



COPPE/UFRJ

SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC) EMPREGANDO Co/CaCO_3 COMO
CATALISADOR

Priscila Mululo Madela

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
Octavio Augusto Ceva Antunes

Rio de Janeiro
Maio de 2009

SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC) EMPREGANDO Co/CaCO₃ COMO
CATALISADOR

Priscila Mululo Madela

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

Aprovada por:

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

Prof. Octavio Augusto Ceva Antunes, D.Sc.

Dra. Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, D.Sc.

Prof^{fa}. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2009

Madela, Priscila Mululo

Síntese de Nanotubos de Carbono (NTC) empregando Co/CaCO₃ como catalisador/ Priscila Mululo Madela. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XXIII, 115 p.: il.; 29,7 cm.

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

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

Referências Bibliográficas: p. 110-114.

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

*À minha família pelo amor e pela
dedicação.*

AGRADECIMENTOS

À COPPE, Programa de Engenharia Química e ao NUCAT pelas dependências e recursos oferecidos para a realização deste trabalho.

Aos professores Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva e Octavio Augusto Ceva Antunes pela orientação, apoio e cooperação durante o trabalho.

Aos funcionários do NUCAT pela atenção e ajuda ao longo do mestrado.

À CAPES pelo suporte financeiro.

Aos meus amigos pelos momentos de diversão e descontração nas horas difíceis.

Aos meus queridos pais, Vesil e Célia, e meu adorável irmão Leonardo pelo apoio, compreensão, carinho e amor. Agradeço a Deus todos os dias por ter vocês na minha vida.

Obrigada meu Deus pelo caminho até aqui trilhado.

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

SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC) EMPREGANDO Co/CaCO₃ COMO CATALISADOR

Priscila Mululo Madela

Maio/2009

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Octavio Augusto Ceva Antunes

Programa: Engenharia Química

No presente trabalho, os catalisadores 12% (p/p) Co/Al₂O₃ e x% (p/p) Co/CaCO₃ (x=2,5%, 5% e 12%), foram sintetizados pelo método da combustão e testados na síntese de nanotubos de carbono (NTCs) pelo método da Decomposição Catalítica de Vapor (DCV). Metano e acetileno foram as fontes de carbono empregadas e as temperaturas de reação foram de 700° C para o acetileno, e 900° C para o metano. Os resultados das análises de Espectroscopia Raman e de Microscopia Eletrônica de Varredura revelaram que os NTCs produzidos com o catalisador de cobalto em alumina foram de melhor qualidade, porém de difícil purificação, não sendo possível a remoção do suporte pelos procedimentos empregados. Já o CaCO₃ foi facilmente removido por tratamento ácido. Quanto ao rendimento das reações, o catalisador de cobalto suportado em carbonato foi mais ativo, chegando-se a rendimentos muito maiores do que os encontrados para o catalisador de cobalto em alumina. Estes últimos se mostraram muito baixos (menores que 30%).

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 CARBON NANOTUBES (CNT) USING Co/CaCO₃ AS CATALYST

Priscila Mululo Madela

May/2009

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Octavio Augusto Ceva Antunes

Department: Chemical Engineering

In this study, the catalysts 12% (w/w) Co/Al₂O₃ and x% (w/w) Co/CaCO₃ (x=2,5%, 5% and 12%), were synthesized by the method of combustion and tested in the synthesis of carbon nanotubes (CNTs) by the method of Catalytic Vapor Decomposition (CVD). Methane and acetylene were the carbon sources employed and the reaction temperatures were 700° C for acetylene, and 900° C for methane. The results of the analysis of Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy revealed that CNTs produced with the catalyst 12% Co/Al₂O₃ were of better quality but difficult to purify, not possible the removal of support by procedures employed. But the CaCO₃ was easily removed by acid treatment. As the yield of reactions, the catalyst of cobalt supported in carbonate was more active, it yields a much larger than those found for the catalyst of cobalt in alumina. These were very low (less than 30%).

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xxi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Estruturas de Carbono	3
2.2. Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono	6
2.3. Aplicações dos Nanotubos de Carbono	10
2.3.1. Eletroquímica	11
2.3.2. Eletrônica	12
2.3.3. Catálise	13
2.4. Métodos de Síntese de Nanotubos de Carbono	15
2.4.1. Método da Descarga de Arco	15
2.4.2. Método da Ablação a Laser	15
2.4.3. Método da Decomposição Catalítica de Vapor (DCV)	16
2.5. Mecanismos de Crescimento de Nanotubos no Método DCV	17
2.6. Caracterização de Nanotubos de Carbono	22
2.7. Produção de Nanotubos de Carbono no Método DCV: fontes de carbono e catalisadores empregados	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1. Reagentes	35
3.2. Síntese dos precursores catalíticos empregados para produção dos nanotubos de carbono	35
3.3. Síntese de nanotubos de carbono empregando o catalisador 11% Co/Al ₂ O ₃	36
3.3.1. Reação de Síntese	36
3.3.2. Purificação dos Nanotubos de Carbono	37
3.3.3. Rendimentos das reações	37

3.3.4. Codificação das amostras	37
3.4. Síntese de nanotubos de carbono empregando os catalisadores Co/CaCO ₃	38
3.4.1. Reações de Síntese	38
3.4.2. Purificação dos Nanotubos de Carbono	39
3.4.3. Rendimentos das reações	39
3.4.4. Codificação das amostras	39
3.5. Caracterização dos precursores e dos nanotubos	40
3.5.1. Fisissorção de N ₂	40
3.5.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)	40
3.5.3. Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)	40
3.5.4. Redução com Programação de Temperatura (TPR)	40
3.5.5. Difratomia de Raios-X (DRX)	41
3.5.6. Análise Termogravimétrica (ATG)	41
3.5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
3.5.8. Espectroscopia Raman	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1. Emprego do catalisador de cobalto em alumina	44
4.1.1. Caracterização do precursor do catalisador Co/Al ₂ O ₃	44
4.1.2. Síntese de Nanotubos de Carbono	47
4.1.2.1. Reações de 1 hora	48
4.1.2.2. Reações de 4 horas	56
4.1.2.3. Reação de 6 horas	61
4.2. Conclusões Parciais	65
4.3. Emprego do catalisador Co/CaCO ₃	65
4.3.1. Caracterização do precursor Co ₃ O ₄ /CaCO ₃ com diferentes teores de cobalto	65
4.3.2. Síntese de Nanotubos de Carbono	70
4.3.2.1. Catalisador 12% Co/CaCO ₃	70
4.3.2.2. Catalisador 5% Co/CaCO ₃	88
4.3.2.3. Catalisador 2,5% Co/CaCO ₃	96
4.4. Conclusões Parciais	106
5. CONCLUSÕES FINAIS	108
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	109

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
APÊNDICE 1	115

LISTA DE FIGURAS

FIG. 2.1.	Formas elementares cristalinas do carbono: diamante, folhas de grafeno, fulereno e nanotubo.	4
FIG. 2.2.	Micrografias eletrônicas dos nanotubos de carbono observados por Iijima em 1991. Tubos contendo (a) 5 paredes, (b) 2 paredes e (c) 7 paredes.	5
FIG. 2.3.	Capas para SWCNTs formados por corte de uma molécula de C_{60} ao longo do plano equatorial; (a) capa do tipo <i>armchair</i> (b) capa do tipo <i>zigzag</i>	5
FIG. 2.4.	Formas estruturais distintas de filamentos de carbono: (a) empilhados, (b) espinha de peixe, e (c) estrutura tubular, mostrando o ângulo α em relação ao eixo principal.	6
FIG. 2.5.	Esquema de um nanotubo de múltiplas paredes (MWCNT) e um de parede única.	7
FIG. 2.6.	Definição do vetor quiral C_h , do ângulo quiral θ e dos vetores unitários a_1 e a_2 em uma camada de grafeno.	7
FIG. 2.7.	Diferentes vetores quirais, ângulo quiral θ e os tipos de tubos formados: a) (5,5) <i>armchair</i> , b) (9,0) <i>zigzag</i> e c) (10,5) quiral.	8
FIG. 2.8.	Simulações mostrando duas possíveis deformações sofridas nos nanotubos sem ruptura das estruturas, indicando alta flexibilidade desses materiais.	9
FIG. 2.9.	Evolução do número de publicações científicas relacionadas com nanotubos de carbono. Pesquisa feita na <i>Web of Science</i> com a palavra-chave " <i>carbon nanotubes</i> ".	11
FIG. 2.10.	Imagem de um microscópio eletrônico da nanobalança. NTC localizado entre os dois eletrodos de ouro.	12

FIG. 2.11.	Diagrama esquemático mostrando a produção de etanol a partir de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) dentro de um MWCNT com partículas de Rh em sua superfície interna.	14
FIG. 2.12.	Esquema ilustrativo do método da Descarga de Arco.	15
FIG. 2.13.	Esquema ilustrativo do método de Ablação a Laser.	16
FIG. 2.14.	Esquema ilustrativo do método de DCV.	17
FIG. 2.15.	Modos de crescimento dos filamentos de carbono.	18
FIG. 2.16.	Núcleo de carbono na superfície reativa carbono-metal.	19
FIG. 2.17.	Ilustração de uma camada espessa de condensado de radicais livres impedindo o crescimento de NTCs.	21
FIG. 2.18.	Representação de uma camada fina de condensado de radical sobre as partículas de catalisador permitindo assim a perda de hidrogênio próximo à superfície do catalisador para o crescimento de nanotubos de carbono (à esquerda). Representação do término do processo de crescimento, quando a camada de condensado de radicais se torna muito espessa (à direita).	22
FIG. 2.19.	Imagens de HR-TEM de um MWCNTs. (a) Esquema das condições observadas. (b) Imagens de dois tubos contendo 5 e 7 paredes, respectivamente.	24
FIG. 2.20.	Imagem de HR-TEM de um feixe de nanotubos de parede única. .	25
FIG. 2.21.	Padrões de DRX de nanotubos de carbono de múltiplas paredes sintetizados por decomposição catalítica de vapor (diâmetro de cerca de 60 nm). O comprimento de onda do raio-X incidente é de $\lambda = 0,154056$ nm. Os picos de Bragg mais significantes são marcados com os índices de Miller. A presença de catalisadores (Co e Mo) na amostra de nanotubos é mostrada com asteriscos...	26

FIG. 2.22.	Espectro Raman de uma amostra de SWCNTs evidenciando os modos vibracionais R (banda R), tangenciais (banda G) e induzidos por desordem (banda D).	27
FIG. 2.23.	Imagem de HR-TEM revelando uma camada de carbono amorfo recobrendo as paredes de um MWCNT.	29
FIG. 2.24.	Mecanismo para a formação de NTCs de parede única em Co-Mo / SiO ₂ (A) e mecanismo para a formação de NTCs de paredes múltiplas e nanofibras (B) em Co / SiO ₂	31
FIG. 2.25.	Atividades catalíticas para Fe, Co e Ni para produção de SWCNTs e DWCNTs a partir de solução de óxidos metálicos – fonte de carbono: CH ₄ – tempo de reação: 6 min.	33
FIG. 2.26.	Micrografia de HR-TEM (a) e espectro RAMAN (b) dos MWCNTs produzidos por DERVISHI <i>et al.</i>	34
FIG. 3.1.	Esquema do sistema utilizado na síntese de nanotubos de carbono.	36
FIG. 4.1.	Difratograma do precursor do catalisador Co/Al ₂ O ₃	45
FIG. 4.2.	Espectro de Reflectância Difusa (DRS) do precursor do catalisador Co/Al ₂ O ₃	46
FIG. 4.3.	Perfil de formação de H ₂ O obtido durante o TPR do precursor do catalisador Co/Al ₂ O ₃	47
FIG. 4.4.	DRX dos produtos das reações a 900° C com CH ₄ por 1h empregando o catalisador Co/Al ₂ O ₃ : NTC-1h/5 (A), NTC-1h/25 (B), NTC-1h/50 (C), NTC-1h/75 (D), NTC-1h/90 (E). C _g : carbono grafitico, Co: cobalto metálico.	48

FIG. 4.5.	Termogramas dos produtos das reações a 900° C com CH ₄ por 1h empregando o catalisador Co/Al ₂ O ₃ : NTC-1h/5 (A), NTC-1h/25 (B), NTC-1h/50 (C), NTC-1h/75 (D), NTC-1h/90 (E).	51
FIG. 4.6.	Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura do produto NTC-1h/50. Região com ampliação de 10000 x (A), mesma região com ampliação de 20000 x (B).	52
FIG. 4.7.	Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura do produto NTC-1h/75. Região com ampliação de 10000 x (A), mesma região com ampliação de 20000 x (B).	53
FIG. 4.8.	Micrografia de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra NTC-1h/75. Presença de tubos bifurcados em Y (a), tubos em hélice (b), estruturas de carbono grafítico ou catalisador (c).	54
FIG. 4.9.	Espectros Raman dos produtos das reações de 1 hora a 900° C com CH ₄ e empregando o catalisador Co/Al ₂ O ₃ : Precursor do Co/Al ₂ O ₃ (A), NTC-1h/5 (B), NTC-1h/25 (C), NTC-1h/50 (D), NTC-1h/75 (E), NTC-1h/90(F).	55
FIG. 4.10.	Difratogramas dos produtos das reações a 900° C com CH ₄ por 4h e empregando o catalisador Co/Al ₂ O ₃ : NTC-4h/5 (A), NTC-4h/25 (B), NTC-4h/50 (C), NTC-4h/75 (D), NTC-4h/90 (E). C _g : carbono grafítico, Co: cobalto metálico.	57
FIG. 4.11.	Termogramas dos produtos da reação a 900° C com CH ₄ por 4 horas e empregando o catalisador Co/Al ₂ O ₃ : NTC-4h/5 (A), NTC-4h/25 (B), NTC-4h/50 (C), NTC-4h/75 (D), NTC-4h/90 (E).	58
FIG. 4.12.	Espectros Raman das amostras sintetizadas a 900° C com CH ₄ por 4h e empregando o catalisador Co/Al ₂ O ₃ : Precursor do Co/Al ₂ O ₃ (A), NTC-4h/5 (B), NTC-4h/25 (C), NTC-4h/50 (D), NTC-4h/75 (E), NTC-4h/90 (F).	60

FIG. 4.13.	Difratograma da amostra NTC-6h/75 sintetizada a 900 °C. C _g : carbono grafitico, Co: cobalto metálico.	62
FIG. 4.14.	Termograma da amostra sintetizada a 900° C com CH ₄ em 6h: NTC-6h/75.	63
FIG. 4.15.	Espectro Raman do produto sintetizado a 900° C com CH ₄ durante 6h: NTC-6h/75.	64
FIG. 4.16.	Difratogramas dos precursores do x% Co/CaCO ₃ : 2,5% Co (A), 5% Co (B), 12% Co (C).	67
FIG. 4.17.	Perfis de formação de H ₂ O (A), de CO (B) e de CO ₂ (C), obtidos durante o TPR do precursor do catalisador 12% Co/Al ₂ O ₃	68
FIG. 4.18.	Perfis da decomposição térmica dos precursores do catalisador x% Co/CaCO ₃ : 2,5% Co (A), 5% Co (B), 12% Co (C).	69
FIG. 4.19.	Difratogramas do precursor do catalisador 12% Co/CaCO ₃ (A) e da amostra 12Co-NTC-1h/50CH ₄ (B). Co: cobalto metálico.	70
FIG. 4.20.	Difratogramas dos produtos obtidos das reações a 700° C com 50% de acetileno nos tempos de 0,5, 1, 2 e 3 horas. Antes da purificação (esquerda): 12Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ (A), 12Co-NTC-1h/50C ₂ H ₂ (B), 12Co-NTC-2h/50C ₂ H ₂ (C), 12Co-NTC-3h/50C ₂ H ₂ (D). Após purificação (direita): 12Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ -P (E), 12Co-NTC-1h/50C ₂ H ₂ -P (F), 12Co-NTC-2h/50C ₂ H ₂ -P (G), 12Co-NTC-3h/50C ₂ H ₂ -P (H). C _g : carbono grafitico. Co: cobalto metálico.	72
FIG. 4.21.	Difratogramas da dos produtos obtidos das reações com 25% de acetileno a 700° C por 0,5h empregando o catalisador 12% Ca/CO ₃ antes (A) e após (B) a purificação. C _g : carbono grafitico. Co: cobalto metálico.	73

FIG. 4.22.	Perfis de decomposição térmica do produto obtido na reação a 700° C com 50% de acetileno por 0,5h empregando o catalisador 12% Co/CaCO ₃ : 12Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ (A) e 12Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ -P (B).	74
FIG. 4.23.	Perfis de decomposição térmica do produto obtido na reação a 700° C com 50% de acetileno por 1h empregando o catalisador 12% Co/CaCO ₃ : 12Co-NTC-1h/50C ₂ H ₂ (A) e 12Co-NTC-1h/50C ₂ H ₂ -P (B).	75
FIG. 4.24.	Perfis de decomposição térmica do produto obtido na reação a 700° C com 50% de acetileno por 2h empregando o catalisador 12% Co/CaCO ₃ : 12Co-NTC-2h/50C ₂ H ₂ (A) e 12Co-NTC-2h/50C ₂ H ₂ -P (B).	75
FIG. 4.25.	Perfis de decomposição térmica do produto obtido na reação a 700° C com 50% de acetileno por 3h empregando o catalisador 12% Co/CaCO ₃ : 12Co-NTC-3h/50C ₂ H ₂ (A), 12Co-NTC-3h/50C ₂ H ₂ -P (B).	76
FIG. 4.26.	Perfis de decomposição térmica do produto obtido na reação a 700° C com 25% de acetileno por 0,5h empregando o catalisador 12% Co/CaCO ₃ : 12Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ (A), 12Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ -P (B).	76
FIG. 4.27.	Espectro Raman dos produtos da reação a 700° C por 0,5h com 25% de acetileno empregando o catalisador 12% Co/CaCO ₃ : 12Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ (A) - 12Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ -P (B).	78
FIG. 4.28.	Espectros Raman dos produtos da reação a 700° C com 50% de acetileno empregando o catalisador 12% Co/CaCO ₃ . Antes da purificação (esquerda): 12Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ (A), 12Co-NTC-1h/50C ₂ H ₂ (B), 12Co-NTC-2h/50C ₂ H ₂ (C), 12Co-NTC-3h/50C ₂ H ₂ (D). Após purificação (direita): 12Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ -P (E), 12Co-NTC-1h/50C ₂ H ₂ -P (F), 12Co-NTC-2h/50C ₂ H ₂ -P (G) e 12Co-NTC-3h/50C ₂ H ₂ -P (H).	79

FIG. 4.29.	Micrografia da amostra 12Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ - P de uma dada região e ampliação de vinte mil vezes.	81
FIG. 4.30.	Micrografia da amostra 12Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ - P de uma outra região e ampliação de cem mil vezes.	81
FIG. 4.31.	Micrografia do produto 12Co-NTC-1h/50C ₂ H ₂ - P de uma dada região e ampliação de vinte mil vezes.	82
FIG. 4.32.	Micrografia do produto 12Co-NTC-1h/50C ₂ H ₂ - P de uma outra região e ampliação de cem mil vezes.	82
FIG. 4.33.	Micrografia do produto 12Co-NTC-2h/50C ₂ H ₂ - P de uma dada região e ampliação de vinte mil vezes.	83
FIG. 4.34.	Micrografia do produto 12Co-NTC-2h/50C ₂ H ₂ - P de uma outra região e ampliação de cem mil vezes.	83
FIG. 4.35.	Micrografia do produto 12Co-NTC-3h/50C ₂ H ₂ - P de uma dada região e ampliação de vinte mil vezes.	84
FIG. 4.36.	Micrografia do produto 12Co-NTC-3h/50C ₂ H ₂ - P de uma outra região e ampliação de cem mil vezes.	84
FIG. 4.37.	Micrografia do produto 12Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ - P de uma dada região e ampliação de vinte mil vezes.	85
FIG. 4.38.	Micrografia do produto 12Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ - P de uma outra região e ampliação de cem mil vezes.	85
FIG. 4.39.	Nanotubo em forma de hélice.	87
FIG. 4.40.	Difratograma do produto de reação a 700° C por 0,5h com 25% de acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO ₃ : 5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ - P (A) - 5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ (B). C _g :carbono grafitico – Co: cobalto metálico.	88

FIG. 4.41.	Difratogramas dos produtos da reação a 700° C por 0,5h com 50% de acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO ₃ : 5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ - P (A) – 5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ (B). C _g :carbono grafitico – Co: cobalto metálico.	89
FIG. 4.42.	Perfis de decomposição térmica do produto da reação a 700° C por 0,5h com 25% de acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO ₃ : 5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ (A) – 5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ - P (B).	90
FIG. 4.43.	Perfis de decomposição térmica do produto da reação a 700° C por 0,5h com 50% de acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO ₃ : 5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ (A) – 5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ - P (B).	90
FIG. 4.44.	Espectros Raman dos produtos da reação a 700° C por 0,5h de com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO ₃ . Antes da purificação (esquerda): 5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ (A) – 5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ (B). Após purificação (direita): 5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ - P (C) –5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ - P (D).	92
FIG. 4.45.	Micrografia da amostra 5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ - P de uma dada região e ampliação de vinte mil vezes.	93
FIG. 4.46.	Micrografia da amostra 5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ - P de uma outra região com ampliação de cem mil vezes.	94
FIG. 4.47.	Micrografia da amostra 5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ - P de uma dada região e ampliação de vinte mil vezes.	94
FIG. 4.48.	Micrografia da amostra 5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ - P de uma outra região e ampliação de noventa mil vezes.	95

FIG. 4.49.	Difratograma do produto da reação a 700 °C por 0,5h com 25% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Co/CaCO ₃ : 2,5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ - P (A) – 2,5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ (B). C _g :carbono grafitico – Co: cobalto metálico.	97
FIG. 4.50.	Difratograma do produto da reação a 700° C por 0,5h com 50% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Ca/CaCO ₃ : 2,5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ - P (A) – 2,5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ (B). C _g :carbono grafitico – Co: cobalto metálico.	97
FIG. 4.51.	Perfis de decomposição térmica do produto da reação a 700° C por 0,5h com 25% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Co/CaCO ₃ : 2,5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ (A) – 2,5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ - P (B).	98
FIG. 4.52.	Perfis de decomposição térmica do produto da reação a 700° C por 0,5h com 50% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Co/CaCO ₃ : 2,5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ (A) – 2,5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ - P (B).	99
FIG. 4.53.	Espectros Raman dos produtos da reação a 700° C por 0,5 h com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Co/CaCO ₃ . Antes da purificação (esquerda): 2,5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ (A) - 2,5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ (B). Após purificação (direita): 2,5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ - P (C) – 2,5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ - P (D).	100
FIG. 4.54.	Micrografia da amostra 2,5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ - P de uma dada região e ampliação de vinte mil vezes.	102
FIG. 4.55.	Micrografia da amostra 2,5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ - P de outra região e ampliação de cem mil vezes.	102
FIG. 4.56.	Micrografia da amostra 2,5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ - P de uma região e ampliação de cem mil vezes.	103

FIG. 4.57.	Difratogramas obtidos após redução dos precursores dos catalisadores 2,5% Co/CaCO ₃ (A), 5% Co/CaCO ₃ (B) e 12% Co/CaCO ₃ (C).	104
FIG. 4.58.	Correlação entre tamanho da partícula de metal e do diâmetro do NTC apresentada por LAMOUROUX <i>et al.</i> (2007).	106

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1.	Depósito de carbono (%) para os diferentes teores dos metais nos catalisadores obtido pelo grupo de WILLEMS.	30
TAB. 4.1.	Área específica e teor de cobalto do precursor do catalisador Co/Al ₂ O ₃	45
TAB. 4.2.	Rendimentos e área específica dos produtos obtidos das reações a 900° C, com CH ₄ por 1 hora e empregando o catalisador 11% Co/Al ₂ O ₃	48
TAB. 4.3.	Perdas de massa ocorridas para as amostras sintetizadas por 1 h a 900° C e com CH ₄ empregando o catalisador Co/Al ₂ O ₃ calculadas pelos perfis da ATG.	50
TAB. 4.4.	Razões I _D /I _G calculadas para os produtos das reações de 1 hora a 900° C com CH ₄ empregando o catalisador Co/Al ₂ O ₃	55
TAB. 4.5.	Rendimentos e área específica dos produtos obtidos das reações a 900° C com CH ₄ por 4h e empregando o catalisador Co/Al ₂ O ₃	56
TAB. 4.6.	Perdas de massa ocorridas nas amostras sintetizadas a 900° C com CH ₄ por 4h empregando o catalisador Co/Al ₂ O ₃ calculadas pelos perfis da ATG e suas respectivas temperaturas.	59
TAB. 4.7.	Razões I _D /I _G calculadas para as amostras sintetizadas a 900° C por 4h com CH ₄ e empregando o catalisador Co/Al ₂ O ₃	60
TAB. 4.8.	Rendimento e área específica dos produtos das reações com 75% de metano nos tempos de 1, 4 e 6 horas de reação a 900° C empregando o catalisador Co/Al ₂ O ₃	61
TAB. 4.9.	Perdas de massa ocorridas na amostra submetida a um tempo de reação de 6 horas a 900° C com CH ₄ e catalisador Co/Al ₂ O ₃ calculadas pelos perfis da ATG e suas respectivas temperaturas..	63

TAB. 4.10.	Valores de área específica (S_g) e teores de cobalto dos precursores do catalisador x% Co/CaCO ₃	66
TAB. 4.11.	Perdas de massa e temperaturas nas quais ocorreram nos precursores do catalisador x% Co/CaCO ₃	69
TAB. 4.12.	Áreas específicas (S_g) antes e após a purificação e rendimento dos produtos das reações com acetileno a 700° C empregando o catalisador 12% Co/CaCO ₃	71
TAB. 4.13.	Perdas de massa e temperaturas em que ocorrem tais perdas dos produtos obtidos nas reações a 700° C com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 12% Co/CaCO ₃	77
TAB. 4.14.	Razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para os produtos das reações a 700° C com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 12% Co/CaCO ₃	80
TAB. 4.15.	Medidas dos diâmetros dos filamentos de carbono produzidos nas reações a 700° C com com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 12% Co/CaCO ₃	86
TAB. 4.16.	Área específica (S_g) após purificação e rendimento das reações a 700° C com acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO ₃	88
TAB. 4.17.	Perdas de massa e temperaturas em que ocorrem tais perdas dos produtos das reações a 700° C por 0,5h com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO ₃	91
TAB. 4.18.	Razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para os produtos das reações a 700° C por 0,5h com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO ₃	92
TAB. 4.19.	Medidas dos diâmetros dos filamentos de carbono produzidos nas reações a 700° C por 0,5h com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO ₃	95

TAB. 4.20.	Área específica (S_g) após purificação e rendimento das reações a 700° C por 0,5h com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Co/CaCO ₃	96
TAB. 4.21.	Perdas de massa e temperatura em que ocorrem tais perdas dos produtos da reação a 700° C por 0,5h com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Co/CaCO ₃	99
TAB. 4.22.	Razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) dos produtos das reações a 700° C por 0,5h com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Co/CaCO ₃	101
TAB. 4.23.	Medidas dos diâmetros dos filamentos de carbono produzidos nas reações a 700° C por 0,5 h com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Co/CaCO ₃	103
TAB. 4.24.	Tamanho das partículas de cobalto metálico formadas durante a redução dos precursores dos catalisadores 12% Co/CaCO ₃ e 5% Co/CaCO ₃	105

1. INTRODUÇÃO

Dentre os diferentes tipos de suportes empregados em catálise heterogênea, os materiais de carbono têm atraído um crescente interesse devido a diversas características, tais como resistência a meio básico/ácido, possibilidade de controle da porosidade e da superfície e facilidade na deposição de metais nobres. Dentre as diversas estruturas possíveis para materiais à base de carbono, o diamante e a grafite são bem conhecidos há muito tempo. Já fulerenos e nanotubos (NTCs) são mais recentes, tendo sido descobertos por volta de 1985 e 1991, respectivamente. O que difere nesses quatro materiais é a maneira pela qual os átomos de carbono estão organizados e ligados uns aos outros. Os nanotubos de carbono resultam da organização dos átomos em folhas que se enrolam formando estruturas cristalinas cilíndricas, possuindo alta resistência à tensão mecânica, sendo muito bons condutores de calor e, dependendo das orientações de suas redes cristalinas, possuindo propriedades elétricas idênticas às dos metais ou às dos semi-metais. Devido a essas propriedades, muitas aplicações para os NTCs são propostas além do campo da catálise, e dentre elas podem se destacar: fabricação de sensores, conversores de energia, dispositivos de armazenamento de dados e miniaturização de circuitos eletrônicos.

Diferentes processos para a síntese de NTCs foram desenvolvidos, entre os quais o método da ablação a laser, o método da descarga de arco e o método da decomposição catalítica de vapor (DCV), sendo que este último é considerado o método com maior potencial para a produção em larga escala. Metano, etileno, acetileno, etanol e CO são as fontes de carbono mais usadas no processo DCV e cobalto, ferro e níquel são os metais mais empregados. Muitos autores propõem que, no método DCV, os diâmetros dos NTCs são controlados pelo tamanho da partícula desses metais, onde quanto menores essas partículas menores os diâmetros dos NTCs formados. Levando em consideração a influência do tamanho da partícula do catalisador, soluções sólidas de óxidos de metais têm sido exploradas para o crescimento de nanotubos. Tais catalisadores, nos quais os íons do metal substituem o outro metal na rede cristalina, são preparados por co-precipitação ou por combustão, e os sólidos produzidos por essas duas rotas são caracterizados por uma alta dispersão e homogeneidade das partículas de metal. Outro fator importante na síntese de NTCs, não apenas para o método DCV, é a purificação, essencial para o custo e a qualidade destes materiais, e que, geralmente, é feita em múltiplas etapas, envolvendo a oxidação controlada de carbono amorfo e remoção das partículas de catalisador, o que pode causar danos às estruturas dos nanotubos.

É difícil selecionar as melhores condições para a síntese de NTCs porque há muitos parâmetros que afetam a reação como a temperatura, catalisador, teor de metal e etapa de purificação. Por isso é extensa a pesquisa nessa área da nanotecnologia, onde o momento é de muita expectativa em relação às aplicações desses materiais. Aplicações que ainda não alcançaram uma escala de produção porque as principais dificuldades estão nos processos de síntese, de purificação e de manipulação dessas nanoestruturas no sentido de se obter quantidades razoáveis de NTCs de alta qualidade e pureza.

Nesse contexto, o objetivo do trabalho foi a síntese de nanotubos de carbono empregando o método da decomposição catalítica de vapor (DCV). Busca-se, assim, a síntese de catalisadores altamente seletivos e ativos para a formação de tais materiais de carbono com a minimização de outras formas de carbono como carbono amorfo e fibras de carbono.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Estruturas de Carbono

Carbono, com uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, possui a habilidade de formar 4 orbitais de valência: 2s, $2p_x$, $2p_y$, e $2p_z$. A mistura dos orbitais atômicos 2s e 2p é conhecida como hibridização. Os três possíveis estados de hibridização (sp^1 , sp^2 , e sp^3) fornecem estruturas importantes. Acreditava-se que carbono elementar sólido existia apenas em duas fases cristalinas: grafite e diamante (Fig. 2.1), exibindo hibridizações sp^2 e sp^3 , respectivamente (SEE *et al.*, 2007). Entretanto, nas décadas de 80 e 90, novas formas cristalinas, os fulerenos e os nanotubos, foram descobertas.

Os orbitais sp^2 do carbono no grafite são trigonais e planares, já os orbitais sp^3 no diamante são tetragonais e tridimensionais. O grafite é constituído por folhas de grafeno — estruturas planas de carbono, da espessura de um átomo, em que cada carbono se liga a três vizinhos, resultando em uma estrutura semelhante a uma colméia de hexágonos, e se forma pela sobreposição dessas folhas como num maço de papéis. Essas folhas são individualmente muito fortes e as lâminas são mantidas juntas, todavia, apenas por forças de van der Waals, de modo que podem deslizar com relativa facilidade umas em relação às outras. Devido a isto, o grafite exibe a propriedade inusitada de ser um lubrificante sólido (ALLINGER *et al.*, 1976).

Sólidos de carbono elementar em estado de hibridização sp^2 podem formar uma variedade de estruturas grafiticas. Filamentos de grafite podem ser produzidos, por exemplo, quando filamentos de carbono amorfo formados por decomposição térmica de hidrocarbonetos são subseqüentemente grafitizados por tratamento térmico. Também podem ser produzidos crescendo diretamente da deposição da fase vapor do carbono, que junto produz fuligem e estruturas complexas como a molécula de C_{60} (IJIMA, 1991). Quando o tamanho dos cristalitos de grafite é pequeno (escala nanométrica), sua estrutura se torna energeticamente favorável quando se fecha. Experimentos preliminares feitos na década de 80, que serviram como precursores para a descoberta dos fulerenos (Fig. 2.1), sugeriram que o número de átomos de carbono sendo menor do que algumas centenas, as estruturas formadas correspondem a cadeias lineares, anéis e conchas fechadas. Estes últimos, os fulerenos, foram sintetizados por Kroto *et al.* em 1985 que postularam sua estrutura como a de um icosaedro truncado, um arranjo semelhante a uma bola de futebol. Para formar estruturas curvadas a partir de um fragmento planar de grafite, certos defeitos

topológicos têm que ser incluídos na estrutura. Para produzir uma estrutura convexa, uma curvatura positiva tem que ser introduzida. Isto é feito pela inserção de pentágonos. Na molécula de C_{60} e em todos os outros fulerenos (C_{2n} onde $(n-10)$ hexágonos) há muitos hexágonos, mas apenas 12 pentágonos (AJAYAN, 1999).

Em 1991, Iijima observou estruturas tubulares de carbono com diâmetros na ordem de nanômetros depositadas no catodo de um aparato de descarga de arco usado para a produção de fulerenos (SEE *et al.*, 2007). Esses novos materiais foram denominados nanotubos de carbono (NTCs) (Fig. 2.1).

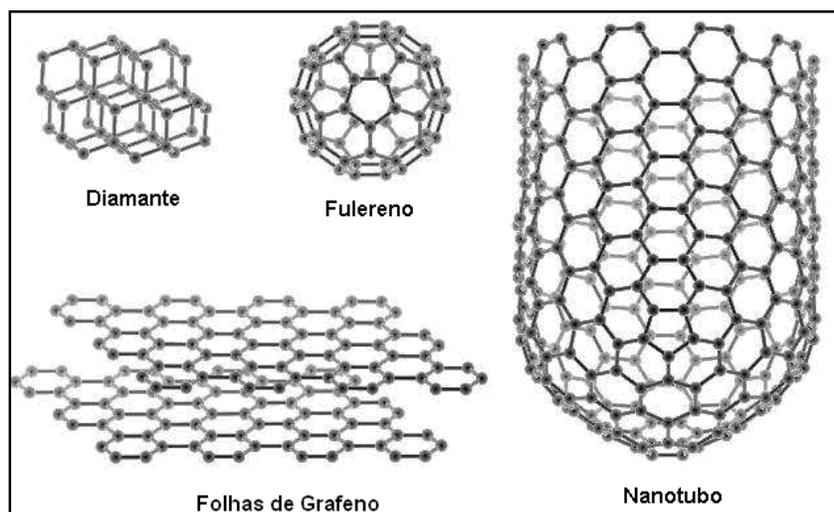


FIGURA 2.1. Formas elementares cristalinas do carbono: diamante, folhas de grafeno, fulereno e nanotubo (modificado de FURER, 2006).

Os materiais originalmente observados por Iijima eram formados por múltiplas paredes (MWCNTs, do inglês *multi-wall carbon nanotubes*) de folhas de grafeno enroladas em forma cilíndrica, de 1 μm em comprimento e 4-30 nm em diâmetro (Fig. 2.2a). O mais fino consistia de apenas 2 folhas de grafeno (Fig. 2.2.b), com o tubo mais externo separado do mais interno por uma distância de 0,34 nm e diâmetros de 4,8 nm e 5,5 nm. O menor tubo observado tinha 2,2 nm de diâmetro e era o mais interno do filamento (Fig. 2.2.c). O diâmetro corresponde aproximadamente a um anel de 30 hexágonos de carbono; este pequeno diâmetro impõe uma força nas ligações planares dos hexágonos fazendo com que dois hexágonos vizinhos no anel se curvem em mais ou menos 6° . Para o C_{60} , o ângulo de curvatura é de 42° , que é muito maior do que para os tubos. A energia da ligação C-C calculada para o fulereno é menor do que para o grafite, sugerindo que a curvatura abaixa a energia de ligação. A

quantidade de NTCs encontrada por Iijima foi muito pequena, e a maior parte do material recolhido no catodo era constituído por partículas com outras morfologias (IIJIMA, 1991).

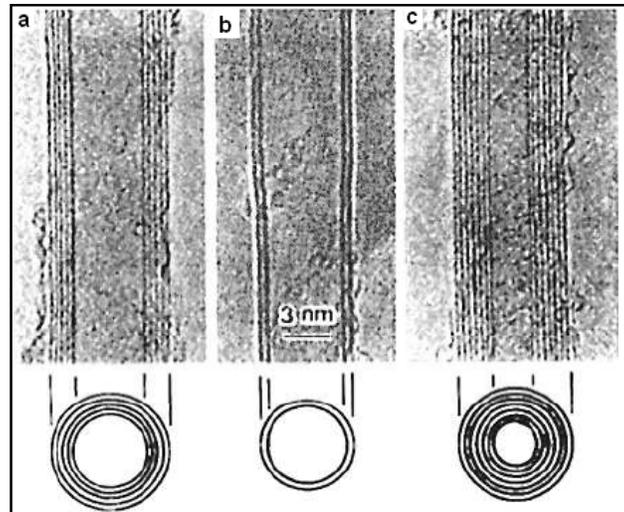


FIGURA 2.2. Micrografias eletrônicas dos nanotubos de carbono observados por Iijima em 1991. Tubos contendo (a) 5 paredes, (b) 2 paredes e (c) 7 paredes (IIJIMA, 1991).

A relação entre NTCs e fulerenos foi explicada por Dresselhaus e outros em 1992. Os autores sugeriram que a inserção repetida de um cinturão equatorial de hexágonos dentro de um corte planar de uma molécula de C_{60} alongaria a estrutura ao longo da direção do eixo de simetria. Embora esse modelo seja idealizado, no sentido de que as capas finais estão ausentes na maioria dos NTCs observados, ele serve como um modelo para o crescimento epitaxial e para a nucleação de folhas adicionais de grafeno (SEE *et al.*, 2007).

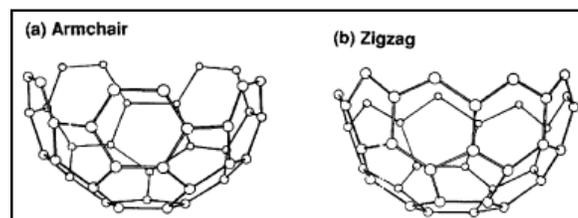


FIGURA 2.3. Capas para SWCNTs formados por corte de uma molécula de C_{60} ao longo do plano equatorial; (a) capa do tipo *armchair* (b) capa do tipo *zigzag* (SEE *et al.*, 2007).

Dresselhaus *et al.*, também reportaram que nanotubos de parede única (SWCNT, do inglês *single-walled carbon nanotube*), baseado no C_{60} , deveriam ter um diâmetro externo de aproximadamente 1 nm. Em 1993, Bethune *et al.*, lijima e Ichihashi, independentemente, observaram SWCNTs com 1 nm de diâmetro enquanto pesquisavam o método de descarga do arco utilizando partículas metálicas de cobalto e ferro. Isso confirmou a relação entre fulerenos e nanotubos (SEE *et al.*, 2007).

Há 3 formas estruturais distintas de filamentos de carbono: empilhados (*stacked*), do tipo espinha de peixe (*herringbone*) e estruturas nanotubulares (Figura 2.4). Essas formas se diferem pela orientação de crescimento das camadas de grafeno em relação ao eixo principal. As do tipo empilhados e espinha de peixe são consideradas como nanofibras e as estruturas nanotubulares como nanotubos. A principal diferença entre nanotubos e nanofibras consiste na falta de uma cavidade oca para estes últimos. Há também o fato que os diâmetros das nanofibras são geralmente maiores do que os apresentados pelos nanotubos e podem chegar a 500 nm (SERP *et al.*, 2003).

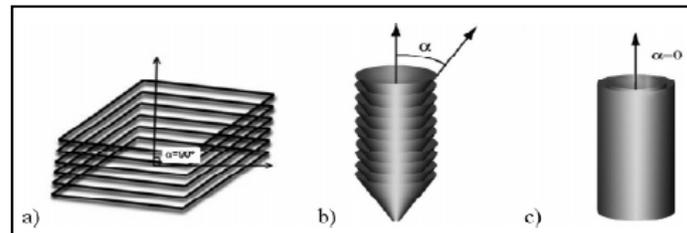


FIGURA 2.4. Formas estruturais distintas de filamentos de carbono: (a) empilhados, (b) espinha de peixe, e (c) estrutura tubular, mostrando o ângulo α em relação ao eixo principal (SEE *et al.*, 2007).

2.2. Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono

MWCNTs podem ser visualizados como vários SWCNTs de diferentes diâmetros em um arranjo concêntrico espaçados em 0,34 nm (FURER, 2006), que corresponde à distância inter-camadas de 0,335 nm no grafite. Essa distância maior para os NTCs é devido à restrição induzida pela curvatura dos planos do grafeno que formam o tubo (AJAYAN, 1999).

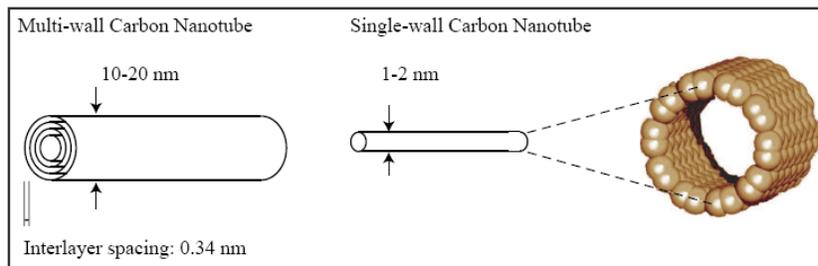


FIGURA 2.5. Esquema de um nanotubo de múltiplas paredes (MWCNT) e um de parede única (SWCNT) (FURER, 2006).

Existem várias possibilidades de enrolamento da camada de grafite para gerar um nanotubo. Os nanotubos de parede única são descritos, exceto por seu comprimento, por um único vetor C_n , denominado vetor quiral. São escolhidos dois átomos em uma camada plana de grafeno e um deles é definido como origem. O vetor quiral aponta do primeiro átomo para o segundo e é definido na Equação 1:

$$C_n = na_1 + ma_2 \quad (\text{Equação 1})$$

onde n e m são números inteiros (direção x e y na camada de grafeno) e a_1 e a_2 são os vetores unitários da rede bidimensional formada pelas camadas de grafeno. A direção do eixo do nanotubo é perpendicular ao vetor quiral (Fig. 2.6) (DRESSELHAUS *et al.*, 1996).

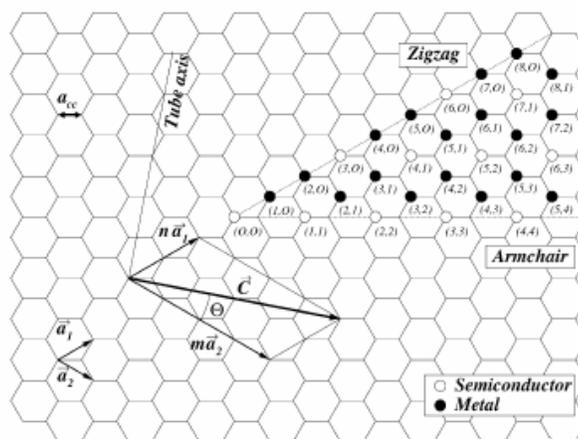


FIGURA 2.6. Definição do vetor quiral C_n , do ângulo quiral θ e dos vetores unitários a_1 e a_2 em uma camada de grafeno (SEE *et al.*, 2007).

O ângulo quiral θ (Fig. 2.6) é definido pela Equação 2:

$$\sin \theta = (3^{1/2} \cdot m) / 2 \cdot (n^2 + m^2 + nm)^{1/2}, \quad 0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ \quad (\text{Equação 2})$$

O ângulo quiral é o ângulo formado pelos vetores unitários. Cada par (n,m) (Fig. 2.6) gera um modo diferente da camada de grafite se enrolar, levando a um nanotubo de certa quiralidade. Casos limites aparecem quando $n = m \neq 0$, formando tubos *armchair* ($\theta = 0^\circ$) (Fig. 2.7a) e quando $n \neq 0$ e $m = 0$, formando tubos *zigzag* ($\theta = 30^\circ$) (Fig. 2.7b). Tubos quirais ($0^\circ < \theta < 30^\circ$) (Fig. 2.7c) são formados nas demais combinações de n e m , na qual a direção do vetor quiral difere daquelas dos eixos de simetria, sendo que os átomos equivalentes da cela unitária são alinhados sobre uma espiral (DRESSELHAUS *et al.*, 1996).

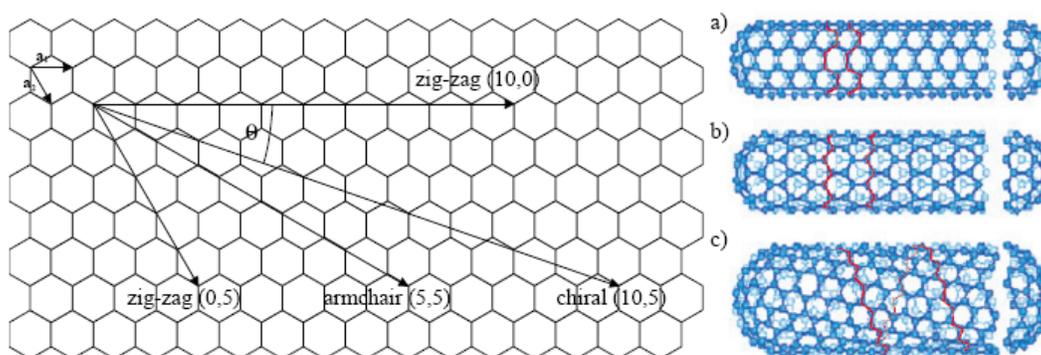


FIGURA 2.7. Diferentes vetores quirais, ângulo quiral θ e os tipos de tubos formados: a) (5,5) *armchair*, b) (9,0) *zigzag* e c) (10,5) quiral (FURER, 2003).

A diversidade de combinações de configuração $(n, m \text{ e } \theta)$ é encontrada na prática e nenhum tipo particular de tubo é preferencialmente formado. Em nanotubos de paredes múltiplas, cada um dos cilindros pode possuir natureza distinta, sendo *armchair*, *zigzag* ou quiral.

As propriedades dos SWCNTs são fortemente influenciadas pelo seu diâmetro e quiralidade, principalmente as propriedades eletrônicas, pois, dependendo da maneira como a camada de grafite for enrolada, há uma influência direta na posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas. Assim, os nanotubos podem ter comportamento semicondutor ou metálico. Todos os tubos *armchair* são metálicos. Aqueles em que $n - m = 3k$, sendo k um número inteiro diferente de zero, são semicondutores com *band gap* muito pequeno. Todos os outros nanotubos são

semicondutores. Observou-se que para NTCs semicondutores a energia de *band gap* apresenta uma dependência com o inverso do diâmetro dos tubos. As propriedades eletrônicas de MWCNTs perfeitos são muito similares as dos SWCNTs, porque o acoplamento entre os cilindros é fraco, pois são interações de van der Waals (FERREIRA, 2003).

A curvatura das folhas de grafeno nos nanotubos induz a fortes modificações das propriedades eletrônicas, e uma comparação ao grafite mostra uma mudança na nuvem de elétrons π . É importante notar que as propriedades eletrônicas previstas teoricamente são modificadas pela presença de defeitos como pentágonos, heptágonos, vacâncias ou impurezas (SERP *et al.*, 2003). O processo de condução eletrônica nos nanotubos é único, já que na direção radial os elétrons são confinados no plano singular da folha de grafeno (AJAYAN, 1999).

As propriedades mecânicas dos nanotubos são igualmente fascinantes. O estiramento das ligações covalentes C-C faz deles os mais fortes e rígidos materiais conhecidos, com Módulo de Young na ordem de Tera Pascal (TPa = 1000 GPa) e uma resistência à tração de 250 GPa, que é cem vezes maior do que a do aço, apesar do peso ser bem menor. Além disso, são flexíveis e podem sofrer deformações várias vezes a 90° e não terem modificações estruturais ou ruptura das ligações (Fig. 2.8). Obviamente, esses valores são teóricos e a presença de defeitos pode reduzi-los, mas a resistência desses materiais continua grande. A estrutura não é facilmente mudada com os efeitos da pressão, e tem-se demonstrado que nanotubos sofrem permanente mudança a altas pressões (acima de 1,5 GPa) e que abaixo desse valor as deformações são totalmente elásticas (SERP *et al.*, 2003).



FIGURA 2.8. Simulações mostrando duas possíveis deformações sofridas nos nanotubos sem ruptura das estruturas, indicando alta flexibilidade desses materiais (AJAYAN, 1999).

As dimensões nanométricas dos NTCs fornecem uma grande área específica que é interessante em aplicações mecânicas e químicas. A presença das cavidades ocas no centro dos nanotubos faz com que esses materiais possuam baixa densidade, principalmente se comparada a do grafite. Estudos mostram que a força de capilaridade nessas cavidades pode ser extremamente forte, sendo capazes de deter átomos ou moléculas de outras espécies. Nanofios podem ser sintetizados dentro de NTCs. Isso traz uma possibilidade única de usá-los como armazenadores de nanofios de qualquer elemento como templates para a fabricação de novos nanomateriais (AJAYAN, 1999).

Outra propriedade importante dos NTCs é a térmica. Eles são estáveis termicamente e são bons condutores de calor. A resistência térmica de SWCNTs pode chegar a 800° C e a dos MWCNTs a 650° C, aproximadamente (SERP *et al.*, 2003).

2.3. Aplicações dos Nanotubos de Carbono

Desde a sua descoberta, em 1991, os nanotubos de carbono têm sido o foco de intensa pesquisa por causa das suas propriedades e o potencial destas para aplicações em extensas áreas da ciência e da tecnologia. Prova disso é o número de publicações que cresce substancialmente a cada ano (Fig.2.9).

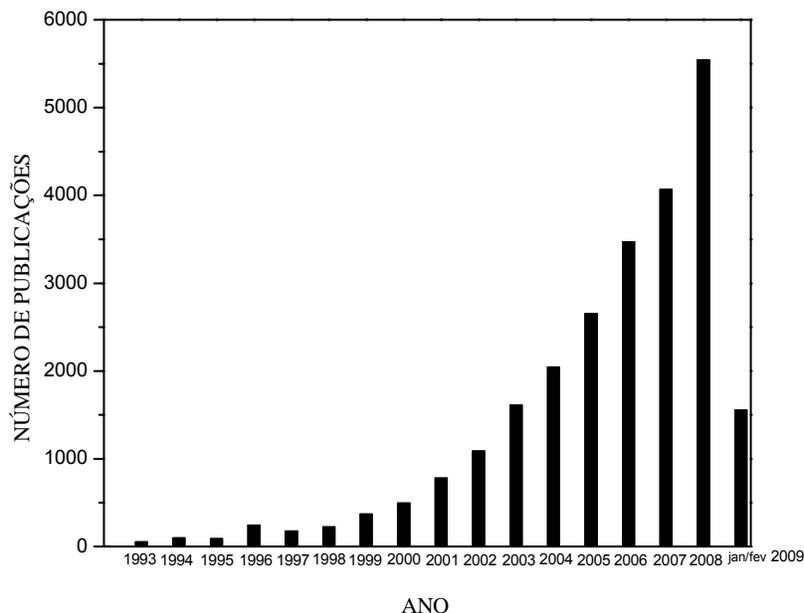


FIGURA 2.9. Evolução do número de publicações científicas relacionadas com nanotubos de carbono. Pesquisa feita na *Web of Science* com a palavra-chave “*carbon nanotubes*”.

O número de aplicações dos NTCs pode ser dividido em várias áreas. Algumas delas são apresentadas nos itens a seguir.

2.3.1. Eletroquímica

Grafite como eletrodo é um material estável que não é reduzido ou oxidado aplicando-se uma determinada faixa de potenciais. Por causa de sua grande área específica e baixa resistividade, NTCs geram interesse na eletroquímica. Por exemplo, as baterias de Li usam a transferência de Li^+ entre dois eletrodos para criar a bateria com a maior densidade energética que qualquer material existente. O eletrodo convencional nessa bateria é de grafite, mas com a substituição por NTCs a capacidade da bateria é aumentada por causa de sua maior condutividade elétrica (ZENG *et al.*, 2006).

YANG *et al.* (2009), em estudo de células a combustível, demonstraram que NTCs dopados com nitrogênio poderiam substituir a platina como catalisador no processo já que os novos materiais obtiveram um desempenho superior, o que certamente permitirá uma redução do custo da tecnologia.

2.3.2. Eletrônica

Uma reportagem publicada em fevereiro de 2009 no site www.inovacaotecnologica.com.br reportava uma pesquisa muito interessante feita no Centro de Engenharia de Nanoprodutos da Fundação Educacional Inaciana Padre Sabóia de Medeiros (FEI)/Brasil. Pesquisadores testaram um cabo de alumínio revestido por uma fina camada de nanotubos de carbono e que teve a sua condutividade elétrica aumentada em 170 vezes e uma redução das perdas de energia em até 65% em relação aos cabos de alumínio tradicionais.

LASSAGNE *et al.* (2008) criaram uma balança capaz de pesar um átomo individual e afirmam que, em um futuro próximo, será possível atingir uma precisão suficiente para pesar a massa de um único núcleo atômico. O principal elemento da nanobalança (Fig. 2.10) é um NTC de um nanômetro de diâmetro, com as duas extremidades presas a eletrodos. Quando submetido a uma corrente elétrica, o nanotubo vibra, transformando-se em um ressonador eletromecânico. Quando os átomos são disparados em direção ao ressonador, eles grudam no nanotubo. Isto modifica a massa do ressonador, alterando a frequência de vibração do nanotubo. Monitorando com extrema precisão a frequência da vibração do nanotubo, os cientistas são capazes de quantificar a massa dos átomos precisamente. A resolução da nanobalança, a temperatura ambiente, é de 25 zeptograma (1 zeptograma equivale a 10^{-21} grama). Essa resolução pode chegar a 1,4 zeptograma a temperaturas da ordem de $-268,15^{\circ}$ C. A maior resolução já atingida com ressonadores de silício, tradicionalmente utilizados em nanotecnologia, foi de 7 zeptogramas (LASSAGNE *et al.*, 2008).

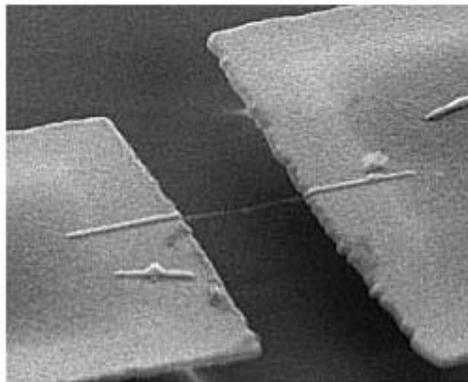


FIGURA 2.10. Imagem de microscopia eletrônica da nanobalança. NTC localizado entre os dois eletrodos de ouro (LASSAGNE *et al.*, 2008).

Nanotubos de carbono, em certas estruturas específicas, funcionam como transistores naturais, mas com propriedades eletrônicas muito superiores aos transistores convencionais de silício. A velocidade de operação de um transistor é determinada pelo tamanho do componente e pela velocidade com que os elétrons viajam através dele. A grande vantagem dos NTCs é justamente a altíssima velocidade com que os elétrons conseguem passar por eles, o que vislumbra uma possível aplicação na fabricação de unidades de processamento de computadores em um futuro próximo (JAVEY, 2008).

2.3.3. Catálise

Todas as propriedades citadas anteriormente aliadas à possibilidade de ancorar partículas metálicas na superfície, fazem dos NTCs materiais promissores para uso na catálise. Prova disso é o grande número de trabalhos publicados nessa área. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Muradov em 2001, no qual NTCs foram usados como catalisadores na decomposição de metano: com amostras de MWCNTs (contendo de 10-40% de NTCs de diâmetro externo na faixa de 7-12 nm) foi obtido H₂ livre de CO e CO₂ a partir do metano (SERP *et al.*, 2003). Outro exemplo que merece ser citado é o trabalho de PAN *et al.* (2007) onde os autores reportaram uma notável melhora da atividade catalítica de partículas de Rh confinadas em nanotubos para a conversão de CO e H₂ a etanol. A taxa de formação de etanol dentro dos nanotubos excedeu a taxa de formação fora (parede mais externa) dos nanotubos, apesar da última ser mais acessível. Essa descoberta abre uma discussão na catálise para a utilização de NTCs como nano-reatores para inúmeras reações (Fig. 2.11), principalmente no que se refere à mudança na seletividade dos produtos de reação, já que é sabido que o Rh é altamente seletivo à formação de metanol quando se empregam os catalisadores tradicionais.

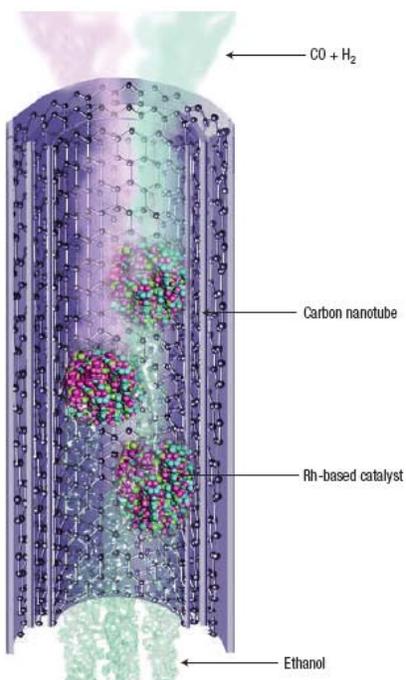


FIGURA 2.11. Diagrama esquemático mostrando a produção de etanol a partir de gás de síntese (CO + H₂) dentro de um MWCNT com partículas de Rh em sua superfície interna (PAN *et al.*, 2007).

Outra aplicação interessante de NTCs está nos sensores químicos e biológicos, já que todos os átomos de carbono da superfície de um SWCNT são altamente sensíveis ao ambiente externo. NTCs também podem ser funcionalizados para aplicações biomédicas. Apesar da incerteza quanto a sua toxicidade biológica, dependendo de sua funcionalização e de sua pureza, SWCNTs podem se mostrar compatíveis com certos sistemas celulares já que suas dimensões em escala molecular permitem que penetrem nas células desejadas para, por exemplo, liberação de uma droga (JAVEY, 2008).

As aplicações apresentadas representam apenas uma pequena parte das propostas e dos estudos, o que demonstra a imensa versatilidade dos NTCs como nanomateriais funcionais. Com tantas utilizações promissoras, o domínio da síntese destas nanoestruturas de carbono é um fator fundamental para a sua aplicação, pois algumas requerem tubos com uniformidade de tamanho e de quiralidade, e ainda podem requerer grandes quantidades, boa qualidade (ausência de defeitos estruturais) e alta pureza.

2.4. Métodos de Síntese de Nanotubos de carbono

Há vários métodos de síntese de NTCs. Os mais empregados são: Descarga de Arco, Ablação a Laser e Decomposição Catalítica de Vapor (DCV).

2.4.1. Método da Descarga de Arco

Descarga de arco é o método mais fácil e mais comum de produzir NTCs, porém apresenta a desvantagem de baixos rendimentos. O princípio da técnica é a geração de um arco elétrico entre dois eletrodos de grafite localizados muito próximos um do outro em uma atmosfera inerte de hélio ou argônio e usualmente sob pressões reduzidas (50-700 mbar) (Fig. 2.12). Uma corrente de aproximadamente 100 A criada por uma diferença de potencial (~ 30 V) gera um plasma de alta temperatura ($> 3000^\circ$ C) entre os dois eletrodos. A esta temperatura, o carbono do anodo é vaporizado e rapidamente é condensado no catodo formando NTCs e outros subprodutos. Dois tipos de síntese podem ser conduzidos por este método: com ou sem catalisador para produzir MWCNTs ou SWCNTs respectivamente. Uma das desvantagens deste método é a formação de outros compostos de carbono, tais como os fulerenos, carbono amorfo e folhas de grafite. A formação destas outras substâncias requer um processo de purificação mais complexo para recuperação dos NTCs (BADDOUR *et al.*, 2005).

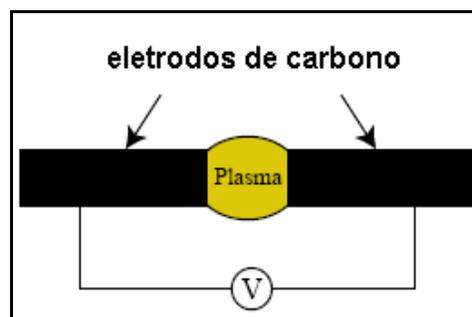


FIGURA 2.12. Esquema ilustrativo do método da Descarga de Arco (modificado de FURER, 2003).

2.4.2. Método da Ablação a Laser

No método Ablação a Laser uma fonte de laser é usada para vaporizar um alvo consistindo de uma mistura de grafite e catalisador metálico, como cobalto ou níquel, na presença de 500 Torr de hélio ou argônio (Fig. 2.13). O seguinte mecanismo para o

método foi proposto para explicar a formação de NTC: quando o alvo é vaporizado, uma nuvem de C_3 , C_2 , C e vapores de catalisador são formados rapidamente. Quando os vapores de carbono resfriam, as espécies de carbono de menor massa molecular se combinam para formar moléculas maiores. Os catalisadores vaporizados também se condensam lentamente e se aderem às estruturas de carbono para evitar seu fechamento. O crescimento dessas moléculas continua para formar NTCs até que as partículas de catalisador se tornem muito grandes ou o ambiente de síntese esfrie. Não há trabalhos que reportem a síntese de MWCNTs pelo método da ablação a laser. Uma das desvantagens deste método é a formação de outros compostos de carbono, tais como os fulerenos, carbono amorfo e folhas de grafite (BADDOUR *et al.*, 2005).

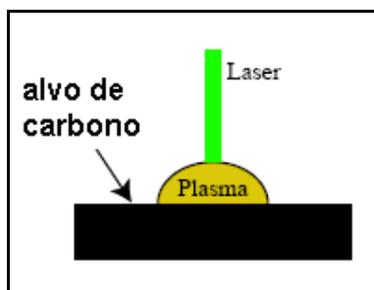


FIGURA 2.13. Esquema ilustrativo do método de Ablação a Laser (modificado de FURER, 2003).

SEE e HARRIS (2007) atribuem ao *design* inerente dos sistemas das técnicas de ablação a laser e de descarga de arco o fator limitante para uma produção em larga escala. Por exemplo, condições de vácuo são requeridas para evitar a interferência da formação de íons não-desejáveis a altas temperaturas na descarga de arco. Condições de vácuo são complicadas e caras. Além disso, alvos e eletrodos de grafite requerem substituição contínua enquanto a síntese se procede, o que tornaria essas técnicas difíceis para operação contínua.

2.4.3. Método da Decomposição Catalítica de Vapor (DCV)

Na literatura é grande o número de autores que consideram o método DCV o mais promissor e de maior interesse para produção de NTCs em larga escala. Esse método consiste na decomposição de um composto contendo carbono (CO , metano, acetileno, etano,...) sobre um catalisador metálico (normalmente Fe, Co ou Ni) dentro

de um forno aquecido a temperaturas entre 500° C – 1200° C (Fig. 2.14). Enquanto a fonte de carbono se decompõe, carbono é depositado na superfície do catalisador que pode ser suportado ou não, e como o carbono tem uma baixa solubilidade nestes metais a altas temperaturas, precipita para formar nanotubos (BADDOUR *et al.*, 2005).

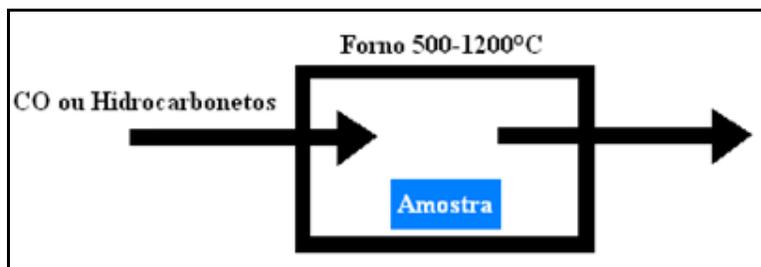


FIGURA 2.14. Esquema ilustrativo do método de DCV (modificado de BADDOUR *et al.*, 2005).

2.5. Mecanismos de Crescimento de Nanotubos de Carbono no Método DCV

O processo de crescimento pode ser um pouco diferente no método de DCV comparado aos métodos de Ablação a Laser e de Descarga de Arco.

O modelo de crescimento de filamentos de carbono geralmente adotado é baseado nos conceitos da teoria VLS (*vapor-liquid-solid*) desenvolvida por Wagner e Ellis em 1965. Nesse modelo, decomposição molecular e dissolução do vapor de carbono ocorrem na partícula catalítica que então se torna supersaturada. Carbono se difunde do lado onde foi decomposto para o outro onde é precipitado. Neste ponto do modelo, não estão bem claros quais são as forças que controlam a difusão do carbono junto com as partículas catalíticas. Para muitos autores, a difusão tem origem no gradiente de temperatura criado na partícula pela decomposição exotérmica do hidrocarboneto nas faces frontais expostas seguida de deposição endotérmica do carbono nas faces opostas em contato com o suporte. Já para outros a difusão ocorre devido ao gradiente de concentração. Na decomposição catalítica de vapor, as interações metal-suporte do catalisador desempenham papel determinante no mecanismo de crescimento. Interações fracas levam ao mecanismo do tipo crescimento pela ponta enquanto que interações fortes levam ao mecanismo do tipo crescimento pela base, esquematizados na Figura 2.15 (DUPUIS, 2005).

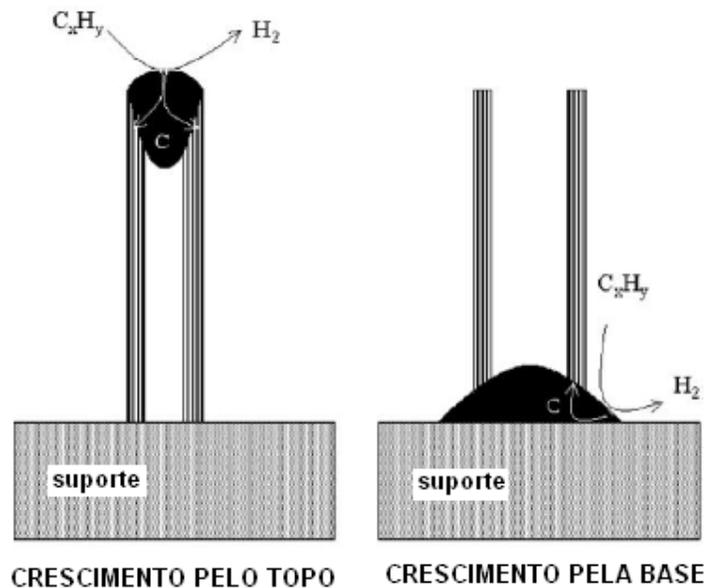


FIGURA 2.15. Modos de crescimento dos filamentos de carbono (modificado de DUPUIS, 2005).

Este modelo de produção de filamentos de carbono vem sendo largamente usado para nanotubos de carbono. Entretanto, o que especifica a produção de nanotubos pelo processo de produção de filamentos de carbono são as dimensões nanométricas dos filamentos. Estas dimensões nanométricas fazem com que ocorra um aumento na curvatura da camada de grafite e deste modo, introduz um termo elástico extra na energia livre da equação de nucleação, conduzindo a um diâmetro com um limite mínimo de 10 nm. Por isso, outros mecanismos são necessários para explicar o crescimento de CNTs, cujo diâmetro pode ser bem menor que este limite mínimo. Segundo Charlier *et al.*(2001), não é a natureza fluidica da partícula metálica, como no modelo VLS, que deve ser considerada, mas as interações químicas entre os elétrons da camada 3d dos metais de transição e os elétrons π do carbono. Nanopartículas exibem uma alta energia superficial por átomo. O carbono em excesso presente durante o processo de DCV pode resolver o problema energético reunindo uma cobertura de grafeno na superfície da partícula com as pontas fortemente quimissorvidas ao metal (Fig. 2.16). Como os planos basais da grafite apresentam energia superficial extremamente baixa (10 a 20 vezes menor que a maioria dos metais), a energia superficial total diminui. Esse é o mecanismo Yarmulke proposto por Daí *et al.* em 1996. A cobertura de hemifulereno, formada sobre as partículas parcialmente cobertas de carbono se eleva e átomos de carbono são continuamente

adicionados ao final da tampa, formando um tubo cilíndrico com diâmetro constante que cresce da partícula (DUPUIS, 2005).

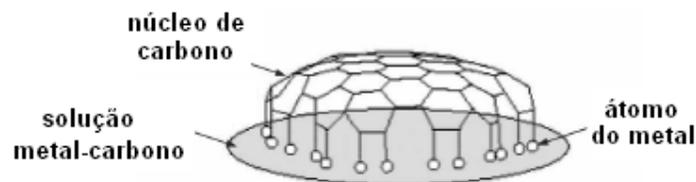


FIGURA 2.16. Núcleo de carbono na superfície reativa carbono-metal (modificado de LAMOUREUX *et al.*, 2007).

Para Vinciguerra e Seidel, o crescimento do tubo se origina da liberação de energia livre devido à relaxação da tensão na cobertura de carbono no entorno da superfície esférica da nanopartícula de catalisador (DUPUIS, 2005).

REILLY e colaboradores (2006) propuseram um novo mecanismo para o crescimento de NTCs baseado na química dos condensados de radicais livres (FRCs, do inglês *Free Radical Condensate Chemistry*). Essas estruturas se formam naturalmente durante a pirólise do hidrocarboneto, onde há quebra da ligação C-C ou C-H com cada fragmento mantendo um elétron e formando dois radicais livres. A presença de um radical na molécula de hidrocarboneto permite rápido rearranjo das ligações do carbono. Radicais livres sofrem rápida adição para formar outros radicais maiores. Essa adição é um mecanismo eficiente para crescimento de massa. Esse crescimento durante a pirólise inicialmente procede pela formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs, do inglês *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*). Essas estruturas possuem algumas propriedades interessantes que fazem deles iniciadores ideais para a nucleação dos FRCs. Como por exemplo, eles são formas mais estáveis de hidrocarbonetos a altas temperaturas e podem sofrer rápido rearranjo estrutural (mais fácil do que a clivagem de ligações). A reatividade de tais poliaromáticos aumenta com o aumento da cadeia. Adições posteriores de outros hidrocarbonetos e radicais aumentam a cadeia de carbono do hidrocarboneto final. Em algum momento durante o processo de crescimento, a condensação dos PAHs e dos hidrocarbonetos torna-se um meio onde a troca de hidrogênio, o rearranjo do esqueleto de carbono e o crescimento da cadeia tornam-se processos fáceis devido à presença dos radicais livres. Esse fácil rearranjo estrutural torna o meio líquido onde PAHs e FRCs são desidrogenados para formar fuligem ou NTCs ou fulerenos, dependendo do modo

como o hidrogênio é liberado. A fuligem é a forma menos estável termodinamicamente. Por outro lado NTCs são compostos por anéis de 6 átomos de carbono (exceto nas extremidades e nos defeitos) que têm a menor energia livre. Se hidrogênio é liberado espontaneamente e rapidamente, então a formação de fuligem é favorecida. O rearranjo da estrutura do esqueleto de carbono é mais facilitado se um grupo de saída como o hidrogênio está presente. Se este grupo de saída é removido rapidamente, o carbono não terá tempo suficiente para rearranjar em uma configuração mais estável termodinamicamente. Se hidrogênio é liberado de um modo mais controlado, fulerenos são preferencialmente formados. E se hidrogênio também é liberado de modo controlado e na presença de um catalisador, então NTCs serão formados porque o catalisador mantém a estrutura de capa com seis átomos de carbono enquanto o tubo vai sendo continuamente formado.

Devido à rápida troca de hidrogênio, é possível estabelecer um equilíbrio entre o hidrogênio na fase gasosa com o hidrogênio presente nos condensados de radicais livres, tanto que a razão de eliminação de hidrogênio na forma de H_2 é igual à razão de adição de hidrogênio no condensado. Há um determinado momento onde a concentração de hidrogênio nos radicais se torna tão baixa que o hidrogênio remanescente é espontaneamente perdido para formar fuligem. Nestas condições de equilíbrio o ponto de carbonização (produção de fuligem) é definido pela temperatura e pela pressão parcial de hidrogênio no meio. Concentrações mais altas de hidrogênio no meio resultam em temperaturas mais elevadas para carbonização (REILLY *et al.* 2006). Em trabalho de MIKI *et al.* (1986) foi mostrado que a temperatura de carbonização aumenta com o aumento de H_2 . Consequentemente, metano puro possui a maior temperatura de carbonização enquanto que acetileno puro a menor. Esta é a razão pela qual se sugere que o metano é o hidrocarboneto mais estável cineticamente, que sofre uma mínima decomposição pirolítica a altas temperaturas.

A partir de trabalhos na literatura há dois requisitos fundamentais para crescimento de NTCs: uma superfície para o crescimento e um meio onde um rearranjo na ligação C-C seja facilitado. O meio reacional para crescimento dos NTCs pode ser separado em dois regimes: o regime em altas temperaturas, encontrado nos métodos de ablação a laser e descarga de arco, que requer apenas carbono e catalisadores e assim, altas temperaturas são necessárias para o rearranjo das estruturas de carbono devido à ausência de um grupo de saída como hidrogênio; e o regime em baixa temperatura, encontrado no método DCV, que requer a dissociação da fonte de carbono para a formação de estruturas mais ordenadas. No regime em

baixa temperatura, o que é proposto na dissertação, é evidente que a formação de NTCs e fuligem por pirólise do hidrocarboneto tenham o mesmo mecanismo. A diferença entre os dois processos é o controle da taxa de perda de hidrogênio. Se for permitido que o processo de desidrogenação/rearranjo aconteça, então a forma de menor energia do produto pode ser alcançada antes que o hidrogênio seja totalmente removido e fulerenos ou nanotubos de carbono serão formados. Por outro lado, se o hidrogênio é removido rapidamente, então a fuligem será formada. Segundo os autores, embora haja competição entre os produtos de carbono, as condições reacionais podem ser manipuladas para se obter apenas uma forma de produto. Assim, foi demonstrado que os condensados de radical livre ou a fuligem precursora são convertidos em um óleo de PAHs através da formação de um estado metaestável produzido pela eliminação rápida dos radicais. Se esse processo acontece na superfície da partícula do catalisador haverá a propensão para a formação de filmes de carbono que geralmente são observados. A camada oleosa é indicativa da formação de condensado de radicais em escala visível no reator. Isso significa que se a camada de condensado de radicais se torna muito espessa, os nanotubos de carbono não crescem. A Figura 2.17 ilustra uma situação de uma camada espessa de condensado de radicais livres sobre o catalisador (REILLY *et al.*, 2006).

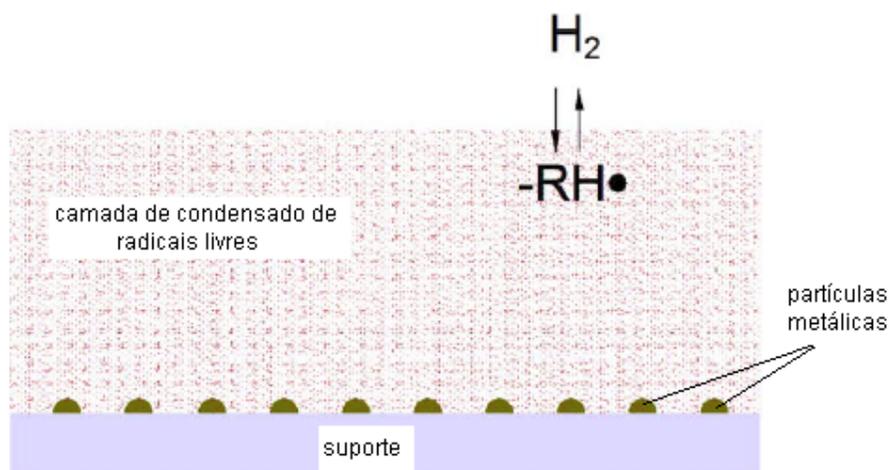


FIGURA 2.17. Ilustração de uma camada espessa de condensado de radicais livres impedindo o crescimento de NTCs (modificado de REILLY *et al.*, 2006).

Nessa situação, os nanotubos não podem crescer sobre o catalisador porque o hidrogênio que seria liberado pelo crescimento precisa se difundir através de uma

camada muito espessa de meio que pode armazenar hidrogênio e devolvê-lo. A única região para a perda ou ganho de hidrogênio é a interface condensado de radical livre/fase gás com a produção de hidrogênio gasoso. A Figura 2.18 ilustra a situação em que uma camada fina de condensado é formada sobre a superfície das partículas metálicas.

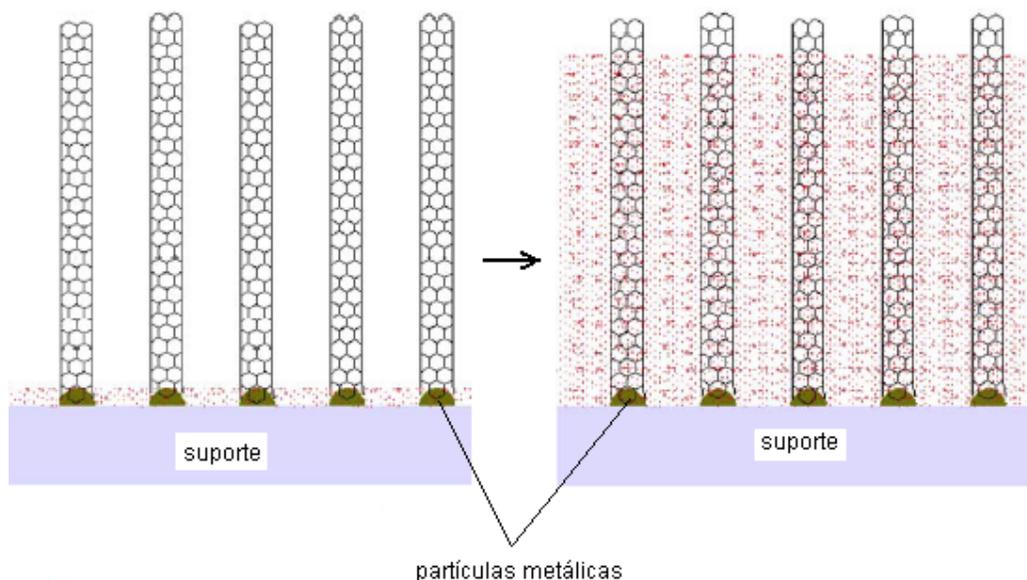


FIGURA 2.18. Representação de uma camada fina de condensado de radical sobre as partículas de catalisador permitindo assim a perda de hidrogênio próximo à superfície do catalisador para o crescimento de nanotubos de carbono (à esquerda). Representação do término do processo de crescimento, quando a camada de condensado de radicais se torna muito espessa (à direita).

A formação de nanotubos ocorre porque o hidrogênio molecular pode ser produzido na superfície do catalisador para promover o crescimento de nanotubos de carbono e ser rapidamente liberado para a fase gasosa. À medida que os tubos crescem a camada de condensado de radicais se torna mais espessa até que o crescimento cessa porque o hidrogênio não pode mais ser eliminado por estar se difundindo através de uma camada muito espessa.

2.6. Caracterização de Nanotubos de Carbono

Na caracterização dos nanotubos de carbono os parâmetros importantes a serem avaliados são a quiralidade, o diâmetro, o número de paredes e defeitos

estruturais. As principais técnicas são a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), a Espectroscopia Ramam e a Difractometria de Raios-X (DRX). Porém, outras técnicas mais rotineiras podem ser usadas, como a caracterização textural (determinação de área específica) e a Análise Termogravimétrica (ATG).

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura fornecem informações a respeito da morfologia tanto de MWCNTs quanto de feixes de SWCNTs, podendo ser usada para avaliar o rendimento na preparação dos nanotubos. Também tem sido aplicada na caracterização de nanotubos alinhados. O princípio da técnica é a emissão de elétrons (ou por filamento de catodo ou por emissão de campo) que são acelerados de uma energia de 100 eV para 50 KeV e reunidos por um sistema de lentes em um feixe de um pequeno tamanho de foco (de 1 a 5 nm). Esses elétrons (denominados elétrons primários) incidem sobre a amostra arrancando os elétrons mais fracamente ligados aos átomos. São esses elétrons (elétrons secundários) que são detectados e produzem as imagens de MEV.

Quiralidade, diâmetro e número de tubos em um feixe de nanotubos de parede única, número de paredes, diâmetro interno e externo para nanotubos de múltiplas paredes são as informações extraídas da análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A maioria dos parâmetros estruturais dos nanotubos pode ser determinada por essa técnica, porém a quiralidade depende de imagens com resolução atômica. Os nanotubos de múltiplas paredes são comumente observados por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-TEM) perpendicularmente ao seu eixo, e as imagens obtidas são de contraste de fase. Nessas condições, são observados dois conjuntos de franjas periódicas e paralelas conforme apresentado na Figura 2.19.

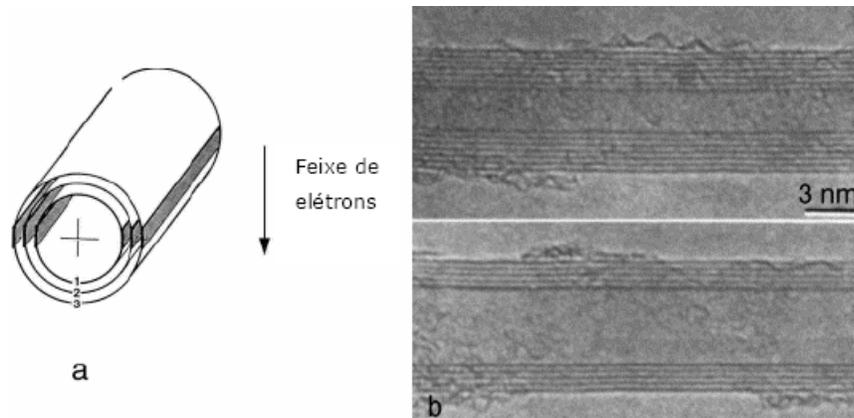


FIGURA 2.19. Imagens de HR-TEM de um MWCNT. (a) Esquema das condições observadas. (b) Imagens de dois tubos contendo 5 e 7 paredes, respectivamente (modificado de IJIMA, 1991).

A imagem de MET de um nanotubo de parede única consiste de dois conjuntos de franjas de Fresnel, devido à parede do tubo. Essas franjas são compostas de uma franja escura delimitada por uma franja clara. A aparência (espessura e posição relativa da franja) é muito sensível às condições de observação, podendo influenciar na determinação do diâmetro do tubo. Entretanto, os nanotubos de parede única geralmente se encontram reunidos na forma de feixes (Fig. 2.20). Tais feixes são bastante flexíveis e podem ser facilmente encurvados de modo que podem ser observados na projeção paralela ou perpendicular ao seu eixo. A observação paralela ao eixo é particularmente interessante porque fornece a imagem de uma seção transversal do feixe.

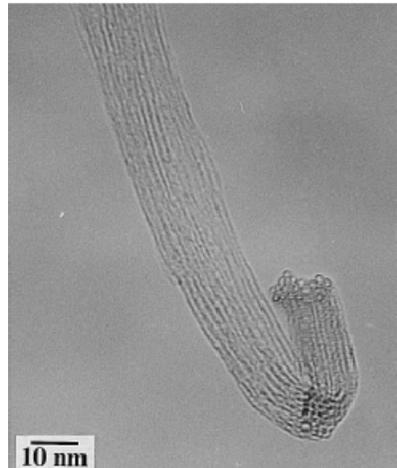


FIGURA 2.20. Imagem de HR-TEM de um feixe de nanotubos de parede única (KONG *et al.*, 1998).

A Difractometria de Raios-X (DRX) é um método de caracterização não destrutivo e é usado para se obter informações sobre o espaço inter-camadas, a tensão estrutural e a presença de impurezas. Entretanto, os nanotubos de carbono têm múltiplas orientações comparadas ao feixe incidente de Raios-X. Devido à sua natureza intrínseca, as principais características dos padrões de difração dos nanotubos de carbono são muito próximas daquelas do grafite: (i) um pico (0 0 2 l) está presente (como no grafite) e medidas do espaçamento inter-camadas podem ser obtidas através de sua posição, usando a lei de Bragg, (ii) a família dos picos (h, k, l) devido à rede do tipo colméia das camadas de grafite (Fig. 2.21). Por isso, o perfil de difração não é útil para se diferenciar detalhes micro-estruturais entre nanotubos de carbono e a estrutura do grafite, mas pode ajudar na determinação da pureza da amostra (presença de catalisador). Usando a posição dos picos (0 0 2 l), o espaço inter-camadas encontrado é geralmente maior que no HOPG (*highly ordered pyrolytic graphite*) próximo do valor determinado no grafite. A posição do pico é deslocada de $26,5^\circ$ para o grafite para $\sim 26^\circ$ em 2θ para nanotubos de carbono de parede única. Além disso, a forma da linha dos picos (0 0 2 l) é enfraquecida e de alguma maneira ampliada em seus ângulos de difração baixos, quando comparada a do grafite. A assimetria é causada pela presença de espécies cristalinas diferentes. De fato, pelo menos duas estruturas estão geralmente presentes e são difíceis de se separar: partículas de grafite puro consistindo de uma pilha de camadas de grafeno, e o plano grafitico enrolado constituindo um nanotubo de carbono (BELIN *et al.*, 2005).

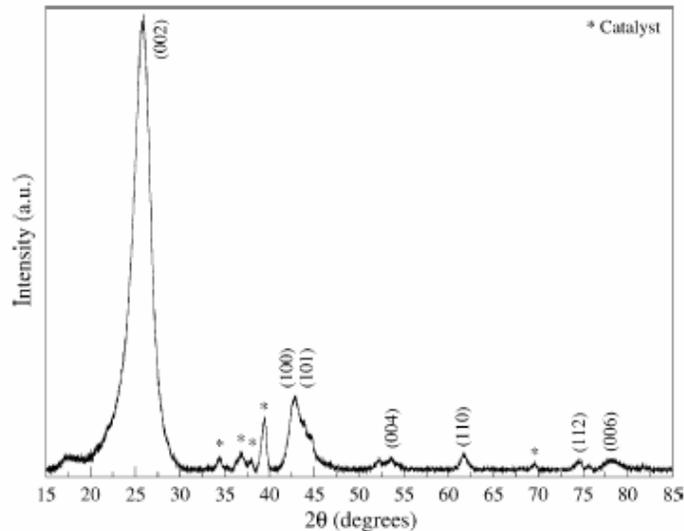


FIGURA 2.21. Padrões de DRX de nanotubos de carbono de múltiplas paredes sintetizados por decomposição catalítica de vapor (diâmetro de cerca de 60 nm). O comprimento de onda do raio-X incidente é de $\lambda = 0,154056$ nm. Os picos de Bragg mais significantes são marcados com os índices de Miller. A presença de catalisadores (Co e Mo) na amostra de nanotubos é mostrada com asteriscos (BELIN *et al.*, 2005).

A espectroscopia Raman é uma das ferramentas mais poderosas na caracterização de nanotubos de carbono. A análise é rápida e não há a necessidade de preparação de amostra e, além disso, o material não é destruído. Todas as formas alotrópicas do carbono são ativas na espectroscopia Raman: fulerenos, nanotubos de carbono, carbono amorfo, carbono policristalino, etc. A posição, largura, e intensidade relativa das bandas são modificadas de acordo com as formas do carbono. No caso dos nanotubos de carbono, ela possibilita a diferenciação entre nanotubos, grafite e carbono amorfo. As bandas originadas por estruturas ordenadas, relacionadas a nanotubos perfeitos são visualizadas em regiões bastante definidas no espectro Raman de uma amostra. Os modos vibracionais chamados de respiração radial ("radial breathing modes, RBM") são observados em baixos números de onda (entre 100 e 300 cm^{-1}). A banda G (próxima de 1575 cm^{-1}) está associada ao modo de vibração em materiais gráfiticos (hibridização sp^2) em que dois átomos na folha de grafeno movem-se tangencialmente um contra o outro. Esses modos podem ser divididos em longitudinais (LO) e transversos (TO) a um eixo de simetria, sendo esses degenerados para o grafite. No caso dos NTCs, essa degenerescência é perdida devido a efeitos de curvatura, sendo então observadas duas contribuições na banda G, os modos LO (vibrações ao longo do eixo do tubo) à frequência mais alta e os

modos TO (vibrações ao longo da circunferência) à frequência mais baixa. A banda D (por volta de 1350 cm^{-1}) é formada por modos vibracionais de estiramento C-C que se tornam ativos por perda de simetria translacional quando da presença de defeitos na rede hexagonal do grafeno (FANTINI *et al.*, 2007). Diz-se então que é uma banda induzida por desordem estrutural, como vacâncias, heteroátomos, pares pentágonos-heptágonos, junções, dobras, hibridização sp^3 , que pode estar presente em qualquer material grafítico. A banda D tem um comportamento dispersivo, ou seja, sua frequência depende da energia de excitação do laser (LOBO *et al.*, 2005). Para ilustração, na Figura 2.22 são mostradas as bandas R (modo RBM), D e G, bem como os modos vibracionais associados a tais bandas.

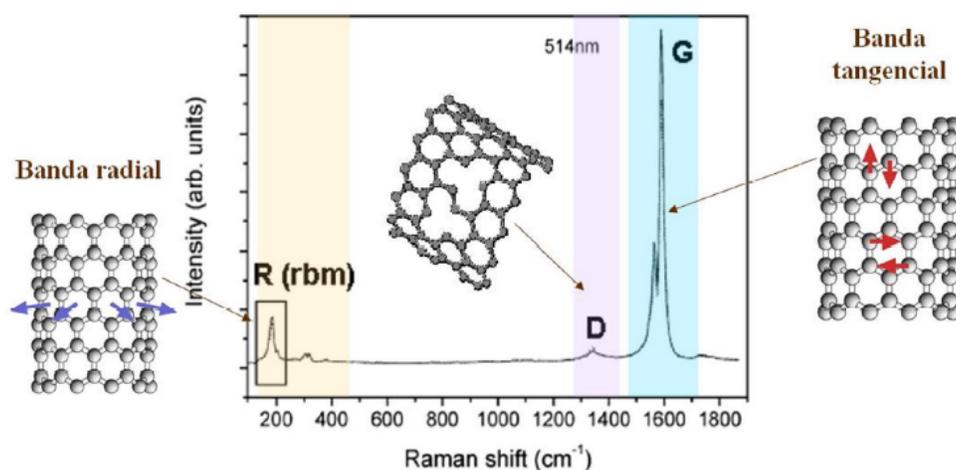


FIGURA 2.22. Espectro Raman de uma amostra de SWCNTs evidenciando os modos vibracionais R (banda R), tangenciais (banda G) e induzidos por desordem (banda D) (MARIA, 2007).

A razão entre as intensidades das bandas D e G tem sido usada como parâmetro indicativo do grau de desordem ou funcionalização covalente dos nanotubos. Quanto menor essa razão I_D/I_G (mais próxima de zero), maior o grau de grafitização do nanotubo, ou seja, menos defeitos nas paredes e tubo com diâmetro mais uniforme.

2.7. Produção de Nanotubos de Carbono no Método DCV: fontes de carbono e catalisadores empregados

Metais de transição, em particular, ferro, cobalto e níquel são os mais usados para catalisar a formação de NTCs. A peculiar habilidade destes metais está relacionada a uma atividade catalítica para decomposição de compostos de carbono,

às suas capacidades de formar carbetos metaestáveis e à possibilidade de difusão de carbono através de suas partículas (DUPUIS, 2005).

HERNADI *et al.* (2000) investigaram a formação de NTCs sob diferentes fontes de hidrocarbonetos. Os catalisadores usados foram ferro e cobalto com teor de 2,5% (m/m) suportados em sílica e em zeólita Y e preparados empregando os métodos de precipitação e impregnação respectivamente. Os catalisadores de ferro se mostraram os mais ativos obtendo-se o maior depósito de carbono (1,6 g por 1g de catalisador). Porém os catalisadores de cobalto foram os que produziram nanotubos de melhor qualidade, relacionada a tubos de paredes bem grafitizadas e uniformes.

Os autores estabeleceram uma ordem de reatividade para os hidrocarbonetos onde o acetileno se mostrou o mais reativo seguido de acetona, etileno, n-pentano e propileno. Baixíssimos rendimentos foram encontrados para metanol, tolueno e metano. Os teores desses hidrocarbonetos nas reações foram de apenas 10% diluídos em N₂ (vazão total de 83 mL min⁻¹). As amostras continham também fibras e carbono amorfo, observados nas micrografias de transmissão com baixa resolução, único método de caracterização apresentado no trabalho. Os autores também concluíram que o aumento na temperatura (de 700° C para 800° C) e no tempo de reação (de 30 min para 60 min) favorecia a deposição de carbono amorfo na superfície do catalisador.

A atividade catalítica de ferro, cobalto e uma mistura desses dois metais suportados em Al₂O₃ e SiO₂ também foram estudadas por NAGARAJU *et al.* (2002). Os suportes foram preparados por diferentes métodos com o objetivo de avaliar a influência do preparo do suporte na produção de nanotubos. Acetileno (com teor máximo de 12%) foi usado como fonte de carbono e nitrogênio como gás carreador (vazões totais de 85 e 130 mL min⁻¹). As temperaturas de reação foram de 500, 600 e 700° C. O efeito de outros parâmetros da reação como a vazão do acetileno e do nitrogênio e o tempo de reação na qualidade dos NTCs formados também foram estudados. Os resultados obtidos indicaram que o método de preparação do suporte exerce uma importante função na determinação da dispersão e atividade catalítica dos metais. A alumina obtida pela hidrólise de isopropóxido de alumínio pareceu ser melhor suporte do que a alumina comercial. Quanto à temperatura, a 500° C não foi verificada a formação de NTCs, e o aumento de 600° C para 700° C refletiu em um aumento no depósito de carbono, assim como a mudança do tempo de reação de 30 min para 60 min. O rendimento máximo alcançado foi de 0,5 g de carbono depositado

por 1 g de catalisador. A análise de microscopia eletrônica de transmissão de baixa resolução do depósito de carbono indicou quatro formas de carbono: carbono amorfo na superfície do catalisador, filamentos de carbono amorfo, camadas de grafite recobrando as partículas de metal e MWCNTs.

ESCOBAR *et al.* (2007) mostraram o recobrimento por carbono amorfo na parede externa dos MWCNTs produzidos (Fig. 2.23), sendo que essa cobertura aumentou de espessura quando o teor de acetileno no meio reacional variou de 2,5% para 10% em N₂ e causou um aumento na temperatura de decomposição térmica verificada nos perfis de TGA de 497° C para 578° C.

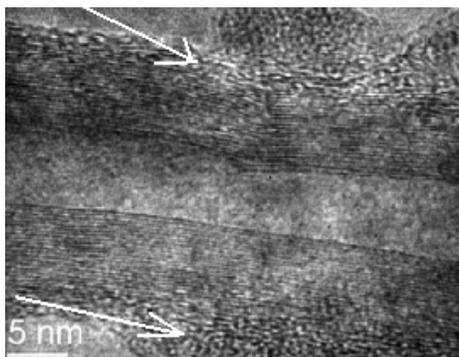


FIGURA 2.23. Imagem de HR-TEM revelando uma camada de carbono amorfo recobrando as paredes de um MWCNT (ESCOBAR *et al.*, 2007).

Os trabalhos citados anteriormente mostram que, além da natureza do metal, outros parâmetros, como a fonte de carbono, sua concentração, temperatura e tempo de reação e o suporte catalítico têm papel importante na natureza do material final. SWCNTs foram preferencialmente produzidos por KONG *et al.* (1998) empregando metano puro a 1000° C por 10 min e com catalisador de 3% Fe suportado em Al₂O₃ (maior produção de tubos isolados) e SiO₂ (aglomerados de tubos). O rendimento na produção dos nanotubos não foi citado no trabalho.

A associação de dois metais nos catalisadores para a produção de NTCs tem sido bastante reportada na literatura. Em um estudo onde as atividades catalíticas de ferro, rutênio e molibdênio, e várias combinações bimetálicas foram comparadas, CASSEL *et al.* (1999) descobriram o efeito sinérgico entre Fe e Mo. Neste trabalho diferentes catalisadores de Fe-Mo suportados (razão molar 85% Fe:15% Mo) foram preparados por impregnação nos suportes de alumina e alumina-silica. As áreas específicas de Fe-Mo/Al₂O₃ e Fe-Mo/Al₂O₃-SiO₂ foram de 79 e 151 m² g⁻¹,

respectivamente. Em um reator horizontal de quartzo, esses catalisadores levaram à produção de SWNTs a 900° C usando metano como fonte de carbono. Os melhores resultados em termos de seletividade e atividade (0,3 gC / g_{catalisador}) foram obtidos com o catalisador Fe-Mo/Al₂O₃-SiO₂, com aglomerados de SWCNTs de diâmetros na faixa de 0,7 – 5 nm, alguns nanotubos de dupla parede e sem formação de carbono amorfo. Os autores propuseram que os altos valores de rendimento são por causa de dois parâmetros: uma maior área específica e a presença de sítios ácidos no suporte híbrido.

Já MWCNTs foram produzidos pela decomposição catalítica de acetileno a 700° C por 1 hora pelo grupo de WILLEMS (2000). Misturas de Co-Mo, Co-V e Co-Fe suportadas em zeólitas e α -Al₂O₃ foram os catalisadores. Quando Fe ou V é adicionado ao Co, o depósito de carbono aumenta. A Tabela 2.1 resume a porcentagem de carbono depositado no final da reação correlacionada aos teores dos metais empregados nos catalisadores.

TABELA 2.1. Depósito de carbono (%) para os diferentes teores dos metais nos catalisadores obtido pelo grupo de WILLEMS (WILLEMS, 2000).

Co (% m/m)	0%	1%	2,5%	4%	5%
X ^a (% m/m)	5%	4%	2,5%	1%	0%
Co-V/zeólita	0	46	116	55	25
Co-V/alumina	0	6	127	18	2
Co-Mo/zeólita	0	—	30	—	25
Co-Mo/alumina	0	—	25	—	2
Co-Fe/zeólita	48	38	120	144	25
Co-Fe/alumina	11	75	157	8	2

X^a = V, Mo ou Fe

O cobalto foi necessário para a síntese de NTCs de boa qualidade (sem produção de carbono amorfo), enquanto que o ferro é o mais ativo na decomposição dos hidrocarbonetos. Os diâmetros externos dos nanotubos variaram de 7,5 nm e 30 nm, e a adição de vanádio promoveu a produção de nanotubos com menores diâmetros. Os autores concluíram que é possível sintetizar NTCs com distribuição controlada de diâmetros.

ALVAREZ *et al.* (2001) procuraram otimizar os parâmetros de reação para obter SWCNTs empregando a combinação molar 1 Co :1 Mo. A interação cobalto-molibdênio evita a sinterização das partículas metálicas de Co na temperatura onde a síntese dos SWCNTs ocorre. A formação de pequenos *clusters* de cobalto metálico na superfície do óxido de molibdênio leva à produção de tais NTCs (Fig. 2.24 A). Os autores mostraram que quando cobalto reage com a superfície da sílica, Co_3O_4 é formado, o que se transforma em largas partículas metálicas de cobalto durante a etapa de redução, favorecendo a formação de nanofibras de carbono e MWCNTs (Fig. 2.24 B). Com teores de 2 a 6% dos metais e razões molares de 2:1 a 1:4, o rendimento variou de 0,3 a 2,7%. Os melhores resultados em termos de atividade e seletividade para SWCNTs foram obtidos para uma temperatura de reação acima de 600°C e uma baixa razão molar Co:Mo (1:4). Os diâmetros dos SWCNTs dependeram da temperatura de reação: 0,6-1,2 nm a 750°C , 0,7-1,4 nm a 850°C e 0,92-2 nm a 950°C . Assim, parece razoável propor que o diâmetro de um tubo de parede única é controlado pelo tamanho de partícula do metal ativo.

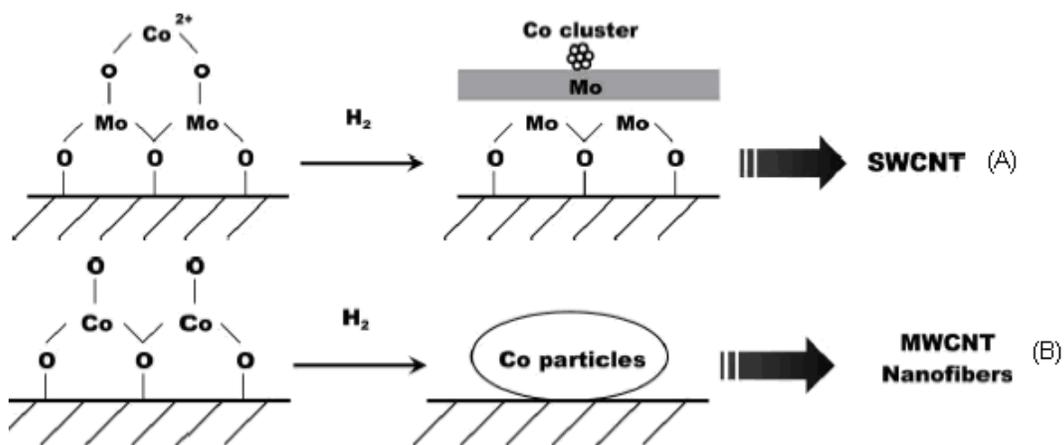


FIGURA 2.24. Mecanismo para a formação de NTCs de parede única em Co-Mo/SiO₂ (A) e mecanismo para a formação de NTCs de paredes múltiplas e nanofibras (B) em Co/SiO₂ (LAMOUROUX *et al.*, 2007).

Levando em consideração de que o tamanho da partícula metálica interfere na produção de NTCs, muitos estudos foram feitos para controlar a síntese de catalisadores com componentes ativos bem dispersos. Além disso, é necessário produzir partículas que permaneçam altamente dispersas na temperatura do processo, que pode variar de 500 a 1200°C . Uma alternativa para resolver este problema está

na síntese de soluções sólidas preparadas ou pelo método da co-precipitação ou pelo método da combustão (LAURENT *et al.*, 1993; LAURENT *et al.* 1998; CORDIER *et al.*, 2006; LIMA *et al.*, 2006).

Resultados interessantes foram obtidos para nanopartículas de Co-Fe geradas a partir de $Mg_{0,8}Fe_{0,15}Co_{0,05}Al_2O_4$ sintetizado por combustão. SWCNTs e MWCNTs foram produzidos na reação da mistura 18% metano em hidrogênio (% molar, vazão total 250 mL min^{-1}) a 1070° C por 6 min, obtendo-se um rendimento de 7,1% de carbono depositado (FLAHAUT *et al.*, 1999).

Também empregando o método da combustão, BACSA *et al.* (2000) prepararam as soluções sólidas $Mg_{1-x}Co_xO$ ($x=0,025; 0,05; 0,10; 0,15; 0,2$) e com esses catalisadores sintetizaram nanotubos de parede única e de múltiplas paredes na reação da mistura 18% metano em hidrogênio (% molar, vazão total 250 mL min^{-1}) a 1000° C por um curto período de tempo. A maior porcentagem de carbono depositado foi para o catalisador $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ (aproximadamente 15%). Uma solução aquosa contendo 37% de ácido clorídrico foi suficiente para remover o suporte MgO e cobalto metálico dos NTCs formados, tendo-se uma pureza máxima de 80%. A influência do metal na atividade e seletividade nestes casos é investigada. A atividade catalítica obedece à seguinte ordem: ferro, cobalto e níquel. Como mostrado na Figura 2.25, 12% de carbono depositado foram obtidos após 6 min de reação com o catalisador $Mg_{0,6}Fe_{0,4}Co_{0,05}Al_2O_4$ (13% m/m de Fe) por GOVINDARAJ *et al.*, (1999). Em termos de seletividade para SWCNTs e DWCNTs (NTCs de parede dupla), cobalto representa o melhor metal, já que para um teor de 6,7% (%m/m) uma maior densidade de SWCNTs é observada por TEM.

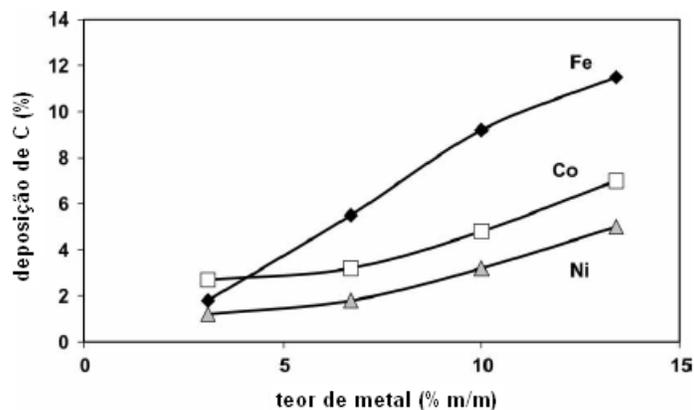


FIGURA 2.25. Atividades catalíticas para Fe, Co e Ni para produção de SWCNTs e DWCNTs a partir de solução de óxidos metálicos – fonte de carbono: CH₄ – tempo de reação: 6 min (GOVINDARAJ *et al.*, 1999).

As reações de DCV empregando soluções sólidas levam a baixos rendimentos. Isso faz com que a etapa de purificação seja muito importante para a obtenção de material livre de partículas de catalisador. Muitos trabalhos foram reportados sobre emprego de suportes de fácil remoção por tratamento ácido (HCl ou HNO₃) que não interfere na qualidade dos NTCs. SWCNTs foram produzidos por COLOMER *et al.* (2000) nas seguintes condições: mistura 20% CH₄ / 80% H₂ (vazão total 375 mL min⁻¹); temperatura de 1000° C; tempo de reação de apenas 10 min e catalisadores de Fe, Co e Fe-Co/MgO (teor metálico máximo de 5%). Os rendimentos obtidos não ultrapassaram 8%, mas o procedimento de purificação levou a um rendimento final de aproximadamente 70%. Carbono amorfo e MWCNTs também foram observados. Óxidos, hidróxidos e carbonatos de Mg e Ca foram empregados como suportes para crescimento de MWCNTs. Mais uma vez, Co, Fe e mistura Co-Fe (teor total de 5%) foram os metais depositados por impregnação úmida nos trabalhos de XU e HUANG (2007), KATHYAYINI *et al.* (2004) e WILLEMS *et al.* (2002) . Misturas 33%CO₂/H₂ (vazão total de 2250 mL min⁻¹) e 9% C₂H₂/N₂ (vazão total de 330 mL min⁻¹) foram as fontes de carbono utilizadas. Bons rendimentos foram obtidos (de 0,3 a 3 gC/g_{catalisador}), mas a presença de grandes aglomerados de NTCs e de carbono amorfo foram observados.

COUTEAU *et al.* (2003) e MAGREZ *et al.* (2005) também utilizaram Fe e Co suportados em CaCO₃ na reação de 0,9% - 1,4% C₂H₂/N₂ em alta vazão (1180 mL

min^{-1}) a 720°C . Alta densidade de MWCNTs ($0,3 \text{ gC/g}_{\text{catalisador}}$) foi encontrada sem a presença de carbono amorfo recobrindo as paredes externas dos tubos.

Já DERVISHI *et al.* (2007), com os mesmos catalisadores, utilizaram uma vazão menor da mistura $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$ ($203,3 \text{ mL min}^{-1}$). MWCNTs de diâmetros na faixa de 8-60 nm foram produzidos. Em alguns deles, uma fina camada de carbono amorfo recobria as paredes externas. Apesar da síntese de MWCNTs com paredes bem grafitizadas, que foi verificada na análise de HR-TEM, na análise de Raman as intensidades entre as bandas D e G (I_D/I_G) foi de 1,52 para uma energia de excitação do laser de 633 nm. O aumento na energia de excitação para 514 nm diminuiu a razão I_D/I_G para 0,81 (Fig. 2.26).

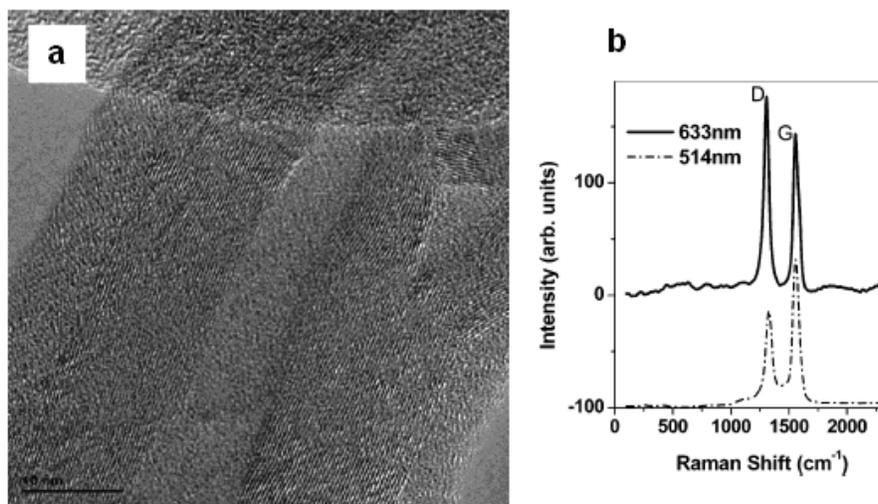


FIGURA 2.26. Micrografia de HR-TEM (a) e espectro RAMAN (b) dos MWCNTs produzidos por DERVISHI *et al.* (DERVISHI *et al.*, 2007).

Apesar da extensa literatura sobre síntese de NTCs, muitas dificuldades são encontradas devido à falta de um estudo sistemático, pois muitas variáveis estão envolvidas para uma produção em grande quantidade e boa qualidade de nanotubos, tanto de parede única quanto de múltiplas paredes.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

- Água deionizada
- Nitrato de cobalto (II) hexa-hidratado P. A. (Vetec)
- Nitrato de alumínio nono-hidratado P. A. (Vetec)
- Nitrato de cálcio tetra-hidratado P. A. (Vetec)
- Uréia P. A. (Vetec)
- Ácido clorídrico 37% P. A. (Vetec)
- Ácido nítrico 65% P. A. (Vetec)
- Hidróxido de sódio
- Hidrogênio UP (AGA)
- Nitrogênio UP (AGA)
- Metano UP (AGA)
- Acetileno UP (AGA)

3.2. Síntese dos precursores catalíticos empregados para a produção de nanotubos de carbono

Os precursores foram sintetizados pelo método da combustão sendo os detalhes de cada uma das preparações apresentadas no Apêndice 1.

Quantidades de nitratos de cobalto e alumínio ou de nitratos de cobalto e cálcio necessárias para obter, respectivamente, 11% (m/m) $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e 12% - 5% - 2,5% (m/m) Co/CaCO_3 foram dissolvidas em água deionizada. Sob agitação e em bécher já contendo a solução dos nitratos, a uréia foi adicionada lentamente. A razão molar nitrato:uréia foi de 1:10. Após dissolução da uréia, a solução foi transferida para cápsula de porcelana e esta levada a mufla pré-aquecida a 500° C. Com a mufla não totalmente fechada, a evaporação da água era observada. Após toda evaporação, a combustão se iniciava com o aparecimento de uma chama amarela e intensa. Um exaustor foi colocado próximo à mufla para saída dos gases formados durante o processo. Ao término da combustão, a cápsula foi mantida na mufla a 500° C por 1 hora e depois, retirada e deixada à temperatura ambiente para resfriamento e, em seguida, o material foi macerado. Para o precursor de cobalto em alumina, depois da moagem houve uma etapa de calcinação a 1100° C por 30 min (5° C min⁻¹ até 600° C e 15° C min⁻¹ até 1100° C).

3.3. Síntese de nanotubos de carbono empregando o catalisador 11% Co/Al₂O₃

3.3.1. Reação de síntese

Aproximadamente 1 g do precursor catalítico foi distribuído uniformemente no centro de um reator tubular horizontal de quartzo (d=24 mm e L=47 cm). O reator foi introduzido em um forno bipartido o qual tem a sua temperatura controlada por um programador/controlador de temperatura (Fig. 3.1). A temperatura foi elevada da temperatura ambiente até 900° C a uma taxa de 10° C min⁻¹ sob vazão de H₂ (100 mL min⁻¹) para reduzir o óxido de cobalto. A 900° C o H₂ foi substituído por uma mistura x% CH₄/H₂ (v/v) com vazão total de 100 mL min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por diferentes intervalos de tempo (1, 4 e 6 h). Após a reação, a vazão foi interrompida e o reator foi resfriado naturalmente sob vazão de nitrogênio (100 mL min⁻¹) para posterior retirada do material produzido. Foram utilizadas as seguintes composições (v/v) da mistura gasosa: 5% CH₄/ 95% H₂, 25% CH₄/ 75% H₂, 50% CH₄/ 50% H₂, 75% CH₄/ 25% H₂ e 90% CH₄/ 10% H₂. Os tempos estabelecidos de reação para cada mistura foram de 1 e 4 horas, sendo que, excepcionalmente para a mistura 75% CH₄/ 25% H₂, também se empregou um tempo de 6 horas. A vazão era controlada por um fluxímetro da MKS Instruments, Type 247, de 4 canais. Uma representação esquemática do sistema utilizado é mostrada na Figura 3.1.

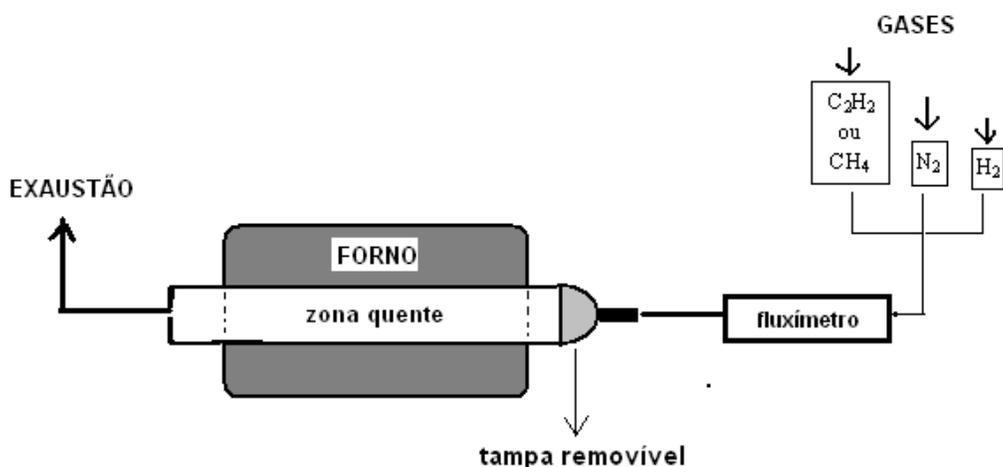


FIGURA 3.1. Esquema do sistema utilizado na síntese de nanotubos de carbono.

3.3.2. Purificação dos nanotubos de carbono

Na tentativa de separar o material formado por DQV do catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram realizados os seguintes procedimentos, separadamente:

- Tratamento com solução 4 M de ácido nítrico a 80°C sob refluxo por 2 horas com razão de 200 mg de amostra para cada 20 mL de solução;
- Tratamento com mistura $\text{HCl} / \text{HNO}_3$ (3:1) a 80°C sob refluxo por 2 horas com razão de 100 mg de amostra para cada 10 mL de solução;
- Tratamento com solução concentrada de ácido fluorídrico em banho-maria por 2 horas com razão de 100 mg de amostra para cada 10 mL de solução;
- Tratamento com solução 4 M de hidróxido de sódio a 80°C sob refluxo por 2 horas com razão de 100 mg de amostra para cada 20 mL de solução.

Após cada procedimento era feita lavagem com água deionizada seguida de filtração a vácuo e secagem em estufa a 100°C por 24 horas. A massa de amostra antes e a após o tratamento era medida.

3.3.3. Rendimentos das reações

O cálculo do rendimento ($\text{g}_{\text{PRODUTO}}/\text{g}_{\text{CATALISADOR}}$) foi efetuado empregando-se a seguinte equação:

$$\frac{\text{massa total após a reação} - \text{massa inicial do precursor}}{\text{massa inicial do precursor}}$$

3.3.4. Codificação das amostras

A codificação dos produtos das reações descritas em 3.3.1 seguiu a forma geral NTC-t/xx onde t representa o tempo de reação a 900°C e xx a porcentagem de metano na mistura CH_4/H_2 . Por exemplo, o código NTC-1h/5 se refere ao produto obtido após a reação a 900°C por 1 hora empregando a mistura com 5% CH_4 / 95% H_2 .

3.4. Síntese de nanotubos de carbono empregando os catalisadores Co/CaCO₃

3.4.1. Reações de Síntese

Para esta família de catalisadores foi usado tanto metano quanto acetileno como fonte de carbono. Dependendo do hidrocarboneto, diferentes temperaturas de reação foram empregadas.

- Aproximadamente 1 g da amostra 12% Co/CaCO₃ foi distribuído uniformemente no centro do mesmo reator descrito em 3.3.1 (Fig. 3.1). A temperatura foi elevada da ambiente até 900° C a uma taxa de 10° C min⁻¹ sob vazão de H₂ (100 mL min⁻¹) para reduzir o óxido de cobalto. A 900° C o H₂ foi substituído por uma mistura 50% CH₄ / 50% H₂ com vazão total de 100 mL min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Após a reação, a vazão foi interrompida e o reator foi resfriado sob vazão de nitrogênio (100 mL min⁻¹) para retirada do material produzido.

- Aproximadamente 1 g da amostra 12% Co/CaCO₃ foi distribuído uniformemente no centro do mesmo reator descrito em 3.3.1 (Fig. 3.1). A temperatura foi elevada da ambiente até 700° C a uma taxa de 10° C min⁻¹ sob vazão de H₂ (100 mL min⁻¹) para reduzir o óxido de cobalto. A 700° C o H₂ foi substituído por uma mistura acetileno x% C₂H₂ /H₂ (v/v) com vazão total de 100 mL min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por diferentes intervalos de tempo. Após a reação, a vazão foi interrompida e o reator foi resfriado sob vazão de nitrogênio (100 mL min⁻¹) para retirada do material produzido. Foram utilizadas as seguintes composições das misturas gasosas: 25% (v/v) C₂H₂ / 75% H₂ e 50% (v/v) C₂H₂ / 50% H₂. Para a mistura 50% (v/v) C₂H₂ / 50% H₂, foram empregados os tempos de reação de 0,5, 1, 2 e 3 horas. Para a mistura 25% C₂H₂ (v/v) empregou-se somente o tempo de 0,5h de reação.

- Aproximadamente 1 g das amostras 5% ou 2,5% Co/CaCO₃ foi distribuído uniformemente no centro do mesmo reator descrito em 3.3.1 (Fig. 3.1). A temperatura foi elevada da ambiente até 700° C a uma taxa de 10° C min⁻¹ sob vazão de H₂ (100 mL min⁻¹) para reduzir o óxido de cobalto. A 700° C o H₂ foi substituído por uma mistura acetileno (v/v) C₂H₂ /H₂ com vazão total de 100 mL min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por meia hora. Após a reação, a vazão foi interrompida e o reator foi resfriado sob vazão de nitrogênio (100 mL min⁻¹) para retirada do material produzido.

Foram utilizadas as seguintes composições das misturas gasosas: 25% (v/v) C₂H₂ / 75% H₂ e 50% (v/v) C₂H₂ / 50% H₂.

3.4.2. Purificação dos nanotubos de carbono

Os produtos obtidos nas sínteses que empregaram x% Co/CaCO₃ eram constituídos por um sólido negro esponjoso que foram purificados para a retirada do catalisador visando a posterior caracterização do material carbonoso formado. O procedimento de purificação consistiu na adição de uma mistura de HCl e HNO₃ (3:1) sob agitação em banho de ultrassom por 30 minutos. Depois o produto foi filtrado a vácuo com sucessivas lavagens e seco em estufa a 100° C por 24 horas.

3.4.3. Rendimentos das reações

Em cada uma das reações, o cálculo do rendimento ($\frac{g_{\text{PRODUTO}}}{g_{\text{CATALISADOR}}}$) foi efetuado empregando-se a seguinte equação:

$$\frac{\text{massa total após a reação} - \text{massa inicial do precursor decomposto}}{\text{massa inicial do precursor decomposto}}$$

A porcentagem de decomposição do carbonato em óxido foi calculada pelo resultado da análise termogravimétrica feita para cada precursor (2,5%, 5% e 12% de Co).

3.4.4. Codificação das amostras

A codificação dos produtos das reações descritas em 3.4.1 seguiu a forma geral xCo-NTC-t/xxY onde x representa o teor de cobalto do catalisador, t o tempo de reação a 900° C (para CH₄) ou 700° C (para C₂H₂), xx a porcentagem da fonte de carbono e Y o hidrocarboneto empregado, CH₄ ou C₂H₂. Por exemplo, o código 12Co-NTC-0,5h/25C₂H₂ se refere ao produto obtido após a reação a 700° C por meia hora empregando a mistura 25% C₂H₂/ 75% H₂ e o catalisador com 12% de cobalto. Para as amostras purificadas um **P** ao final do código foi acrescentado, e. g., 12Co-NTC-0,5h/25C₂H₂-P.

3.5. Caracterizações dos precursores e dos nanotubos

3.5.1. Fisissorção de N₂

A área específica foi determinada por fisissorção de N₂ à temperatura de -196° C em um equipamento da MICROMERITCS modelo ASAP 2010. Anteriormente à adsorção de N₂, as amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 300° C por 15 horas. A equação B.E.T. foi utilizada para cálculo dos valores das áreas.

3.5.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Espectroscopia de Fluorescência de Raios- X foi utilizada para determinar o teor de cobalto nos precursores catalíticos. As medidas foram obtidas através de um espectrômetro Rigaku, modelo RIX 3100, equipado com tubo gerador de raios X de Rh com voltagem de 4 KW. Um detector proporcional de fluxo foi usado na contagem dos pulsos.

3.5.3. Espectroscopia por Refletância Difusa na região do UV-visível (DRS)

O precursor de cobalto em alumina foi analisado por Espectroscopia por Refletância Difusa na região do UV-visível para determinar a coordenação e a valência do cobalto. A análise foi realizada em espectrômetro VARIAN, modelo 5000, equipado com acessório de refletância difusa de geometria “Praying Mantis” (Harrick Sci) e câmara de pré-tratamento modelo HVC-DR2. Trabalhou-se com comprimentos de onda na faixa de 400 a 800 nm, com velocidade de 600 nm min⁻¹.

3.5.4. Redução com Programação de Temperatura (TPR)

A análise de TPR foi feita nos precursores catalíticos para determinar o intervalo de temperatura na qual ocorre a redução das espécies de cobalto.

Inicialmente, cerca de 80 mg de amostra foi submetido a um tratamento térmico a 250° C por 30 min, sob vazão de 60 mL min⁻¹ de Hélio, com taxa de aquecimento de 10° C min⁻¹, a fim de eliminar a água e gases fisissorvidos. Em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente. A redução foi efetuada sob uma vazão de 60 mL min⁻¹ de H₂ puro a uma taxa de aquecimento de 10° C min⁻¹ até 1000° C,

permanecendo nesta temperatura por 30 min, sendo que os gases provenientes da redução foram analisados por um quadrupolo de massas, gerando dados que após serem devidamente processados deram origem aos perfis de TPR.

As análises foram feitas em equipamento que consistia de uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo de marca Quadstar modelo 422 – Balzers. As vazões foram medidas empregando um fluxímetro MKS tipo 247 com 4 canais.

3.5.5. Difractometria de Raios-X (DRX)

A análise de DRX foi empregada para identificar as estruturas das fases sólidas presentes nas amostras. Além disto, esta técnica permitiu determinar o tamanho do cristalito, que foi feita através da equação de Scherrer:

$$TC = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

onde TC é o tamanho do cristalito; K é uma constante que depende da forma do cristal (0,89) e do método de medida de largura do pico; λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (1,54178 Å); β é a meia largura da linha de difração e θ é o ângulo de Bragg em radianos.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em difratômetro Rigaku Miniflex empregando o método do pó. A radiação utilizada foi CuK_α com filtro de níquel e a aquisição de dados foi feita com passo de $0,05^\circ$, velocidade de varredura de 2° min^{-1} e mantendo-se ângulo inicial de 10° e final de 90° .

3.5.6. Análise Termogravimétrica (ATG)

As amostras dos precursores sintetizados e dos produtos obtidos das reações de DCV, purificados ou não, foram submetidos a essa análise para determinar as faixas de temperatura na qual ocorrem as perdas de massa, relativas à decomposição do carbonato e à oxidação das estruturas de carbono, bem como quantificar as perdas de massa.

As análises foram realizadas em uma termobalança Rigaku, modelo TG8120, em atmosfera oxidante contendo uma mistura 88% (v/v) N₂/ 12% (v/v) O₂, com vazão igual a 60 mL min⁻¹ e 8 mL min⁻¹, respectivamente, a uma taxa de aquecimento de 10° C min⁻¹ até 800° C.

3.5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os produtos obtidos após a reação de DCV com metano e empregando o catalisador Co/Al₂O₃ foram depositados na forma de pó sobre uma fita adesiva de carbono de dupla face afixada em um porta-amostra de alumínio, expostos a uma nuvem de ouro sublimado para se ter uma camada do metal recobrimdo-os e, em seguida, foram analisados. As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas num microscópio da JEOL JSM – 6460 LV, com tensão máxima de operação de 20kV em alto vácuo e *spot* entre 20 e 30. As imagens foram adquiridas utilizando o detector de SE (elétrons secundários) com ampliações que variaram de 500X a 40 000X.

Já os produtos purificados obtidos após a reação de DCV com acetileno e empregando os catalisadores x% Co/CaCO₃ foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG-SEM). As amostras foram depositadas na forma de pó sobre uma fita adesiva dupla face de carbono afixada em porta-amostra de alumínio e foram analisadas sem recobrimento, ou seja, na condição "tal qual". As análises foram realizadas num microscópio da FEI Company, modelo Quanta 400, com tensão máxima de operação de 30kV e resolução nominal de 1.2 nm em alto vácuo e em SE (elétrons secundários). A tensão utilizada para a maior parte das análises dos materiais estudados foi de 20kV e as imagens foram adquiridas utilizando o detector de SE. As ampliações variaram de 500X a 400 000X. Detalhes sobre as condições de operação para a aquisição das imagens, tais como tamanho de *spot* e distância de trabalho (WD), bem como sobre as ampliações das regiões observadas estão disponíveis na barra de escala das micrografias apresentadas.

3.5.8. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman foi empregada para avaliar a qualidade estrutural dos NTCs antes e após a etapa de purificação.

As medidas foram realizadas utilizando o equipamento LabRAM HR – UV 800/Jobin-Yvon equipado com microscópio confocal (OLYMPUS BX-41) e detector CCD. A fonte utilizada foi um laser de He-Ne ($\lambda=632$ nm) com resolução de $1\mu\text{m}^3$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão divididos em duas seções, sendo a primeira referente à caracterização do catalisador de cobalto em alumina e análise dos produtos formados na reação de Decomposição Catalítica de Vapor utilizando metano. Já a segunda será dedicada às caracterizações dos catalisadores de cobalto suportado em carbonato de cálcio e dos produtos formados nas reações de DCV empregando metano e acetileno.

4.1. Emprego do catalisador de cobalto em alumina

LAURENT *et al.* (1998) reportaram a síntese de nanotubos de carbono empregando a solução sólida $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ como precursor catalítico. Nesse trabalho os autores sintetizaram esse composto por co-precipitação e verificaram que a solução sólida na forma cristalina corundum ($\alpha-Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$), obtida após calcinação a $1100^\circ C$, foi a que produziu melhores nanotubos em comparação com as formas amorfa (calcinação a $400^\circ C$) e gama (calcinação a $850^\circ C$).

Em 2006, CORDIER *et al.* publicaram um trabalho no qual descreveram a síntese da mesma solução sólida $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ pelo método da combustão, mais fácil e rápido do que o da co-precipitação. Em ambos os métodos formou-se uma solução sólida onde se tem a substituição isomórfica de alguns átomos de Al^{+3} da rede cristalina por átomos de Fe^{+3} . A vantagem do uso desse tipo de precursor é que, após a redução, os átomos de Fe migram para a superfície formando nanopartículas que catalisam a formação de NTC de boa qualidade.

Com base nos trabalhos dos grupos de Laurent e Cordier, buscou-se sintetizar uma solução sólida $Al_{1,8}Co_{0,2}O_3$, utilizando cobalto em vez de ferro, já que estes possuem raios atômicos próximos.

4.1.1. Caracterização do precursor do catalisador Co/Al_2O_3

A Tabela 4.1 apresenta o valor de área específica (S_g) e do teor de cobalto do precursor catalítico. O difratograma deste mesmo precursor é apresentado na Figura 4.1.

TABELA 4.1. Área específica e teor de cobalto do precursor do catalisador Co/Al₂O₃.

	S _g (m ² g ⁻¹)	Teor de Co (% m/m)
Precursor do catalisador Co/Al ₂ O ₃	< 10	12

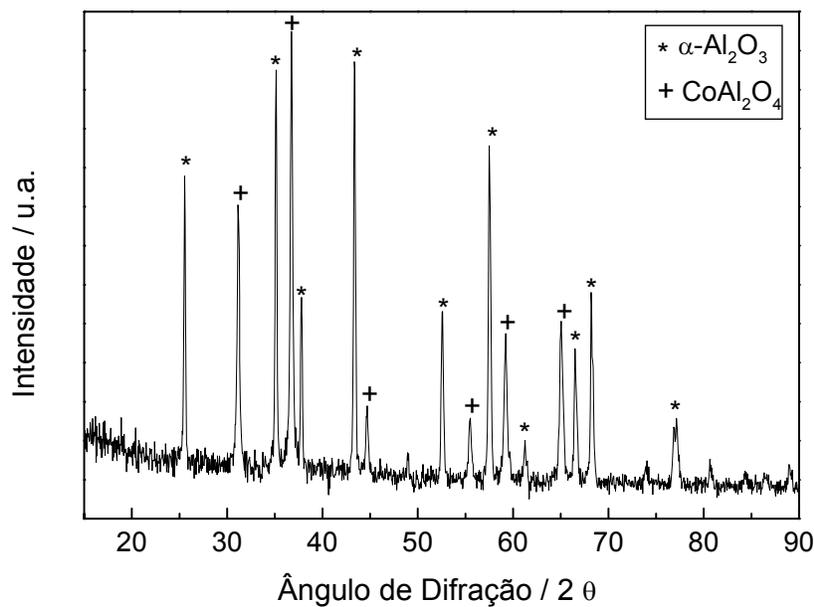


FIGURA 4.1. Difratograma do precursor do catalisador Co/Al₂O₃.

Para o precursor sintetizado, o teor de cobalto foi de 12% (Tab. 4.1), uma diferença muito pequena em relação à porcentagem em massa do metal na estrutura do Al_{1,8}Co_{0,2}O₃ que é de 11%. Quanto ao resultado da área específica, o equipamento utilizado para medi-la não precisa valores abaixo de 10 m² g⁻¹, seu limite de detecção. Mas o valor menor que dez já é uma indicação de baixa área por causa da calcinação a uma temperatura elevada (1100° C).

No difratograma da Figura 4.1 se observam picos referentes a duas fases cristalinas distintas: aluminato de cobalto (CoAl₂O₄) e alfa-alumina (α-Al₂O₃). MIMANI e GHOSH (2000) estudaram pigmentos à base de cobalto e mostraram que com teores do metal superiores a 0,5% já se observa o aparecimento do aluminato. Como o teor empregado foi de 12%, houve segregação de fase, com todo cobalto assumindo a forma CoAl₂O₄, já que, no refinamento de Rietveld feito para o cálculo dos parâmetros de célula unitária da α-Al₂O₃, os valores de a=0,4754 nm e c=1,2980 nm calculados

não se modificaram significativamente em relação aos valores de referência da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($a=0,4759$ nm e $c=1,2998$ - Ficha n° 46.1212 do ICDD). Assim, apesar de Fe^{+3} e Co^{+2} apresentarem raios iônicos aproximados (0,064 nm e 0,075 nm, respectivamente), o primeiro é capaz de substituir isomorficamente átomos de alumínio na rede da Al_2O_3 em teores de até 10%, o segundo não e conduz à formação de CoAl_2O_4 . Os átomos de alumínio restantes formaram a estrutura da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A fase alfa aparece a altas temperaturas e possui baixa área específica, o que explica o valor encontrado (Tab. 4.1), já que aproximadamente 66% do precursor é $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

O espectro de reflectância difusa da amostra $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é mostrado na Figura 4.2 e, conforme se pode observar, a intensa banda de absorção com picos em 550, 580 e 624 nm indica que o Co^{+2} está em coordenação tetraédrica, mais especificamente sob a forma de aluminato de cobalto (MIMANI e GHOSH, 2000). Uma banda de absorção de menor intensidade em 480 nm aparece no espectro e não se sabe ao que está relacionada. A estrutura do Co_3O_4 apresenta duas bandas em 450 nm e 696 nm. Neste caso, talvez houvesse uma pequena formação desse óxido e a banda em 696 nm estivesse encoberta pela do aluminato, ficando, portanto, difícil de visualisá-la.

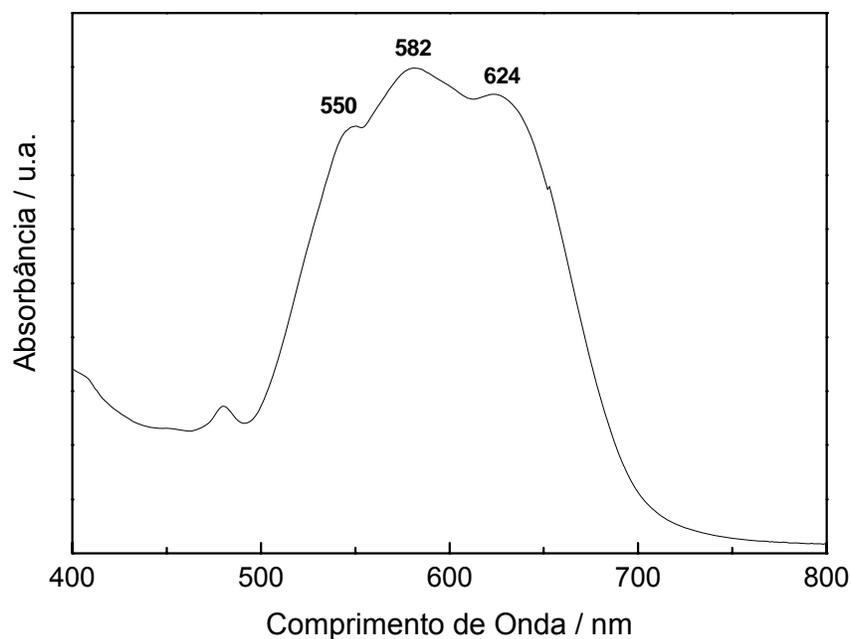


FIGURA 4.2. Espectro de Reflectância Difusa (DRS) do precursor do catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Com base nos resultados das análises de DRX e DRS, o precursor sintetizado não é uma solução $\text{Al}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ como era desejado, tratando-se de CoAl_2O_4 em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. O aluminato é um óxido do tipo espinélio de forma geral AB_2O_4 onde os átomos de Co^{+2} se localizam nos sítios tetraédricos e os átomos de Al^{+3} estão localizados nos sítios octaédricos de uma estrutura cúbica.

A Figura 4.3 mostra o perfil de formação de água (acompanhamento do sinal do íon $m/z=18$) obtido durante a redução da amostra com H_2 puro. Na faixa de temperatura estudada, o perfil de formação de água apresenta apenas um pico com máximo localizado em 1000°C que é devido à redução do Co^{+2} para Co^0 . Este resultado está de acordo com a conclusão de que o material preparado pelo método da combustão é, de fato, $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e não $\text{Al}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$, pois se o fosse, nenhum pico de redução seria observado nesta faixa de temperatura.

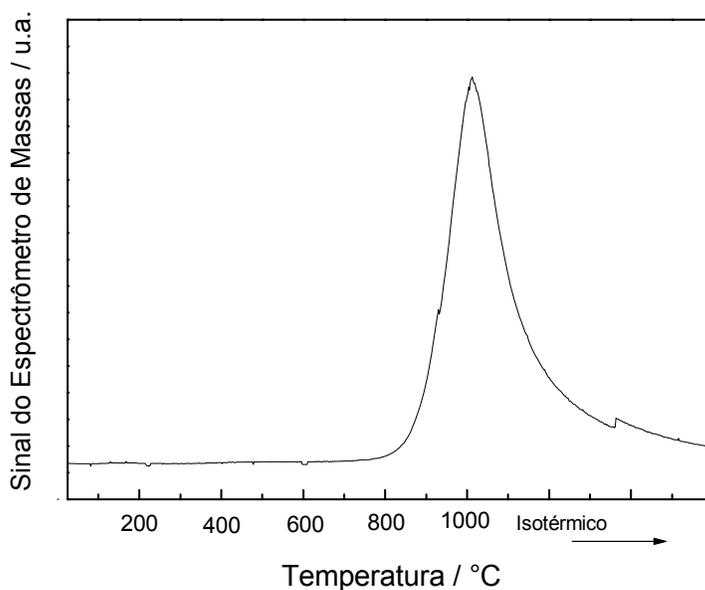


FIGURA 4.3. Perfil de formação de H_2O obtido durante o TPR do precursor do catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.1.2. Síntese de Nanotubos de Carbono

Os resultados apresentados serão referentes às amostras não-purificadas, ou seja, às amostras que contém o(s) produto(s) da reação com metano em 1, 4 ou 6 horas mais o catalisador. Isso porque não foi possível solubilizar a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com nenhum dos tratamentos empregados.

4.1.2.1. Reações de 1 hora

Na Tabela 4.2 encontram-se os valores de rendimento e de área referentes aos compostos sintetizados empregando-se metano como fonte de carbono e tempo de reação de 1 h. A seguir, a Figura 4.4 apresenta os difratogramas dessas amostras.

TABELA 4.2. Rendimentos e área específica dos produtos obtidos das reações a 900°C, com CH₄ por 1 hora e empregando o catalisador 11% Co/Al₂O₃.

Amostra	Rendimento	
	(g _{PRODUTO} / g _{CATALISADOR})	S _g (m ² g ⁻¹)
NTC-1h/5	0,01	< 10
NTC-1h/25	0,1	<10
NTC-1h/50	0,15	<10
NTC-1h/75	0,19	<10
NTC-1h/90	0,19	<10

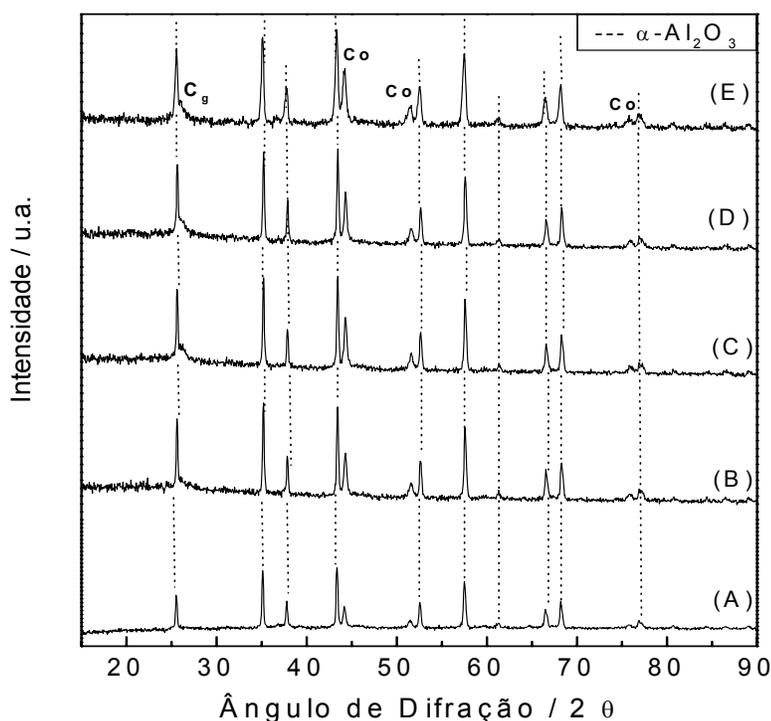
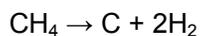


FIGURA 4.4. DRX dos produtos das reações a 900°C com CH₄ por 1h empregando o catalisador Co/Al₂O₃: NTC-1h/5 (A), NTC-1h/25 (B), NTC-1h/50 (C), NTC-1h/75 (D), NTC-1h/90 (E). C_g: carbono grafitico, Co: cobalto metálico.

O aumento do teor de metano conduziu a um aumento do rendimento. Porém esse aumento só foi significativo quando o teor de metano foi variado de 5% para 25%, já que quando teores de metano iguais ou superiores a 50% foram empregados, rendimentos semelhantes foram obtidos. Mesmo assim, todos os rendimentos foram baixos. As áreas específicas menores que $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ refletem esses baixos rendimentos e a predominância do catalisador na amostra. Essa baixa produção poderia ser explicada pelo fato de que nem todo o cobalto incorporado no precursor tenha se reduzido a cobalto metálico na temperatura de síntese que foi de 900° C . E sem a formação de cobalto metálico não há produção de NTCs. Porém, nos difratogramas da Figura 4.4 podem ser vistos intensos picos de difração correspondentes à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e picos característicos de Co metálico. Os picos de difração do aluminato de cobalto que se encontravam no precursor (Fig. 4.1) não aparecem nos produtos das reações, indicando que provavelmente todo CoAl_2O_4 se reduziu formando grandes partículas de cobalto metálico. O programa JADE, que utiliza a equação de Scherrer, foi usado para determinar o tamanho das partículas de cobalto metálico para cada amostra e, de fato, formaram-se grandes partículas: 40 nm para o produto NTC-1h/5 e 32 nm para os demais.

Se nem todo aluminato se reduziu, então pode ser que durante o processo de redução tenham-se formado partículas menores que não foram detectadas na análise de DRX, e neste caso, o Co^{+2} contido nas pequenas partículas do aluminato não estaria reduzido e não contribuiria para a produção de NTCs. Mas a hipótese de que todo CoAl_2O_4 tenha sido reduzido talvez seja a mais provável, pois, apesar da reação ser a 900° C e o TPR (Fig. 4.4) mostrar que a maior taxa de redução ocorre em 1000° C , em temperatura alta como a de 900° C que foi usada, o metano se decompõe segundo a reação:



Na reação de decomposição é gerado H_2 que vai favorecer a formação de cobalto metálico. O tempo de reação longo de 1 hora e a geração de H_2 *in situ* podem ter reduzido todo aluminato.

Um ombro em uma das linhas de difração da alumina em $2\theta = 26^\circ$ corresponde ao carbono na estrutura do grafite, o que também é encontrado nos NTCs. Isso torna difícil verificar a presença de NTCs apenas utilizando essa técnica.

Os resultados da análise termogravimétrica (ATG) dos produtos das reações de 1 hora são apresentados na Figura 4.5 onde se observa que todas as amostras

apresentaram perfis de decomposição térmica similares, apresentando duas regiões de perda de massa, sendo a segunda menos intensa. O fato de haver duas perdas de massa em diferentes temperaturas indica a presença de compostos de carbono de natureza distinta. Um pequeno aumento de massa também é observado antes do início da decomposição dos produtos, que provavelmente está associado à oxidação das partículas de cobalto metálico formadas durante as etapas de redução e reação que não se encontram encapsuladas nas estruturas de carbono formadas. A Tabela 4.3 mostra as porcentagens de perda de massa ocorridas em cada uma das regiões.

TABELA 4.3. Perdas de massa ocorridas para as amostras sintetizadas por 1 h a 900°C e com CH₄ empregando o catalisador Co/Al₂O₃ calculadas pelos perfis da ATG.

Amostra	1° perda de massa (%)	2° perda de massa (%)	Perda Total (1° + 2° perdas)
NTC-1h/5	2	1	3 %
NTC-1h/25	6	1	7%
NTC-1h/50	11	1	12%
NTC-1h/75	13	1	14%
NTC-1h/90	13	1	14%

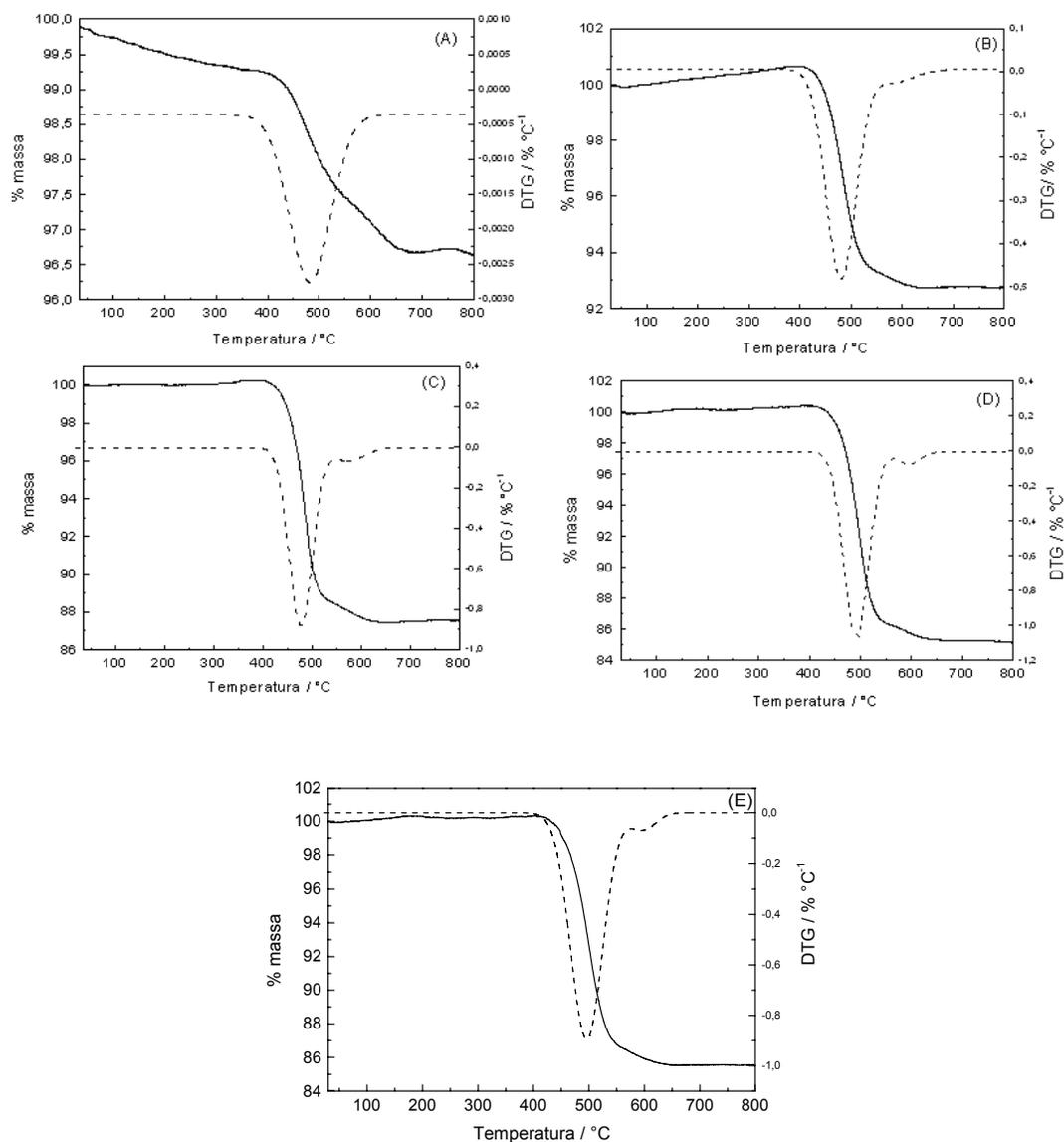


FIGURA 4.5. Termogramas dos produtos das reações a 900° C com CH₄ por 1h empregando o catalisador Co/Al₂O₃: NTC-1h/5 (A), NTC-1h/25 (B), NTC-1h/50 (C), NTC-1h/75 (D), NTC-1h/90 (E).

Em todas as amostras a temperatura para a primeira perda de massa foi em aproximadamente 480° C e para a segunda foi em 600° C. As primeiras perdas foram maiores e aumentaram com o aumento do teor de metano, sendo iguais para os teores de 75% e 90%. Elas podem ser relacionadas à oxidação de MWCNTs. As segundas perdas foram iguais para todas as amostras e, por isso, podem ser relacionadas à oxidação de outras formas de carbono de estrutura ordenada, já que a temperatura para tal oxidação foi alta (600° C). Então, podem ser nanopátículas

grafíticas que estão ou não cobrindo as partículas de catalisador, e até SWCNTs. O aumento porcentual de massa observado nas sínteses foi praticamente igual à perda de massa calculada por ATG (Tab. 4.3).

As Figuras 4.6 e 4.7 são as micrografias dos produtos de reação de 1h obtidos com 50% e 75% de metano, respectivamente, e se pode verificar que houve a formação de estruturas filamentosas.

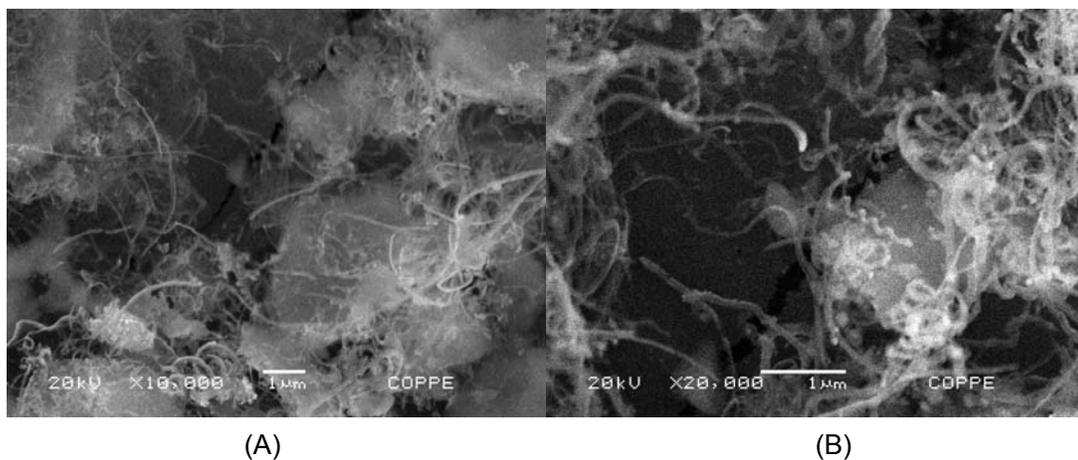
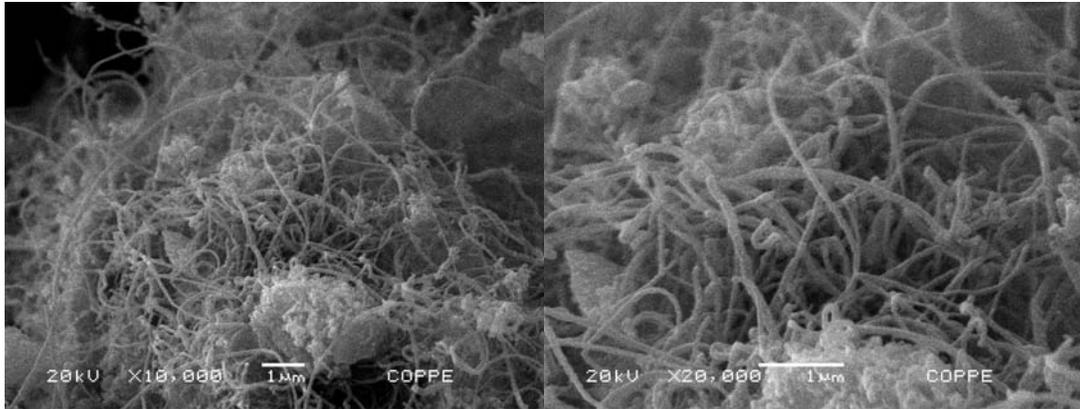


FIGURA 4.6. Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura do produto NTC-1h/50. Região com ampliação de 10000 x (A), mesma região com ampliação de 20000 x (B).



(A)

(B)

FIGURA 4.7. Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura do produto NTC-1h/75. Região com ampliação de 10000 x (A), mesma região com ampliação de 20000 x (B).

Em todas as micrografias é verificada a presença de estruturas filamentosas de carbono e de agregados em forma de novelos que parecem ser de partículas de catalisador recobertas por carbono.

A comparação das micrografias das Figuras 4.6 e 4.7 parecem indicar que há uma maior densidade de filamentos na amostra NTC-1h/75. Porém, como se obtiveram rendimentos parecidos nas sínteses dessas duas amostras, essa diferença de densidade ocorre apenas por causa da escolha da região que gerou a micrografia da Figura 4.6. Analisando as micrografias e de acordo com as escalas apresentadas, podem ser vistos filamentos com diâmetros variados: 48 nm, 60 nm, 70 nm, 78 nm, 96 nm, chegando a tubos largos com 156 nm e 144 nm. As suas formas também variam e seus comprimentos chegam a 20 μm .

A Figura 4.8 apresenta uma ampliação de 40000 vezes de uma região da amostra NTC-1h/75 onde se pode observar melhor a presença de filamentos com variadas formas e comprimentos, filamentos com junção Y e em formato de hélice, e também a presença de outras estruturas de carbono que não são filamentosas e que podem ser de carbono amorfo, mas é pouco provável, já que na análise termogravimétrica não foi verificada a ocorrência de tal material. Sendo assim, podem

ser de partículas de catalisador ou carbono grafitico, já que este último se oxida em temperaturas semelhantes às dos MWCNTs (MUSUMECI *et al.*,2007).

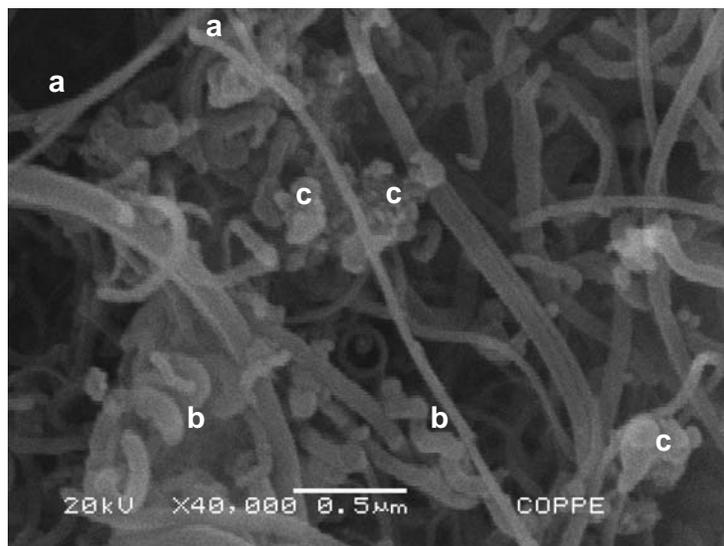


FIGURA 4.8. Micrografia de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra NTC-1h/75. Presença de tubos bifurcados em Y (a), tubos em hélice (b), estruturas de carbono grafitico ou catalisador (c).

A Figura 4.9 apresenta os espectros Raman de todas as amostras sintetizadas a 900° C com uma hora de reação onde se observam picos de absorção entre 1330 e 1335 cm^{-1} correspondentes à banda D, e entre 1580 e 1590 cm^{-1} correspondentes à banda G. A razão entre as intensidades das bandas (I_D/I_G) está na Tabela 4.4.

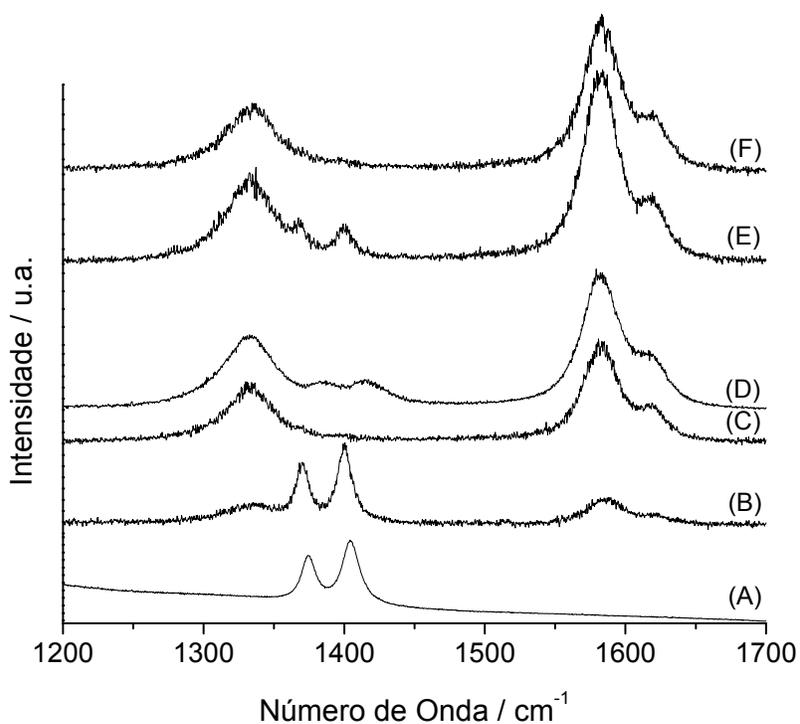


FIGURA 4.9. Espectros Raman dos produtos das reações de 1 hora a 900° C com CH₄ e empregando o catalisador Co/Al₂O₃: Precursor do Co/Al₂O₃ (A), NTC-1h/5 (B), NTC-1h/25 (C), NTC-1h/50 (D), NTC-1h/75 (E), NTC-1h/90(F).

As duas bandas entre 1350 e 1450 cm⁻¹ que aparecem em algumas amostras obtidas a 900° C com CH₄ são indicativas da presença de catalisador, já que também estão presentes no espectro do precursor.

TABELA 4.4. Razões I_D/I_G calculadas para os produtos das reações de 1 hora a 900°C com CH₄ empregando o catalisador Co/Al₂O₃.

Amostra	I _D /I _G
NTC-1h/5	0,78
NTC-1h/25	0,67
NTC-1h/50	0,54
NTC-1h/75	0,48
NTC-1h/90	0,52

A presença da banda D confirma a presença de nanotubos defeituosos, observados nas micrografias (bifurcações em Y e formato de hélice). Porém os valores das razões das intensidades (Tab. 4.4) foram satisfatórios, tendo-se uma banda G mais intensa do que a banda D (razões menores que 1). Uma melhor qualidade nos nanotubos formados foi conseguida para um teor de 75% de metano. Já a pior qualidade foi para o teor de 5% de metano.

4.1.2.2. Reações de 4 horas

Na Tabela 4.5 encontram-se os valores de rendimento e de área referentes aos compostos sintetizados a 900° C empregando metano como fonte de carbono e tempo de reação de 4 horas.

TABELA 4.5. Rendimentos e área específica dos produtos obtidos das reações a 900°C com CH₄ por 4h e empregando o catalisador Co/Al₂O₃.

Amostra	Rendimento (g _{PRODUTO} /g _{CATALISADOR})	S _g (m ² g ⁻¹)
NTC-4h/5	0,06	< 10
NTC-4h/25	0,21	10
NTC-4h/50	0,20	13
NTC-4h/75	0,26	11
NTC-4h/90	0,26	10

Observa-se, na Tabela 4.5, que o aumento do teor de metano conduziu a um aumento no rendimento, sendo mais significativo quando se variou o teor de metano de 5% para 25%. Rendimentos iguais foram observados para os teores de 75% e 90%. Mesmo assim todos os rendimentos ainda foram baixos. As áreas específicas menores e próximas de 10 m² g⁻¹ refletem esses baixos rendimentos e a predominância do catalisador na amostra.

Comparando valores entre as Tabelas 4.2 e 4.5, verifica-se que para um mesmo teor de CH₄, o aumento do tempo de reação foi acompanhado por um aumento do

rendimento. No entanto, todos os rendimentos são baixos quando comparados a rendimentos reportados na literatura.

Para as mesmas amostras sintetizadas a 900 ° C em 4 horas tem-se o resultado da análise de DRX na Figura 4.10. Os difratogramas são similares aos obtidos para as amostras obtidas com 1 hora de reação (Fig. 4.4): ausência dos picos de difração do CoAl_2O_4 com o aparecimento de picos de cobalto metálico (grandes partículas com tamanho de 40 a 32 nm), picos de difração da alfa-alumina e pico referente a carbono sp^2 em $2\theta=26^\circ$, o que pode indicar a presença de NTCs. Para esta condição fica mais provável a redução de todo aluminato devido à geração de H_2 *in situ* durante as 4 horas de reação.

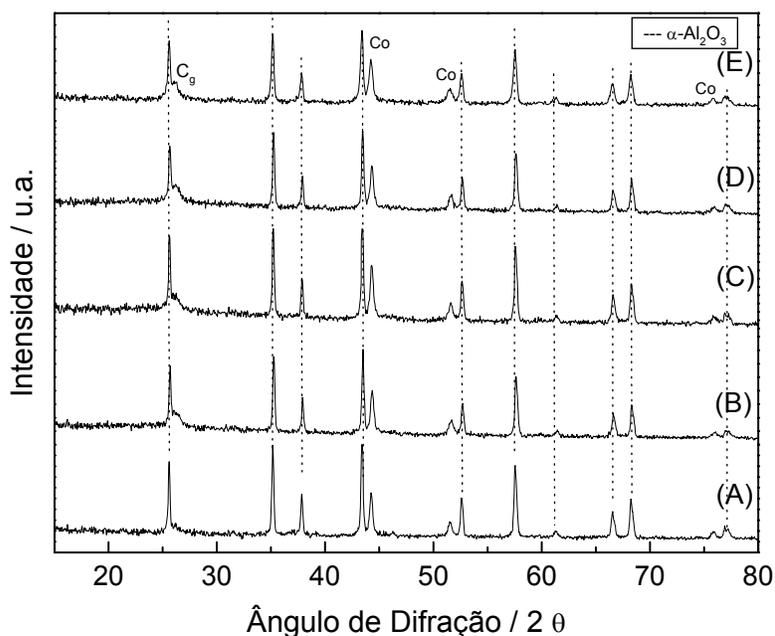


FIGURA 4.10. Difratogramas dos produtos das reações a 900 °C com CH_4 por 4h e empregando o catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$: NTC-4h/5 (A), NTC-4h/25 (B), NTC-4h/50 (C), NTC-4h/75 (D), NTC-4h/90 (E). C_g : carbono grafitico, Co: cobalto metálico.

Os termogramas dos produtos das reações de 4 horas são apresentados na Figura 4.11. Todas as amostras apresentaram perfis de decomposição similares, onde podem ser verificadas duas regiões de perda de massa, sendo a segunda menos intensa e, por isso, difícil de ser observada pelo gráfico da derivada em algumas

amostras, sendo mais fácil sua visualização pelo gráfico % massa. Um pequeno aumento de massa é observado antes do início da decomposição dos produtos em algumas amostras. Esse aumento pode ser devido à oxidação das partículas de cobalto metálico resultantes da redução e da reação de DCV que estão expostas e não se encontram encapsuladas por estruturas de carbono formadas. A Tabela 4.6 mostra as porcentagens de perda de massa para cada região e as respectivas temperaturas em que ocorrem.

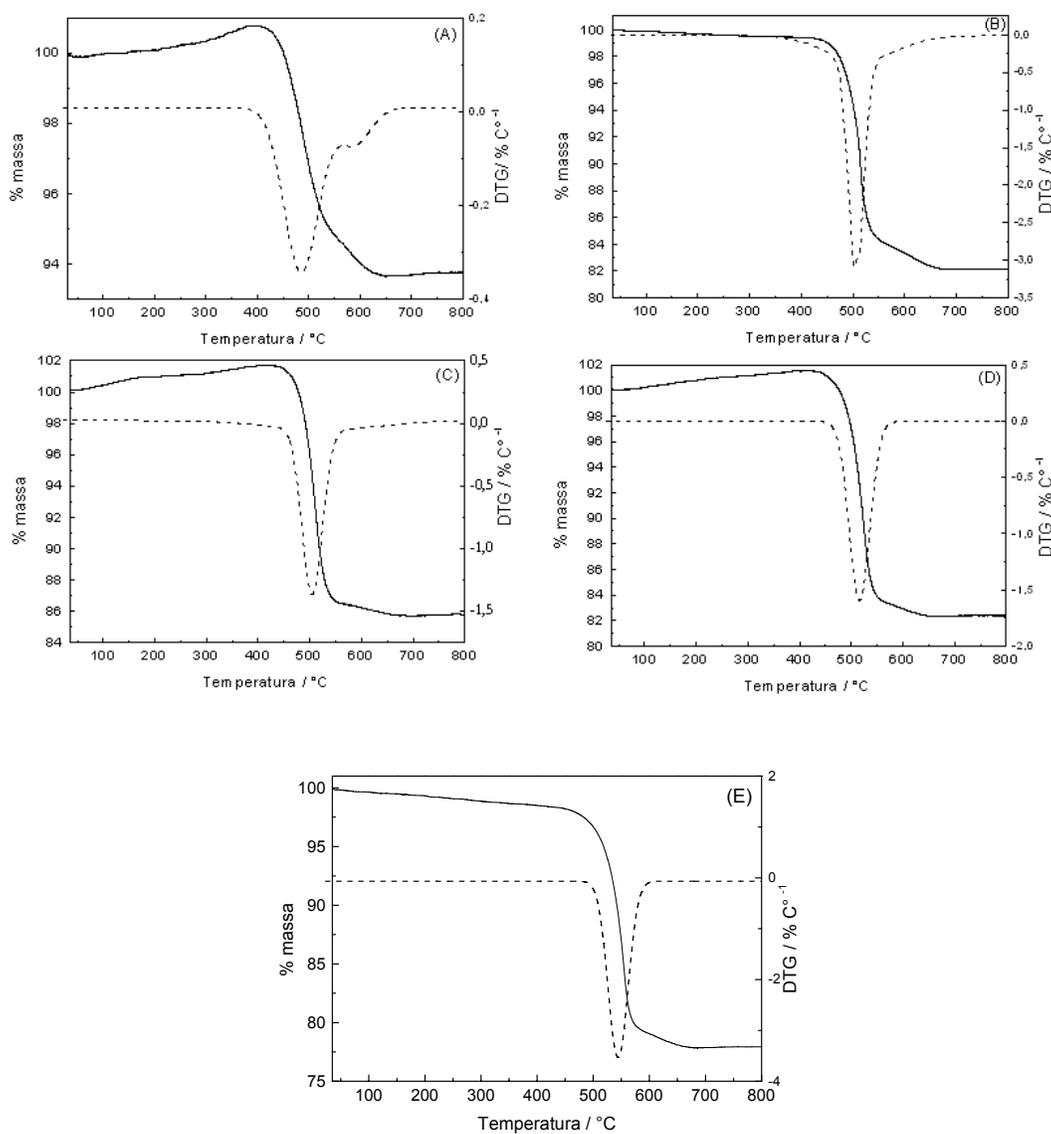


FIGURA 4.11. Termogramas dos produtos da reação a 900° C com CH₄ por 4 horas e empregando o catalisador Co/Al₂O₃: NTC-4h/5 (A), NTC-4h/25 (B), NTC-4h/50 (C), NTC-4h/75 (D), NTC-4h/90 (E).

TABELA 4.6. Perdas de massa ocorridas nas amostras sintetizadas a 900° C com CH₄ por 4h empregando o catalisador Co/Al₂O₃ calculadas pelos perfis da ATG e suas respectivas temperaturas.

Amostra	1° perda de massa (%)	Temperatura da 1° perda	2° perda de massa (%)	Temperatura da 2° perda	Perda Total (1° + 2° perdas)
NTC-4h/5	5	486° C	1	583° C	6%
NTC-4h/25	16	505° C	2	600° C	18%
NTC-4h/50	13	500° C	1	600° C	14%
NTC-4h/75	17	515° C	1	600° C	18%
NTC-4h/90	20	545° C	2	600° C	22%

As temperaturas para as primeiras perdas variaram enquanto para as segundas se mantiveram iguais. As primeiras perdas foram maiores e, excluindo a amostra com 5% de metano, tiveram valores próximos e podem ser relacionadas à oxidação dos NTCs. Quanto às segundas perdas, os valores e a temperatura nas quais ocorreram se encontram similares aos das amostras obtidas com 1h de reação (Tab. 4.3). Essa segunda perda pode, então, ser atribuída também à presença de outra forma de carbono como nanopartículas grafíticas.

Na Figura 4.12 podem ser observados os espectros Raman das amostras sintetizadas a 900° C com 4 horas de reação. Nos espectros apresentados podem ser vistos dois picos de absorção entre 1330 e 1335 cm⁻¹ e entre 1580 e 1590 cm⁻¹ característicos das bandas D e G, respectivamente. Pelas intensidades das bandas D (I_D) e G (I_G) puderam-se calcular as razões I_D/I_G que estão apresentados na Tabela 4.7.

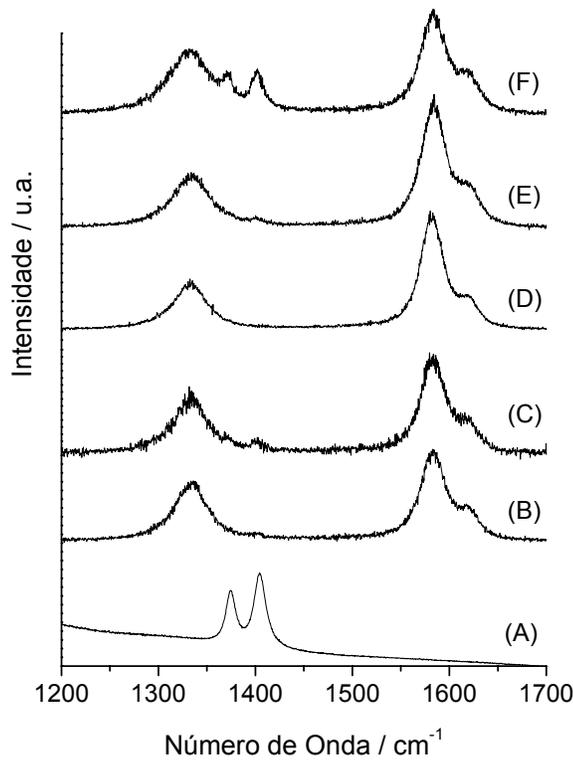


FIGURA 4.12. Espectros Raman das amostras sintetizadas a 900° C com CH₄ por 4h e empregando o catalisador Co/Al₂O₃: Precursor do Co/Al₂O₃ (A), NTC-4h/5 (B), NTC-4h/25 (C), NTC-4h/50 (D), NTC-4h/75 (E), NTC-4h/90 (F).

TABELA 4.7. Razões I_D/I_G calculadas para as amostras sintetizadas a 900° C por 4h com CH₄ e empregando o catalisador Co/Al₂O₃.

Amostra	I _D /I _G
NTC-4h/5	0,64
NTC-4h/25	0,58
NTC-4h/50	0,46
NTC-4h/75	0,41
NTC-4h/90	0,59

A presença da banda D indica a presença de nanotubos com defeitos estruturais. Porém os valores das razões das intensidades (Tab. 4.7) foram satisfatórios, tendo-se

uma banda G mais intensa do que a banda D (razões menores que 1). Uma melhor qualidade nos nanotubos formados foi conseguida para um teor de 75% de metano. Já a pior qualidade foi para o teor de 5% de metano. As duas bandas entre 1350 e 1450 cm^{-1} que aparecem nas amostras sintetizadas com 1h de reação também aparecem em algumas amostras sintetizadas com 4h e são indicativas da presença de catalisador, já que também estão presentes no espectro do precursor. Essas duas bandas não estão associadas às estruturas dos NTCs.

O aumento do tempo de reação de 1h para 4 h conduziu à formação de NTCs termicamente mais estáveis, com temperatura de oxidação ficando entre 486 e 545° C para as amostras obtidas com 4h de reação e em 480° C para todas as amostras obtidas com 1h de reação. O aumento do tempo de reação também conduziu a valores menores de I_D/I_G , o que significa síntese de NTCs com maior grau de grafitação. Os resultados da ATG e da espectroscopia Raman são concordantes, pois NTCs de melhor qualidade são mais estáveis termicamente.

4.1.2.3. Reação de 6 horas

A escolha pelo teor de 75% de metano para fazer a reação por 6 horas foi porque esse teor apresentou maior rendimento associado a uma boa qualidade de nanotubos formados nos tempos de reação de 1 e 4 horas. A seguir é apresentada uma tabela comparando as reações com 75% de metano.

TABELA 4.8. Rendimento e área específica dos produtos das reações com 75% de metano nos tempos de 1, 4 e 6 horas de reação a 900° C empregando o catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

	NTC-1h/75	NTC-4h/75	NTC-6h/75
Rendimento ($\text{g}_{\text{PRODUTO}}/\text{g}_{\text{CATALISADOR}}$)	0,19	0,26	0,27
S_g ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	<10	11	10

Um aumento no tempo de reação para 6h não causou aumento significativo no rendimento, e os baixos valores de área específica indicam baixa produção e a predominância de catalisador nas amostras. A seguir encontra-se o difratograma da amostra submetida ao tempo de reação de 6 horas.

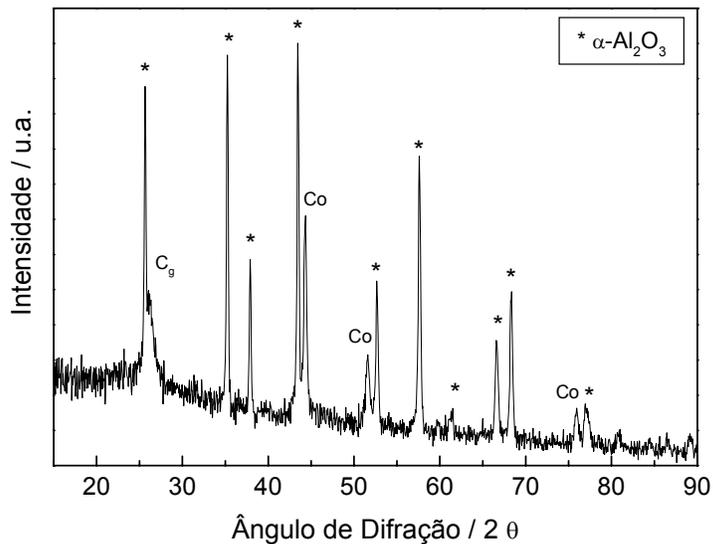


FIGURA 4.13. Difratoograma da amostra NTC-6h/75 sintetizada a 900 °C. C_g: carbono grafítico, Co: cobalto metálico.

De forma semelhante observado para os casos anteriores, no difratograma da Figura 4.13 são verificados picos de difração da α -alumina, de cobalto metálico com tamanho de partícula de 32 nm, e um pequeno ombro em $2\theta = 26^\circ$ associado a carbono grafítico.

Na Figura 4.14 é possível ver o perfil obtido da amostra sintetizada a 900° C com 6h de reação na análise termogravimétrica e, como nos casos anteriores, há duas regiões de perda de massa (a segunda região, por ser muito pequena, fica difícil de ser observada pelo gráfico da derivada, sendo mais fácil sua visualização pelo gráfico de perda de massa). Na Tabela 4.9 estão as porcentagens destas perdas e as temperaturas onde ocorrem.

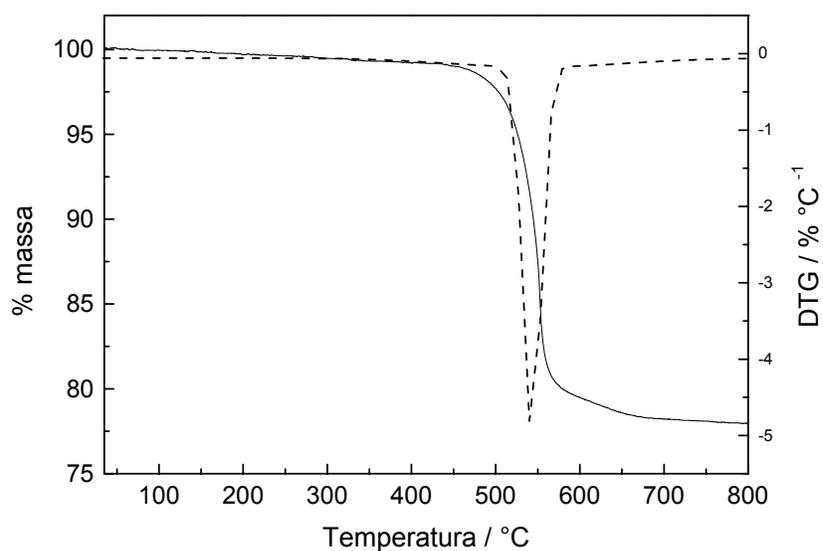


FIGURA 4.14. Termograma da amostra sintetizada a 900° C com CH₄ em 6h: NTC-6h/75.

TABELA 4.9. Perdas de massa ocorridas na amostra submetida a um tempo de reação de 6 horas a 900° C com CH₄ e catalisador Co/Al₂O₃ calculadas pelos perfis da ATG e suas respectivas temperaturas.

Amostra	1° perda de massa (%)	Temperatura da 1° perda	2° perda de massa (%)	Temperatura da 2° perda	Perda Total (1° + 2° perdas)
NTC-6h/75	19	550° C	2	600° C	21%

A primeira perda em 550° C pode estar relacionada à oxidação dos NTCs. A segunda perda de massa, ocorrida na mesma temperatura das demais amostras, pode estar relacionada à mesma natureza de carbono formado, ou seja, à oxidação de estruturas de carbono mais ordenadas como nanopartículas de carbono grafítico. Vale ressaltar que o rendimento calculado pela termogravimetria é muito similar à variação de massa ocorrida durante a síntese, indicando que todo o material sintetizado foi efetivamente oxidado.

O espectro Raman obtido do produto da reação a 900° C em 6 horas é apresentado na Figura 4.15.

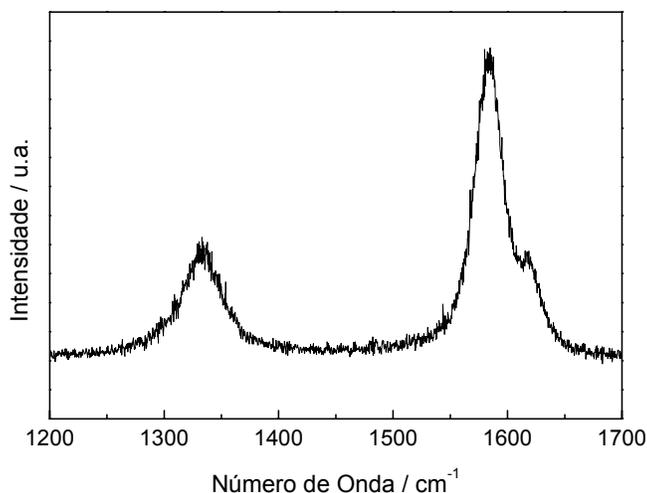


FIGURA 4.15. Espectro Raman do produto sintetizado a 900° C com CH₄ durante 6h: NTC-6h/75.

Pode-se observar a presença da banda D em 1335 cm⁻¹ e da banda G em 1584 cm⁻¹. A razão entre as intensidades dessas bandas (I_D/I_G) foi de 0,35, o que é um fator indicativo de uma boa qualidade em NTCs formados.

Para o mesmo teor de metano (75%), o aumento do tempo de reação não conduziu a um aumento significativo de rendimento, mas a uma melhora muito pronunciada na qualidade dos NTCs formados. O valor de 0,35 da razão entre as intensidades das bandas D e G encontrado para a amostra sintetizada com 6h de reação é um valor muito baixo. Para fins de comparação, o menor valor encontrado na pesquisa da literatura foi de 0,32 (LI *et al.*, 2005). Neste trabalho, os autores reportaram a síntese de MWCNTs com alto grau de grafitação.

Para todas as amostras sintetizadas empregando o catalisador 11% Co/Al₂O₃ provavelmente não há a presença de SWCNTs porque na análise Raman, a banda R (modo vibracional RBM) característica de SWCNTs, não foi observada, e por isso, a faixa de 100 – 300 cm⁻¹ foi omitida em todos espectros apresentados. Porém, nanofibras de carbono podem ter sido sintetizadas, já que nas micrografias foram

observados filamentos de diâmetros acima de 100 nm, valor característico desse tipo de material.

4.2. Conclusões parciais

Comparando os resultados obtidos empregando o catalisador de cobalto em alumina, tanto o aumento no teor de metano quanto o aumento no tempo de reação conduziram a um aumento no rendimento. Porém, esse aumento não foi tão significativo quando o tempo de reação era variado, verificando que este catalisador se apresentou pouco reativo na produção de nanotubos de carbono, apesar dos mesmos apresentarem qualidades muito boas, onde algumas razões I_D/I_G foram muito menores que 1. Os resultados obtidos indicaram que o tempo de reação não influencia muito no rendimento, mas influencia na qualidade dos nanotubos formados e na estabilidade térmica desses materiais, pois a amostra NTC-6h/75 foi a que apresentou menor razão entre as intensidades das bandas D e G no Raman e maior temperatura de oxidação. O teor de metano também é importante, sendo que o teor ideal encontrado foi o de 75% para todos os tempos de reação. Se rendimentos mais elevados tivessem sido obtidos, a etapa de remoção do catalisador não seria necessária porque este seria uma pequena porcentagem em relação à amostra total. Porém isso não foi alcançado e a purificação dos nanotubos seria uma etapa muito importante. Todavia, não foi possível remover a alumina por tratamentos ácidos e básicos. Baixos rendimentos e emprego de métodos mais sofisticados e caros para a purificação dos NTCs fazem desse catalisador pouco atrativo.

Não sendo possível a remoção da alumina para obter apenas nanotubos de carbono, buscou-se o emprego de outro suporte, o carbonato de cálcio, de mais fácil solubilização.

4.3. Emprego do catalisador Co/CaCO₃

4.3.1. Caracterização do precursor Co₃O₄/CaCO₃ com diferentes teores de cobalto

Na Tabela 4.10 são mostrados os valores de área específica (S_g) e os teores de cobalto para os três precursores obtidos por fisissorção de N₂ e FRX, respectivamente.

TABELA 4.10. Valores de área específica (S_g) e teores de cobalto dos precursores do catalisador x% Co/CaCO₃.

Catalisador	S_g (m ² g ⁻¹)	Teor de Co (% m/m)
2,5% Co/CaCO ₃	<10	2,3
5% Co/CaCO ₃	<10	4,5
12% Co/CaCO ₃	16	11

Os teores de cobalto calculados pela técnica de FRX estão próximos dos teores teóricos desejados, o que indica que o método da combustão foi eficiente para incorporar o cobalto nos precursores. Já os valores de área específica das três amostras foram bastante baixos, o que está de acordo com o fato do CaCO₃ ser um material não-poroso.

Na Figura 4.16 estão os difratogramas dos precursores com diferentes teores de cobalto onde podem ser observados picos de difração característicos de carbonato de cálcio e de Co₃O₄. Apesar dos baixos valores de área e elevados teores de Co, os picos do Co₃O₄ são bastante fracos quando comparados aos do CaCO₃. O programa JADE, utilizando a equação de Scherrer, foi usado para calcular o tamanho das partículas de Co₃O₄, e nos precursores contendo 12% e 5% de Co essas partículas possuem o mesmo tamanho de 15 nm. Devido à baixa intensidade do pico de difração do óxido de cobalto para o catalisador contendo 2,5% do metal não foi possível calcular o tamanho de partícula, apenas afirmar que é menor do que 15 nm.

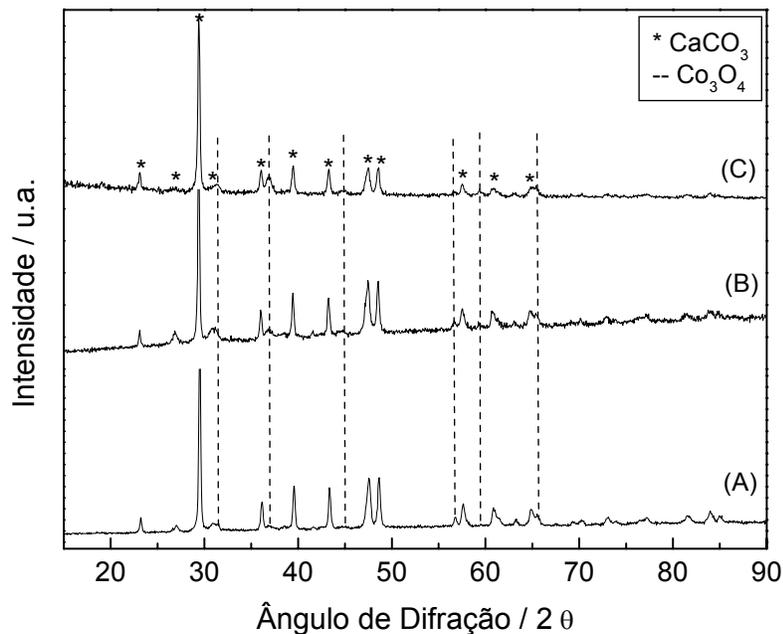


FIGURA 4.16. Difratoogramas dos precursores do x% Co/ CaCO_3 : 2,5% Co (A), 5% Co (B), 12% Co (C).

A Figura 4.17 mostra os perfis de formação de água (acompanhamento do sinal do íon $m/z=18$), de CO (acompanhamento do sinal do íon $m/z=28$) e de CO_2 (acompanhamento do sinal do íon $m/z=44$) obtidos durante a redução com H_2 puro da amostra com 12% de cobalto. Na faixa de temperatura estudada, o perfil de formação de água apresenta dois picos. O primeiro, com máximo em 430° C, é devido à redução do Co^{+3} para Co^{+2} , e o segundo, com máximo em 690° C, é devido à redução do Co^{+2} para Co^0 . O perfil de formação dos gases CO_2 e CO apresenta apenas um pico em 670° C, que corresponde à temperatura de decomposição do suporte presente no precursor que é o carbonato de cálcio. As amostras dos precursores contendo 5% e 2,5% de Co apresentaram perfis semelhantes.

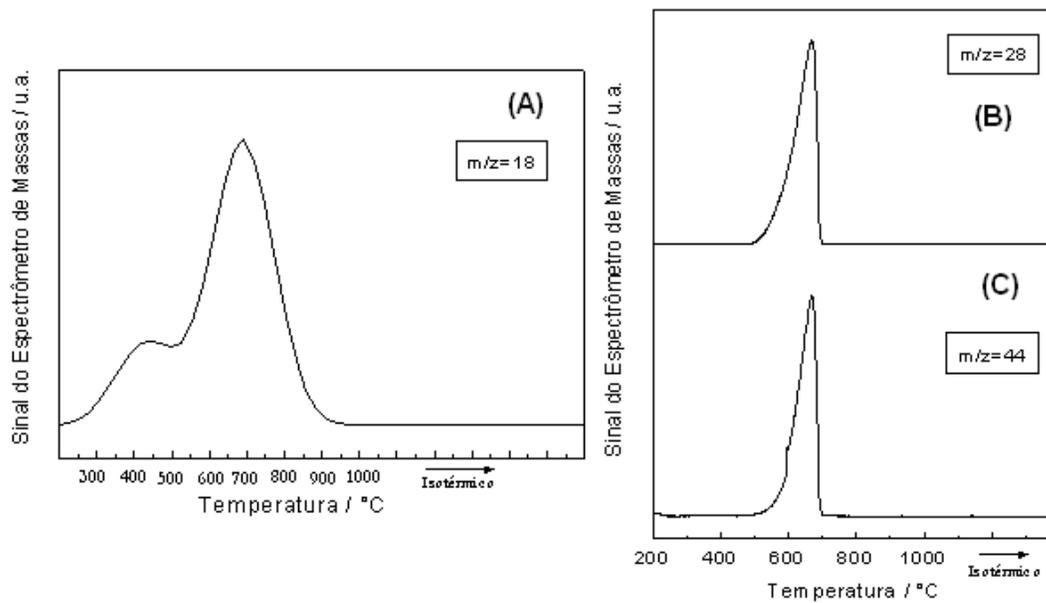


FIGURA 4.17. Perfis de formação de H₂O (A), de CO (B) e de CO₂ (C), obtidos durante o TPR do precursor do catalisador 12% Co/CaCO₃.

A Figura 4.18 apresenta os perfis de decomposição térmica dos precursores do catalisador x% Co/CaCO₃ e, na Tabela 4.11, estão registradas as perdas de massa e as temperaturas em que elas ocorreram.

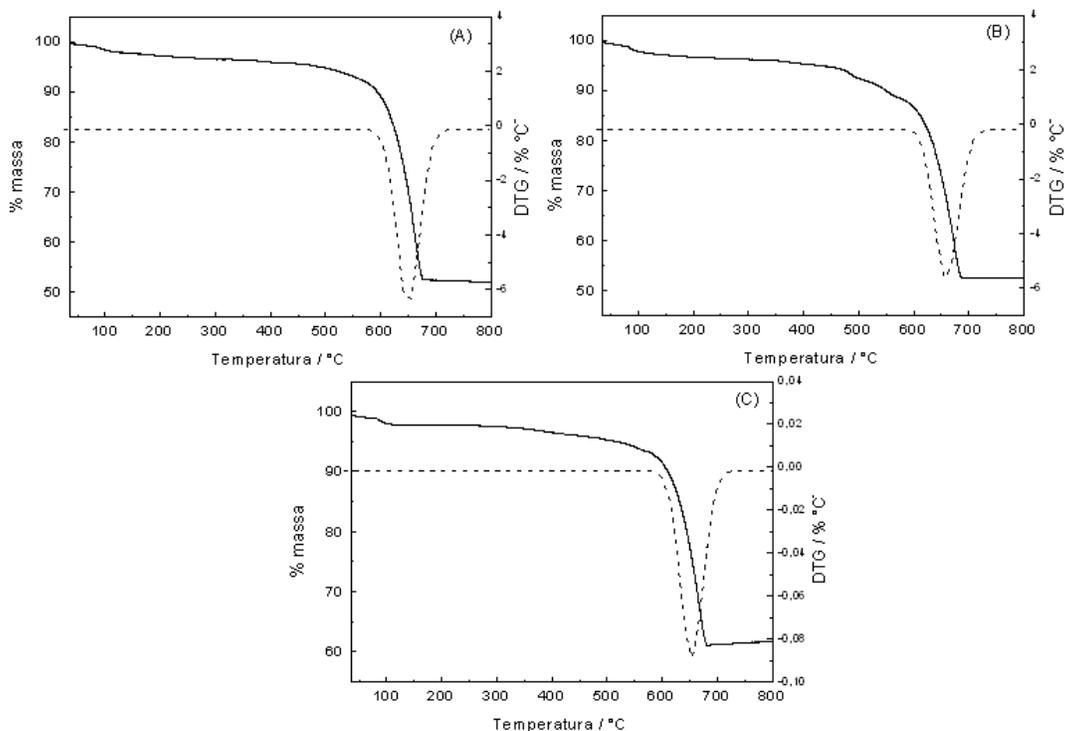


FIGURA 4.18. Perfis da decomposição térmica dos precursores do catalisador x% Co/CaCO₃: 2,5% Co (A), 5% Co (B), 12% Co (C).

TABELA 4.11. Perdas de massa e temperaturas nas quais ocorreram nos precursores do catalisador x% Co/CaCO₃.

Catalisador	1° perda de massa (%)	Temperatura da 1° perda	2° perda de massa (%)	Temperatura da 2° perda
2,5% Co/CaCO ₃	2	100° C	43	650° C
5% Co/CaCO ₃	2	100° C	42	650° C
12% Co/CaCO ₃	2	100° C	37	650° C

Por ser pequena e ocorrer a uma temperatura baixa (100° C), a primeira perda provavelmente está relacionada à saída de água dos precursores. Já a segunda perda, em 650° C, está relacionada à decomposição do carbonato de cálcio em óxido de cálcio e dióxido de carbono, e está coerente com a temperatura obtida na análise de TPR que foi de 670° C.

Para a síntese de NTCs, no processo de ativação dos precursores, os mesmos são aquecidos sob fluxo de H_2 da temperatura ambiente até $700^\circ C$ e, portanto, é esperado que a decomposição do carbonato ocorra e que ao final da reação esteja presente somente o óxido de cálcio, o produto da decomposição. Desta forma, a forma ativa do catalisador é Co/CaO .

4.3.2. Síntese de Nanotubos de Carbono

Os resultados serão apresentados em função do teor de cobalto no catalisador empregado na síntese dos nanotubos de carbono: do maior (12%) para o menor (2,5%).

4.3.2.1. Catalisador 12% $Co/CaCO_3$

A primeira reação para a produção de NTCs empregando esse catalisador utilizou o metano como a fonte de hidrocarboneto e uma temperatura de $900^\circ C$, mesmas condições do catalisador de cobalto suportado em alumina. Na Figura 4.19 se encontra o difratograma obtido após a reação por 1h e, para fins de comparação, o difratograma do precursor do catalisador 12% $Co/CaCO_3$ também é apresentado.

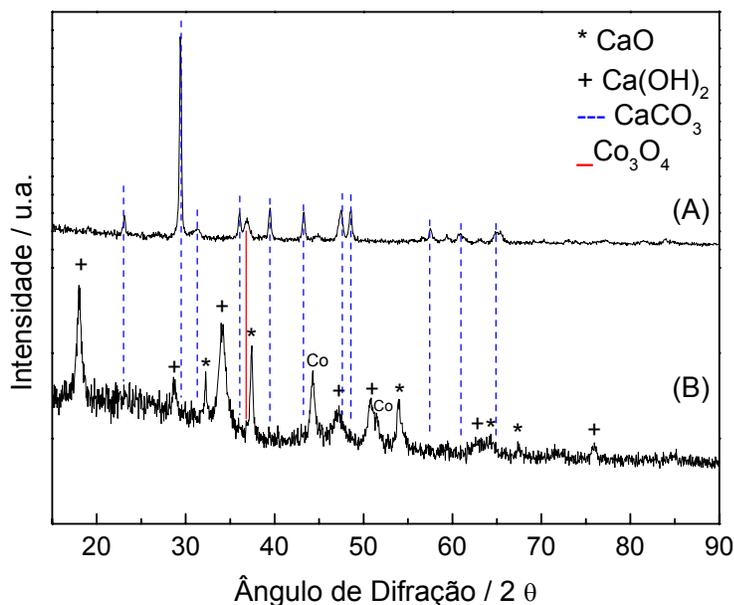


FIGURA 4.19. Difratogramas do precursor do catalisador 12% $Co/CaCO_3$ (A) e da amostra 12Co-NTC-1h/50 CH_4 (B). Co: cobalto metálico.

No difratograma da Figura 4.19 (B) podem ser observadas difrações características de cobalto metálico, óxido de cálcio e hidróxido de cálcio. Este último é formado devido à hidratação do óxido de cálcio com a exposição e manipulação da amostra na atmosfera. Durante a redução/reacção há formação de CaO, e quando a amostra é exposta à atmosfera e guardada, entra em contato com a umidade do ar e a reacção de formação do hidróxido se processa lentamente. Nenhum pico de difração referente à carbono grafítico é verificado. Quanto ao rendimento calculado para a reacção, este foi nulo, ou seja, não houve formação de produto, somente a decomposição do carbonato e a redução do óxido de cobalto.

Sem a produção de NTCs utilizando metano, optou-se pelo acetileno como fonte de carbono e por uma redução da temperatura da reacção para 700° C. A seguir serão apresentados esses resultados.

A Tabela 4.12 mostra os valores de área específica (S_g) e de rendimentos referentes às reacções com acetileno a 700° C.

TABELA 4.12. Áreas específicas (S_g) antes e após a purificação e rendimento dos produtos das reacções com acetileno a 700° C empregando o catalisador 12% Co/CaCO₃.

Amostra	Rendimento	S_g (m ² g ⁻¹)
	(g _{PRODUTO} /g _{CATALISADOR})	antes → após
12Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂	0,74	61 → 124
12Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂	1,69	80 → 109
12Co-NTC-1h/50C ₂ H ₂	3,56	88 → 98
12Co-NTC-2h/50C ₂ H ₂	4,86	70 → 80
12Co-NTC-3h/50C ₂ H ₂	7,85	56 → 62

Para o mesmo teor de acetileno, um aumento no tempo de reacção conduziu a um aumento do rendimento, porém a um decréscimo no valor de área específica. Todas as amostras tiveram um aumento no valor da área específica após a purificação. Provavelmente esse aumento ocorreu por causa da remoção do catalisador no tratamento ácido. Apesar do menor valor de rendimento, o produto

purificado obtido da reação com 25% de acetileno foi o que apresentou maior valor de área.

A Figura 4.20 mostra os difratogramas das amostras obtidas nas reações a 700°C com 50% de acetileno nos tempos de 0,5, 1, 2 e 3 horas, antes (à esquerda) e após (à direita) a purificação. Já a Figura 4.21 apresenta os difratogramas das amostras obtidas na reação a 700°C por 0,5h com 25% de acetileno antes e após o procedimento de purificação para remoção do catalisador.

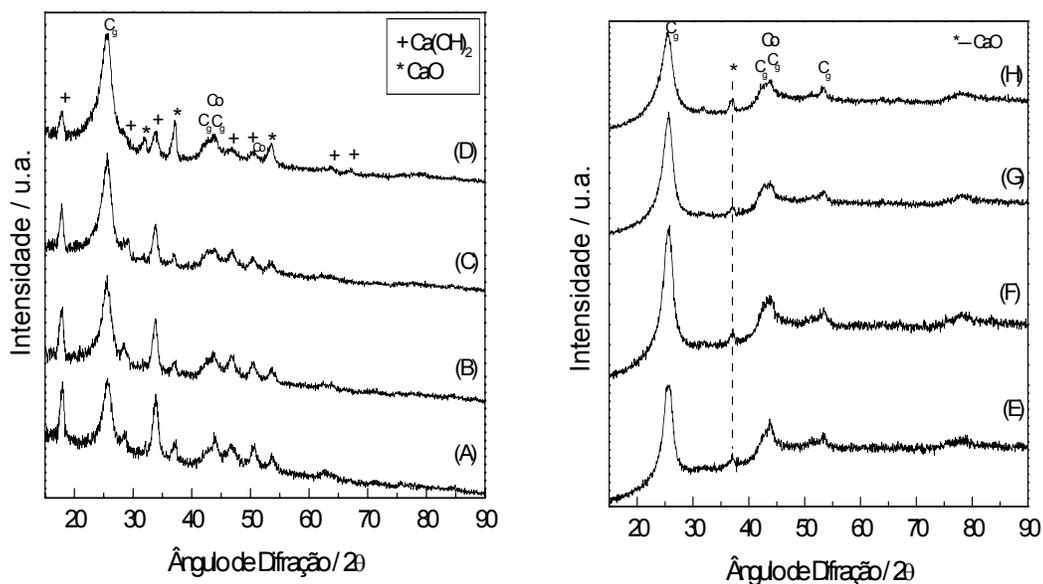


FIGURA 4.20. Difratogramas dos produtos obtidos das reações a 700° C com 50% de acetileno nos tempos de 0,5, 1, 2 e 3 horas. Antes da purificação (esquerda): 12Co-NTC-0,5h/50C₂H₂ (A), 12Co-NTC-1h/50C₂H₂ (B), 12Co-NTC-2h/50C₂H₂ (C), 12Co-NTC-3h/50C₂H₂ (D). Após purificação (direita): 12Co-NTC-0,5h/50C₂H₂-P (E), 12Co-NTC-1h/50C₂H₂-P (F), 12Co-NTC-2h/50C₂H₂-P (G), 12Co-NTC-3h/50C₂H₂-P (H). C_g: carbono grafitico. Co: cobalto metálico.

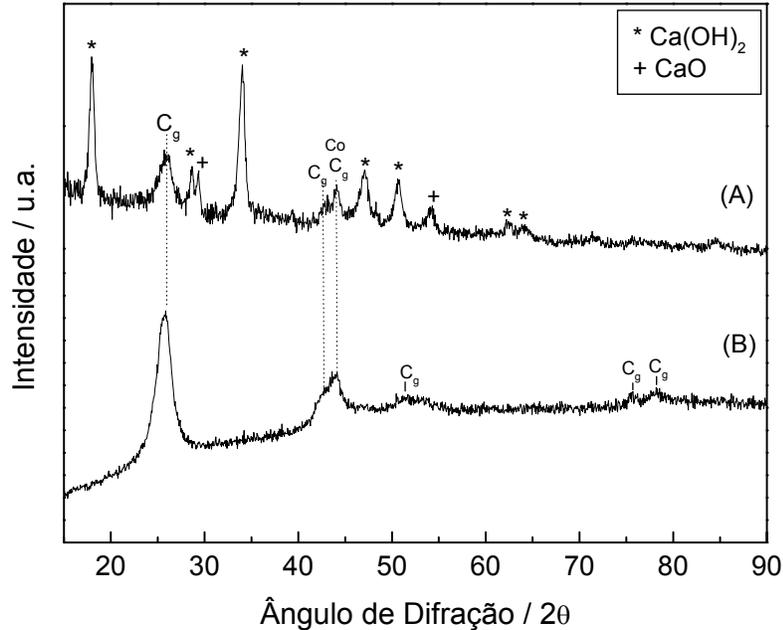
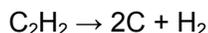


FIGURA 4.21. Difratomogramas dos produtos obtidos das reações com 25% de acetileno a 700° C por 0,5h empregando o catalisador 12% Ca/CO₃ antes (A) e após (B) a purificação. C_g: carbono grafítico. Co: cobalto metálico.

Nos difratogramas dos produtos obtidos nas reações a 700° C com 50% e 25% de acetileno antes da purificação (Figs. 4.20 e 4.21) difrações características de óxido de cálcio (formado quando o carbonato se decompõe), de hidróxido de cálcio (devido à hidratação do óxido de cálcio), cobalto metálico (por causa da redução do Co₃O₄), e difrações que podem ser associadas a carbono grafítico estão presentes. No difratograma do produto purificado da reação com 25% de acetileno (Fig. 4.21), os picos de difração do óxido de cálcio e do hidróxido não aparecem, o que sugere que o processo de purificação foi eficiente para a remoção desses compostos. As difrações características de carbono grafítico permaneceram, pois o tratamento ácido não é capaz de solubilizar as estruturas de carbono.

Já nos difratogramas dos produtos purificados da reação com 50% de acetileno (Fig. 4.20), não há difrações do hidróxido de cálcio, mas um pequeno pico referente ao óxido de cálcio pode ser observado. Como para as reações com 50% de acetileno foram obtidos rendimentos muito maiores do que para a reação com 25%, pode ter

ocorrido que algumas pequenas partículas de óxido tenham sido encapsuladas por estruturas de carbono, ficando difícil de solubilizá-las durante o procedimento de purificação. A baixa intensidade do pico sugere que muito pouco do óxido ficou encapsulado. Quanto ao cobalto metálico, fica difícil verificar nos difratogramas de todas as amostras purificadas se ainda está nas amostras, pois o pico se sobrepõe aos picos associados a carbono grafítico. É bem provável que ainda haja cobalto metálico nas amostras, pois as partículas de metal são as mais fáceis de serem encapsuladas por estruturas de carbono e não são solubilizadas durante a purificação. Possivelmente todo Co_3O_4 se reduziu a cobalto metálico, já que a temperatura de reação foi de 700°C , um pouco mais alta do que a temperatura do máximo do segundo pico mostrado no perfil da análise de TPR da Figura 4.17. Há também que considerar a decomposição do acetileno durante a reação, segundo a equação:



O H_2 gerado pode contribuir para a redução da partícula de óxido.

As Figuras 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25 exibem os perfis de decomposição térmica dos produtos sintetizados na reação com 50% de acetileno por 0,5h, 1h, 2h e 3h, respectivamente. A Figura 4.26 mostra o perfil do produto sintetizado na reação a 700°C com 25% de acetileno por 0,5h. A seguir, uma tabela é apresentada com os valores de perda de massa calculados pelos perfis obtidos.

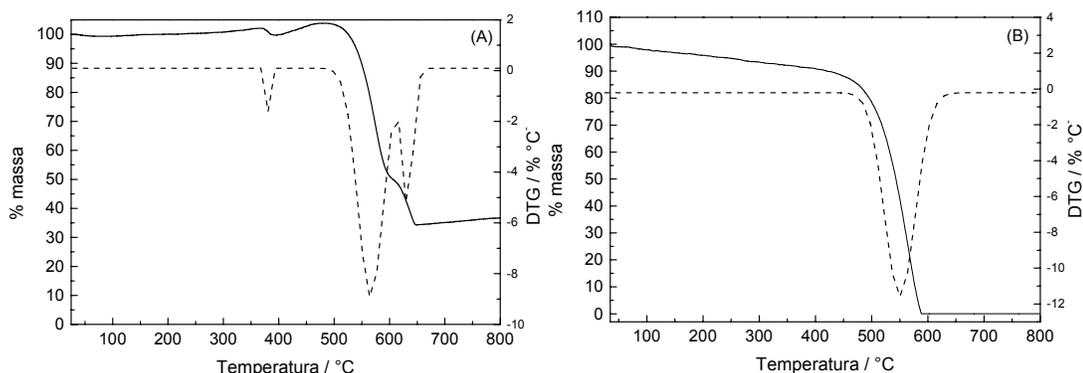


FIGURA 4.22. Perfis de decomposição térmica do produto obtido na reação a 700°C com 50% de acetileno por 0,5h empregando o catalisador 12% Co/CaCO_3 : 12Co-NTC-0,5h/50 C_2H_2 (A) e 12Co-NTC-0,5h/50 C_2H_2 -P (B).

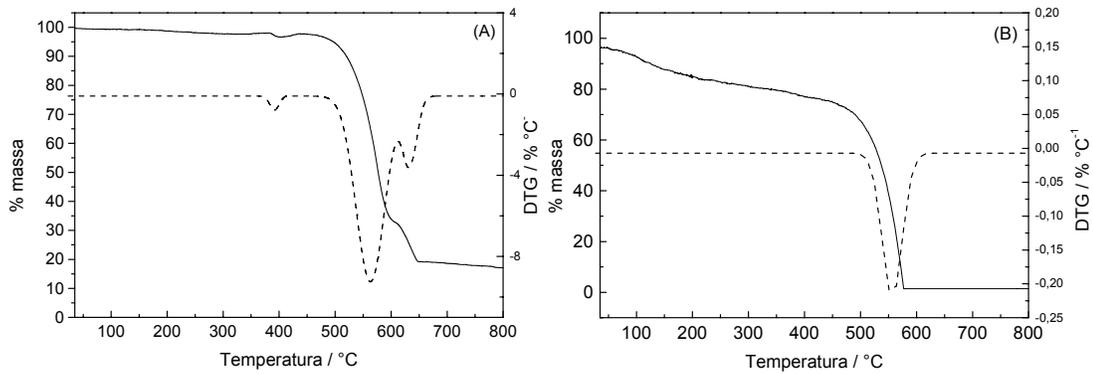


FIGURA 4.23. Perfis de decomposição térmica do produto obtido na reação a 700° C com 50% de acetileno por 1h empregando o catalisador 12% Co/CaCO₃: 12Co-NTC-1h/50C₂H₂ (A) e 12Co-NTC-1h/50C₂H₂-P (B).

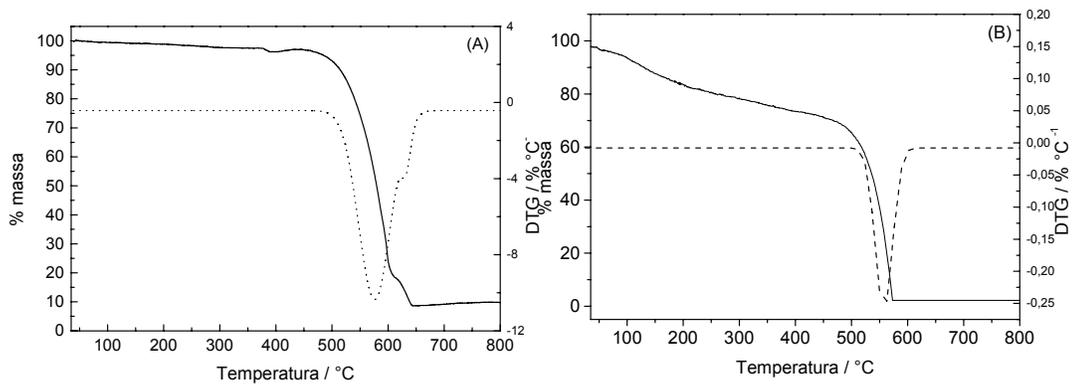


FIGURA 4.24. Perfis de decomposição térmica do produto obtido na reação a 700° C com 50% de acetileno por 2h empregando o catalisador 12% Co/CaCO₃: 12Co-NTC-2h/50C₂H₂ (A) e 12Co-NTC-2h/50C₂H₂-P (B).

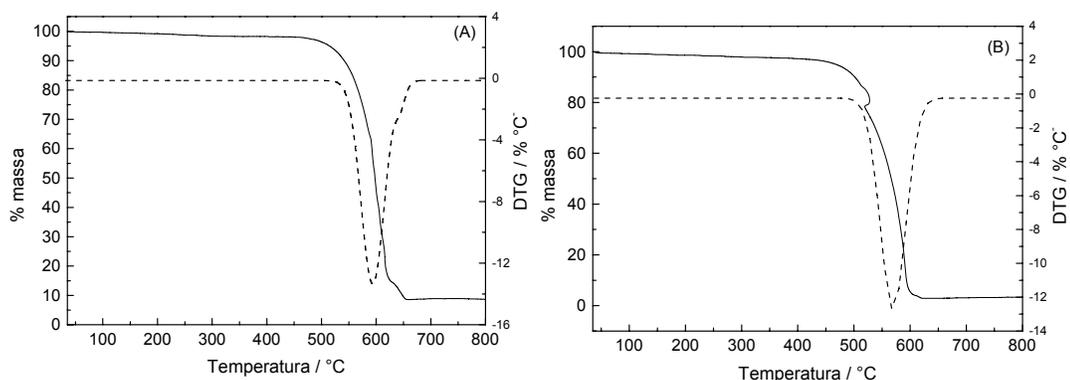


FIGURA 4.25. Perfis de decomposição térmica do produto obtido na reação a 700° C com 50% de acetileno por 3h empregando o catalisador 12% Co/CaCO₃: 12Co-NTC-3h/50C₂H₂ (A), 12Co-NTC-3h/50C₂H₂-P (B).

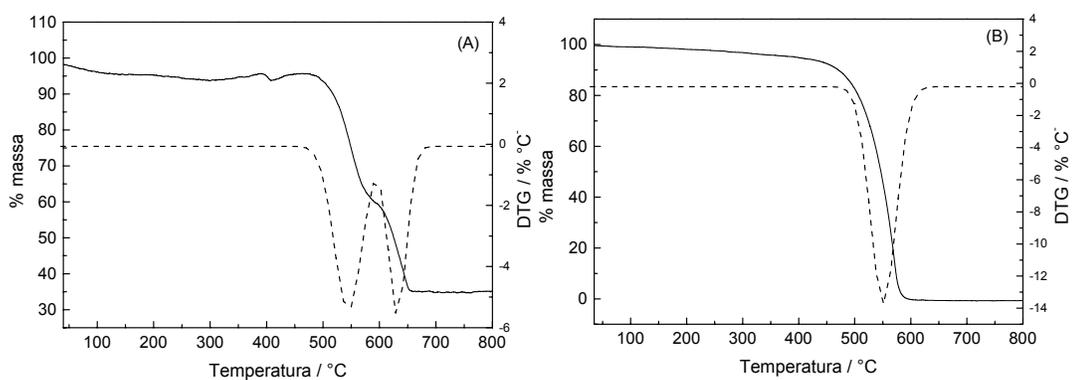


FIGURA 4.26. Perfis de decomposição térmica do produto obtido na reação a 700° C com 25% de acetileno por 0,5h empregando o catalisador 12% Co/CaCO₃: 12Co-NTC-0,5h/25C₂H₂ (A), 12Co-NTC-0,5h/25C₂H₂-P (B).

TABELA 4.13. Perdas de massa e temperaturas em que ocorrem tais perdas dos produtos obtidos nas reações a 700° C com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 12% Co/CaCO₃.

Amostra	1° perda de massa (Temperatura)	2° perda de massa (Temperatura)	Perda de massa total
12Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂	36% (547° C)	25% (630° C)	61%
12Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ –P	99% (550° C)	—	99%
12Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂	54% (564° C)	16% (630° C)	70%
12Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ –P	99% (550° C)	—	99%
12Co-NTC-1h/50C ₂ H ₂	63% (562° C)	14% (630° C)	77%
12Co-NTC-1h/50C ₂ H ₂ –P	99% (557° C)	—	99%
12Co-NTC-2h/50C ₂ H ₂	78% (577° C)	10% (632° C)	88%
12Co-NTC-2h/50C ₂ H ₂ –P	98% (558° C)	—	98%
12Co-NTC-3h/50C ₂ H ₂	83% (594° C)	6% (644° C)	89%
12Co-NTC-3h/50C ₂ H ₂ –P	96% (567° C)	—	96%

Analisando os perfis de decomposição térmica (Fig. 4.23 a Fig. 4.27) e a Tabela 4.13 observa-se que algumas amostras apresentaram uma pequena perda de massa (<2%) em 380° C, que não apareceu nos perfis das amostras purificadas. Esta perda pode estar relacionada à presença do catalisador. Há também um aumento de massa antes da 1° decomposição de algumas amostras não purificadas que pode estar associado à oxidação do cobalto metálico presente no catalisador. As temperaturas onde ocorreram as primeiras perdas ficaram na faixa de 547° C – 594° C, onde a menor temperatura foi obtida para o produto não purificado obtido na reação com 25% de acetileno. Verifica-se que esta perda aumentou com o aumento do teor de acetileno e, para o mesmo teor, aumentou com o aumento do tempo de reação e, por isso, pode estar relacionada à oxidação de nanotubos de carbono. A segunda perda de massa ficou em torno de 630° C – 640° C e não ocorreu nas amostras purificadas, então, pode ser relacionada há presença de Ca(OH)₂ que está presente em todas as amostras após a síntese e ausente nas amostras purificadas. Os difratogramas

revelaram que o aumento do tempo de reação faz com que as difrações características do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diminuam de intensidade. De fato, a Tabela 4.13 mostrou que a porcentagem da segunda perda de massa diminuiu com o aumento do tempo de reação por causa da menor quantidade de hidróxido presente.

O tratamento ácido utilizado foi eficiente para a remoção do catalisador, pois uma porcentagem de 99% de perda de massa foi alcançada na maioria das amostras purificadas. A exceção foi a amostra 12Co-NTC-3h/50 C_2H_2 que alcançou 96% de perda de massa, permanecendo ainda com aproximadamente 4% de resíduo de catalisador, possivelmente o maior rendimento obtido para essa amostra (7,85 $\text{g}_{\text{PRODUTO}}/\text{g}_{\text{CATALISADOR}}$) dificultou a remoção de todas as partículas de catalisador.

Os espectros Raman dos produtos obtidos nas reações a 700° C com 25% e 50% de acetileno antes e após a purificação são apresentadas nas Figuras 4.27 e 4.28, respectivamente.

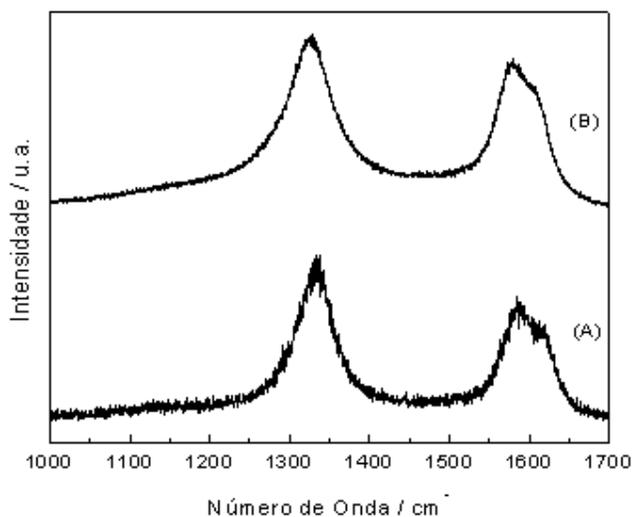


FIGURA 4.27. Espectro Raman dos produtos da reação a 700° C por 0,5h com 25% de acetileno empregando o catalisador 12% Co/ CaCO_3 : 12Co-NTC-0,5h/25 C_2H_2 (A) - 12Co-NTC-0,5h/25 C_2H_2 -P (B).

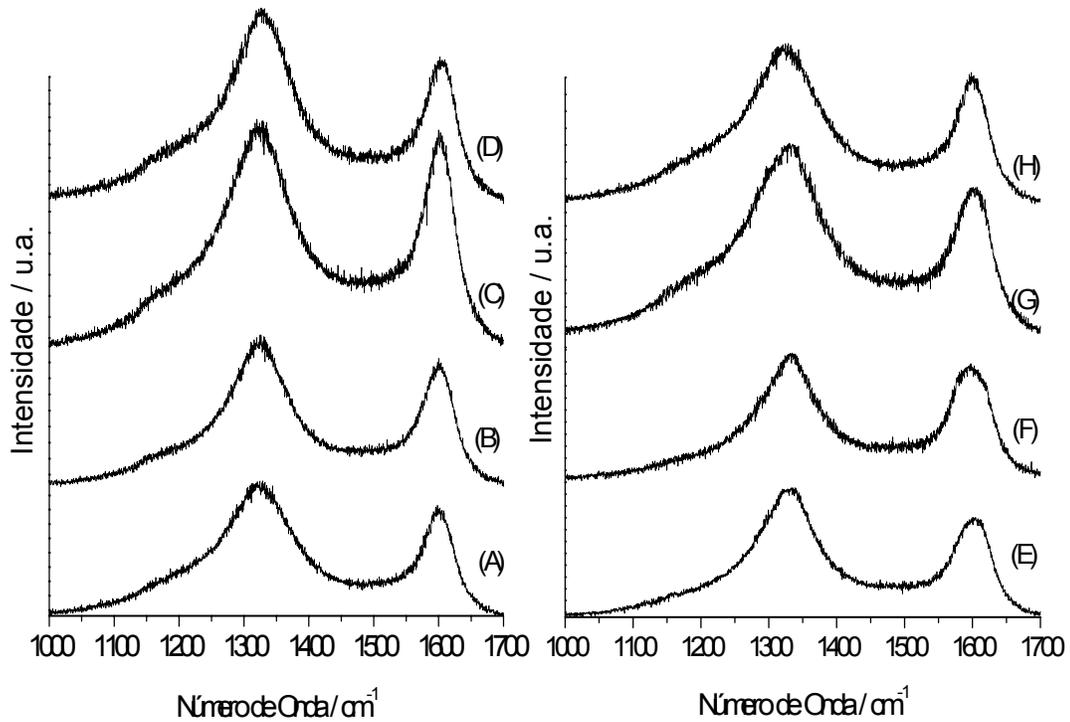


FIGURA 4.28. Espectros Raman dos produtos da reação a 700° C com 50% de acetileno empregando o catalisador 12% Co/CaCO₃. Antes da purificação (esquerda): 12Co-NTC-0,5h/50C₂H₂ (A), 12Co-NTC-1h/50C₂H₂ (B), 12Co-NTC-2h/50C₂H₂ (C), 12Co-NTC-3h/50C₂H₂ (D). Após purificação (direita): 12Co-NTC-0,5h/50C₂H₂ -P (E), 12Co-NTC-1h/50C₂H₂ -P (F), 12Co-NTC-2h/50C₂H₂ -P (G) e 12Co-NTC-3h/50C₂H₂ -P (H).

Pelos espectros Raman apresentados anteriormente calculou-se a razão entre a intensidade da banda D (I_D) e a intensidade da banda G (I_G) para cada amostra e, conforme dito, essa razão é um parâmetro de qualidade para os filamentos de carbono formados. Na Tabela 4.14 os valores I_D/I_G obtidos para cada amostra são apresentados.

TABELA 4.14. Razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para os produtos das reações a 700° C com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 12% Co/CaCO₃.

Amostra	I_D/I_G
12Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂	1,36
12Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ –P	1,24
12Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂	1,33
12Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ –P	1,34
12Co-NTC-1h/50C ₂ H ₂	1,31
12Co-NTC-1h/50C ₂ H ₂ –P	1,35
12Co-NTC-2h/50C ₂ H ₂	1,25
12Co-NTC-2h/50C ₂ H ₂ –P	1,35
12Co-NTC-3h/50C ₂ H ₂	1,32
12Co-NTC-3h/50C ₂ H ₂ –P	1,31

Os espectros Raman da Fig. 4.27 e Fig. 4.28 exibem dois picos em 1330 cm⁻¹ (banda D) e 1600 cm⁻¹ (banda G), o primeiro um pouco mais intenso do que o segundo, o que nos fornece a síntese de estruturas tubulares de carbono com baixo grau de grafitação devido à presença de defeitos em suas folhas de grafeno. O processo de purificação aparentemente não prejudicou estruturalmente as amostras, apenas a amostra 12Co-NTC-2h/50C₂H₂ –P teve um pequeno aumento no valor de I_D/I_G de 1,25 para 1,35. A variação do tempo e teor de acetileno não conduziu a grandes alterações na qualidade dos NTCs.

Os resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura dos produtos purificados obtidos das reações com 50% e 25% de acetileno e empregando o catalisador 12% Co/CaCO₃ são mostrados nas figuras a seguir. As Figuras 4.29 e 4.30 são as imagens obtidas de duas regiões e ampliações diferentes do produto da reação com 50% de acetileno por 0,5 h.

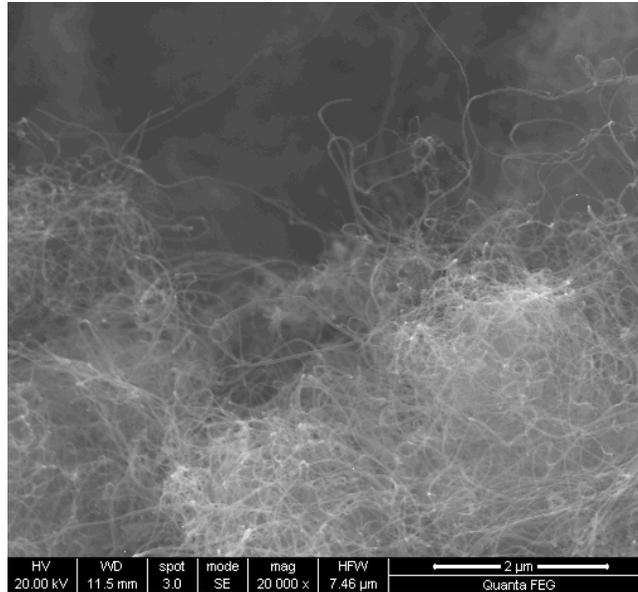


FIGURA 4.29. Micrografia da amostra 12Co-NTC-0,5h/50C₂H₂-P de uma dada região e ampliação de vinte mil vezes.

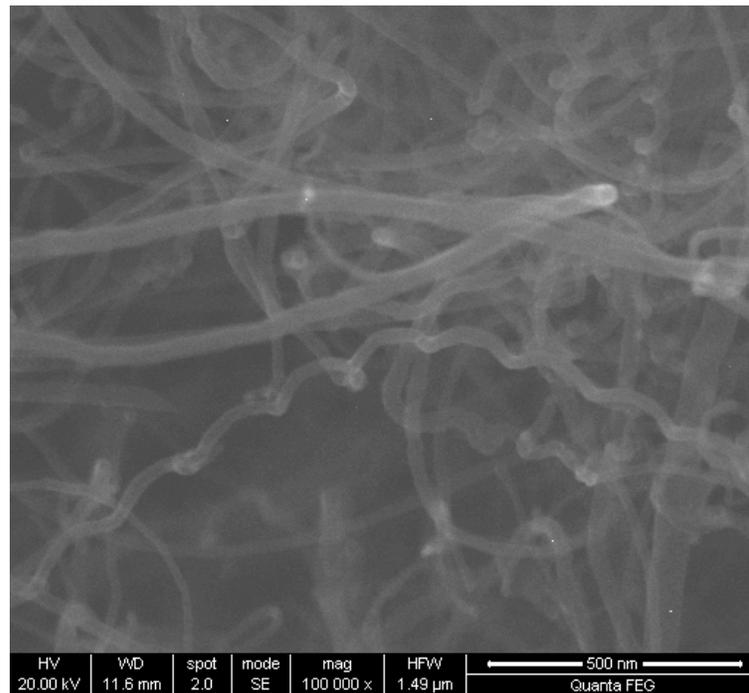


FIGURA 4.30. Micrografia da amostra 12Co-NTC-0,5h/50C₂H₂-P de uma outra região e ampliação de cem mil vezes.

As Figuras 4.31 e 4.32 são as imagens obtidas de duas regiões diferentes e com ampliações também diferentes do produto da reação com 50% de acetileno por 1h.

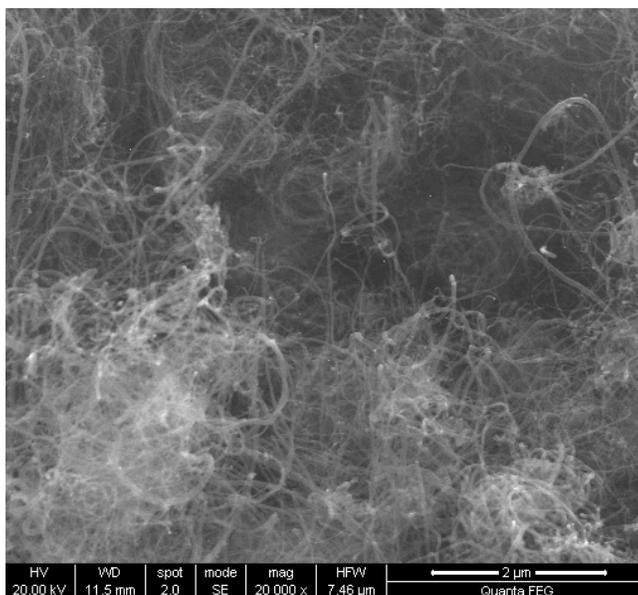


FIGURA 4.31. Micrografia do produto 12Co-NTC-1h/50C₂H₂-P de uma dada região e ampliação de vinte mil vezes.

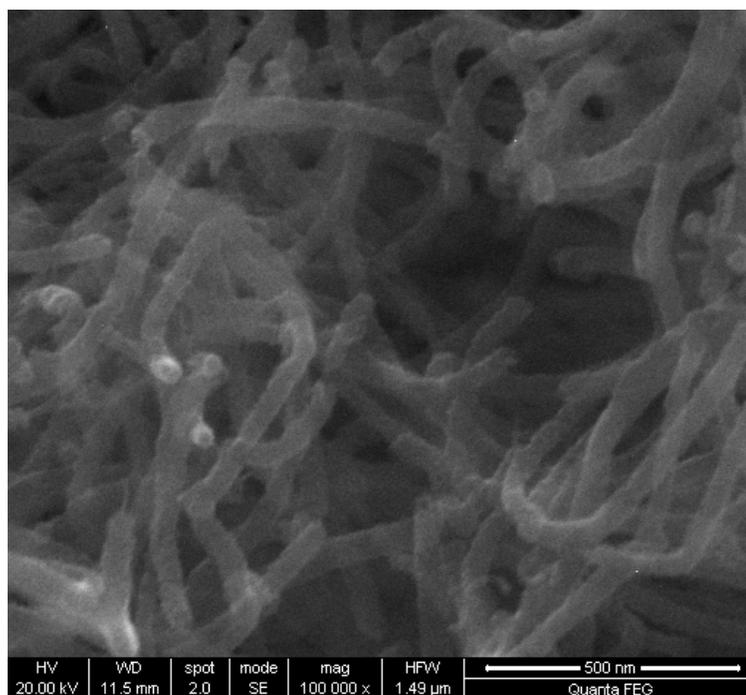


FIGURA 4.32. Micrografia do produto 12Co-NTC-1h/50C₂H₂-P de uma outra região e ampliação de cem mil vezes.

As Figuras 4.33 e 4.34 são as imagens obtidas de duas regiões diferentes e com ampliações também diferentes do produto da reação com 50% de acetileno em 2 h.

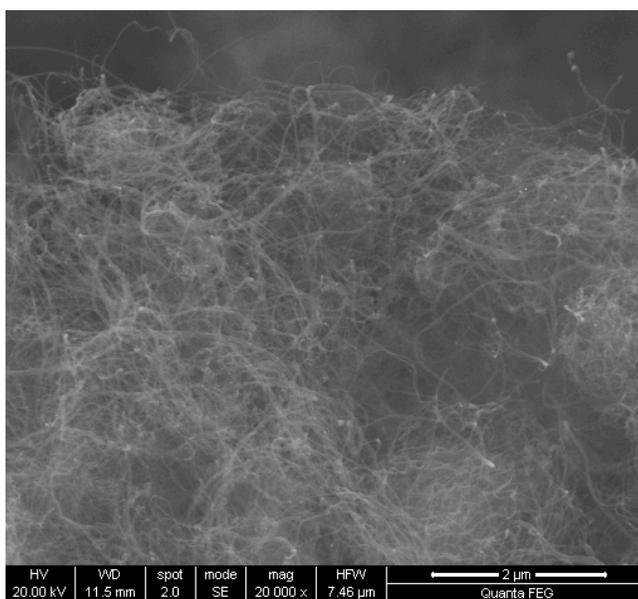


FIGURA 4.33. Micrografia do produto 12Co-NTC-2h/50C₂H₂-P de uma dada região e ampliação de vinte mil vezes.

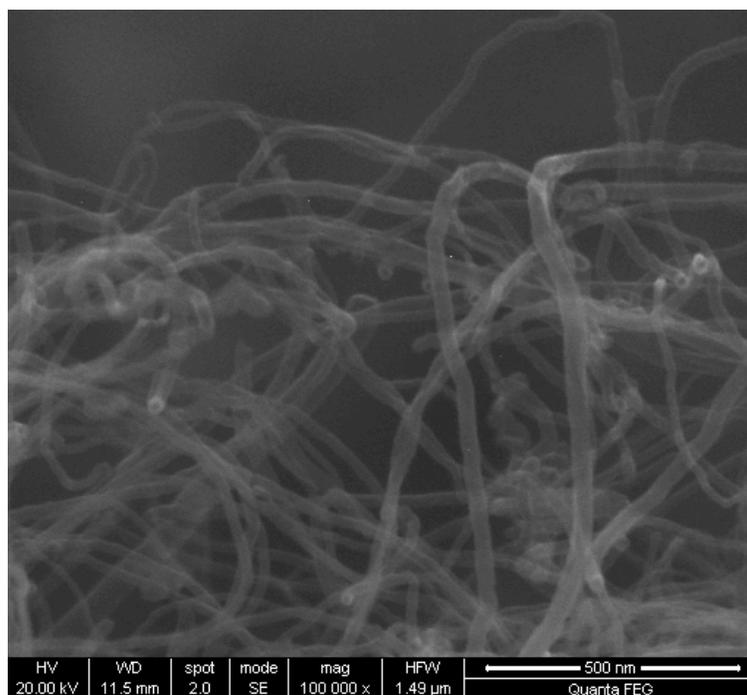


FIGURA 4.34. Micrografia do produto 12Co-NTC-2h/50C₂H₂-P de uma outra região e ampliação de cem mil vezes.

As Figuras 4.35 e 4.36 são as imagens obtidas de duas regiões diferentes e com ampliações também diferentes do produto da reação com 50% de acetileno por 3 h.

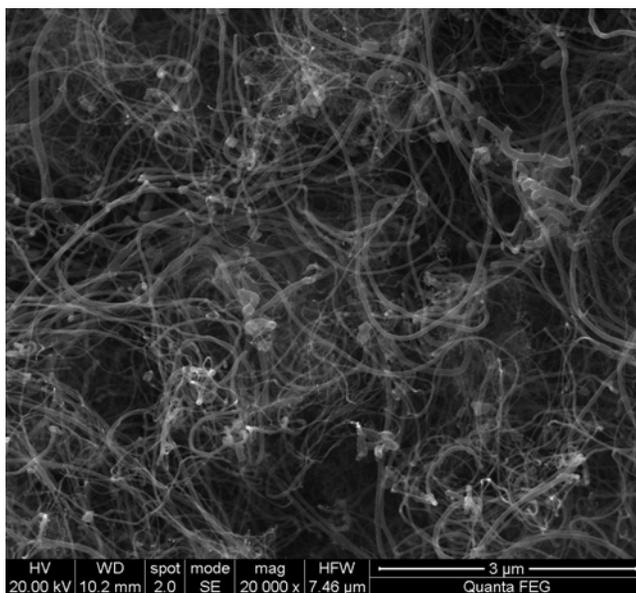


FIGURA 4.35. Micrografia do produto 12Co-NTC-3h/50C₂H₂-P de uma dada região e ampliação de vinte mil vezes.

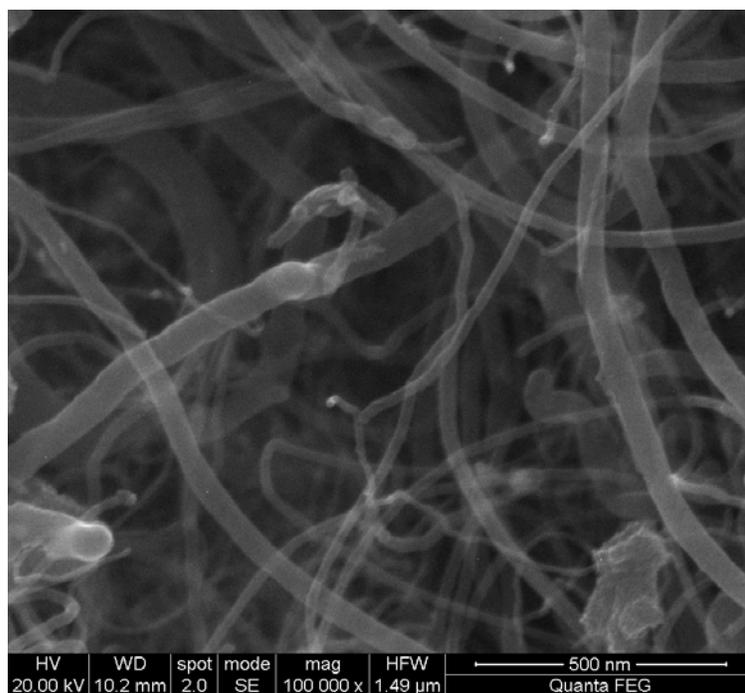


FIGURA 4.36. Micrografia do produto 12Co-NTC-3h/50C₂H₂-P de uma outra região e ampliação de cem mil vezes.

As Figuras 4.37 e 4.38 são as imagens obtidas de duas regiões diferentes e com ampliações também diferentes do produto da reação com 25% de acetileno por 0,5 h.

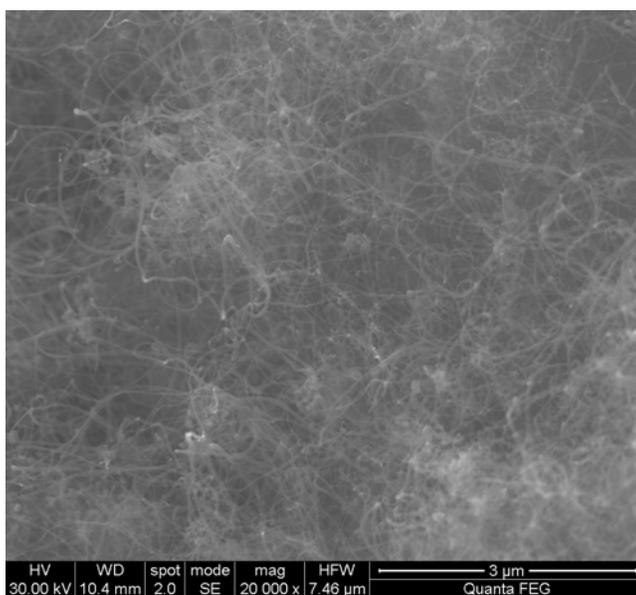


FIGURA 4.37. Micrografia do produto 12Co-NTC-0,5h/25C₂H₂-P de uma dada região e ampliação de vinte mil vezes.

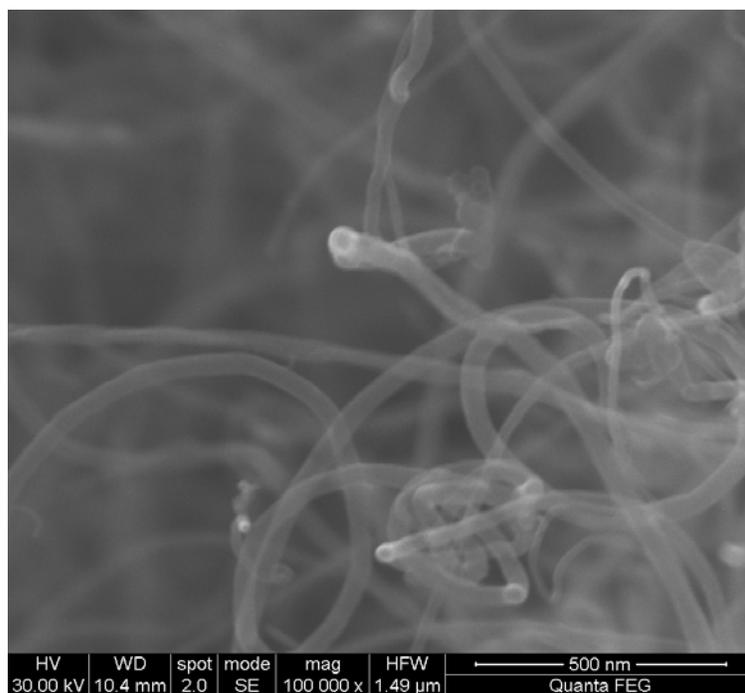


FIGURA 4.38. Micrografia do produto 12Co-NTC-0,5h/25C₂H₂-P de uma outra região e ampliação de cem mil vezes.

As micrografias apresentadas nas Fig. 4.29 a 4.38 revelam que os materiais produzidos apresentam uma grande densidade de filamentos de carbono com diâmetros e comprimentos variados. As medidas desses diâmetros foram calculadas analisando as imagens obtidas para cada amostra e um resumo é apresentado na Tabela 4.15.

TABELA 4.15. Medidas dos diâmetros dos filamentos de carbono produzidos nas reações a 700° C com com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 12% Co/CaCO₃.

Amostra	Diâmetro
12Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ –P	Diâmetros variando entre 10 e 70 nm com predominância de tubos com diâmetro na faixa de 10 a 40 nm.
12Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ –P	Diâmetros variando entre 20 e 70 nm, com predominância de tubos com diâmetro na faixa de 20 a 40 nm.
12Co-NTC-1h/50C ₂ H ₂ –P	Diâmetros variando entre 20 e 70 nm, com predominância de tubos com diâmetro na faixa de 50 a 70 nm.
12Co-NTC-2h/50C ₂ H ₂ –P	Diâmetros variando entre 20 e 70 nm, com predominância de tubos com diâmetro na faixa de 50 a 70 nm.
12Co-NTC-3h/50C ₂ H ₂ –P	Diâmetros variando entre 50 e 90 nm, com predominância de tubos com diâmetro na faixa de 50 a 70 nm.

A maioria dos filamentos obtidos apresentou diâmetros na faixa de 10 a 70 nm, indicando que MWCNTs foram sintetizados. Alguns deles se encontram isolados, outros formam aglomerados, e ainda há tubos em formato de hélice, como mostrado na micrografia da Figura 4.39. A presença de tubos na forma de hélice e com diâmetros não-uniformes contribui negativamente para o grau de grafitação dos

nanotubos, o que é um dos motivos para se terem encontrados valores de I_D/I_G maiores que 1.

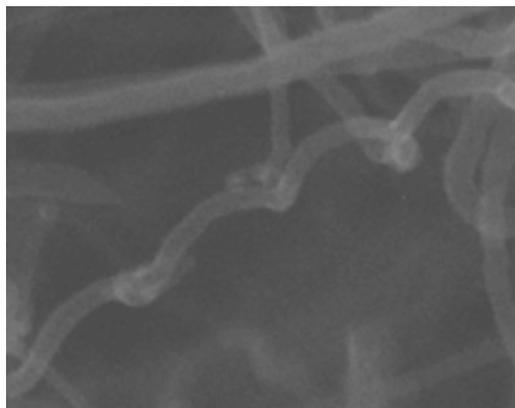


FIGURA 4.39. Nanotubo em forma de hélice.

O aumento no tempo de reação conduziu a uma maior produção de tubos mais grossos e até possível presença de nonofibras e outras formas de carbono. Esse resultado está coerente com os valores de área específica obtidos: quanto maior o tempo de reação, menor o valor de área. Na micrografia da amostra submetida a 3h de reação (Fig. 4.36), outras estruturas que não parecem ser nanotubos são observadas e, provavelmente são partículas de fuligem.

Pelas micrografias analisadas, o teor de 25% de acetileno conduziu à síntese de estruturas filamentosas com menores diâmetros e o maior valor de área específica dessa amostra em relação às outras confirma esse resultado. O tempo de reação ou o teor de acetileno não interferiram nas estruturas dos NTCs formados, já que nenhuma variação significativa foi observada nas razões entre as intensidades das bandas D e G, que ficaram em torno de 1,3. Então, para os catalisadores com 5% e 2,5% de cobalto manteve-se a reação empregando 25% de acetileno por meia hora, mas a reação empregando 50% do hidrocarboneto só foi feita com tempo de reação de meia hora porque o aumento no tempo da reação aumentou a produção de nanotubos de diâmetros maiores e, conseqüentemente, amostras com menor valor de área específica.

4.3.2.2. Catalisador 5% Co/ CaCO₃

A Tabela 4.16 mostra os valores de área específica (S_g) após a purificação e os rendimentos referentes às reações com 25% e 50% de acetileno a 700° C por 0,5h.

TABELA 4.16. Área específica (S_g) após purificação e rendimento das reações a 700°C com acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO₃.

Amostra	Rendimento ($g_{\text{PRODUTO}}/g_{\text{CATALISADOR}}$)	S_g ($m^2 g^{-1}$) (após purificação)
5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂	0,63	134
5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂	1,48	102

O aumento de duas vezes no teor da fonte de carbono mais que duplicou o rendimento da reação, mas causou a diminuição do valor de área específica, que continuou maior para a amostra obtida na reação com 25% de acetileno. As Figuras 4.40 e 4.41 apresentam os difratogramas dos produtos purificados e não-purificados obtidos das reações a 700° C com 25% e 50% de acetileno, respectivamente.

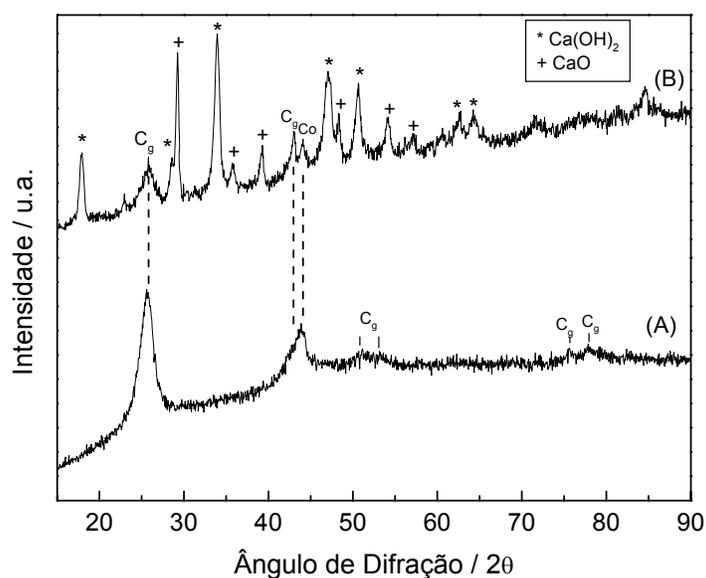


FIGURA 4.40. Difratograma do produto de reação a 700° C por 0,5h com 25% de acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO₃: 5Co-NTC-0,5h/25C₂H₂-P (A) - 5Co-NTC-0,5h/25C₂H₂ (B). C_g:carbono grafítico – Co: cobalto metálico.

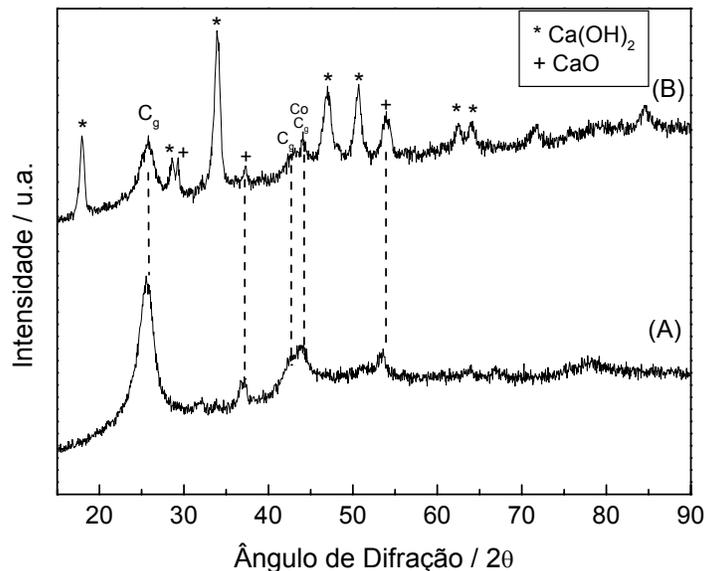


FIGURA 4.41. Difratogramas dos produtos da reação a 700° C por 0,5h com 50% de acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO₃: 5Co-NTC-0,5h/50C₂H₂-P (A) – 5Co-NTC-0,5h/50C₂H₂ (B). C_g:carbono grafítico – Co: cobalto metálico.

Nos difratogramas dos produtos não-purificados são observadas difrações características de óxido de cálcio, formado quando o carbonato se decompõe, difrações de hidróxido de cálcio devido à hidratação do óxido de cálcio durante o manuseio da amostra, cobalto metálico por causa da redução do óxido de cobalto, e difrações associadas a carbono grafítico.

No difratograma do produto purificado da reação com 25% de acetileno os picos de difração do óxido de cálcio e do hidróxido não aparecem, o que sugere que o processo de purificação foi eficiente para a remoção desses compostos. Porém, nos difratogramas dos produtos purificados da reação com 50% de acetileno, não há difrações do hidróxido de cálcio, mas dois picos referentes ao óxido de cálcio podem ser observados. Como para a reação com 50% de acetileno foi obtido um rendimento maior, pode ter ocorrido que algumas partículas de óxido tenham sido encapsuladas por estruturas de carbono, ficando difícil de solubilizá-las durante o procedimento de purificação. A baixa intensidade dos picos sugere que pouco do óxido ficou. O mesmo ocorreu com o catalisador contendo 12% de Co. Quanto ao cobalto metálico, nos difratogramas de todas as amostras purificadas fica difícil verificar se está presente,

pois o pico se sobrepõe aos picos de carbono grafítico. Mas é provável que ainda esteja nas amostras. É também provável que todo Co_3O_4 tenha se reduzido a cobalto metálico pelos motivos já explicados (a decomposição do C_2H_2 a 700°C gerando H_2 que pode contribuir na redução do óxido).

As Figuras 4.42 e 4.43 exibem os termogramas dos produtos obtidos na reação com 25% e 50% de acetileno, respectivamente, e a Tabela 4.17 apresenta os valores de perda de massa calculados.

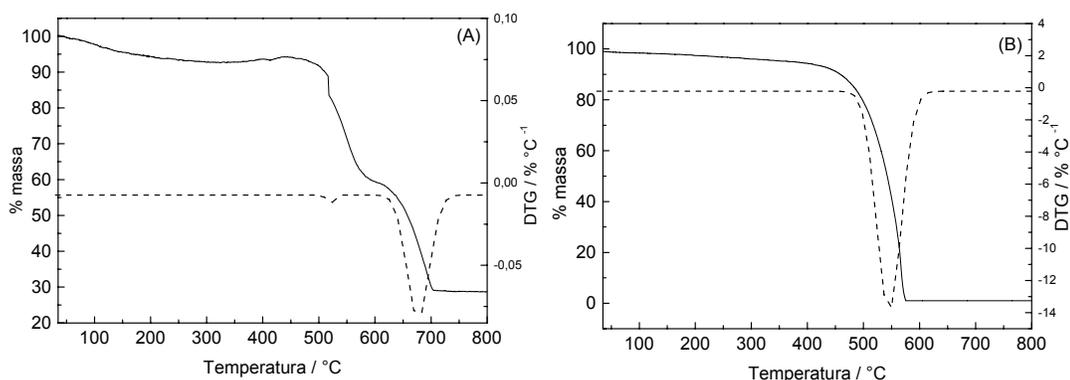


FIGURA 4.42. Perfis de decomposição térmica do produto da reação a 700°C por 0,5h com 25% de acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO_3 : 5Co-NTC-0,5h/25 C_2H_2 (A) – 5Co-NTC-0,5h/25 C_2H_2 -P (B).

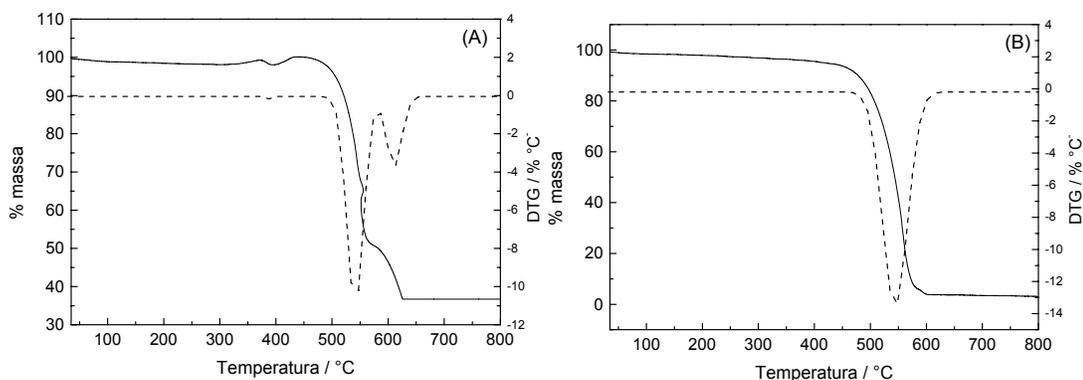


FIGURA 4.43. Perfis de decomposição térmica do produto da reação a 700°C por 0,5h com 50% de acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO_3 : 5Co-NTC-0,5h/50 C_2H_2 (A) – 5Co-NTC-0,5h/50 C_2H_2 -P (B).

TABELA 4.17. Perdas de massa e temperaturas em que ocorrem tais perdas dos produtos das reações a 700° C por 0,5h com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO₃.

Amostra	1° perda de massa (Temperatura)	2° perda de massa (Temperatura)	Perda de massa Total
5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂	35% (547° C)	30% (680° C)	65%
5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ -P	98% (546° C)	—	98%
5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂	49% (542° C)	14% (613° C)	63%
5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ -P	96% (540° C)	—	96%

A primeira perda em torno de 540° C provavelmente está relacionada à oxidação dos nanotubos de carbono, e a segunda à decomposição do Ca(OH)₂, como ocorreu para as amostras obtidas empregando o catalisador 12% Co/CaCO₃. O tratamento ácido conduziu a síntese de NTCs com 98% e 96% de pureza, sendo que os 2% e 4% residuais podem ser devido a metal encapsulado e, no caso da amostra 5Co-NTC-0,5h/50C₂H₂-P, podem ser devido às partículas de CaO presentes em pequena quantidade após a purificação e que foram detectadas no difratograma (Fig. 4.41).

Os espectros Raman dos produtos obtidos nas reações a 700° C por 0,5h com 50% e 25% de acetileno antes e após a purificação são apresentados na Figura 4.44 e, na Tabela 4.18 encontram-se os valores das razões entre as intensidades das bandas D e G.

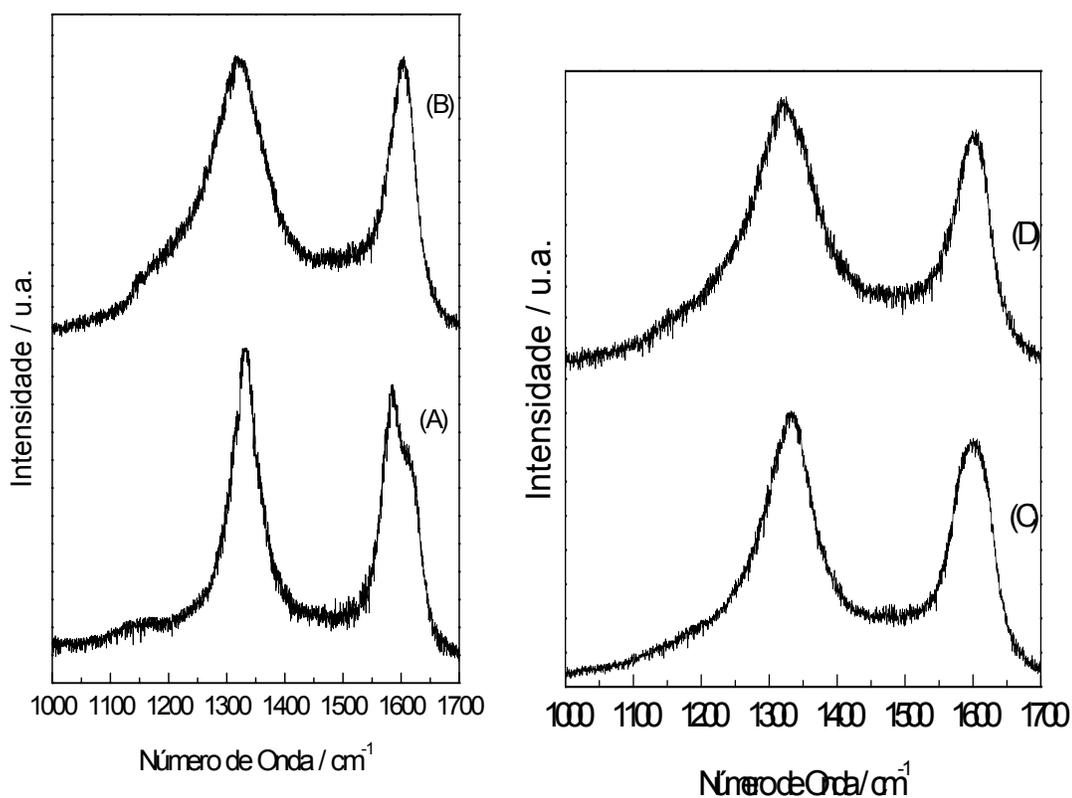


FIGURA 4.44. Espectros Raman dos produtos da reação a 700° C por 0,5h de com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO₃. Antes da purificação (esquerda): 5Co-NTC-0,5h/25C₂H₂ (A) – 5Co-NTC-0,5h/50C₂H₂ (B). Após purificação (direita): 5Co-NTC-0,5h/25C₂H₂ –P (C) –5Co-NTC-0,5h/50C₂H₂ –P (D).

TABELA 4.18. Razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para os produtos das reações a 700° C por 0,5h com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO₃.

Amostra	I _D /I _G
5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂	1,12
5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ –P	1,24
5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂	1,14
5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ –P	1,20

Os espectros Raman exibem dois picos em 1330 cm^{-1} (banda D) e em 1600 cm^{-1} (banda G), o primeiro um pouco mais intenso do que o segundo, o que indica a síntese de estruturas tubulares de carbono com baixo grau de grafitação devido a defeitos em suas folhas de grafeno. O processo de purificação, ao contrário do que foi observado para as amostras sintetizadas empregando o catalisador 12% Co/CaCO₃, pode ter danificado a estrutura das paredes dos NTCs, pois houve um pequeno aumento nos valores das razões I_D/I_G . Entretanto, como esses valores são muito próximos, não se pode ter certeza sobre o dano causado aos NTCs pela ultrasonicação ácida.

A diminuição no teor de cobalto de 12% para 5% nas reações com 50% de acetileno conduziu a uma pequena melhora na qualidade dos NTCs formados, pois o valor de I_D/I_G diminuiu de 1,34 para 1,20. Mas essa melhora não ocorreu para as reações com 25% de acetileno, já que os valores de I_D/I_G foram iguais.

Os resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura dos produtos purificados obtidos nas reações a 700°C com 25% e 50% de acetileno são mostrados nas figuras a seguir. As Figuras 4.45 e 4.46 são as imagens obtidas de duas regiões diferentes e com ampliações também diferentes do produto da reação com 25% de acetileno por 0,5 h.

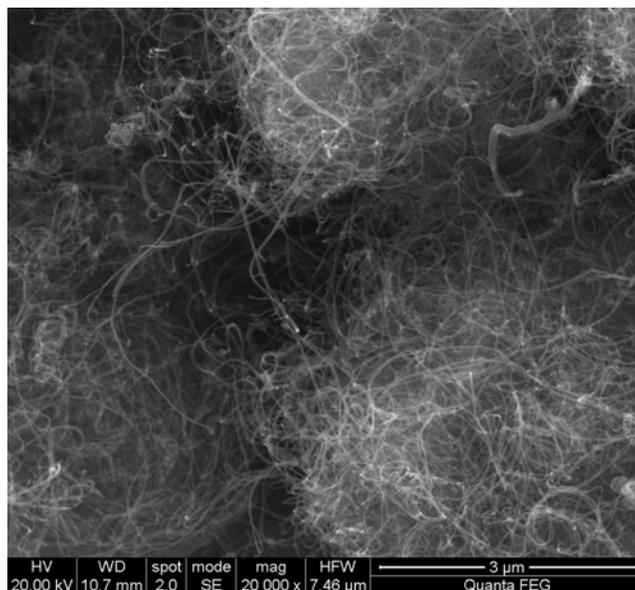


FIGURA 4.45. Micrografia da amostra 5Co-NTC-0,5h/25C₂H₂-P de uma dada região e ampliação de vinte mil vezes.

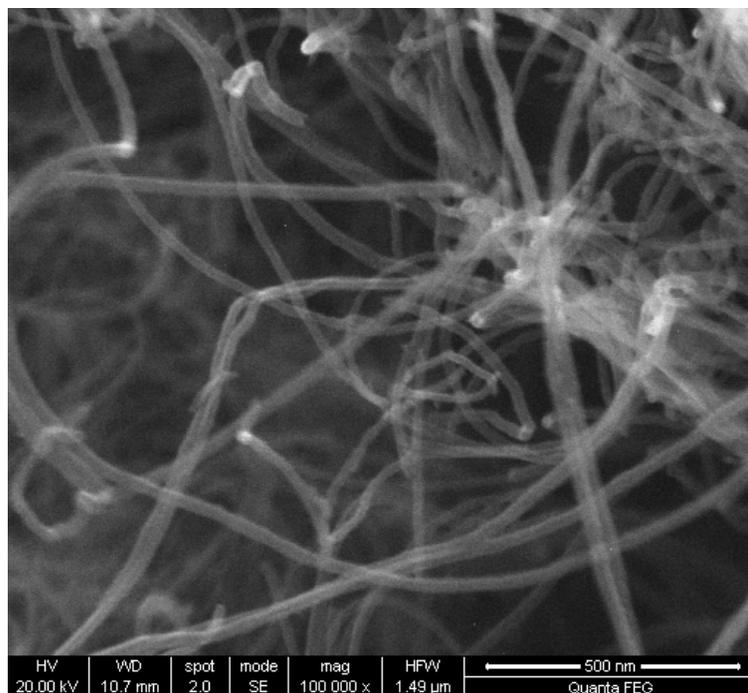


FIGURA 4.46. Micrografia da amostra 5Co-NTC-0,5h/25C₂H₂-P de uma outra região com ampliação de cem mil vezes.

As Figuras 4.47 e 4.48 são as imagens obtidas de duas regiões diferentes e com ampliações também diferentes do produto da reação a 700 °C com 50% de acetileno por 0,5 h.

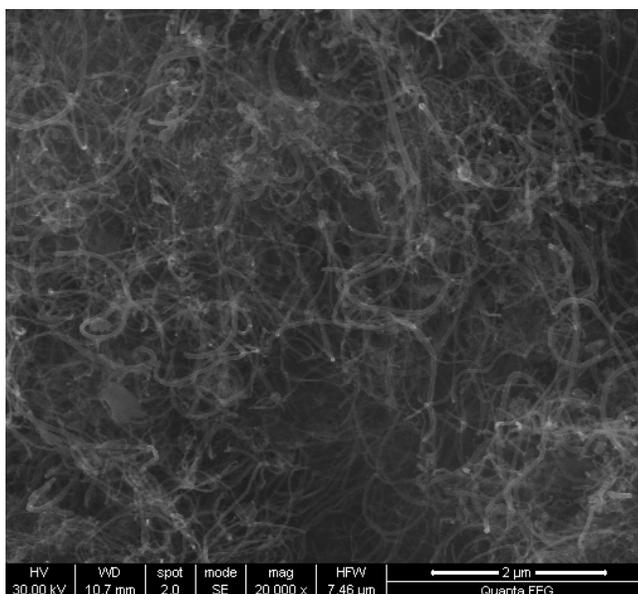


FIGURA 4.47. Micrografia da amostra 5Co-NTC-0,5h/50C₂H₂-P de uma dada região e ampliação de vinte mil vezes.

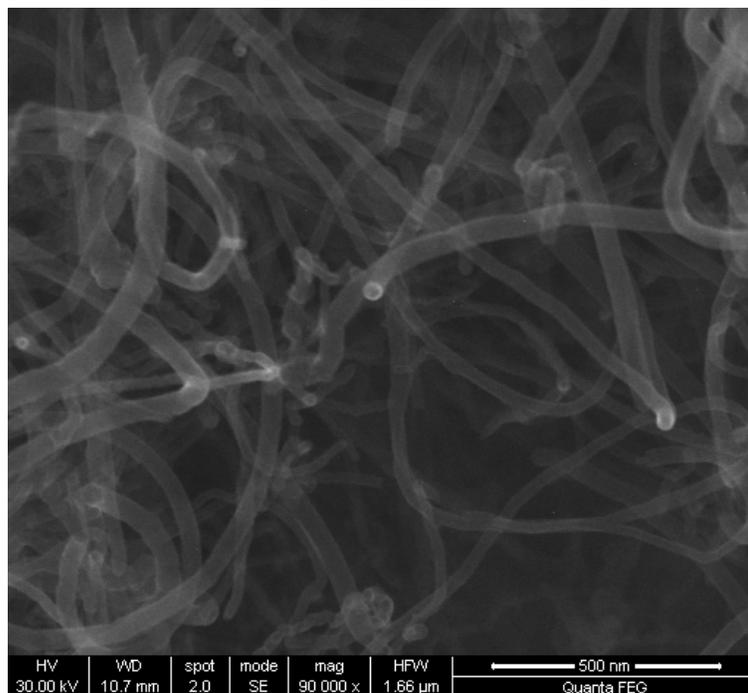


FIGURA 4.48. Micrografia da amostra 5Co-NTC-0,5h/50C₂H₂-P de uma outra região e ampliação de noventa mil vezes.

As micrografias da Fig. 4.45 a Fig. 4.48 revelam uma grande densidade de filamentos de carbono de diâmetros e comprimentos variados. As medidas desses diâmetros foram calculadas analisando as imagens obtidas para cada amostra e são apresentadas na Tabela 4.19. Não se observou a presença de carbono amorfo, mas podem ser observados nanotubos isolados ou em aglomerados.

TABELA 4.19. Medidas dos diâmetros dos filamentos de carbono produzidos nas reações a 700° C por 0,5h com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 5% Co/CaCO₃.

Amostra	Diâmetro
5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ -P	Tubos com diâmetros entre 10 nm e 40 nm.
5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ -P	Diâmetros variando entre 20 e 70 nm, com predominância de tubos de diâmetros na faixa de 20 a 40 nm.

Os diâmetros dos filamentos obtidos nas duas condições (25% e 50% de C₂H₂), pela análise das micrografias, ficaram entre 10 nm e 70 nm, sugerindo que para esses valores baixos MWCNTs foram sintetizados. O aumento no teor de acetileno resultou em um aumento nos diâmetros dos NTCs sintetizados (tubos mais grossos), observado nas micrografias e na análise de fisissorção de N₂, onde a amostra obtida empregando 50% de acetileno apresentou valor de área específica menor do que a amostra obtida empregando 25% de acetileno.

4.3.2.3. Catalisador 2,5% Co/CaCO₃

A Tabela 4.20 apresenta os valores de área específica (S_g) após a purificação e os rendimentos referentes às reações a 700° C por 0,5h com 25% e 50% de acetileno.

TABELA 4.20. Área específica (S_g) após purificação e rendimento das reações a 700°C por 0,5h com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Co/CaCO₃.

Amostra	Rendimento (g _{PRODUTO} /g _{CATALISADOR})	S _g (m ² g ⁻¹) (após purificação)
2,5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂	0,36	164
2,5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂	0,62	110

Novamente o aumento no teor de acetileno causou um aumento significativo no rendimento, mas conduziu a uma diminuição no valor de área específica dos nanotubos formados.

Comparando os resultados obtidos para os catalisadores contendo os teores de 12%, 5% e 2,5% de Co, a diminuição do teor do metal conduziu a uma diminuição do rendimento. Já a área específica aumentou com a diminuição do teor de Co quando se empregou 25% de C₂H₂ e ficou constante quando se empregou 50% de C₂H₂.

As Figuras 4.49 e 4.50 apresentam os difratogramas dos produtos purificados e não-purificados obtidos das reações a 700° C por 0,5h com 25% e 50% de acetileno, respectivamente.

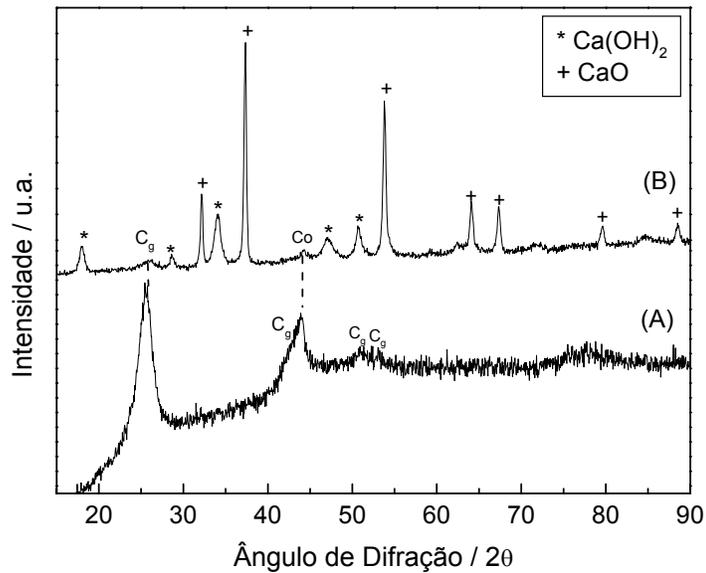


FIGURA 4.49. Difratoograma do produto da reação a 700 °C por 0,5h com 25% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Co/CaCO₃: 2,5Co-NTC-0,5h/25C₂H₂-P (A) – 2,5Co-NTC-0,5h/25C₂H₂ (B). C_g:carbono grafitico – Co: cobalto metálico.

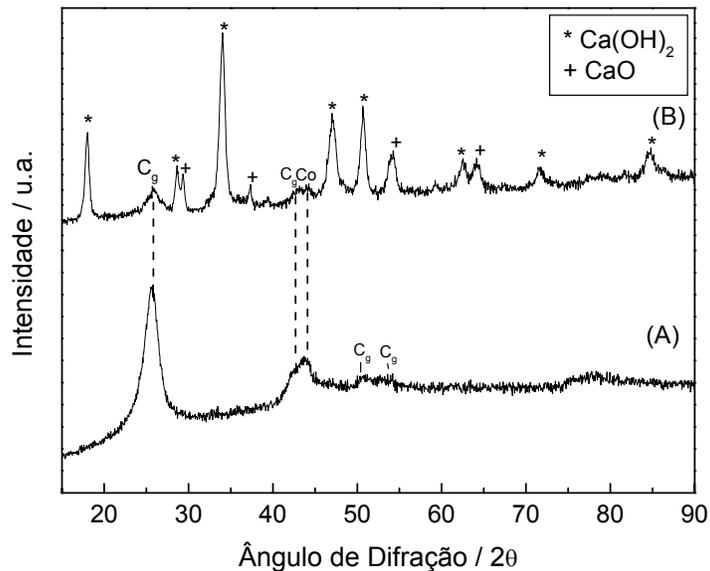


FIGURA 4.50. Difratoograma do produto da reação a 700° C por 0,5h com 50% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Ca/CaCO₃: 2,5Co-NTC-0,5h/50C₂H₂-P (A) – 2,5Co-NTC-0,5h/50C₂H₂ (B). C_g:carbono grafitico – Co: cobalto metálico.

Da mesma forma que nos casos anteriormente analisados, nos difratogramas dos produtos não-purificados são verificadas difrações características de óxido de cálcio, formado quando o carbonato se decompõe, difrações de hidróxido de cálcio devido à hidratação do óxido de cálcio, cobalto metálico por causa da redução do Co_3O_4 , e difrações associadas a carbono grafítico. Em todos os difratogramas dos produtos purificados os picos de difração do óxido de cálcio e do hidróxido não aparecem, o que sugere que o processo de purificação foi eficiente para a remoção desses compostos. Quanto ao cobalto metálico, nos difratogramas de todas as amostras purificadas fica difícil verificar se ainda está presente, pois o pico se sobrepõe aos picos de carbono grafítico. É provável que ainda haja cobalto metálico, como foi explicado. Possivelmente todo óxido de cobalto se reduziu a cobalto metálico porque a decomposição do C_2H_2 a 700°C gera H_2 que pode contribuir para a redução.

As Figuras 4.51 e 4.52 exibem os perfis de decomposição térmica dos produtos purificados e não-purificados obtidos nas reações a 700°C por 0,5h com 25% e 50% de acetileno, respectivamente. A seguir, a Tabela 4.21 apresenta os valores de perda de massa calculados pelos perfis.

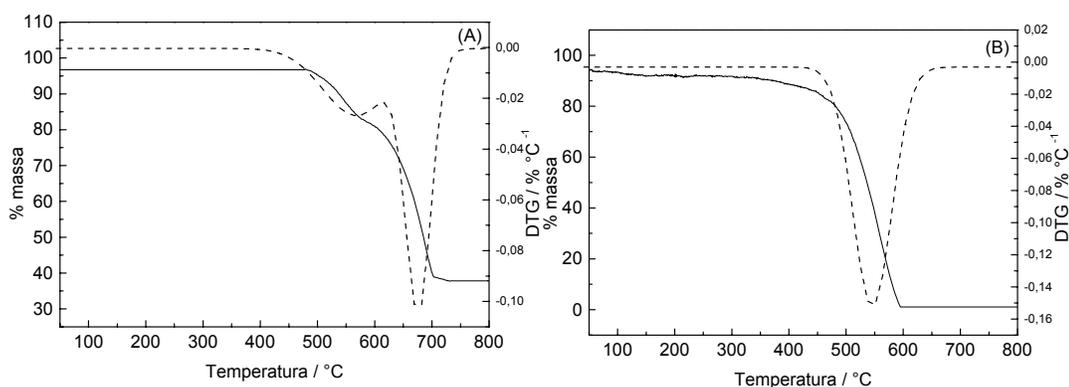


FIGURA 4.51. Perfis de decomposição térmica do produto da reação a 700°C por 0,5h com 25% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Co/CaCO_3 : 2,5Co-NTC-0,5h/25 C_2H_2 (A) – 2,5Co-NTC-0,5h/25 C_2H_2 –P (B).

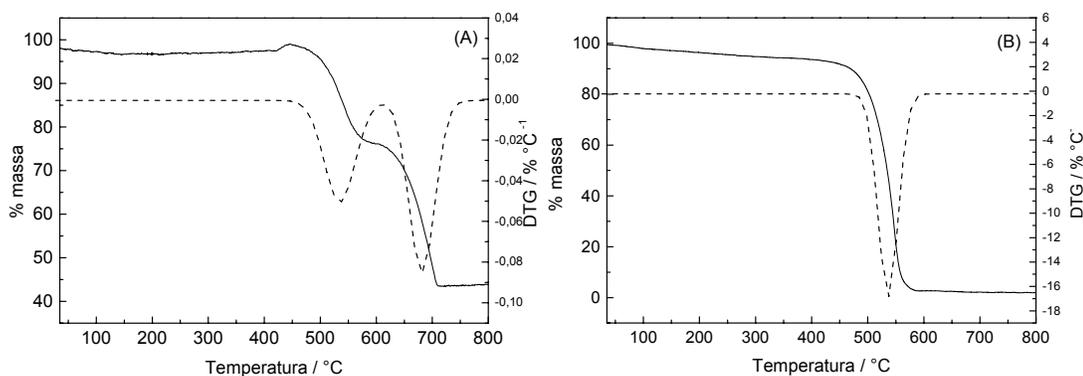


FIGURA 4.52. Perfis de decomposição térmica do produto da reação a 700° C por 0,5h com 50% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Co/CaCO₃: 2,5Co-NTC-0,5h/50C₂H₂ (A) – 2,5Co-NTC-0,5h/50C₂H₂ –P (B).

TABELA 4.21. Perdas de massa e temperatura em que ocorrem tais perdas dos produtos da reação a 700° C por 0,5h com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Co/CaCO₃.

Amostra	1° perda de massa (Temperatura)	2° perda de massa (Temperatura)	Perda de massa Total
2,5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂	14% (568° C)	44% (678° C)	58%
2,5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ -P	99% (546° C)	—	99%
2,5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂	21% (535° C)	33% (681° C)	54%
2,5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ -P	97% (540° C)	—	97%

A primeira perda em 535 - 568° C aumentou quando o teor variou de 25% para 50% e provavelmente está relacionada à oxidação dos nanotubos de carbono, e a segunda, à decomposição do Ca(OH)₂. Como ocorreu para os catalisadores 12% Co/CaCO₃ e 5% Co/CaCO₃, a amostra sintetizada empregando 25% de acetileno apresentou maior porcentagem da 2° perda de massa. Todos os resultados indicam que essa porcentagem está relacionada ao rendimento obtido, pois as partículas de

catalisador ficam mais expostas quando se produz menos NTCs e, assim, há maior formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ devido à hidratação do CaO . De fato, quanto menor foi o rendimento ($0,36 \text{ g}_{\text{PRODUTO}}/\text{g}_{\text{CATALISADOR}}$ para a amostra $2,5\text{Co-NTC-0,5h}/25\text{C}_2\text{H}_2$), maior foi a 2ª perda de massa (44%).

Os espectros Raman dos produtos das reações a 700°C por 0,5h com 50% e 25% de acetileno antes e após a purificação são mostrados na Figura 4.53. A seguir, a Tabela 4.22 apresenta os valores das intensidades entre as bandas D e G para essas amostras.

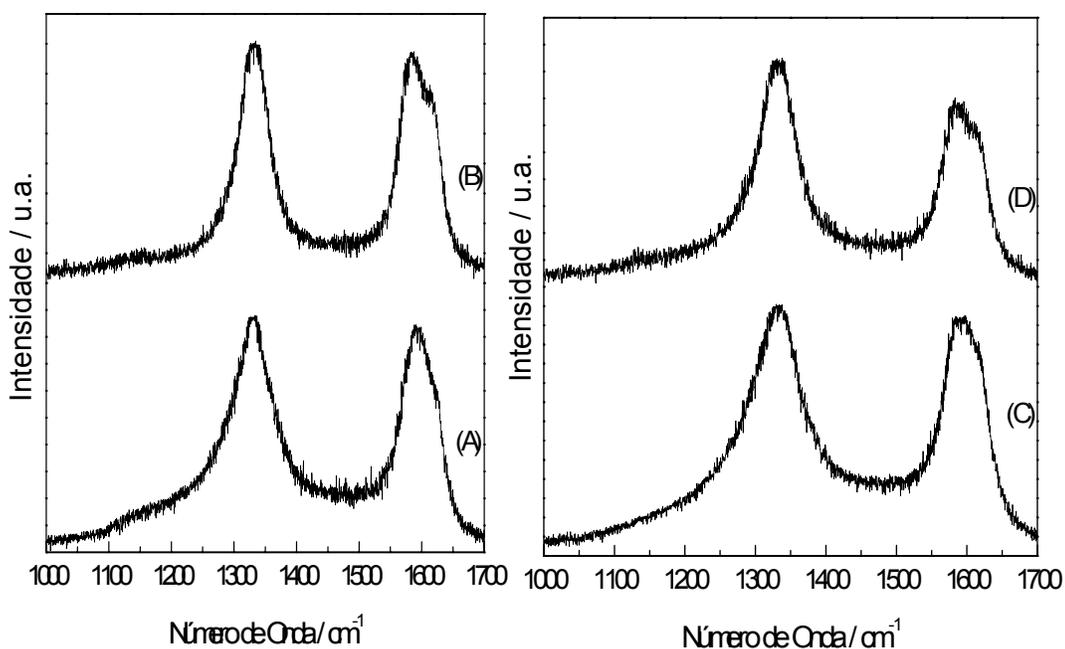


FIGURA 4.53. Espectros Raman dos produtos da reação a 700°C por 0,5 h com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Co/CaCO_3 . Antes da purificação (esquerda): $2,5\text{Co-NTC-0,5h}/25\text{C}_2\text{H}_2$ (A) - $2,5\text{Co-NTC-0,5h}/50\text{C}_2\text{H}_2$ (B). Após purificação (direita): $2,5\text{Co-NTC-0,5h}/25\text{C}_2\text{H}_2$ -P (C) - $2,5\text{Co-NTC-0,5h}/50\text{C}_2\text{H}_2$ -P (D).

TABELA 4.22. Razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) dos produtos das reações a 700° C por 0,5h com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Co/CaCO₃.

Amostra	I_D/I_G
2,5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂	1,05
2,5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ –P	1,05
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
2,5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂	1,10
2,5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ –P	1,29

Os espectros Raman exibem dois picos em 1330 cm⁻¹ (banda D) e em 1600 cm⁻¹ (banda G), o primeiro um pouco mais intenso do que o segundo, indicando a síntese de estruturas tubulares de carbono com baixo grau de grafitação devido a defeitos nas folhas de grafeno. A amostra purificada obtida empregando 50% de acetileno apresentou um valor de I_D/I_G maior do que o da mesma não-purificada. Nesse caso a purificação pode ter danificado as paredes dos nanotubos.

Comparando os catalisadores 5% Co/CaCO₃ e 2,5% Co/CaCO₃, a diminuição no teor de Co de 5% para 2,5% nas reações com 25% de acetileno conduziu a uma pequena melhora na qualidade dos NTCs formados, com o decréscimo no valor de I_D/I_G de 1,24 para 1,05. Mas essa melhora não ocorreu para as reações com 50% de acetileno onde os valores de I_D/I_G praticamente não sofreram mudanças.

Os resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura dos produtos purificados obtidos das reações a 700° C por 0,5 h com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Co/CaCO₃ são mostrados nas figuras a seguir. As Figuras 4.54 e 4.55 são as imagens obtidas de duas regiões diferentes e com ampliações também diferentes do produto da reação com 25% de acetileno.

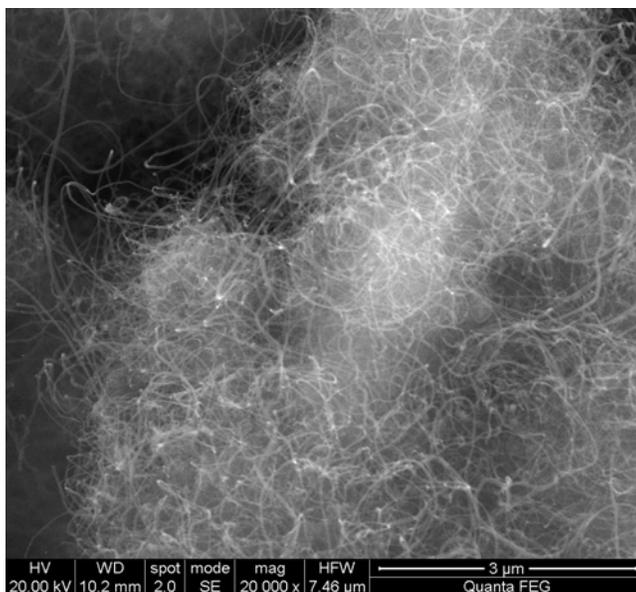


FIGURA 4.54. Micrografia da amostra 2,5Co-NTC-0,5h/25C₂H₂-P de uma dada região e ampliação de vinte mil vezes.

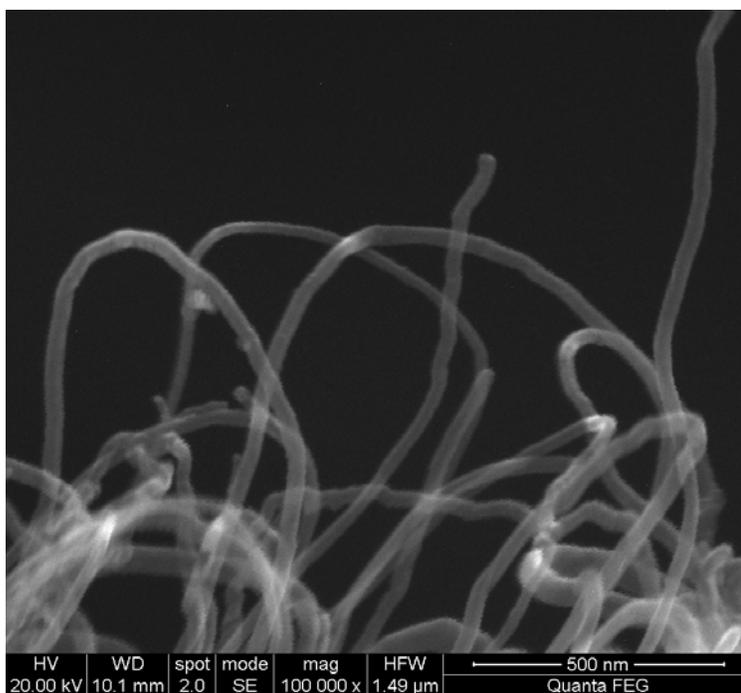


FIGURA 4.55. Micrografia da amostra 2,5Co-NTC-0,5h/25C₂H₂-P de outra região e ampliação de cem mil vezes.

A Figura 4.56 é uma imagem com ampliação de cem mil vezes de uma região obtida do produto da reação com 50% de acetileno por 0,5 h.

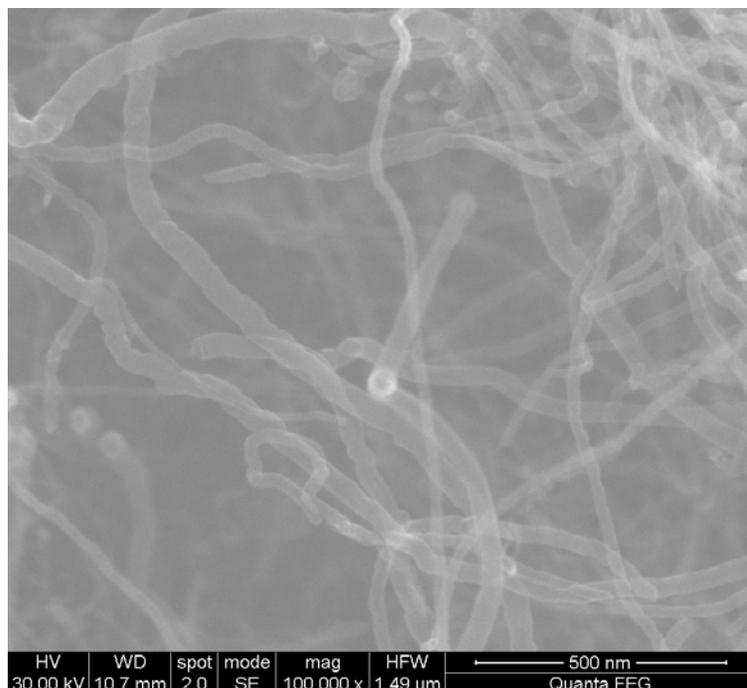


FIGURA 4.56. Micrografia da amostra 2,5Co-NTC-0,5h/50C₂H₂-P de uma região e ampliação de cem mil vezes.

As micrografias da Fig. 4.54 a Fig. 4.56 revelam uma grande densidade de filamentos de carbono de diâmetros e comprimentos variados com uma grande predominância de novelos. Não se observou a presença de carbono amorfo. As medidas dos diâmetros foram calculadas analisando as imagens obtidas para cada amostra e são apresentadas na Tabela 4.23.

TABELA 4.23. Medidas dos diâmetros dos filamentos de carbono produzidos nas reações a 700° C por 0,5 h com 25% e 50% de acetileno empregando o catalisador 2,5% Co/CaCO₃.

Amostra	Diâmetro
2,5Co-NTC-0,5h/25C ₂ H ₂ -P	Diâmetros entre 15 nm e 70 nm, com predominância de tubos com diâmetros na faixa de 15 nm a 40 nm.
2,5Co-NTC-0,5h/50C ₂ H ₂ -P	Diâmetros entre 15 nm e 70 nm, com predominância de tubos com diâmetros na faixa de 15 nm a 40 nm.

Pela análise das micrografias (Fig. 454 a Fig. 4.56), os diâmetros dos filamentos obtidos nas duas condições (25% e 50% de C_2H_2) ficaram entre 10 nm e 70 nm, valores que sugerem a presença de MWCNTs. Porém, o maior valor de área específica ($164 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) obtido para a amostra sintetizada empregando 25% da fonte de carbono indica uma predominância de nanotubos mais finos para essa amostra.

Nos difratogramas das amostras obtidas nas reações a 700° C com 25% e 50% de acetileno empregando os catalisadores de 12, 5 e 2,5% Co/CaCO_3 , não foi possível identificar o pico de difração associado ao cobalto metálico porque esse se sobrepunha aos picos de difração referentes a carbono grafítico. Então, para calcular o tamanho das partículas de cobalto formadas durante a reação, a mesma massa dos precursores empregada nas reações, que foi de aproximadamente 1g, foi submetida a aquecimento da temperatura ambiente até 700° C , sob fluxo de H_2 (vazão de 100 mL min^{-1}), permanecendo nessa temperatura e nessa vazão por meia hora (mesmas condições da síntese dos NTCs excluindo a fonte de carbono). Após resfriamento sob fluxo de N_2 , os catalisadores foram analisados por Difractometria de Raios-X. Os difratogramas são apresentados na Figura 4.57.

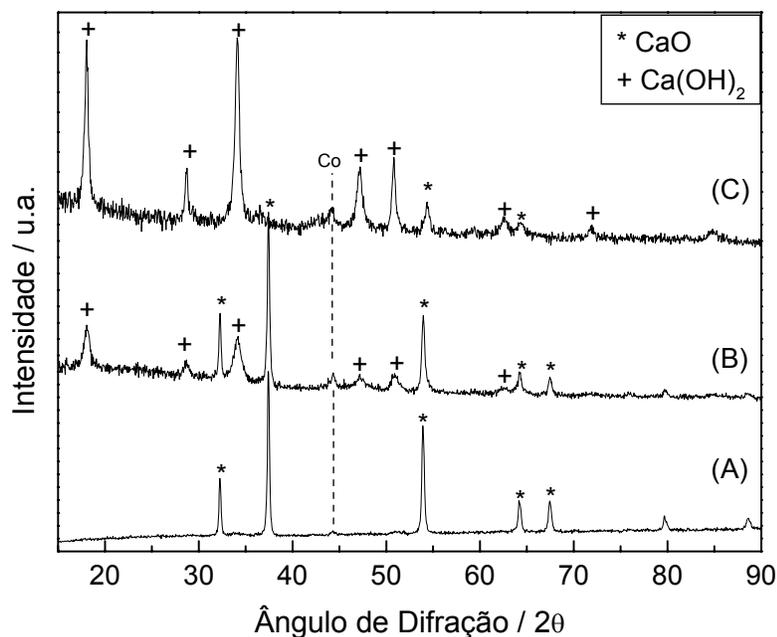


FIGURA 4.57. Difratogramas obtidos após redução dos precursores dos catalisadores 2,5% Co/CaCO_3 (A), 5% Co/CaCO_3 (B) e 12% Co/CaCO_3 (C).

Nos difratogramas da Fig. 4.57 são observados picos de difração do óxido de cálcio, que é o composto obtido após a decomposição do CaCO_3 , picos de hidróxido de cálcio devido à hidratação do CaO em contato com a atmosfera durante o manuseio da amostra, e pico de difração em $2\theta=44^\circ$ que está associado a cobalto metálico. Apesar dos elevados teores de Co , o pico do cobalto metálico é bastante fraco quando comparado aos do CaO e Ca(OH)_2 . A análise de DRX sugere que as partículas metálicas formadas são tão menores quanto menor o teor de metal. O programa JADE, utilizando a equação de Scherrer, calculou o tamanho das partículas para os catalisadores com 12 e 5% de cobalto, mas devido à baixa intensidade, não foi possível calcular para o catalisador 2,5% Co/CaCO_3 . A Tabela 4.24 apresenta os tamanhos calculados.

TABELA 4.24. Tamanho das partículas de cobalto metálico formadas durante a redução dos precursores dos catalisadores 12% Co/CaCO_3 e 5% Co/CaCO_3 .

Catalisador	Tamanho da partícula
12% Co/CaCO_3	17 nm
5% Co/CaCO_3	13 nm

A menor intensidade do pico de difração de cobalto metálico para o catalisador contendo 2,5% de Co sugere que para esse catalisador formaram-se partículas menores que 13 nm. Não há uma diferença significativa entre os tamanhos da partícula de cobalto metálico dos catalisadores 12% Co/CaCO_3 e 5% Co/CaCO_3 , o que era esperado, já que seus precursores continham partículas de Co_3O_4 de mesmo tamanho (difratogramas da Figura 4.16).

Muitos estudos experimentais e teóricos evidenciaram uma correlação entre o tamanho da partícula do metal e o diâmetro dos NTCs. A Figura 4.58 ilustra essa correlação que foi apresentada por LAMOUROUX *et al.* (2007). Nela, partículas medindo de 2-5 nm favorecem a formação de SWCNTs ou DWCNTs com estes diâmetros, e partículas maiores favorecem a formação de MWCNTs.

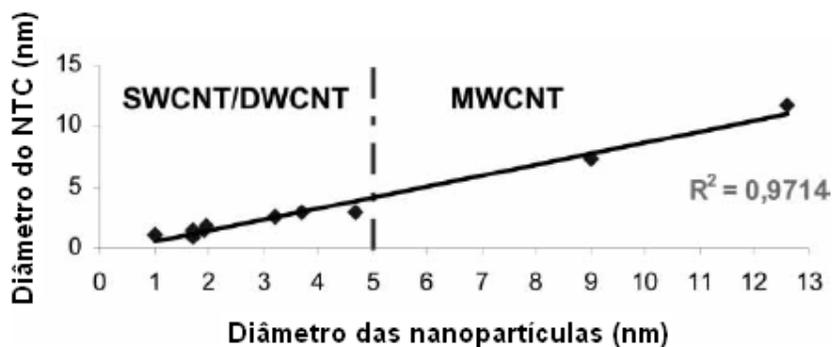


FIGURA 4.58. Correlação entre tamanho da partícula de metal e do diâmetro do NTC apresentada por LAMOUREUX *et al.* (2007) (modificada de LAMOUREUX *et al.*, 2007).

Comparando o diâmetro dos diversos NTCs sintetizados com o diâmetro das partículas de cobalto metálico, não houve uma correlação entre eles, já que foram obtidos NTCs com diâmetros muito maiores (de até 70 nm) do que as partículas de cobalto metálico. Levando em consideração outros trabalhos da literatura, essas partículas obtidas nos catalisadores 12% Co/CaCO₃, 5% Co/CaCO₃ e 2,5% Co/CaCO₃ são grandes, e o que vai influenciar no diâmetro dos NTCs formados serão as condições de síntese, e não o metal. A condição empregando menor teor de acetileno (25% C₂H₂) conduziu a formação de NTCs com menores diâmetros, e o aumento do tempo de reação conduziu a formação de NTCs com maiores diâmetros e talvez a formação de nanofibras de carbono.

Observando a correlação proposta pelo grupo de LAMOUREUX (2007) ilustrada na Figura 4.58, talvez haja um valor mínimo a partir do qual a modificação de tamanho de partícula não influencia no diâmetro dos NTCs.

4.4. Conclusões Parciais

Com a diminuição do teor do cobalto, algumas observações podem ser feitas:

- Conduziu a uma diminuição do rendimento, pois existem menos pontos de nucleação para o crescimento dos NTCs. Os NTCs crescem na superfície do metal, então, quanto menos metal, menos superfície há disponível para o crescimento dos filamentos. Isto é confirmado pelo fato das partículas terem o mesmo tamanho.

- Conduziu a uma diminuição dos diâmetros dos NTCs formados empregando o teor de 25% de acetileno. Essa diminuição foi verificada pelo maior valor de área específica encontrado quando se empregou o catalisador com 2,5% de cobalto.

- Para o teor de 50% de acetileno não houve alteração dos diâmetros dos NTCs formados, pois os valores de área específica podem ser considerados constantes.

- Conduziu a uma pequena melhora na qualidade dos NTCs formados, verificada na diminuição no valor das razões I_D/I_G . Essa diminuição foi mais pronunciada quando o teor foi variado de 12% para 5%.

A diminuição do teor de acetileno também conduziu a uma diminuição do rendimento, pois com um menor teor há menos fonte de carbono no meio para a formação de NTCs. E para um mesmo teor de cobalto, essa diminuição conduziu a uma diminuição dos diâmetros dos NTCs, verificada pelo resultado de fisissorção de N_2 . As amostras sintetizadas com 25% de acetileno foram as que apresentaram maiores valores de área específica.

Em todas as amostras foram observados NTCs de diâmetros não-uniformes, ou seja, que não mantinham a mesma medida, aumentando ou diminuindo em certas regiões. A presença de tal descontinuidade no diâmetro é um dos fatores responsáveis pelos valores acima de 1 encontrados para I_D/I_G .

5. CONCLUSÕES FINAIS

Nanotubos de carbono de múltiplas paredes foram sintetizados através da técnica de Decomposição Catalítica de Vapor (DCV) empregando acetileno e metano como fontes de carbono.

Apesar da melhor qualidade nos NTCs sintetizados ($I_D/I_G < 1$) empregando o catalisador 11% Co/Al₂O₃, este foi pouco ativo na reação com CH₄ e conduziu a rendimentos muito baixos. Além disso, não foi possível obter NTCs puros porque os tratamentos ácidos e básicos empregados não removeram a alumina. O uso do catalisador de Co suportado em carbonato de cálcio ofereceu a vantagem de fácil purificação dos NTCs formados por tratamento ácido que removeu o CaO e Ca(OH)₂ formados após a decomposição do carbonato durante a reação. Assim, foram obtidos MWCNTs de pureza entre 96 e 99%, porém de qualidade inferior ($I_D/I_G > 1$).

O tamanho da partícula de cobalto não foi correlacionado com o diâmetro dos NTCs sintetizados. O teor da fonte gasosa é que influenciou na síntese dos MWCNTs. Então, para partículas a partir de certo tamanho, as condições de síntese como teor da fonte de carbono, temperatura e vazão dos gases são mais importantes e determinantes do que o tamanho das partículas do metal.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Mudanças em alguns parâmetros nas condições de síntese de NTCs para estudo da influência destes nos NTCs formados:

- Diminuição da massa de catalisador;
- Aumento da vazão dos gases;
- Diminuição do teor de acetileno.

Já que foi concluído que a partir de certo tamanho da partícula de metal as condições de síntese são mais determinantes nos diâmetros dos NTCs formados, uma importante sugestão é a síntese de catalisadores com maior teor de Co.

Seria interessante também a incorporação de metais como vanádio e molibdênio nos catalisadores de Co suportado em carbonato e empregar esses novos catalisadores na síntese de NTCs.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AJAYAN, P. M., 1999, "Nanotubes from Carbon", *Chem. Rev.*, v. 99, pp. 1787-1799.
- ALLINGER, N. L., CAVA, M. P., JONGH, D. C. *et al.*, 1976, *Química Orgânica*, 2 ed., Nova York, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.
- ALVAREZ, W. E., KITTYANAN, B., BORGNA, A. *et al.*, 2001, "Synergism of Co and Mo in the catalytic production of singlewall carbon nanotubes by decomposition of CO", *Carbon*, v. 39, pp. 547-558.
- BACSA, R. R., LAURENT, Ch., PEIGNEY, A., *et al.*, 2000, "High specific surface area carbon nanotubes from catalytic chemical vapor deposition process", *Chemical Physics Letters*, v. 323, pp. 566-571.
- BADDOUR, C. E., BRIENS, C., 2005, "Carbon Nanotubes: A Review", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 3, pp. 1-20.
- BELIN, T. EPRON, F., 2005, "Characterization methods of carbon nanotubes: a review", *Materials Science and Engineering B*, v. 119, pp. 105-118.
- CASSEL, A. M., RAYMAKERS, J. A., KONG, J. A., DAI, H., 1999, "Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes", *Journal Physics Chemical B*, v. 103, pp. 6484-6492.
- COLOMER, J. F., STEPHAN, C., LEFRANT, S. *et al.*, 2000, "Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method", *Chemical Physics Letters*, v. 317, pp. 83-89.
- CORDIER, A. PEIGNEY, A., GRAVE, E., *et al.*, 2006, " Synthesis of metastable α - $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ solid solution from precursors prepared by combustion", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, pp. 3099-3111.
- COUTEAU, E., HERNADI, K., SEO, J. W. *et al.*, 2003, "CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO_3 catalyst support for large-scale production", *Chemical Physics Letters*, v. 378, pp. 9-17.

- DERVISHI, E., Li, Z., BIRIS, A. R. *et al.*, 2007, "Morphology of Multi-Walled Carbon Nanotubes Affected by the Thermal Stability of Catalyst System", *Chem. Mater.*, v. 19, pp. 179-184.
- DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., EKLUND, P. C., 1996, "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, New York, Academic Press.
- DUPUIS, A. C., 2005, "The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes – a review", *Progress in Materials Science*, v. 50, pp. 929-961.
- ESCOBAR, M., MORENO, M. S., CANDAL, J. *et al.*, 2007, "Synthesis of carbon nanotubes by CVD: Effect of acetylene pressure on nanotubes characteristics", *Applied Surface Science*, v. 254, pp. 251-256.
- FANTINI, C. *et al.*, 2007, "Characterization of DNA-wrapped carbon nanotubes by resonance Raman and optical absorption spectroscopies", *Chemical Physics Letters*, v. 439, pp. 138-142.
- FERREIRA, O. P., *Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização*, monografia, IQ/UNICAMP, São Paulo, SP, Brasil, 2003.
- FLAHAUT, E., GOVINDARAJ, A., PEIGNEY, A., *et al.*, 1999, "Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by reduction of oxide solid solutions", *Chemical Physics Letters*, v. 300, pp. 236-242.
- FURER, J., *Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition for Electrical Devices*, M.Sc. Dissertation, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Basel, Suíça, 2006.
- GOVINDARAJ, A., FLAHAUT, A., LAURENT, E. *et al.*, 1999, " An investigation of carbon nanotubes obtained from the decomposition of methane over reduced $Mg_{1-x}M_xAl_2O_4$ spinel catalysts", *J. Mater. Res.*, v. 14, pp. 2567-2576.

- HERNADI, K., FONSECA, A., NAGY, J. B. *et al.*, 2000, "Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds", *Applied Catalysis A: General*, v. 199, pp. 245-255.
- IJIMA, S., 1991, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, v. 354, n. 7 (Nov), pp. 56-58.
- JAVEY, A., 2008, "The 2008 Kavli Prize in Nanoscience: Carbon Nanotubes", *Nano Focus*, v. 2, n. 7, pp. 1329-1335.
- KATHYAYINI, H., NAGARAJU, N., FONSECA, A., NAGY, J. B., 2004, "Catalytic activity of Fe, Co and Fe/Co supported on Ca and Mg oxides, hydroxides and carbonates in the synthesis of carbon nanotubes", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 223, pp. 129-136.
- KONG, J., CASSELL, A. M., DAI, H., 1998, "Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters*, v. 292, pp. 567-574.
- LAMOUREUX, E., SERP, P. KALCK, P., 2007, "Catalytic Routes Towards Single Wall Carbon Nanotubes", *Catalysis Reviews*, v. 49, pp. 341-405.
- LASSAGNE, B., SANCHEZ, D. G., AGUASCA, A., BACHTOLD, A., 2008, "Ultra Sensitive Mass Sensing with a Nanotube Electromechanical Resonator", *Nano Letters*, v. 8 (11), pp. 3735.
- LAURENT, Ch., PEIGNEY, A., ROUSSET, A., 1998, "Synthesis of carbon nanotube-Fe-Al₂O₃ nanocomposite powders by selective reduction of different Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ solid solutions", *Journal of Materials Chemistry*, v. 8 (5), pp. 1263-1272.
- LAURENT, Ch., ROUSSET, A., VERELST, M. *et al.*, 1993, "Reduction Behavior of Fe⁺³ / Al₂O₃ obtained from the Mixed Oxalate Precursor and the Formation of the Fe⁰-Al₂O₃ Metal-Ceramic", *Journal of Materials Chemistry*, v. 3 (5), pp. 513-518.
- LI, Y., ZHANG, X. B., TAO, X. Y. *et al.*, 2005, "Mass production of high-quality multi-walled carbon nanotube bundles on a Ni/Mo/MgO catalyst", *Carbon*, v. 43, pp. 295-301.

- LIMA, M. D., BONADIMAN, R., ANDRADE, M. J., *et al.*, 2006, "Synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic Chemicals vapor deposition using $\text{Cr}_2\text{-xFe}_x\text{O}_3$ as catalyst", *Diamond and Related Materials*, v. 15, pp. 1708-1713.
- LOBO, A. O., MARTIN, A. A., ANTUNES, E. F. *et al.*, 2005, "Caracterização de materiais carbonosos por Espectroscopia Raman", *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, n. 2, pp. 98-103.
- MAGREZ, A., SEO, J. W., MIKÓ, C. *et al.*, 2005, "Growth of Carbon Nanotubes with Alkaline Earth Carbonate as Support", *J. Phys. Chem. B*, v. 109, pp. 10087-10091.
- MARIA, D. A., *Funcionalização de Nanotubos de Carbono com Grupos contendo Nitrogênio e Enxofre*, Dissertação de M.Sc., CDTN/CNEN, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2007.
- MIMANI, T., GHOSH, S., 2000, "Combustion synthesis of cobalt pigments: Blue and pink", *Current Science*, v. 78, n. 7 (Abril), pp. 892-896.
- MIKI H, TAKEUCHI, K., ISHIDA, K., YOSHIHARA, Y., 1986, "Presoot and soot formation in heating of hydrocarbons fuels", *Bull JSME.*, v. 29 (247), pp. 149-55.
- MUSUMECI, A. W., SILVA, G. G., MARTENS, W. N. *et al.*, 2007, "Thermal decomposition and electron microscopy studies of single-walled carbon nanotubes", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 88, n. 3, pp. 885-891.
- NAGARAJU, N., FONSECA, A., KONYA, Z., NAGY, J. B., 2002, "Alumina and silica supported metal catalysts for the production of carbon nanotubes", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 181, pp. 57-62.
- PAN, X., FAN, Z., CHEN, W. *et al.*, 2007, "Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles", *Nature*, v. 6, pp. 507-511.
- REILLY, P. T. A., WHITTEN, W. B., 2006, "The role of free radical condensates in the production of carbon nanotubes during the hydrocarbon CVD process", *Carbon*, v.44, pp. 1653-1660.

- SEE, C. H., HARRIS, A. T., 2007, "A Review of Carbon Nanotube Synthesis via Fluidized-Bed Chemical Vapor Deposition", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, n. 4, pp. 997-1012.
- SERP, P., CORRIAS, M., KALCK, P., 2003, "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis", *Applied Catalysis A: General*, v. 253, pp. 337-358.
- WILLEMS, I., KÓNYA, Z., COLOMER, J. F. *et al.*, 2000, "Control of the outer diameter of thin carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons", *Chemical Physics Letters*, v. 317, pp. 71-76.
- WILLEMS, I., KÓNYA, Z., FONSECA, A., NAGY, J. B., 2002, "Heterogeneous catalytic production and mechanical resistance of nanotubes prepared on magnesium oxide supported Co-based catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 229, pp. 229-233.
- XU, X., HUANG, S., 2007, "Carbon dioxide as a carbon source for synthesis of carbon nanotubes by chemical vapor deposition", *Materials Letters*, v. 61, pp. 4235-4237.
- YANG, R., QIN, Y., DAI, L. *et al.*, 2009, "Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with Electrocatalytic Activity Oxygen Reduction", *Science*, v. 2009, 323,760.
- ZENG, Q., LI, Z., ZHOU, Y., 2006, "Synthesis and Application of Carbon Nanotubes", *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 15, pp. 235-246.

APÊNDICE 1

1.1. Preparo do precursor do catalisador 11% Co/Al₂O₃

Co (NO₃)₂ · 6 H₂O → 1,6118 g solubilizados em 2 mL de água deionizada

Al(NO₃)₃ · 9 H₂O → 18,7593 g solubilizados em 28 mL de água deionizada

uréia → 33,2512 g

1.2. Preparo dos precursores dos catalisadores x% Co/CaCO₃

1.2.1. Catalisador 12% Co/CaCO₃

Co (NO₃)₂ · 6 H₂O → 1,7854 g solubilizados em 2 mL de água deionizada

Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O → 6,2518 g solubilizados em 15 mL de água deionizada

uréia → 19,4993 g

1.2.2. Catalisador 5% Co/CaCO₃

Co (NO₃)₂ · 6 H₂O → 0,7563 g solubilizados em 2 mL de água deionizada

Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O → 6,7403 g solubilizados em 15 mL de água deionizada

uréia → 18,6506 g

1.2.3. Catalisador 2,5% Co/CaCO₃

Co (NO₃)₂ · 6 H₂O → 0,3755 g solubilizados em 2 mL de água deionizada

Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O → 6,9333 g solubilizados em 15 mL de água deionizada

uréia → 18,4059 g

Em cada preparo foi obtido aproximadamente 3 g do precursor.