação catalítica por formação de espécies carbonáceas. Assim sendo, o desenvolvimento de catalisadores ativos e estáveis, no sentido de evitar/minimizarem a formação de carbono, é o pilar central destes processos.

Diversos estudos sobre catalisadores para a reforma a vapor do etanol mostram que além da escolha da fase ativa, a determinação do suporte exerce direta influência na reação. Metais (Ni, Co, Cu) e metais nobres (Rh, Ru, Pd, Pt) suportados têm sido bastante testados na reforma a vapor do etanol, contudo o cobalto tem sido extensivamente estudado como alternativa aos metais nobres, em virtude de seu menor custo. Entretanto, apesar da alta atividade que os catalisadores de cobalto suportado possuem, o problema da estabilidade é o grande obstáculo. Diferentes abordagens, tais como o aumento da razão molar na alimentação de vapor / etanol, modificação de suportes e do controle do tamanho de partículas da fase ativa têm sido propostos como uma forma de evitar ou minimizar a formação de carbono (KARIM *et al.*, 2010; BUSCA *et al.* 2010; SEELAM *et al.*, 2010; CAI *et al.*, 2008; LLORCA *et al.*,2002)

Assim, identificada a necessidade de desenvolvimento e aplicação de catalisadores ativos e estáveis para a reação de reforma a vapor do etanol, o principal objetivo deste trabalho foi o de sintetizar, caracterizar e avaliar na reforma a vapor do etanol catalisadores de cobalto suportados em nanotubos de carbono previamente submetidos a tratamentos oxidativos com H₂O₂ e HNO₃ ou não (1%Co/NTC, 1%Co/NTC_H₂O₂ e 1%Co/NTC_HNO₃).

2 Revisão Bibliográfica

2.1 A geração de energia elétrica e os problemas ambientais

A geração global de energia elétrica baseia-se, hoje em dia, principalmente na queima de combustíveis fósseis, como pode ser visualizado na Figura 2.1 que apresenta a geração de eletricidade no mundo em função da fonte para os anos de 1973 e 2007. Ao analisar-se essa figura fica claro que apesar de ter havido uma redução drástica no uso de petróleo para a geração de energia elétrica, os combustíveis fósseis ainda correspondem a mais de 67,9% da matriz, com as fontes renováveis tais como a geotérmica, hidráulica, a solar e a eólica representando uma pequena parcela (apenas 2,6% do total).

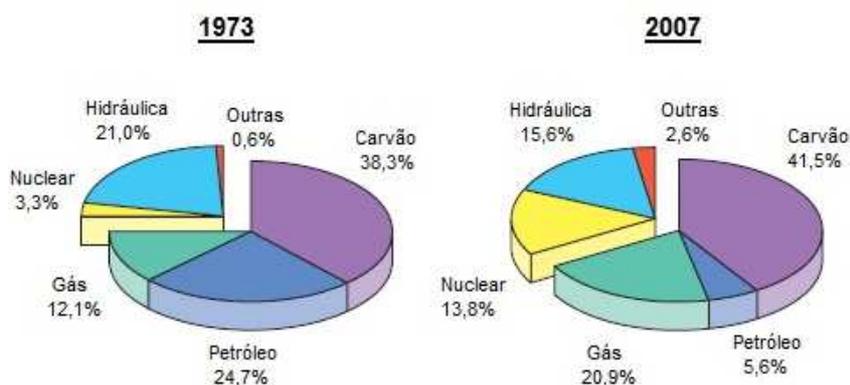


Figura 2.1 - Geração de eletricidade por fonte nos anos de 1973 e 2007 (Key World Energy statistics, IEA 2009).

Apesar do uso de fontes renováveis na geração de energia elétrica ter crescido a partir de 1973, a necessidade de se aumentar sua participação na matriz energética é evidente quando fatores ambientais são considerados. A geração de eletricidade a partir de fontes fósseis contribui para o aumento da emissão de gases que promovem o efeito estufa, principalmente o CO₂, que causam os problemas climáticos atuais.

De acordo com um estudo realizado pela Agência Internacional de Energia (IEA) em 2009, as emissões mundiais de CO₂ provenientes da queima de combustíveis fósseis para a produção de energia praticamente dobraram entre os anos de 1973 e 2007, mostrando a necessidade de minimizar a utilização desse tipo de combustível de forma a se reduzir os impactos sobre o meio ambiente. O gráfico

apresentado na Figura 2.2 mostra a contribuição de cada tipo de combustível sobre a quantidade de CO₂ emitida em mega toneladas nos anos de 1973 e 2007.

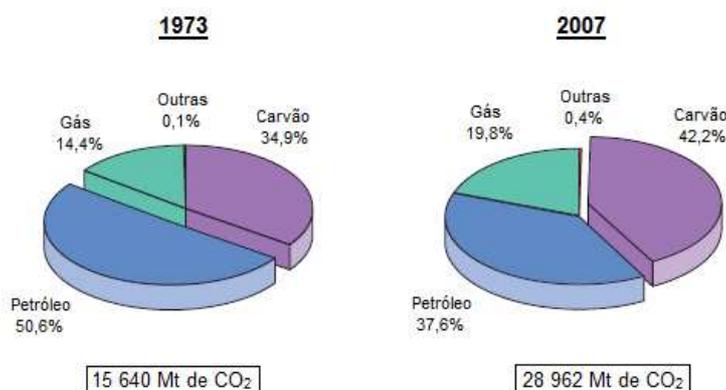


Figura 2.2 - Emissão de CO₂ por fonte nos anos de 1973 e 2007 (Key World Energy statistics, IEA 2009).

Se mantida nas próximas décadas, a tendência observada na Figura 2.2 conduzirá a um aumento dos desequilíbrios ambientais já sentidos pela sociedade, podendo chegar-se a uma situação irreversível. Segundo CONTE *et al.* (2001), o nível sustentável de CO₂ na atmosfera deve ser inferior a 550 ppm para que se minimizem os efeitos, já notados, das mudanças climáticas. Para tanto, há a necessidade de se reduzir em 50% as emissões de gases causadores do efeito estufa até o ano de 2050.

Na contramão dessa necessidade, estão o crescimento populacional e econômico que levam a um maior consumo energético e, conseqüentemente, ao aumento das emissões de gases causadores do efeito estufa, se o modelo atual baseado em combustíveis fósseis for mantido. Assim, fica clara a necessidade de mudanças deste cenário baseado em combustíveis fósseis a fim de se reduzir as emissões antropogênicas de CO₂ (EDWARDS *et al.*, 2008). Além disto, a maior parte das reservas de combustíveis fósseis estão concentradas em regiões geográficas de grande instabilidade política, o que pode acarretar grandes flutuações nos preços (BARBIR, 2009).

O desenvolvimento de tecnologias alternativas baseadas em fontes renováveis permitiria reduzir a dependência pelos combustíveis fósseis. Dentre os processos que envolvem a geração de energia “limpa”, ou seja, com baixos níveis de emissão de CO₂, aqueles baseados em fontes renováveis tais como a eólica, a solar, a geotérmica e biomassa surgem como alternativas potenciais para a minimização do problema do

efeito estufa. No entanto, de acordo com SERRANO *et al.* (2009), a maior parte destes processos esbarram em limitações econômicas e tecnológicas.

Uma alternativa à utilização de combustíveis fósseis que tem sido bastante estudada é a utilização de hidrogênio para a obtenção de eletricidade em células a combustível. Isto permitiria não só a minimização dos impactos ambientais, mas também traria uma série de outros benefícios tais como maior eficiência energética e possibilidade de geração distribuída de energia.

2.2 Hidrogênio como alternativa energética

O hidrogênio é um vetor energético com elevado potencial para geração de eletricidade, quando comparado aos combustíveis fósseis, principalmente por possuir como subproduto da produção de energia a água. Na verdade o H₂ é um transportador de energia, pois armazena energia química na ligação H-H que é liberada ao se combinar com o oxigênio gerando apenas como subproduto a água. Com isso, dependendo da sua origem, a energia obtida do hidrogênio apresenta os benefícios ambientais requeridos para se atingir a sustentabilidade (NAVARRO *et al.*, 2007).

Outra característica benéfica da utilização do hidrogênio é a elevada densidade energética já que possui energia específica superior às fontes tradicionalmente empregadas, como apresenta a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Valores de energia do hidrogênio e outros combustíveis. Adaptado de: EDWARDS *et al.*, 2008.

Combustível	Energia Específica (kWh/kg)
Hidrogênio líquido	33,3
Hidrogênio gasoso (200bar)	33,3
Gás natural líquido	13,9
Gás natural (200bar)	13,9
Petróleo	12,8
Diesel	12,6
Carvão	8,2
NH ₃ BH ₃	6,5
Metanol	5,5
Lenha	4,3
Eletricidade (Bateria de Íon-Li)	0,55

A geração de energia através do hidrogênio pode assumir, ainda, um caráter social relevante no sentido de poder permitir um maior acesso à eletricidade por parte de comunidades remotas. Esta tecnologia permite a descentralização da geração de energia já que se passa a ter diversas pequenas unidades geradoras distribuídas ao longo de uma região, o que permite levar eletricidade às regiões mais remotas. Além disso, a possibilidade dos grandes “apagões” seria minimizada, pois a dependência dos grandes distribuidores de energia seria reduzida (WINTER, 2009). Entretanto, isto se torna uma verdade dependendo de como o H₂ será produzido, ou seja, como será a sua distribuição.

Dessa forma, o emprego do hidrogênio em células a combustível apresenta grande potencial para a geração de energia elétrica em fontes estacionárias de pequeno e médio porte e em aplicações veiculares (LIGURAS *et al.*, 2003). Entretanto, o hidrogênio deve ser obtido a partir de fontes renováveis para que a geração de energia elétrica seja sustentável.

2.3 Fontes para geração de hidrogênio

O hidrogênio pode ser produzido tanto a partir de fontes não renováveis (gás natural, carvão e petróleo) quanto de fontes renováveis (biomassa, líquidos derivados de biomassa, água). De acordo com PARIENTE *et al.*, (2007), aproximadamente 95% da produção de hidrogênio é proveniente da reforma do gás natural, ou seja, a partir de uma fonte ambientalmente desfavorável, visto que essa rota está vinculada à co-produção de gases do efeito estufa.

Desse modo, fica evidente que os possíveis benefícios ambientais obtidos pela utilização do hidrogênio como alternativa energética só ocorrerão quando este passar a ser produzido de forma sustentável, isto é, a partir de fontes renováveis, como, por exemplo, a biomassa. A Figura 2.3 ilustra as principais tecnologias envolvidas na geração de hidrogênio a partir de biomassa.

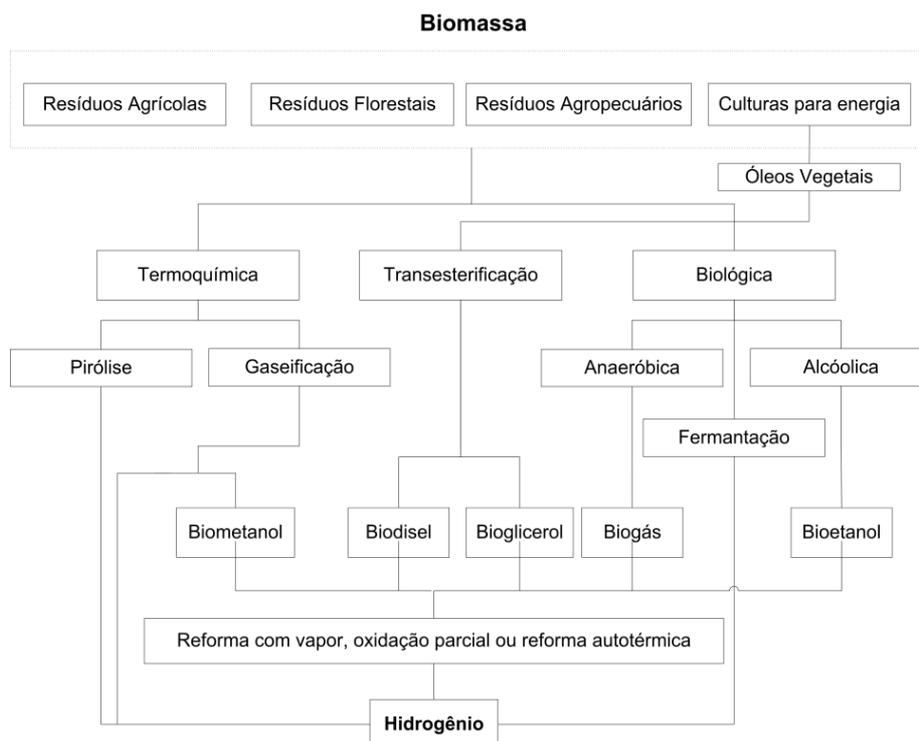


Figura 2.3 - Tecnologias de produção de hidrogênio a partir da biomassa. Adaptado de XUAN *et al.*, 2009.

Contudo, o emprego de biomassa para a geração de hidrogênio é vinculada à região na qual há oferta de determinada matéria prima. O emprego do bagaço de cana-de-açúcar para produção de energia, por exemplo, depende das regiões onde existam usinas de álcool/açúcar. Já os processos que utilizam resíduos agropecuários para obtenção de hidrogênio limitam-se, obviamente, a regiões com intensa atividade pecuária.

Por outro lado, os combustíveis derivados da biomassa, como por exemplo, o bioetanol quando comparados com a biomassa, segundo a ótica da dependência regional, apresentam a vantagem, em âmbito nacional, por já possuir um sistema de produção e distribuição mais facilitados, uma vez que há postos de álcool por todo o território do país.

2.3.1 Vantagens da utilização do bioetanol na geração de H₂

A utilização do bioetanol para a geração de hidrogênio desperta particular interesse, quando comparado aos demais biocombustíveis concorrentes, em virtude da sua baixa toxicidade, baixo custo de produção, teor relativamente elevado de hidrogênio e oferta elevada. Além disso, a tecnologia envolvida na produção de etanol

a partir de biomassa já é bem conhecida, principalmente, no Brasil que é pioneiro neste ramo (NAVARRO *et al.*, 2007).

Somando-se ao pioneirismo brasileiro na geração de etanol a partir do processo fermentativo da cana-de-açúcar, a distribuição geográfica das unidades produtoras de etanol acrescenta pontos positivos quanto à sua utilização como fonte renovável na produção de hidrogênio, tendo em vista a proximidade com os principais centros (regiões centro-sul e nordeste) do país o que viabiliza um escoamento menos complexo do biocombustível. Na verdade, a grande vantagem de se produzir H₂ a partir do etanol baseia-se no fato de já existir uma infra-estrutura de produção e distribuição (postos de etanol em todo o país) bem estabelecida, visto que a distribuição (transporte) do hidrogênio é um dos principais pontos responsáveis por seu elevado custo final. Assim, por ser líquido e de fácil transporte, o etanol empregado com essa finalidade permitira reduzir bastante os custos de transporte do H₂ viabilizando sua utilização na geração de eletricidade.

Contudo, a principal vantagem da utilização do etanol, frente aos demais candidatos para se produzir hidrogênio é, sem dúvida, a redução de impactos negativos sobre o meio ambiente, já que ao se gerar etanol seguindo o processo tradicional, a partir da cana-de-açúcar, há uma acentuada redução nas emissões de dióxido de carbono para a atmosfera. Esse processo, conhecido como ciclo do CO₂ consiste, basicamente, na reabsorção de grande parte do gás emitido pela queima do etanol durante o seu crescimento da cana-de-açúcar através da fotossíntese, conforme é mostrado na Figura 2.4. Dessa forma, o saldo final de CO₂ na atmosfera é consideravelmente menor do que o resultante dos combustíveis fósseis, além de serem praticamente isentos de gases contendo enxofre como ocorre nesses últimos (SILVEIRA *et al.*, 2009).

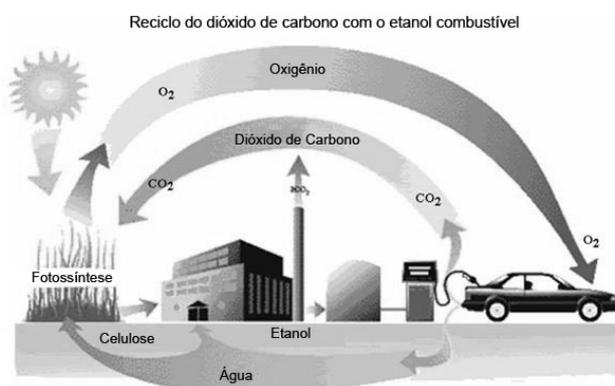
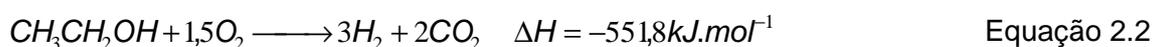
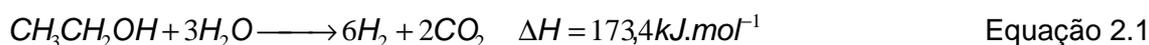


Figura 2.4 - Reciclo do CO₂ na produção de etanol a partir de cana-de-açúcar (SILVEIRA *et al.*, 2009).

2.4 Tecnologias para geração de hidrogênio a partir do etanol

As principais tecnologias para a produção de hidrogênio são: a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma a vapor oxidativa que é basicamente a resultante da combinação das duas primeiras, conforme equações 2.1 – 2.3, respectivamente (PISCINA *et al.*, 2008; RABENSTEIN *et al.*, 2008). A escolha da tecnologia a ser empregada na geração de hidrogênio é fortemente vinculada à sua aplicação e às características de cada uma delas.



O processo de reforma a vapor possui a vantagem de produzir um maior rendimento de hidrogênio, mas é uma reação fortemente endotérmica e, portanto, requer grande quantidade de energia para o processo catalítico de quebra das moléculas de C₂H₅OH na presença de vapor d'água para a formação de H₂ e CO₂ a altas temperaturas (Equação 2.1, PISCINA *et al.*, 2008).

Já a reação de oxidação parcial do etanol, representada pela Equação 2.2, não apresenta o problema da demanda de energia por ser exotérmica e desta maneira elimina a necessidade de altas temperaturas, podendo ser conduzida a temperaturas mais baixas. A reação de oxidação parcial do etanol apresenta, entretanto, como principais desvantagens, uma maior dificuldade do controle da reação devido à liberação de energia, menor rendimento em hidrogênio e uma extensa faixa de limite de inflamabilidade, além de existir a necessidade de se trabalhar com etanol anidro e oxigênio puro, o que eleva o custo da operação consideravelmente. Uma forma de se minimizar os custos envolvidos no fornecimento de oxigênio ao sistema é a utilização de ar. Porém isso leva a uma grande diluição do hidrogênio efluente do sistema requerendo, assim, a separação dos mesmos para ser fornecido à célula a combustível (NAVARRO *et al.*, 2007; NI *et al.*, 2007; LIMA *et al.*, 2009).

A reforma oxidativa do etanol, Equação 2.3, é uma combinação entre a reforma a vapor e a oxidação parcial, na busca de um mínimo de energia que seja suficiente

para manter a temperatura necessária para que o processo de reforma ocorra com produção elevada de hidrogênio.

Neste processo, com a utilização de composições adequadas de água, etanol e oxigênio pode-se ter um $\Delta H=0$, ou seja, a reação de combustão do etanol fornece o calor necessário para a reforma a vapor do etanol, não sendo necessário o fornecimento de calor externo. Todavia, o mesmo efeito de diluição do hidrogênio efluente com N_2 , característico da oxidação parcial, interfere na reforma neste tipo de reação (RABENSTEIN *et al.*, 2008; CAI *et al.* 2008).

Uma desvantagem comum a todas as três rotas é, de acordo com HARYANTO *et al.* (2005), a existência de uma série de outras reações termodinamicamente possíveis que podem ocorrer paralelamente à reação principal dependendo do catalisador utilizado e das condições reacionais. As principais reações que podem ocorrer, são representadas pelas Equações de 2.4 a 2.13.

- Decomposição do etanol



- Hidrogenólise do etanol a CH_4 e H_2O



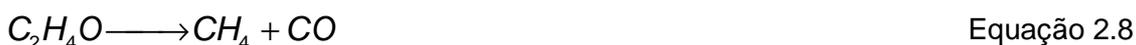
- Desidratação do etanol a etileno



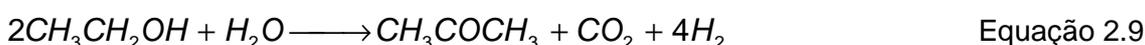
- Desidrogenação do etanol a acetaldeído



- Decomposição do acetaldeído a CH_4 e CO



- Formação de acetona



- Reforma a vapor do CH₄



- Reforma seca do CH₄



- Deslocamento da água



- Metanação



2.5 Mecanismo de reação e desativação de catalisadores para a reforma a vapor do etanol

A reforma a vapor do etanol é uma reação bastante complexa, onde caminhos de reação distintos são possíveis. O catalisador empregado exerce papel fundamental no favorecimento de um ou de outro caminho, isto é, em função do catalisador empregado rotas e intermediários diferentes podem ser observados. HARYANTO *et al.*, (2005) apresentaram um esquema que mostra esses diferentes caminhos que podem ocorrer na reforma a vapor do etanol (Figura 2.5).

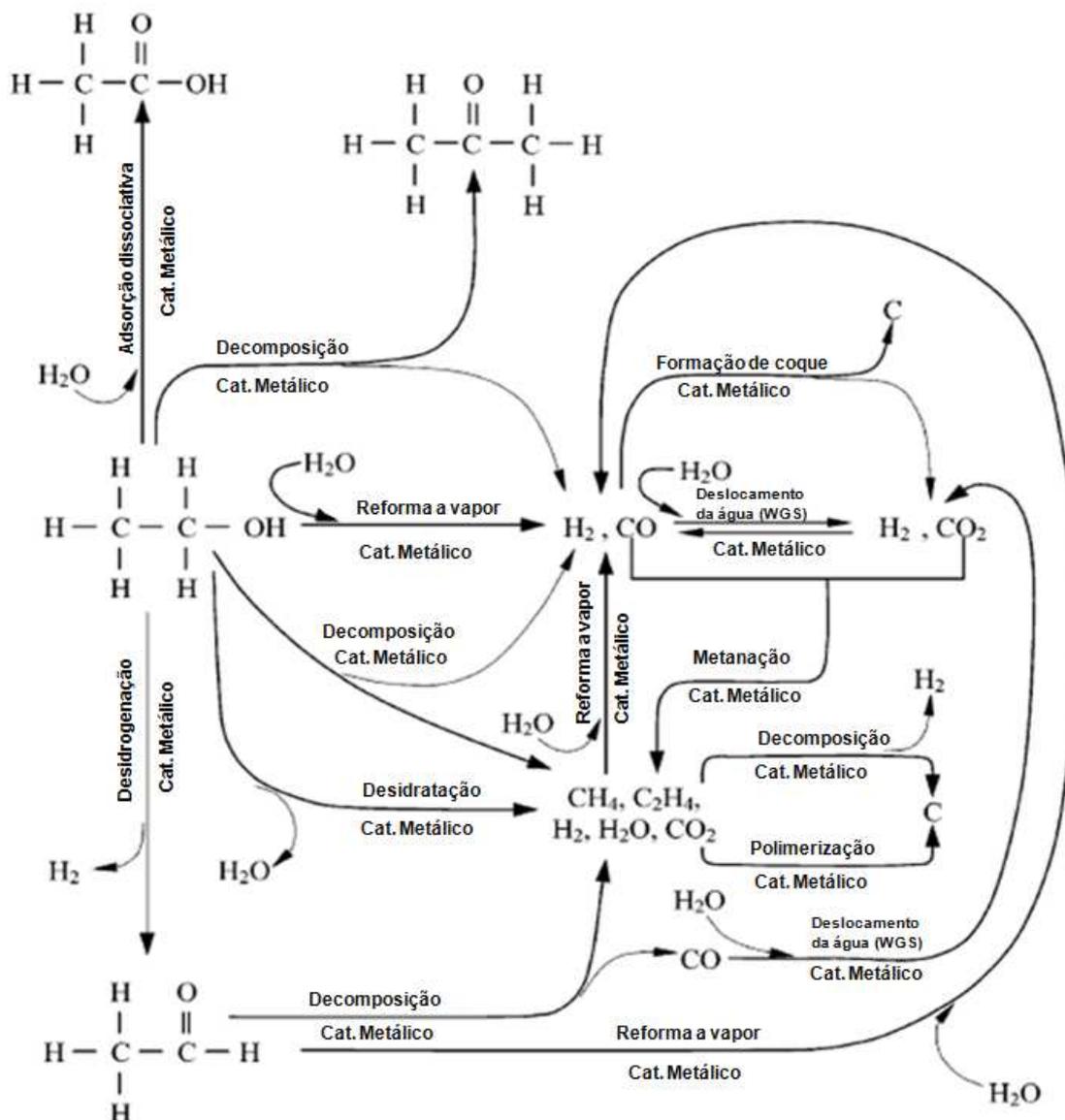


Figura 2.5 – Esquema dos possíveis caminhos de reação para a reforma a vapor do etanol. Adaptado de HARYANTO *et al.*, 2005.

FATSIKOSTAS *et al.*, (2004) investigaram o mecanismo de reação para a reforma a vapor do etanol sobre Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/La₂O₃ e Ni /La₂O₃/ γ -Al₂O₃ utilizando as técnicas de dessorção de etanol à temperatura programada (TPD) e reação à temperatura programada (TPSR). Com o auxílio do TPD de etanol, Figura 2.6, os autores investigaram a interação do etanol com os catalisadores e seus respectivos suportes. Ao compararem os perfis de dessorção dos suportes La₂O₃ e γ -Al₂O₃ com os perfis dos catalisadores Ni/La₂O₃ e Ni/ γ -Al₂O₃ os autores verificaram perfis totalmente diferentes.

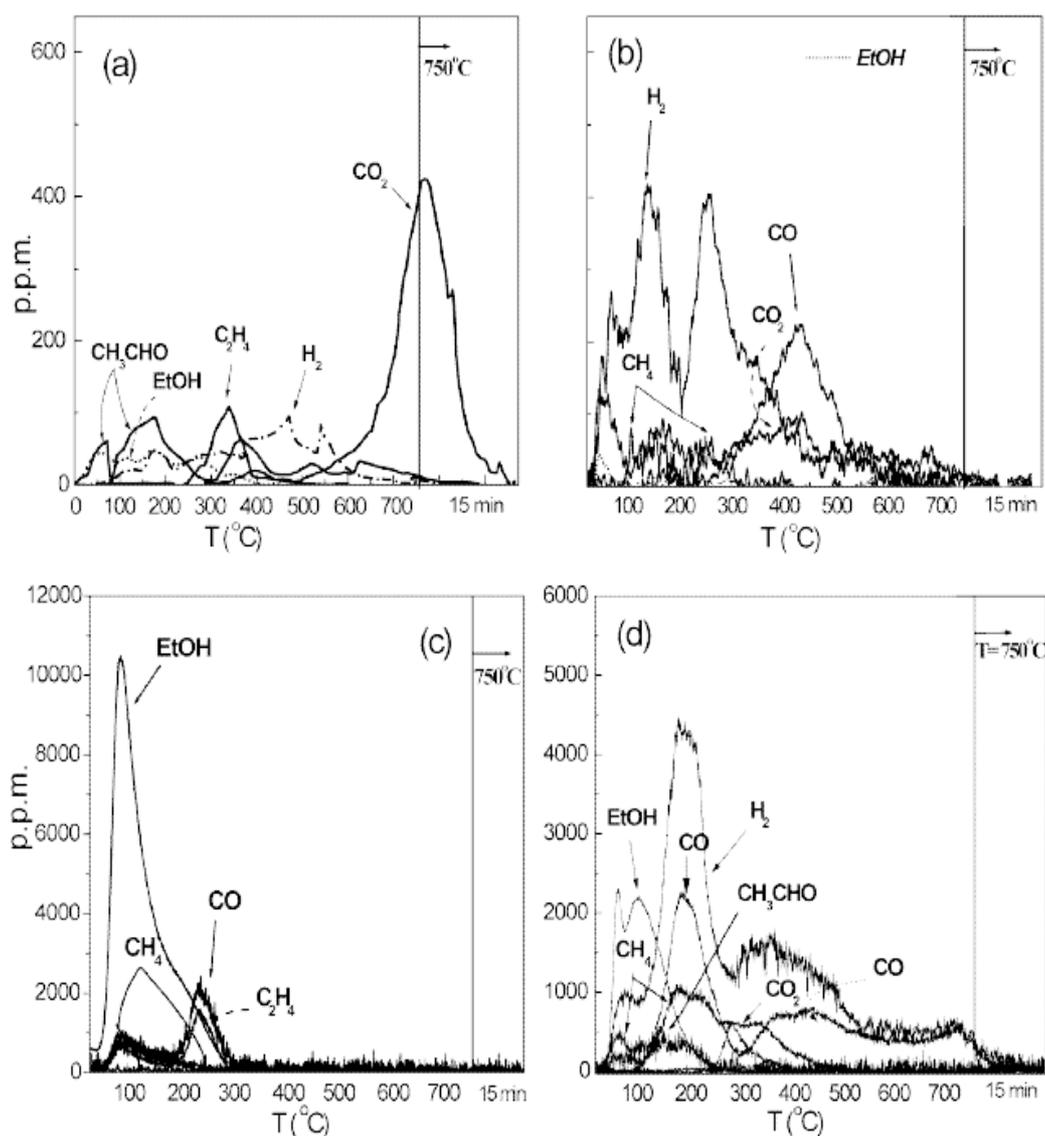


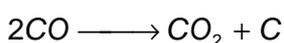
Figura 2.6 – Perfis de dessorção de etanol à temperatura programada para La_2O_3 (a); 20% $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ (b); $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) e 20% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (d). Condições experimentais: vazão da mistura de adosrção = 50 mL min^{-1} ; massa de catalisador = 100 mg ; taxa de aquecimento = 15 K min^{-1} e pressão atmosférica. Adaptado de FATSIKOSTAS *et al.*, (2004).

A análise do TPD de etanol do $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ (Figura 2.6.b) a temperaturas inferiores a 100°C mostrou que o etanol começou a ser decomposto, Equação 2.4, com máximo em 150°C . Já no catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 2.6.d) foi observado que, nessa mesma faixa de temperatura, ocorriam três fenômenos em paralelo: a dessorção do etanol; a decomposição do etanol (Equação 2.4) e a desidrogenação do etanol a acetaldeído (Equação 2.7).

A partir de aproximadamente 200°C , observa-se a produção de hidrogênio segundo um outro mecanismo surgindo duas hipóteses para explicar a detecção apenas de hidrogênio ambas baseando na desidrogenação do etanol a acetaldeído.

Uma dessas hipóteses é que o acetaldeído formado seria simultaneamente adsorvido no catalisador, enquanto, a outra se fundamenta na sua rápida decomposição. Ao atingir 450° C (máximo dos picos), os sinais de CO e CO₂, que evoluíram a partir dos 300° C, não eram mais acompanhados do sinal do H₂. Isto, segundo os autores, é, possivelmente, consequência da reação de espécies carbonáceas depositadas sobre o níquel com oxigênio adsorvido ou contido no próprio suporte.

O Ni/ γ -Al₂O₃, no intervalo de temperatura de 200 – 300° C, promoveu a desidrogenação e a decomposição do etanol (Equações 2.7 e 2.4). A presença de um pico largo de CO é proporcionado pela sua produção a temperaturas baixas que, em seguida, é retido pela superfície do catalisador sendo dessorvido à temperaturas elevadas. Além disso, reações como a de deslocamento da água (Equação 2.12) e a de Boudouard (Equação 2.14) passam a ser importantes a partir de 250° C.



Equação 2.14

Por fim, as reações de metanação do CO e CO₂ também são observadas no intervalo de temperatura do teste. Assim, os autores com auxílio das técnicas empregadas, apontam a desidrogenação do etanol a acetaldeído como a chave do processo de produção de hidrogênio a partir do etanol. Já FARJADO *et al.*, (2006) apresentaram o etileno, além do acetaldeído, como os intermediários na reação de reforma a vapor do etanol utilizando-se Ni/Al₂O₃.

LIMA *et al.*, (2009), estudaram o mecanismo de reação da reforma a vapor do etanol empregando CeZrO₂ e Pt/CeZrO₂. Foi proposto que o etanol adsorve dissociativamente formando espécies etóxi que podem reagir através de duas rotas diferentes: uma que consiste na decomposição destes e outra que se baseia na desidrogenação a acetaldeído e espécies acetil que são oxidados a espécies que podem sofrer decomposição produzindo CO e CO₂.

Num outro estudo de LIMA *et al.*, (2009), os autores mostram um comportamento semelhante ao estudarem mecanismo da reforma a vapor utilizando o cobalto suportado em céria. Neste, foi sugerido, através da análise de TPD de etanol (Figura 2.7) que o etanol adsorve, de forma dissociativa na superfície do catalisador, formando espécies etóxi que, a temperaturas baixas (397 K) se decompõem formando CH₄, H₂ e CO, sendo que o CO permaneceria adsorvido nesta temperatura. Já a

temperaturas elevadas (541 e 580 K) picos intensos de H₂ puderam ser observados, enquanto que o CH₄ surge num pico bastante discreto. A grande quantidade de hidrogênio produzida a altas temperaturas pode estar atribuída à dessorção deste formado pelas diferentes etapas de desidrogenação.

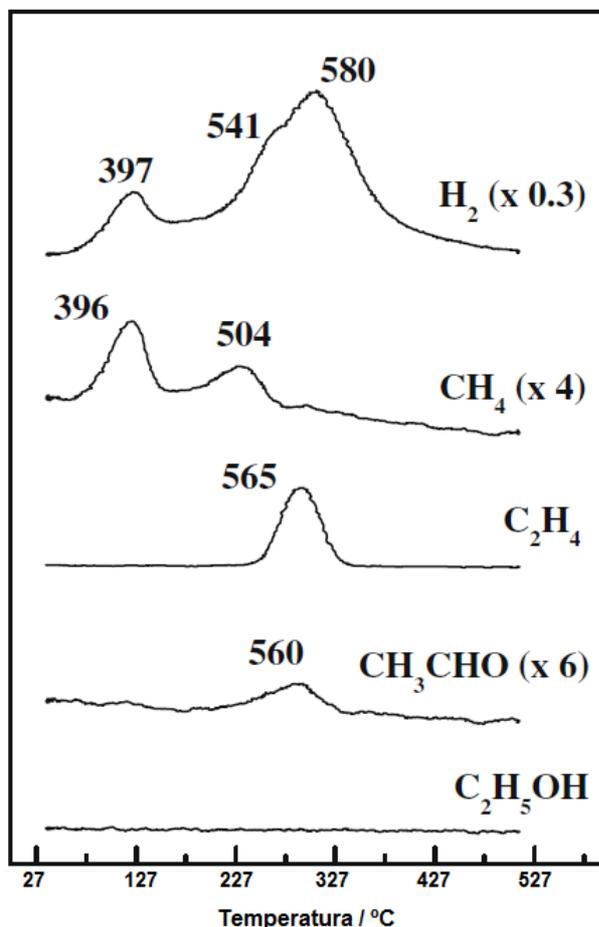
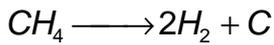


Figura 2.7 - Perfis de TPD de etanol obtidos para o catalisador Co/CeO₂. (Adaptado de LIMA *et al.*, 2009).

No que se refere à desativação de catalisadores na reação de reforma a vapor do etanol, a deposição de carbono é o principal fenômeno presente. Existem basicamente três reações, representadas pelas Equações 2.14 – 2.16, responsáveis pela desativação envolvendo a formação de estruturas de carbono sobre os catalisadores (DÖMÖK *et al.*, 2007; TRIMM, 1997).





Equação 2.16

De acordo com LIMA *et al.*, (2009) e SILVA *et. al*, (2010) as duas primeiras reações (Equações 2.14 e 2.15) são favorecidas quando as reações se processam a temperaturas mais baixas, enquanto que a reação de decomposição do metano (Equação 2.16) é promovida quando a reação ocorre a temperaturas elevadas. Quando metais como Ni e Co são utilizados como fase ativa para os catalisadores, o carbono formado se difunde através destes podendo arrastar as partículas metálicas através da formação de estruturas filamentosas que crescem a partir destas partículas podendo soltá-las do suporte. Por outro lado, quando metais nobres são empregados, ocorre o encapsulamento dos metais ou a formação de uma cobertura de carbono sobre o suporte.

WANG *et al.* (2008) estudaram a desativação por carbono de catalisadores de Co/CeO₂ e mostraram que a temperatura de reação influencia na natureza do carbono formado. Neste caso, empregando 450° C ou temperaturas inferiores os autores mostraram que há severo encapsulamento das partículas de cobalto por carbono. Já a 500 ou 550° C a desativação foi mais branda e resultante da formação de nanofibras / nanotubos de carbono sobre as partículas. Por fim, a temperaturas elevadas a desativação é bastante reduzida. LIMA *et al.*(2009), mostraram, através de microscopia eletrônica de transmissão (MET), a formação de estruturas filamentosas de carbono sobre o catalisador Co/CeO₂ empregado na reação de reforma a vapor do etanol (Figura 2.8).

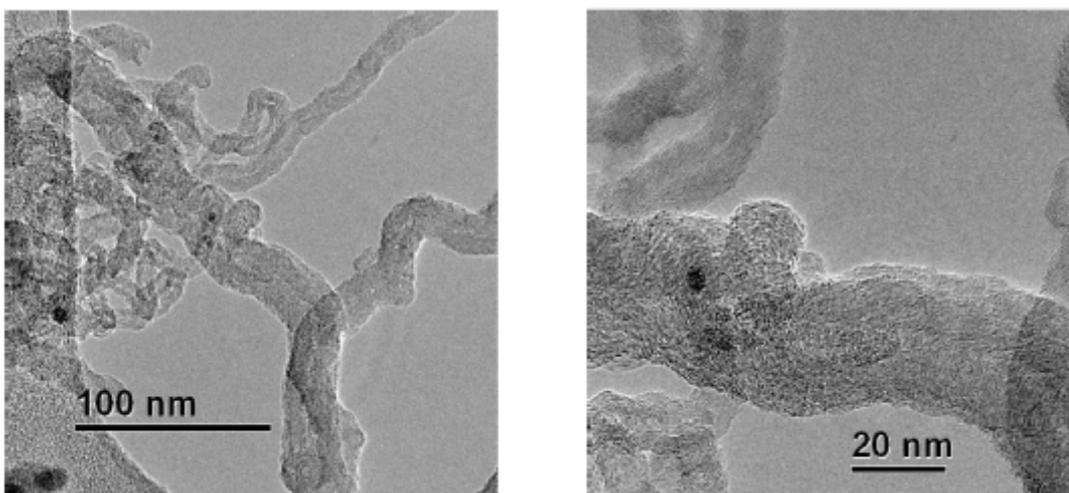


Figura 2.8 - Micrograficas de transmissão eletrônica de alta resolução do Co/CeO₂ após a reação de reforma a vapor de etanol a 500° C e utilizando razão molar H₂O / Etanol = 3 (Adaptado de LIMA *et al.*, 2009).

2.6 Catalisadores para a reforma a vapor do etanol

A reação catalítica de reforma a vapor do etanol carrega intrinsecamente consigo dois grandes problemas: a formação de subprodutos que causam a diminuição da seletividade ao hidrogênio, e a desativação por deposição de coque sobre a fase ativa do catalisador. Por esses motivos, a metodologia de síntese tem um papel fundamental na busca por catalisadores que devem não só ser seletivos ao hidrogênio, mas também, capazes de minimizar a formação de subprodutos e outras espécies de carbono, principalmente coque, sobre a fase ativa do catalisador evitando assim a sua desativação (NAVARRO *et al.*, 2007).

De acordo com XUAN *et al.* (2009), existem basicamente quatro grupos de catalisadores que são empregados na reação de reforma do etanol: os óxidos metálicos, os metais não nobres, os metais nobres e os catalisadores enzimáticos, cujas vantagens e desvantagens são listadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Principais vantagens e desvantagens dos catalisadores para reforma a vapor do etanol. Adaptado de: XUAN *et al.* 2009.

Categoria	Exemplos típicos	Descrição
Óxidos metálicos	MgO, Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , ZnO, TiO ₂ , La ₂ O ₃ , CeO ₂ , Sm ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ , CeO ₂ -Al ₂ O ₃ , MgO-Al ₂ O ₃	Normalmente apresentam boa atividade, porém baixa seletividade.
Metais Nobres	Rh, Ru, Pt e Pd	Ativos e com alta seletividade, contudo possuem preço elevado e também desativam.
Metais não Nobres	Cobalto, Níquel, Cobre suportados	Cu suportado: boa atividade a temperaturas baixas, porém com baixa seletividade a H ₂ . Co-suportado: boa performance catalítica, mas desativa com certa rapidez. Ni-suportado: altas conversões e seletividade ao hidrogênio, contudo pode ocorrer deposição de coque e severa desativação.
Enzimas		Ambientalmente "amigáveis" com grande eficiência a temperatura ambiente, contudo tempo de vida limitado.

Apesar da possibilidade de utilização de diversas fases ativas, a maior parte dos estudos encontrados na literatura faz uso, principalmente, dos metais não nobres (níquel, cobalto) ou dos metais nobres (rutênio, ródio, platina, irídio), em função das melhores características apresentadas por esses materiais na reação.

Além disto, o suporte desempenha um papel muito importante na reforma a vapor do etanol, já que possui atividade significativa, podendo levar a formação de subprodutos. O suporte também pode auxiliar na remoção dos depósitos de carbono, assim como promover a melhor dispersão da fase ativa (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2007; LIMA *et al.*, 2009).

2.6.1 Metais nobres como fase ativa

Metais nobres como ródio, rutênio, platina e irídio possuem comprovado desempenho catalítico na reação de reforma a vapor do etanol e apresentam alta seletividade ao hidrogênio quando empregado em pequenas quantidades, isto é, teores até no máximo 5% em peso (KARIM *et al.*, 2010; LIUGURAS *et al.*, 2003; BREEN *et al.*, 2002).

Dentre os diversos metais nobres investigados como fase ativa, o ródio é o mais estudado em virtude do seu melhor desempenho em termos de atividade e seletividade, sendo que o rutênio, em teores em torno de 5%, apresenta desempenho semelhante ao do Rh, conforme pode ser constatado na Tabela 2.3 que apresenta o desempenho de metais nobres suportados em gama alumina na reação de reforma a vapor do etanol utilizando relação molar vapor/etanol igual a 3 e 800° C de temperatura.

Tabela 2.3 - Comparação do desempenho de catalisadores a base de metais nobres suportados em Al₂O₃ na reação de reforma do etanol. Adaptado de NI *et al.*, (2007).

Catalisador	Conversão do etanol (%)	Seletividade a Hidrogênio (%)
Rh (1%massa)	100	~95
(2%massa)	100	~96
Ru (1%massa)	42	~55
(5%massa)	100	~96
Pt (1%massa)	60	~65
Pd (1%massa)	55	~50

Semelhantemente à NI *et al.*, (2007), VAIDYA *et al.* (2006), mostraram que os catalisadores de Rh/Al₂O₃ seguido do catalisador Ru/ Al₂O₃ são os que apresentam maior seletividade ao hidrogênio. Contudo, VAIDYA *et al.*, (2006) apresentaram o Pd/ Al₂O₃ como mais seletivo que o Pt/Al₂O₃. Esse resultado diferente entre os autores

quanto ao paládio e a platina suportados em alumina na reforma a vapor do etanol pode estar associado às condições sob as quais a reação foi conduzida.

Apesar do excelente desempenho catalítico, o uso de metais nobres na reforma do etanol é, do ponto de vista prático, inviável industrialmente devido ao seu alto custo. Isto tem, portanto, incentivado os estudos sobre o desempenho de catalisadores de metais não nobres nesta reação.

2.6.2 Metais não nobres como fase ativa

Os catalisadores baseados nos metais não nobres suportados, principalmente cobalto e níquel, caracterizam-se por possuírem um custo bem inferior ao dos metais nobres e, por isso, têm sido bastante pesquisados na reação de reforma a vapor do etanol com o objetivo de se atingir desempenho catalítico próximo ao observado para os metais nobres.

Catalisadores de níquel têm sido muito estudados na reação de reforma a vapor do etanol devido à sua grande aplicação industrial na reforma de hidrocarbonetos. Apesar de se saber que o níquel promove a quebra da ligação C-C, ele apresenta como grande desvantagem uma severa desativação por deposição de coque, o que motiva a realização de estudos sobre a adição de promotores, como forma de minimizar esse problema (PISICINA *et al.*, 2008).

SUN *et al.*, (2005) compararam a atividade catalítica do níquel na reação de reforma a vapor do etanol usando diferentes suportes (Y_2O_3 , La_2O_3 e Al_2O_3). Trabalhando à pressão atmosférica e a $300^\circ C$, obtiveram conversões de 93,1% e 99,5% utilizando Y_2O_3 , La_2O_3 , respectivamente, enquanto a seletividade a hidrogênio foi de 53,2% e 48,5%, respectivamente. O melhor desempenho catalítico do Ni / La_2O_3 (alta atividade e estabilidade) foi atribuído à formação de oxicarbonato de lantânio, que poderia promover a remoção do coque, evitando a desativação. Já o catalisador Ni/ Al_2O_3 apresentou uma seletividade ao hidrogênio de 47,7% a $300^\circ C$.

De acordo com BUSCA *et al.* (2010), catalisadores de níquel suportados, empregados em temperaturas suficientemente altas (acima de $500^\circ C$) e com excesso de água, promovem a decomposição do etanol em metano, COx e hidrogênio, que é seguida das reações de deslocamento gás-água (Water gas shift – WGS) e reforma do metano. No entanto, a formação de metano é um ponto crucial, visto que limita a

formação de hidrogênio a temperaturas intermediárias e baixas, ou implica na necessidade de utilização de altas temperaturas para que se possa ter elevada produção de hidrogênio através de reforma. Além disso, uma segunda etapa, a temperatura mais baixa, é necessária para que se complete a produção de hidrogênio pela reação de WGS.

A busca por uma alternativa quanto à utilização do níquel tem direcionado diversas pesquisas na direção do cobalto, visto que alguns estudos reportam resultados positivos de desempenho catalítico empregando o cobalto no lugar do níquel. Um exemplo disso é a menor taxa de desativação em catalisadores de cobalto suportado em zircônia quando comparado com níquel suportado em zircônia apresentado por PADILLA *et al.* (2010). Neste caso, a taxa de deposição de coque sobre os catalisadores Ni/ZrO₂ foi de 0,45 mg_{carbono}·g⁻¹_{cat} h⁻¹ contra 0,12 mg_{carbono}·g⁻¹_{cat} h⁻¹ no catalisador Co/ZrO₂.

Juntamente à taxa de desativação do catalisador, a produção de hidrogênio é um parâmetro bastante relevante a ser avaliado. Nesse sentido, SEELAM *et al.*, (2010) compararam diferentes fases ativas (de Co, Ni, Pt e Rh) suportadas em NTC e Ni/Al₂O₃ na reação de reforma a vapor do etanol. Como resultado, mostraram que a ordem de atividade, a temperatura elevada (acima de 400° C), para produção de hidrogênio foi Co/CNT > Ni/CNT > Ni/Al₂O₃ > Pt/CNT > Rh/CNT, conforme apresentado na Figura 2.9. Contudo, um ponto crítico deste trabalho é que os autores não apresentam uma discussão efetiva no sentido de mostrar o motivo pelo qual o cobalto e o níquel apresentaram atividade superior que os metais nobres.

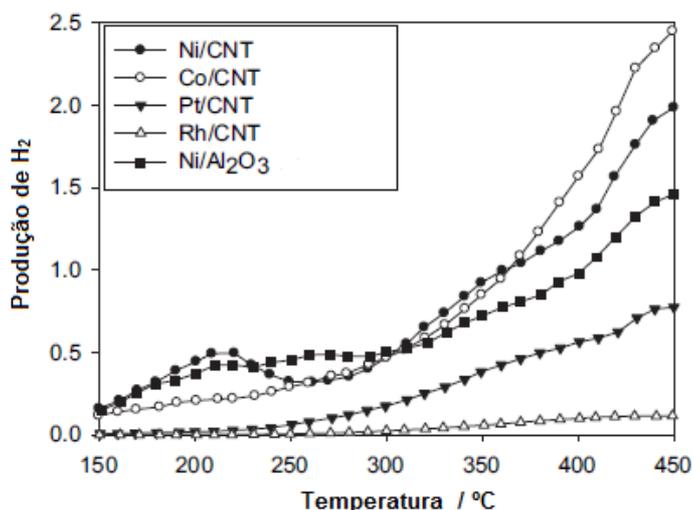


Figura 2.9 - Seletividade a hidrogênio na reação de reforma a vapor do etanol para catalisadores suportados em NTC. Adaptado de SEELAM *et al.*, (2010).

2.6.3 Importância do suporte na reação de reforma a vapor do etanol

A natureza do suporte desempenha um papel fundamental na reação de reforma a vapor do etanol já que ele pode participar da reação, levando à formação de subprodutos. O suporte pode, também, promover a estabilidade do catalisador, seja evitando a sinterização das partículas metálicas ou auxiliando na remoção do carbono formado (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2007).

A alumina (Al_2O_3), por exemplo, possui características ácidas, mesmo comportamento apresentado pela vanádia (V_2O_5), o que promove a desidratação do etanol a eteno, um precursor do carbono. Por outro lado, devido às propriedades básicas que favorecem a desidrogenação do etanol, o óxido de magnésio (MgO) leva à produção de grandes quantidades de acetaldeído (HARYANTO *et al.*, 2005; LIMA *et al.*, 2009).

Essa influência dos suportes na reação de reforma a vapor do etanol foi verificada por LLORCA *et al.* (2002) que estudaram o comportamento de catalisadores com 1% em massa de cobalto depositado em MgO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , ZnO , La_2O_3 , CeO_2 , e Sm_2O_3 . A amostra com ZnO apresentou o melhor desempenho, com conversão de etanol de 100% e seletividades a hidrogênio e dióxido de carbono de 74% e 24,2%, respectivamente.

Nesse trabalho (LLORCA *et al.*, 2002) os autores também caracterizaram os catalisadores quando à formação de carbono, tendo observado maiores formações de carbono com o aumento da temperatura. Observaram ainda que, independentemente do suporte utilizado, a deposição de carbono ocorria. Mais especificamente:

- Co/SiO_2 : foi observada grande quantidade de carbono sobre a sílica;
- Co/TiO_2 : houve grande deposição tanto no TiO_2 como na partícula metálica;
- $\text{Co/La}_2\text{O}_3$: apresentou a formação de um óxido misto, La_2CoO_4 , livre de carbono, enquanto o La_2O_3 apresentou discreta quantidade de carbono amorfo;
- $\text{Co/V}_2\text{O}_5$: todo o suporte foi coberto por carbono amorfo;
- Co/CeO_2 : as partículas metálicas se encontravam cobertas pelo carbono amorfo, sendo encontrado pequena quantidade de carbono sobre a céria;
- $\text{Co/Sm}_2\text{O}_3$: apresentou, quase que exclusivamente, deposição de carbono sobre o suporte;

- Co/ZnO: apresentou melhor desempenho catalítico, e a análise de formação de carbono foi feita a diferentes temperaturas, sendo que em todas as temperaturas estudadas observou-se formação de carbono tanto na partícula de cobalto como no suporte.

Diversos trabalhos da literatura reportam o uso de céria e sua combinação com óxidos mistos como suporte de catalisadores para a reforma a vapor do etanol (KUGAI *et al.*, 2006; ROH *et al.*, 2006; LIMA *et al.*, 2009; CAI *et al.*, 2008; LIMA *et al.*, 2009). A grande vantagem na utilização de óxidos de terras raras como suporte está associado ao fato de que esses óxidos minimizam a desativação por formação de coque, devido à sua capacidade de armazenar oxigênio, bem como, a sua capacidade de promover a dissociação de moléculas do tipo ROH. Além disso, a forte interação metal-suporte tem sido utilizada como forma de minimizar a aglomeração de partículas e, conseqüentemente, reduzir a possibilidade de desativação por este motivo.

Na busca por materiais que desempenham papel fundamental como suporte, SEELAM *et al.*, (2010) utilizaram nanotubos de carbono como suporte para diferentes fases ativas na reação de reforma a vapor do etanol. Ao comparar, por exemplo, o desempenho de catalisadores de Ni/NTC e Ni/Al₂O₃ os autores mostraram que as atividades foram semelhantes quando a temperatura de reação foi de 200° C. Contudo, para temperaturas superiores (400 e 450° C) o catalisador Ni/NTC apresentou atividade superior que o Ni/Al₂O₃ para a produção de hidrogênio (Figura 2.9, item 2.6.2). Com a utilização deste suporte, NTC, pode-se conseguir um melhor controle de tamanho de partículas, além de possíveis modificações eletrônicas proporcionadas pelas paredes externas e internas dos nanotubos de carbono que possuem características diferenciadas.

2.7 Nanotubos de carbono como suporte

Desde a sua descoberta em 1991 por IJIMA, os nanotubos de carbono (NTC) têm despertado a atenção da comunidade científica devido à sua potencial aplicação nos mais diversos campos tecnológicos. Na catálise heterogênea, em especial, os NTC têm sido alvo de diversos estudos quando à sua aplicação como suporte catalítico (PLANEIX *et al.*, 1994).

2.7.1 Síntese e purificação de nanotubos de carbono

A síntese dos nanotubos de carbono pode ser realizada sob diversas técnicas, sendo que as mais empregadas são: descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor.

A metodologia de descarga por arco consiste basicamente na geração de um arco elétrico entre dois eletrodos de grafite (ânodo e cátodo) dispostos numa câmara sob baixa pressão e em atmosfera contendo hélio ou argônio. A formação dos nanotubos de carbono e outros subprodutos se darão então através da vaporização do carbono do ânodo e a sua rápida condensação no cátodo. Para tanto, uma corrente elétrica, gerada por uma diferença de potencial, cria um plasma de alta temperatura capaz de promover essa vaporização (BADDOUR *et al.*, 2005).

Já na técnica de ablação por laser, um alvo de carbono é posicionado dentro de um forno mantido a temperatura bastante elevada (1200 °C) sendo que o carbono é vaporizado através da utilização de um laser. O carbono vaporizado é então carregado por uma corrente de gás inerte sendo coletado num coletor de cobre resfriado com água (BHUSHAN, 2004).

Ambos os métodos podem levar à formação de nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT) ou de múltiplas paredes (MWCNT), ao passo que para a produção do primeiro há a necessidade de se dopar os eletrodos (descarga por arco) e o alvo de carbono (ablação por laser) com metais, como por exemplo, Fe, Co, Ni, Mo. Contudo as limitações dessas duas técnicas levaram ao desenvolvimento da deposição química de vapor.

Na deposição química de vapor a formação de nanotubos de carbono se dá através da passagem de uma fonte de carbono gasosa (acetileno, metano, por exemplo) por um reator que contém um catalisador metálico que promove a decomposição deste gás a pressão atmosférica e temperatura próxima a 600 °C. Além de ser conduzida a temperaturas inferiores que as outras duas técnicas, a deposição química de vapor possui custo benefício superior que as demais técnicas apresentadas (AQE *et al.*, 2010).

Independente da técnica empregada, a produção de nanotubos de carbono não leva à formação de um material puro, isto é, impurezas estão presentes. A presença

dessas impurezas, principalmente carbono amorfo e resíduo metálicos proveniente dos catalisadores utilizados durante a síntese, afetam as propriedades dos nanotubos de carbono necessitando assim de um processo que remova o máximo destes. Os métodos de purificação dos NTCs podem ser divididos basicamente em físico e químico. De acordo com AQE *et al.*, 2010, algumas dessas técnicas são: tratamento com ultrassom, tratamento térmico, purificação magnética, micro-filtração, oxidação e tratamento químico.

Os tratamentos físicos possuem a característica de serem não destrutivos e não proporcionam o aumento de defeitos nos nanotubos de carbono. Contudo, além de possuírem uma maior complexidade que os métodos químicos, são menos efetivos. Por outro lado, os métodos oxidativo (mais indicado para remoção de carbono amorfo) e químico (destinado mais no sentido de se remover resíduos dos catalisadores) proporcionam uma danificação dos nanotubos de carbono, isto é, podem levar ao aumento da quantidade de defeitos estruturais, ou seja, presença de pentágonos e hexágonos no lugar de hexágonos (característicos da estrutura dos NTCs). Além disso, o método químico, pode também, levar a criação de grupos superficiais nas paredes dos nanotubos de carbono dependendo do reagente e condições de tratamento empregadas.

2.7.2 Propriedades dos nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas com dimensões nanométricas obtidos através do enrolamento de folhas de grafeno, onde os átomos de carbono apresentam hibridização sp^2 . Contudo, a existência de defeitos é praticamente inevitável, e é caracterizada ou pela presença de outros elementos ou por átomos de carbono com hibridização sp^3 . Os NTCs possuem como característica o fato de serem considerados como unidimensionais devido à elevada razão entre comprimento e diâmetro. Esses cilindros gráfiticos podem se apresentar sob duas formas: com paredes simples (SWCNT – Single-wall carbon nanotubes) ou como cilindros concêntricos formando nanotubos de múltiplas paredes (MWCNT – Multi-wall carbon nanotubes), como mostrado na Figura 2.10 (BELIN *et al.*, 2005).

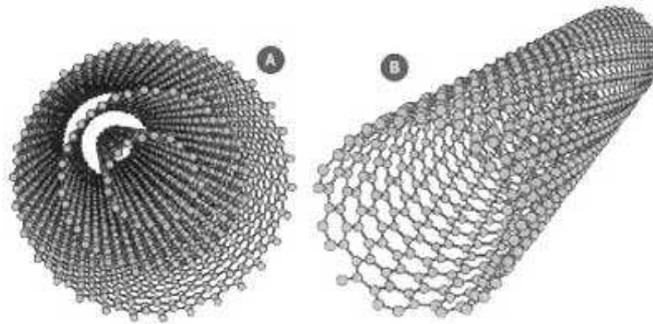


Figura 2.10 - Esquema de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (a) e parede simples(b). Adaptado de CAPAZ *et al.* (2003).

Esta característica de alta razão entre comprimento e diâmetro dos NTC proporciona um comportamento eletrônico diferenciado (SERP *et al.*, 2009). Além disso, segundo BLASE *et al.*, (1994), há uma diferença de potencial eletrônico entre as paredes internas e externas dos nanotubos em virtude da sua curvatura e que leva ao surgimento de propriedades redox diferenciadas entre elas, conforme é mostrado Figura 2.11. PAN *et al.*, (2008) provaram esta diferença de propriedades eletrônicas, ao comparar a temperatura de redução do Fe_2O_3 inserido nas paredes internas dos NTCs com a temperatura de redução deste quando posicionado na parede externa dos nanotubos de carbono. Como resultado, mostrou-se que a temperatura de redução das partículas internas era mais baixa que a das partículas das paredes externas. Além disso, mostraram, também, que quanto menor o diâmetro interno dos NTCs menor a temperatura de redução.

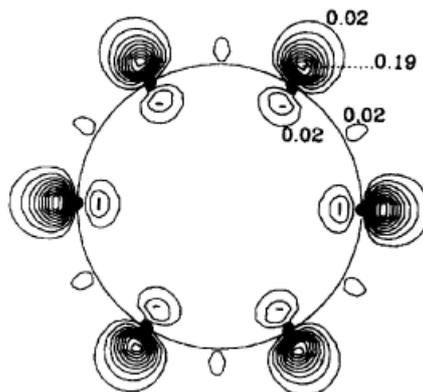


Figura 2.11 - Esquema da densidade eletrônica de um nanotubo (BLASE *et al.*, 1994).

Os NTC destacam-se também por sua reconhecida resistência mecânica. TREACY *et al.* (1996) mostraram que o módulo de Young ou módulo de elasticidade, parâmetro mecânico que avalia a rigidez de um material sólido, pode chegar à ordem do Tera-pascal e uma resistência à tração de próxima a 250 GPa. Assim, os NTCs

apresentam flexibilidade e não se rompem facilmente quando submetidos a pressões elevadas.

Outra característica dos NTC é sua grande estabilidade térmica sendo bastante estáveis nas mais diversas condições reacionais além de serem bons condutores térmicos. Por fim, devido à suas dimensões nanométricas, sua área específica é bastante elevada o que desperta ainda mais interesse para sua utilização como suporte. Algumas dessas propriedades são listadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Características dos SWCNT e MWCNT (SERP, 2009).

Propriedade	Nanotubos de parede simples (SWCNTs)	Nanotubos de múltiplas paredes (MWCNTs)
Diâmetro (nm)	0,5 - 2	5 - 200
Comprimento	Aproximadamente 20cm	Pouco mais de centenas de μm
Área Específica: Método BET (m^2/g)	400 - 900	150 - 450
Porosidade	Microporos	Mesoporos
Módulo de Young (TPa)	1,05 - 1,3	0,5 - 1,2
Tensão de cisalhamento (GPa)	45 - 150	3 - 30 to 150*
Resistividade elétrica ($\Omega\cdot\text{cm}$)	$6\cdot 10^{-4}$	$0,6 - 2\cdot 10^{-4}$
Condutividade elétrica (S/cm)	550	80 - 1000
Condutividade térmica (W/K.m)	1000 - 6000	300 - 3000

2.7.3 Desempenho de nanotubos de carbono como suporte de catalisadores

Nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT) têm sido mais pesquisados em virtude de sua elevada área específica e sua mesoporosidade que minimizam consideravelmente as limitações impostas pela transferência de massa como é observado, por exemplo, no carbono ativado. Além disso, o controle do tamanho de partícula, pela limitação do diâmetro do nanotubo, a possível modificação das propriedades eletrônicas das partículas inseridas no interior dos nanotubos despertam, também, interesse.

Alguns tipos de reações onde nanotubos de carbono foram testados com sucesso compreendem reações de hidrogenação, reações com gás de síntese, reações de polimerização, síntese e decomposição de amônia, reações de oxidação e

catálise ambiental (SERP *et al.* 2003; SERP, 2009). A Tabela 2.5 apresenta alguns exemplos práticos da utilização de NTC como suporte catalítico.

Tabela 2.5 - Exemplos representativos de reações empregando metais suportados em NTC.

Reação	Catalisador	Comentários	Referência
Reforma a vapor do etanol	Ni/NTC, Co/NTC, Pt/NTC e Rh/NTC	O Co/NTC apresentou maior seletividade a hidrogênio, a 400° C, que os demais catalisadores. Além disso, Ni/NTC possui melhor desempenho catalítico que Ni/Al ₂ O ₃ .	SEELAM <i>et al.</i> , 2010
Hidroxilação do benzeno a fenol	Fe/MWCNT	A performance catalítica do Fe/MWCNT é superior a de outros catalisadores de ferro suportado em carbono ativado, γ -Al ₂ O ₃ , MCM-41, HY, HZSM-5	SONG <i>et al.</i> , 2010
Oxidação em fase líquida do álcool benzílico a benzaldeído	Pd/CNTs	Pd/CNTs apresentou maior seletividade que Pd/C*	VILLA <i>et al.</i> , 2010
Hidrogenação do CO ₂ a metanol	PdZn/CNTs	Atividade superior que catalisadores usando carbono ativado e γ -Al ₂ O ₃	LIANG <i>et al.</i> , 2009
Formação de etanol a partir de CO e H ₂	Rh/CNTs	Rh/CNT promoveu um aumento na produção de C ₂ oxigenado e menor seletividade ao CH ₄ que o Rh/SiO ₂	PAN <i>et al.</i> , 2007
Hidro - dessulfurização	Co-Mo/MWCNT	7%Co ₁ Mo ₃ /MWCNT é significativamente mais ativo que 7%Co ₁ Mo ₃ /C* para a hidrodessulfurização do tiofeno	DONG <i>et al.</i> , 2006

C*: Carbono ativado

De forma geral, os resultados obtidos com a aplicação de nanotubos de carbono como suporte, principalmente para partículas metálicas mostram que para se atingir uma boa dispersão das partículas há a necessidade de se ativar ou funcionalizar a superfície do suporte de modo a criar pontos de ancoragem.

2.7.4 Funcionalização dos nanotubos de carbono

Após a síntese, os nanotubos de carbono apresentam característica hidrofóbica, mas a utilização de tratamentos químicos oxidativos permite a modificação dessa característica, fazendo com que passem a ser hidrofílicos. Essa mudança está associada à criação de grupamentos superficiais durante os tratamentos químicos. Além disso, esses tratamentos podem levar à abertura das extremidades dos tubos o que permite o acesso de moléculas reagentes ao seu interior, mas também pode conduzir ao rompimento lateral das paredes (Figura 2.12). Como consequência obtém-

se tubos que apesar de possuírem comprimentos menores apresentam uma elevada densidade de grupos funcionais superficiais em suas extremidades e paredes laterais.

Os grupos funcionais introduzidos pelo tratamento oxidativo funcionam, ainda, como sítios de nucleação dos precursores catalíticos, ou seja, como âncoras para a fase ativa, proporcionando melhor dispersão das partículas metálicas (WANG *et al.* 2008; BALASUBRAMANIAN *et al.*, 2005).

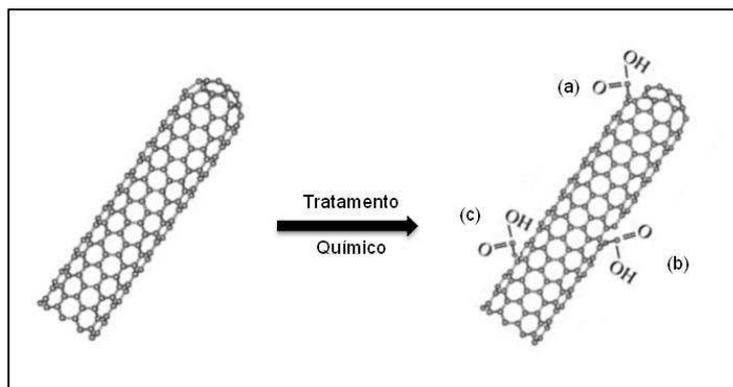


Figura 2.12 - Esquema da funcionalização de NTC: abertura das extremidades (a), rompimento lateral (b) e inserção de grupos funcionais laterais(c).

A funcionalização de nanotubos de carbono é discutida em vários trabalhos onde diversas metodologias são empregadas. Contudo, geralmente, empregam-se ácidos inorgânicos tais como o nítrico, sulfúrico e, às vezes, uma mistura de ambos. Esta última proporciona um ataque bastante drástico aos nanotubos ocasionando uma quantidade acentuada de defeitos na sua estrutura.

A utilização de ácido nítrico é menos agressiva que a mistura $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ promovendo, principalmente, a abertura das extremidades e a inserção de grupos superficiais (carboxílicos e hidroxílicos, por exemplo). STOBINSKI *et al.* (2010); NASEH *et al.* (2009); WANG *et al.* (2007); LAKSHMINARAYANAN *et al.* (2004), empregaram HNO_3 concentrado sob aquecimento, refluxo e agitação para a funcionalização de nanotubos de carbono.

Outra alternativa para a inserção de grupos carboxílicos em nanotubos é o emprego de peróxido de hidrogênio, sendo que este age de forma menos destrutiva que o ácido nítrico, por exemplo. JIA *et al.* (2005) e PENG *et al.* (2006) promoveram a inserção de grupos funcionais em materiais carbonáceos imergindo a amostra, à

temperatura ambiente, em peróxido de hidrogênio a 30% sob agitação por um período de 48 horas.

2.7.5 Métodos de incorporação de partículas metálicas em NTCs

Diversos métodos de incorporação de partículas metálicas a suportes, tais como impregnação, troca iônica, deposição/precipitação, têm sido empregados para a síntese de catalisadores compostos por partículas metálicas suportados em nanotubos de carbono.

De acordo com BHUSHAN (2004), várias técnicas podem ser empregadas no sentido de preencher os nanotubos de carbono com partículas, isto é, posicionar partículas internamente nos tubos. A primeira delas é o preenchimento *in situ* que foi o primeiro método na produção desses híbridos NTC/partícula metálica. Nesse método metais são introduzidos nos nanotubos durante o seu processo de produção pelo método de descarga por arco, sendo ambas as fontes de carbono e de metal processadas simultaneamente. Contudo, neste caso, há o encapsulamento quase total das partículas metálicas no interior do carbono impedindo o acesso dos reagentes em reações catalíticas.

Outra técnica utiliza a inserção de partículas através de um sal fundido. Este método faz uso das forças capilares, quando os nanotubos estão abertos, para a sucção do sal fundido e assim preencher o suporte. Entretanto, este método é bem restrito, pois alguns materiais podem se decompor, ao fundirem, e, além disso, terem que possuir ponto de fusão compatíveis com a resistência térmica dos NTCs. Além disso, o líquido deve possuir tensão superficial na faixa $100 - 200 \text{ mN m}^{-1}$ para que as forças capilares possam agir à pressão atmosférica. Somando-se a essas restrições surge a possibilidade de formação de nanofios metálicos ou fragmentos desses que implicam na heterogeneidade do tamanho das partículas e bloqueio da entrada dos tubos tornando o método pouco aplicável à catálise heterogênea (WANG *et al.*, 2008).

O método que utiliza soluções contendo o sal precursor, conhecido como impregnação, é mais versátil e simples para a incorporação de partículas nas paredes, tanto as externas quanto as internas, dos nanotubos de carbono. Nesse caso, diversos tipos de metal podem ser inseridos nos tubos usando diferentes solventes como água, etanol, isopropanol e outros sem que haja tanta restrição quanto à tensão superficial. Essas soluções possuem valores baixos de tensão superficial não sendo, portanto,

problema para o fenômeno de capilaridade quando se deseja preencher os nanotubos (PAN *et al.*, 2007; BHUSHAN, 2004).

MA *et al.* (2006) utilizaram a técnica de impregnação com excesso de solução para a síntese de catalisadores de platina em nanotubos de carbono. Os autores prepararam dois tipos de catalisadores: o primeiro com partículas de platina externamente aos nanotubos e o segundo com partículas internas aos nanotubos. Para tanto empregaram NTCs com diâmetros distintos: para o primeiro NTC com diâmetros inferiores a 10nm e para o segundo com diâmetro entre 60 e 100nm.

Já PAN *et al.* (2007), empregando a mesma técnica, sintetizaram catalisadores de ródio em NTC, posicionando as partículas metálicas nas paredes externas e nas internas dos nanotubos de carbono. Para a síntese do primeiro catalisador (Rh suportado externamente aos nanotubos) os autores utilizaram nanotubos comerciais com extremidades fechadas e realizaram uma funcionalização branda com HNO₃ 6M, para em seguida impregnar com o sal precursor. Já no segundo caso, foi empregado HNO₃ 68% v/v para que as extremidades dos NTCs fossem rompidas permitindo o acesso das partículas de ródio às paredes internas dos nanotubos, que foram caracterizadas utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET). Com isso, obtiveram resultados diferentes, sendo que os catalisadores cujas partículas estavam posicionadas internamente aos nanotubos mostram uma maior atividade catalítica (mais que uma ordem de grandeza na taxa de formação de etanol) para conversão de CO e H₂ a etanol quando comparados aos catalisadores com partículas externas.

2.8 Caracterização de nanotubos de carbono

2.8.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica usualmente empregada na caracterização de nanotubos de carbono fornecendo informações vibracionais e cristalográficas, mas, principalmente, elementos relacionados às propriedades físicas do material (DRESSELHAUS *et al.*, 2010).

Segundo BELIN *et al.* (2005), podem-se resumir as características destes materiais, segundo seu espectro (Figura 2.13), da seguinte forma:

- i. Um pico inferior a 200 cm^{-1} referente aos modos radiais de respiração (RBM) característicos de nanotubos de camada simples, sendo sua frequência função de seus diâmetros;
- ii. Uma banda característica do grau de desordem, denominada D, caracterizada por um pico com máximo em torno de 1340 cm^{-1} ;
- iii. Uma banda de alta frequência, entre 1500 e 1600 cm^{-1} , chamada banda G, vinculada à “qualidade” dos nanotubos;
- iv. Modos de segunda ordem entre 2450 e 2650 cm^{-1} , geralmente, denominado modo G’;
- v. Combinação entre as bandas D e G entre 2775 e 2950 cm^{-1} .

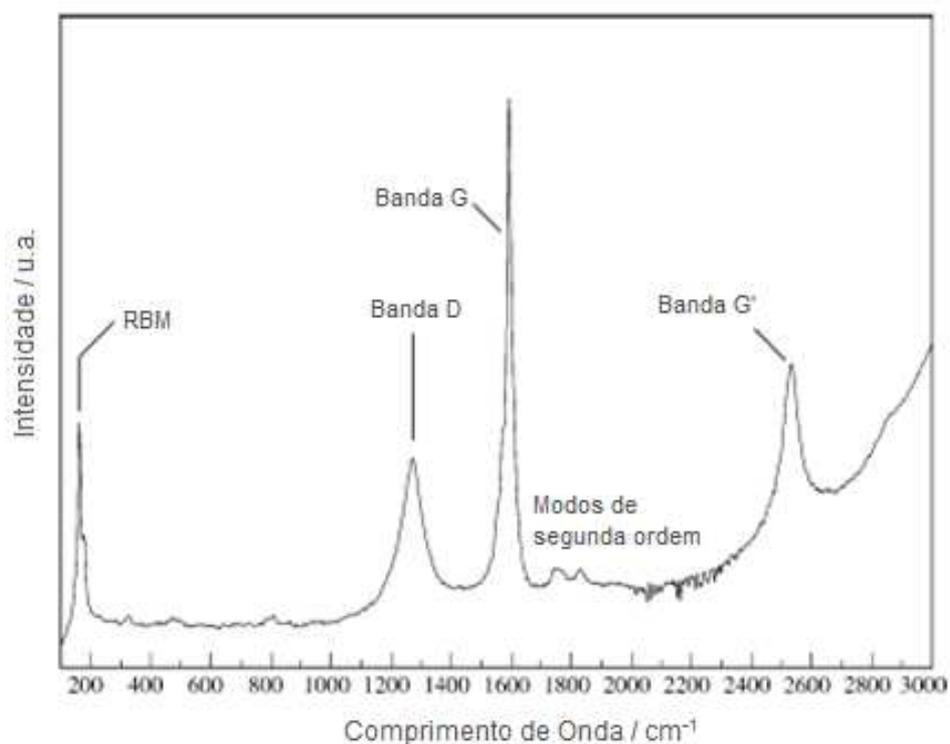


Figura 2.13 – Espectro Raman de nanotubos de carbono obtido de uma amostra de SWCNTs (diâmetro em torno de 1,07 nm) diluída com KBr. Adaptado de BELIN *et. al* (2005).

A presença da banda D nos espectros Raman está associada a possíveis defeitos nas paredes dos tubos ou à presença de carbono amorfo, sendo a intensidade dessa banda proporcional à quantidade desses defeitos. Assim, para uma análise qualitativa comparativa entre diferentes amostras, realiza-se uma análise baseada na relação entre a intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) em que maiores razões indicam nanotubos com mais defeitos (JORIO *et al.*, 2007).

A relação entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) é modificada quando os nanotubos de carbono são tratados com agentes químicos que promovem a sua oxidação. Isso se deve ao aumento do grau de desordem dos NTCs devido a estes tratamentos que promovem a quebra, o rompimento das paredes e extremidades (refletido no aumento da intensidade da banda D e redução da intensidade da banda G). STOBINSKI *et al.* (2010) mostraram que nanotubos de carbono funcionalizados com ácido nítrico apresentaram uma redução na intensidade da banda G quando comparada a banda D (Figura 2.14). Estas alterações nas bandas podem ser atribuídas ao aumento do número de átomos de carbono com hibridização sp^3 no material. Mas a redução da intensidade da banda G indica alterações na estrutura eletrônica do MWCNT (nanotubos de carbono de múltiplas camadas) como consequência, por exemplo, da diferente quantidade de grupos funcionais presentes nas paredes e extremidades dos tubos.

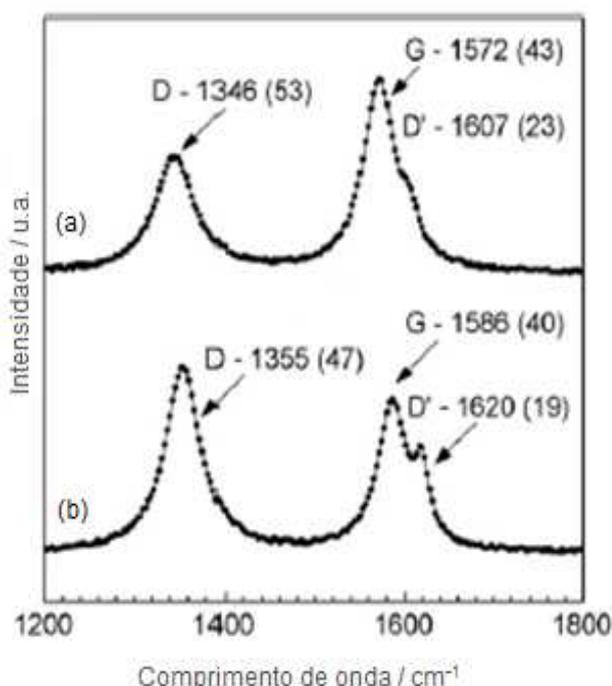


Figura 2.14 – Espectro Raman de nanotubos de carbono de múltiplas paredes sem tratamento químico (a) e com tratamento oxidativo (b). Adaptado de STOBINSKI *et al.* (2010).

2.8.2 Difração de Raios-X (DRX)

Método de caracterização não destrutivo, a difratometria de raios-x é empregada para a obtenção de dados sobre a presença de impurezas, tensão estrutural e o espaçamento intercadas de NTC. As principais características do

padrão de difração de raios-X dos nanotubos de carbono, Figura 2.15, aproximam-se do padrão do grafite, em virtude de sua natureza própria.

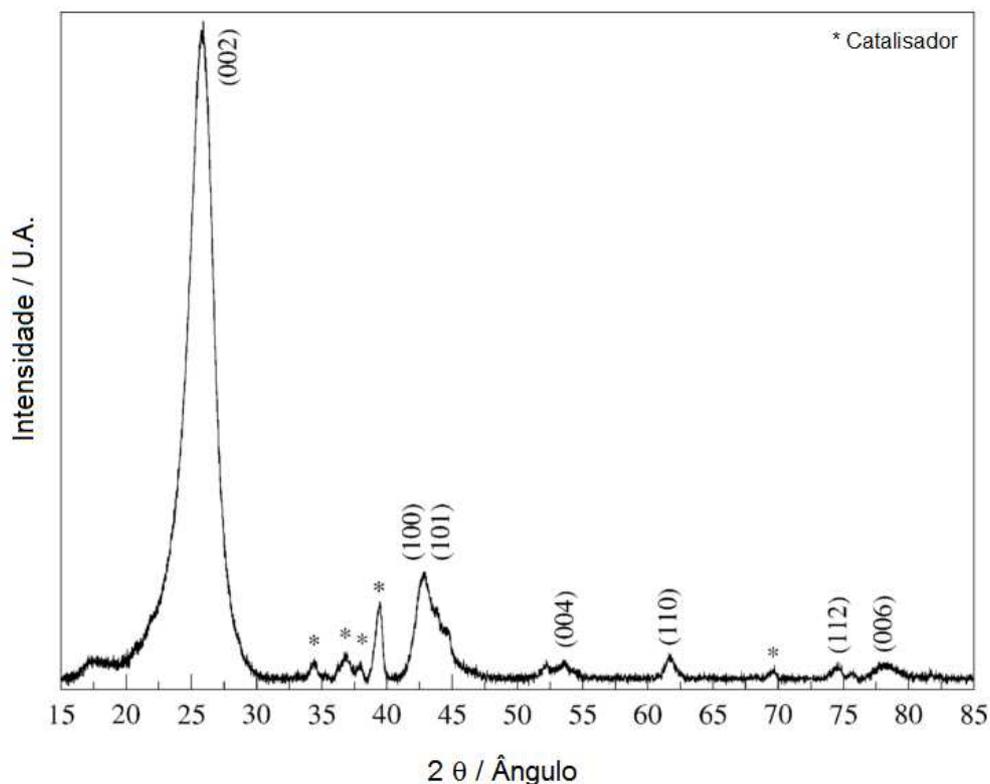


Figura 2.15 – Difratograma de raios-X de nanotubos de carbono de múltiplas paredes com os principais picos representados pelos respectivos índices de Miller. Resíduos de catalisadores (Co e Mo) são representados pelos asteriscos (BELIN *et al.*, 2005).

O pico (0 0 2), característico do grafite, está presente no padrão de difração dos NTCs, sendo que a intensidade e largura desse pico estão diretamente ligados à orientação dos nanotubos quanto ao feixe incidente de raios-X, às deformações de rede, número de camadas e variações de espaçamento entre essas. Adicionalmente ao pico (0 0 2), uma família de picos (h k 0) é encontrada no padrão de difração sendo referente à rede do tipo colméia da folha de grafeno. Por apresentarem forma assimétrica em virtude da curvatura dos nanotubos e reflexões (h k l), os picos (h k 0) só podem ser visualizados nos padrões onde há empilhamento regular de camadas (BELIN *et al.*, 2005).

2.8.3 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é um método analítico que permite uma análise tanto qualitativa como quantitativa na caracterização de

catalisadores através da identificação de grupamentos funcionais na superfície dos materiais. Esta técnica fundamenta-se nas vibrações moleculares, acompanhada por mudanças no momento bipolar na região do IR médio e número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} .

Especificamente para nanotubos de carbono, as bandas relacionadas aos grupos que contenham carbono, oxigênio e hidrogênio destacam-se na análise do espectro deste material, podendo-se verificar a efetividade de tratamentos químicos, como por exemplo, a funcionalização das paredes dos nanotubos. De forma geral, as principais bandas a serem observadas são apresentadas na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Atribuição das bandas de absorção dos espectros FTIR de NTC's. Adaptado de STOBINSKI *et al.*(2010).

Faixa de frequência (cm^{-1})	Atribuição	Possíveis grupos estruturais
3600 - 3100	O-H	H ₂ O, grupos superficiais OH (hidroxil, carboxil)
3010 - 3040	Estiramento C-H	C sp ² - Alquenos e sistemas aromáticos
2860 - 2950	Estiramento C-H (simétrico e assimétrico)	C sp ³ - Alcanos
1800 - 1650	Estiramento C=O	Carboxílicos, ésteres, lactonas, quinonas, grupos carboxílicos em anéis aromáticos
1650 - 1500	Estiramento C=C	Anéis aromáticos, sistemas de alquenos
1415,1430	CH ₂	C sp ²
1430 - 1450	Estiramento C=C	Sistemas polinucleares aromáticos
1375,1398,1450,1480	-C-H	C sp ³
1350 - 1000	Combinação de estiramento C-O e deformação O-H, estiramento simétrico e assimétrico =C-O, estiramento C-O-C (anel)	Alcoóis insaturados e aromáticos,
1250 - 1000	Deformação =C-H	Sistemas aromáticos
600 - 650	No plano do estiramento do anel	Sistemas polinucleares aromáticos

STOBINSKI *et al.* (2010) utilizaram esta técnica espectroscópica e verificaram a inserção de grupos funcionais nas paredes de nanotubos de carbono criados através de um processo oxidativo com ácido nítrico (68%) sob determinadas condições de temperatura e tempo de exposição, conforme espectro apresentado na Figura 2.16 que compara o material não oxidado com o material oxidado.

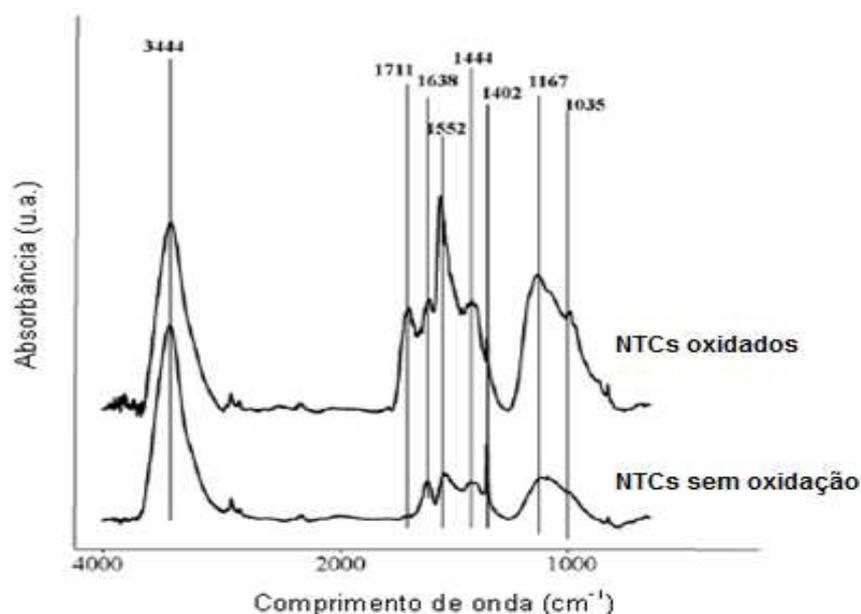


Figura 2.16 - Espectros de FTIR de nanotubos de carbono de multiplas paredes oxidados e não oxidados com HNO_3 (Adapatado de STOBINSKI *et al.*, 2010).

Os espectros apresentam uma banda bastante intensa em 3444 cm^{-1} característica da presença de grupos OH isolados e/ou em grupos carboxílicos e água adsorvida. As bandas que aparecem no intervalo $1750\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas ao modo de vibração $\nu(\text{C}=\text{O})$ característico de ácido carboxílico e quinona/cetona e às ligações $\text{C}=\text{C}$ nos anéis aromáticos, ao passo que a presença de bandas no intervalo $1300\text{-}950$ comprovam a existência de ligações $\text{C}-\text{O}$. As bandas com comprimento de onda em torno de 1550 são, de acordo com os autores, provavelmente provenientes de ligações $\text{C}=\text{C}$ aromáticas e insaturados.

Em função da funcionalização, as bandas correspondentes ao modo de vibração $\nu(\text{C}=\text{O})$, típicos de grupos funcionais carboxila ($-\text{COOH}$) e cetona/quinona são observadas em 1711 e 1638 cm^{-1} , respectivamente. Além disso, nota-se um aumento das bandas a 1550 , 1444 e 1167 cm^{-1} que podem estar associadas à criação de maior quantidade de defeitos na estrutura dos nanotubos de carbono, já que estas estão relacionadas ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ nas duas primeiras bandas e à deformação $\delta(=\text{CH})$ em 1167 cm^{-1} .

2.8.4 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica é uma técnica empregada para a avaliação da estabilidade térmica de uma amostra. No caso dos nanotubos de carbono, essa técnica é útil para determinar a sua pureza através do acompanhamento da perda de massa em função de uma taxa de aquecimento do material (FREIMAN et al. 2008). De forma geral, esse tipo de análise permite obter informações relacionadas à mudança de fase, oxidação e reações químicas resultantes da perda de massa dos NTCs. O perfil de perda de massa característico de nanotubos de carbono isentos de uma fase metálica pode ser verificado na Figura 2.15.

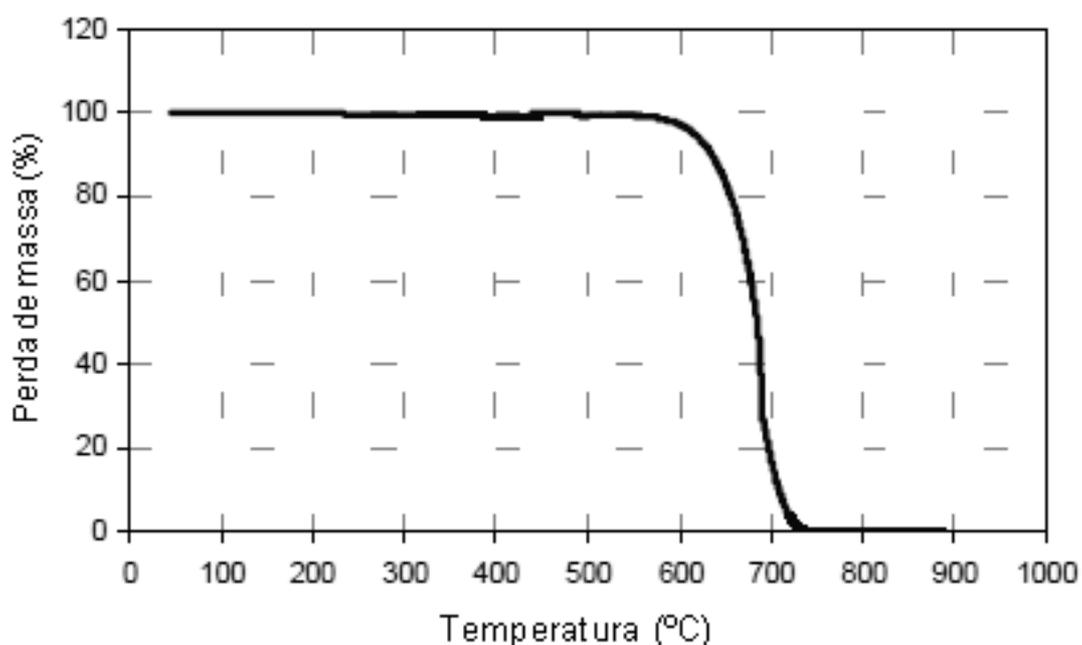


Figura 2.17 – Análise termogravimétrica de NTC purificado (SHANOV et al. 2006)

A queima de nanotubos de carbono em ar (presença de oxigênio) até uma temperatura próxima a 1000° C promove a remoção de todas as formas carbonáceas do material, sendo que o carbono amorfo possui temperatura de decomposição inferior à dos nanotubos de carbono e grafita (SHANOV et al. 2006). A resistência térmica em atmosfera oxidante das formas mais comuns do carbono é bastante diferente, cabendo ressaltar, que nanotubos de parede simples e múltiplas possuem diferenças consideráveis (Tabela 2.7).

Tabela 2.7 - Estabilidade térmica de materiais carbonáceos em uma atmosfera contendo oxigênio (Adaptado de SERP et. al. 2003).

Tipo de Carbono	Resistência térmica em atmosfera de ar (°C)
NTC de parede simples	~800
NTC de múltiplas paredes	~650
Nanofibra	~600-900
Carbono ativado	~500-600
Grafita de alta área	~ 800

Entretanto, quando os nanotubos de carbono são submetidos a tratamentos químicos para a criação de grupos funcionais em sua superfície (funcionalização), a estabilidade térmica é afetada. Neste caso, geralmente, a inserção de grupos carboxílicos, hidroxílicos, por exemplo, leva a uma decomposição mais prematura do material. OSORIO *et al.* (2008) e PENG, *et al.* (2006) mostraram que a utilização de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, na funcionalização de nanotubos promovem a perda de massa a temperaturas inferiores.

2.8.5 Microscopia eletrônica de varredura e Microscopia eletrônica de Transmissão

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) são complementares entre si na observação morfológica dos nanotubos de carbono. As informações obtidas pelas imagens da microscopia de varredura são úteis para uma análise mais geral da morfologia externa dos nanotubos de carbono. Por outro lado, a microscopia de transmissão permite a distinção entre nanotubos de paredes simples e de múltiplas camadas (Figura 2.18), bem como, a determinação dos diâmetros interno e externo dos tubos, número de camadas e o espaçamento entre essas. As imagens de TEM permitem, também, a verificação de impurezas nos NTCs que, associadas, a pacotes de softwares de análise de imagens podem fornecer informações quantitativas de pureza (JORIO *et al.*, 2007).

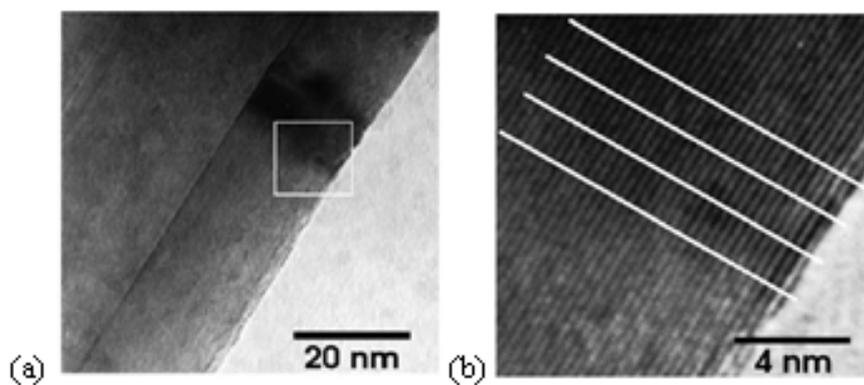


Figura 2.18 - Micrografia de transmissão de nanotubos de carbono (MWCNT) com diâmetro aproximado de 65 nm (a) e ampliação das paredes dos nanotubos(b). Adaptado de BELIN *et al.* (2005).

Outra vantagem da utilização da microscopia de transmissão é a possibilidade de visualização de partículas posicionadas externa ou internamente aos nanotubos, bem como o estudo do tamanho das partículas. Por exemplo, PAN *et al.* 2007, utilizando a técnica de TEM, conseguiram distinguir partículas de ródio posicionadas interna e externamente, bem como, avaliar a distribuição do tamanho dessas partículas (Figura 2.19).

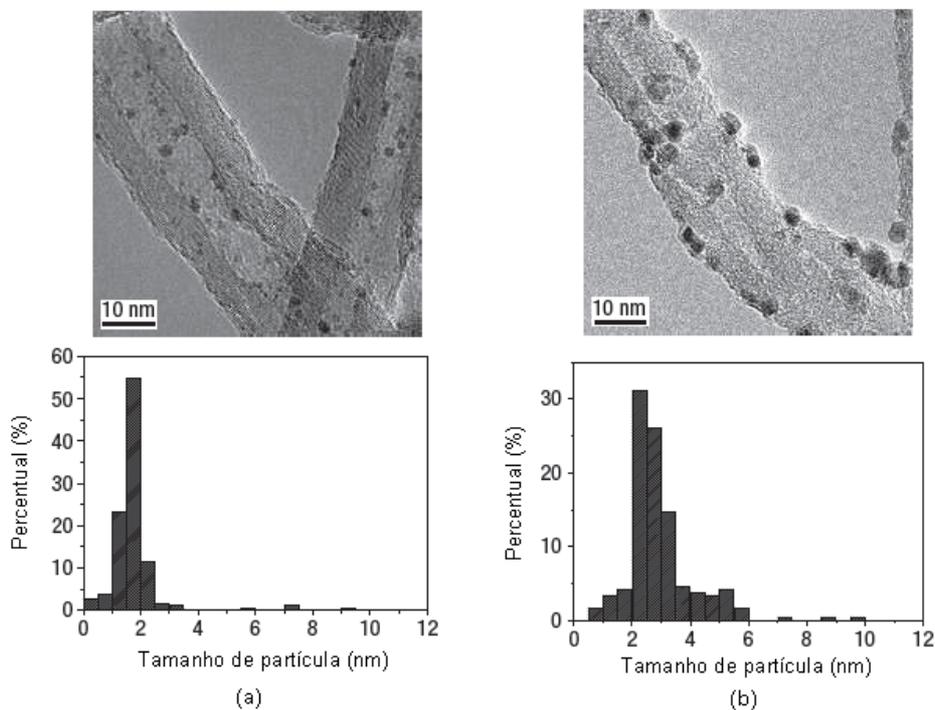


Figura 2.19 - Imagens de TEM e distribuição de tamanho de partículas do catalisador de Rh/NTC. Partículas internas aos NTCs (a) e partículas externas aos NTCs (b). Adaptado de PAN *et al.* (2007).

2.8.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

A técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) é uma ferramenta que permite obter informações sobre a composição elementar e o estado de oxidação de materiais (NIEMANTSVERDIET, 2007). Com essa técnica pode-se investigar a evolução do estado químico do cobalto na superfície dos nanotubos de carbono, permitindo avaliar a influência dos tratamentos químicos efetuados sobre o estado de oxidação final do cobalto no catalisador.

O espectro de XPS do Co nível 2p é caracterizado por duas componentes, $Co_{2p_{3/2}}$ e $Co_{2p_{1/2}}$. Estas componentes apresentam intensidade relativa na razão de 4:2, respectivamente (MOULDER *et al.*, 1992). Além disso, dependendo do estado químico do Co é possível observar a presença de picos satélites. Estes picos apresentam valores característicos de separação da energia de ligação da componente principal, o que contribui para a caracterização do estado químico da espécie de Co presente na superfície do material (MCINTYRE *et al.*, 1975; KHASSIN *et al.*, 2001; LUCRÉCIO *et al.*, 2009).

A Tabela 2.8 mostra um resumo de dados de XPS do $Co_{2p_{3/2}}$ obtidos na literatura (MOULDER *et al.*, 1992; KHASSIN *et al.*, 2001; BRUNDLE *et al.*, 1976), com os valores característicos de energia de ligação, largura à meia altura do pico (FWHM), além de informações sobre os picos satélites. Espécies Co^{2+} , como nos compostos CoO , $Co(OH)_2$, $CoAl_2O_4$ e $Co(NO_3)_2$, apresentam energia de ligação entre 779,7 – 781,5 eV e fwhm de aproximadamente 3,6 eV. Além disso, os espectros de XPS destes compostos apresentam picos satélites bastante proeminentes, os quais estão localizados entre 5 – 6 eV acima do pico principal $Co_{2p_{3/2}}$.

Por outro lado, em espécies Co^{3+} , como nos compostos Co_2O_3 ou $CoOOH$, o pico satélite está ausente ou apresenta baixa intensidade e está posicionado entre 10-11 eV acima do pico principal. No caso do Co^0 não há a presença de picos satélites.

Tabela 2.8 -Resultados de XPS do Co no nível 2p_{3/2} obtidos da literatura. Adaptado de MOULDER *et al.*, 1992; KHASSIN *et al.*, 2001; BRUNDLE *et al.*, 1976

Espécies	Energia de ligação (eV)	FWHM (ev)	Satélite	Energia de ligação (eV)	FWHM (ev)
Co ²⁺ (CoO, Co(OH) ₂ , CoAl ₂ O ₄ e Co(NO ₃) ₂)	779,7 – 781,5	2,7 – 3,5	Proeminente	5 – 6 acima do pico principal	Sem informação
Co ³⁺ (Co ₂ O ₃ e CoOOH)	780,0 – 779,9	1,8 – 2,7	Fraco ou ausente	10 – 11 acima do pico principal	Sem informação
Co	778,0	1,7	Ausente	-	-

3 Materiais e Métodos

Os materiais e as metodologias empregadas durante a realização desta dissertação são apresentadas nas próximas seções.

3.1 Materiais

- Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Nanocyl):
 - Teor de carbono superior a 95%;
 - Diâmetro externo médio de 9,5 nm;
 - Teor de óxido metálico inferior a 5%;
- Peróxido de hidrogênio 30% (Vetec)
- Ácido nítrico 65% m/m (Vetec)
- Nitrato de cobalto hexa-hidratado (Vetec)
- Mistura 0,5% (v/v) oxigênio/nitrogênio (Linde)
- Hidrogênio (Linde – UP)
- Hélio (Linde – UP)
- Etanol absoluto (Merck)

3.2 Metodologia experimental

3.2.1 Preparo dos catalisadores

3.2.1.1 Funcionalização dos nanotubos de carbono com peróxido de hidrogênio 30%

Na funcionalização dos nanotubos de carbono com peróxido de hidrogênio, empregou-se a metodologia descrita por JIA *et al.* (2005) em que para cada 1 grama de material (NTC) utilizaram-se 50 mL de peróxido de hidrogênio 30%, sendo a suspensão mantida sob agitação vigorosa durante 96 horas e à temperatura ambiente. Desse modo, para o preparo de 5 gramas de nanotubos de carbono funcionalizados, 5 gramas de NTC comercial foram adicionados a 250 mL de H₂O₂ (30%) em um erlemeyer de 500 mL. Após 96 horas de agitação, a “lama” formada foi lavada e

filtrada com água deionizada (aproximadamente 1,5 L) e, posteriormente, submetida a secagem em estufa por 24 horas a uma temperatura de 110° C.

3.2.1.2 Funcionalização dos nanotubos de carbono com ácido nítrico 65%

A funcionalização dos nanotubos de carbono utilizando ácido nítrico baseou-se nos trabalhos de WANG *et al.* (2007) e JIA *et al.* (2005). Nessa metodologia, os nanotubos de carbonos foram submetidos a um tratamento oxidativo com ácido nítrico 65% a uma temperatura de 90° C durante 6 horas, empregando-se uma razão volume de ácido nítrico/massa de nanotubos igual a 50 mL HNO₃/1g NTC. Assim, no preparo de 5 g do material funcionalizado, 250 mL de HNO₃ 65% foram misturados a 5 g de nanotubo comercial utilizando, para isso, um balão de 500 mL. O sistema foi mantido sob agitação e aquecimento com refluxo a 90° C em banho de silicone, por 6 horas. Feito isso, adicionou-se água deionizada ao sistema, para diluir a mistura, e filtrou-se o material realizando sucessivas lavagens com água deionizada (cerca de 2 L). Por fim, o material foi levado à estufa por 110° C durante 24 horas para secagem.

3.2.1.3 Síntese do Catalisador 1% (m/m) Co suportado em nanotubos de carbono

Para a síntese do catalisador 1% Co/NTC foi utilizado o método da impregnação com excesso de solução. Para tanto, uma solução de nitrato de cobalto foi preparada utilizando-se 20 mL de água deionizada e 0,252 g de nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂.6H₂O).

Inicialmente, 5 g de nanotubos de carbono foram adicionados a 80 mL de água e submetidos a um tratamento com ultrassom por 30 minutos (Unique, Maxiclean 700, alimentação 110/220V e 50/60 Hz e frequência 55 KHz). A aplicação do tratamento com ultrassom visou uma melhor dispersão dos nanotubos na solução.

Em seguida, foi adicionada a solução de nitrato de cobalto à dispersão aquosa contendo os nanotubos previamente tratados em ultrassom e a mistura foi mantida sob agitação em um rota evaporador por 12 horas para homogeneização à temperatura ambiente e, depois, o solvente foi evaporado a 90° C. Então, o material obtido foi seco a 100° C por 24 horas em estufa.

Após a secagem, a amostra 1% Co/NTC (1 g) foi reduzida utilizando-se uma mistura 30% (v/v) H₂/He (100 mL min⁻¹) (BENZEMER *et al.*, 2006 e BREEJEN *et al.*, 2010). Na redução utilizou-se uma rampa de aquecimento com taxa de 5° C min⁻¹ partindo-se da temperatura ambiente até 350° C, mantendo-se a temperatura final constante por 2 horas. O material reduzido foi, então, resfriado sob corrente de He (50 mL min⁻¹) até à temperatura ambiente e finalmente passivado com um mistura gasosa 0,5%(v/v) O₂/N₂ por 12 horas. Essa etapa de passivação foi realizado uma vez que as amostras não foram calcinadas, o que poderia conduzir à aglomeração das partículas de cobalto.

A síntese dos catalisadores empregando os nanotubos de carbono previamente funcionalizados com H₂O₂ ou HNO₃ foi feita empregando-se a mesma metodologia descrita anteriormente.

A nomenclatura dos diversos materiais preparados é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Códigos das amostras.

Código	Descrição
NTC	Nanotubos de carbono comercial (sem tratamento)
NTC_H ₂ O ₂	Nanotubos de carbono funcionalizados com peróxido de hidrogênio
NTC_HNO ₃	Nanotubos de carbono funcionalizados com ácido nítrico
Co/NTC	Catalisador com 1% (m/m) de cobalto suportado em nanotubos de carbono comercial
Co/NTC_H ₂ O ₂	Catalisador com 1% (m/m) de cobalto suportado em nanotubos de carbono funcionalizados com H ₂ O ₂
Co/NTC_HNO ₃	Catalisador com 1% (m/m) de cobalto suportado em nanotubos de carbono funcionalizados com HNO ₃

3.2.2 Caracterizações

3.2.2.1 Fisissorção de nitrogênio

Os valores de área específica dos nanotubos de carbono não funcionalizados e funcionalizados foram determinados utilizando-se a fisissorção de nitrogênio a -196° C em um equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2010 da Micromeritics. Anteriormente à análise de fisissorção, os materiais foram tratados sob vácuo a 200° C, por 14 horas, para a dessorção, principalmente de água adsorvida. Na determinação da área específica utilizou-se o método B.E.T (Brunauer, Emmet e Teller).

3.2.2.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A espectroscopia de fluorescência de raios-X foi empregada para a determinação da presença de impurezas nos nanotubos de carbono antes e depois do tratamento químico (funcionalização). Para tanto se utilizou um equipamento Rigaku, modelo RIX 3100 com tubo de ródio e operado com uma voltagem de 4 kW. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas.

3.2.2.3 Difração de raios X (DRX)

A utilização da técnica de difração de raios-X visou a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras. O método do pó foi aplicado para a realização das análises empregando-se um difratômetro modelo MINIFLEX (Rigaku) com radiação incidente proveniente de um tubo de cobre ($\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$). A aquisição de dados foi realizada no intervalo $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ do ângulo de incidência da radiação, no modo contínuo, com passos de $0,05^{\circ}$ e tempo de contagem de 1 segundo por passo. A interpretação dos difratogramas dos materiais foi realizado comparando-se os difratogramas obtidos com as fichas do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

3.2.2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi empregada para a obtenção de informações relativas à qualidade dos nanotubos de carbono (defeitos, carbono amorfo), bem como a possível modificação na sua qualidade que os tratamentos químicos com peróxido de hidrogênio e ácido nítrico possam ter causado. Para a obtenção dos espectros, utilizou-se um espectrômetro LabRam HR-UV800/Jobin-Yvon, cuja resolução é de $1 \mu\text{m}^3$, equipado com laser de He-Ne ($\lambda = 632 \text{ nm}$), um detector de condutividade térmica ($T = -70^\circ \text{ C}$) e microscópio Olympus BX 41. Para as análises, foi utilizada uma lente objetiva de 100x e tamanho de “spot” de $100 \mu\text{m}$. A análise de cada amostra foi realizada obtendo-se espectros em três regiões distintas da amostra para, dessa forma, se avaliar, através da relação entre as intensidades das bandas D e G, o grau de grafitação médio do material e, portanto, a sua qualidade.

3.2.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise por infravermelho permitiu avaliar a natureza dos grupos funcionais inseridos nos nanotubos de carbono em virtude dos tratamentos químicos com peróxido de hidrogênio e ácido nítrico. Para a obtenção dos espectros com transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR), utilizou-se um espectrofotômetro Perkin Elmer, System 2000 FTIR, na região de 450 a 4000 cm^{-1} em modo de transmissão, empregando pastilhas de KBr, com concentração de amostra de $1\% \text{ m/m}$.

3.2.2.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

A análise por espectroscopia de fotoelétrons espalhados por raios-X (XPS) foi feita utilizando um analisador de elétrons marca SPECS, modelo Phoibos-HSA 3500 15, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As medidas foram feitas com radiação Al $K\alpha$ ($1486,61 \text{ eV}$), energia de passagem de 20 eV e 6 h de aquisição. As amostras na forma de pó foram depositadas sobre fita adesiva de cobre, de forma a cobrir toda a sua superfície. As medidas foram realizadas sob vácuo, com pressão inferior a 10^{-8} mbar . Nas amostras de Co/NTC reduzidas e passivadas, após a análise por XPS, foi feito o tratamento de redução numa pré-câmara acoplada ao equipamento. O tratamento foi realizado sob fluxo de 60 mL min^{-1} de uma mistura 5%

(v/v) H₂/He, taxa de aquecimento de 10° C min⁻¹ até 350° C, permanência de 2h nestas condições e resfriamento até temperatura ambiente. Na sequência as amostras foram transferidas para a câmara principal, sem exposição ao ar e novamente analisadas por XPS.

Os espectros adquiridos foram processados utilizando o programa CasaXPS versão 2.3.13. Todos os espectros apresentados tiveram o *background* subtraído considerando uma curva de formato tipo SHIRLEY (1972). A correção devido ao carregamento estático na energia de ligação das espécies detectadas foi feita utilizando a região C 1s, com o valor de referência de 284,5 eV. A decomposição dos picos das espécies de Co2p, O1s e C1s foi feita com ajuste de curvas Gaussiana. A análise quantitativa foi realizada a partir da divisão da área integrada de cada pico pelo respectivo fator de sensibilidade do equipamento, considerando 1,0 o fator do C1s (energia de ligação de 284,5 eV).

3.2.2.7 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi realizada com a finalidade de se avaliar a estabilidade dos nanotubos de carbono em atmosfera oxidante, bem como a influência da funcionalização sobre esta propriedade. A análise foi realizada empregando-se um equipamento Rigaku TAS-100, dotado de um acessório TG 8110. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10° C min⁻¹ partindo da temperatura ambiente até 1000° C sob fluxo de uma mistura 30%(v/v) O₂ /N₂ (78 mL min⁻¹). A massa de amostra empregada nas análises foi em torno de 2 – 3 mg.

3.2.2.8 Redução à temperatura programada (TPR)

A redução à temperatura programada foi utilizada com a finalidade de se verificar o comportamento dos suportes quando na presença de uma atmosfera redutora (H₂), bem como, determinar a temperatura de redução para ativação do cobalto. Para a análise das amostras contendo cobalto, foi utilizado o material apenas impregnado e seco, ou seja, ainda na forma de nitrato de cobalto suportado nos nanotubos de carbono.

As amostras (1 g) previamente depositadas em um reator tubular em U de quartzo foram submetidas a um pré tratamento a 100° C com hélio puro (50 mL min⁻¹)

com o intuito de remover, principalmente, água. Após o pré-tratamento, o material foi resfriado até temperatura ambiente sob corrente de He e, então, foi passada uma mistura 30% H_2 (v/v)/He (100 mL min^{-1}). A temperatura do sistema foi elevada a uma taxa de aquecimento de $5^\circ \text{ C min}^{-1}$ partindo-se da temperatura ambiente até 1000° C .

Os gases efluentes do reator foram monitorados continuamente em um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA) que armazenava os sinais relativos aos íons $m/z = 2$ (H_2), 4 (He), 12 (C), 15 e 16 (CH_4), 17 e 18 (H_2O), 28 (CO), 30 (NO), 32 (O_2), 44 (CO_2) e 46 (NO_2) através de um computador acoplado ao espectrômetro.

3.2.2.9 Dessorção de etanol à temperatura programada (TPD etanol)

A realização do TPD de etanol dos catalisadores e suportes objetivou a busca de informações sobre os possíveis sítios de adsorção e se as amostras apresentaram um ou mais tipos de sítios. Com isso, pode-se especular sobre o mecanismo de reação e entender os diferentes comportamentos dos catalisadores na reação de reforma a vapor do etanol. Antes da análise, as amostras (apenas impregnadas e secas) foram submetidas a uma etapa de redução com corrente de hidrogênio puro (30 mL min^{-1}) empregando uma taxa de aquecimento de $10^\circ \text{ C min}^{-1}$ e 350° C , temperatura que foi mantida por 1 hora. Em seguida, o sistema foi purgado utilizando um corrente de hélio por 30 minutos e, então a temperatura foi abaixada para a temperatura ambiente.

A adsorção do etanol foi realizada através da passagem de uma corrente composta por hélio saturado com etanol pelo leito catalítico contendo 300 mg de amostra. A mistura He/etanol foi obtida pela passagem de uma corrente de hélio por um saturador contendo etanol mantido à temperatura ambiente. Após a etapa de adsorção, o gás passando pelo reator foi mudado da mistura hélio/etanol para hélio puro (50 mL min^{-1}) e o sistema permaneceu nessa configuração por aproximadamente 30 minutos de modo a se remover todo o etanol fisissorvido e o volume morto do reator. A dessorção foi conduzida sob fluxo de hélio (80 mL min^{-1}) e uma taxa de aquecimento de $20^\circ \text{ C min}^{-1}$ partindo da temperatura ambiente até 550° C .

Para a realização deste ensaio, utilizou-se um reator de quartzo aquecido por um forno no qual a temperatura é controlada por um programador. A análise dos gases efluentes do reator foi realizada por um espectrômetro de massas quadrupolar

(Balzers, PRISMA) que monitora e armazena dados dos íons $m/z = 2$ (H_2), 4 (He), 12 (C), 15 e 16 (CH_4), 17 e 18 (H_2O), 26, 27 e 28 (C_2H_4), 29 (C_2H_4O), 31 (C_2H_5OH), 32 (O_2), 44 (CO_2) através de um computador acoplado ao espectrômetro.

3.2.2.10 Microscopia Eletrônica por varredura (MEV)

A análise da morfologia dos nanotubos de carbono foi realizada através da microscopia por varredura por emissão de campo. Para isso, depositou-se a amostra, na forma de pó, sobre um porta amostras utilizando fita adesiva de dupla face de carbono para sua fixação. As análises foram efetuadas em um microscópio da FEI Company modelo Quanta 400, cuja tensão máxima de operação foi de 30 kV e com resolução nominal de 1,2 nm em alto vácuo em elétrons secundários (SE). A tensão empregada para a maioria das análises foi de 20 kV sendo as imagens geradas por um detector de elétrons secundários, sendo essas adquiridas com ampliações que variam de 500 a 800 000 vezes. Detalhes das condições de operação, como por exemplo, distância de trabalho (WD), tamanho de “spot” e ordem de ampliação das imagens estão disponíveis nas micrografias. As análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas com equipamento Thermo/Noran e software System Six 2000.

3.2.3 Avaliação catalítica

Os testes de avaliação catalítica foram realizados numa unidade de bancada composta por dois saturadores, um contendo etanol e o outro de água, dois banhos térmicos para manter a temperatura adequada dos saturadores, um reator de quartzo em forma de U, um forno, um cromatógrafo Micro GC Agilent 3000 A, um controlador de vazão de gases (Brooks Instrument 0154) e um computador para aquisição de dados, conforme pode ser visualizado na Figura 3.1.



Figura 3.1 – Unidade experimental utilizada para os testes catalíticos.

A reação de reforma a vapor do etanol foi conduzida em reator de leito fixo e à pressão atmosférica, utilizando aproximadamente 20 mg de catalisador diluído em inerte (SiC) com razão mássica SiC/catalisador igual a 3. A ativação dos catalisadores foi realizada utilizando uma corrente de hidrogênio puro (30 mL min^{-1}), partindo-se da temperatura ambiente até 350° C com rampa de aquecimento de $10^\circ \text{ C min}^{-1}$ e mantido por 1 hora a 350° C . Feito isto, a temperatura do sistema foi elevada até a temperatura de reação (500° C) sob fluxo de inerte para, então, alterar o gás para a mistura reacional H_2O / etanol.

A razão molar H_2O / etanol empregada foi igual a 3 sendo a mistura gasosa entre os reagentes obtida através da passagem de correntes independentes de nitrogênio (30 mL min^{-1}) pelos saturadores contendo água e etanol mantidos a aproximadamente 55° C e 18° C , respectivamente, com auxílio dos banhos térmicos, para se atingir a razão molar água/etanol desejada. Com isso, a composição final da mistura reacional obtida foi de 5% de etanol / 15% de água / 80% nitrogênio.

Os produtos de reação foram analisados por cromatografia em fase gasosa sendo utilizado um cromatógrafo (Micro GC Agilent 3000 A) dotado de dois canais com detectores de condutividade térmica (TCD) e com duas colunas: uma peneira molecular e uma Poraplot U. A conversão do etanol e a distribuição dos produtos formados foram calculados pelas Equações 3.1 e 3.2, respectivamente.

$$X_{\text{etanol}} = \frac{(n_{\text{etanol}})_{\text{alimentação}} - (n_{\text{etanol}})_{\text{saída}}}{(n_{\text{etanol}})_{\text{alimentação}}} \times 100 \quad \text{Equação (3.1)}$$

$$S_x = \frac{(n_x)_{\text{produzido}}}{(n_{\text{total}})_{\text{total}}} \times 100$$

Equação (3.2)

onde $(n_x)_{\text{produzido}}$ = número de mols dos produtos gerados (x= hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, acetaldeído ou eteno) e $(n_{\text{total}})_{\text{produzido}}$ = somatório dos n_x mols produzidos (o número de mols de água produzida não é incluída em n_{total}).

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos suportes

4.1.1 Fissiorção de nitrogênio

Os valores de área específica (S_g) dos nanotubos de carbono comerciais (NTC) e dos tratados quimicamente (NTC_H₂O₂ e NTC_HNO₃) encontram-se listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Valores de área específica dos suportes.

Amostra	S_g (m ² g ⁻¹)
NTC	279
NTC_H ₂ O ₂	317
NTC_HNO ₃	349

A amostra NTC apresentou um valor de área específica compatível com o apresentado por nanotubos de carbono de múltiplas paredes (SERP, 2009). Já as amostras NTC_H₂O₂ e NTC_HNO₃ apresentaram valores de S_g superiores à da amostra comercial, o que provavelmente está associado ao ataque que os agentes de funcionalização (peróxido de hidrogênio e ácido nítrico) promoveram sobre as paredes dos nanotubos. O ataque pode ter conduzido à abertura das extremidades de alguns nanotubos expondo, assim, o seu interior e levando ao aumento de área específica.

4.1.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 4.2 apresenta os teores de carbono obtidos por FRX para os nanotubos utilizados neste trabalho e de uma maneira indireta fornecem uma medida de sua pureza.

Tabela 4.2 - Teor de carbono dos nanotubos de carbono comercial e funcionalizados.

Amostra	Teor de Carbono (% em massa)
NTC	99,4
NTC_H ₂ O ₂	99,4
NTC_HNO ₃	99,4

Os resultados da Tabela 4.2 mostram que os materiais apresentam um elevado grau de pureza. Foi detectada a presença de baixos teores de Fe₂O₃ e SiO₂ que provavelmente são o resíduo do catalisador utilizado pelo fabricante na síntese dos nanotubos de carbono. É importante observar que os tratamentos químicos efetuados não removeram o catalisador residual.

4.1.3 Difração de raios X (DRX)

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios X dos nanotubos de carbono comercial e funcionalizados. Observa-se que, independente do tratamento químico, todos os difratogramas exibem os picos referentes ao padrão de difração característico dos nanotubos de carbono (BELIN *et al.*, 2005). Adicionalmente, os difratogramas estão de acordo com os resultados de FRX quanto à pureza do material, já que picos relacionados à presença de outros compostos tais como Fe₂O₃ e SiO₂ não são observados em virtude de seus baixos teores (<0,6 %).

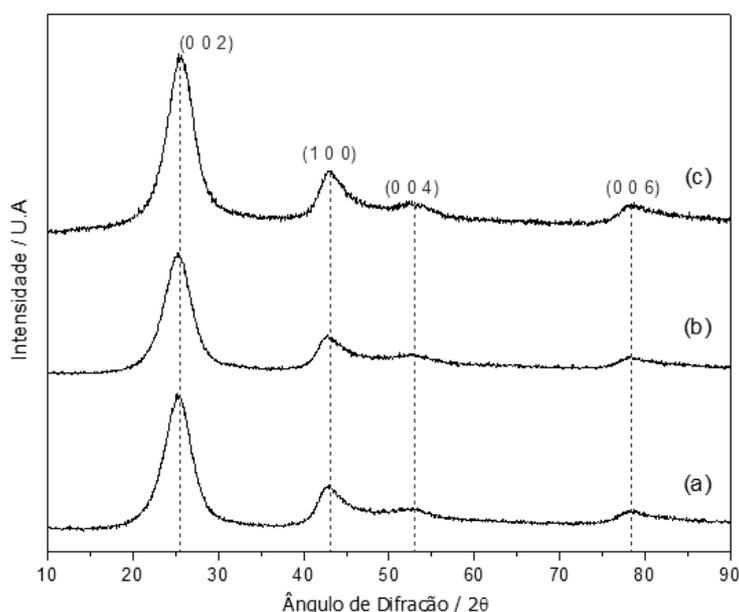


Figura 4.1 - Difratogramas de raios-X do NTC (a), NTC_H₂O₂ (b) e NTC_HNO₃ (c).

Além de fornecer informações sobre a pureza dos nanotubos, os difratogramas de raios X permitem inferir sobre a criação de defeitos causados pelos tratamentos oxidativos. Com efeito, ao estudarem o tratamento de NTC empregando peróxido de hidrogênio, PENG *et al.* (2006) propuseram a existência de uma relação direta entre a razão das intensidades dos picos (1 0 0) e (0 0 2), I_{100}/I_{002} , e o aumento de defeitos nos nanotubos de carbono.

A análise dos valores da razão I_{100}/I_{002} (Tabela 4.3) mostra que o tratamento com ácido nítrico levou a um pequeno incremento do valor dessa razão, sugerindo um aumento no número de defeitos. Por outro lado, o valor da razão I_{100}/I_{002} para a amostra NTC_H₂O₂ diminuiu, o que poderia ser interpretado como um decréscimo do número de defeitos. Entretanto, esse não é o caso, pois PENG *et al.* (2006) observaram que o tratamento de nanotubos de carbono com peróxido de hidrogênio por 4 dias (mesmo tempo que o empregado na síntese da amostra NTC_H₂O₂) conduziu a uma redução da relação I_{100}/I_{002} , sendo notado um aumento desse valor somente após 5 dias de tratamento.

Tabela 4.3 – Razões entre as intensidades dos picos (1 0 0) e (0 0 2) obtidos por DRX.

Amostra	I_{100}/I_{002}
NTC	0,23
NTC_H ₂ O ₂	0,21
NTC_HNO ₃	0,26

A proposta de PENG *et al.* (2006) correlacionando o aumento do número de defeitos com o aumento do valor da razão I_{100}/I_{002} é bastante interessante pois permite que uma técnica simples e de fácil acesso como o DRX seja usada, de uma forma comparativa, para estimar o aumento do número de defeitos em NTC após tratamentos oxidativos. Apesar de pequenas as diferenças entre os valores encontrados para as relações, estes podem, segundo os autores, serem consideradas para a comparação das amostras.

4.1.4 Espectroscopia Raman

A Figura 4.2 apresenta os resultados de espectroscopia Raman das amostras (NTC, NTC_H₂O₂ e NTC_HNO₃), onde se observa a presença de duas bandas: uma em torno de 1340 cm⁻¹ e outra próxima a 1600 cm⁻¹. A banda localizada em torno de

1340 cm^{-1} , chamada de banda D, está relacionada ao grau de desordem dos nanotubos de carbono, ou seja, está associada à presença de defeitos tais como bifurcações, aberturas, curvaturas, formações helicoidais e carbono amorfo; já a banda localizada em torno de 1600 cm^{-1} , chamada de banda G, está relacionada às ligações sp^2 dos nanotubos de carbono não defeituosos (BELIN *et al.*, 2005).

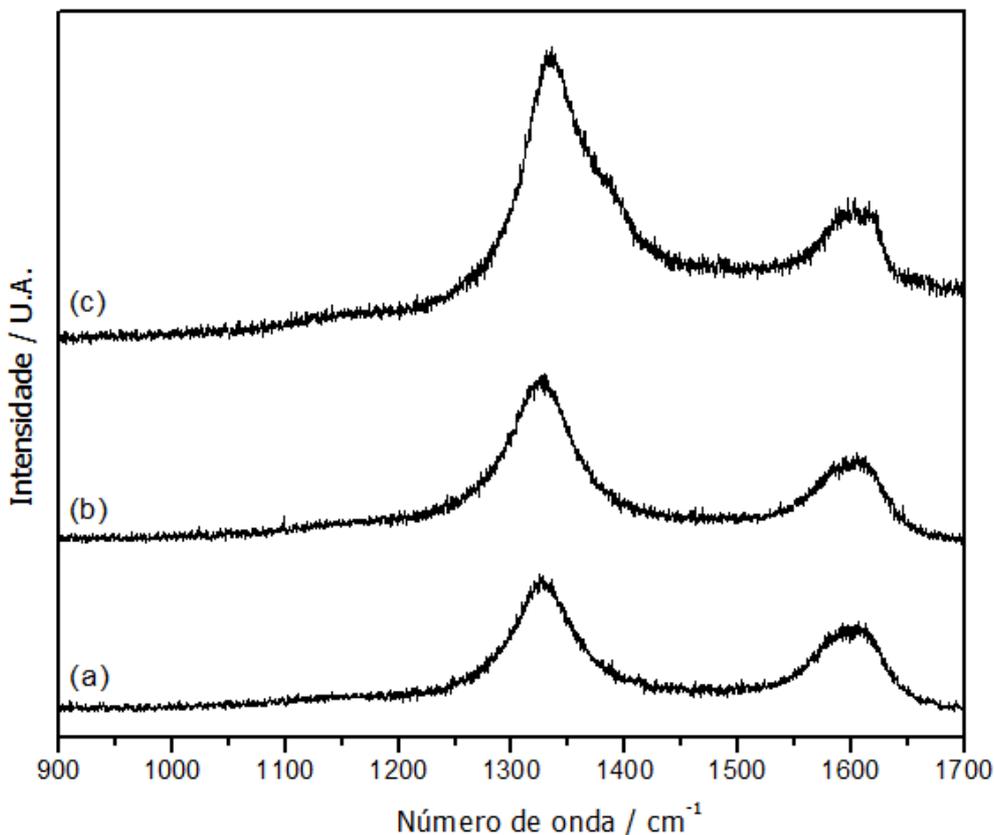


Figura 4.2 - Espectros Raman do NTC (a), NTC_ H_2O_2 (b) e NTC_ HNO_3 (c).

A partir dos resultados da Figura 4.2 pode-se calcular o grau de grafitação das amostras através da razão entre as intensidades das bandas D e G, I_D/I_G . No caso de nanotubos “perfeitos” essa razão assume um valor nulo, ao passo que nanotubos de carbono contendo defeitos tendem a apresentar valores da razão I_D/I_G superiores a um (KIM *et al.*, 2007; COSTA *et al.*, 2008). Conforme pode ser observado na Tabela 4.4, os tratamentos oxidativos conduziram a um aumento dos defeitos, já que I_D/I_G aumentou. É importante ressaltar que os nanotubos comerciais apresentam defeitos que podem ser resultantes do método de fabricação empregado na sua síntese ou a algum tratamento de purificação a que possam ter sido submetidos após a síntese.

Tabela 4.4 - Valores da média da razão I_D/I_G dos nanotubos de carbono comercial e funcionalizados.

Amostra	I_D/I_G
NTC	1,08
NTC_H ₂ O ₂	1,13
NTC_HNO ₃	1,22

As diferenças entre os valores das razões I_D/I_G apresentados na Tabela 4.4 mostram o efeito que os tratamentos químicos exerceram sobre o material comercial. Mesmo sendo pequeno, o aumento relativo da razão I_D/I_G para os materiais funcionalizados em comparação ao NTC pode ser atribuído à inserção de grupos químicos na superfície dos nanotubos, os quais podem ser considerados como criadores de defeitos (OSORIO *et al.*, 2008; PENG *et al.*, 2006 e DATSYUK *et al.*, 2008). Esses resultados corroboram com o apresentado por DRX, isto é, que o tratamento químico leva à criação de defeitos.

A análise da Tabela 4.4 permite ainda concluir que o tratamento com ácido nítrico conduziu a uma maior criação de defeitos (ou inserção de grupamentos superficiais) que o tratamento com H₂O₂, fato associado ao maior poder oxidativo do HNO₃. Esta conclusão está de acordo com a obtida por JARAMILLO *et al.*, (2010) que observaram que o ácido nítrico possui maior poder oxidante sobre materiais de carbono do que o H₂O₂ já que, ao promoverem a oxidação de carbono ativo com HNO₃ e H₂O₂, constataram que o uso do primeiro proporcionou uma maior formação de grupamentos oxigenados superficiais.

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.3 apresenta diversas micrografias de microscopia eletrônica de varredura da amostra NTC com distintas ampliações. A partir da análise das micrografias nota-se que o material comercial apresenta uma densidade elevada de nanotubos emaranhados formando estruturas semelhantes a “novelos de lã” (Figuras 4.3 a – b). Além disso, o material apresenta uma morfologia que está de acordo com os resultados de Raman que sugeriram a existência de defeitos. As imagens mostram claramente que os defeitos se apresentam sob a forma de tortuosidades, bifurcações e excesso de curvaturas, por exemplo, (Figuras 4.3 c – d).

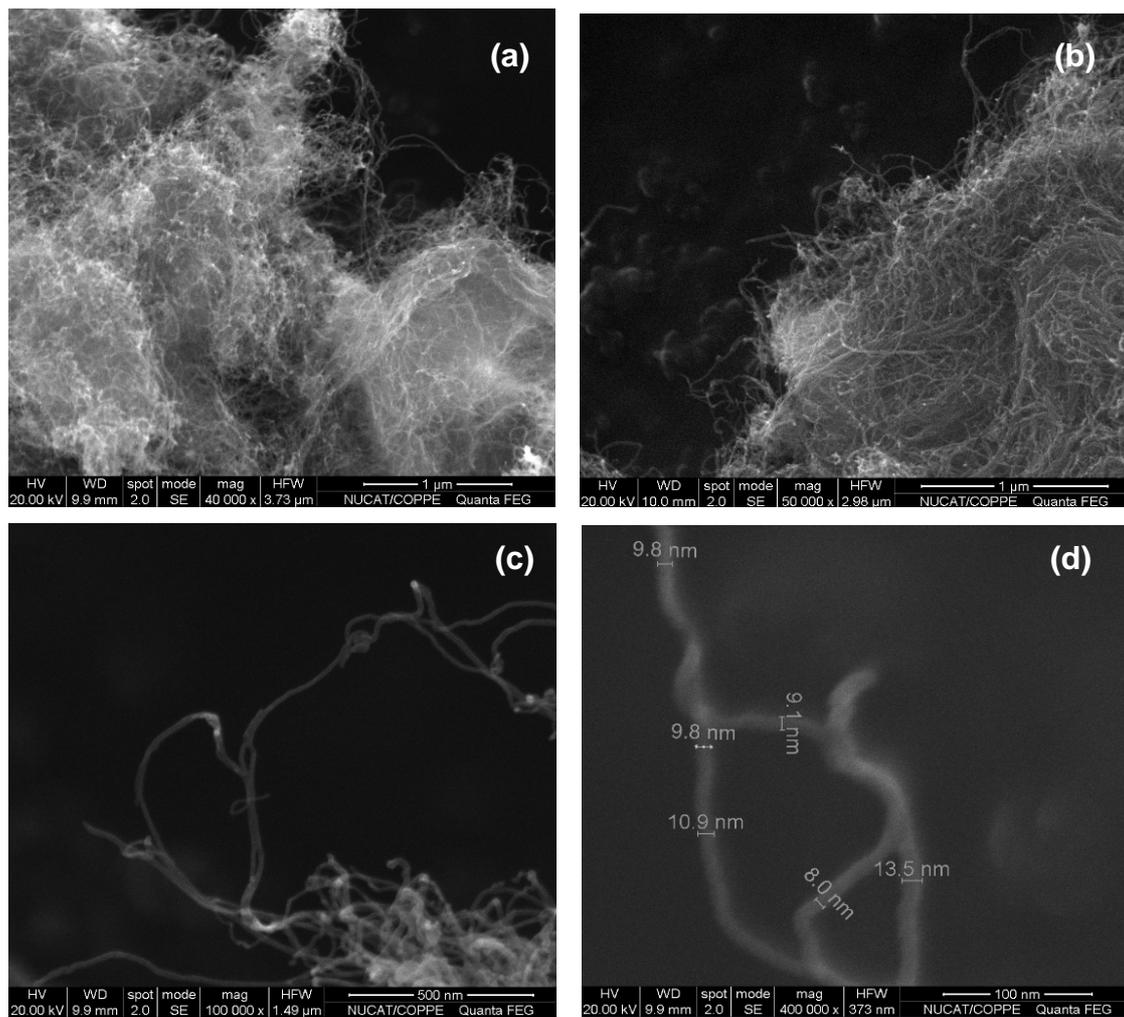
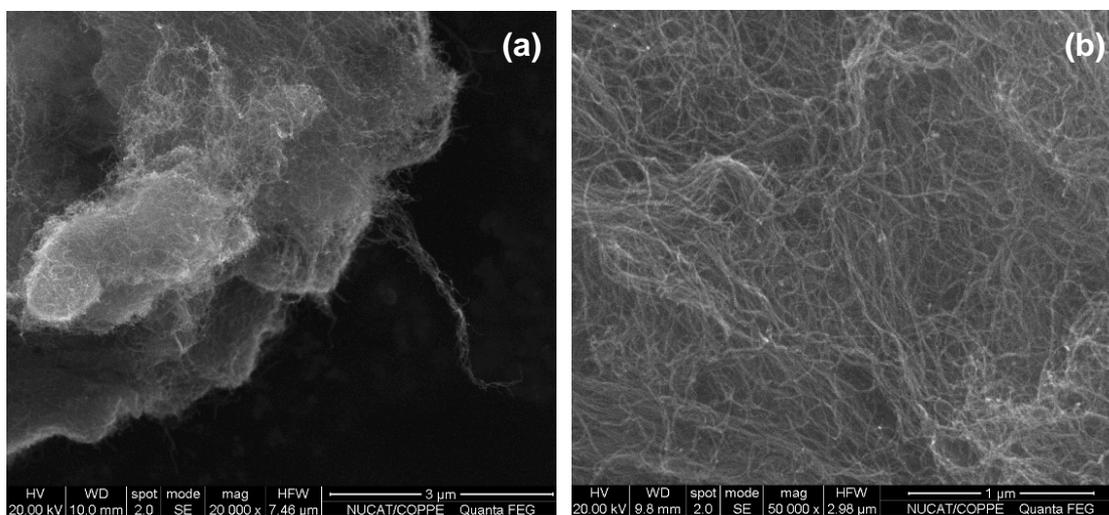


Figura 4.3 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações da amostra NTC (40 000 x (a), 50 000 x (b), 100 000 x (c) e 400 000 x (d)).

As características morfológicas da amostra NTC_{H₂O₂} (Figura 4.4) são bastante semelhantes às observadas para os nanotubos de carbono comerciais (emaranhados de nanotubos Figuras 4.4 (a, b) e defeitos Figuras 4.4 (c, d)).



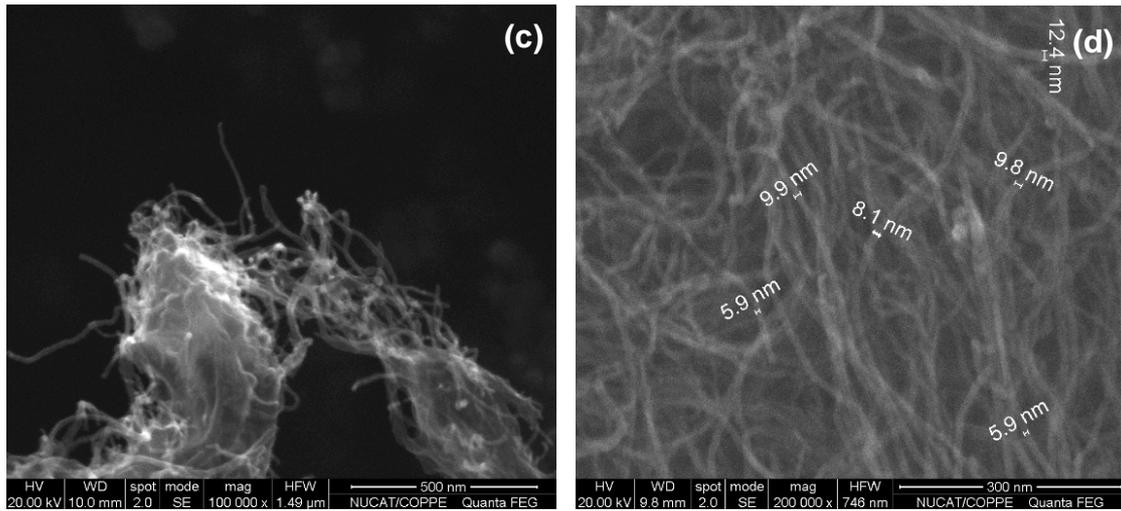
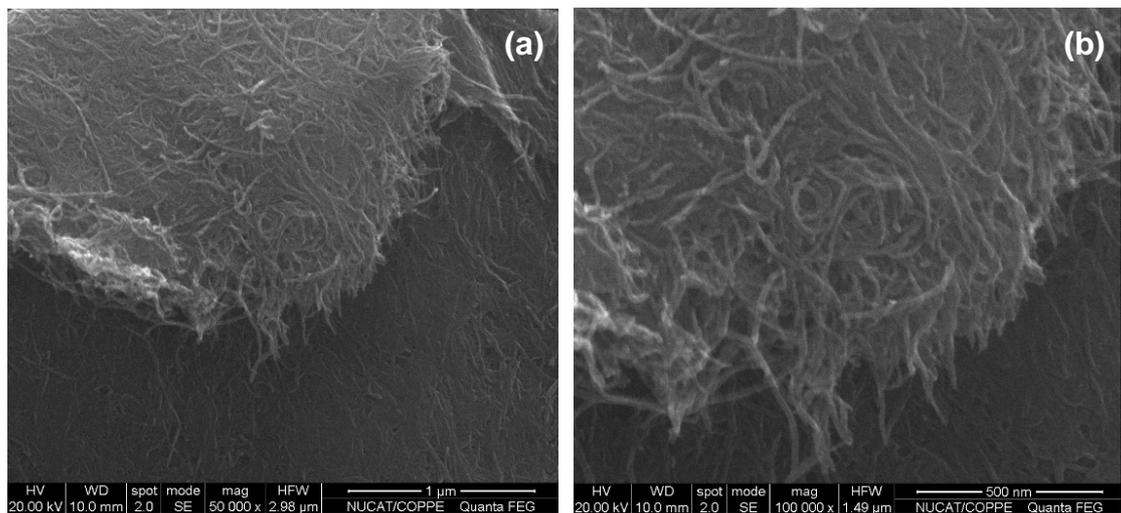


Figura 4.4 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações da amostra NTC_H₂O₂ (20 000 x (a), 50 000 x (b), 100 000 x (c) e 200 000 x (d)).

A Figura 4.5 revela que apesar do tratamento oxidativo com HNO₃ conduzir a um aumento de defeitos, por MEV não foi possível observar alterações significativas na morfologia do material. Com efeito, as micrografias apresentadas na Figura 4.5 são bastante semelhantes às obtidas para as amostras NTC e NTC_H₂O₂ sendo que após o tratamento com ácido o material continua com o aspecto de “novelos de lã” (Figuras 4.5 a – b) e com grande presença de nanotubos tortuosos e com curvaturas acentuadas (Figuras 4.5 c – d).



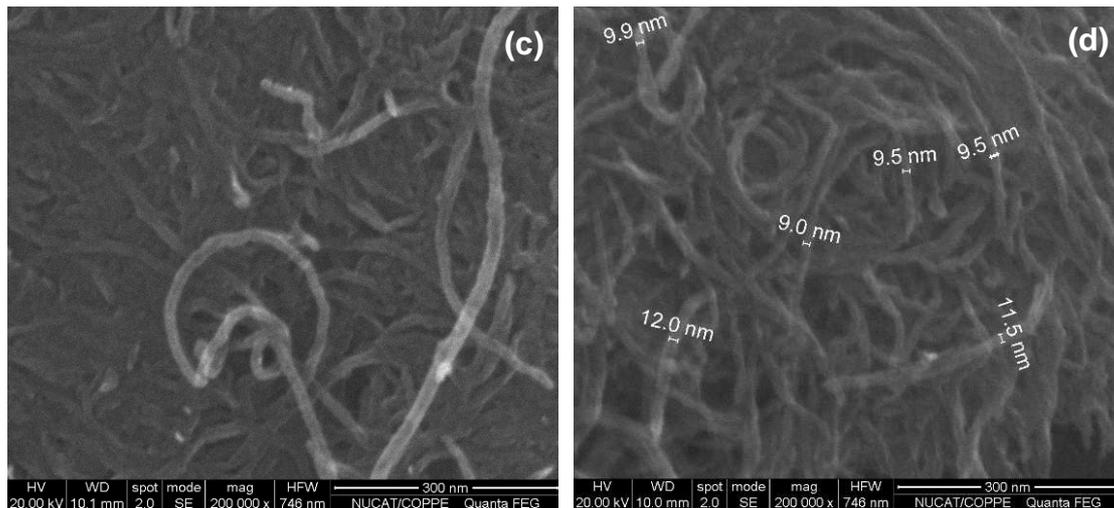


Figura 4.5 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações da amostra NTC_HNO₃ (50 000 x (a), 100 000 x (b), 200 000 x (c) e 200 000 x (d)).

Assim, em concordância com os resultados espectroscopia Raman, as micrografias das Figuras 4.3 – 4.5 indicam que todas as amostras apresentam defeitos, independentemente de terem sido submetidos à etapa de tratamento químico ou não. Entretanto, através desta técnica não se pôde observar diferenças significativas na morfologia das diferentes amostras que possam ter sido causadas pelos tratamentos oxidativos.

É importante salientar que apesar de vários trabalhos da literatura afirmarem que tratamentos com HNO₃ podem conduzir à abertura das extremidades ou até mesmo à formação de “buracos” nas paredes dos nanotubos (LAKSHMINARAYANAN *et al.*, 2004; PAN *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2008 e NASEH *et al.*, 2009), neste trabalho não foi possível observar por MEV nenhuma dessas particularidades. No entanto, se os resultados de fisissorção de N₂ apresentados na Tabela 4.1 forem considerados, então pode-se assumir que o tratamento com HNO₃ pode ter conduzido à abertura das pontas de parte dos nanotubos de carbono ou ao rompimento destes.

4.1.6 Análise termogravimétrica (ATG)

Os termogramas e as derivadas das curvas de perda de massa obtidos para os diferentes nanotubos (NTC, NTC_H₂O e NTC_HNO₃) são apresentados nas Figuras 4.6 – 4.8, enquanto que a Tabela 4.5 reporta a perda de massa de cada amostra e sua respectiva temperatura de máxima perda de massa.

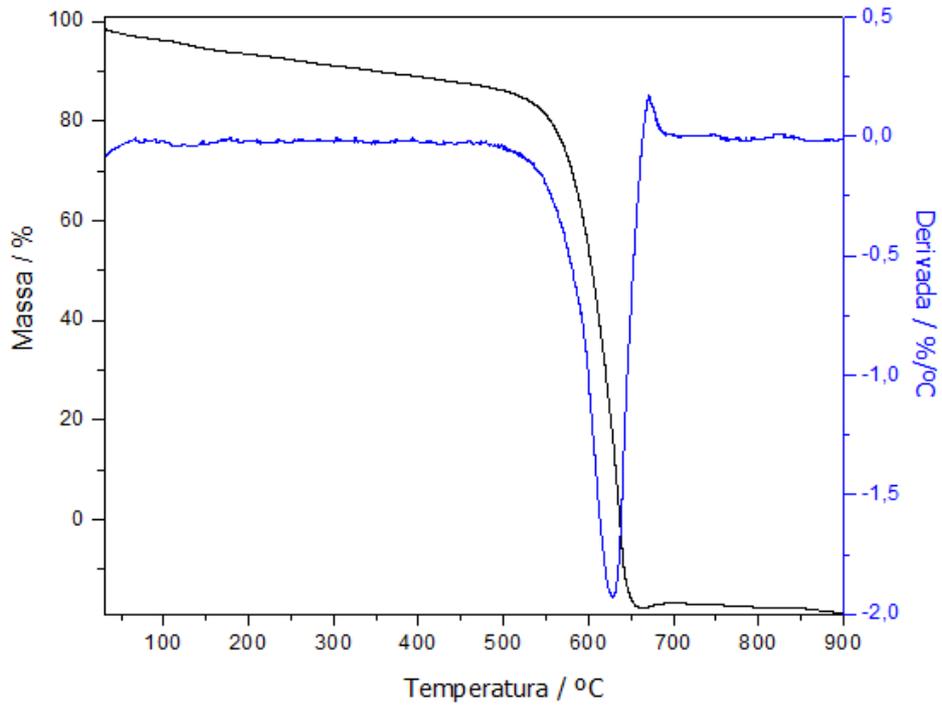


Figura 4.6 - Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra NTC.

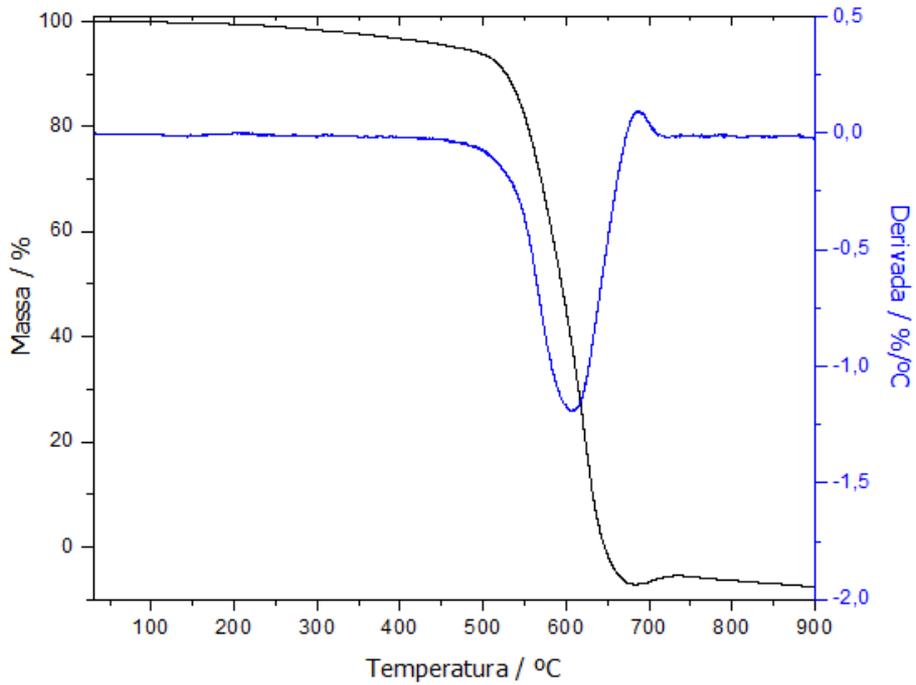


Figura 4.7 - Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra NTC_H₂O₂.

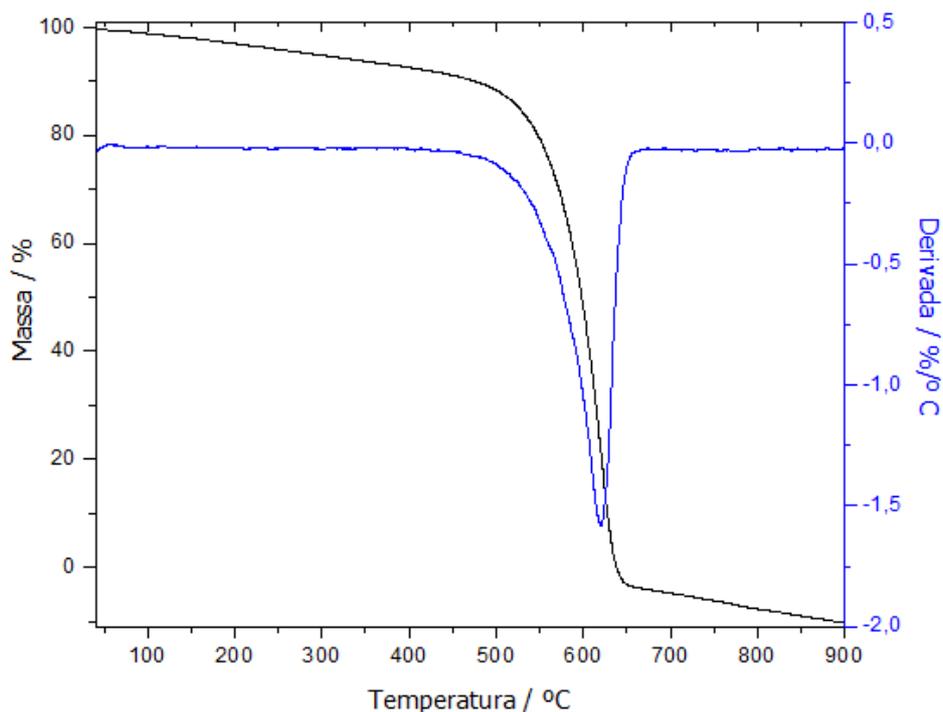


Figura 4.8 - Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra NTC_HNO₃.

Tabela 4.5 – Porcentagem de perda de massa e temperatura máxima de decomposição das amostras.

Amostra	Temperatura máxima de decomposição (°C)	Perda de Massa (%)
NTC	630	100
NTC_H ₂ O ₂	605	100
NTC_HNO ₃	620	100

A análise dos resultados de termogravimetria mostra que a perda de massa é total em todos os casos confirmando, assim, a pureza do material já constatada pelas análises de FRX e DRX. A análise da curva da derivada da perda de massa permite concluir que não há a presença de carbono amorfo, pois, caso houvesse, a perda de massa relativa à sua queima seria observada a temperaturas mais baixas (< 400° C, SHANOV *et al.*, 2006). Além disso, a temperatura de perda de massa máxima observada para a amostra NTC (~630° C) está de acordo com o relatado por SERP (2003) para nanotubos de carbono de paredes múltiplas, ou seja, aproximadamente 650° C, mostrando a elevada resistência térmica dos nanotubos de carbono.

O fato das amostras NTC_H₂O₂ e NTC_HNO₃ terem apresentado temperaturas de decomposição inferiores à da amostra NTC, está relacionado aos tratamentos oxidativos que criaram grupamentos superficiais oxigenados do tipo carboxila,

anidrido, quinona, lactona nas paredes dos nanotubos, grupamentos esses que estão associados ao aumento de defeitos observados por DRX e Raman. O aumento da concentração destes grupamentos superficiais promove uma redução da temperatura de decomposição dos nanotubos de carbono, conforme observado em outros trabalhos da literatura (PENG *et al.*, 2006; OSORIO *et al.*, 2008; SHEIBE *et al.*, 2010).

4.1.7 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi empregada para verificar a criação de grupamentos oxigenados na superfície dos nanotubos de carbono e investigar a sua natureza. Os espectros obtidos para as diferentes amostras são apresentados na Figura 4.9.

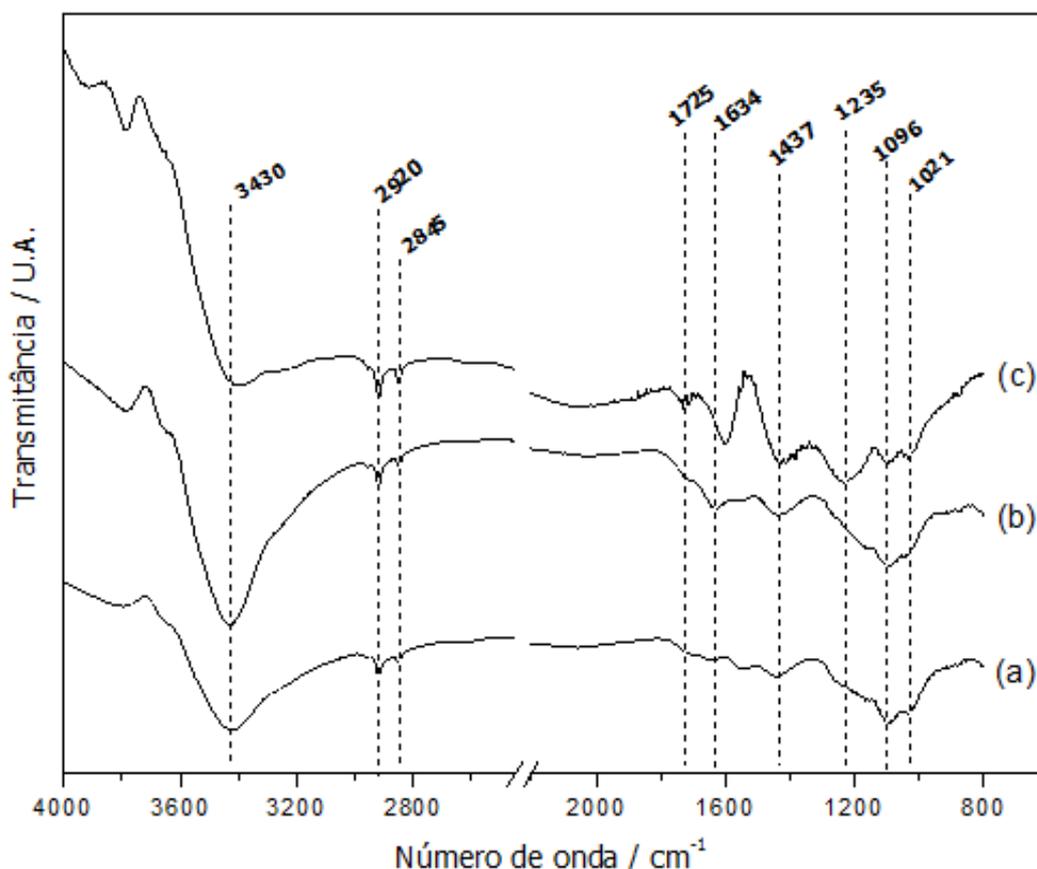


Figura 4.9 – Espectros de FTIR de NTC (a), NTC_H₂O₂ (b) e NTC_HNO₃ (c).

Pode-se observar que em todos os espectros da Figura 4.9 há uma banda bastante acentuada em torno de 3430 cm⁻¹ e que pode ser associada a vibrações de grupos OH isolados e/ou contidos em grupos carboxílicos, ou até mesmo a água adsorvida nas amostras. A presença de bandas de vibrações relacionadas a

estiramentos carbono-hidrogênio ($\nu\text{C-H}$) em aproximadamente 2920 e 2845 cm^{-1} , também é observada nos espectros de todas as amostras. Essas bandas são atribuídas à presença de carbono em hibridização sp^3 e aparentemente são características de defeitos nos nanotubos de carbono comercial, já que com a realização dos tratamentos químicos apresentaram pouca modificação (STOBINSKI *et al.*, 2010). Poderia ser argumentado que carbono em hibridização sp^3 estaria relacionado a carbono pirolítico existente como contaminante da superfície. No entanto, esta hipótese pode ser descartada uma vez que não foi observada nenhuma queima de carbono pirolítico por ATG. Assim, muito provavelmente os estiramentos $\nu\text{C-H}$ estão associados a defeitos criados durante síntese da amostra comercial, defeitos esses que continuam presentes após os tratamentos oxidativos.

Bandas relacionadas a estiramentos carbono-oxigênio ($\nu\text{C=O}$), típicas de grupos carboxílicos e cetona/quinona, são observadas em torno de 1725 e 1634 cm^{-1} . Na amostra NTC essas bandas são bastante discretas. Tendo em vista que os nanotubos de carbono comerciais possivelmente passaram por algum processo de purificação, essas bandas podem ser decorrente desse processo. A funcionalização da amostra NTC com H_2O_2 (espectro b) e com HNO_3 (espectro c) fez com que essas bandas ficassem mais definidas. Como pode ser observado na Figura 4.9, a intensidade da banda em 1725 cm^{-1} na amostra NTC_ HNO_3 (espectro c) é mais intensa, enquanto que na amostra NTC_ H_2O_2 essa banda aparece apenas como um “ombro” no espectro. A maior intensidade da banda 1725 cm^{-1} no espectro da amostra NTC_ HNO_3 é, provavelmente, consequência do maior poder oxidativo que o ácido nítrico possui quando comparado ao peróxido de hidrogênio.

É importante observar que a banda referente aos grupamentos do tipo cetona/quinona (1634 cm^{-1}) aparece nos nanotubos tratados com H_2O_2 , enquanto que na amostra NTC_ HNO_3 essa banda parece estar deslocada para menores comprimentos de onda. Esses resultados sugerem que a natureza do agente oxidante utilizado (H_2O_2 ou HNO_3) influencia não só a concentração, mas também a natureza dos grupos superficiais criados na superfície dos nanotubos.

A presença de bandas no intervalo 1300 a 950 cm^{-1} (1235, 1096 e 1021 cm^{-1}) pode ser, segundo STOBINSKI *et al.* (2010), associada à existência de grupamentos oxigenados de diferentes tipos e atribuídas a uma combinação de estiramento $\nu(\text{C=O})$

e deformação $\delta(\text{O-H})$, estiramento simétrico e assimétrico $\nu(\text{=C-O})$, estiramento $\nu(\text{C-O-C})$.

4.1.8 Redução à temperatura programada (TPR)

A técnica de TPR foi empregada com o objetivo de responder duas questões específicas, a saber:

i. Investigar se nas temperaturas comumente empregadas durante a reação de reforma do etanol (500°C) o hidrogênio formado pode reagir com os NTC empregados como suporte segundo $\text{NTC} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ conduzindo, desta forma, a uma destruição do catalisador durante a própria reação, um fato altamente indesejável e;

ii. Determinar a temperatura de redução mais adequada de ativação das amostras Co/NTC, Co/NTC_ H_2O_2 , e Co/NTC_ HNO_3 .

Os perfis de formação de CH_4 , H_2O , CO , CO_2 e NO observados durante o TPR da amostra NTC são apresentados na Figura 4.10. Fica claro que o material comercial apresenta uma elevada resistência à hidrogenação já que a formação de metano somente ocorre em temperaturas superiores a 800°C .

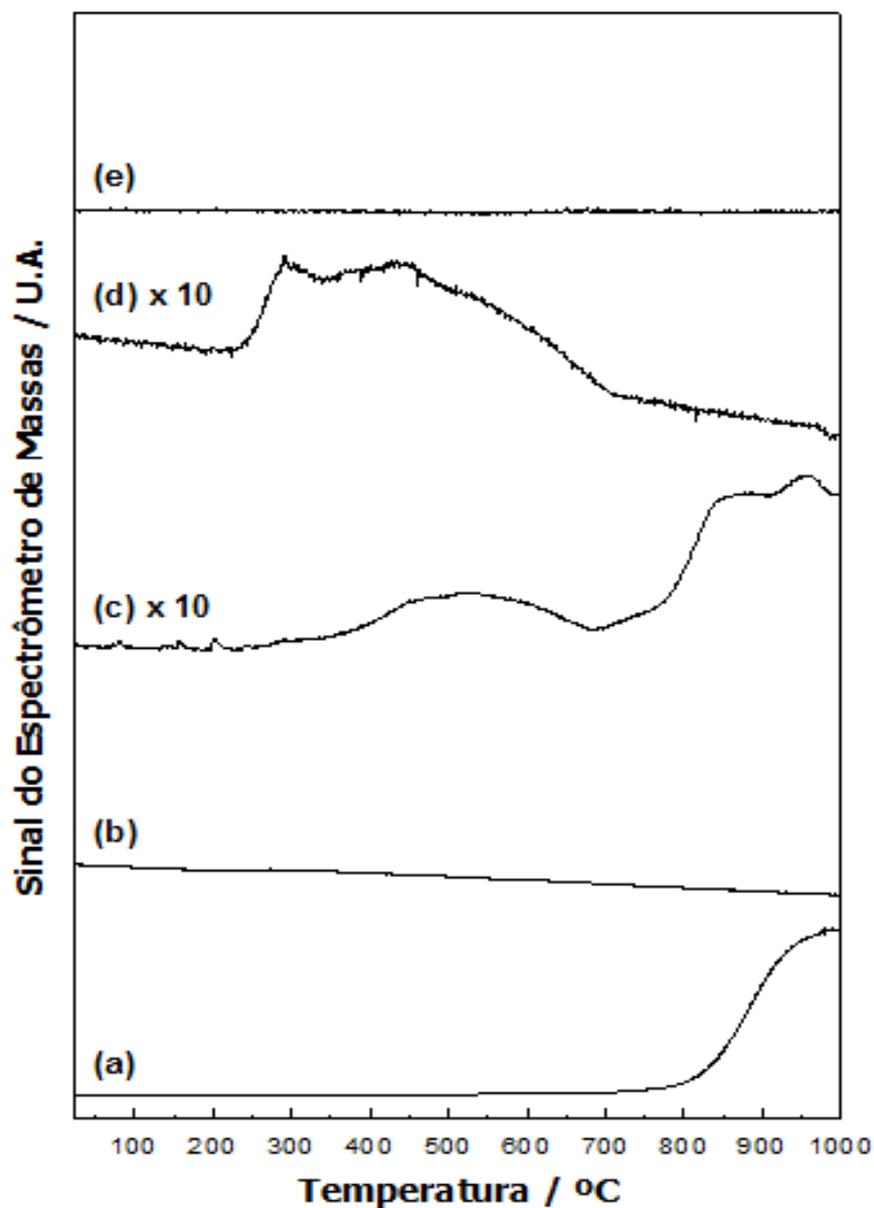


Figura 4.10 - Perfis de formação de CH₄ (a), H₂O (b), CO (c), CO₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra NTC.

A partir de 200° C, observa-se a formação de pequenas quantidades de CO e CO₂. Este resultado pode estar relacionado ou a uma contaminação da amostra ou à decomposição de espécies existentes na sua superfície. Desde que, anteriormente à análise de TPR, a amostra NTC foi submetida a um tratamento a 200° C / 2 h em atmosfera de hélio, então a hipótese de contaminação superficial pode ser descartada. Assim, a hipótese de decomposição térmica de espécies superficiais deve ser a verdadeira.

Conforme discutido no item 4.1.7, é possível que durante o seu processo de síntese, os NTC comerciais tenham sofrido uma etapa de purificação visando à remoção de resíduos de catalisador. Dessa forma é provável que durante essa etapa tenha ocorrido a criação de grupamentos superficiais oxigenados, observados no FTIR, os quais podem sofrer decomposição formando CO e CO₂. De acordo com a literatura, a decomposição térmica de grupamentos oxigenados superficiais do tipo carboxila, anidrido e lactona pode resultar na emissão de CO₂, enquanto que a decomposição de grupamentos superficiais do tipo anidrido, fenol e quinona pode levar à formação de CO (LAZÁRO *et al.*, 2007). Como a Figura 4.10 mostra claramente a evolução de pequenas quantidades de CO e CO₂, então pode-se concluir que os nanotubos comerciais apresentam grupamentos superficiais oxigenados de diferentes tipos, confirmando assim os resultados de FTIR (Figura 4.9) que já haviam sugerido a sua presença.

Os perfis de formação de CH₄, H₂O, CO, CO₂ e NO observados durante o TPR da amostra NTC_H₂O₂ são apresentados na Figura 4.11.

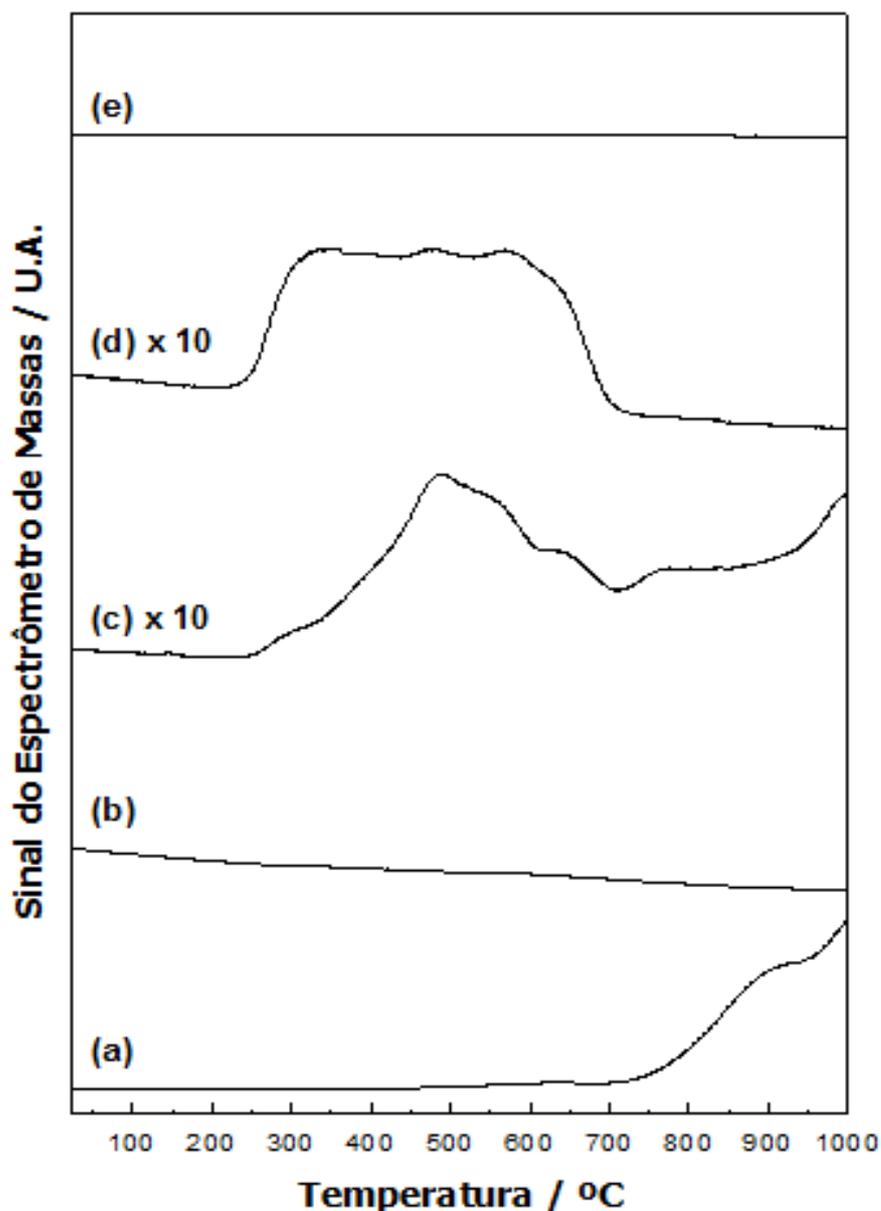


Figura 4.11 - Perfis de formação de CH₄ (a), H₂O (b), CO (c), CO₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra NTC_H₂O₂.

A comparação dos perfis apresentados nas Figuras 4.10 e 4.11 permite concluir que o tratamento dos nanotubos de carbono com peróxido de hidrogênio conduziu não só a uma diminuição da sua resistência ao hidrogênio (formação de pequenas quantidades de metano na faixa 450 – 700° C), mas também a uma modificação da natureza/quantidade dos grupamentos superficiais oxigenados (perfis de CO e CO₂ distintos daqueles apresentados pela amostra NTC).

Como conseqüência, enquanto que o perfil de formação de CH₄ do NTC apresentado na Figura 4.10 mostra que a formação deste composto só começa em

temperaturas em torno de 800° C, o apresentado na Figura 4.11 e relativo à amostra NTC_H₂O₂ mostra que há uma pequena formação de metano na faixa 450 – 700° C, com aumento de sua produção a partir de 750° C. A formação de metano devido à reação $\text{NTC} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ provavelmente se inicia com o ataque do hidrogênio aos sítios mais reativos dos nanotubos, sítios estes localizados nos defeitos e onde o carbono se encontra em hibridização sp³. Como os resultados de Raman na Figura 4.2 mostraram que o tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio aumentou a quantidade de defeitos, então os resultados da Figura 4.11 podem ser explicados. Deste modo, a formação de metano na faixa de temperatura compreendida entre 450 e 700° C poderia ser explicada pela criação de novos defeitos durante o tratamento oxidativo, os quais reagiriam mais facilmente com o hidrogênio.

Conforme mostrado pelos espectros de FTIR (Figura 4.9), o tratamento com peróxido de hidrogênio conduziu a uma modificação do número e natureza das espécies oxigenadas superficiais, o que é refletido pelos perfis de formação de CO e CO₂. A comparação dos perfis de formação de CO das amostras NTC (Figura 4.10 – c) e NTC_H₂O₂ (Figura 4.11 – c) revela que a amostra tratada apresentou um aumento da concentração das espécies que se decompõe entre 300 e 700° C. O mesmo pode ser concluído quando se comparam os perfis de formação de CO₂ das amostras NTC (Figura 4.10 – d) e NTC_H₂O₂ (Figura 4.11 – d).

A Figura 4.12 apresenta os perfis obtidos durante o TPR da amostra NTC_HNO₃. Neste caso, a presença de um pequeno pico de formação de metano com máximo a 600° C é mais evidente do que no caso do TPR da amostra NTC_H₂O₂ (Figura 4.11 – a). A associação desta observação com os resultados de Raman e DRX (Figura 4.2) que mostraram que o tratamento com HNO₃ conduziu ao maior aumento de defeitos, confirma a suposição levantada anteriormente de que a metanação dos nanotubos ocorre preferencialmente por reação com os átomos de carbono localizados nos defeitos.

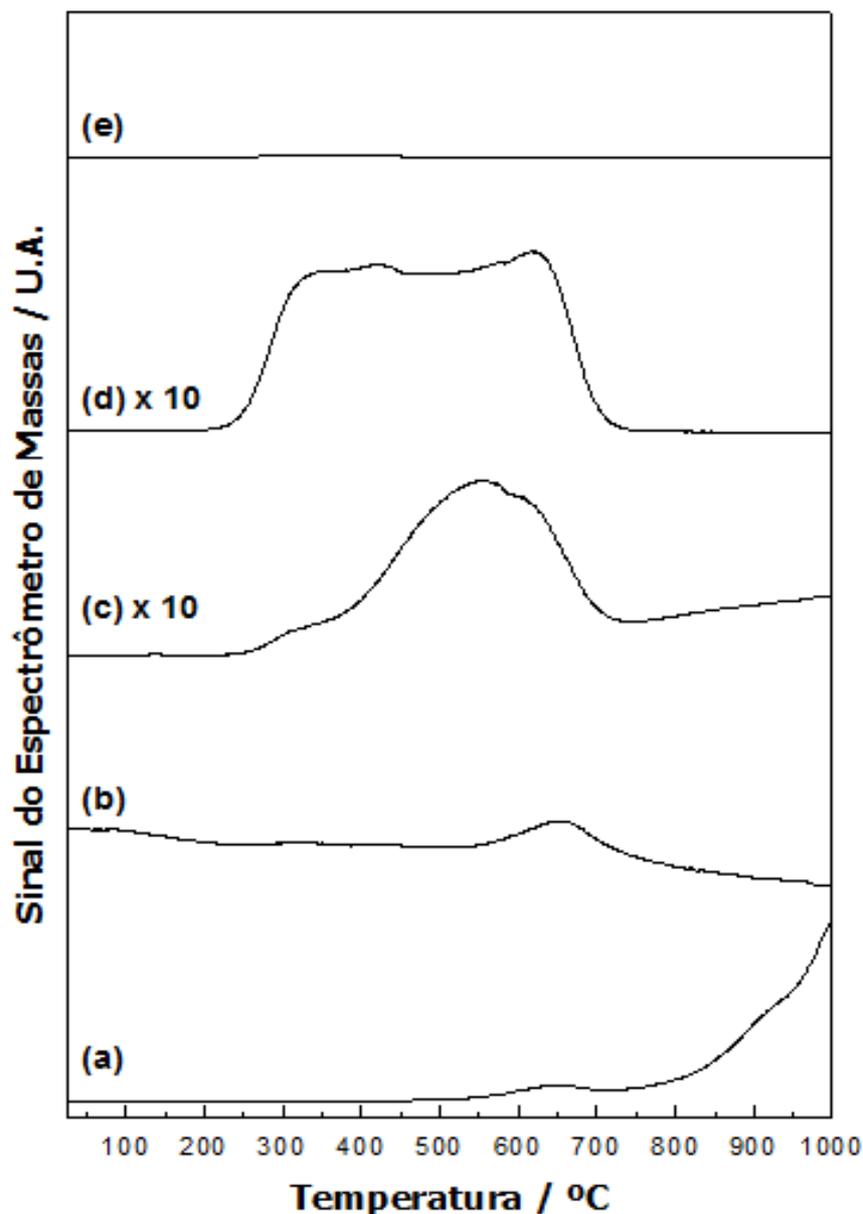


Figura 4.12 - Perfis de formação de CH₄ (a), H₂O (b), CO (c), CO₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra NTC_HNO₃.

A Figura 4.12 mostra que o tratamento dos nanotubos comerciais com HNO₃ criou, em relação ao tratamento com peróxido de hidrogênio, novos grupamentos superficiais oxigenados já que é visível a formação de pequenos picos de água e metano com máximo em torno de 650° C. Levando-se em consideração que o tratamento dos nanotubos de carbono possa ter levado à criação de grupamentos oxigenados com natureza semelhante às observadas normalmente em carvões (Figura 4.13), pode-se supor que a formação de metano e água simultaneamente a 650° C esteja associada ao ataque do hidrogênio aos grupos oxigenados, como por

exemplo, o cromeno (espécie representada na Figura 4.13 (i)) ou então uma espécie carbonil (Figura 4.13 (d)).

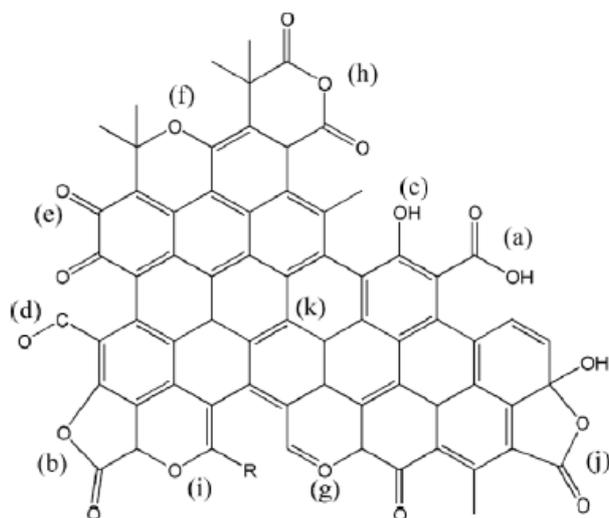


Figura 4.13 - Grupos funcionais oxigenados ácidos e básicos possíveis de serem encontrados na superfície do carbono: carboxila (a), lactona (b), hidroxila (c), carbonil (d), quinona (e), éter (f), pirona (g), anidrido (h), cromeno (i), lactol (j) e densidade de elétrons π no carbono (k). Adaptado de SERP (2009).

Com os perfis apresentados nas Figuras 4.10 a 4.12, pode-se concluir que os diferentes tratamentos químicos promoveram a criação de grupamentos oxigenados na superfície dos nanotubos o que está em concordância com os resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho.

4.1.9 Dessorção de etanol à temperatura programada (TPD de etanol)

Com o objetivo de verificar se os nanotubos de carbono apresentavam sítios ativos capazes de adsorver ou converter o etanol, as diversas amostras foram estudadas empregando-se a técnica de TPD de etanol.

Os perfis de dessorção de H_2 , CH_4 , H_2O , C_2H_4 , CO , C_2H_5OH , C_2H_4O e CO_2 observados durante o TPD de etanol da amostra NTC são apresentados na Figura 4.14 de onde fica claro que o material comercial apresentou um pico de dessorção de etanol, com máximo em $125^\circ C$, além de ter havido a formação de pequenas quantidades de acetaldeído, etileno e água.

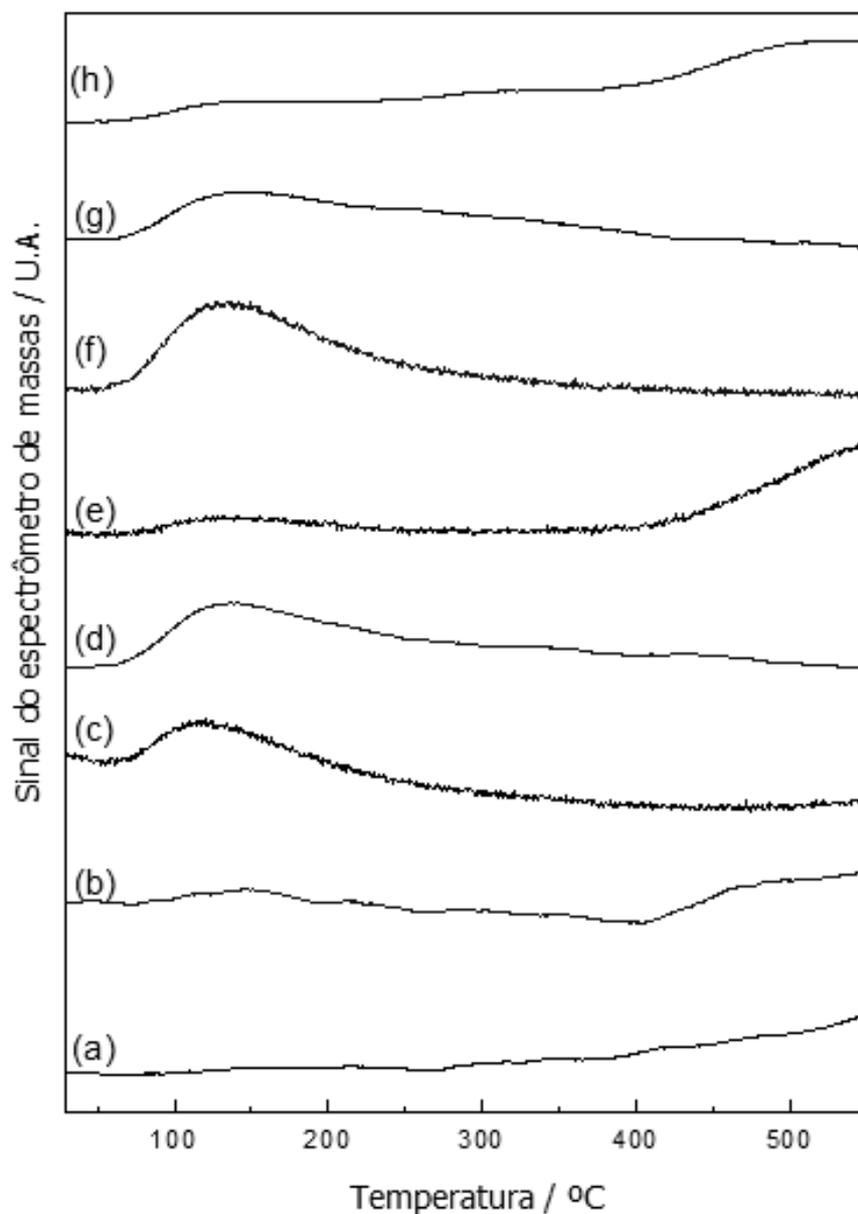
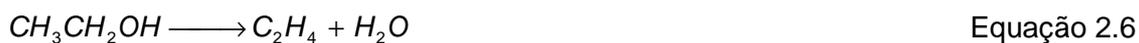


Figura 4.14 – Perfis de formação de H₂ (a), CH₄ (b), H₂O (c), C₂H₄ (d), CO (e), C₂H₅OH (f), C₂H₄O (g) e CO₂ (h) observados durante o TPD de etanol da amostra NTC.

A formação de etileno ocorreu devido à reação de desidratação do etanol (Equação 2.6) promovida por sítios ácidos (HARYANTO *et al.*, 2005). Levando-se em conta que as amostras NTC, NTC_H₂O₂ e NTC_HNO₃ possuem grupamentos superficiais oxigenados, conforme observado por FTIR (Figura 4.9), e que tenham natureza semelhante às espécies comumente encontradas em carvões (Figura 4.13), então a formação de etileno observada durante o TPD da amostra NTC pode ser explicada em função da existência de grupamentos ácidos/básicos superficiais e que promovem essa reação.



Já a formação de acetaldeído está associada à desidrogenação do etanol (Equação 4.2). Segundo a literatura, o etanol se adsorve dissociativamente em cátions de óxidos metálicos formando espécies etóxi (LIMA *et al.*, 2009) as quais são, em seguida, desidrogenadas. Nos nanotubos de carbono, esse tipo de interação não seria possível já que não há a presença de cátions metálicos.



PANKEWITS *et al.* (2010) em estudo teórico sobre a interação de moléculas de álcoois (etanol e metanol) com nanotubos de carbono propuseram que a molécula de etanol se adsorve nos nanotubos de carbono conforme mostrado a Figura 4.15. Neste caso, foi considerada a ausência de defeitos (nanotubos de carbono perfeitos) nos nanotubos e os autores chegaram a conclusão de que a interação ocorre entre o hidrogênio da hidroxila do álcool e o centro dos hexágonos de carbono que formam as folhas de grafeno.

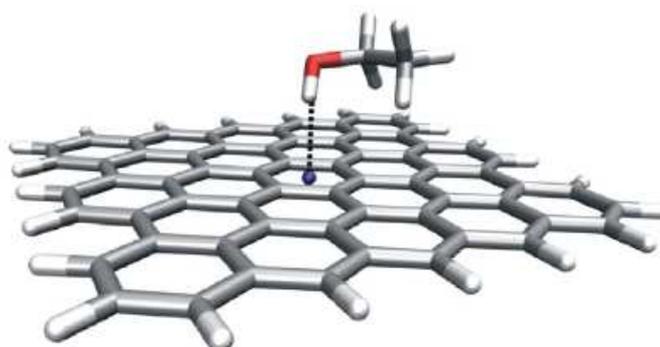


Figura 4.15 - Esquema da interação entre uma molécula de etanol e uma folha de grafeno, modelado considerando um nanotubo com diâmetro infinito (zero de curvatura). Adaptado de PANKEWITS *et al.* (2010).

Em outro estudo teórico, TANG (2010) relatou que a adsorção de metanol em nanotubos de carbono perfeitos se dá através do átomo de hidrogênio da hidroxila. Entretanto, o autor também considerou a situação (mais realista) onde os defeitos presentes nos nanotubos foram levados em consideração. Com isso, mostrou que a interação pode ocorrer entre o oxigênio da hidroxila e o carbono dos defeitos, podendo ocorrer fisissorção ou quimissorção dissociativa nesses defeitos dependendo de se o nanotubo é do tipo armchair ou zigzag, conforme mostrado na Figura 4.16.

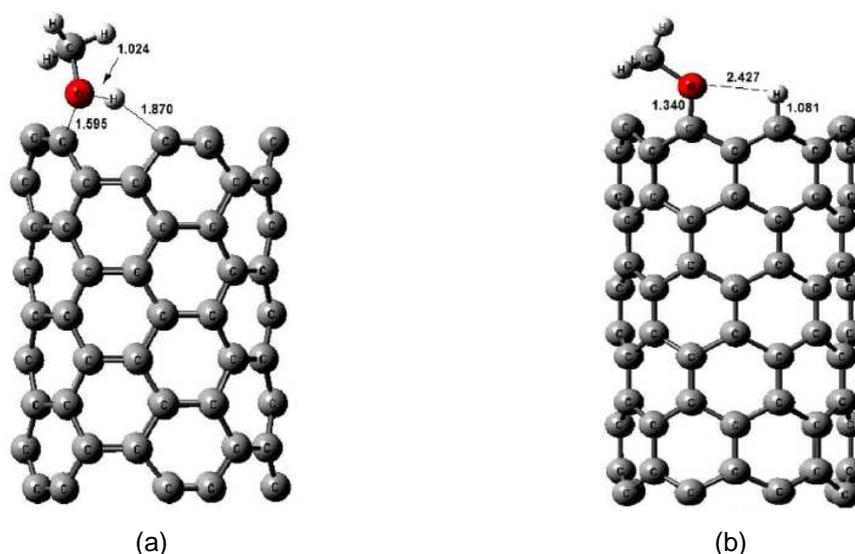


Figura 4.16 - Esquema da adsorção de metanol nos defeitos de nanotubos de carbono do tipo armchair (a) e zigzag (b). Adaptado de TANG (2010).

Supondo-se que a amostra comercial de nanotubos empregada nessa dissertação seja composta por uma mistura de tubos do tipo armchair e zigzag, pode-se propor que a formação da espécie etóxi ocorra nos defeitos estruturais dos nanotubos de carbono.

Uma observação a ser ressaltada na Figura 4.14 é a ausência do sinal de hidrogênio que deveria ocorrer simultaneamente à formação de acetaldeído, na reação de desidrogenação do etanol (Equação 4.2). Levando-se em conta que o etanol se adsorva nos defeitos dos nanotubos de modo similar ao metanol (TANG, 2010, Figura 4.16), e que a superfície dos nanotubos apresente diversos tipos de grupamentos oxigenados (Figura 4.13), então pode-se supor que o hidrogênio da espécie etóxi seja transferido para o oxigênio presente nesses grupos superficiais formando hidroxilas ou para duplas ligações dos anéis (insaturações), como representado nas Figuras 4.17 e 4.18, respectivamente.

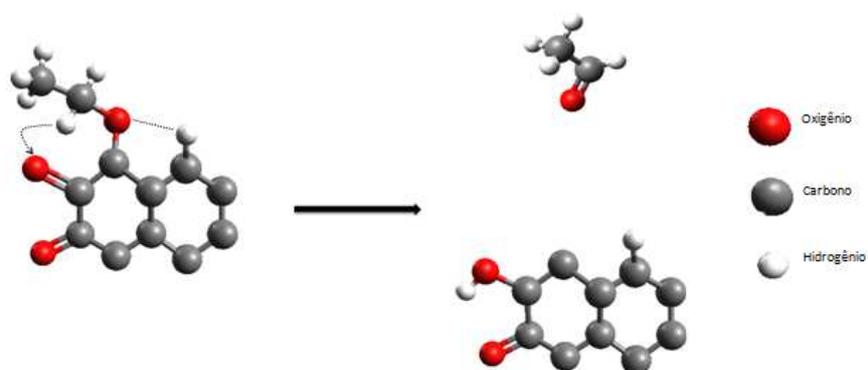


Figura 4.17 – Proposta de esquema da formação de acetaldeído considerando a adsorção do etanol em um defeito que contenha a função oxigenada quinona.

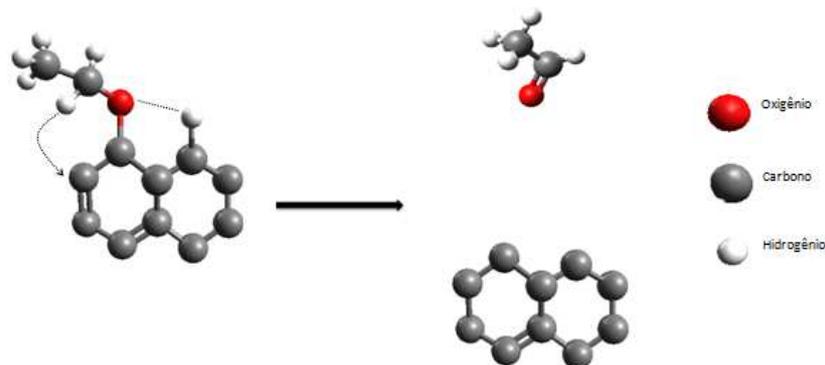


Figura 4.18 – Proposta de esquema da formação de acetaldeído considerando a adsorção do etanol em um sítio que contenha insaturações.

Com essa hipótese explica-se a ausência de um pico de formação de H_2 de forma simultânea ao pico de acetaldeído no perfil de dessorção da amostra NTC. Além disso, a dessorção de etanol (pico a $125^\circ C$) pode também ser explicada com base nos resultados de PANKEWITS *et al.* (2010) e TANG (2010) em que o etanol se fisissorve no centro dos hexágonos “perfeitos” dos nanotubos de carbono e/ou nos defeitos de nanotubos do tipo armchair.

Além dos picos a $125^\circ C$, pode-se observar (Figura 4.13), que há a formação de CH_4 , CO e CO_2 em altas temperaturas. Uma possível explicação para a formação destes compostos baseia-se na decomposição térmica de espécies superficiais (LAZÁRO *et al.*, 2007). Para comprovar tal suposição, efetuou-se um TPD “em branco” nos nanotubos comerciais, onde um procedimento experimental semelhante ao empregado na adsorção/TPD de etanol foi efetuado, porém suprimindo-se a etapa de adsorção de etanol. Ou seja: efetuou-se o tratamento com H_2 a $350^\circ C$ e após resfriamento até a temperatura ambiente e, em seguida aqueceu-se o material sob corrente de He até $550^\circ C$. O resultado (Figura 4.19) mostra que os sinais de CH_4 , CO e CO_2 são idênticos àqueles observados no TPD da amostra NTC (Figura 4.14). Com isso, conclui-se que os sinais observados no TPD da amostra NTC são decorrentes da decomposição a altas temperaturas dos grupamentos superficiais existentes, e não de espécies adsorvidas.

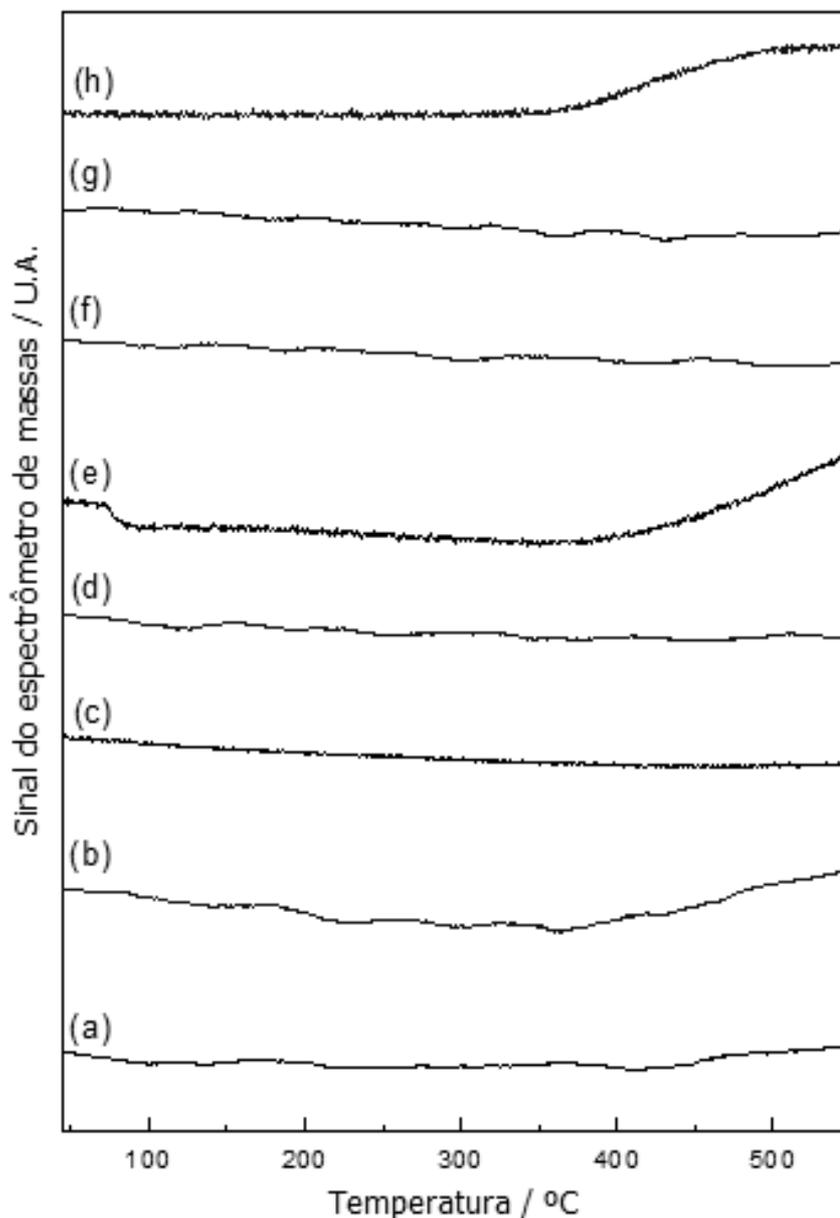


Figura 4.19 - Perfis de formação de H_2 (a), CH_4 (b), H_2O (c), C_2H_4 (d), CO (e), C_2H_5OH (f), C_2H_4O (g) e CO_2 (h) observadas durante o TPD "em branco" da amostra NTC.

Os perfis de dessorção para as amostras $NTC_{H_2O_2}$ e NTC_{HNO_3} são apresentados nas Figuras 4.20 e 4.21, respectivamente, onde se observa características semelhantes às apresentadas pela amostra NTC. Contudo, é nítido que os picos de acetaldeído nessas amostras são mais intensos do que na amostra NTC. Esse resultado faz sentido considerando-se a hipótese apresentada na Figura 4.16 e nos resultados de FTIR (Figura 4.9): como os tratamentos oxidativos promoveram o aumento da concentração de grupos oxigenados na superfície, então os materiais tratados apresentaram um maior número de sítios capazes de interagir com o etanol

segundo o esquema apresentado na Figura 4.17, aumentando assim a quantidade de acetaldeído formado.

Além disso, os picos de etileno e água também são notados nos perfis das amostras NTC_H₂O₂ e NTC_HNO₃ com maior intensidade do que na amostra NTC. A maior produção de eteno é também nessas amostras consequência de uma maior concentração de sítios (grupos oxigenados) observado por FTIR.

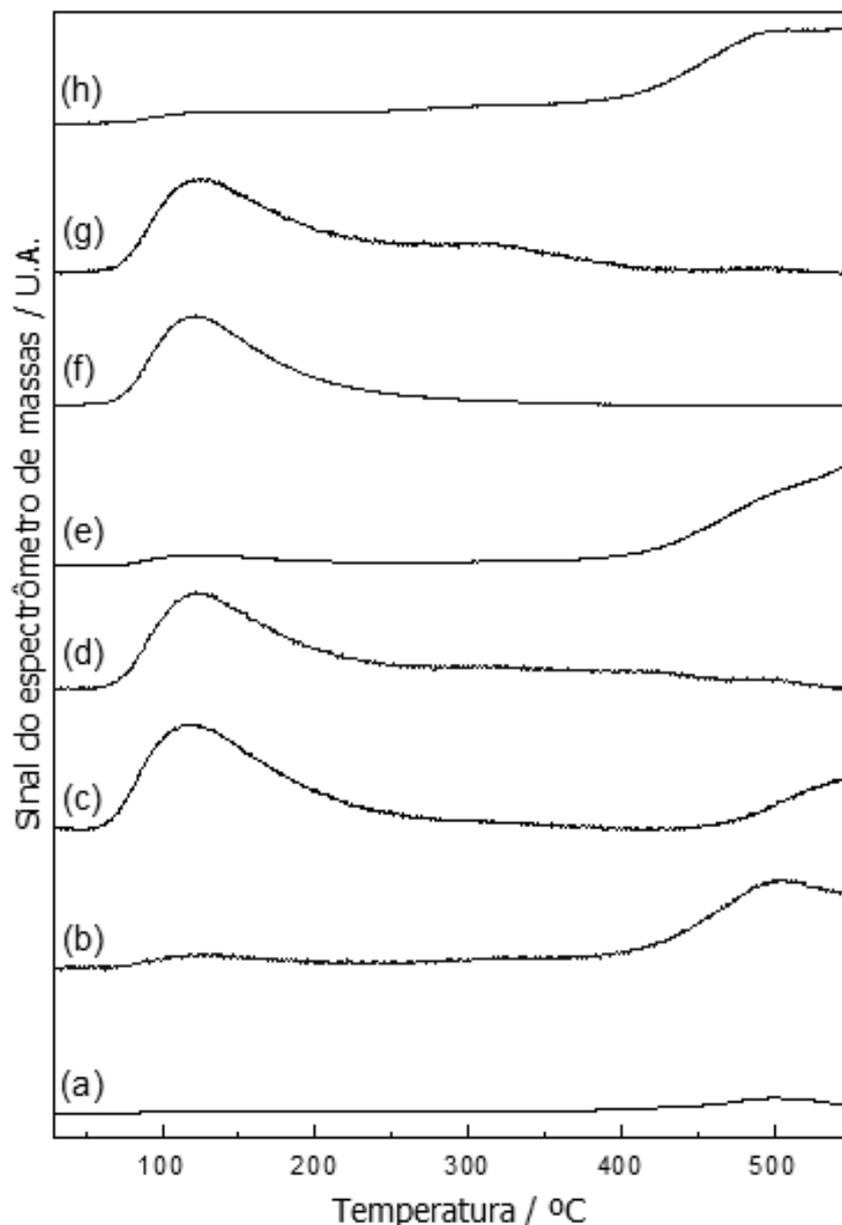


Figura 4.20 - Perfis de formação de H₂ (a), CH₄ (b), H₂O (c), C₂H₄ (d), CO (e), C₂H₅OH (f), C₂H₄O (g) e CO₂ (h) observados durante o TPD de etanol da amostra NTC_H₂O₂.

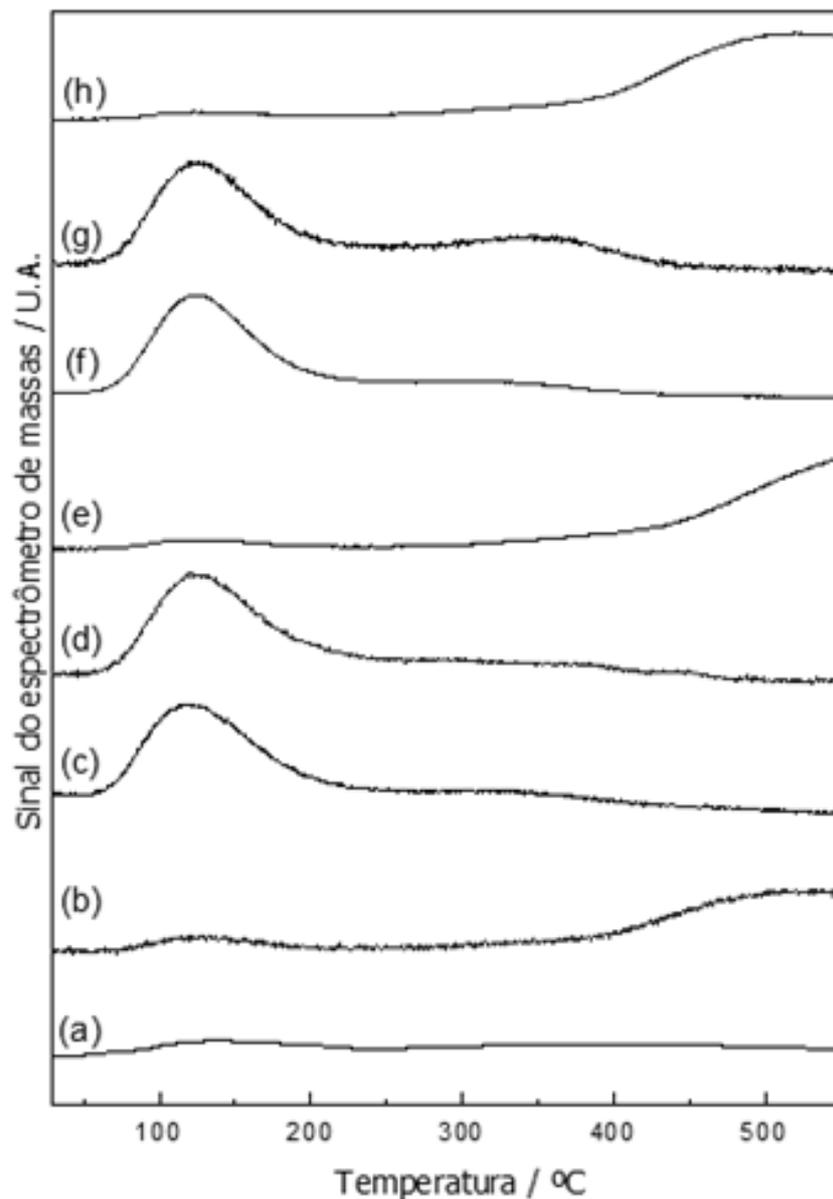
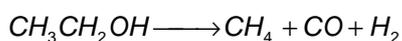


Figura 4.21 - Perfis de formação de H₂ (a), CH₄ (b), H₂O (c), C₂H₄ (d), CO (e), C₂H₅OH (f), C₂H₄O (g) e CO₂ (h) observados durante o TPD de etanol da amostra NTC_HNO₃.

A análise dos perfis de formação de CH₄, H₂ e CO da amostra NTC_HNO₃ (Figura 4.21) permitiu, ainda, verificar que estes foram formados em quantidades bem pequenas a 125° C. Provavelmente, a formação destes compostos ocorreu como consequência da reação de decomposição do etanol, representada na Equação 2.4. Diversos trabalhos da literatura atribuem aos metais à capacidade de promover a reação de decomposição do etanol (BHARTOS *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2008 e DIAO *et al.*, 2010).



Equação 2.4

Como à amostra NTC_HNO₃ não foi incorporado nenhum metal, a única explicação que pode justificar a formação de produtos de decomposição é a que considera que durante o tratamento com HNO₃ tenha ocorrido a abertura das pontas dos nanotubos e, dessa forma, as partículas de ferro encapsuladas ficariam expostas. Desta maneira, pequenas quantidades de etanol se adsorveriam nestas partículas de Fe e que promoveriam a decomposição do etanol durante o aquecimento.

Analogamente à amostra NTC, nas amostras NTC_H₂O₂ e NTC_HNO₃ também foi observada a formação de CH₄, CO e CO₂ a altas temperaturas. A explicação, mais uma vez, pode ser dada considerando-se a decomposição térmica das espécies superficiais oxigenadas.

Conclui-se, então que os nanotubos de carbono empregados nesta dissertação possuem sítios oxigenados superficiais que apresentam a capacidade de adsorver, desidratar e/ou desidrogenar o etanol. A capacidade de promover estas reações está diretamente relacionada aos tratamentos oxidativos efetuados que promovem o aumento dos sítios responsáveis por essas reações.

4.1.10 Atividade catalítica

Antes da avaliação da atividade das amostras NTC, NTC_H₂O₂ e NTC_HNO₃ foi realizado um teste em fase homogênea utilizando as mesmas condições experimentais que as empregadas na avaliação dos catalisadores (item 3.2.3). Nas condições empregadas a conversão de etanol (Figura 4.22), foi de aproximadamente 5% tendo sido detectados como produtos de reação acetaldeído, hidrogênio e uma pequena quantidade de eteno.

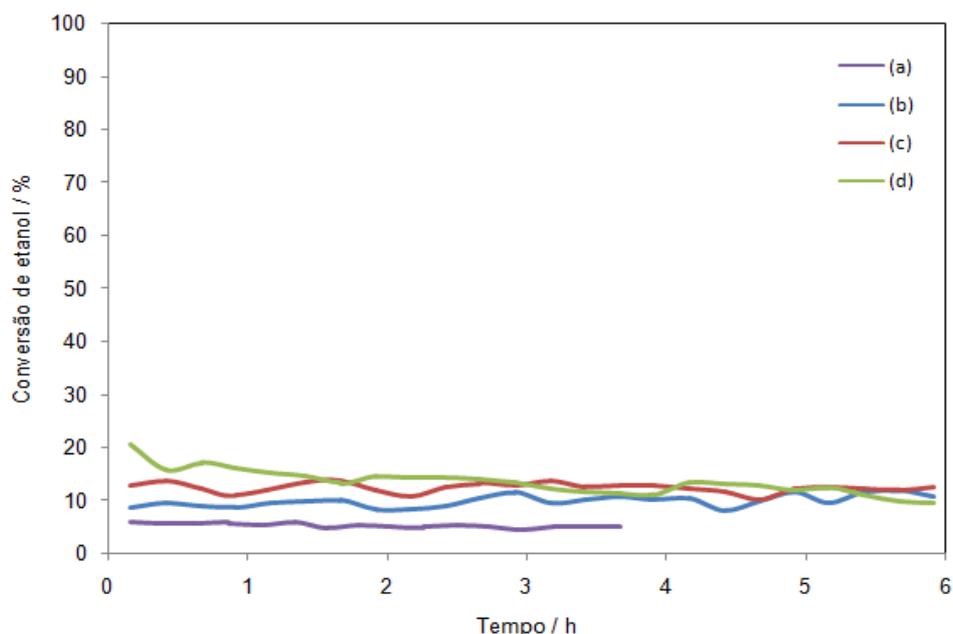


Figura 4.22 - Conversão de etanol durante a reação de reforma a vapor ($T = 500^{\circ} \text{C}$; $(\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol})_{\text{molar}} = 3$) sem catalisador (a), NTC (b), NTC_H₂O₂ (c) e NTC_HNO₃ (d).

Ao se empregar os suportes NTC, NTC_H₂O₂ e NTC_HNO₃, observou-se um aumento na conversão de etanol em relação ao branco, o que mostra que as amostras possuem atividade na conversão de etanol, conforme sugerido durante as análises de TPD de etanol. A conversão inicial de etanol das amostras NTC, NTC_H₂O₂ e NTC_HNO₃ foi de 9, 12 e 20%, respectivamente. Com o decorrer da reação, as conversões tenderam para um valor comum em torno de 10% mantendo-se constante.

Nos testes empregando as amostras NTC, NTC_H₂O₂ e NTC_HNO₃ somente foram detectados acetaldeído e hidrogênio como produtos de reação, mostrando que esses materiais possuem a capacidade de desidrogenar o etanol.

4.2 Caracterização dos catalisadores sintetizados

4.2.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 4.23 apresenta os difratogramas de raios X das amostras Co/NTC, Co/NTC_H₂O₂ e Co/NTC_HNO₃ não reduzidas. É nítido que os difratogramas apresentados na figura são idênticos aos dos suportes (Figura 4.1).

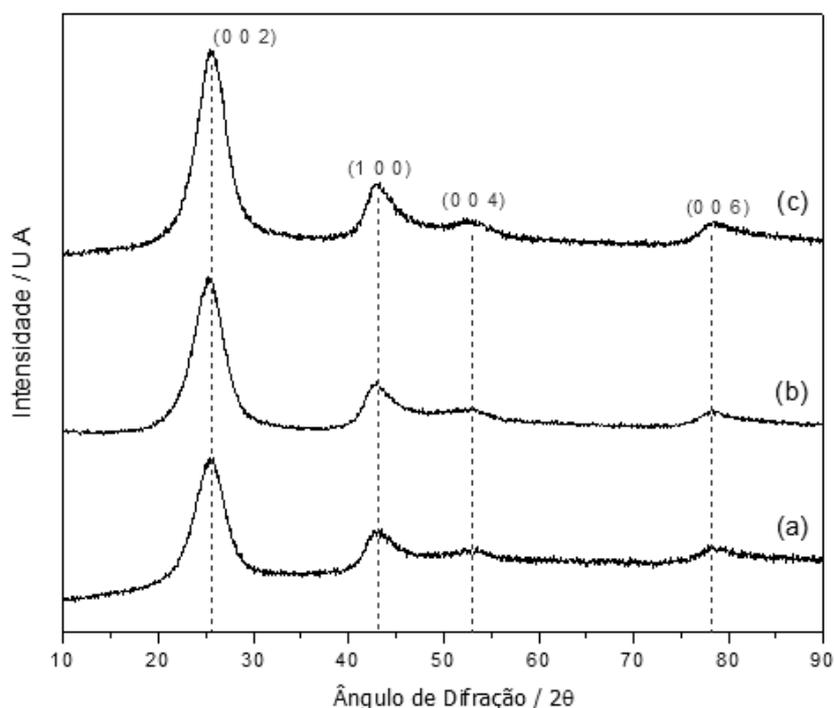


Figura 4.23 - Difratoogramas de raios-X de Co/NTC (a), Co/NTC_{-H₂O₂} (b) e Co/NTC_{-HNO₃} (c).

Na Figura 4.23 não é possível identificar a presença de picos referentes a espécies de cobalto. Isso se deve, provavelmente, à associação entre os baixos teores de cobalto (1% m/m) e os elevados valores de área específica dos suportes que, possivelmente, proporcionaram uma boa dispersão do metal. Além disso, se for considerado que os tratamentos oxidativos com H₂O₂ e HNO₃ promoveram o aumento do número de grupamentos superficiais que potencialmente podem ter conduzido a uma melhor distribuição das partículas, então é razoável supor que houve formação de partículas de menor tamanho, explicando assim a ausência de fases de cobalto na Figura 4.23.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Micrografias de MEV dos catalisadores juntamente com seus respectivos mapeamentos por EDS são apresentadas nas Figuras 4.24(a) – 4.29(a) e 4.24(b) – 4.29(b).

Através da análise destas imagens observou-se que a incorporação de cobalto não afetou os emaranhados de nanotubos de carbono. Além disso, uma informação relevante obtida é aquela relativa à distribuição de cobalto, oxigênio e carbono nas amostras.

O mapeamento por EDS do catalisador Co/NTC revelou que em certas regiões não foi possível observar a presença de cobalto, enquanto que em outras o elemento foi detectado (Figuras 4.24 e 4.25, respectivamente), permitindo concluir que a distribuição do cobalto no suporte foi heterogênea. Essa heterogeneidade na distribuição das partículas de cobalto poderia indicar que as mesmas se encontram concentradas e, nesse caso, apresentando uma baixa dispersão. Entretanto, a confirmação dessa hipótese só poderia ser feita a partir de resultados de microscopia eletrônica de transmissão e/ou quimissorção de H_2 .

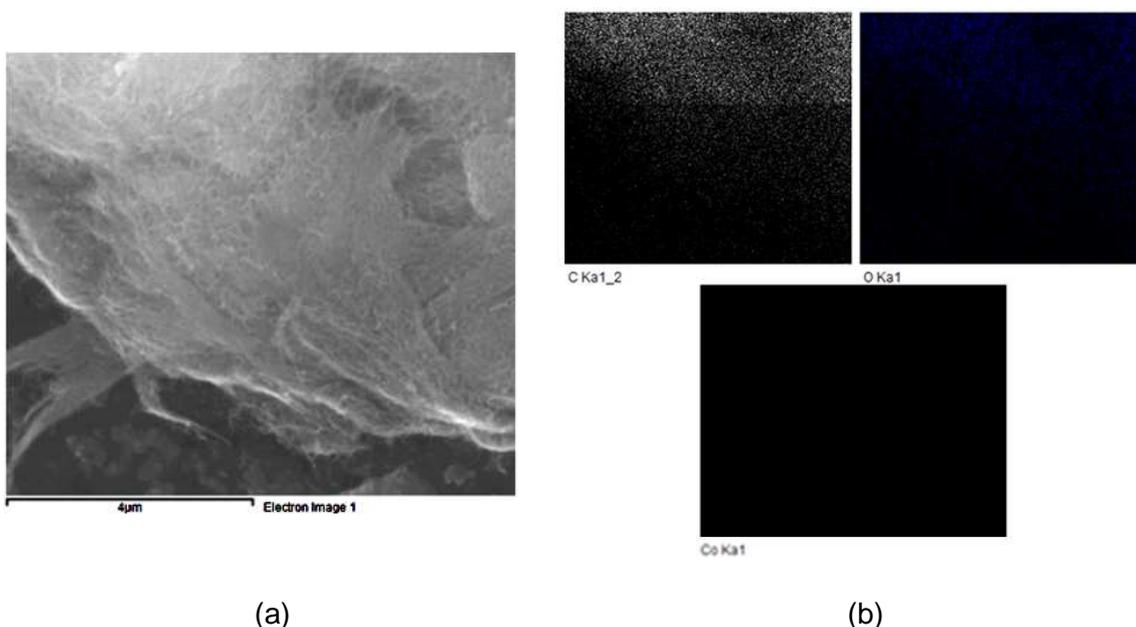


Figura 4.24 – Imagem de microscopia de varredura do Co/ NTC (a) e mapeamento por EDS da superfície (b).

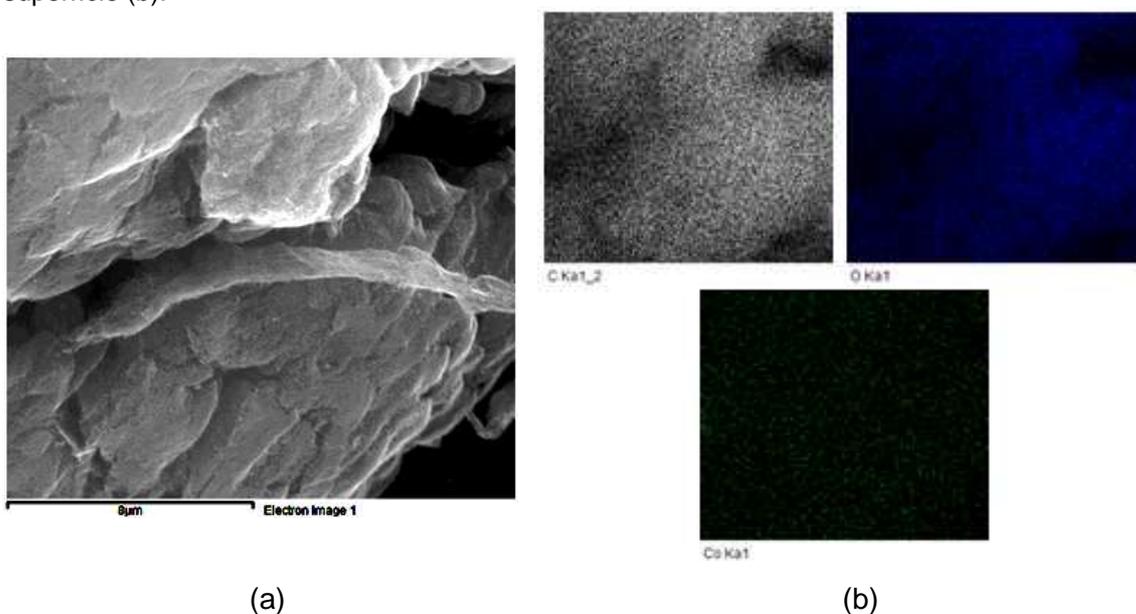


Figura 4.25 – Imagem de microscopia de varredura do Co/NTC (a) e mapeamento por EDS da superfície (b).

Por outro lado, as análises realizadas nas amostras cujos suportes foram funcionalizados (Co/NTC_H₂O₂ e Co/NTC_HNO₃) mostram um comportamento diferente do anterior. Em todos os pontos das amostras analisadas por EDS foi encontrado cobalto. As Figuras 4.26, 4.27 (Co/NTC_H₂O₂), 4.28 e 4.29 (Co/NTC_HNO₃) mostram duas destas áreas analisadas onde sempre se verifica a presença de cobalto.

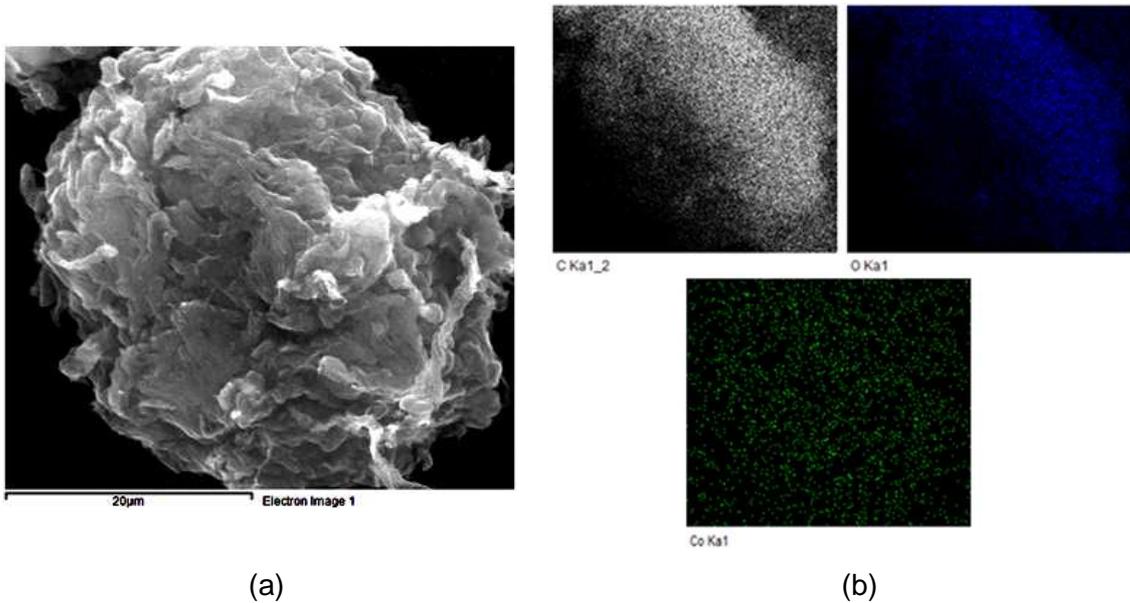


Figura 4.26 – Imagem de microscopia de varredura do Co/NTC_H₂O₂ (a) e mapeamento por EDS da superfície (b).

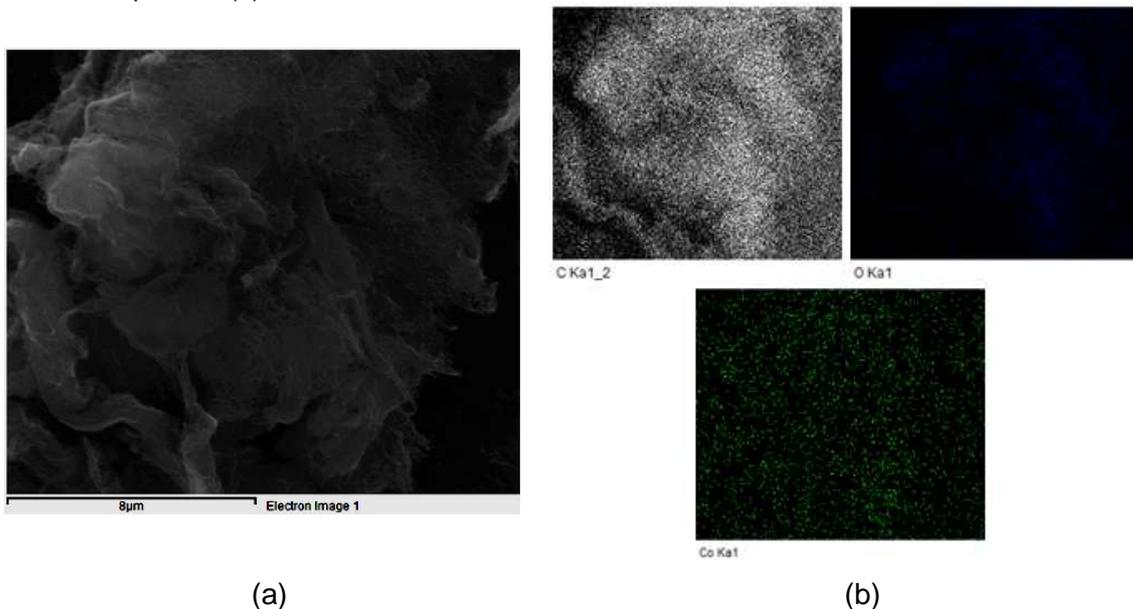


Figura 4.27 – Imagem de microscopia de varredura do Co/NTC_H₂O₂ (a) e mapeamento por EDS da superfície (b).

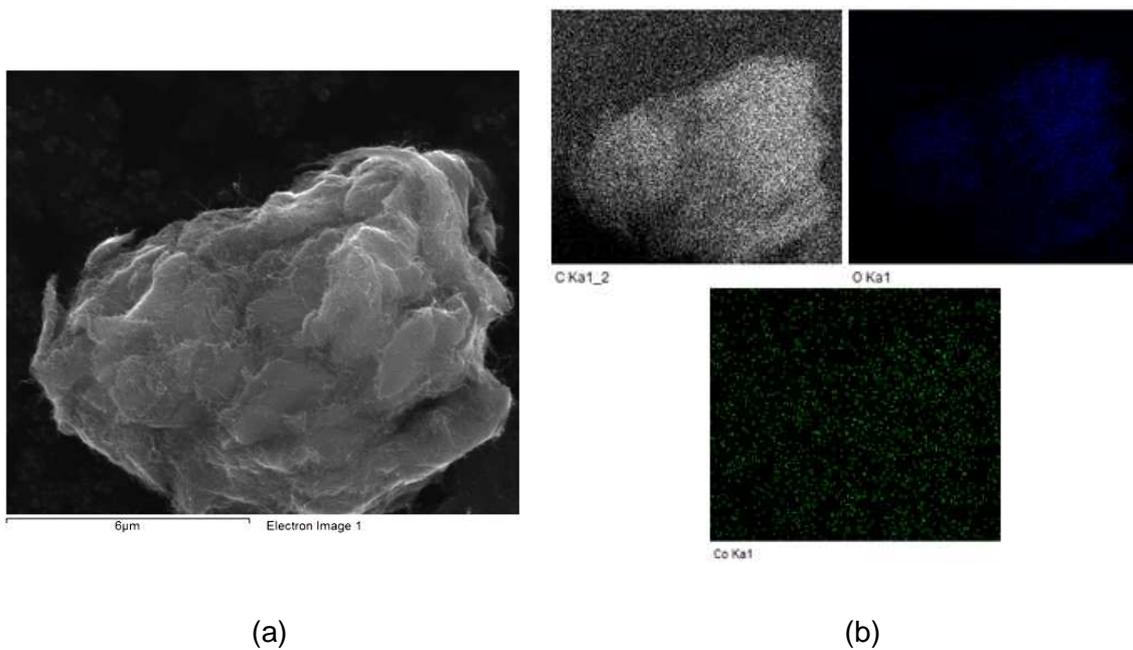


Figura 4.28 – Imagem de microscopia de varredura do Co/ NTC_HNO₃ (a) e mapeamento por EDS da superfície (b).

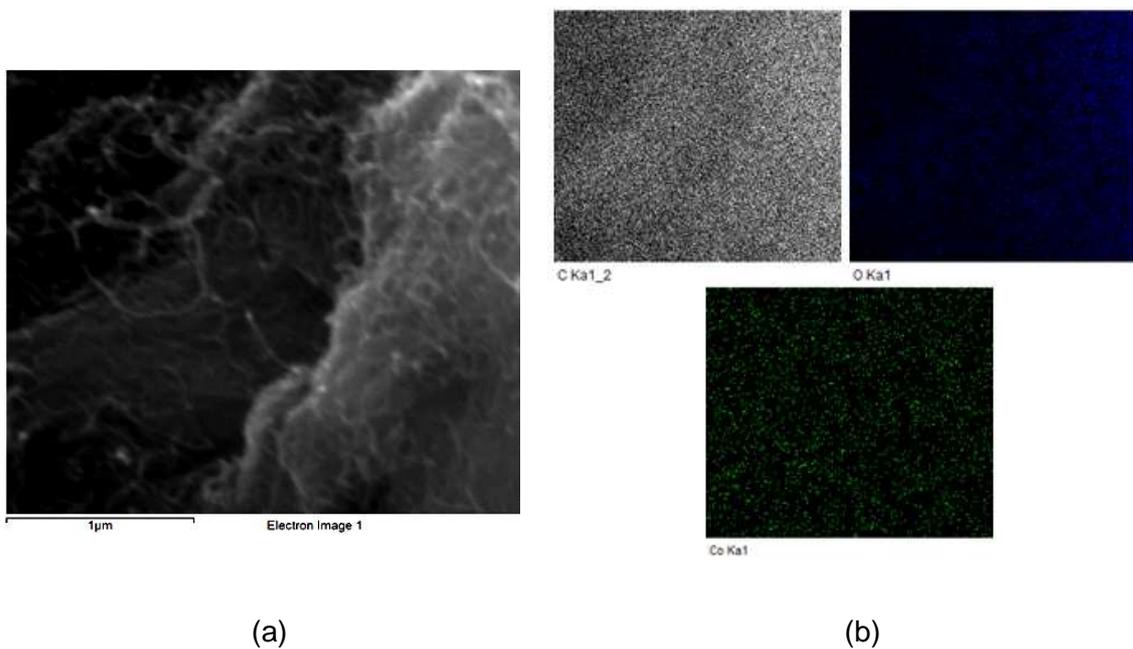


Figura 4.29 – Imagem de microscopia de varredura Co/ NTC_HNO₃ (a) e mapeamento por EDS da superfície (b).

Apesar de ser uma técnica qualitativa, o emprego do MEV com mapeamento de elementos por EDS permitiu verificar a presença de cobalto nas amostras, que não foi possível por DRX.

4.2.3 Redução à temperatura programada (TPR)

Na tentativa de responder à segunda questão apresentada no item 4.1.8, sobre a temperatura de redução a ser empregada, bem como, se a presença do cobalto altera a temperatura na qual a metanação do suporte se inicia, aplicou-se a técnica de redução à temperatura programada às amostras Co/NTC, Co/NTC_H₂O₂ e Co/NTC_HNO₃.

Os perfis de formação de CH₄, H₂O, CO, CO₂ e NO observados durante o TPR da amostra Co/NTC são apresentados na Figura 4.30, onde se nota uma grande diferença entre estes e os perfis apresentados para o suporte NTC (Figura 4.10).

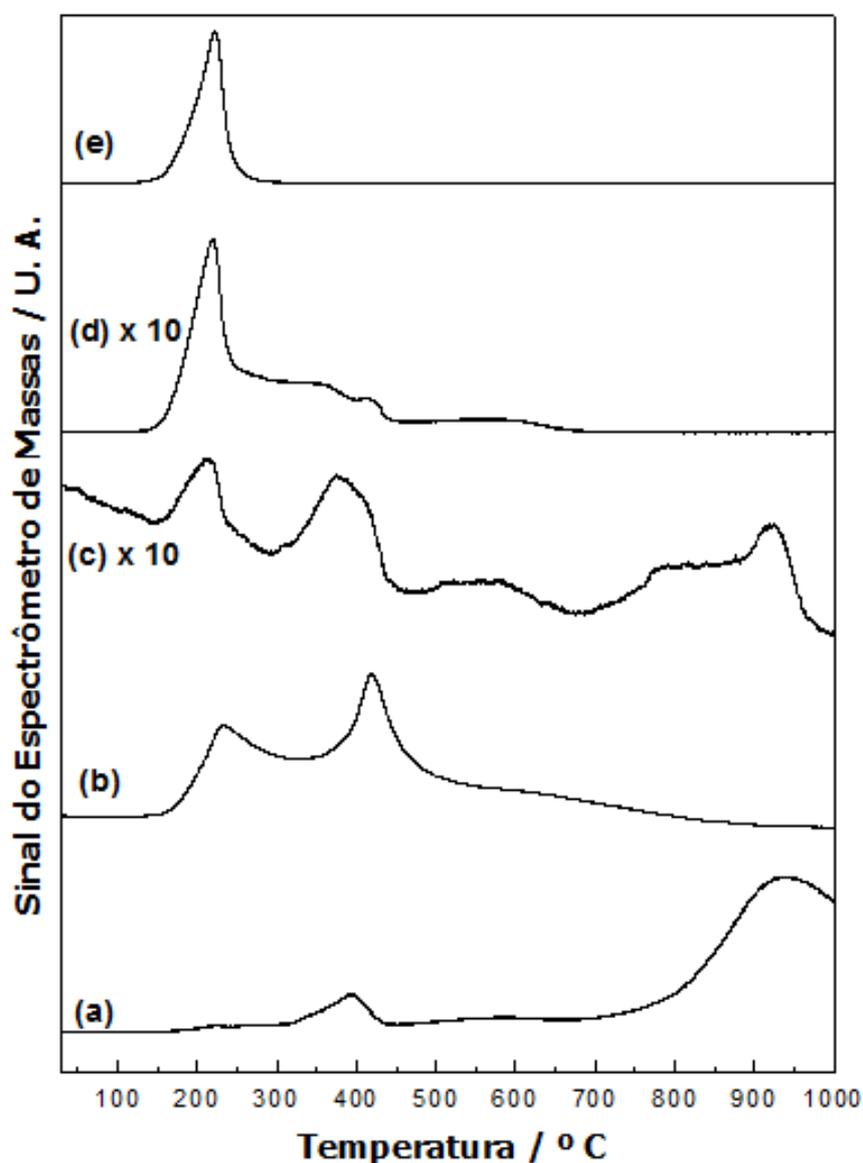


Figura 4.30 - Perfis de formação de CH₄ (a), H₂O (b), CO (c), CO₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra Co/NTC.

A primeira característica relevante é o surgimento do sinal referente ao NO (Figura 4.30 – e) com máximo em torno de 215° C, antes não observado no perfil do NTC (Figura 4.10 – e). Esse pico está associado à reação do íon nitrato com o hidrogênio levando à formação de NO, H₂O e Co metálico, conforme Equação 4.4, já que além do sinal do NO um pico correspondente à água (Figura 4.30 – b), também é observado na mesma faixa de temperatura.



De forma semelhante ao observado na amostra Co/NTC, os perfis das amostras Co/NTC_H₂O₂ e Co/NTC_HNO₃, (Figuras 4.31 e 4.32), mostraram a formação de um pico com máximo em 215° C referente ao NO e outro de H₂O. Como já explicado, esses picos estão associados à reação de redução do nitrato de cobalto em cobalto metálico, representada pela Equação 4.4.

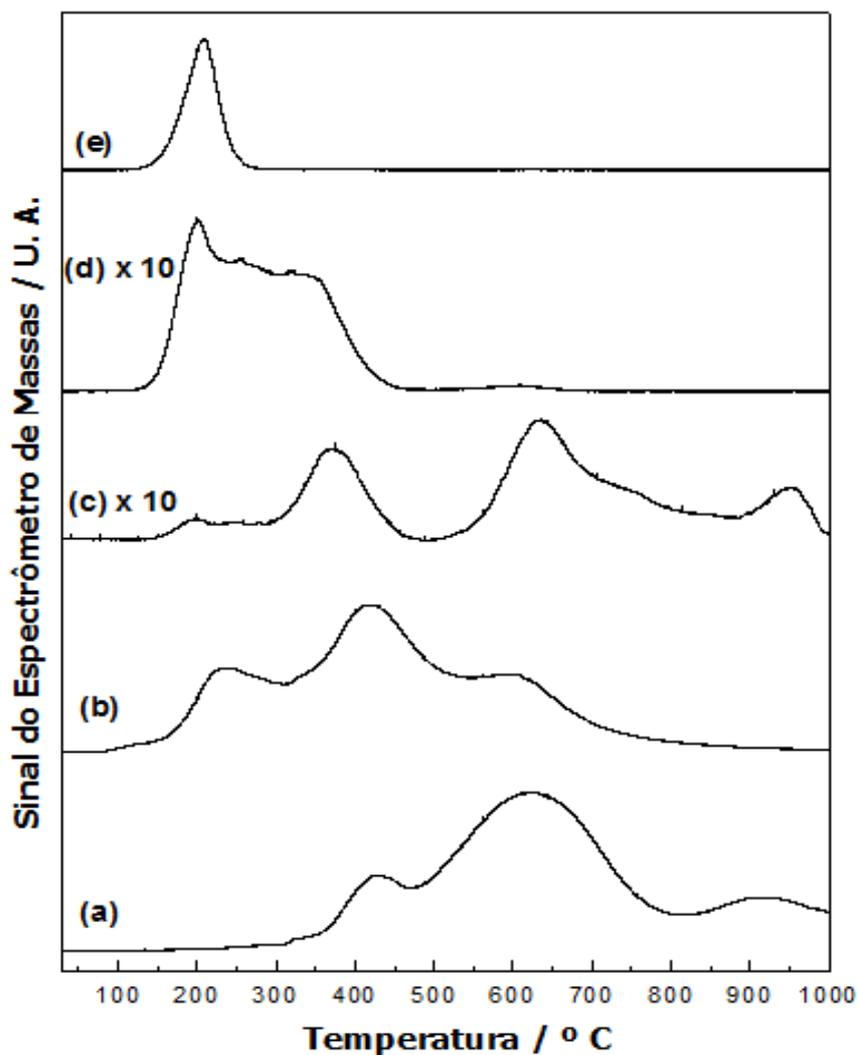


Figura 4.31 - Perfis de formação de CH₄ (a), H₂O (b), CO (c), CO₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra Co/NTC_H₂O₂.

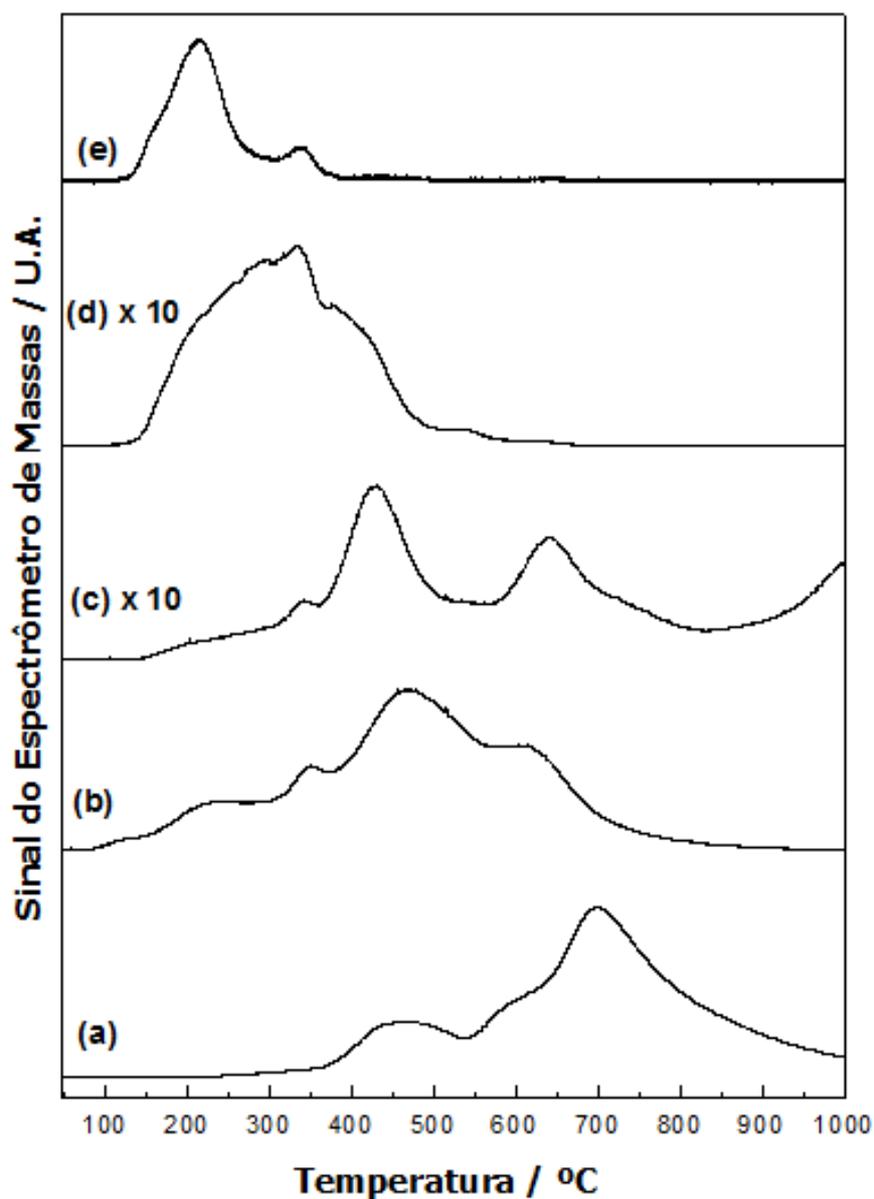


Figura 4.32 - Perfis de formação de CH₄ (a), H₂O (b), CO (c), CO₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra Co/NTC_HNO₃

É importante notar que um segundo pico de NO acompanhado de um pico de água são observados, próximos a 340 °C na amostra Co/NTC_HNO₃ (Figura 4.32 – e). A presença deste segundo pico sugere que, possivelmente, algumas partículas de cobalto estejam localizadas na parte interna dos nanotubos, já que o tratamento com ácido nítrico, provavelmente provocou a abertura dos nanotubos criando acesso às partículas, o que poderia levar à redução dessas partículas a temperatura mais elevada. Entretanto, esse resultado se confronta com o apresentado por PAN *et al.*, 2008, que mostraram que partículas de óxido de ferro se reduzem mais facilmente quando posicionadas nas paredes internas dos nanotubos de carbono.

Na Figura 4.30, nota-se a presença de um pico de metano simultâneo a um de água no TPR da amostra Co/NTC, com máximo em torno de 400° C. Nas amostras Co/NTC_H₂O₂ e Co/NTC_HNO₃, apresentadas nas Figuras 4.31 e 4.32 esses dois picos também são observados a 400° C e em outras temperaturas mais altas. Essa formação simultânea também foi observada no TPR da amostra NTC_HNO₃ a 650° C. Da mesma forma que no caso da amostra NTC_HNO₃, nas amostras contendo cobalto, a formação concomitante de CH₄ e H₂O seria consequência do ataque do hidrogênio aos grupos oxigenados superficiais. Entretanto, como no caso das amostras Co/NTC, Co/NTC_H₂O₂ e Co/NTC_HNO₃ há a partícula metálica, a temperatura na qual esse ataque ocorre é reduzida em virtude da ativação do hidrogênio promovida pelo cobalto.

Essa hipótese de que o metano e água formados a temperaturas menores é decorrente da reação do H₂ com os grupamentos oxigenados, passa a fazer mais sentido ainda, quando os perfis dos três catalisadores são comparados. Levando-se em conta que a concentração dos grupos superficiais é menor no Co/NTC, então a quantidade de metano e água formados deveria ser relativamente menor neste catalisador, o que é de fato observado.

A formação de metano exclusivamente em decorrência da metanação do suporte se daria a partir de temperaturas onde o sinal de água não acompanhasse o metano. Na amostra Co/NTC (Figura 4.30), a metanação se dá a partir de aproximadamente 700° C, temperatura inferior à apresentada por seu suporte (~800° C). O perfil de formação de CH₄ da amostra Co/NTC_H₂O₂ apresentado na Figura 4.31 mostra que a formação deste composto, sem a formação de água se inicia em torno de 700° C, enquanto que na amostra Co/NTC_HNO₃ (Figura 4.32) essa temperatura é próxima a 650° C.

Além disso, nota-se que a partir de 200° C há a formação de baixas quantidades de CO e CO₂, como consequência da provável decomposição térmica de grupamentos oxigenados existentes nos nanotubos de carbono (LAZÁRO *et al.*, 2007). Um fato interessante referente aos perfis de CO e CO₂ nas amostras Co/NTC_H₂O₂ e Co/NTC_HNO₃ é que a largura destes picos é menor que as larguras dos picos dos seus respectivos suportes (NTC_H₂O₂ e NTC_HNO₃). Esta observação pode estar associada à ancoragem das partículas de cobalto que se dão justamente nos grupamentos oxigenados, reduzindo assim a sua concentração.

4.2.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

As Figuras 4.33, 4.34 e 4.35 mostram os espectros de XPS do nível $2p_{3/2}$ do Co das amostras Co/NTC, Co/NTC- H_2O_2 e Co/NTC- HNO_3 , respectivamente e as componentes de decomposição dos espectros, sendo a componente 1 referente ao Co^{2+} , a componente 2 referente ao pico satélite associado ao Co^{2+} e a componente 3 relacionada ao Co^0 . Embora o nível 2p do cobalto apresente duas componentes ($2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$), somente o nível $2p_{3/2}$ foi considerado na análise, já que a baixa concentração de cobalto presente na superfície das amostras dificulta sobremaneira a análise do nível $2p_{1/2}$ que apresenta uma menor intensidade.

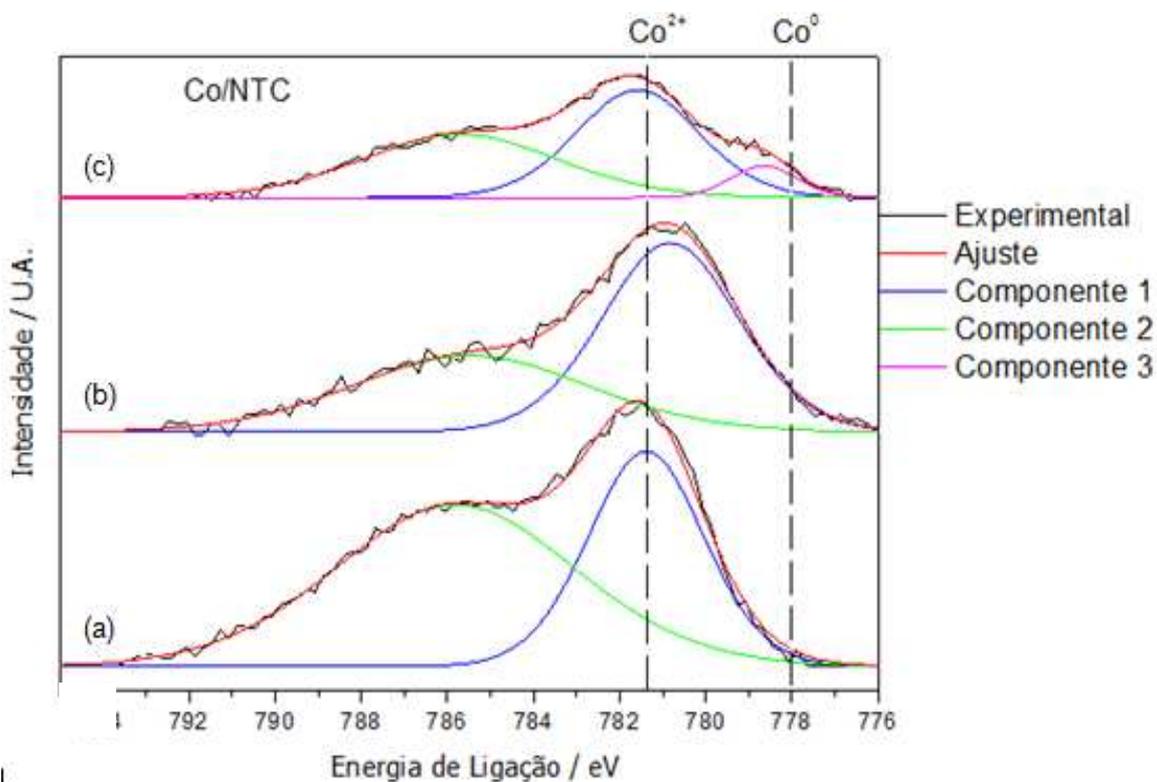


Figura 4.33 - Espectros de XPS do Co nível $2p_{3/2}$ das amostras Co/NTC impregnadas e secas (a), reduzidas e passivadas (b) e reduzidas *in-situ* (c).

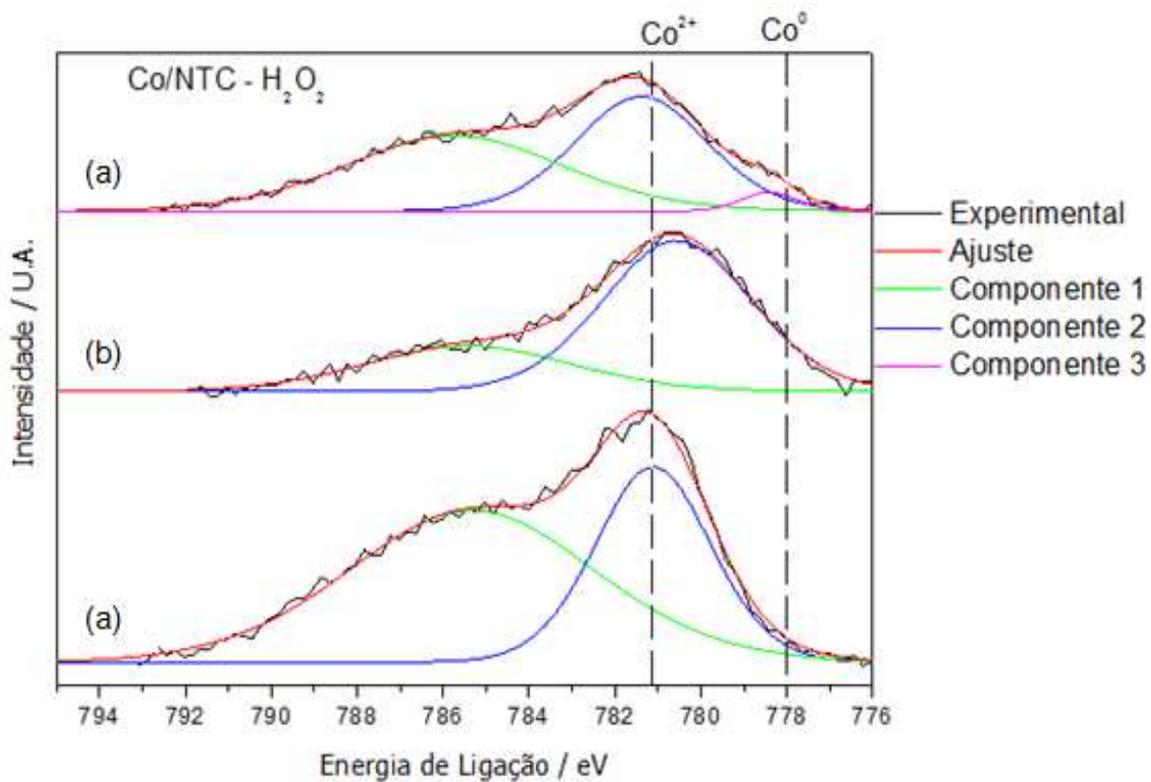


Figura 4.34 - Espectros de XPS do Co nível $2p_{3/2}$ das amostras Co/NTC- H_2O_2 impregnadas e secas (a), reduzidas e passivadas (b) e reduzidas *in-situ* (c).

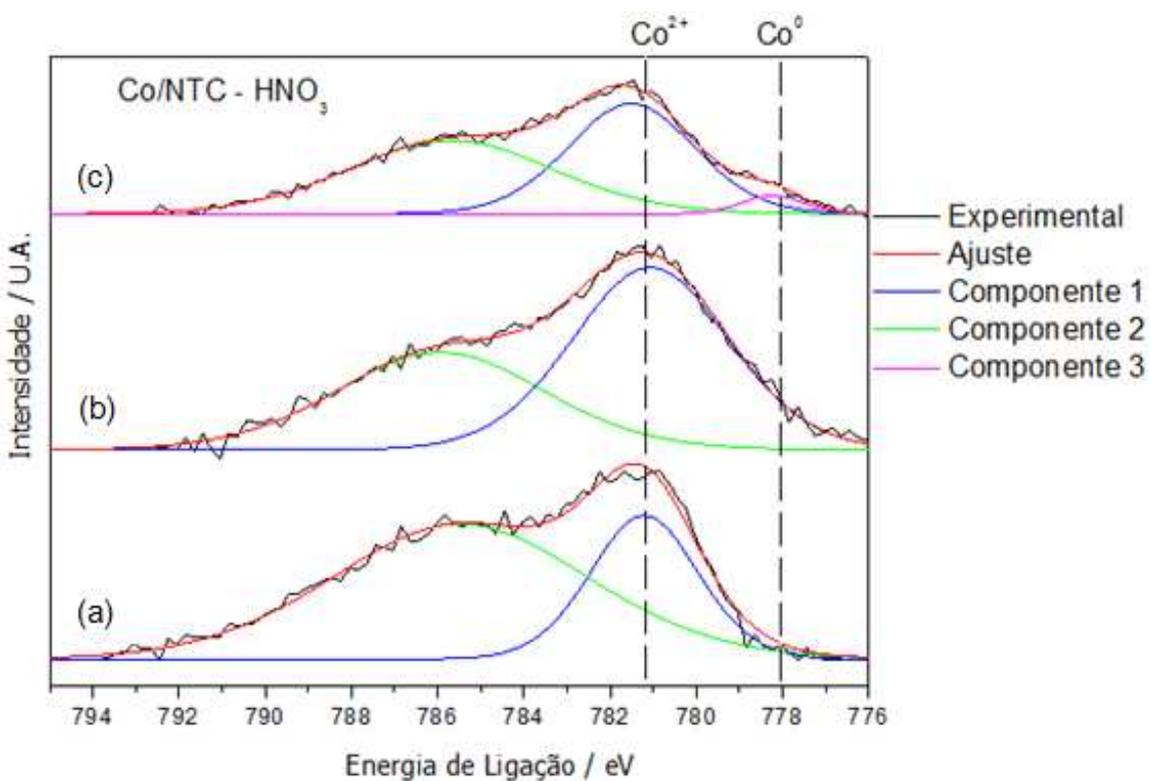


Figura 4.35 - Espectros de XPS do Co nível $2p_{3/2}$ das amostras Co/NTC- HNO_3 impregnadas e secas (a), reduzidas e passivadas (b) e reduzidas *in-situ* (c).

Os espectros apresentados nas Figuras 4.33 a, 4.34 a e 4.35 a, que são relativos às amostras apenas impregnadas e secas, mostram que a energia de ligação e a largura a meia altura dos picos de XPS das amostras após impregnação do cobalto são referentes a espécies do tipo Co^{2+} . Este resultado já era esperado, pois se utilizou $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ como fonte de cobalto e, após a impregnação, as amostras foram somente secas. Quando estes picos são comparados entre as diferentes amostras, nenhuma diferença é observada.

Ao se realizar as etapas de redução e passivação (espectros b das Figuras 4.33, 4.34 e 4.35), observou-se um deslocamento para menores energias de ligação e um alargamento do pico principal de todas as amostras. Isto indica que além das espécies Co^{2+} existe a presença de Co^0 metálico, cuja energia é de 778,0 eV. A redução da largura a meia altura do pico satélite do Co^{2+} corrobora esta afirmação. Entretanto, o fato de não se observar claramente um pico relacionado ao cobalto metálico nas amostras reduzidas e passivadas, permite supor que a etapa de passivação conduziu a uma oxidação superficial das partículas metálicas, conforme representação esquemática (Figura 4.36).

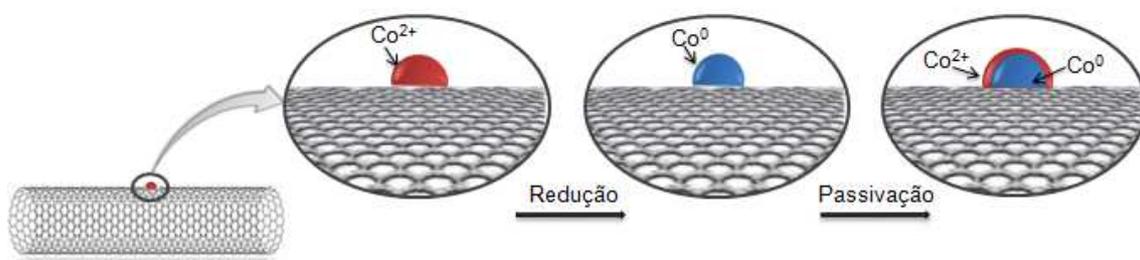


Figura 4.36- Esquema das etapas de redução e passivação das amostras com as formas de cobalto presentes em cada uma delas.

Apesar de haver indícios da presença de Co^0 na amostra reduzida e passivada (Figuras b), o pico referente ao cobalto metálico só aparece de fato quando os catalisadores foram reduzidos "in situ" como pode ser observado nas Figuras 4.33 c, 4.34 c e 4.35 c. Comparando os valores de energia de ligação deste pico nas três amostras analisadas (Tabela 4.6), nota-se uma evolução da energia de ligação do pico associado ao Co^0 em função do tratamento sofrido pelos nanotubos antes da impregnação do Co : $\text{Co}/\text{NTC} > \text{Co}/\text{NTC}_{\text{H}_2\text{O}_2} > \text{Co}/\text{NTC}_{\text{HNO}_3}$, sendo que nesta última o valor coincide com o Co^0 .

Tabela 4.6 - Energia de ligação e largura do pico a meia altura do Co nível $2p_{3/2}$ obtidos por XPS das amostras.

Amostra	Co 2p _{3/2}		
	Energia de ligação e fwhm (eV)		
Co/NTC (a)	-	781.4 (3.2)	785.8 (6.6)
Co/NTC (b)	-	780.8 (3.7)	785.4 (6.4)
Co/NTC (c)	778.6 (1.8)	781.5 (3.2)	785.5 (6.2)
Co/NTC_H ₂ O ₂ (a)		781.1 (3.2)	785.3 (6.7)
Co/NTC_H ₂ O ₂ (b)		780.6 (4.0)	785.4 (5.7)
Co/NTC_H ₂ O ₂ (c)	778.3 (1.5)	781.3 (3.6)	785.7 (5.9)
Co/NTC_HNO ₃ (a)		781.2 (2.9)	785.5 (6.9)
Co/NTC_HNO ₃ (b)		781.0 (4.2)	785.9 (5.6)
Co/NTC_HNO ₃ (c)	778.0 (1.6)	781.3 (3.4)	785.4 (5.6)

(a) Amostra impregnada e seca; (b) Amostra reduzida e passivada; (c) Amostra reduzida "in situ".
Fwhm – Largura do pico à meia altura.

A concentração atômica de Co, C e O foi calculada, sendo os resultados apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Concentração dos elementos presentes na superfície das amostras (at.%) por XPS.

Amostra	% Atômica		
	Co _{2p3/2}	O _{1s}	C _{1s}
Co/NTC (a)	0.2	2.2	97.6
Co/NTC (b)	0.2	1.5	98.3
Co/NTC (c)	0.0	3.5	96.5
Co/NTC_H ₂ O ₂ (a)	0.2	2.8	97
Co/NTC_H ₂ O ₂ (b)	0	2.3	97.7
Co/NTC_H ₂ O ₂ (c)	0	3.3	96.7
Co/NTC_HNO ₃ (a)	0.1	4.7	95.2
Co/NTC_HNO ₃ (b)	0.1	3.1	96.8
Co/NTC_HNO ₃ (c)	0	4.8	95.2

(a) Amostra impregnada e seca; (b) Amostra reduzida e passivada; (c) Amostra reduzida "in situ".

Como os teores de cobalto na superfície das diversas amostras encontram-se no limite de detecção do equipamento, então os valores reportados na Tabela 4.7 têm de ser analisados com bastante cautela.

4.2.5 Dessorção de etanol à temperatura programada (TPD de etanol)

Os perfis de dessorção de H_2 , CH_4 , H_2O , C_2H_4 , CO , C_2H_5OH , C_2H_4O e CO_2 observados durante o TPD de etanol da amostra Co/ NTC são apresentados na Figura 4.37. Assim como na amostras sem cobalto (NTC) observa-se que durante o TPD há a formação de acetaldeído, etileno e água, além da dessorção de um pico de etanol, com máximo em $125^\circ C$. Aparentemente, os picos referentes a estes compostos possuem uma intensidade maior que a apresentada pela amostra NTC, possivelmente em função da presença de cobalto.

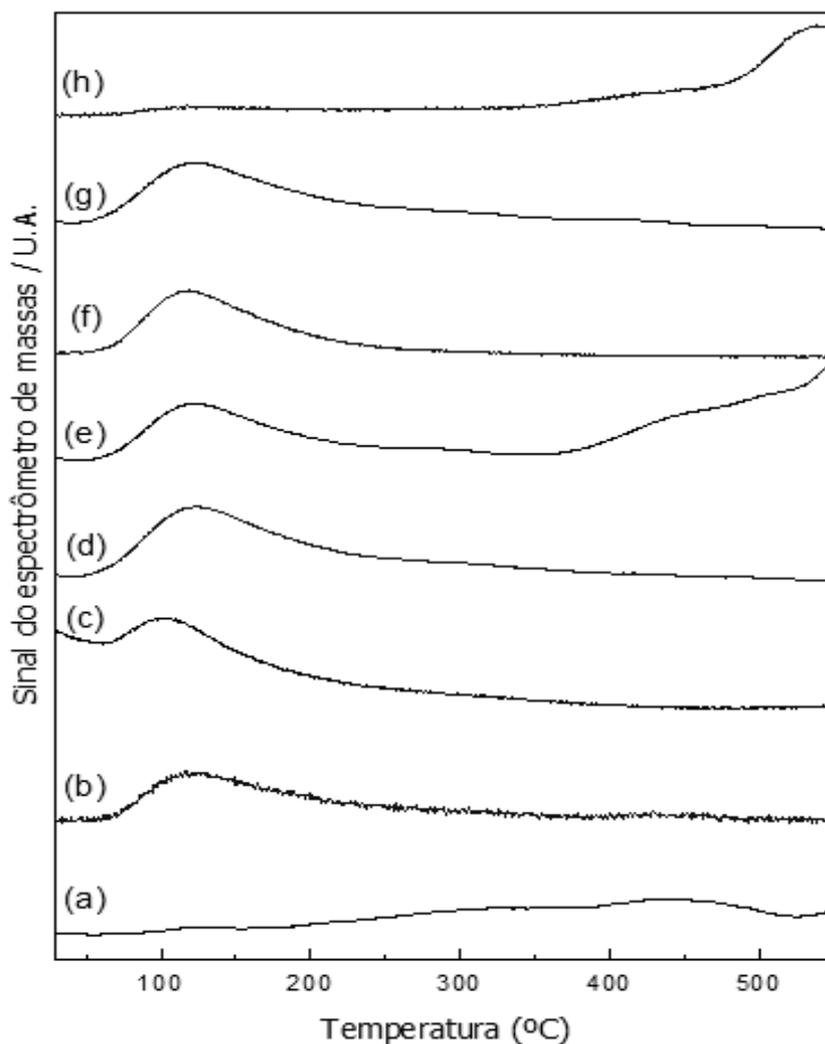


Figura 4.37 - Perfis de formação de H_2 (a), CH_4 (b), H_2O (c), C_2H_4 (d), CO (e), C_2H_5OH (f), C_2H_4O (g) e CO_2 (h) observados durante o TPD de etanol da amostra Co/NTC.

Diferentemente da amostra sem cobalto, observou-se a formação de CH_4 e CO a baixas temperaturas o que pode estar associado à reação de decomposição do etanol (Equação 4.3). Todavia, como pode ser visto na Figura 4.37, não foi observado um pico de H_2 simultâneo à formação de metano e monóxido de carbono, sugerindo que o hidrogênio possa estar sendo transferido para os grupamentos oxigenados superficiais existentes no suporte, segundo os esquemas propostos anteriormente nas Figuras 4.17 e 4.18.

Os perfis de dessorção para as amostras $\text{Co}/\text{NTC}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ e $\text{Co}/\text{NTC}_{\text{HNO}_3}$ são apresentados nas Figuras 4.38 e 4.39. No perfil da primeira, os picos de acetaldeído, etileno e água possuem intensidade semelhante à observada para a amostra Co/NTC , enquanto que a amostra cujo suporte foi tratado com HNO_3 apresentou picos mais intensos.

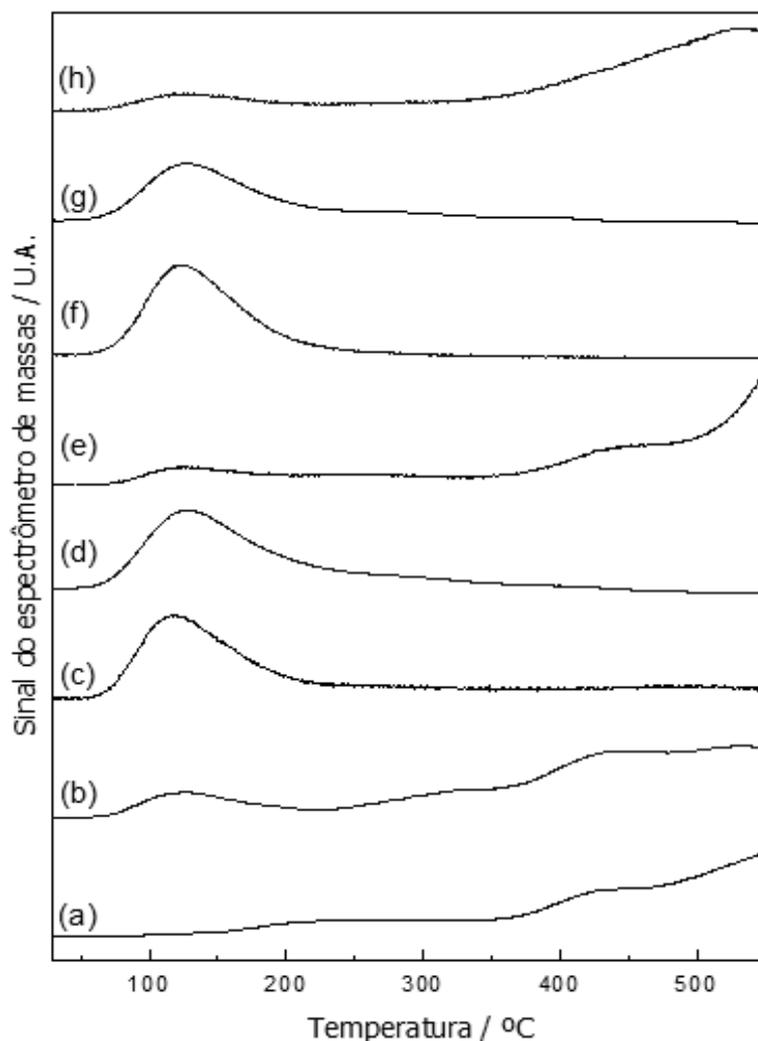


Figura 4.38 - Perfis de formação de H_2 (a), CH_4 (b), H_2O (c), C_2H_4 (d), CO (e), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (f), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (g) e CO_2 (h) observados durante o TPD de etanol da amostra $\text{Co}/\text{NTC}_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

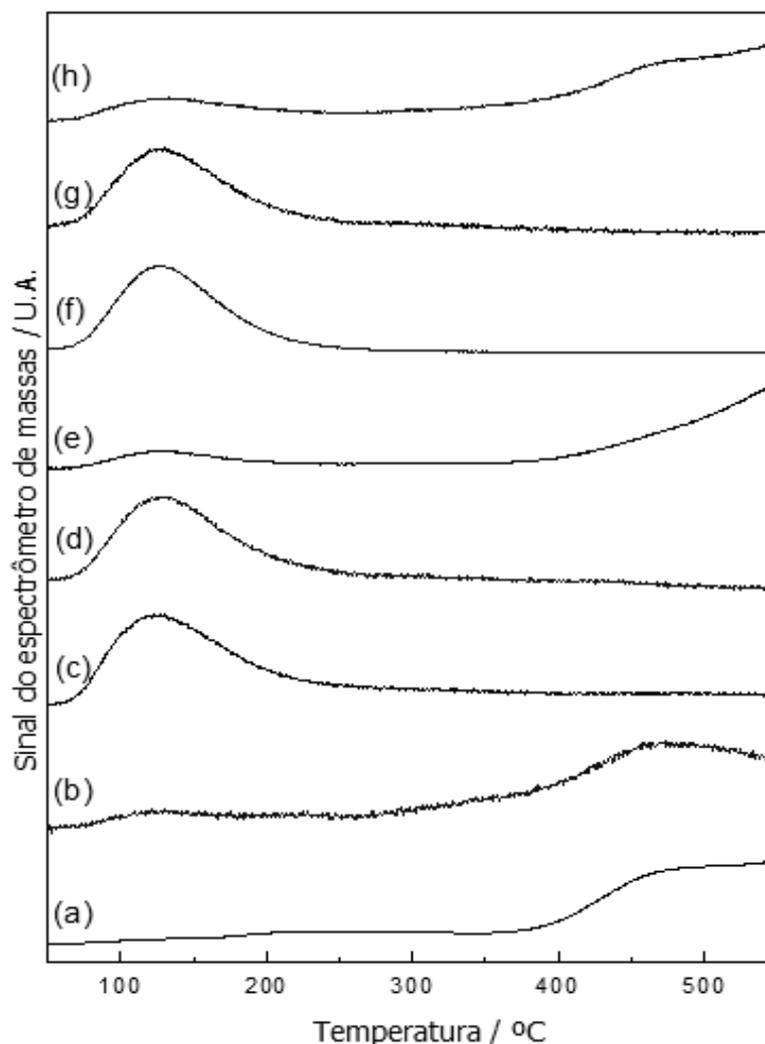


Figura 4.39 - Perfis de formação de H₂ (a), CH₄ (b), H₂O (c), C₂H₄ (d), CO (e), C₂H₅OH (f), C₂H₄O (g) e CO₂ (h) observados durante o TPD de etanol da amostra Co/NTC_HNO₃.

Curiosamente, nos perfis das Figuras 4.38 e 4.39 praticamente não se detecta picos de CO e CH₄ na mesma proporção daqueles observados na amostra Co/NTC a 125° C. Somando-se a isso, nota-se a formação consideravelmente mais intensa de espécies H₂, CH₄, CO e CO₂ a altas temperaturas. Ao estudarem o mecanismo de reação para a reforma a vapor do etanol empregando Co/CeO₂, LIMA *et al.*, (2009) mostraram que após a formação da espécie etóxi pode ocorrer ou a sua decomposição ou a formação de acetaldeído e/ou espécies acetato. As espécies acetato, por sua vez, podem se decompor a altas temperaturas formando H₂, CH₄, CO e CO₂. Desse modo, pode-se supor que os catalisadores cujo suporte passou pelos tratamentos oxidativos possuem a capacidade de formação de espécies acetato provavelmente por apresentarem uma maior dispersão das partículas de cobalto.

4.3 Avaliação catalítica

A Figura 4.40 mostra que ao se empregarem as amostras Co/NTC, Co/NTC_H₂O₂ e Co/NTC_HNO₃ como catalisadores na reação de reforma a vapor do etanol nota-se, em comparação com a Figura 4.22, que a incorporação de cobalto conduziu a um aumento da conversão do etanol. As conversões iniciais de etanol dos catalisadores Co/NTC, Co/NTC_HNO₃ e Co/NTC_H₂O₂ foram de aproximadamente de 35, 50 e 70%, respectivamente. Contudo, com o decorrer da reação houve uma nítida desativação, sendo os valores de conversão 30, 20 e 10% para os catalisadores Co/NTC, Co/NTC_HNO₃ e Co/NTC_H₂O₂, respectivamente, após 28 horas e reação.

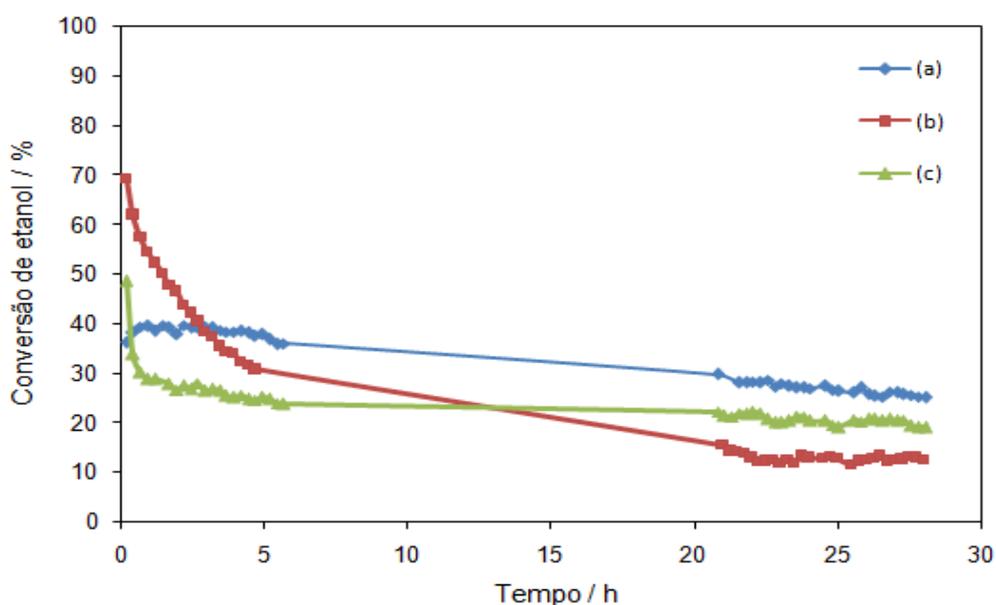


Figura 4.40 - Conversão de etanol para os catalisadores Co/NTC (a), Co/NTC_H₂O₂ (b) e Co/NTC_HNO₃ (c) para a reação de reforma a vapor do etanol.

A distribuição dos produtos formados durante a avaliação do catalisador Co/NTC é apresentada na Figura 4.41. Conforme se pode observar nessa figura, houve a formação de acetaldeído e hidrogênio, bem como pequenas quantidades de CH₄ e CO. Tendo em vista os produtos formados e que a reação de reforma a vapor do etanol tem como produtos o CO₂ e o H₂ (razão estequiométrica 1:3, Equação 4.5), então conclui-se que existem outras reações ocorrendo, já que não se observou a formação de CO₂, mas sim outros produtos.



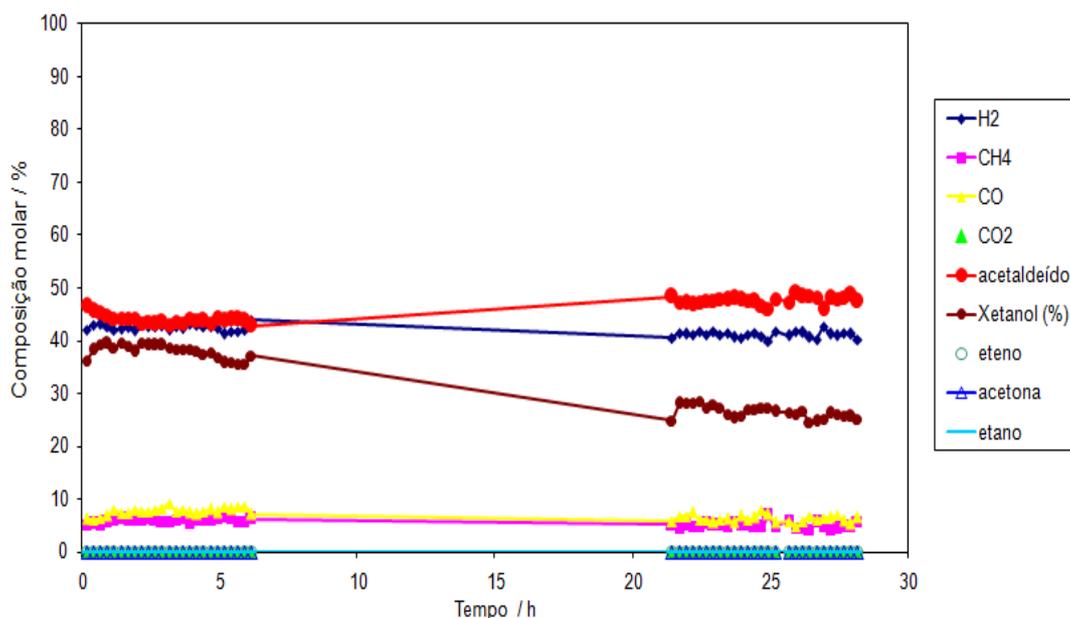


Figura 4.41 - Distribuição de produtos e conversão de etanol para a reação de reforma a vapor do etanol empregando o catalisador Co/NTC.

Desse modo, devido à ausência de CO_2 e intensa produção de acetaldeído, concluiu-se que o hidrogênio produzido pelo catalisador Co/NTC é proveniente reação de desidrogenação do etanol (Equação 4.2) e não da de reforma a vapor. Além disso, as pequenas quantidades de CO e CH_4 formadas (aproximadamente 5% de cada), podem estar relacionadas ou à reação de decomposição de parte do etanol (Equação 4.3) ou decomposição do acetaldeído (Equação 4.6).



Nos produtos observados na reforma a vapor utilizando o catalisador Co/NTC- H_2O_2 (Figura 4.42), também se detectou a formação de metano e monóxido de carbono, compostos que podem estar associados às reações de decomposição representadas pelas Equações 4.3 e 4.6. Contudo, quanto à formação de acetaldeído e hidrogênio, o catalisador se comportou de forma diferente do Co/NTC. Neste caso, notou-se a formação de uma maior quantidade de H_2 em relação ao $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ no início da reação e também formação de CO_2 . Assim, diferentemente do catalisador Co/NTC, a reação de reforma a vapor ocorreu em paralelo à reação de desidrogenação do

etanol (Equação 4.2). Com o decorrer da reação, observou-se que houve uma ligeira queda na formação de H_2 , seguida de um aumento da quantidade de acetaldeído à medida que o catalisador desativou.

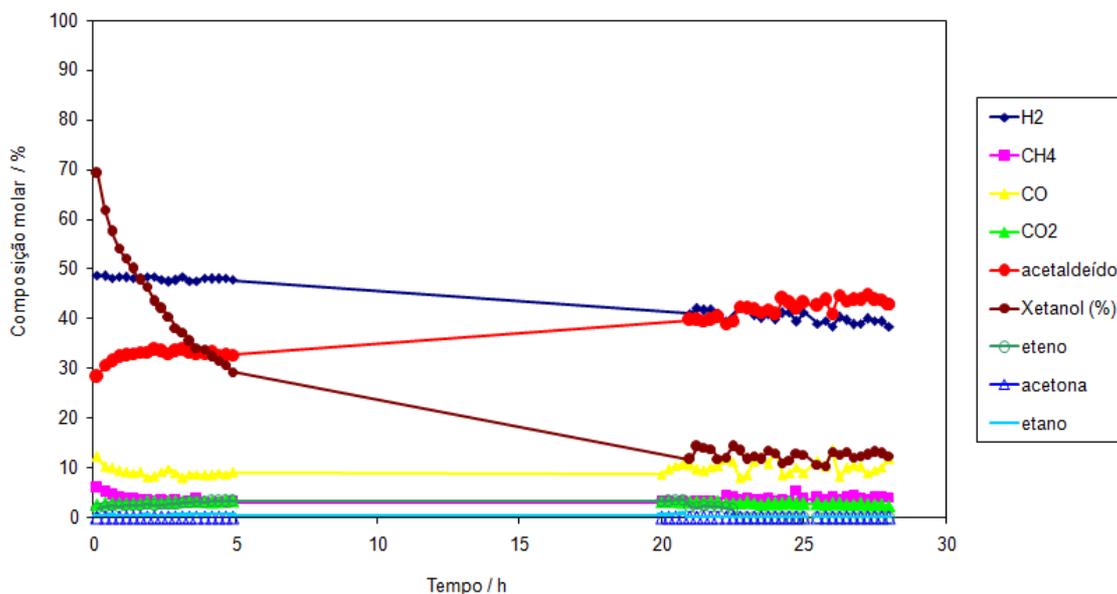


Figura 4.42 - Distribuição de produtos e conversão de etanol para a reação de reforma a vapor do etanol empregando o catalisador Co/NTC_ H_2O_2 .

Após 28 horas de reação, o catalisador Co/NTC_ H_2O_2 apresentou um comportamento semelhante ao observado para seu suporte (NTC_ H_2O_2): produção de acetaldeído e hidrogênio na mesma proporção e conversão de etanol bastante baixa. Estes resultados sugerem que a desativação do catalisador se dá por recobrimento das partículas de cobalto por espécies CH_x (WANG *et al.*, 2008), de tal forma que a atividade residual é decorrente da reação de desidrogenação que ocorre no suporte, conforme representado na Figura 4.43.

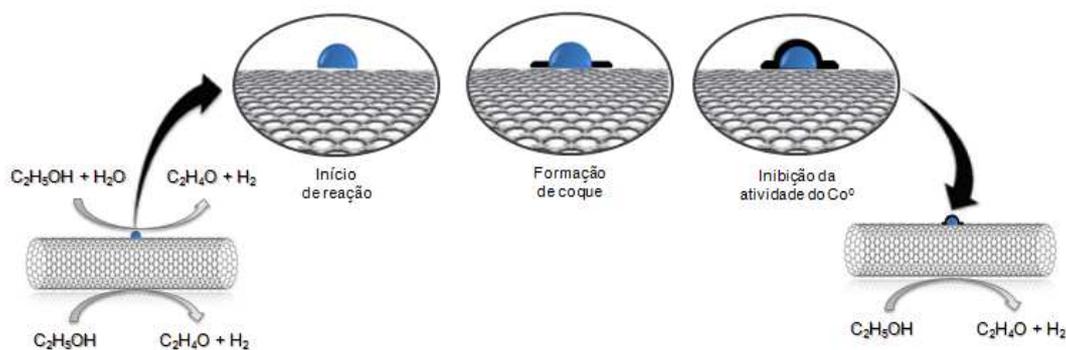


Figura 4.43 - Esquema da desativação do cobalto e atividade (baixa) do suporte após desativação.

A análise dos produtos formados na reação catalisada pela amostra Co/NTC_HNO₃ (Figura 4.44) revela que houve uma elevada formação de hidrogênio (~60%) e CO₂ (~15%), indicando que a reação de reforma a vapor do etanol prevaleceu. Contudo, levando-se em consideração a razão estequiométrica H₂/CO₂ (3:1) dessa reação, verifica-se que, a quantidade de H₂ formada não é proveniente, exclusivamente da reação de reforma a vapor do etanol. Uma parcela desta é proveniente da desidrogenação do etanol, comprovada pela formação de acetaldeído (15 %). A reação de desidrogenação pode estar sendo promovida em parte pelo cobalto, em parte pelo suporte.

Além disso, CO e CH₄ também são observados em pequenas quantidades, entre os produtos detectados podendo ter sido formados por reações de decomposição de etanol e/ou acetaldeído que ocorreriam nas partículas de cobalto.

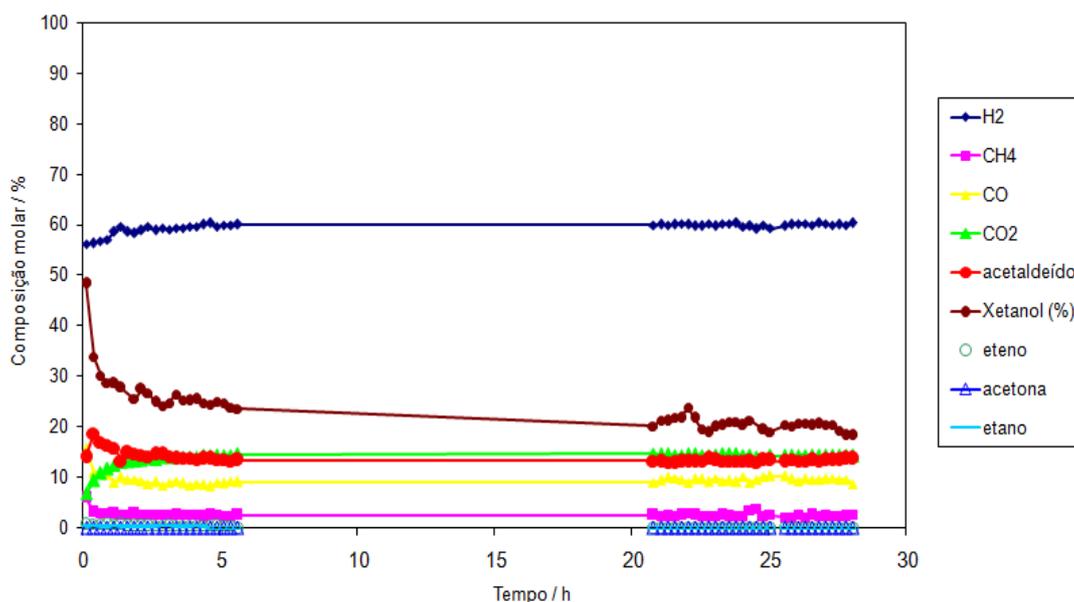


Figura 4.44 - Distribuição de produtos e conversão de etanol para a reação de reforma a vapor do etanol empregando o catalisador Co/NTC_HNO₃.

A análise das curvas cinéticas observadas na Figura 4.40 permite ainda concluir que as primeiras horas de reação são fundamentais na desativação dos catalisadores de Co suportado em NTC funcionalizados, ao contrário do catalisador Co/NTC que sofreu uma menor variação na conversão do etanol. Com base nessas informações e nas apresentadas no item 4.1.10, nota-se que a desativação se dá em virtude da presença de cobalto. Possivelmente, essa desativação se dá em decorrência da formação de carbono sobre as partículas de cobalto, conforme relatado por diversos

autores ao utilizaram este metal na reação de reforma a vapor do etanol (WANG *et al.*, 2008; LIMA *et al.*, 2009 e SILVA *et. al*, 2010).

Assim, conclui-se que dentre os catalisadores testados, o Co/NTC_H₂O₂ foi o que apresentou maior atividade inicial. Contudo, este, em comparação com o Co/NTC_HNO₃ (não se levando em consideração o Co/NTC por não promover a reforma a vapor) apresenta a maior taxa de desativação, ao passo que ao final da corrida apresentou menor atividade. Além disso, mesmo sabendo que para se comparar seletividade entre catalisadores devem-se efetuar os testes com isoconversão, o catalisador Co/NTC_HNO₃ apresentou uma seletividade superior aos demais catalisadores, assim como, menor seletividade ao acetaldeído.

5 Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

A partir dos resultados obtidos durante a realização deste trabalho e discutidos no capítulo 4, conclui-se que:

- Os nanotubos de carbono comercial NANOCYL apresentam elevada quantidade de defeitos, bem como pequenas quantidades de grupamentos oxigenados superficiais;
- As análises de DRX, FTIR e Raman mostraram que os tratamentos oxidativos com H_2O_2 e HNO_3 proporcionaram a elevação do número de defeitos, sendo que o HNO_3 promoveu maior quantidade destes. Além disso, a utilização destes dois oxidantes levou ao aumento dos grupos oxigenados superficiais, sendo que o ácido nítrico formou esses grupos em concentrações maiores que o H_2O_2 ;
- Resultados de ATG mostraram que os tratamentos oxidativos levaram à redução da temperatura de decomposição térmica em atmosfera oxidante das amostras NTC ($630^\circ C$), NTC- H_2O_2 ($605^\circ C$) e NTC- HNO_3 ($620^\circ C$) provavelmente devido à presença de grupos oxigenados criados que introduziram defeitos na estrutura do NTC;
- Com o TPR das amostras NTC, NTC- H_2O_2 e NTC- HNO_3 verificou-se que estas são resistentes, na temperatura dos testes catalíticos ($500^\circ C$), à reação de metanação quando na presença de hidrogênio ($NTC + H_2 \rightarrow CH_4$). Essa resistência, a $500^\circ C$, é mantida com a incorporação do cobalto aos suportes, conforme mostrou o TPR das amostras Co/NTC, Co/NTC- H_2O_2 e Co/NTC- HNO_3 ;
- Tanto os materiais tratados como o não tratado apresentaram a capacidade de adsorver etanol que com os tratamentos oxidativos aumentou. A partir dos resultados de TPD de etanol, propõe-se que ocorra a formação de espécies etóxi nos defeitos dos nanotubos de carbono e que haja uma transferência de

hidrogênio dessas espécies para os grupamentos oxigenados superficiais e/ou insaturações presentes nos nanotubos;

- Os suportes apresentaram atividade na conversão de etanol com baixas conversões ($X_{\text{etanol}} \leq 20\%$), contudo não promoveram a reforma a vapor apenas a desidrogenação. Com a incorporação de cobalto, os catalisadores Co/NTC, Co/NTC_H₂O₂ e Co/NTC_HNO₃ mostraram-se mais ativos que seus respectivos suportes. Entretanto, apenas os catalisadores Co/NTC_H₂O₂ e Co/NTC_HNO₃ promoveram a reforma a vapor do etanol, enquanto que o Co/NTC apenas desidrogenou o etanol.

5.2 Sugestões

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Sintetizar catalisadores de cobalto suportado em nanotubos de carbono empregando-se metodologia desenvolvida no NUCAT que leva à formação de NTC de melhor qualidade e compará-los com os catalisadores sintetizados usando-se nanotubos comerciais;
- Efetuar a caracterização das amostras NTC, NTC_H₂O₂ e NTC_HNO₃ por XPS para identificar/diferenciar os grupos oxigenados em cada amostra;
- Realizar quimissorção de hidrogênio para avaliar a dispersão das partículas de cobalto nos diferentes suportes, assim como, microscopia eletrônica de transmissão para avaliar a distribuição do tamanho de partícula e o posicionamento das partículas (internas ou externas) em função dos tratamentos e com isso reforçar os resultados MEV/EDS quando à melhor homogeneidade das partículas ao longo dos suportes tratados com agentes oxidantes;
- Realizar caracterizações como DRIFTS, TPRS para entender melhor o mecanismo de reação;

6 Referências Bibliográficas

AQE, A., M., EL-NOUR, K.M.M.A., AMMAR, R., AL-WARTHAN, A., 2010, "Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterization", **Arabian Journal of Chemistry**, doi:10.1016/j.arabjc.2010.08.022.

BADDOUR, C. E., BRIENS, C., 2005, "Carbon Nanotubes: A Review", **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 3, pp. 1-20.

BALASUBRAMANIAN, K., BURGHARD, M., 2005, "Chemically Functionalized Carbon Nanotubes", **Small**, v. 1, n. 2, pp. 180 – 192.

BARBIR, F., 2009, "Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier", **Energy**, v.34, pp. 308 – 312.

BELIN, T., EPRN, F., 2005, "Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review", **Materials Science and Engineering B**, v. 119, pp. 105-118.

BHARTOS, R., SZÉCHENYI, A., KOÓS, Á., *et al.*, 2007, "The decomposition of ethanol over Mo₂C/carbon catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v. 327, pp. 95 – 105.

BENZEMER, G. L., BITTER, J. H., KUIPERS, H. P. C., *et al.*, 2010, "Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts", **J. AM. CHEM. SOC.**, v.128, pp. 3956 – 3964.

BREEN, J. J., BURCH, R., COLEMAN, H. M., 2002, "Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, pp. 65–74.

BREEJEN, J.P., SIETSMA, J.R.A., FRIEDRICH, H., *et al.*, 2010, "Design of supported cobalt catalysts with maximum activity for the Fischer–Tropsch synthesis", **Journal of Catalysis**, v. 270, pp. 146 – 152.

BLASE, X., BENEDICT, L.X., SHIRLEY, E.L., *et al.*, 1994, "Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes", **Physical Review Letters**, v. 72,

pp. 1878 – 1881.

BRUNDLE, C. R., CHUANG, T. L., RICE, D. W., 1976, “X-Ray photoemission of the interaction of oxygen and air with clean cobalt surfaces”, *SurfacSciences*, v. 60, pp. 286 – 300.

BRUSHAN, B., 2004, **Springer Handbook of Nanotechnology**, 1 ed. Ohio, EUA, Springer.

BUSCA, G., COSTANTINO, U., MONTANARI, T., RAMIS, G., RESINI, C., SISANI, M., 2010, “Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, pp. 5356 – 5366.

CAI, W., WANG, F., ZHAN, E., VEEN, A. C., MIRODATOS, C., SHEN, W., 2008, “Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: A comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming”, **Journal of Catalysis**, v. 257, pp.96–107.

CAPAZ, R. B., CHACHAN, H., 2003, “Nanotubos e a nova era do carbono”, **Ciência hoje**, v. 33, pp. 198.

CONTE, M., IACOBAZZI, A., RONCHETTI, M., VELLONE, R., 2001, “Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives”, **Journal of power sources**, v. 100, pp. 171-187.

COSTA, E.B., KRUSZYNSKA, M., BACHMATIUK, A., *et al.*, 2008, “ Characterization of carbon nanotubos by Raman spectroscopy”, **Mater Sci Poland**, v. 26, pp. 433 – 437.

DIAO, J., WANG, H., LI, W., *et al.*, 2010, “Effect of C-supported Co catalyst on the ethanol decomposition to produce hydrogen and multi-walled carbon nanotubos”, **Physica E**, v. 42, pp. 2280 – 2284.

DATSYUK, V., KALYVA, M., PAPAGELIS, K. *et al.*, 2008, “Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes”, **Carbon**, v. 46, pp. 833 – 840.

- DÖMÖK, M., TÓTH, T., RASKÓ, J., *et al.*, 2007, "Adsorption and reactions of ethanol and ethanol–water mixture on alumina-supported Pt catalysts", **Applied Catalysis B: Environmental**, v.69, pp. 262–272.
- DONG, K., MA, K., ZHANG, H., LIN, G., 2006, "Novel MWCNT-Support for Co-Mo Sulfide Catalyst in HDS of Thiophene and HDN of Pyrrole", **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 15, pp. 28 – 37.
- DRESSELHAUS, M. S., JORIO, A., SAITO, R., 2010, "Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy", **Annual Review of Condensed Matter Physics**, v. 1, pp. 89–108.
- FARJADO, H. V., PROBST, L. F. D., 2006, "Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ spherical catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v. 306, pp. 134–141.
- EDWARDS, P.P., KUZNETSOV, V.L., DAVID, W.I.F., *et al.*, 2008, "Hydrogen and fuels cells: Towards a sustainable energy future", **Energy policy**, v. 36, pp. 4356 – 4362.
- FARJADO, H.V., PROBST, L.F.D., 2007, "Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ spherical catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v. 306, pp. 134 – 141.
- FATSIKOSTAS, A. N., VERYKIOS, X. E., 2004, "Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 225, pp. 439 – 452.
- FREIMAN, S., HOOKER, S., MIGLER, K., AREPALLI, S., 2008, **Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes**, 1 ed. Washington, NIST
- HARYANTO, A., FERNANDO, S., MURALI, N., ADHIKARI, S., 2005, "Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review", **Energy & Fuels**, v. 19, pp. 2098-2106.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2009, *Key Word Energy Statistics*, STEDIA MEDIA, Paris.

IJIMA, S., 1991, "Helical microtubules of graphitic carbon", **Nature**, v. 354, pp. 56-58.

JARAMILLO, J., ÁLVAREZ, P.M., GÓMEZ-SERRANO, V., 2010, "Oxidation of activated carbon by dry and wet methods surface chemistry and textural modifications", **Fuel Processing Technology**, v.91, pp. 1768 – 1775.

JIA, R., WANG, C., WANG, S., 2005, "Effect of surface oxygen groups of the supports on platinum dispersion in Pt/C catalysts", **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 86, n. 1, pp. 135-139.

JORIO, A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M., 2007, **Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications**. 1 ed. Nova Iorque, Springer-Verlag.

KARIM, A. M., SU, Y., SUN, J., YANG, C., STROHM, J. J., KING, D. L., WANG, Y., 2010, "A comparative study between Co and Rh for steam reforming of ethanol", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, pp. 441–448.

KHASSIN, A. A., YURIEVA, T. M., KAICHEV, V. V., BUKHTIYAROV, V. I., 2001, "Metal-support interactions in cobalt-aluminum co-precipitated catalysts: XPS and CO adsorption studies", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 175, pp. 189 –204.

KIM, S.D., KIM, J.W., IM, J.S., *et al.*, 2007, "A comparative study on properties of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) modified with acids and oxyfluorination", **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 128, pp. 60 – 64.

KUGAI, J., SUBRAMANI, V., SONG, C., ENGELHARD, M. H., CHIN, Y., 2006, "Effects of nanocrystalline CeO₂ supports on the properties and performance of Ni–Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol", **Journal of Catalysis**, v. 238, pp. 430–440.

LAZÁRO, M. J., CAVILLO, L., BORDEJE, E. G., MOLINER R., JUAN R., RUIZ, C.R., 2007, "Funcionalization of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized with SBA-

- 15 Silica as Template”, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 103, pp. 158-165.
- LAKSHMINARAYANAN, P. V., TOGHIANI, H., PITTMAN, C. U., 2004, “Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers”, **Carbon**, v. 42, pp. 2433–2442.
- LI, W., WANG., H., REN, Z., *et al.*, 2008, “Co-production of hydrogen and multi-wall carbon nanotubes from ethanol decomposition over Fe/Al₂O₃ catalysts”, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, pp. 433 – 439.
- LIANG, X., DONG, X., LIN, G., ZHANG, H., 2009, “Carbon nanotube-supported Pd–ZnO catalyst for hydrogenation of CO₂ to methanol”, **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 88, PP. 315–322.
- LIGURAS, D. K., KONDARIDES, D. I., VERYKIOS, X. E., 2003, “Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts”, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, pp. 345–354.
- LIMA, S. M., SILVA, A. M., COSTA, L. O. O., *et al.*, 2009, “Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst”, **Journal of Catalysis**, v. 268, pp. 268 –281.
- LIMA, S. M., SILVA, A. M., COSTA, L. O. O., *et al.*, 2009, “Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over CeZrO₂ and Pt/CeZrO₂ catalyst: Reaction mechanism and deactivation”, **Applied Catalysis A: General**, v. 352, pp. 95–113.
- LLORCA, J., HOMS, N., SALES. J., PISCINA, P. R., 2002, “Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming”, **Journal of Catalysis**, v. 209, pp. 306–317.
- LUCRÉDIO, A. F., TREMILIOSI, G., ASSAF, E. M., 2009, “Co/Mg/Al hydrotalcite-type precursor, promoted with La and Ce, studied by XPS and applied to methane steam reforming reactions”, **Applied Surface Science**, v. 255, pp. 5851 – 5856.

- MA, H., WANG, L., CHEN, L., DONG, C., YU, W., HUANG, T., QIAN, Y., 2007, "Pt nanoparticles deposited over carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde", **Catalysis Communications**, v. 8, pp. 452–456.
- MCINTRE, N. S., COOK, M. G., 1975, "X-Ray Photoelectron Studies on Some Oxides and Hydroxides of Cobalt, Nickel, and Copper", **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 13, pp.2208 – 2213.
- NASEH, M. V., KHODADADI, A. A., MORTAZAVI, Y., *et al.*, 2009, "Functionalization of Carbon Nanotubes Using Nitric Acid Oxidation and DBD Plasma", **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 49, pp. 177 – 179.
- NAVARRO, R. M., PENÃ, M. A., FIERRO, J. L. G., 2007, "Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass", **Chemical Reviews**, v. 107, pp. 3952-3991.
- NI, M., LEUNG, D. Y. C., LEUNG, M. K. H., 2007, "A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, pp. 3238 – 3247.
- NIEMANTSVERDRIET, J. W., 2007, **Spectroscopy in Catalysis: An Introduction**. 3 ed. Weinheim, Alemanha, WILEY-VCH.
- OSORIO, A. G., SILVEIRA, I. C. L., BUENO, V. L., BERGMANN, C. P., 2008, "H₂SO₄/HNO₃/HCl – Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media", **Applied Surface Science**, v. 255, pp. 2485–2489.
- PADILLA, R., BENITO, M., RODRÍGUEZ, L., SERRANO, A., MUÑOZ, G., DAZA, L., 2010, "Nickel and cobalt as active phase on supported zirconia catalysts for bio-ethanol reforming: Influence of the reaction mechanism on catalysts performance", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, pp. 8921 – 8928.
- PAN, X., BAO, X., 2008, "Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes",

Chemical Communications, pp. 6271 – 6281.

PAN. X., FAN, Z., CHEN, W., *et al.*, 2007, “Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles”, **Nature Materials**, v. 6, pp. 507 – 511.

PANKEWITZ, T., KLOPPER, W., 2010, “ Interaction of the alcohols molecules methanol and ethanol with single-walled carbon nanotubes – A computational study”, **Chemical Physics Letters**, v. 498, pp. 345 – 348.

PARIENTE, S., TANCHOUX N., FAJULA, F., CENTI, G., PERATHONER, S., 2007, “Bioethanol: Production and Pathways for Upgrading and Valorization”. In: CENTI, G., VAN SANTEN, R. A., **Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production**, 1 ed., capítulo 8, Weinheim, Alemanha, WILEY-VCH.

PENG, Y., LIU, H., 2006, “Effects of Oxidation by Hydrogen Peroxide on the Structures of Multiwalled Carbon Nanotubes”, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, pp. 6483 – 6488.

PISCINA, P. R., HOMS, N., 2008, “Use of biofuels to produce hydrogen (reformation processes)”, **Chemical Society Reviews**, v. 37, pp. 2459–2467.

PLANEIX, J. M., COUSTEL, N., COQ, B., BROTONS, V., KUMBHAR, P.S., CUTARTRE, R., GENESTE, P., BERNIER, P., AJAYAN, P. M., 1994, “Application of Carbon Nanotubes as Supports in Heterogeneous Catalysis”, **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, pp. 7935 – 7936.

RABENSTEIN, G., KACKER, V., 2008, “Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis”, **Journal of Power Sources**, v.185, pp.1293–1304.

ROH, H., PLATON, A., WANG, Y., KING, D., 2006, “Catalyst deactivation and regeneration in low temperature ethanol steam reforming with Rh/CeO₂–ZrO₂ catalysts”, **Catalysis Letters**, v. 110, n.1 – 2, pp. 1 – 6.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M.C., NAVARRO, R.M., FIERRO, J.L.G., 2007, “Ethanol steam

reforming over Ni/M_xO_y-Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production”, **International Journal of hydrogen Energy**, v.32, pp. 1462 – 1472.

SEELAM, P. K., HUUHTANEM, M., SÁPI, A., SZABÓ, M., KORDÁS, K., TURPEINEN, E., TÓTH, G., KEISKI, R. L., 2010, “CNT-based catalysts for H₂ production by ethanol reforming”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. XXX, pp. 1 - 8.

SERP, P., 2009, “Carbon Nanotubes and Nanofibers in Catalysis”. In: SERP, P., FIGUEIREDO, J. L., **Carbon materials for catalysis**, 1 ed., capítulo 9, New Jersey, USA, John Wiley & Sons.

SERP, P., CORRIAS, M., KALCK, P., 2003, “Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis”, **Applied Catalysis A: General**, v. 253 pp. 337.

SERRANO, E., RUS, G., GARCÍA-MARTÍNEZ, J., 2009, “Nanotechnology for sustainable energy”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, pp. 2373–2384.

SHANOV, V., YUN, Y., SCHULZ, M. J., 2006, “Synthesis and characterization of carbon nanotube materials (review)”, **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 41, n. 4, pp. 377 – 390.

SHEIBE, B., BOROWIAK-PALEN, E., KALENCZUK, R., 2010, “Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubos – preparation and characterization”, **Materials Characterization**, v. 61, pp. 185 – 191.

SILVA, A. M., COSTA, L. O. O., SOUZA, K. R., MATTOS, L. V., NORONHA, F. B., 2010, “The effect of space time on Co/CeO₂ catalyst deactivation during oxidative steam reforming of ethanol”, **Catalysis Communications**, v. 11, pp. 736–740.

SILVEIRA, J. L., BRAGA, L. B., SOUZA, A. C. C., *et al.*, 2009, “The benefits of ethanol use for hydrogen production in urban transportation”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, pp. 2525–2534.

- SONG, S., YANG, H., RAO, R., LIU, H., ZHANG, A., 2010, "High catalytic activity and selectivity for hydroxylation of benzene to phenol over multi-walled carbon nanotubes supported Fe_3O_4 catalyst", **Applied Catalysis A: General**, v. 375, pp. 265–271.
- STOBINSKI, L., LESIAK, B., KOVER, L., *et al.*, 2010, "Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 501, pp. 77–84.
- STOBINSKI, L., LESIAK, B., ZEMEK, J., BINIAK, S., *et al.*, 2010, "Studies of oxidized carbon nanotubes in temperature range RT–630 °C by the infrared and electron spectroscopies", **Journal of Alloys and Compounds**, v.505, pp.379–384.
- SUN, J., QIU, X., WU, , ZHU, W., 2005, "H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, pp. 437 – 445.
- TANG, Z., 2010, "The adsorption of methanol at the defective site of single-walled carbon nanotubes", **Physica B**, v.405, pp. 770 – 773.
- 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.
- TRIMM, D. L., 1997, "Coke formation and minimisation during steam reforming reactions", **Catalysis Today**, v. 37, pp. 233-238.
- VAIDYA, P., COLEMAN, H. M., 2006, "Kinetics of Steam Reforming of Ethanol over a Ru/Al₂O₃ Catalyst", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 19, pp. 6614-6618.
- VILLA, A., WANG, D., DIMITRATOS, N., SU, D., TREVISAN, V., PRATI, L., 2010, "Pd on carbon nanotubes for liquid phase alcohol oxidation", **Catalysis Today**, v. 150, pp. 8 – 15.

- WANG, C., GUO, S., PAN, X., CHEN, W., BAO, X., 2008, "Tailored cutting of carbon nanotubes and controlled dispersion of metal nanoparticles inside their channels", **Journal Materials Chemistry**, v. 18, pp. 5782 – 5786.
- WANG, H., LIU, Y., WANG, L., QIN, Y. N., 2010, "Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst", **Chemical Engineering Journal**, v.145, pp. 25–31.
- WANG, J. J., YIN, G. P., ZHANG, J., WANG, Z. B., GAO, Y. Z., 2007, "High utilization platinum deposition on single-walled carbon nanotubes as catalysts for direct methanol fuel cell", **Electrochimica Acta**, v. 52, pp. 7042–7050.
- WINTER, C., 2009, "Hydrogen energy d Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-changes", **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, pp. S1–S52.
- XUAN, J., LEUNG, M. K. H., LEUNG, D. Y. C., NI, M.,A 2009, "A review of biomass - derived fuel processors for fuel cell systems", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, pp. 1301–1313.