

**RUSIENE MONTEIRO DE ALMEIDA**

**OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DA REAÇÃO  
DE DECOMPOSIÇÃO QUÍMICA CATALÍTICA DO METANO SOBRE  
CATALISADORES DE Ni E Co**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Departamento de Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Química.

Área de concentração: Físico-Química.

Orientadora: Profa. Dra. Lúcia Kiyomi Noda.

Florianópolis, 05 de Fevereiro de 2007.

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Rusiene Monteiro de Almeida

**OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DA REAÇÃO DE  
DECOMPOSIÇÃO QUÍMICA CATALÍTICA DO METANO SOBRE  
CATALISADORES DE Ni E Co**

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Doutora em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 05 de Fevereiro de 2007.

---

Prof. Dr. Ademir Neves

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Lúcia Kiyomi Noda  
**Orientadora**

---

Prof. Dr. Norberto S. Gonçalves  
**Co-Orientador**

---

Prof. Dr. Antoninho Valentini  
(UFC)

---

Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin  
(UFPR)

---

Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst

---

Prof. Dr. João Cardoso de Lima

---

Prof. Dr. César Vitório Franco

*Aos meus pais, Ruy e Eliene, aos meus avós  
Edson e Naíva, pelo apoio constante.  
Minha irmã Lila e sobrinhas Ana Carolina e Aila Camila.*

***“Om Bhur Bhuvah Swaha  
Tat Savitur Varenyam  
Bhargo Devasya Dhimahi  
Dhioy yo Nah Prachodayat ”***

## **Agradecimentos**

Aos meus pais Ruy e Eliene pelo apoio e credibilidade;

Aos meus avós Edson e Naíva pelo incentivo, apoio e credibilidade;

A minha irmã Lila e sobrinhas Ana Carolina e Aila Camila pela felicidade imensurável;

A tia Cláudia pelo grande incentivo, credibilidade e construção de muitos dos meus pensamentos;

Ao Seu Emerson, Fernanda e Saimam Lucena pelo convite e acolhimento de quando vim morar em Florianópolis;

Aos grandes companheiros de moradas: Fernanda, Saiman, Janaína, Júlia, Themis, Aline, Renata, Márcia, Nina, Marília, Blé e Binho;

As grandes amigas Annelise, Eliandra, Janaína e Andréia; bem como os amigos Marcelo, AMildo e Fernando.

A Universidade Federal de Santa Catarina;

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

Ao Prof. Dr. Luiz F. D. Probst, por ter facultado o uso das instalações e equipamentos do Labocath (QMC308).

Ao Prof. Dr. O. Sala (IQ-USP), por ter facultado o uso do equipamento Raman.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR por ter facultado o uso do equipamento MEV e MET; e aos funcionários Regina, Rosângela e Sérgio pela execução das análises.

Aos Profs. Drs. Norberto S. Gonçalves e Lúcia K. Noda pelo acompanhamento, orientação e ajuda na realização deste trabalho.

Ao colega Humberto pelo companheirismo, ajuda e valiosíssimas discussões no laboratório.

Ao Prof. Dr. Antoninho pelos ensinamentos e conselhos;

Aos colegas de laboratório: Joyce, Tamara, Gizelle Almerindo, Daniela, Giselle e Fábio;

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

## SUMÁRIO

|  |             |
|--|-------------|
| <b>LISTA DE FIGURAS</b> .....  | <b>VIII</b> |
| <b>LISTA DE TABELAS</b> .....  | <b>XIV</b>  |
| <b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....  | <b>XV</b>   |
| <b>RESUMO</b> .....  | <b>XVI</b>  |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | <b>XVII</b> |
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>1</b>    |
| 1.1 Nanotubos de Carbono.....  | 1           |
| 1.1.1 Tipos de Nanotubos de Carbono.....   | 3           |
| 1.1.2 Síntese de Nanotubos de Carbono.....   | 5           |
| 1.1.3 Mecanismos de Crescimento dos Nanotubos de Carbono.....  | 7           |
| 1.1.4 Caracterização dos Nanotubos de Carbono.....   | 8           |
| 1.1.5 Aplicações dos Nanotubos de Carbono.....   | 11          |
| 1.1.6 Revisão Bibliográfica.....   | 12          |
| 1.2 Catalisadores.....   | 18          |
| 1.3 Decomposição do Metano.....  | 21          |
| <b>2 OBJETIVOS</b> .....   | <b>23</b>   |
| <b>3 METODOLOGIA</b> .....   | <b>24</b>   |
| 3.1 Teste Catalítico – Decomposição Química Catalítica do Metano - Síntese dos Nanotubos de Carbono.....                               | 25          |
| 3.2 Preparação dos Catalisadores.....  | 26          |
| 3.2.1 Impregnação Úmida.....   | 26          |
| 3.2.2 Sol-Gel.....   | 26          |
| 3.2.3 Precipitação de Esferas.....   | 27          |
| 3.3 Caracterização dos Catalisadores.....  | 28          |
| 3.4 Aparelhagem e Condições Utilizadas na Reação de Decomposição Química Catalítica do Metano - Formação dos Nanotubos de Carbono..... | 29          |
| 3.5 Caracterização dos Catalisadores Após os Testes Catalíticos.....   | 30          |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....  | <b>32</b>   |
| 4.1 Impregnação Úmida.....   | 32          |
| 4.1.1 Caracterização dos Catalisadores.....  | 33          |
| 4.1.1.1 Área Superficial Específica, Diâmetro Médio e Volume de Poros.....   | 33          |
| 4.1.1.2 Redução Termoprogramada (TPR).....   | 34          |

|  |            |
|--|------------|
| 4.1.1.3 Espectroscopia Energia Dispersiva do Sistema (EDS) .....   | 35         |
| 4.1.2 Síntese dos Nanotubos de Carbono – Decomposição Química Catalítica do CH <sub>4</sub> sobre os catalisadores Ni/SiO <sub>2</sub> -1 e Ni/SiO <sub>2</sub> -5. ....   | 36         |
| 4.1.2.1 Efeito da Temperatura Reacional.....   | 36         |
| 4.1.2.2 Efeito da Concentração do Metano .....   | 53         |
| 4.1.3 Síntese dos Nanotubos de Carbono – Decomposição Química Catalítica do CH <sub>4</sub> sobre os catalisadores Co/SiO <sub>2</sub> -1 e Co/SiO <sub>2</sub> -5.....  | 65         |
| 4.1.3.1 Efeito da Temperatura Reacional.....   | 65         |
| 4.2 Sol-Gel.....   | 70         |
| 4.2.1 Caracterização dos Catalisadores.....  | 71         |
| 4.2.1.1 Área Superficial Específica, Diâmetro Médio e Volume de Poros .  | 71         |
| 4.2.1.2 Redução Termoprogramada (TPR).....   | 72         |
| 4.2.1.3 Espectroscopia Energia Dispersiva do Sistema (EDS) .....   | 73         |
| 4.2.2 Síntese dos Nanotubos de Carbono – Decomposição Química Catalítica do CH <sub>4</sub> sobre os catalisadores Ni/SiO <sub>2</sub> -1_sg e Ni/SiO <sub>2</sub> -5_sg .....   | 74         |
| 4.2.2.1 Efeito da Temperatura Reacional.....   | 74         |
| 4.3 Precipitação de esferas .....  | 82         |
| 4.3.1 Caracterização dos Catalisadores.....  | 82         |
| 4.3.1.1 Área Superficial Específica, Diâmetro Médio e Volume de Poros .  | 82         |
| 4.3.1.2 Redução Termoprogramada (TPR).....   | 83         |
| 4.3.1.3 Espectroscopia Energia Dispersiva do Sistema (EDS) .....   | 85         |
| 4.3.2 Síntese dos Nanotubos de Carbono – Decomposição Química Catalítica do CH <sub>4</sub> sobre os catalisadores Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1, Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5, Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1 e Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 ..... | 86         |
| 4.3.2.1 Efeito da Temperatura Reacional.....   | 86         |
| <b>5 CONCLUSÕES .....</b>  | <b>95</b>  |
| <b>6 PERSPECTIVAS .....</b>  | <b>97</b>  |
| <b>7 ANEXOS .....</b>  | <b>98</b>  |
| <b>8 BIBLIOGRAFIA .....</b>  | <b>100</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Estruturas ordenadas do carbono conhecidas até a década de 80. ...   | 1  |
| Figura 2. Número de publicações científicas bi-anual. Pesquisa realizada no <i>Web of Science</i> com as palavras “carbon nanotubes” .....   | 2  |
| Figura 3. (a) nanotubo de carbono de paredes múltiplas, MWNTs e (b) nanotubo de carbono de parede simples, SWNTs.....  | 3  |
| Figura 4. Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafeno [5]. .....   | 4  |
| Figura 5. Conformação dos nanotubos de carbono. (a) zig-zag; (b) poltrona e (c) espiral. ....  | 4  |
| Figura 6. Ilustração do primeiro método utilizado que permitiu a produção de quantidades isoláveis de fulerenos e nanotubos.....   | 5  |
| Figura 7. Ilustração do experimento de vaporização assistida por laser. ....   | 6  |
| Figura 8. Ilustração do aparato para a produção dos nanotubos de carbono sintetizados através da decomposição e/ou deposição química catalítica a vapor. ....  | 7  |
| Figura 9. Esquema ilustrativo do crescimento de nanotubos de carbono, <i>via</i> técnica de decomposição química catalítica de precursores carbonáceos. 8  |    |
| Figura 10. Esquema ilustrativo dos modos vibracionais das bandas (a) RBM e (b) banda G.[25] .....  | 10 |
| Figura 11. Espectro Raman de amostra de nanotubos de carbono. ....   | 11 |
| Figura 12. Estrutura da quitosana. ....  | 21 |
| Figura 13. Fluxograma de preparação dos catalisadores pelo método sol-gel. 27  |    |
| Figura 14. Fluxograma de preparação dos catalisadores pelo método precipitação de esferas. ....  | 28 |
| Figura 15. Representação esquemática da unidade catalítica empregada na reação de decomposição química catalítica do metano.....   | 31 |
| Figura 16. (a) Isotermas do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -1 preparados <i>via</i> impregnação úmida; (b) curvas de distribuição de diâmetro de poros baseado no método BJH. A = adsorção e D = dessorção. ....              | 33 |
| Figura 17. Perfis de redução em temperatura programada, catalisadores preparados <i>via</i> impregnação úmida, (a) Ni/SiO <sub>2</sub> -1 e Ni/SiO <sub>2</sub> -5 e (b) Co/SiO <sub>2</sub> -1 e Co/SiO <sub>2</sub> -5. .... | 34 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 18. (a) Grão do catalisador que foi efetuado o mapeamento para a obtenção do (b) Espectro EDS do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5; (c) mapeamento da superfície de um grão do catalisador para observar (d) a distribuição ou dispersão das partículas de Ni sobre o suporte. .... | 35 |
| Figura 19. Porcentagem de conversão do metano versus tempo na reação de decomposição química catalítica do metano nas temperaturas de 625, 650, 700, 750 e 800°C para os catalisadores Ni/SiO <sub>2</sub> -1 e Ni/SiO <sub>2</sub> -5.....   | 36 |
| Figura 20. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -1 após o teste catalítico a 625°C. ....   | 38 |
| Figura 21. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -1 após o teste catalítico a 650°C. ....   | 39 |
| Figura 22. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -1 após o teste catalítico a 700°C. ....   | 39 |
| Figura 23. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -1 após o teste catalítico a 750°C. ....   | 40 |
| Figura 24. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -1 após o teste catalítico a 800°C. ....   | 40 |
| Figura 25. Relação I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> versus temperatura reacional (catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -1)   | 41 |
| Figura 26. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5 após o teste catalítico a 625°C. ....   | 44 |
| Figura 27. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5 após o teste catalítico a 650°C. ....   | 44 |
| Figura 28. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5 após o teste catalítico a 700°C. ....   | 45 |
| Figura 29. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5 após o teste catalítico a 750°C. ....   | 45 |
| Figura 30. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5 após o teste catalítico a 800°C. ....   | 46 |
| Figura 31. Relação I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> versus a temperatura reacional (Ni/SiO <sub>2</sub> -5). ....   | 46 |
| Figura 32. (a) Termogramas do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5 após os testes catalíticos em diferentes temperaturas.e (b) curvas da primeira derivada dos termogramas .....  | 48 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 33. Difractogramas do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5 após o teste catalítico em diferentes temperaturas. ....  | 49 |
| Figura 34. Imagens de MEV do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5 após os testes catalíticos nas temperaturas: (a) 625°C, (b) 650°C, (c) 700°C e (d) 800°C. ....  | 51 |
| Figura 35. Imagem de MET do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5 após reação a (a) 625°C e (b) 650°C. ....  | 51 |
| Figura 36. Imagem de MET do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5 após o teste catalítico a (a) 700°C e (b) 750°C. ....  | 52 |
| Figura 37. Conversão do metano versus tempo de reação em minutos na reação de decomposição química catalítica do metano sobre os catalisadores Ni/SiO <sub>2</sub> -1 a 625°C e Ni/SiO <sub>2</sub> -5 a 700°C com proporções 6:1, 4:3, 3:4 e 1:6 de N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> . .... | 54 |
| Figura 38. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -1 após o teste catalítico a 625°C com diferentes concentrações do metano. ....  | 56 |
| Figura 39. Relação I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> versus proporção N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> no teste catalítico a 625°C sobre o catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -1. ....   | 56 |
| Figura 40. (a) Termogramas do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -1 após o teste catalítico a 625°C com diferentes proporções N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> ; (b) curva de primeira derivada do catalisador após o teste catalítico com 1:6 de N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> . ....        | 57 |
| Figura 41. Exemplo de crescimento de nanotubos de carbono sobre a partícula metálica para o teste catalítico a 625°C com 1:6 de N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> . ....  | 58 |
| Figura 42. Imagens de MEV do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -1 após os testes catalíticos a 625°C nas proporções (a, b, c) 4:3 e (d, e, f) 3:4 de N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> . ....   | 59 |
| Figura 43. Imagens de MET do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -1 após o teste catalítico a 625°C na proporção 3:4 de N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> . ....  | 60 |
| Figura 44. Espectros Raman do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5 após o teste catalítico a 700°C com diferentes concentrações do metano. ....   | 62 |
| Figura 45. (a) Termogramas do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5 após o teste catalítico a 700°C com diferentes proporções N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> e (b) curvas de primeira derivada dos termogramas. ....  | 62 |
| Figura 46. Imagens de MEV do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5 após o teste catalítico a 700°C na proporção 3:4 de N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> . ....  | 63 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 47. Imagens de MET do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5 após o teste catalítico a 700°C na proporção 3:4 de N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> .....   | 64 |
| Figura 48. Espectros Raman do catalisador Co/SiO <sub>2</sub> -1 após os testes catalíticos em diferentes temperaturas.....   | 66 |
| Figura 49. Relação I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> versus temperatura reacional. Co/SiO <sub>2</sub> -1. ....  | 67 |
| Figura 50. Espectros Raman do catalisador Co/SiO <sub>2</sub> -5 após os testes catalíticos a 500, 600 e 700°C. ....  | 68 |
| Figura 51. (a) Espectro Raman do catalisador Co/SiO <sub>2</sub> -5 reduzido a 500 e 700°C e (b) Espectro Raman do Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Catalysis Today 77, 2002, 191. Referência 85.....   | 68 |
| Figura 52. TG do catalisador Co/SiO <sub>2</sub> -5 após o teste catalítico a 500°C. ....   | 69 |
| Figura 53. Difratoograma do catalisador Co/SiO <sub>2</sub> -5 após o teste catalítico em diferentes temperaturas. ....   | 70 |
| Figura 54. (a) Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> (b) curvas de distribuição de poros baseado no método BJH. Catalisadores Ni/SiO <sub>2</sub> -1_sg e Ni/SiO <sub>2</sub> -5_sg, preparados <i>via</i> sol-gel.....   | 71 |
| Figura 55. Perfis de redução em temperatura programada dos catalisadores Ni/SiO <sub>2</sub> -1_sg e Ni/SiO <sub>2</sub> -5_sg.....   | 73 |
| Figura 56. Perfis de redução em temperatura programada dos catalisadores Ni/SiO <sub>2</sub> -1_sg e Ni/SiO <sub>2</sub> -5_sg calcinados ao ar a 500°C/1h.....   | 73 |
| Figura 57. (a) Grão do catalisador que foi efetuado o mapeamento para a obtenção do (b) Espectro EDS do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5_sg; (c) mapeamento da superfície de um grão do catalisador para observar (d) a distribuição ou dispersão das partículas de Ni..... | 74 |
| Figura 58. Porcentagem de conversão do metano versus tempo de reação na reação de decomposição química catalítica do metano em diferentes temperaturas reacionais sobre os catalisadores Ni/SiO <sub>2</sub> -1_sg e Ni/SiO <sub>2</sub> -5_sg.....                           | 75 |
| Figura 59. Espectros Raman do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -1_sg após o teste catalítico a 600 e 700°C.....  | 76 |
| Figura 60. Espectros Raman do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5_sg após os testes catalíticos a 500 e 550°C.....   | 77 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 61. Espectros Raman do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5_sg após os testes catalíticos a 600, 650 e 700°C. ....  | 78 |
| Figura 62. Relação I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> versus a temperatura reacional utilizando o catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5_sg .....  | 78 |
| Figura 63. (a) TG do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5_sg após os testes catalíticos em diferentes temperaturas reacionais e (b) curvas da primeira derivada dos termogramas.....   | 79 |
| Figura 64. Imagens de MET do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5_sg após os testes catalíticos a 650°C. ....  | 80 |
| Figura 65. Difratoograma do catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5_sg após o teste catalítico em diferentes temperaturas. ....   | 81 |
| Figura 66. (a) Isotermas representativas dos catalisadores Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados <i>via</i> precipitação de esferas e (b) curvas de distribuição de poros baseado no método BJH.....  | 83 |
| Figura 67. Perfis de redução em temperatura programada dos catalisadores Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1, Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5, Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1 e Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5, preparados <i>via</i> precipitação de esferas. ....                | 84 |
| Figura 68. (a) Grão do catalisador que foi efetuado o mapeamento para a obtenção do (b) Espectro EDS do catalisador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5; (c) mapeamento da superfície de um grão do catalisador para observar (d) a distribuição ou dispersão das partículas de Ni. ....            | 85 |
| Figura 69. Porcentagem de conversão do metano versus tempo na reação de decomposição química catalítica do metano sobre os catalisadores Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 e Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5, preparado <i>via</i> precipitação de esferas, em diferentes temperaturas. .... | 87 |
| Figura 70. Espectros Raman dos catalisadores Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 e Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5, preparados <i>via</i> precipitação de esferas, após os testes catalíticos a 500, 600 e 700°C. ....   | 89 |
| Figura 71. Evolução da relação I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> versus a temperatura reacional para os catalisadores Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 e Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5, preparados <i>via</i> precipitação de esferas. ....  | 89 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 72. (a, b) Termogramas dos catalisadores Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 e Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 após os testes catalíticos em diferentes temperaturas e (c, d) curva da primeira derivada. ....   | 90 |
| Figura 73. (a) Imagem de MEV do catalisador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 após o teste catalítico a 500°C; (b) Imagem de MET do catalisador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5, preparado <i>via</i> precipitação de esferas, após o teste catalítico a 700°C, visualização de um nanotubo de carbono de parede simples ou dupla. .... | 91 |
| Figura 74. Imagens de (a) MEV e (b) MET do catalisador Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5, preparado <i>via</i> precipitação de esferas, após o teste catalítico a 500°C. ....  | 92 |
| Figura 75. Imagens de MET do catalisador Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5, preparado <i>via</i> precipitação de esferas, após o teste catalítico a 700°C. ....  | 93 |
| Figura 76. Difractogramas de raios-X dos catalisadores Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 e Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 após os testes catalíticos. ....   | 94 |

**LISTA DE TABELAS**

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1. Simetria dos modos ativos no infravermelho e Raman dos nanotubos de carbono. ....                                     | 10 |
| Tabela 2. Caracterização dos catalisadores <i>via</i> impregnação úmida através da adsorção de N <sub>2</sub> . ....            | 33 |
| Tabela 3. Diâmetros dos SWNTs. Variação da temperatura reacional, Ni/SiO <sub>2</sub> -1. ....                                  | 42 |
| Tabela 4. Diâmetros dos SWNTs. Variação da temperatura reacional, catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -5. ....                      | 47 |
| Tabela 5. Diâmetros dos SWNTs. Variação da proporção N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> , catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> -1. .... | 55 |
| Tabela 6. Diâmetros dos SWNTs variando-se a temperatura reacional (Co/SiO <sub>2</sub> -1).....                                 | 66 |
| Tabela 7. Caracterização dos catalisadores <i>via</i> precipitação de esferas através da adsorção de N <sub>2</sub> .....       | 82 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| nm                                   | Nanômetros   |
| STM                                  | <i>Scanning Tunneling Microscope</i>   |
| MWNTs                                | <i>Multi-Walled Carbon Nanotubes (nanotubos de carbono de paredes multiplas)</i>                           |
| SWNTs                                | <i>Single-Walled Carbon Nanotubes (nanotubos de carbono de parede simples)</i>                             |
| µm                                   | Micrometros  |
| φ                                    | Angulo de Helicidade,  |
| (n,m)                                | Índices de Hamada  |
| HRTEM                                | High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução) |
| STEM                                 | Scanning Transmission Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura de Transmissão)             |
| MET                                  | Microscopia Eletrônica de Transmissão  |
| MEV                                  | Microscopia Eletrônica de Varredura  |
| AFM                                  | Atomic Force Microcopy (Microscopia de Força Atômica)  |
| STM                                  | Scanning Tunneling Microscopy (Microscópio de Varredura de Tunelamento)                                    |
| RBM                                  | <i>Radial Breathing Modes</i> (modos de respiração radial)   |
| TPR                                  | Temperature Programmed Reduction (Redução Termoprogramada)   |
| EDS                                  | Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia Dispersiva de Energia)                                      |
| BET                                  | Brunauer-Emmett-Teller   |
| BJH                                  | Barrett-Joyner-Halenda   |
| TG                                   | Termograma   |
| I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>       | Relação entre as intensidades Raman das bandas D e G   |
| Ni/SiO <sub>2</sub> -1               | 1% de Ni suportado em sílica <i>via</i> impregnação úmida  |
| Ni/SiO <sub>2</sub> -5               | 5% de Ni suportado em sílica <i>via</i> impregnação úmida  |
| Co/SiO <sub>2</sub> -5               | 1% de Co suportado em sílica <i>via</i> impregnação úmida  |
| Co/SiO <sub>2</sub> -5               | 5% de Co suportado em sílica <i>via</i> impregnação úmida  |
| Ni/SiO <sub>2</sub> -1_sg            | 1% de Ni suportado em sílica <i>via</i> sol-gel  |
| Ni/SiO <sub>2</sub> -1_sg            | 5% de Ni suportado em sílica <i>via</i> sol-gel  |
| Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1 | 1% de Ni suportado em sílica <i>via</i> precipitação de esferas  |
| Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 | 5% de Ni suportado em sílica <i>via</i> precipitação de esferas  |
| Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1 | 1% de Co suportado em sílica <i>via</i> precipitação de esferas  |
| Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 | 5% de Co suportado em sílica <i>via</i> precipitação de esferas  |

## RESUMO

As variáveis envolvidas na preparação do catalisador e na reação de decomposição catalítica do metano influem tanto na atividade catalítica, quanto na formação dos nanotubos de carbono. As variáveis na preparação do catalisador, que foram investigadas no presente trabalho foram o método de preparação, o teor de metal no catalisador, o metal e o suporte utilizados. As variáveis reacionais investigadas foram a temperatura de ativação (redução do catalisador, antes da reação), a temperatura de reação e a concentração de metano.

Os métodos de preparação dos catalisadores foram: impregnação úmida, sol-gel e precipitação de esferas. Foram preparados catalisadores de Ni e Co suportados em sílica preparados por impregnação úmida; Ni suportado em SiO<sub>2</sub> preparado *via* sol-gel e Ni e Co suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelo método de precipitação de esferas. Os catalisadores foram preparados com teores de metal de 1% e 5%. Em geral, reações catalíticas utilizando concentrações menos elevadas de metano e catalisadores com 1% de metal proporcionaram a formação de nanotubos de carbono de parede simples, e concentrações mais elevadas de metano favoreceram a formação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Temperaturas reacionais menores favoreceram a formação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, enquanto temperaturas reacionais mais altas favoreceram a formação de nanotubos de carbono de parede simples. Em geral, temperaturas mais baixas de reação levavam a maior rendimento de formação de nanotubos de carbono, para baixa concentração de metano. Com aumento da temperatura de reação, há decréscimo da atividade catalítica e menor rendimento de nanotubos de carbono, até que em temperaturas muito elevadas, o catalisador perde a atividade, possivelmente, devido ao aumento do tamanho das partículas metálicas. Os catalisadores preparados pelo método sol-gel apresentaram maior atividade e estabilidade catalíticas do que os catalisadores preparados por impregnação úmida e precipitação de esferas.

## ABSTRACT

The variables involved in the catalyst preparation and in the methane catalytic decomposition reaction affect both the catalytic activity and the carbon nanotubes formation. The investigated catalyst preparation variables were the preparation method, the metal content, the kind of metal and support. The investigated reaction variables were the activation temperature, the reaction temperature and the methane concentration.

The catalyst preparation methods were: wet impregnation, sol-gel and sphere precipitation. SiO<sub>2</sub> supported Ni and Co catalysts were prepared by wet impregnation; SiO<sub>2</sub> supported Ni catalysts were prepared by sol-gel method and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni and Co catalysts were prepared by sphere precipitation method. 1% and 5% metal contents were used in the preparations. In general, catalytic reactions using lower methane concentration and catalysts with 1% metal content formed single walled carbon nanotubes, SWNTs, while catalytic reactions using higher methane concentration formed multi-walled carbon nanotubes, MWNTs. Lower reaction temperature favored MWNTs formation, while higher reaction temperature favored SWNTs formation. In general, lower reaction temperature favored higher yield of carbon nanotubes, with low methane concentration. Increasing the reaction temperature, there was a decrease in the catalytic activity and in the carbon nanotubes yield, until a temperature that the catalyst lost its activity, possibly due to the increase of the metal particle size. The catalysts prepared by the sol-gel method showed higher catalytic activity and stability than the catalyst prepared by wet impregnation and sphere precipitation.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Nanotubos de Carbono

Há cerca de 20 anos, só se conheciam duas estruturas ordenadas de carbono: o diamante e o grafite (Figura 1). Por volta do início da década de 80, os fulerenos foram descobertos, por Kroto e Smalley [1] que investigavam as propriedades do carbono presente no espaço interestelar. Os fulerenos ficaram famosos por causa do seu arranjo espacial lembrar ou ser muito parecido com uma bola de futebol (Figura 1).

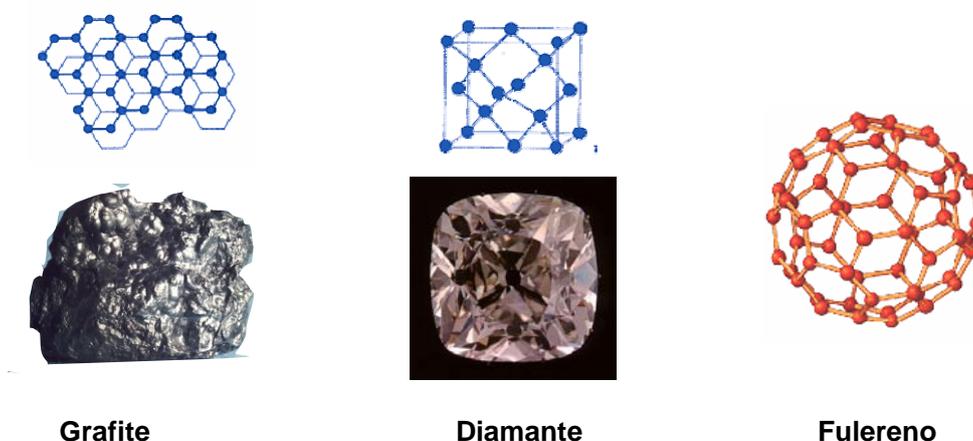


Figura 1. Estruturas ordenadas do carbono conhecidas até a década de 80.

Desde então a produção dos fulerenos se deu por meio de uma corrente elétrica transmitida entre dois eletrodos de grafite em atmosfera de hélio [2]. Logo em seguida, outra nova descoberta e muito mais empolgante surgiu, através de um experimento realizado por Iijima [3], muito similar ao que era utilizado para sintetizar os fulerenos. Iijima observou finas fibras de carbono que eram nada mais nada menos do que nanotubos de carbono.

Os nanotubos de carbono são constituídos apenas por carbono e apresentam organização espacial muito bem definida, como se fossem folhas de grafeno enroladas em forma cilíndrica com diâmetros em escala nanométrica, cujas paredes são formadas por átomos de carbono ligados entre si em arranjos hexagonais. Estes materiais compreendem uma grande área da ciência denominada nanotecnologia. A nanotecnologia é hoje uma das áreas mais promissoras da pesquisa em desenvolvimento em todos os países.

Crescentes pesquisas sobre estruturas em escala nanométrica vêm sendo geradas, bem como novos conceitos, numa tentativa de domínio da matéria.

O objetivo principal da nanotecnologia é a obtenção, preparação e manipulação de novos materiais e processos que envolvam a marcante capacidade desta nova tecnologia de manipular átomo por átomo, tendo como base a Física, Química, Biologia, Engenharia de Materiais e a Computação.

Entre os inúmeros materiais nanoestruturados sintetizados, os mais promissores e mais cobiçados são sem dúvida os nanotubos de carbono. Eles têm propriedades muito peculiares: alta estabilidade térmica, enorme resistência mecânica, apresentando resistência à tração cem vezes superior à do aço, e ainda apresentam a marcante capacidade de apresentarem características metálicas, dependendo apenas do diâmetro e da quiralidade dos tubos. Em decorrência destas deslumbrantes propriedades dos nanotubos de carbono, é possível observar um enorme crescimento no número de publicações científicas que envolvem apenas as palavras nanotubos de carbono desde a sua descoberta (Figura 2).

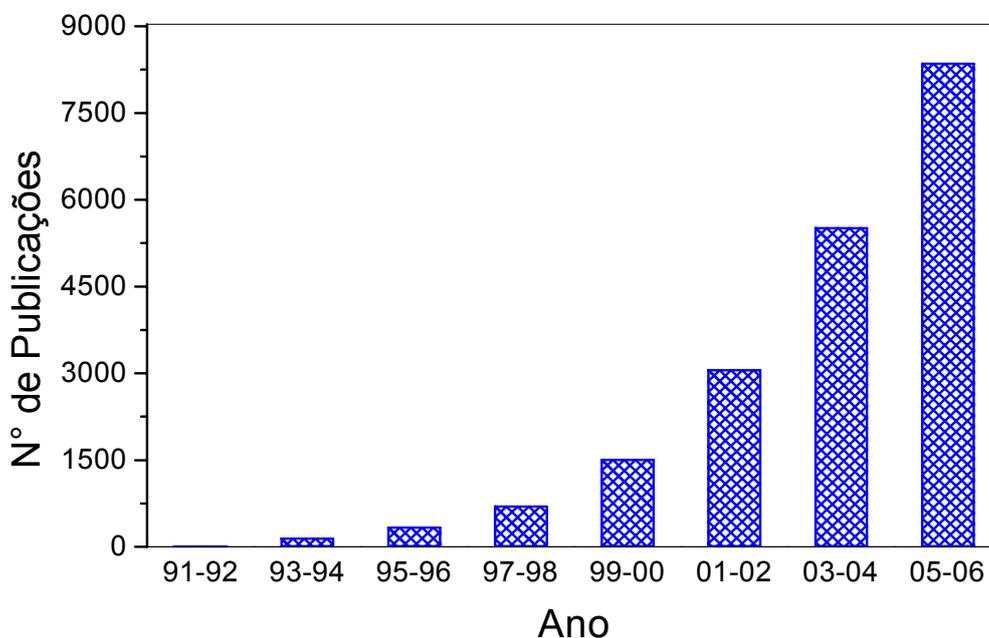


Figura 2. Número de publicações científicas bi-anual. Pesquisa realizada no *Web of Science* com as palavras “carbon nanotubes”.

### 1.1.1 Tipos de Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono podem ser subdivididos basicamente em dois grupos, os MWNTs, mais conhecidos como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*multi-walled carbon nanotubes*) e os de parede simples, mais conhecidos como SWNTs (*single-walled carbon nanotubes*). Os MWNTs são constituídos de várias camadas concêntricas de grafeno (Figura 3(a)) com diferentes diâmetros. Por outro lado, os SWNTs são muito mais finos e são formados por uma única folha de grafeno enrolada (Figura 3(b)). Os SWNTs são de maior importância, devido às suas extraordinárias propriedades e diversas perspectivas de suas aplicabilidades, porém são mais difíceis de serem obtidos do que os MWNTs.

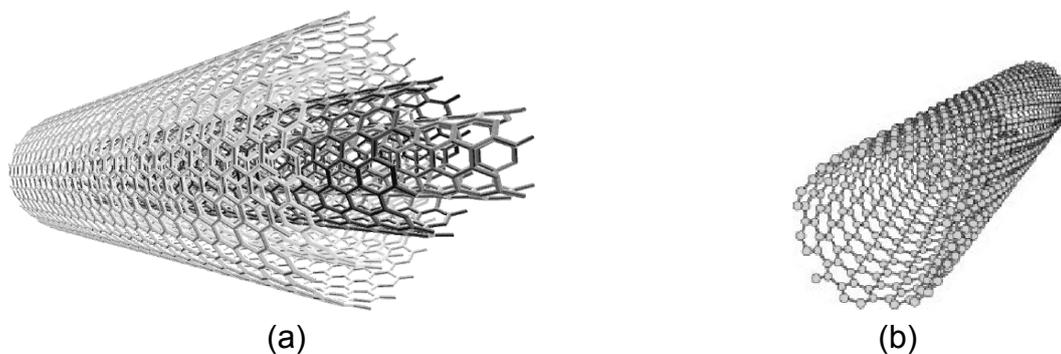


Figura 3. (a) nanotubo de carbono de paredes múltiplas, MWNTs e (b) nanotubo de carbono de parede simples, SWNTs.

A maioria das propriedades dos nanotubos de carbono de paredes simples depende do seu diâmetro e ângulo quiral, também chamado ângulo de helicidade,  $\phi$ . Estes dois parâmetros resultam dos chamados índices de Hamada ( $n, m$ ) [4].

Um SWNTs pode ser construído a partir de uma folha de grafeno enrolada de tal forma que coincidam dois sítios cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal. O vetor C chamado quiral, que define a posição relativa dos dois sítios, é definido mediante dois números inteiros  $(n, m)$  e pelos vetores unitários da rede hexagonal  $a_1$  e  $a_2$  ( $C = na_1 + ma_2$ ) (Figura 4).

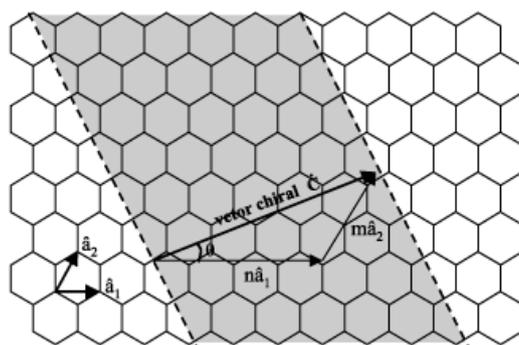


Figura 4. Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafeno [5].

Dependendo dos valores relativos do par  $(n, m)$ , os SWNTs podem ser classificados como: poltrona ( $n = m$ ), zig-zag ( $n, m = 0$ ), ou espiral ( $n \neq m \neq 0$ ) e estão definidos pelo ângulo de helicidade  $\phi$ . Se  $\phi$  varia de  $0$  a  $30^\circ$  podem ser gerados tubos partindo do tipo zig-zag até o poltrona como limites, passando pelos tubos espiral [5] (Figura 5). Os nanotubos em poltrona e zig-zag são não-quirais e não apresentam helicidade.

Devido aos diâmetros e helicidades dos nanotubos foi desenvolvido um sistema simples de nomenclatura para identificar uma determinada geometria imediatamente. Os nanotubos de carbono têm, por esta razão, sido classificados de acordo com o diâmetro do tubo e o ângulo quiral como poltrona, zig-zag e espiral (Figura 5) [6].

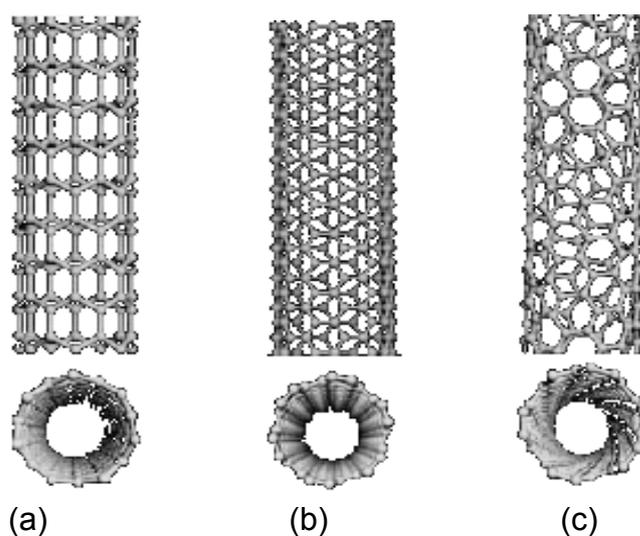


Figura 5. Conformação dos nanotubos de carbono. (a) zig-zag; (b) poltrona e (c) espiral.

### 1.1.2 Síntese de Nanotubos de Carbono

Diversas técnicas têm sido estudadas para a síntese dos nanotubos de carbono. As principais técnicas de síntese continuam sendo a descarga em arco, a pirólise catalítica e a vaporização assistida por laser.

A descarga em arco [2] foi o primeiro método utilizado e permitiu a produção de quantidades isoláveis de fulerenos e nanotubos. O experimento consiste na produção de descargas elétricas num ânodo de grafite dentro de uma câmara que usualmente contém uma pressão reduzida de gás (Ar, He, H<sub>2</sub>, etc). Essas correntes de alta intensidade aquecem os eletrodos e vaporizam o grafite, que se condensa formando um depósito no cátodo contendo MWNTs. Além dos MWNTs também foi produzida uma fuligem que continha fulerenos (Figura 6(a)). Para a obtenção dos SWNTs através da técnica de descarga elétrica, o eletrodo de grafite deve conter catalisadores metálicos (Figura 6(b)). Pesquisadores têm conseguido resultados satisfatórios utilizando metais como Cu [7], Rh, Pd, Pt [8, 9], Gd e La [10]. Os catalisadores metálicos de maior sucesso são Ni, Fe e Co [11-13]. Os SWNTs produzidos por esta técnica apresentam elevada qualidade e pureza.

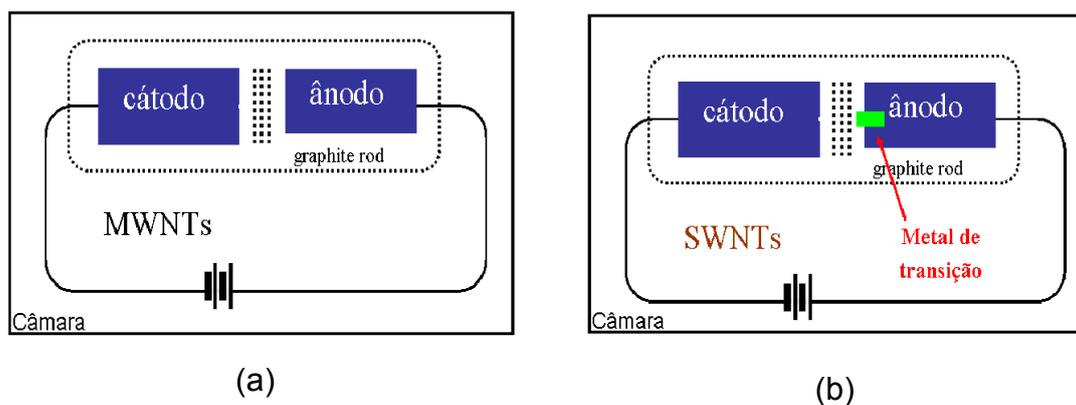


Figura 6. Ilustração do primeiro método utilizado que permitiu a produção de quantidades isoláveis de fulerenos e nanotubos.

A vaporização assistida por laser consiste na utilização de um material como fonte de carbono impregnado com catalisador metálico, normalmente Ni, Fe, Co, que é colocado num tubo de quartzo, dentro de um forno em atmosfera

de hélio a cerca de 1200°C (Figura 7). O feixe de laser incide no material, promovendo a vaporização deste e o produto condensado é arrastado para um coletor arrefecido pelo fluxo de gás. Assim, são obtidos grandes feixes de SWNTs com rendimentos de 80%. Os produtos restantes são fulerenos e nanopartículas gráficas. Esta técnica possibilita a produção de SWNTs de alta qualidade.

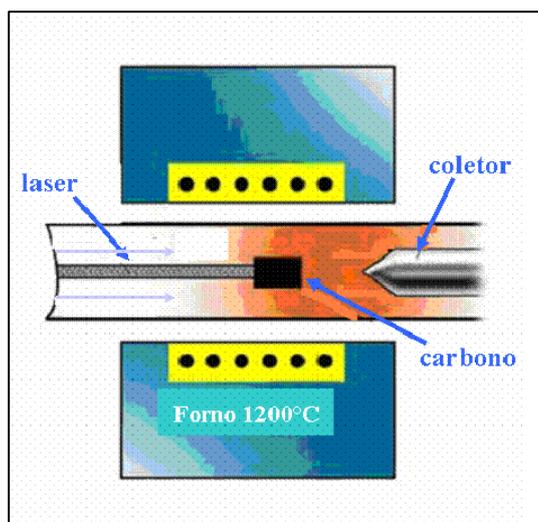


Figura 7. Ilustração do experimento de vaporização assistida por laser.

Os nanotubos de carbono também podem ser sintetizados através da decomposição e/ou deposição química catalítica a vapor [14-16], que consiste basicamente na passagem de um gás contendo carbono (normalmente CO, metano, acetileno,...) sobre um catalisador dentro de um forno entre 500-1000°C (Figura 8). Como são utilizadas altas temperaturas, a partícula metálica do catalisador se aglutina em nanopartículas separadas que servem como centros de crescimento. Esse método é versátil, pois é possível usar diversos hidrocarbonetos, vários substratos e permite obter os nanotubos em várias formas: pó, sobre filmes finos ou espessos, alinhados ou enrolados, além de oferecer um melhor controle sobre os parâmetros de crescimento (temperatura, fluxo do hidrocarboneto) [17].

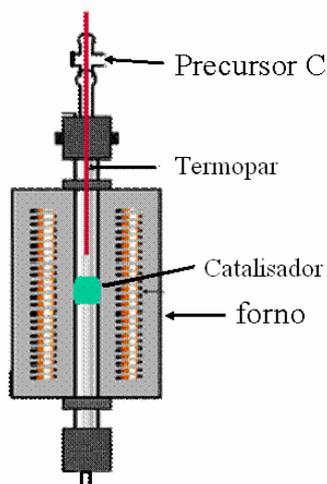


Figura 8. Ilustração do aparato para a produção dos nanotubos de carbono sintetizados através da decomposição e/ou deposição química catalítica a vapor.

Com os métodos de descarga em arco e vaporização assistida por laser podem-se obter materiais de boa qualidade, porém, a custo relativamente elevado, além do material obtido geralmente conter impurezas, como carbono grafítico e amorfo. Na vaporização assistida por laser pode-se obter material de alta pureza, porém, em pequena quantidade. O método de decomposição e/ou deposição química catalítica a vapor é a técnica mais promissora para a produção em larga escala e a baixo custo dos nanotubos de carbono, além de obter material com menor quantidade de impurezas (carbono grafítico, amorfo).

### 1.1.3 Mecanismos de Crescimento dos Nanotubos de Carbono

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono, diversos mecanismos de crescimento vêm sendo publicados. Entretanto, um mecanismo geral de formação e aceitável para todos os processos de síntese ainda é motivo de investigação e discussão, devido às diversas variáveis utilizadas nos processos de obtenção destes materiais. Porém, algumas propostas de mecanismos com base em processos de obtenção específicos têm sido amplamente aceitas. Por exemplo, para os nanotubos de carbono obtidos através do método de decomposição química catalítica de reagentes carbonáceos, o mecanismo mais aceito é o da difusão do carbono sobre a superfície e através do metal, gerando o crescimento dos nanotubos de carbono, mostrado na Figura 9. O

hidrocarboneto é adsorvido e dissociado na superfície metálica, com formação de átomos de carbono adsorvidos, que podem dissolver-se e difundir-se através do metal, precipitando em regiões de crescimento sobre a partícula metálica (Figura 9(a)) ou nas fronteiras entre o metal e o suporte. Desta maneira, as partículas metálicas são destacadas da superfície do suporte para a extremidade do tubo em crescimento (Figura 9(b)), enquanto que a superfície ativa permanece disponível para a reação; outra possibilidade é a de o tubo se fechar, ou seja, encapsular a partícula metálica (Figura 9(c)) o que promove a não acessibilidade do sítio ativo da reação. Vale ressaltar que tal mecanismo é favorecido nos metais Fe, Co e Ni, pois estes metais dissolvem facilmente o carbono formando carbeto [5]. A formação do carbeto metálico, por exemplo, para o Ni, é devido à estrutura eletrônica do carbono ser similar a estrutura eletrônica de metais tetra- e penta-valente p e de enxofre, contendo elétrons p “disponíveis” em sua camada mais externa próximo a um orbital s estável. O carbeto é formado a partir da interação de dois elétrons p do carbono com 3 elétrons d do níquel [18]

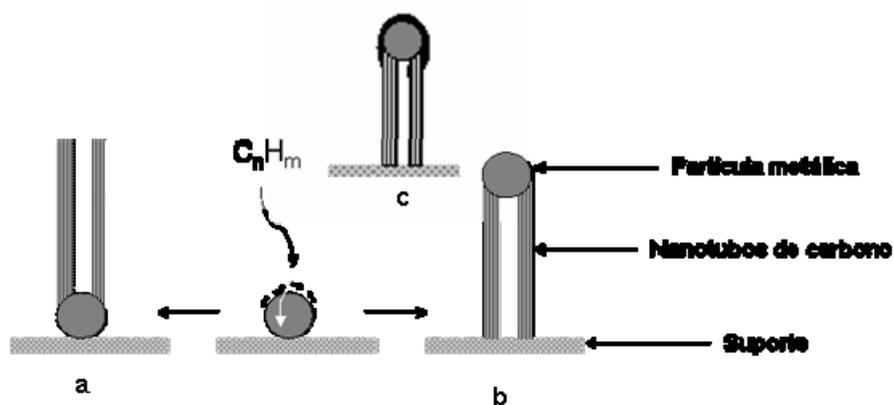


Figura 9. Esquema ilustrativo do crescimento de nanotubos de carbono, via técnica de decomposição química catalítica de precursores carbonáceos.

#### 1.1.4 Caracterização dos Nanotubos de Carbono

Após a obtenção dos nanotubos, é necessária a caracterização para a obtenção de informações sobre grau de pureza, ordenamento, distribuição de diâmetros, entre outras propriedades. As técnicas comumente utilizadas são as de visualização nanoscópicas, que são capazes de visualizar materiais com

uma resolução no intervalo de  $<0,1$  a  $10$  nm, dentre estas temos, a Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), Microscopia Eletrônica de Varredura de Transmissão (STEM), a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM) e o Microscópio de Varredura de Tunelamento (STM).

O primeiro método utilizado por Iijima na caracterização de nanotubos [19], foi o HRTEM na caracterização de MWNTs, que também apresentou a primeira imagem de SWNTs [19].

Outras técnicas correntemente utilizadas incluem a reconstrução de imagens, na qual uma série de imagens de HRTEM é recombinada computacionalmente, eliminando aberrações, resultando num aumento significativo da resolução [20].

O SEM de alta resolução é outra técnica amplamente utilizada, com boa resolução da imagem obtendo-se facilmente informações sobre grau de pureza e alinhamento dos nanotubos.

A observação de imagens de maior ampliação do que as obtidas por HRTEM podem ser obtidas por AFM e STM, permitindo a visualização direta da estrutura atômica externa, o caráter helicoidal dos nanotubos, o encerramento na ponta dos tubos, entre outros.

Entre as técnicas espectroscópicas, a espectroscopia Raman é a mais valiosa e tem proporcionado informações importantes sobre a estrutura dos nanotubos, possibilitando diferenciar fulerenos, nanotubos de carbono, grafite e diamante. Devido às vibrações intra-moleculares e em alguns casos as inter-moleculares dos átomos de carbono, os fulerenos e nanotubos de carbono apresentam espectros Raman mais “ricos” em informações do que os espectros obtidos de diamante e grafite. As vibrações intra-moleculares com caráter predominantemente tangencial são devido ao modo  $E_{2g2}$  do grafite e ocorrem em altas frequências, enquanto as vibrações intra-moleculares de caráter radial e os modos inter-moleculares aparecem em baixas frequências [21]. A espectroscopia Raman também é uma técnica particularmente utilizada para caracterização de desordem na estrutura de materiais a base de carbono (fulerenos, nanotubos de carbono, etc). A análise destas desordens,  $sp^2$

fornece espectro Raman com banda intensa em cerca de  $1350\text{ cm}^{-1}$  (excitação com laser de  $488\text{nm}$ ) [22].

A teoria de grupo mostra que os modos vibracionais dos nanotubos de carbono dependem da simetria dos mesmos, e que diferem quanto ao tipo de nanotubo de carbono, ou seja, poltrona ( $n, n$ ), zig-zag ( $n, 0$ ), ou quiral [ $(n, m)$ ,  $m \neq n, 0$ ] [23]. Na Tabela 1 estão expressos os resultados das análises de teoria de grupo dos diferentes tipos de nanotubos de carbono.

Tabela 1. Simetria dos modos ativos no infravermelho e Raman dos nanotubos de carbono.

| Estrutura do nanotubo                | Grupo de ponto | Modos ativos no Raman         | Modos ativos no Infravermelho |
|--------------------------------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Poltrona ( $n, n$ ) $n$ even         | $D_{nh}$       | $4A_{1g} + 4E_{1g} + 8E_{2g}$ | $A_{2u} + 7E_{1u}$            |
| Poltrona ( $n, n$ ) $n$ odd          | $D_{nd}$       | $3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$ | $2A_{2u} + 5E_{1u}$           |
| Zig-zag ( $n, 0$ ) $n$ even          | $D_{nh}$       | $3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$ | $2A_{2u} + 5E_{1u}$           |
| Zig-zag ( $n, 0$ ) $n$ odd           | $D_{nd}$       | $3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$ | $2A_{2u} + 5E_{1u}$           |
| Quiral ( $n, m$ ), $m \neq n \neq 0$ | $C_n$          | $4A + 5E_1 + 6E_2$            | $4A + 5E_1$                   |

Um espectro Raman de uma amostra contendo nanotubos de carbono apresenta regiões bastante distintas de identificação. Os modos vibracionais chamados de respiração radial, RBM – *radial breathing modes* – apresentam bandas em baixas frequências, entre  $100$  e  $300\text{ cm}^{-1}$ , e são característicos de SWNTs (Figura 10(a)). A banda D, atribuída à presença de estruturas desordenadas, como nanotubos defeituosos e carbono não cristalino, é observada por volta de  $1350\text{ cm}^{-1}$  e a harmônica da banda D em  $2595\text{ cm}^{-1}$ . Os modos vibracionais chamados tangenciais, banda G (Figura 10(b)) são observados próximo de  $1575\text{ cm}^{-1}$  [24].

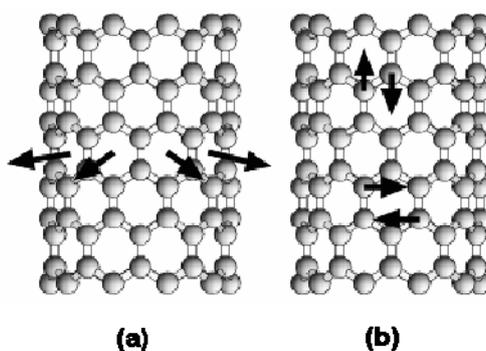


Figura 10. Esquema ilustrativo dos modos vibracionais das bandas (a) RBM e (b) banda G.[25]

Uma informação analítica sobre a qualidade ou pureza dos nanotubos formados pode ser obtida através da relação entre as intensidades das bandas D e G, uma vez que, a banda D é atribuída a desordem, carbono amorfo, impurezas e etc. Quanto mais próximo de zero for a relação  $I_D/I_G$  mais perfeitos e puros são os SWNTs. Além disso, através do espectro Raman também pode-se obter os diâmetros dos SWNTs utilizando as bandas de baixa frequência, RBM, através da equação proposta por Alvarez, Equação (1) [26].

$$\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 6,5 + 223,75/d(\text{nm}) \quad (1)$$

onde,  $\omega$  é a frequência Raman e  $d$  o diâmetro do nanotubo em nanômetros.

Na Figura 11 é mostrado um espectro Raman característico de nanotubos de carbono.

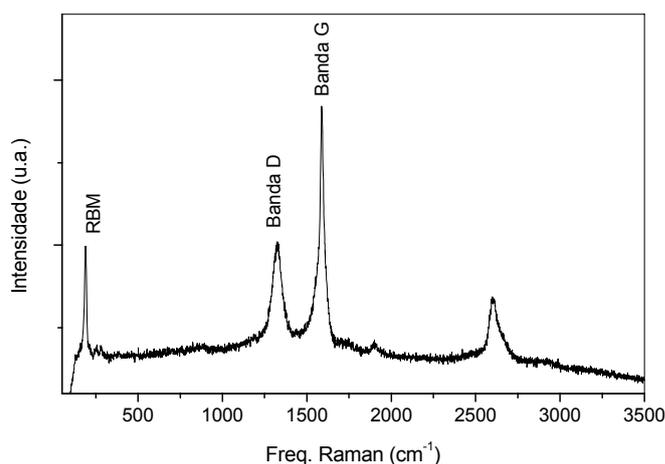


Figura 11. Espectro Raman de amostra de nanotubos de carbono.

As análises termogravimétricas também são utilizadas para determinar a pureza dos nanotubos. Nanotubos de carbono de paredes simples apresentam temperatura de perda de massa mais baixa do que os nanotubos de paredes múltiplas e carbono grafítico [27].

### 1.1.5 Aplicações dos Nanotubos de Carbono

São inúmeras as propostas de aplicações dos nanotubos de carbono, devido às suas propriedades interessantes, como obtenção de materiais condutores, com alta resistência mecânica, dispositivos para armazenamento de energia, sensores, etc. Eles poderiam ainda serem usados como peneiras

moleculares, material para armazenamento de hidrogênio, aditivos para polímeros e como suportes para catalisadores. Apesar das inúmeras propostas para a aplicação dos nanotubos de carbono, o elevado custo e a falta de controle sobre o processo de síntese implicam em sérios problemas para tais, o que proporciona um incentivo à pesquisa.

Algumas pesquisas têm relatado algumas destas aplicações, como na utilização dos nanotubos de carbono como aditivos para materiais poliméricos [28], a utilização na área de aplicações biológicas [29], como materiais adsorventes de gases [30] e metais pesados em afluentes [31], como suporte em catalisadores [32] e funcionalização dos nanotubos [33, 34].

### **1.1.6 Revisão Bibliográfica**

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono [3] existe um elevado número de publicações envolvendo técnicas para a obtenção destes materiais. Devido ao elevado número de publicações, os artigos citados a seguir envolvem a obtenção dos nanotubos de carbono através da técnica de decomposição química catalítica a vapor, pois é o método empregado no desenvolvimento deste trabalho.

Em 1983, Tibbetts [35] estudando a pirólise do gás natural a 900°C e 1075°C sobre um material contendo Cr e Ni observou a deposição de carbono com formato de fibras e com diâmetro uniforme sobre os catalisadores. Estes mesmos autores continuaram seus estudos e em 1989, Tibbetts [36] produziu filamentos de carbono sobre o catalisador com partículas nanométricas de Fe.

Os primeiros trabalhos ressaltando a formação de nanotubos de carbono através da decomposição química sobre catalisadores metal suportados foi publicado em 1996, por Dai e col [37] que relataram um novo e diferente método dos convencionalmente utilizados para a síntese de SWNTs [12, 19, 38-39]. O método consistia na desproporcionamento do monóxido de carbono a 1200°C sobre catalisadores de molibdênio e uma mistura de níquel e cobalto com partículas nanoestruturadas suportadas em alumina. Um outro trabalho foi publicado por Peigney e col. [40], que obtiveram uma mistura de SWNTs e MWNTs através da decomposição química catalítica do metano a 1050°C utilizando como catalisador ferro suportado em alumina.

Desde então, inúmeros trabalhos envolvendo a obtenção de nanotubos de carbono através da decomposição química catalítica a vapor vêm sendo publicados a cada ano, sempre tentando minimizar os custos na produção dos nanotubos.

Cheng e col. [41], em 1998, também publicaram um novo método, que consistia na síntese de SWNTs através da decomposição catalítica de benzeno a 1100-1200°C e compararam seus SWNTs obtidos com os obtidos através das técnicas de vaporização a laser [39] e descarga elétrica [42]. No mesmo ano, estes autores publicaram estudos sobre a produção de SWNTs, através da decomposição de hidrocarbonetos [43] e tiveram como base o experimento utilizado para o crescimento de fibras de carbono publicado por Endo e col. [44]. O experimento consistia basicamente na vaporização de uma mistura de ferroceno ativado com H<sub>2</sub>, benzeno e tiofeno para o interior de um forno a 1100-1200°C durante 1 hora e 30 minutos. Os produtos obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de alta resolução, HRTEM, e espectroscopia Raman [45-47].

Para a síntese de nanotubos de carbono a partir da reação de decomposição química catalítica a vapor, são utilizadas basicamente duas rotas. Uma consiste na passagem de um gás como fonte de carbono, que pode ser concentrado ou diluído em um gás inerte, sobre um catalisador pré-ativado dentro de um forno aquecido; e a outra rota consiste na vaporização do catalisador, comumente um organometálico, e um ou mais precursores carbonáceos para dentro de um forno aquecido. Daremos ênfase aos trabalhos que utilizam a primeira rota para a produção dos nanotubos de carbono.

Kong e col. [48], produziram SWNTs de alta qualidade através da decomposição catalítica a vapor do metano a 1000°C sobre catalisadores a base de Fe, Co e Ni suportados em sílica e/ou alumina. Os catalisadores foram preparados *via* impregnação do sal do metal sobre o suporte. Observaram que os catalisadores sobre alumina cristalina produziam abundantes filamentos individuais e pouquíssimos aglomerados de SWNTs e os catalisadores suportados em sílica amorfa produziram apenas aglomerados de SWNTs. As amostras após os testes catalíticos foram caracterizadas apenas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A amostra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/alumina

apresentou melhor resultado, seguida por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /sílica,  $\text{CoO}$ /alumina e  $\text{NiO/CoO/sílica}$ .

Cassell e col. [49], investigaram a obtenção dos SWNTs em larga escala utilizando o método de decomposição química catalítica a vapor do metano a  $900^\circ\text{C}$  sobre catalisadores de Fe e uma mistura binária de Fe/Mo e Fe/Ru, suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Os catalisadores foram preparados *via* impregnação das soluções dos sais dos metais ao suporte, e os suportes foram preparados *via* técnica sol-gel. Os catalisadores foram caracterizados por adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ , espectroscopia no infravermelho e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X e os produtos depositados sobre o catalisador após os testes catalíticos foram caracterizados por MET e MEV. Para o conjunto de amostras testadas, o catalisador que proporcionou a formação de SWNTs perfeitos foi a combinação bimetálica de Fe/Mo suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , que apresentaram volume de poro 0,7 mL/g e área superficial de  $150\text{ m}^2/\text{g}$ .

Colomer e col [16], relataram a formação de SWNTs individuais e aglomerados através da reação de decomposição do etileno sobre catalisadores metal suportado a  $1080^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Utilizaram sais de Fe, Co e Ni para a impregnação sobre sílica e alumina e também testaram misturas binárias destes metais. O material obtido após os testes catalíticos foi caracterizado através de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Todos os catalisadores testados proporcionaram a formação de SWNTs. Os catalisadores com apenas um metal suportado, Co ou Fe, em alumina apresentaram melhores resultados que os catalisadores que continham apenas Ni. Os melhores resultados foram obtidos com as misturas binárias Fe-Co. Então, os autores propuseram que o crescimento dos SWNTs depende de muitas variáveis, como a distribuição do metal, ou metais, sobre o suporte, o tipo de suporte, a interação metal suporte, tamanho das partículas metálicas, entre outros. Colomer e col. [50] continuaram seus estudos e em 2000 reportaram a formação de SWNTs em larga escala, onde utilizaram os mesmos metais anteriormente testados, porém desta vez suportados apenas em  $\text{MgO}$  para facilitar a remoção dos nanotubos de carbono obtidos, através da reação de decomposição do metano a  $1000^\circ\text{C}$  durante 10 minutos. O material obtido

após o teste catalítico foi analisado por MET e espectroscopia Raman. Através das imagens de MET observou-se a formação de SWNTs aglomerados e individuais, confirmando-se através da espectroscopia Raman os diâmetros dos SWNTs individuais obtidos pelas imagens de MET. Os catalisadores que não apresentaram formação de nanotubos de carbono tinham partículas metálicas grandes ( $> 15\text{-}20\text{ nm}$ ) e o melhor catalisador testado foi a mistura Co-Fe.

Su e col [51], produziram grandes quantidades de SWNTs através da decomposição do metano sobre o catalisador Fe/Mo suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $850\text{-}1000^\circ\text{C}$ . Os catalisadores foram preparados através da técnica sol-gel [52], obtendo-se material com elevada área superficial e porosidade. Após os testes catalíticos os produtos foram caracterizados por MET e MEV. As imagens de MET mostraram a presença de aglomerados de SWNTs com qualidades similares as dos nanotubos obtidos pelas técnicas de vaporização a laser e que os nanotubos cresciam sobre a partícula metálica, indicando uma forte interação entre o metal e o suporte. A formação abundante dos SWNTs, com ganho de massa de cerca de 200% do catalisador após o teste, foi atribuído ao método de preparo do catalisador, *via* sol-gel. É bastante conhecido que materiais preparados através da técnica sol-gel apresentam elevada área superficial, elevada porosidade e baixíssima densidade [53].

Hernadi e col. [54] investigaram o papel do catalisador suportado na produção dos nanotubos de carbono na decomposição química catalítica a vapor de acetileno a  $627\text{-}727^\circ\text{C}$ . Utilizaram diferentes suportes para a impregnação dos metais (Fe e Co), como: sílica, Zeólita NaY, MCM-41 e alumina. Estes autores conseguiram observar que as amostras que apresentaram atividade para a formação dos nanotubos de carbono foram somente aquelas que apresentavam partículas metálicas mais expostas.

Yan e col. [55] observaram que a pureza e qualidade dos SWNTs obtidos através da decomposição catalítica do metano a  $850^\circ\text{C}$  dependem do método utilizado para a preparação do catalisador. Fe suportado em MgO foi preparado utilizando três diferentes rotas. A primeira rota utilizada foi a de simples impregnação, a segunda de co-precipitação do metal e suporte e a terceira a técnica de sol-gel. Os nanotubos obtidos foram caracterizados por

espectroscopia Raman e MEV. O catalisador preparado *via* sol-gel apresentou melhor resultado para a formação dos SWNTs, seguido pelos catalisadores *via* co-precipitação e impregnação. Este fato foi atribuído à diminuição do tamanho da partícula metálica e a uma excelente dispersão do metal sobre o suporte, obtido através do método sol-gel.

Méhn e col [56] também investigaram a dependência da formação dos SWNTs com o método de preparação do catalisador. Vários catalisadores de Fe e Mo suportados em  $Al_2O_3$  foram preparados, *via* sol-gel, com diferentes solventes, sais de metais e diferentes processos de secagem. Observou-se que essas variáveis influenciavam fortemente na formação dos nanotubos de carbono. Para se obter bons resultados para a formação dos SWNTs era preciso uma boa distribuição e dispersão das partículas metálicas sobre o suporte e tamanho das partículas metálicas definido.

Apesar do número relativamente grande de trabalhos envolvendo a síntese de nanotubos de carbono, os trabalhos citados anteriormente foram utilizados como base para iniciar este trabalho.

Trabalhos recentes continuam a relatar pesquisas que envolvem a formação dos nanotubos de carbono *via* decomposição química catalítica a vapor.

Chen e col. [57] relataram a formação de MWNTs através da decomposição química catalítica do metano sobre uma liga nano-metálica de Mg-Ni a  $650^\circ C$ . Eles investigaram os efeitos da velocidade de fluxo de metano, massa do catalisador, temperatura reacional e utilização de  $H_2$  em conjunto com o metano nos nanotubos de carbono formados. Esses foram caracterizados por análise termogravimétrica, difração de raios-X e MET. Dentre as variáveis reacionais investigadas, encontraram uma condição ótima para a formação dos nanotubos de carbono, a utilização de 50 mg de catalisador, fluxo de metano de 100 e  $120\text{ cm}^3/\text{min}$ , reação a  $600^\circ C$  durante 30 minutos. A introdução de  $H_2$  na reação a  $670^\circ C$  durante 1h preveniu a desativação do catalisador e melhoramento no grau de grafitação dos nanotubos de carbono produzidos. Eles também ressaltaram que a presença do Mg na liga impediu a agregação das partículas de Ni.

Yu e col. [58] reportaram o efeito da atmosfera reacional na decomposição química catalítica a vapor sobre os diâmetros dos SWNTs. Investigaram os efeitos dos gases Ar e N<sub>2</sub> sobre o crescimento dos SWNTs na decomposição química catalítica do metano a 900°C durante 30 minutos sobre os catalisadores Fe/MgO e Fe-Mo/MgO. Os catalisadores foram preparados *via* impregnação úmida dos sais dos metais. Observaram que apenas a reação catalítica em atmosfera de N<sub>2</sub> sobre o catalisador Fe/MgO não produziu SWNTs e atribuíram este fato à agregação das partículas de Fe, concluindo que a presença do metal Mo dificulta tal acontecimento, uma vez que a reação catalítica em atmosfera de N<sub>2</sub> sobre o catalisador com Fe-Mo/MgO proporciona a formação dos SWNTs.

Ago e col. [59] relataram a influencia da adição de outro metal no catalisador e a introdução de vapor d'água no processo catalítico. Realizaram a reação de decomposição química catalítica do metano sobre os catalisadores Fe, Co e Ni suportados em MgO a 800°C. A seguinte ordem de catalisadores para a conversão do metano foi observada: Fe>Co>Ni. Em seguida adicionaram Mo no catalisador que apresentou maior conversão do metano, Fe-Mo/MgO, observando aumento da taxa de conversão do metano e diminuição dos diâmetros dos nanotubos de carbono formados. Estes testes catalíticos, sem adição de vapor d'água, apresentaram queda brusca da atividade catalítica nos minutos iniciais da reação. Este fato foi atribuído a deposição de carbono sobre o catalisador em forma de nanotubos de carbono. A adição de uma certa quantidade de vapor d'água na reação proporcionou aumento da formação dos nanotubos de carbono principalmente devido ao aumento do tempo de vida útil do catalisador, entretanto, excesso de vapor d'água inibe fortemente o crescimento dos nanotubos de carbono.

Li e col. [60] relataram além da formação de H<sub>2</sub> e carbono a formação de CO na decomposição química catalítica do metano sobre catalisadores de Ni suportado em CeO<sub>2</sub>. Foram preparados catalisadores de Ni/CeO<sub>2</sub> por diferentes rotas: impregnação (IMP), precipitação-deposição (DP) e co-precipitação (CP). Os catalisadores preparados *via* DP e IMP apresentaram melhor estabilidade reacional e maior taxa de formação de H<sub>2</sub>. Para o catalisador *via* CP foi observada a formação de CO além de H<sub>2</sub>. Este fato foi

associado à interação entre o carbono formado e o oxigênio do suporte. É conhecido que  $\text{CeO}_2$  apresenta elevada capacidade de estocagem de oxigênio, e que este armazenamento pode ser facilmente eliminado sob condições atmosféricas redutíveis [61]. Então, a forte interação Ni-Ce proporcionou menor valor de produção de  $\text{H}_2$  e maior produção de CO. A quantidade de filamentos de carbono produzidos através dos catalisadores *via* IPM e DP foram relativamente próximos e muito maiores que os produzidos através do catalisador CP, confirmando a forte interação entre o Ni e Ce, ou seja, o carbono formado reagiu com o oxigênio do suporte.

É visto que é de extrema importância o método utilizado para a preparação dos catalisadores na obtenção dos nanotubos de carbono através de decomposição química catalítica a vapor.

É difícil comparar os resultados obtidos pelos diversos grupos, devido ao grande número de variáveis envolvidas, como os diversos catalisadores (diferentes metais e suportes), com vários métodos de preparação, além das diversas condições reacionais (hidrocarboneto utilizado, temperatura, fluxo de reagente, pressão parcial do reagente, redução prévia do catalisador,...). Portanto, estudos mais sistemáticos sobre a obtenção de nanotubos de carbono são necessários para se chegar a conclusões mais definitivas.

Com isto, investigamos também novas rotas de síntese para os catalisadores utilizados na decomposição química catalítica a vapor que são de extrema importância, pois os catalisadores também têm um papel muito importante na formação dos nanotubos de carbono.

## 1.2 Catalisadores

É bastante interessante observar que a pesquisa em catálise heterogênea caminha para a utilização de catalisadores com metais de transição suportados que evitem a formação e deposição de coque (carbono) na superfície do catalisador. Esta característica indesejável para a catálise heterogênea é muito bem vinda para os pesquisadores que investigam a obtenção dos nanotubos de carbono através da técnica de decomposição/deposição química catalítica a vapor utilizando catalisadores a

base de metais suportados. Catalisadores metálicos promovem a adsorção dissociativa e a desidrogenação de hidrocarbonetos, levando a deposição de carbono na superfície do catalisador, sendo que este carbono pode ser depositado de forma ordenada, podendo formar filamentos nanométricos, resultando em nanotubos de carbono.

A atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica, são as principais propriedades dos catalisadores e estão estritamente ligadas a sua composição e metodologia de preparo [62].

Enquanto uma minoria de catalisadores conhecidos é constituída de uma substância pura, a maioria possui em sua composição diferentes constituintes em pequenas concentrações, enquanto outros são depositados em materiais geralmente inertes, por exemplo, SiO<sub>2</sub>. A utilização de um suporte ou carreador para a fase ativa, a qual na maioria das vezes é de elevado valor comercial, proporciona maior resistência mecânica e distribuição homogênea do composto ativo, o que possibilita a obtenção de elevados valores de área superficial ativa [63]. Várias técnicas são utilizadas na incorporação da fase ativa ao suporte [64]: impregnação, precipitação, co-precipitação, fusão, mistura física, sol-gel e etc. Para um catalisador metal suportado o tamanho da partícula do metal e o local deste no suporte estão correlacionados com as propriedades do catalisador. A localização do metal e a sua dispersão podem ser controladas durante o processo de preparação e talvez o principal fator para a obtenção de um catalisador com boas propriedades seja o tratamento térmico [65].

A seguir uma breve introdução dos métodos utilizados neste trabalho:

1. Impregnação úmida é um método simples, consiste na mistura de uma solução do sal do metal com o suporte, seguido de secagem e calcinação.
2. O processo sol-gel consiste em qualquer rota sintética (de materiais) onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais estáveis em um fluido, enquanto o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas [66]. O processo sol-gel pode ser dividido em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico

utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcóxidos. Atualmente, a mais versátil das rotas utiliza os alcóxidos como precursores. O processo consiste na hidrólise de uma solução de algum alcóxido em solvente orgânico, como o álcool, com formação de partículas, as quais formam um sol *via* condensação, e a continuação do processo resulta num gel. Esta transformação é designada transição sol-gel. Após a secagem do gel, um xerogel (xeros=seco, grego) é formado. As reações que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final [66]. As propriedades físicas (isto é, área superficial específica, tamanho médio dos poros e sua distribuição) de um gel seco dependem fortemente dos parâmetros utilizados no processo sol-gel. A razão molar água:alcóxido, a natureza e a concentração do catalisador e o tipo de precursor alcóxido são parâmetros específicos que afetam fortemente as velocidades relativas das reações de hidrólise e condensação, as quais, por sua vez, ditam as propriedades do material final. Em geral, preparações com baixo valor de pH e baixo teor de água produzem materiais densos com baixo diâmetro médio de poros, enquanto preparações com valores altos de pH e altos teores de água produzem materiais mais porosos. A velocidade das reações de hidrólise e condensação é muito influenciada também pelo tamanho do grupo alcóxido, devido a fatores estéricos. O aumento no tamanho do grupo alcóxido e o maior número de ramificações diminuem a velocidade de hidrólise.

3. Outro método para a obtenção dos catalisadores tem como base a rota que utiliza os precursores poliméricos. Este método de obtenção dos catalisadores foi desenvolvido no Laboratório de Catálise Heterogênea do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, por Valentini e col. [67]. O método consiste na obtenção de esferas híbridas compostas de hidróxido de alumínio e o polímero orgânico quitosana. A quitosana, um biopolímero derivado da quitina através de uma reação de hidrólise (desacetilação), possui capacidade para formar complexos com íons de metais de transição devido à presença de grupos amino da unidade 2-amino-2-desoxi-D-glicose (Figura 12).

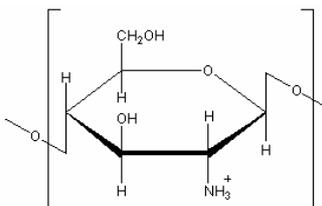


Figura 12. Estrutura da quitosana.

A observação de que a quitosana possui uma afinidade por todos os íons metálicos do grupo III, cátions de metais de transição é bem conhecida [68]. Após a obtenção das esferas (gel), elimina-se o material orgânico, pelo tratamento térmico, produzindo materiais porosos e com elevados valores de área superficial.

A cobertura prévia das partículas ativas com um material polimérico e posterior dispersão na superfície do carreador proporcionam a obtenção de partículas finamente divididas [69].

A utilização de polímeros orgânicos na obtenção de materiais finamente divididos proporciona características interessantes às amostras. Através da degradação do polímero no interior do sólido ocorre a abertura de poros ou canais, através dos quais os produtos da decomposição térmica são liberados. Posteriormente, estes mesmos poros podem atuar como fatores determinantes na seletividade catalítica da amostra [63].

Apesar das diversas técnicas de síntese de partículas metálicas encontradas na literatura conduzirem à obtenção de materiais alternativos com diferentes propriedades catalíticas e/ou magnéticas, alguns parâmetros importantes devem ser observados na escolha do método de síntese, os quais direcionam para um melhor controle de área superficial e tamanho de partículas com baixo grau de aglomeração [65].

### 1.3 Decomposição do Metano

A reação de decomposição térmica do metano é um processo moderadamente endotérmico, no qual a energia necessária para produzir um mol de hidrogênio é 37,8 kJ/mol e é consideravelmente menor que os processos de reforma a vapor (63,3 kJ/mol H<sub>2</sub>) [70]. Em contraste com a reforma a vapor, o hidrogênio produzido na decomposição térmica do metano

não envolve reações secundárias o que simplifica consideravelmente a reação. Além disso, a reação tem como produto majoritário o hidrogênio e este completamente livre de CO e CO<sub>2</sub> e como subproduto o carbono. Sendo este último o de maior interesse neste trabalho.



A decomposição térmica do metano utiliza temperaturas elevadas, ou seja, acima de 1000°C. Porém, a utilização de catalisadores como os metais Ni, Fe, Co, Cr, Pt e Rh diminuem consideravelmente a temperatura reacional, podendo chegar em cerca de 400°C.

## 2 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

O presente trabalho consiste na obtenção de nanotubos de carbono através da reação de decomposição química catalítica do metano sobre catalisadores sólidos de Ni e Co suportados em alumina e sílica.

Objetivos específicos:

- Esquematização e montagem da linha reacional, incluindo-se o forno e o reator.

- Preparação dos catalisadores metálicos de Ni e Co, suportados em sílica e alumina utilizando os métodos de impregnação úmida, sol-gel e precipitação de esferas.

Determinação dos parâmetros reacionais como temperatura de reação, concentração de metano que proporcionem a formação dos nanotubos de carbono, em especial os SWNTs.

- Caracterização físico-química dos catalisadores:

i) Difração de raios-X;

ii) Determinação da área superficial específica;

iii) Porosidade;

iv) Redução termoprogramada;

v) Microscopia eletrônica de Varredura acoplada com Energia Dispersiva do Sistema MEV-EDS;

- Caracterização dos produtos formados após os testes catalíticos – identificação dos nanotubos de carbono:

i) Espectroscopia Raman;

ii) Microscopia eletrônica de transmissão (MET);

iii) Microscopia eletrônica de varredura (MEV);

iv) Análise termogravimétrica;

v) Difração de raios-X;

### 3 METODOLOGIA

Os catalisadores utilizados na reação de decomposição química catalítica do metano para a obtenção dos nanotubos de carbono são basicamente compostos por níquel e cobalto suportados em sílica e alumina; com diferentes proporções e razões molares. Os métodos de obtenção dos catalisadores empregados têm como base a impregnação úmida, sol-gel e o método de precipitação de esferas.

1. A impregnação úmida consiste basicamente na mistura do sal do metal sobre o suporte escolhido em solução, com posterior eliminação do solvente seguido de calcinação.

2. O método sol-gel é amplamente utilizado devido ao material formado apresentar propriedades físico-químicas muito peculiares, dentre estas propriedades tem-se elevados valores de área superficial específica e partículas metálicas em escala nanométrica.

3. O método denominado precipitação de esferas [67], consiste na obtenção de esferas composta de hidróxido de alumínio e o polímero orgânico quitosana. Neste trabalho não serão estudadas a formação das esferas e sim a obtenção de um gel que através da eliminação do material orgânico, pelo tratamento térmico, produza materiais porosos e com elevados valores de área superficial.

Após a obtenção dos catalisadores através das rotas de sínteses propostas foram realizadas caracterizações do material a fim de se obter informações sobre a estrutura química, textura, morfologia, facilitando, assim, o entendimento e prever o mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono.

Dados obtidos de adsorção física de  $N_2$  fornecem informações a respeito da área superficial total disponível e também da porosidade.

A difração de Raios-X fornece informações quanto às fases formadas e ao tamanho de partículas, devido à composição e ao método de preparação empregado.

Para a determinação da faixa de temperatura de redução do catalisador foi utilizado o processo de redução termoprogramada, TPR.

A análise de Energia Dispersiva do Sistema (EDS) fornece informações sobre a composição do catalisador. No mapeamento é possível observar a dispersão da partícula metálica sobre o suporte. Entretanto, tal técnica tem caráter qualitativo, devido à pontualidade das análises.

### **3.1 Teste Catalítico – Decomposição Química Catalítica do Metano - Síntese dos Nanotubos de Carbono**

A atividade catalítica dos materiais obtidos, bem como a capacidade de geração de filamentos de carbono foi avaliada na reação da decomposição química catalítica do metano, pois esta reação apresenta formação relativamente elevada de coque catalítico, uma vez que os únicos produtos da reação são hidrogênio e carbono.

O teste foi conduzido em reator de quartzo de leito fixo. O sistema reacional, com temperatura controlada é acoplado a um cromatógrafo gasoso para acompanhamento da capacidade de conversão do reagente e seletividade dos produtos obtidos.

Sabe-se que a obtenção dos nanotubos de carbono através da decomposição química catalítica a vapor, normalmente, é realizada em temperaturas elevadas. Desta forma, foram investigadas diferentes temperaturas reacionais e diferentes concentrações de metano, buscando assim, melhores condições reacionais para a geração de nanotubos de carbono.

Para verificar a formação dos nanotubos de carbono na reação de decomposição química catalítica do metano, o material após o teste catalítico foi analisado, preferencialmente por espectroscopia Raman. Tal análise diferencia os SWNTs, MWNTs, outras formas de carbono e também fornece informações sobre o grau de perfeição dos nanotubos.

A microscopia eletrônica de varredura e transmissão facilitam o entendimento de como está ocorrendo o crescimento dos filamentos de nanotubos de carbono bem como quanto aos tipos de nanotubos de carbono.

A análise termogravimétrica fornece informações qualitativas e quantitativas sobre os nanotubos formados, já que cada forma de carbono apresenta temperatura de perda de massa no termograma bem distinta.

A difração de Raios-X fornece informações quanto às fases formadas indicando a presença de carbono com estrutura ordenada.

### 3.2 Preparação dos Catalisadores

Com o intuito de não obter partículas metálicas aglomeradas todos os catalisadores apresentados neste trabalho têm 1 e 5% de metal em relação à massa total do catalisador.

#### 3.2.1 Impregnação Úmida

Foram preparados diferentes catalisadores compostos de  $\text{SiO}_2$  (Degussa 250) contendo 1 e 5% em massa de níquel ou cobalto, por intermédio de impregnação úmida de nitrato de níquel  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  ou nitrato de cobalto  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  sobre a  $\text{SiO}_2$ . Preparou-se uma solução de 0,05g e/ou 0,25g do metal (1% e 5% de metal) em 10mL de água destilada, esta solução foi adicionada ao suporte, a sílica, previamente umedecida. Adicionou-se água destilada até total cobertura do suporte. Esta mistura foi colocada num roto-evaporador até a obtenção de uma pasta, por aproximadamente 4h; em seguida colocada na estufa a  $90^\circ\text{C}$  durante cerca de 18h, para secagem e finalmente calcinado em mufla a  $500^\circ\text{C}$  durante 1h sob fluxo de  $\text{N}_2$ .

#### 3.2.2 Sol-Gel

Os catalisadores preparados *via* sol-gel tiveram como base o procedimento descrito por Li e colaboradores [71], porém com algumas modificações. Foram preparadas duas soluções, uma de tetraetilortossilicato (18,63mL) com álcool etílico grau HPLC (19,38mL) e a outra de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,05g de Ni para o catalisador com 1% de metal e 0,25g para o catalisador com 5% de metal) em água destilada (20mL). Estas duas soluções foram misturadas sob agitação magnética. Após 30 minutos foi adicionado ácido fluorídrico concentrado (0,37mL) para a formação do gel (cerca de 15min), que foi secado durante uma semana a  $60^\circ\text{C}$ , seguido da calcinação a  $450^\circ\text{C}$  sob vácuo. A Figura 13 ilustra o processo de obtenção dos catalisadores *via* sol-gel.

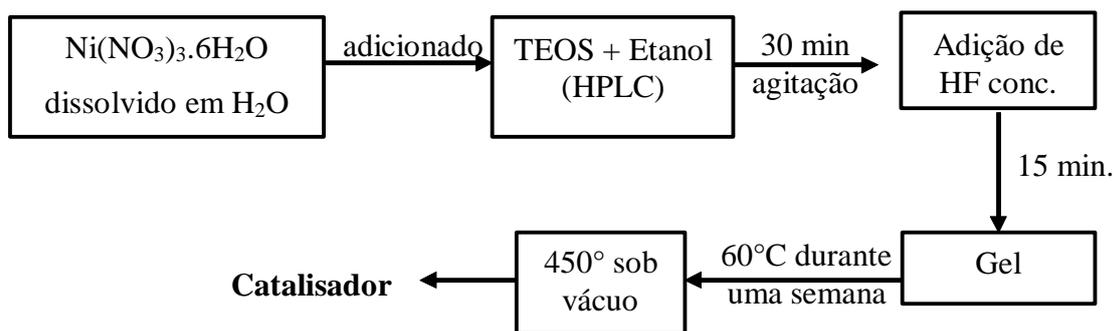


Figura 13. Fluxograma de preparação dos catalisadores pelo método sol-gel.

### 3.2.3 Precipitação de Esferas

Na obtenção dos catalisadores *via* precipitação de esferas foi utilizado o método descrito por Valentini e colaboradores [67], porém, com algumas modificações. Foram preparadas duas soluções, uma de nitrato de alumínio onde 4,60g do sal  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  – Riedel-de-Häen) dissolvido em 20mL de água destilada e uma outra do biopolímero (Quitossana – Aldrich) com 1,50g do polímero dissolvidos em 50mL de uma solução aquosa de ácido acético (5% v/v). As duas soluções foram então misturadas, razão molar monômero:alumínio igual a 1,5:2, e adicionadas, com o auxílio de uma seringa, em uma solução alcalina de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (50% v/v) sem agitação. O método descrito pelos autores é para a obtenção de macroesferas, sob o gotejamento da mistura das duas soluções na solução alcalina. No entanto, no experimento utilizado neste trabalho foram obtidos “macarrões” devido ao não gotejamento e sim ao fluxo contínuo da mistura das soluções na solução alcalina. Os “macarrões” foram retirados da solução alcalina após 1 hora e expostos à temperatura ambiente por 24h. Com o material ainda úmido fez-se impregnação úmida com solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,066g de metal para os catalisadores com 5% de metal e 0,012g de metal para os catalisadores com 1% de metal) em água destilada (50mL). Esta mistura foi colocada num roto-evaporador até total evaporação da água, por aproximadamente 4h, em seguida colocada na estufa a  $90^\circ\text{C}$  para secar. O material foi macerado, peneirado e calcinado a  $500^\circ\text{C}/1,5\text{h}$  ao ar, com

velocidade de aquecimento de 5°C/min. A Figura 14 ilustra o processo de obtenção do catalisador.

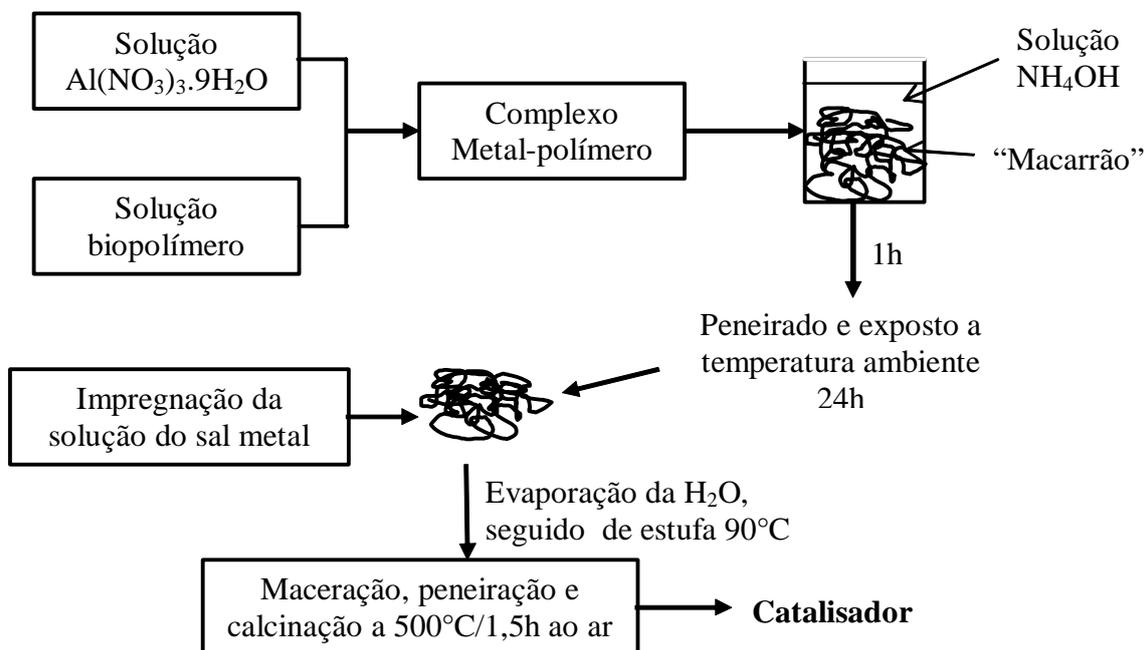


Figura 14. Fluxograma de preparação dos catalisadores pelo método precipitação de esferas.

### 3.3 Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados através de isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  obtidas na temperatura do nitrogênio líquido em um instrumento automático de fisissorção (Autosorb-1C, Quantachrome Instruments). Antes da análise, os catalisadores foram degaseificados a vácuo a 180°C durante 2 horas. Os valores de áreas superficiais específicas foram calculados a partir do ramo de adsorção conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET) [72], as distribuições do diâmetro médio dos poros foram obtidas conforme o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [73].

Para a determinação da faixa de temperatura de redução do catalisador, o catalisador foi previamente ativado sob fluxo de  $\text{N}_2$  ( $50\text{cm}^3/\text{min}$ ) a 200°C durante 30 minutos; após o resfriamento da amostra até temperatura ambiente, o  $\text{N}_2$  foi substituído pela mistura gasosa  $\text{H}_2/\text{N}_2$  5,0% em  $\text{H}_2$ . Através do aumento programado da temperatura (5°C/min, ambiente até 940°C)

determinou-se em que faixa de temperatura ocorre a redução metálica através do consumo de H<sub>2</sub>. O consumo de H<sub>2</sub> foi determinado através de sistema de detecção de condutividade térmica (TCD), o mesmo utilizado no cromatógrafo gasoso.

Para medidas de EDS e mapeamento por EDS utilizou-se o equipamento acoplado a um microscópio eletrônico de varredura JSM – 6360LV Scanning Electron Microscope. As energias utilizadas para o mapeamento foi de 20 kV. Desta forma, fez-se o mapeamento por EDS destes elementos nos catalisadores, não metalizados.

### **3.4 Aparelhagem e Condições Utilizadas na Reação de Decomposição Química Catalítica do Metano - Formação dos Nanotubos de Carbono**

A capacidade de geração de filamentos de carbono foi avaliada com a reação de decomposição química catalítica do metano, por ser este um processo que apresenta formação relativamente elevada de coque catalítico. Sabe-se que a obtenção dos nanotubos de carbono através da decomposição química catalítica a vapor, normalmente, é realizada em temperaturas elevadas e com determinadas concentrações do material precursor de carbono. Desta forma, foram testadas diferentes temperaturas reacionais e concentrações do metano, buscando assim as melhores condições reacionais para a geração de nanotubos de carbono.

Para a reação investigada foi desenvolvida uma linha reacional em escala laboratorial, ilustrada na Figura 15. A esquematização e montagem da linha foram projetadas no próprio laboratório, incluindo desde a fabricação do forno à montagem geral da linha. A linha é de tubulação para gás com 1/8” de diâmetro e o forno confeccionado em latão com resistências e lâ de vidro, no qual foi acoplado um controlador de temperatura Novus 480D para a alimentação e monitoramento da temperatura. O cromatógrafo e controladores de fluxos já estavam disponíveis no laboratório.

A Figura 15 apresenta a linha reacional utilizada no processo de decomposição química catalítica do metano. O catalisador foi colocado no leito fixo de um reator tubular de quartzo com 10 cm de diâmetro interno e este

colocado num forno tubular vertical. O catalisador foi ativado previamente durante 1h sob fluxo de H<sub>2</sub>, 50 cm<sup>3</sup>/min, na mesma temperatura reacional, com taxa de aquecimento de aproximadamente 10°C/min. Em seguida uma mistura de N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> foi introduzida no reator, deixando-se em contato com o catalisador enquanto este apresentava atividade catalítica (15-60minutos, dependendo do catalisador). A conversão do metano foi acompanhada utilizando um cromatógrafo gasoso Shimadzu 8A equipado com coluna empacotada (PM 5A e Porapak Q) e detector de condutividade térmica. A relação w/F foi de 1,43 g.min.L<sup>-1</sup>, onde w é a massa do catalisador em gramas e F é o fluxo total do N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em cm<sup>3</sup>/minuto. Para a determinação dos valores de conversão do metano foi calculado em relação ao nitrogênio, pois o mesmo atua como um padrão interno na análise cromatográfica, sendo este o melhor método de determinação quantitativa em cromatografia gasosa, ver Equação 3.

$$\% \text{CH}_4 = 100 - [100 \times (\text{CH}_4\text{t}/\text{N}_2\text{t})/(\text{CH}_4\text{i}/\text{N}_2\text{i})] \quad (3)$$

onde CH<sub>4</sub>i e N<sub>2</sub>i são as concentrações iniciais e CH<sub>4</sub>t/N<sub>2</sub>t são as concentrações após o início da reação no tempo t.

As concentrações foram medidas, considerando-se as áreas dos picos de metano e do nitrogênio no cromatograma.

### 3.5 Caracterização dos Catalisadores Após os Testes Catalíticos

Para verificar a formação dos nanotubos de carbono na reação de decomposição química catalítica do metano, os catalisadores foram analisados após os testes catalíticos, preferencialmente por espectroscopia Raman utilizando o equipamento espectrômetro Renishaw Raman System 3000, instalado no LEM-IQUSP, com laser de He-Ne (comprimento de onda de excitação de 632,8 nm). Tal análise diferencia SWNTs de MWNTs e de outras formas de carbono e também fornece informações sobre o grau de perfeição e o caráter metálico dos nanotubos.

As imagens de MEV e MET foram realizadas no equipamento JSM – 6360LV Scanning Electron Microscope e JEM 1200 EXII, respectivamente, ambos localizados no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. Antes da

obtenção das imagens de MEV as amostras foram previamente metalizadas com banho de ouro sob vácuo. Para a obtenção das imagens de MET foram preparadas soluções das amostras em acetonitrilaa e colocadas no ultra-som durante 3 minutos e em seguida depositadas em uma rede de cobre, recoberta com parlodium. Depois, elas foram secadas à temperatura ambiente por 24 horas.

As análises termogravimétricas foram realizadas no aparelho Shimadzu TGA-50, localizado no Departamento de Química da UFSC, em atmosfera oxidante com taxa de aquecimento de 10°C/minuto, na faixa de temperatura de 25-900°C.

As difrações de Raios-X foram conduzidas no difratômetro de pó Philips X'pert, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e monocromador de grafite, localizado no Labmat do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

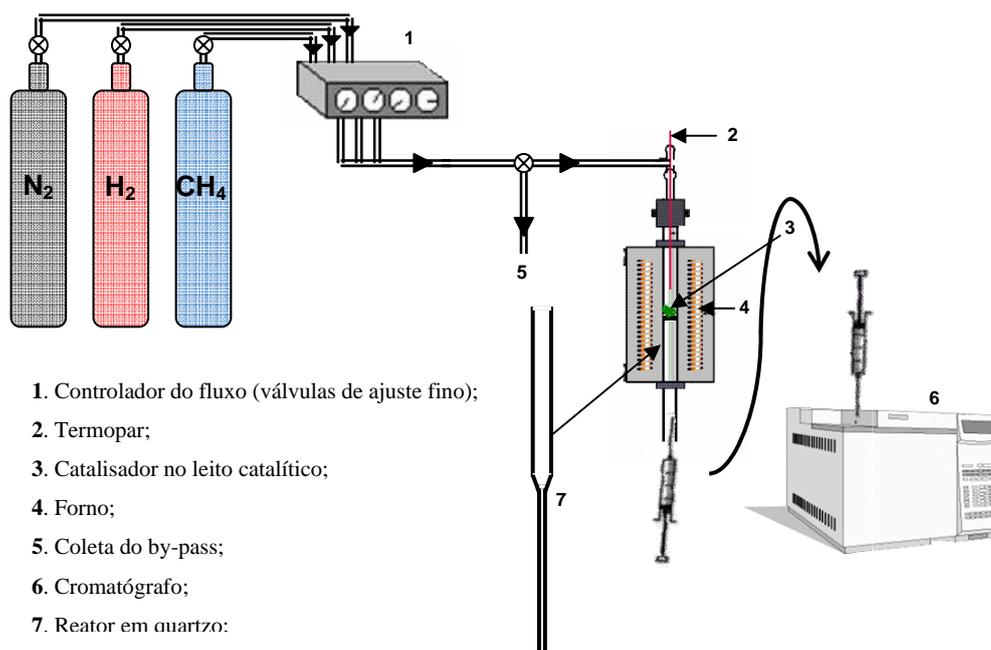


Figura 15. Representação esquemática da unidade catalítica empregada na reação de decomposição química catalítica do metano.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido as variáveis utilizadas no trabalho, os resultados experimentais foram divididos segundo o método de preparação dos catalisadores: num total de três divisões: 1) *via* impregnação úmida, 2) *via* sol-gel e 3) *via* precipitação de esferas.

Os resultados estão discutidos separadamente por grupo. A primeira parte apresenta resultados obtidos para o grupo dos catalisadores preparados *via* impregnação úmida.

A segunda parte para o grupo referente aos catalisadores preparados *via* sol-gel.

Por fim, a terceira parte referente ao grupo dos catalisadores preparados *via* precipitação de esferas.

### 4.1 Impregnação Úmida

Foram preparados catalisadores de níquel (Ni) e cobalto (Co) como fases ativas e sílica como agente carreador na forma de óxido. Os catalisadores de níquel (Ni) suportado em sílica, *via* impregnação úmida, foram denominados Ni/SiO<sub>2</sub>-1 e Ni/SiO<sub>2</sub>-5, contendo 1% e 5% de Ni (porcentagem em massa), respectivamente. Os catalisadores de cobalto (Co) suportado em sílica, *via* impregnação úmida, foram denominados Co/SiO<sub>2</sub>-1 e Co/SiO<sub>2</sub>-5, contendo 1% e 5% de Co (m/m), respectivamente.

O capítulo foi dividido em duas partes. A primeira trata da caracterização dos catalisadores e a segunda parte se refere a síntese dos nanotubos de carbono. Nesta última serão apresentados os efeitos da temperatura de reação e da concentração do metano na reação de decomposição química catalítica do metano sobre os catalisadores.

### 4.1.1 Caracterização dos Catalisadores

#### 4.1.1.1 Área Superficial Específica, Diâmetro Médio e Volume de Poros

Através das análises de adsorção e dessorção física de  $N_2$  a 77K, dos catalisadores preparados *via* impregnação úmida, foram determinadas as áreas superficiais específicas (BET), diâmetro médio e volume dos poros (BJH), Tabela 2. As isotermas dos catalisadores são similares e encontram-se ilustradas na Figura 16(a), representativa para todos os catalisadores, e são características de materiais macroporosos (tipo III, IUPAC), material não poroso ou, que apresentam poros maiores que 50 nm, Figura 16(b). Os catalisadores apresentam áreas superficiais específicas entre  $190 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $270 \text{ m}^2/\text{g}$ , volume de poros entre  $0,249$  e  $0,266 \text{ cm}^3/\text{g}$  (Tabela 2). É observado que a curva de distribuição de poros tende a subir para poros acima de 50nm.

Tabela 2. Caracterização dos catalisadores *via* impregnação úmida através da adsorção de  $N_2$ .

| Catalisador            | Área Superficial Específica<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Volume de Poros<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) |
|------------------------|--|---|
| Ni/SiO <sub>2</sub> -1 | 170  | 0,249   |
| Ni/SiO <sub>2</sub> -5 | 150  | 0,266   |
| Co/SiO <sub>2</sub> -1 | 160  | 0,253   |
| Co/SiO <sub>2</sub> -5 | 165  | 0,251   |

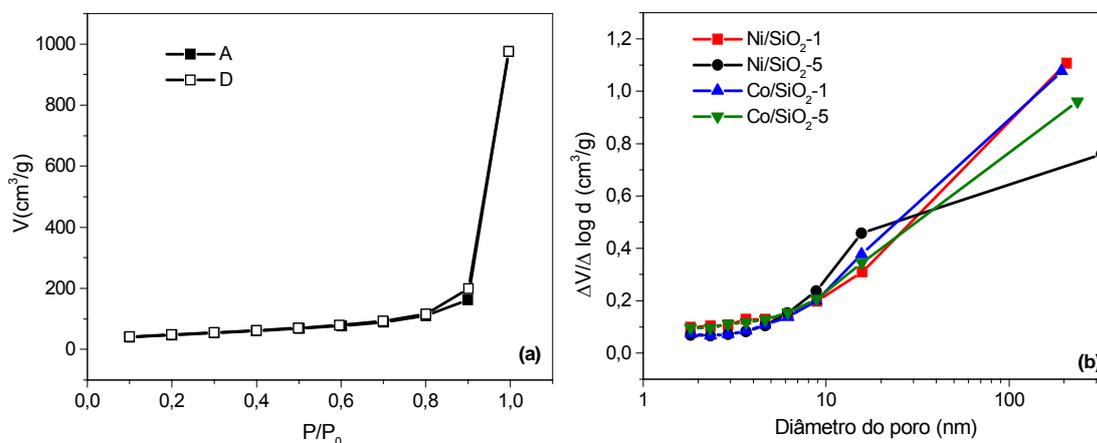


Figura 16. (a) Isotermas do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 preparados *via* impregnação úmida; (b) curvas de distribuição de diâmetro de poros baseado no método BJH. A = adsorção e D = desorção.

#### 4.1.1.2 Redução Termoprogamada (TPR)

A fim de obter informações sobre a reducibilidade do material, o qual está relacionado à atividade catalítica do metal utilizado, foram realizadas análises de redução em temperatura programada (TPR).

Os catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>-1 e Ni/SiO<sub>2</sub>-5 apresentam perfis de redução com um máximo de consumo de H<sub>2</sub> em cerca de 380°C, correspondente a redução do Ni<sup>+2</sup> a Ni<sup>0</sup>. Para os catalisadores Co/SiO<sub>2</sub>-1 e Co/SiO<sub>2</sub>-5 (Figura 17) são vistos dois máximos de consumo de H<sub>2</sub>, em 325°C e 425°C e um pequeno consumo de H<sub>2</sub> em temperatura mais elevada, em cerca de 600°C. Estes consumos de H<sub>2</sub> em temperaturas diferentes são devido as espécies Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoO e Co, respectivamente [74]. O catalisador Co/SiO<sub>2</sub>-1 não apresentou consumos de H<sub>2</sub> tão pronunciados como os do catalisador Co/SiO<sub>2</sub>-5, devido à pequena quantidade de amostra utilizada para a execução da análise, porém pode-se observar a existência dos consumos de H<sub>2</sub> referentes as espécies observadas para o catalisador Co/SiO<sub>2</sub>-5.

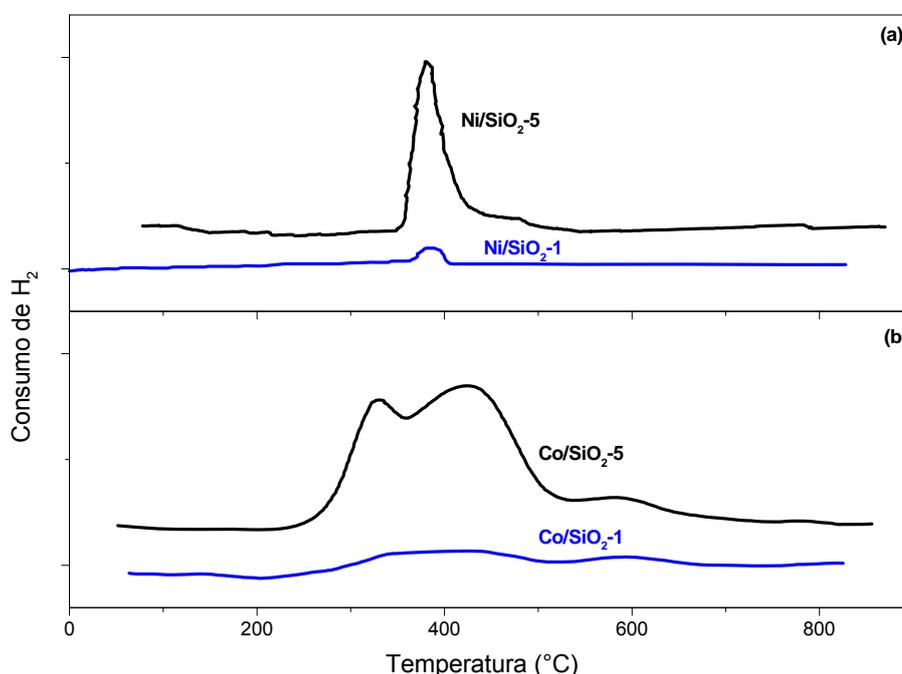


Figura 17. Perfis de redução em temperatura programada, catalisadores preparados *via* impregnação úmida, (a) Ni/SiO<sub>2</sub>-1 e Ni/SiO<sub>2</sub>-5 e (b) Co/SiO<sub>2</sub>-1 e Co/SiO<sub>2</sub>-5.

#### 4.1.1.3 Espectroscopia Energia Dispersiva do Sistema (EDS)

Como o método de preparo para todos os catalisadores preparados *via* impregnação úmida é o mesmo, obteve-se o mapeamento e o espectro de EDS apenas do catalisador com 5% de Ni ( $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-5}$ ) (Figura 18). A análise de EDS fornece informação sobre a composição do catalisador. E no mapeamento é possível observar a dispersão da partícula metálica sobre o suporte. Entretanto, tais técnicas têm caráter qualitativo, devido à pontualidade das análises (Figura 18(a)). Na Figura 18 (b) é ilustrado o espectro de EDS que indica apenas a presença de O, Si e Ni. As partículas de níquel pontos pretos encontram-se dispersas aleatoriamente sobre o suporte e não são observados grandes aglomerados de Ni em um único ponto (Figura 18 (d)).

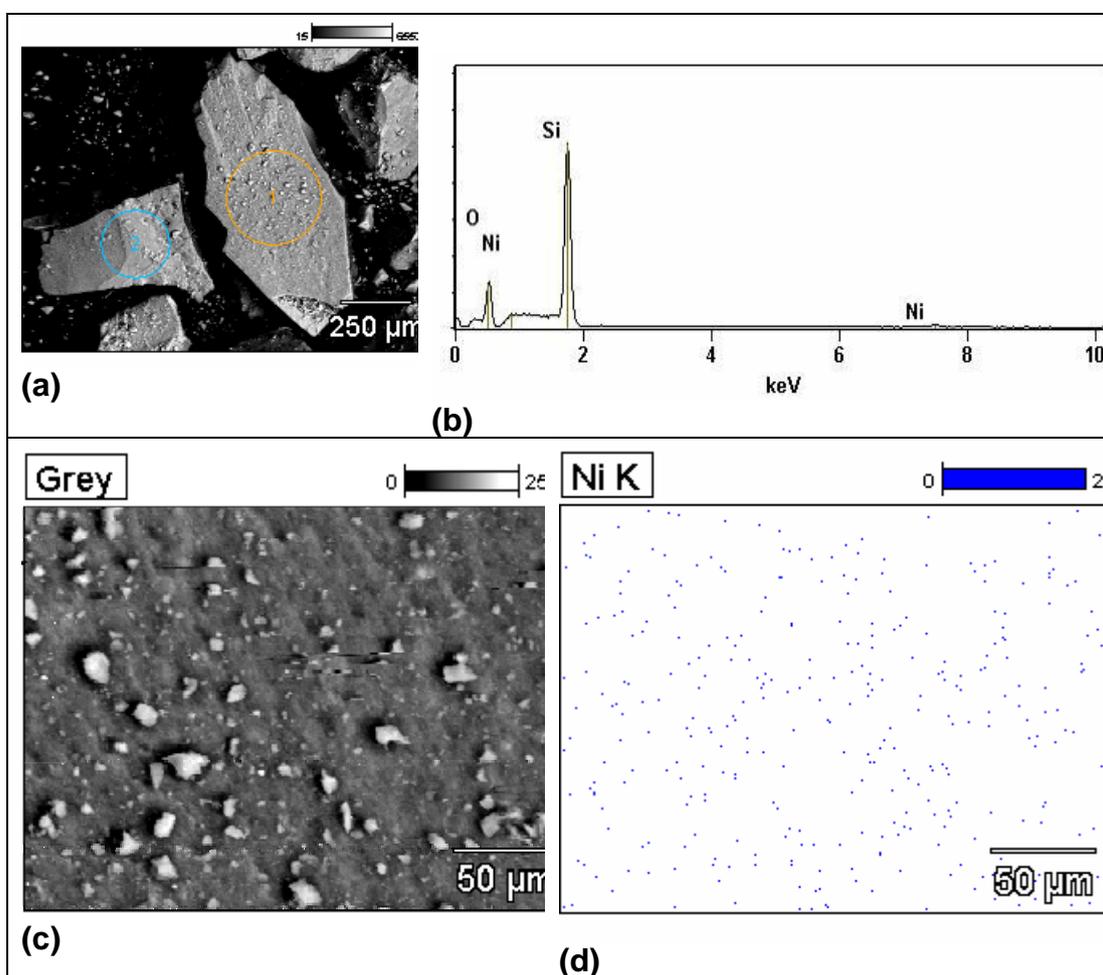


Figura 18. (a) Grão do catalisador que foi efetuado o mapeamento para a obtenção do (b) Espectro EDS do catalisador  $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-5}$ ; (c) mapeamento da superfície de um grão do catalisador para observar (d) a distribuição ou dispersão das partículas de Ni sobre o suporte.

#### 4.1.2 Síntese dos Nanotubos de Carbono – Decomposição Química Catalítica do CH<sub>4</sub> sobre os catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>-1 e Ni/SiO<sub>2</sub>-5.

##### 4.1.2.1 Efeito da Temperatura Reacional

As temperaturas investigadas para a reação de formação dos nanotubos de carbono para os catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>-1 e Ni/SiO<sub>2</sub>-5 foram 625, 650, 700, 750 e 800°C. As reações de decomposição química catalítica do metano foram acompanhadas através de cromatografia gasosa e todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica (Figura 19). Para o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 a reação a 625°C apresenta maior atividade catalítica seguida das temperaturas reacionais a 650, 700, 750 e 800°C. O mesmo é observado para o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5. Apenas a reação a 625°C sobre o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 apresenta maior tempo de reação e declínio suavizado na atividade catalítica. Para as outras temperaturas de reação observa-se um declínio rápido na atividade catalítica; este comportamento pode estar associado à deposição de carbono no leito catalítico, que pode obstruir os sítios ativos, uma vez que os produtos da decomposição do metano são apenas hidrogênio (gás) e carbono (sólido).

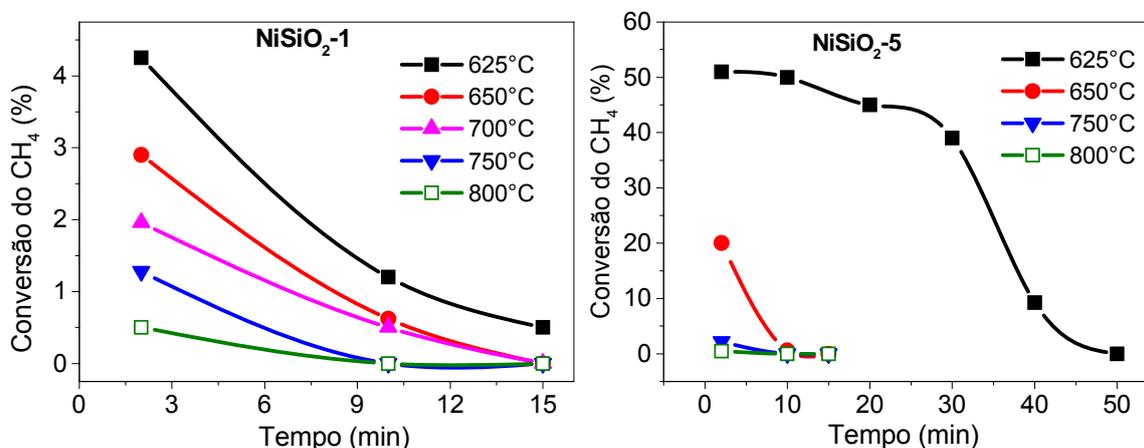


Figura 19. Porcentagem de conversão do metano versus tempo na reação de decomposição química catalítica do metano nas temperaturas de 625, 650, 700, 750 e 800°C para os catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>-1 e Ni/SiO<sub>2</sub>-5.

A fim de se obter informações sobre o tipo de carbono depositado sobre o leito catalítico, bem como a estrutura deste, foram realizadas caracterizações dos catalisadores após os testes catalíticos. Uma das técnicas amplamente

utilizadas nos últimos tempos para as informações do carbono depositado sobre os catalisadores, em especial às estruturas ordenadas do carbono, tem sido a espectroscopia Raman, pois determinadas formas de carbono apresentam bandas características no espectro Raman. Também foram realizadas análises de MEV, MET, análise termogravimétrica e difração de raios-X.

Primeiramente discutiremos os resultados obtidos para a variação da temperatura reacional sobre os catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>-1 seguido do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5.

### **Ni/SiO<sub>2</sub>-1**

Os espectros Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 após os testes catalíticos a 625, 650, 700, 750 e 800°C são mostrados nas Figuras 20-24. Os espectros Raman apresentam bandas originadas por estruturas ordenadas, características de nanotubos de carbono perfeitos. Observam-se bandas em cerca de 1550 e 1590 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento tangencial (banda G), e cerca de 1303 cm<sup>-1</sup> (banda D), que está associada a defeitos e impureza dos nanotubos de carbono e a sua harmônica em 2595 cm<sup>-1</sup> e as bandas em baixa frequência (168-293 cm<sup>-1</sup>), atribuídas a respiração radial (RBM), dos nanotubos de carbono. As bandas em cerca de 1550 cm<sup>-1</sup> e os modos RBM são características dos SWNTs. Todos os espectros obtidos do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 após os testes catalíticos, apresentam bandas referentes a SWNTs com características metálicas, indicado pela presença do pico em cerca de 1550 cm<sup>-1</sup> bem definido, porém não são descartadas as possibilidades de outros tipos de nanotubos de carbono. Os perfis apresentados por estes espectros Raman são normalmente obtidos para SWNTs sintetizados através da técnica de descarga elétrica [19]. Os SWNTs obtidos apresentam elevados graus de qualidade e pureza, pois apresentam baixos valores da relação entre as intensidade das bandas D e G, ou seja, quanto mais próximo de zero for o valor da relação entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) mais perfeitos são os nanotubos de paredes simples.

Observou-se que o aumento da temperatura da reação proporciona diminuição na intensidade de todas as bandas dos nanotubos de carbono nos

espectros Raman e a partir de 750°C a relação  $I_D/I_G$  começa a aumentar (Figura 25). Acredita-se que o catalisador possa estar sofrendo um processo de sinterização, ou seja, aumento do tamanho da partícula de Ni devido à alta temperatura de redução. Este fato pode limitar a taxa de temperatura ótima para a produção dos SWNTs (Figura 25).

Os diâmetros dos SWNTs sintetizados utilizando o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 nas diferentes temperaturas de reação são de 0,8 a 1,37 nm (Tabela 3) e foram calculados através da equação proposta por Alvarez [26],

$\omega$  (cm<sup>-1</sup>) = 6,5 + 223,75/d(nm), que utiliza as bandas de baixa frequência, RBM.

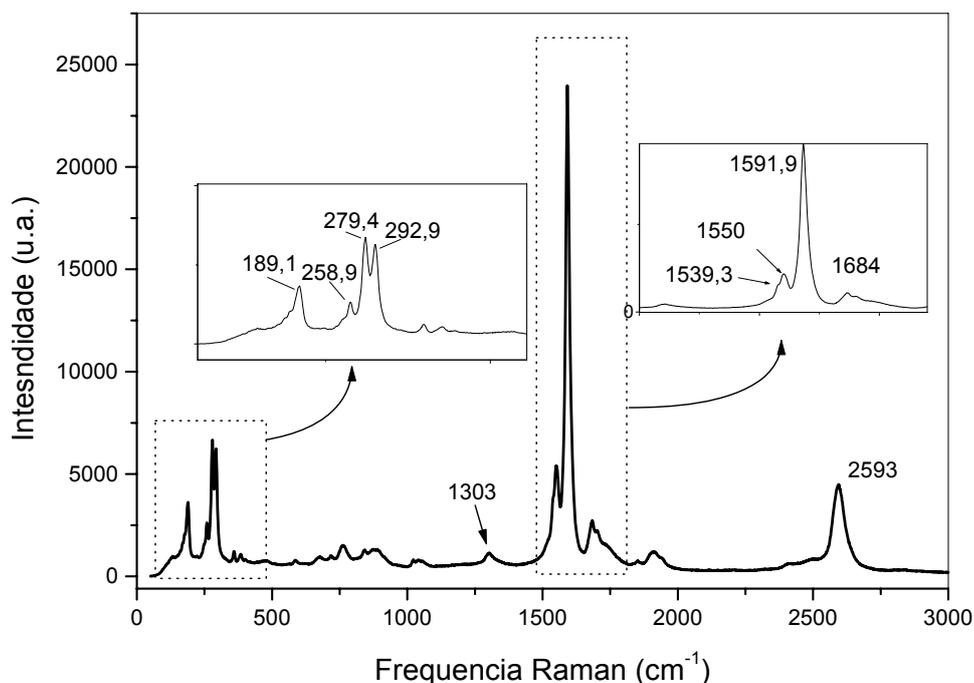


Figura 20. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 após o teste catalítico a 625°C.

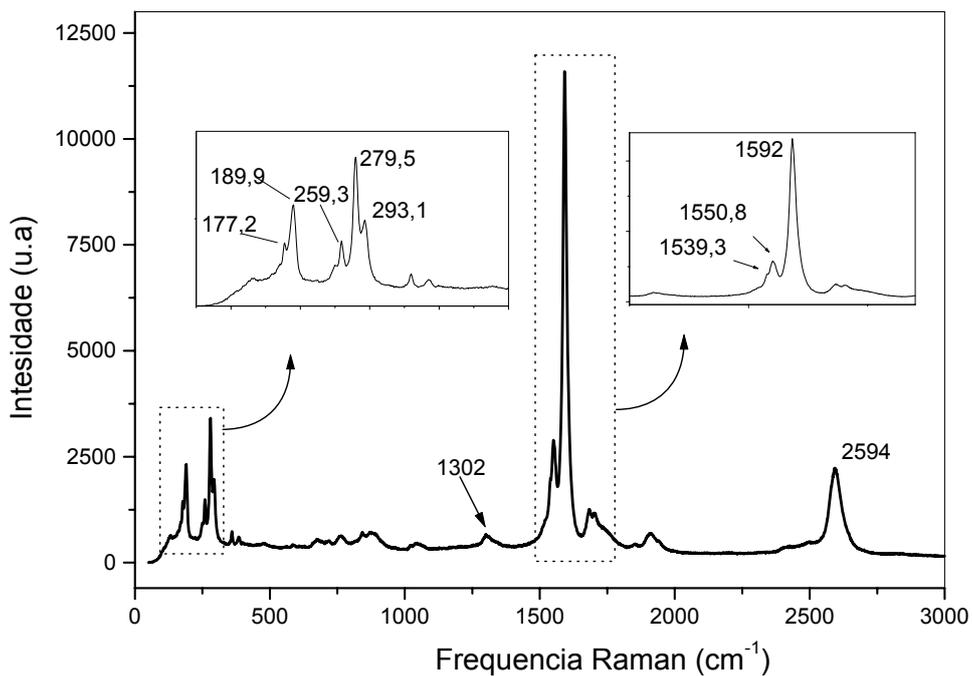


Figura 21. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 após o teste catalítico a 650°C.

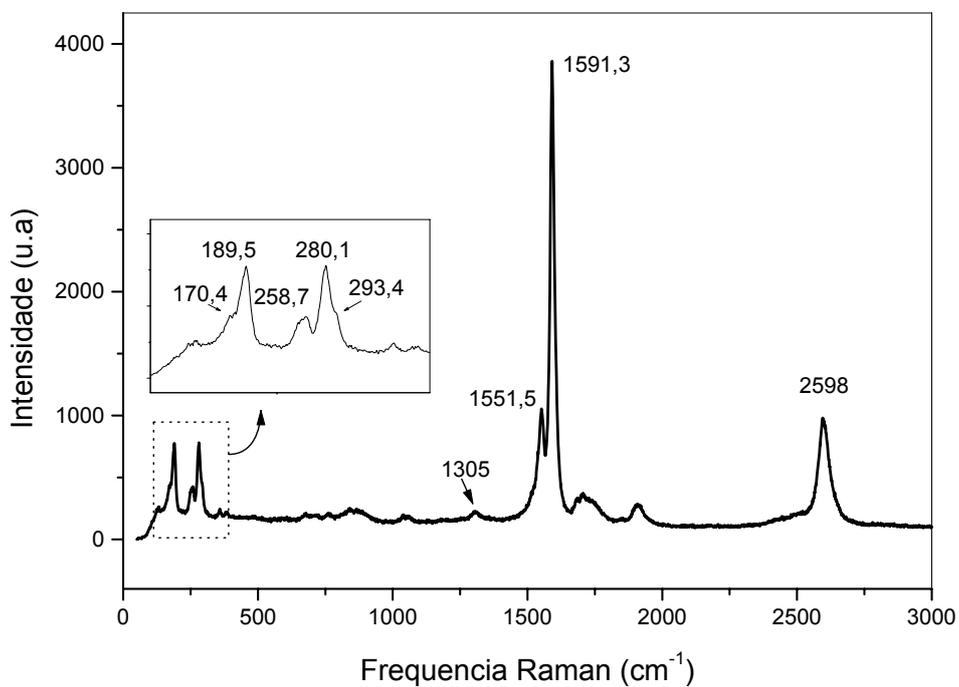


Figura 22. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 após o teste catalítico a 700°C.

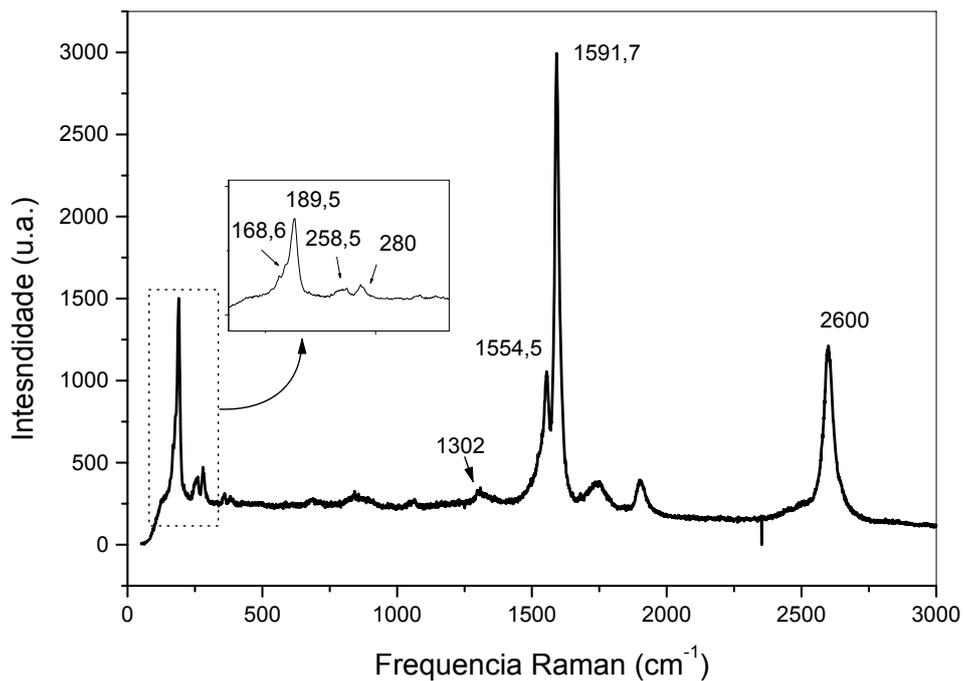


Figura 23. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 após o teste catalítico a 750°C.

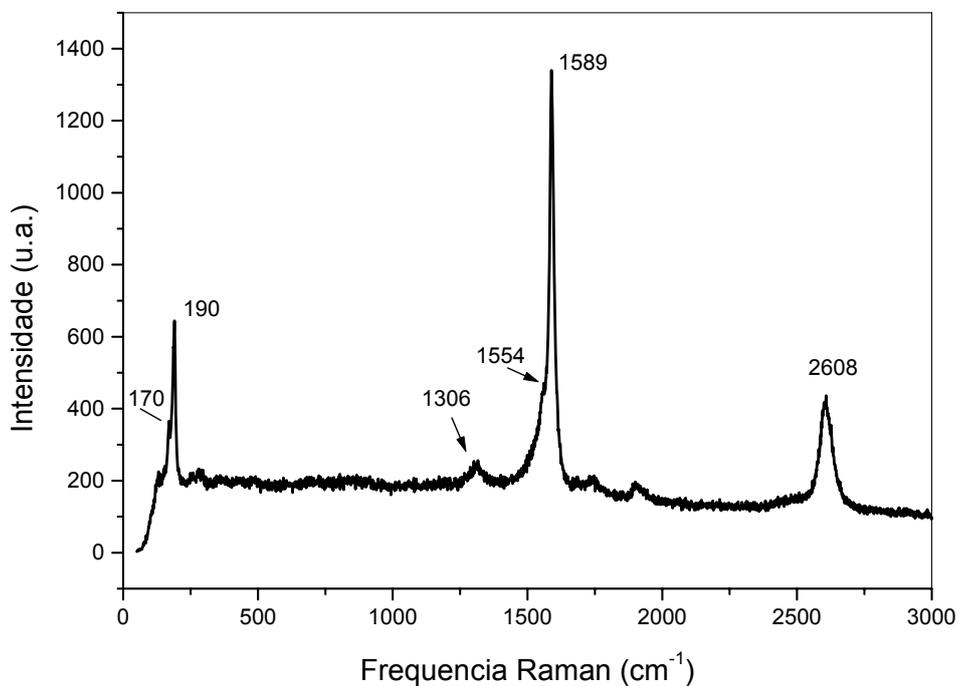


Figura 24. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 após o teste catalítico a 800°C.

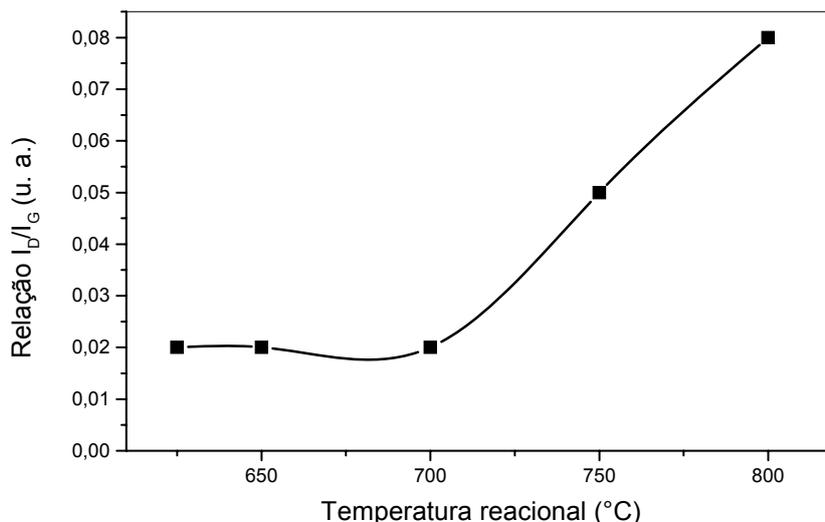


Figura 25. Relação  $I_D/I_G$  versus temperatura reacional (catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1)

Os SWNTs, MWNTs e outras formas de carbono apresentam temperaturas de perdas de massa bem distintas quando submetidos à análise termogravimétrica (TG) em atmosfera oxidante [75-76]. A fim de quantificar os nanotubos de carbono formados fez-se análise termogravimétrica das amostras após o teste catalítico.

Para os testes catalíticos variando a temperatura reacional sobre o catalisador com 1% de Ni, Ni/SiO<sub>2</sub>-1, as análises termogravimétricas não apresentaram resultados mensuráveis, apesar de seus espectros Raman apontarem à presença de SWNTs com bandas bastante definidas. Este fato pode ser explicado pela secção de choque muito alta dos modos vibracionais característicos dos SWNTs.

Foram obtidas imagens de MET e MEV do catalisador após os testes catalíticos para se tentar visualizar os nanotubos de carbono. Porém não foi possível encontrar ou visualizar os nanotubos de carbono formados, já que a quantidade dos nanotubos deve ter sido bastante pequena, pois no TG não foi possível detectar perda de massa referente aos nanotubos de carbono, apesar dos espectros Raman apresentarem bandas características de SWNTs.

Tabela 3. Diâmetros dos SWNTs. Variação da temperatura reacional, Ni/SiO<sub>2</sub>-1.

| Temperaturas (°C) | $\omega$ (cm <sup>-1</sup> ) | d (nm) |
|-------------------|------------------------------|--------|
| 625               | 189,1                        | 1,22   |
|                   | 158,9                        | 0,88   |
|                   | 279,4                        | 0,81   |
|                   | 292,9                        | 0,78   |
| 650               | 177,2                        | 1,31   |
|                   | 189,9                        | 1,22   |
|                   | 259,3                        | 0,88   |
|                   | 279,5                        | 0,82   |
| 700               | 293,1                        | 0,78   |
|                   | 170,4                        | 1,36   |
|                   | 189,5                        | 1,22   |
|                   | 258,7                        | 0,89   |
| 750               | 280,1                        | 0,82   |
|                   | 293,4                        | 0,78   |
|                   | 168,6                        | 1,38   |
|                   | 189,5                        | 1,22   |
| 800               | 258,5                        | 0,89   |
|                   | 280                          | 0,82   |
|                   | 170                          | 1,37   |
|                   | 190                          | 1,22   |

O catalisador com 1% de Ni suportado em SiO<sub>2</sub> preparado *via* impregnação úmida após os testes catalíticos em todas as temperaturas reacionais investigadas apresentou espectros Raman característicos de carbono ordenado na forma de SWNTs, com diâmetros entre 0,78-1,38nm. Como não foi possível obter uma massa mensurável (determinado pelo TG) resolveu-se observar a influência da temperatura reacional sobre um catalisador com maior porcentagem de níquel.

### Ni/SiO<sub>2</sub>-5

Os espectros Raman obtidos para Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após os testes catalíticos a 625, 650, 700, 750 e 800°C são ilustrados nas Figuras 26-30. Após o teste catalítico a 625°C estão presentes as bandas em 1329 cm<sup>-1</sup>, 1589 cm<sup>-1</sup> e 2661 cm<sup>-1</sup>. A ausência de bandas na região de baixa frequência indica que a amostra consiste em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTs) ou de outra forma de carbono. O aumento da temperatura reacional de 625°C para 650°C

proporciona a formação dos SWNTs, devido o surgimento das bandas em baixas frequências, RBM (Figura 26 e 27). O espectro do catalisador após o teste catalítico a 650°C apresenta as bandas em baixa frequência, RBM, 189, 255 e 279  $\text{cm}^{-1}$ , típicas dos SWNTs, além das bandas em 1329  $\text{cm}^{-1}$  (banda D), 1589  $\text{cm}^{-1}$  (banda G) e 2589  $\text{cm}^{-1}$ . O elevado valor de  $I_D/I_G$  para a reação a 650°C, indica que os SWNTs apresentam defeitos ou a presença de MWNTs.

Os perfis dos espectros após os testes catalíticos a 700°C e 750°C (Figuras 28 e 29) são similares aos espectros do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1, de SWNTs perfeitos (quase não é observada a banda D, 1303 e 1318  $\text{cm}^{-1}$ , testes catalíticos a 700°C e 750°C, respectivamente.) e com características metálicas, presença da banda em 1547  $\text{cm}^{-1}$ . O aumento da temperatura de reação leva ao favorecimento da formação dos SWNTs e melhora da qualidade dos nanotubos de carbono.

O teste catalítico a 800°C desfavorece a formação dos SWNTs, visto que ocorre uma considerável diminuição das intensidades de todas as bandas no espectro Raman (Figura 30). Observa-se que a banda D retorna a aumentar, proporcionando valor de  $I_D/I_G$  mais elevado, porém o espectro Raman ainda apresenta as bandas em baixas frequências, devidas ao RBM.

Porém nas temperaturas de reação a 750 e 800°C são observados aumentos do valor de  $I_D/I_G$ , comportamento também observado para os testes catalíticos utilizando o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1. Se plotarmos a relação  $I_D/I_G$  versus a temperatura reacional (Figura 31) é observada a existência de uma faixa de temperatura reacional ótima para a formação de SWNTs perfeitos ou com menos defeitos ou impurezas.

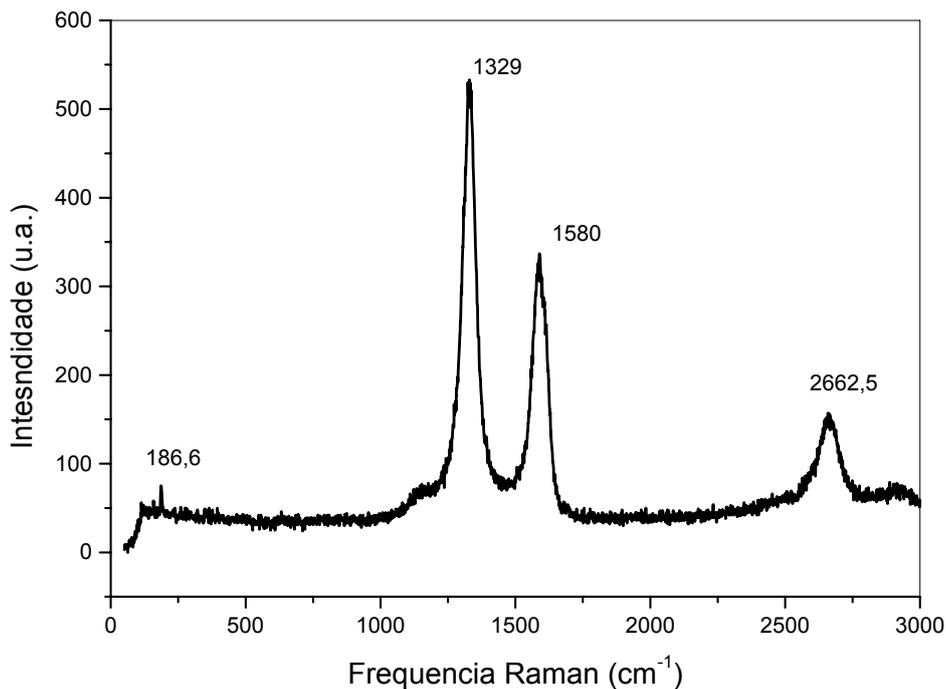


Figura 26. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após o teste catalítico a 625°C.

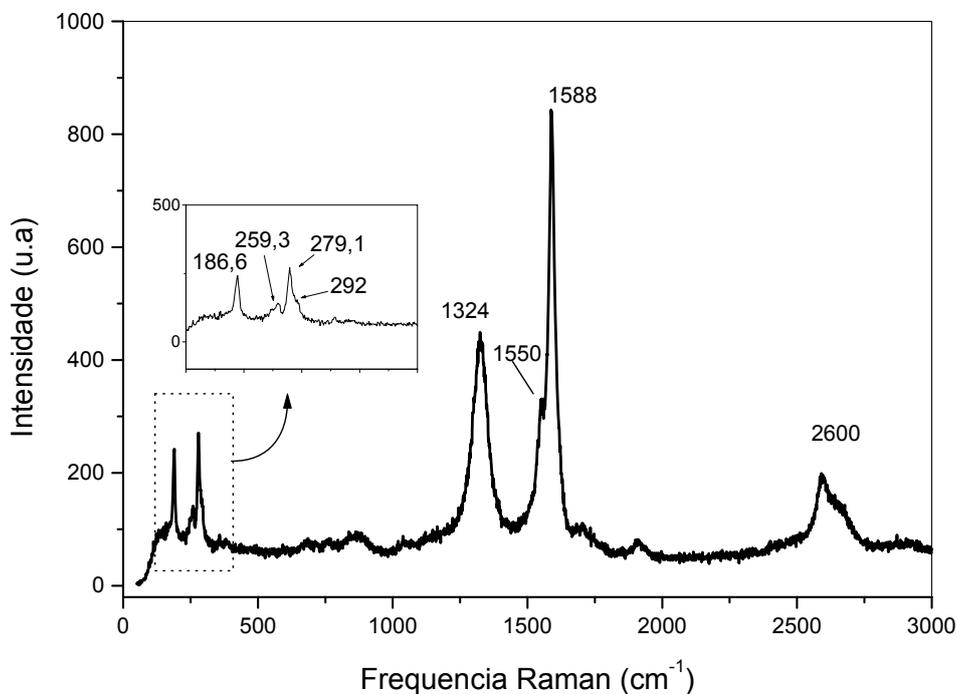


Figura 27. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após o teste catalítico a 650°C.

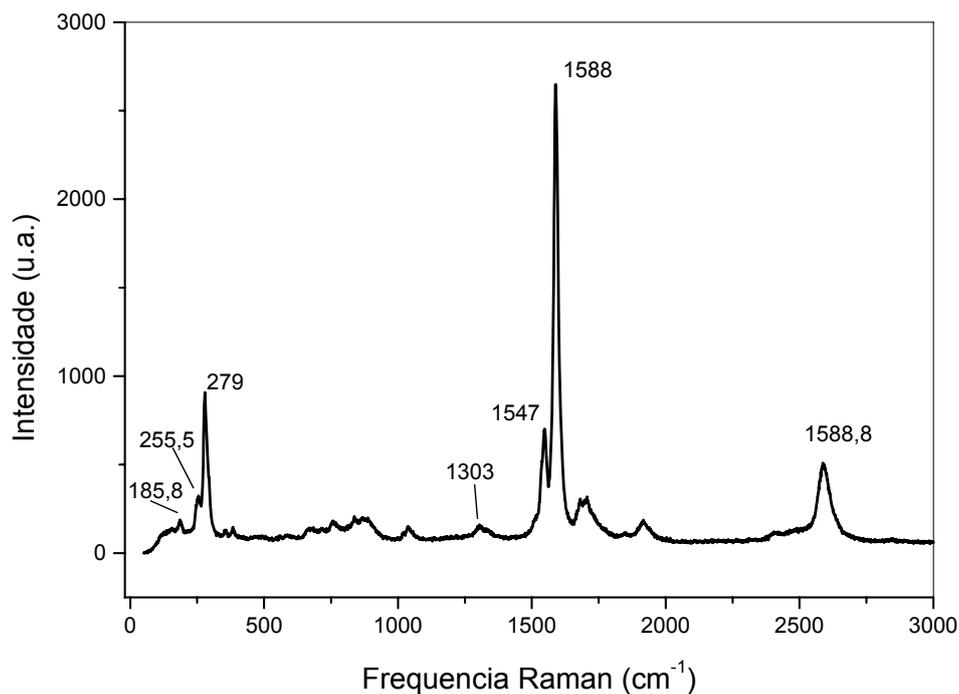


Figura 28. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após o teste catalítico a 700°C.

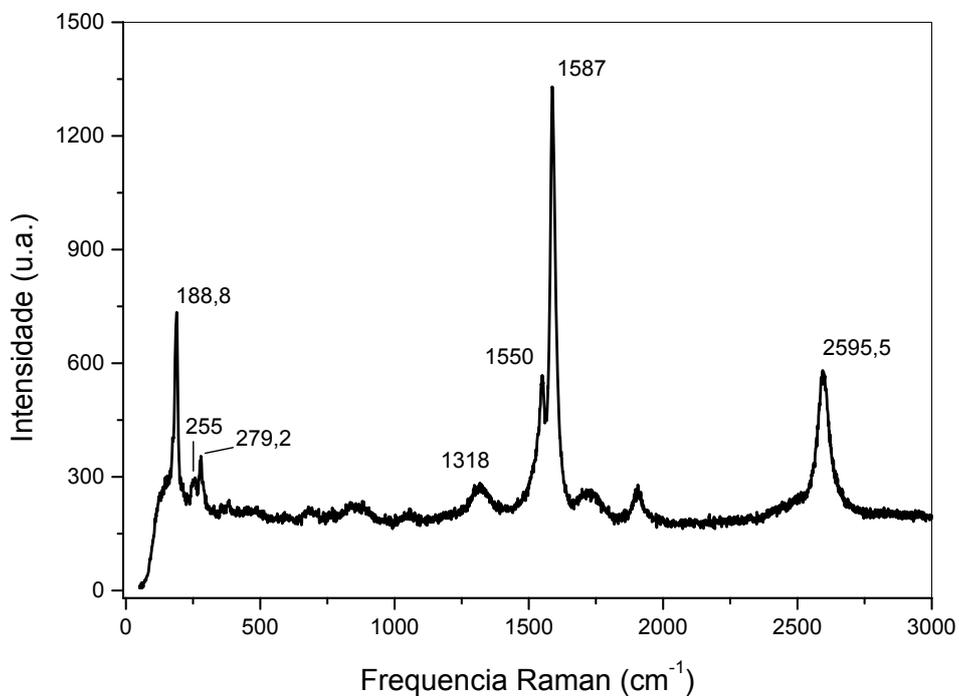


Figura 29. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após o teste catalítico a 750°C.

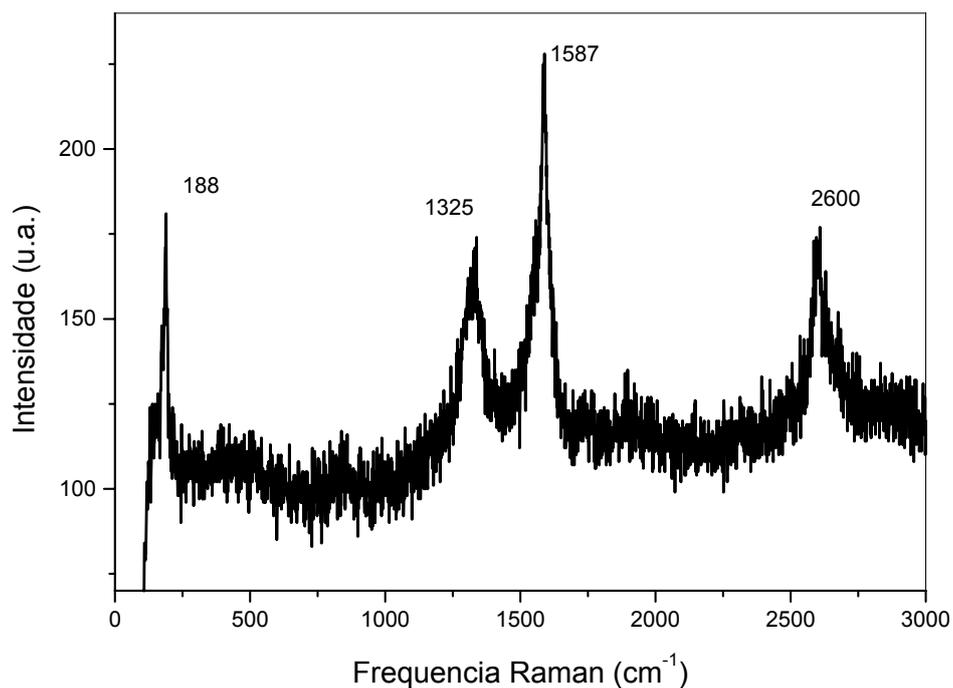


Figura 30. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após o teste catalítico a 800°C.

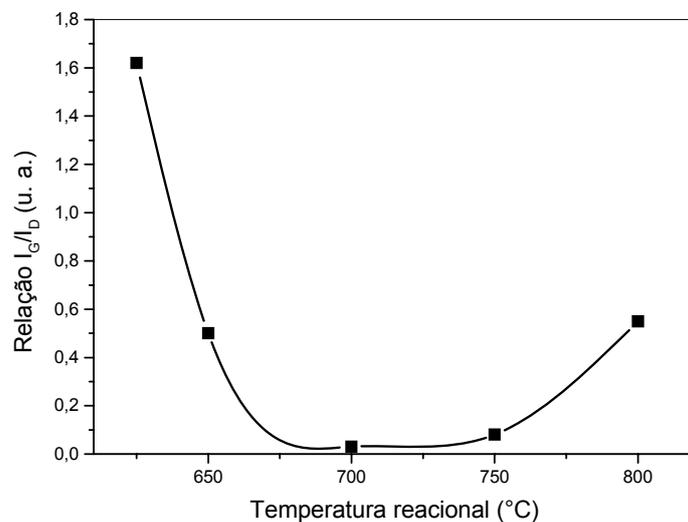


Figura 31. Relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> versus a temperatura reacional (Ni/SiO<sub>2</sub>-5).

Os diâmetros dos SWNTs sintetizados utilizando o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 nas diferentes temperaturas reacionais são de 0,78 a 1,25 nm (Tabela 4) e foram calculados através da equação proposta por Alvarez [26].

Tabela 4. Diâmetros dos SWNTs. Variação da temperatura reacional, catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5.

| Temperaturas (°C) | $\omega$ (cm <sup>-1</sup> ) | d (nm) |
|-------------------|------------------------------|--------|
| 625               | 186,6                        | 1,24   |
| 650               | 186,6                        | 1,24   |
|                   | 259,3                        | 0,88   |
|                   | 279,1                        | 0,82   |
|                   | 292                          | 0,78   |
| 700               | 185,8                        | 1,25   |
|                   | 255,5                        | 0,90   |
|                   | 279                          | 0,82   |
| 750               | 188,8                        | 1,23   |
|                   | 255                          | 0,90   |
|                   | 279,2                        | 0,82   |
| 800               | 188                          | 1,23   |

As análises termogravimétricas do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após os testes catalíticos apresentam perda de massa na região de 500-700°C (Figura 32 (a)).

Pode-se observar na curva de primeira derivada (Figura 32 (b)) do catalisador após o teste catalítico a 625°C há perda de massa de cerca de 45 % a 652°C, que pode ser atribuído a MWNTs, uma vez que no espectro Raman (Figura 26) temos o indicativo da formação deste material.

Após o teste a 650°C observa-se na Figura 32 (b) um ombro a 510°C e um pico de perda de massa a 665°C, somando um total de 7,5% de perda de massa. O pico a 665°C corresponde aos MWNTs, enquanto o ombro a 510°C pode ser atribuído a SWNTs ou MWNTs com paredes menos espessas, pois sua queima ocorre a temperatura mais baixa do que a dos MWNTs com maior quantidade de paredes. Esse resultado está de acordo com o espectro Raman que mostrou a presença de SWNTs, MWNTs e outras formas de carbono. A grande diferença de perda de massa referente ao carbono ordenado entre os testes catalíticos a 625°C e 650°C pode ser associada à porcentagem de conversão do CH<sub>4</sub> (Figura 19), onde o teste catalítico a 625°C apresenta maior estabilidade e porcentagem de conversão do CH<sub>4</sub>.

Para as amostras após o teste catalítico a 700, 750 e 800°C não é observada, no TG, perda de massa, apesar de nos espectro Raman serem observadas bandas intensas e características de SWNTs. O mesmo comportamento é observado para todos os testes catalíticos, variando-se a

temperatura, utilizando o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 quando os espectros Raman apresentam apenas bandas características de SWNTs. Com o aumento da temperatura reacional há diminuição do rendimento da formação dos nanotubos, que poderia ser explicado por um possível processo de sinterização do catalisador à temperatura mais elevada.

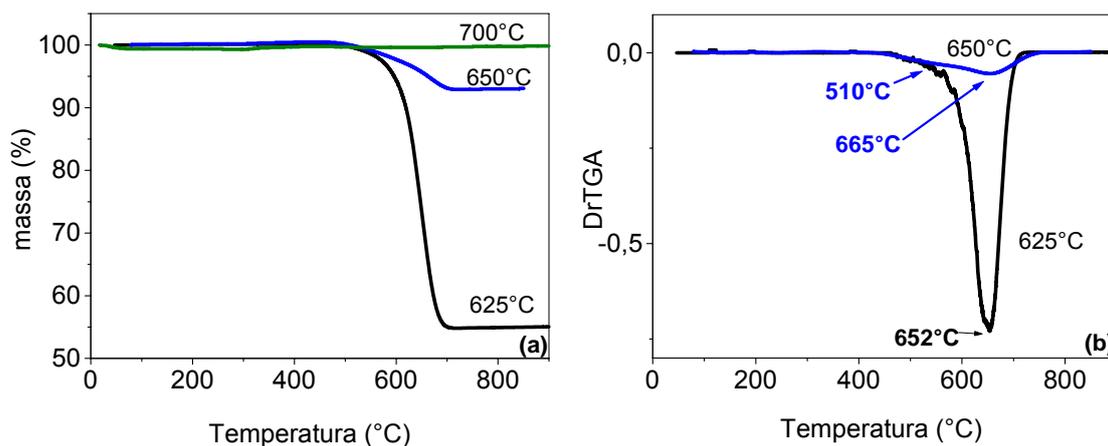


Figura 32. (a) Termogramas do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após os testes catalíticos em diferentes temperaturas e (b) curvas da primeira derivada dos termogramas

Os difratogramas de raios-X do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após os testes catalíticos nas temperaturas de 625, 650, 700 e 750°C são ilustrados na Figura 33. Observa-se um pico intenso em cerca de 18° correspondente à sílica, um pequeno pico, em 23° que está mascarado pelo pico da sílica, referente ao carbono com estrutura gráfica [77]. Há um pequeno pico em 42° devido às partículas de níquel metálico, que apresentam baixa cristalinidade e partículas metálicas muito pequenas ou em escala nanométrica [78-80]. Aumentando a temperatura reacional ocorre diminuição do pico referente ao carbono ordenado, concordando com os dados observados nos termogramas.

Em contraste com o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1, é possível observar os nanotubos de carbono através das imagens obtidas por MEV e MET para o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após os testes catalíticos nas diferentes temperaturas reacionais (Figura 34).

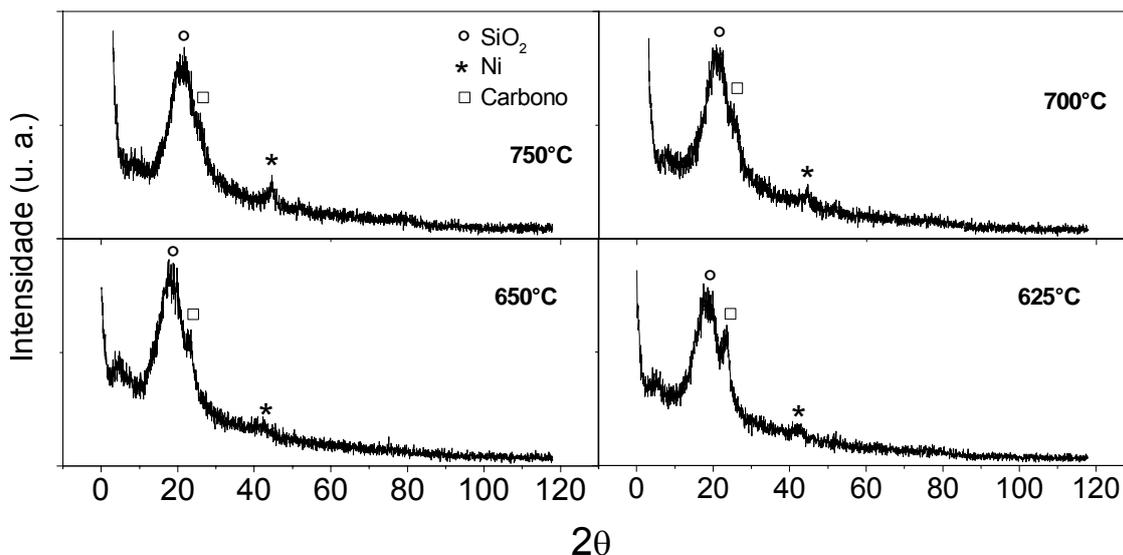


Figura 33. Difratogramas do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após o teste catalítico em diferentes temperaturas.

Na Figura 34(a) é mostrada a imagem de MEV do catalisador após o teste reacional a 625°C, observa-se uma abundante quantidade de filamentos de carbono, com diâmetro médios estimado de 100 nm, que se apresentam bastante emaranhados, com formação incipiente de alguns novelos. Não se consegue observar a superfície do catalisador devido à espessura desta cobertura. Estes fatos concordam com o valor elevado da perda de massa observada no TG, cerca de 45%. Confirma-se também uma das hipóteses propostas pela espectroscopia Raman, de que o material formado poderia ser MWNTs, dada a praticamente ausência de bandas intensas na região de baixa frequência, características dos SWNTs.

Após a reação a 650°C é observado um decréscimo significativo na quantidade de filamentos de carbono depositado na superfície do catalisador (Figura 34(b)). Os diâmetros desses tubos são de 50-100 nm e são um pouco menores do que os observados para a reação a 625°C. No termograma do catalisador após o teste a 650°C, observa-se uma perda de massa total de 7,5%, concordando então com a diminuição observada na quantidade de filamentos de carbono. Os espectros Raman indicam mistura de MWNTs e SWNTs, além de algum carbono amorfo. Nesta amostra já é possível a observação da superfície do catalisador. É possível observar alguns grânulos de tamanho estimado em 1 a 2 µm, aparecendo com tonalidade mais clara.

Após a reação a 700°C (Figura 34(c)) há poucos filamentos de carbono, com diâmetro médio estimado em 50 nm, dispostos em linhas retas, sem tendência aparente a formar novelos ou emaranhados, sugerindo estruturas menos tensionadas internamente. O TG indica uma perda de massa de aproximadamente 1%, portanto consistente com a pequena quantidade de filamentos. Os espectros Raman indicam a presença de SWNTs, bem ordenados, conforme indicado pelas bandas em 1547 e 1588  $\text{cm}^{-1}$ . Agora observa-se claramente a estrutura do catalisador, essencialmente, uma massa de grânulos aglomerados, os quais possuem diâmetro médio de 100 nm e também alguns grânulos maiores (mais claros), indicando a ocorrência do processo de sinterização da amostra.

Os filamentos de carbono praticamente desaparecem na imagem obtida do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após o teste catalítico a 750°C (Figura 34(d)). Mesmo assim, o espectro Raman indica a presença de SWNTs, devido à maior largura do feixe do laser, em relação à área amostrada pela MEV e também devido à alta sensibilidade do espectrômetro utilizada aliada à alta seção de choque do espalhamento Raman dos SWNTs. O processo de sinterização continua, conforme se pode perceber pelo aumento do tamanho médio dos grânulos que compõem a amostra, na faixa de 100 a 200 nm.

Na imagem obtida por MET do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após o teste catalítico a 625°C (Figura 35(a)), observa-se filamentos ocos de diâmetro médio de 20 nm. A região oca é relativamente mais estreita do que as paredes, sugerindo que deve haver múltiplas paredes, portanto, os tubos de carbono devem ser MWNTs. Também é possível reconhecer algumas partículas esféricas com cerca de 15 nm de diâmetro, anexadas às extremidades dos filamentos, possivelmente partículas de Ni metálico. A imagem de MET do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após reação a 650°C é ilustrada na Figuras 35(b). Observam-se vários filamentos, de diâmetro médio de 100 nm. Na Figura 35 (b), com ampliação de 500000X, pode-se observar filamentos de 25 nm de diâmetro, com região oca estreita, sugerindo MWNTs e formato sinuoso destes sugere a presença de defeitos. Nota-se também a presença de partículas de Ni metálico (em tom mais escuro) anexas aos filamentos.

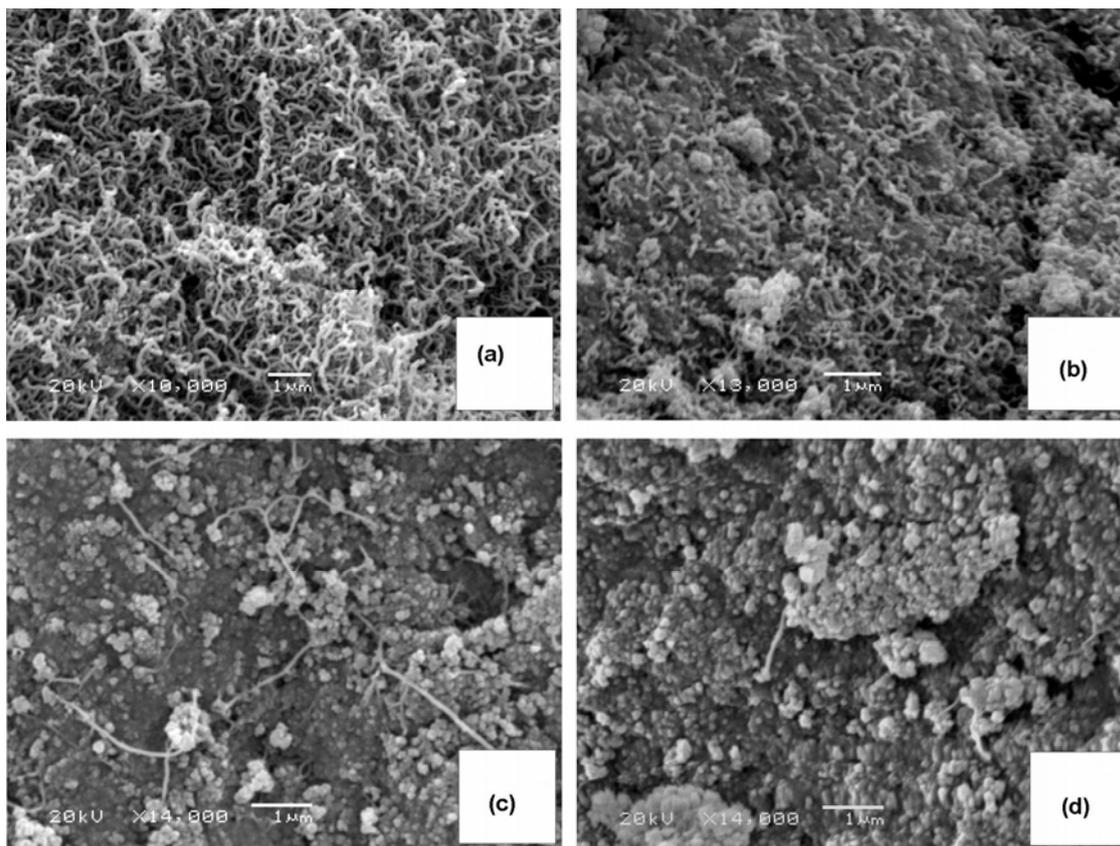


Figura 34. Imagens de MEV do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após os testes catalíticos nas temperaturas: (a) 625°C, (b) 650°C, (c) 700°C e (d) 800°C.

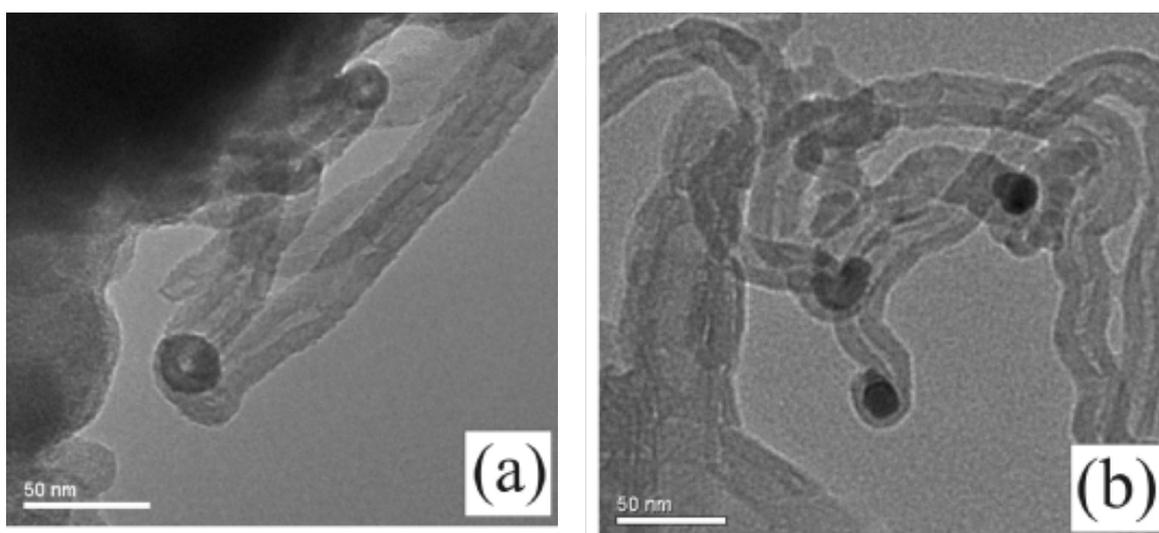


Figura 35. Imagem de MET do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após reação a (a) 625°C e (b) 650°C.

Em todas as imagens obtidas dos nanotubos de carbono observa-se que as partículas metálicas encontram-se encapsuladas nas extremidades dos nanotubos. Este processo pode estar relacionado à baixa força de ligação entre suporte e metal, sendo que este último é “arrancado” no processo de crescimento dos nanotubos.

Na imagem de MET obtida do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após reação a 700°C (Figura 36), não aparecem praticamente nanotubos de carbono, concordando com o resultado do TG. Pode-se observar em alguns pontos, cristais de níquel de formato cúbico com cerca de 0,2 µm de aresta (Figura 36(a)), que não estão presentes nos catalisadores após reação a temperaturas mais baixas. A Figura 36(b) mostra um cristal de níquel com cerca de 1 µm de aresta, indicando que nesta temperatura o processo de sinterização, iniciado a 700°C, já está mais avançado, de acordo com o observado nos difratogramas de raios-X (Figura 33) que indicam aumento dos cristais metálicos em temperaturas reacionais mais elevadas.

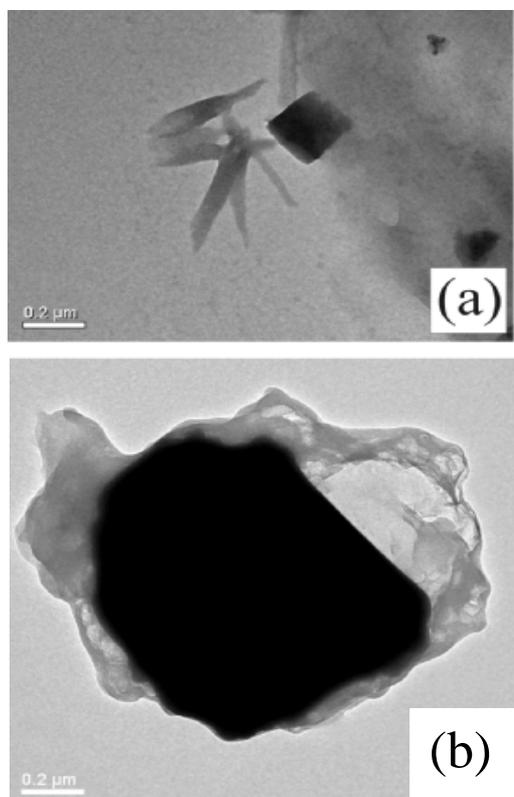


Figura 36. Imagem de MET do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após o teste catalítico a (a) 700°C e (b) 750°C.

O catalisador com 5% de Ni suportado sobre a sílica *via* impregnação úmida apresentou formação de MWNTs para temperatura reacional de 625°C e para temperaturas superiores foram observados (espectros Raman) indicativos da presença de SWNTs, ocorrendo uma faixa de temperatura reacional ótima para a formação de SWNTs com boa qualidade. Foi possível quantificar (TG) os MWNTs formados, onde foram observados 45% de perda de massa referente a este material no teste catalítico a 625°C. Nas imagens de MET e MEV foram observados vários nanotubos de carbono.

De acordo com os dados obtidos para o estudo da variação da temperatura reacional, onde foi observado que quando o espectro Raman indicava apenas a presença de SWNTs, não era possível quantificar este material. Então, resolveu-se aumentar a concentração do CH<sub>4</sub>, afim de, aumentar a quantidade de SWNTs formado

#### 4.1.2.2 Efeito da Concentração do Metano

A fim de se observar o efeito da concentração do metano na formação dos nanotubos de carbono foram realizados testes catalíticos com diferentes concentrações de metano, variando-se a proporção N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>. Com base nos dados obtidos da variação da temperatura reacional, para os catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>-1 e Ni/SiO<sub>2</sub>-5, foram escolhidos os testes que proporcionam melhores parâmetros na formação dos SWNTs, como a intensidade das bandas e menor valor da relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> no espectro Raman. Entretanto, estes testes catalíticos com a proporção N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> = 6:1, apresentaram baixíssimos valores de perda de massa referente aos SWNTs. O aumento da concentração do metano tem o intuito de aumentar a quantidade dos SWNTs formados. Para o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 foi escolhido o teste catalítico a 625°C e para o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 o teste catalítico a 700°C. As proporções de N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> utilizadas nos testes catalíticos foram 6:1, 4:3, 3:4 e 1:6 mantendo-se fixo a relação  $\omega/F$  (1,43 g.min.L<sup>-1</sup>), onde  $\omega$  é a massa do catalisador e F é a soma do fluxo do metano mais o fluxo do nitrogênio.

Os gráficos de conversão do metano em função do tempo de reação utilizando-se os catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>-1 e Ni/SiO<sub>2</sub>-5, variando-se a proporção N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> são vistos na Figura 37. Para o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 a proporção de

$N_2:CH_4$  que apresenta maior atividade catalítica é a 1:6 com cerca de 30% de conversão do metano, seguido das proporções 3:4, 4:3 e 6:1 com 25%, 10% e 4% de conversão do metano, respectivamente. O catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 apresenta porcentagens de conversões maiores que as observadas para o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1, o que já era esperado, pois o teor de metal é maior no catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5.

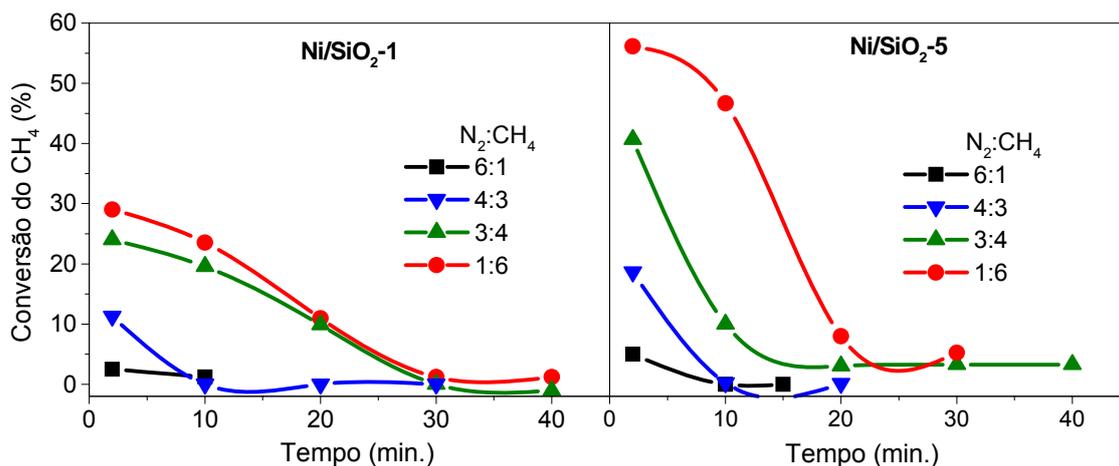


Figura 37. Conversão do metano versus tempo de reação em minutos na reação de decomposição química catalítica do metano sobre os catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>-1 a 625°C e Ni/SiO<sub>2</sub>-5 a 700°C com proporções 6:1, 4:3, 3:4 e 1:6 de N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>.

Primeiramente serão discutidos os dados obtidos da variação da concentração do metano nos testes catalíticos para o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 e em seguida para o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5.

### Ni/SiO<sub>2</sub>-1

Os espectros Raman do catalisador após os testes catalíticos com diferentes concentrações de metano são ilustrados na Figura 38. O espectro Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 após o teste catalítico a 625°C com proporção de N<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub> de 6:1 apresenta bandas características de SWNTs com características metálicas.

Nos espectros Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 após o teste catalítico com proporção 4:3 de N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> estão presentes as bandas em baixas frequências (173, 188 e 210 cm<sup>-1</sup>), RBM dos SWNTs, bandas em cerca de

1542 e 1575  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento tangencial (banda G), banda em 1321  $\text{cm}^{-1}$  (banda D) que está associada a defeitos e impureza dos nanotubos de carbono e a sua harmônica em cerca de 2591  $\text{cm}^{-1}$ . Os SWNTs formados apresentam características metálicas, com a presença do ombro em cerca de 1542  $\text{cm}^{-1}$ , porém não tão definido como no teste catalítico com proporção 6:1 de  $\text{N}_2:\text{CH}_4$ .

No espectro Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 após o teste catalítico com proporção 3:4 de  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  as bandas RBM dos nanotubos de carbono de paredes simples diminuem de intensidade e observa-se apenas um pico em 188  $\text{cm}^{-1}$ . Não é observada a presença da banda ou ombro em cerca de 1542  $\text{cm}^{-1}$  dos SWNTs com características metálicas. Também estão presentes as bandas D e G, com maior intensidade da banda D.

Para o teste catalítico com proporção 1:6 de  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  estão presentes apenas as bandas em cerca de 1580  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento tangencial (banda G); 1317  $\text{cm}^{-1}$  (banda D) e sua harmônica em 2640  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro indica a ausência dos SWNTs, visto que as bandas em baixas frequências, RBM, não estão presentes.

Os nanotubos de parede simples que estão presentes no catalisador após os testes catalíticos com proporções 4:3 e 3:4 de  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  apresentam diâmetros de 1,34 a 1,09 nm (Tabela 5).

Tabela 5. Diâmetros dos SWNTs, variando-se a proporção  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  (catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1).

| Proporção $\text{N}_2:\text{CH}_4$ | $\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | d (nm) |
|------------------------------------|-------------------------------|--------|
| 4:3                                | 173                           | 1,34   |
|                                    | 188                           | 1,23   |
|                                    | 210                           | 1,09   |
| 3:4                                | 188                           | 1,23   |

O aumento da concentração do metano acarreta no desaparecimento dos SWNTs, bandas em baixas frequências, aumento da intensidade da banda D (Figura 38) que indica nanotubos defeituosos, presença de carbono amorfo ou ainda MWNTs e deslocamento da harmônica da banda D para valores mais elevados na Frequência Raman. Ao colocar num gráfico (Figura 39) a proporção  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  versus a relação  $I_D/I_G$  é observado claramente o aumento da

relação  $I_D/I_G$ , o que leva a diminuição na qualidade e ou pureza dos nanotubos de carbono formado.

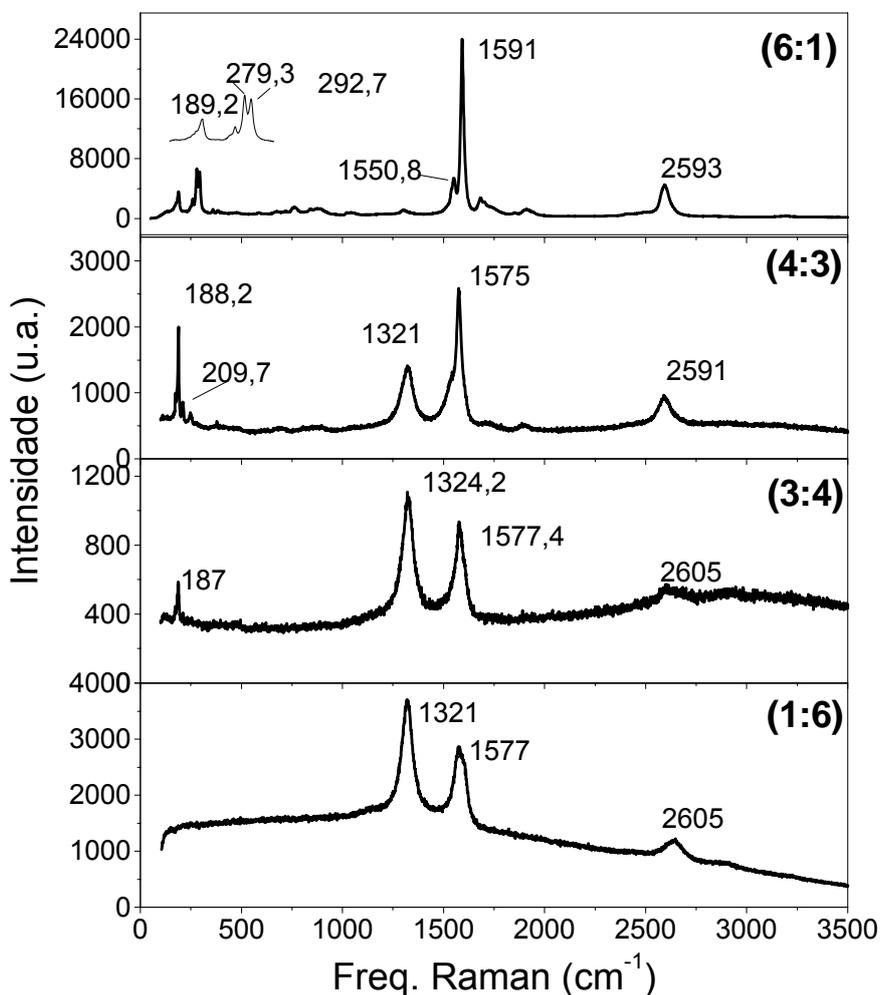


Figura 38. Espectro Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 após o teste catalítico a 625°C com diferentes proporções N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>.

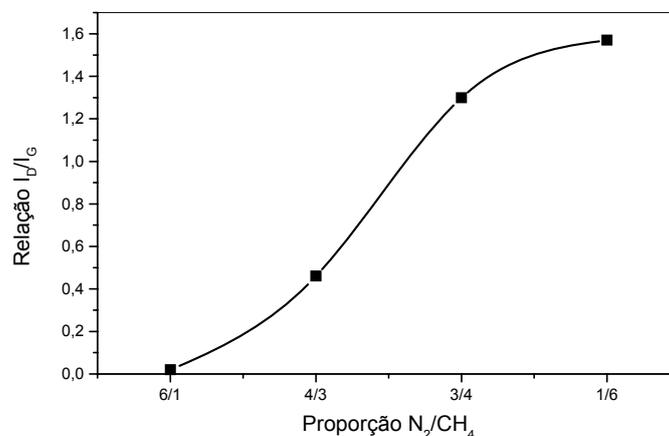


Figura 39. Relação  $I_D/I_G$  versus proporção N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> no teste catalítico a 625°C sobre o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1.

O aumento da concentração do metano proporciona aumento na massa do material formado. O teste catalítico a 625°C sobre o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 com proporção N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> de 6:1 não apresenta perda de massa dos nanotubos formados (discutido na pág. 43). O catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 após os testes catalíticos com proporções 4:3, 3:4 e 1:6 de N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (Figura 40 (a)) apresenta perdas de massa no TG em cerca de 620°C referente aos MWNTs, de acordo com os espectros Raman (Figura 38). O teste catalítico com proporção 1:6 de N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> apresenta maior perda de massa, cerca de 45% a 615°C, seguido da proporção 3:4 com 30% a 620°C e proporção 4:3, com 25% a 610°C. A Figura 40(b) ilustra uma curva da primeira derivada ilustrativa do catalisador após o teste catalítico com proporção 1:6 de N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>.

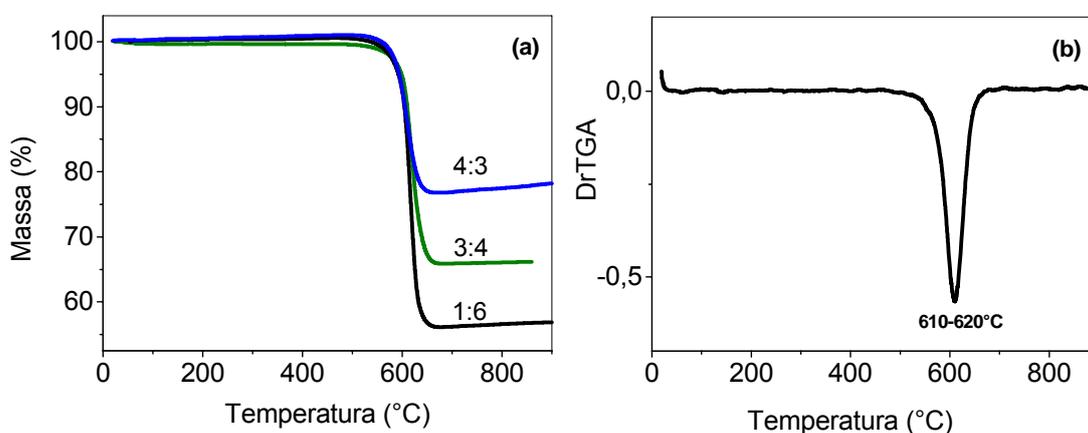


Figura 40. (a) Termogramas do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 após o teste catalítico a 625°C com diferentes proporções N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>; (b) curva de primeira derivada do catalisador após o teste catalítico com 1:6 de N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>.

Uma possível explicação para a rápida desativação dos catalisadores preparados *via* impregnação úmida, nos testes catalíticos seria o recobrimento dos sítios ativos, ou seja, a alimentação concentrada de metano pode proporcionar um crescimento rápido dos nanotubos de carbono fazendo com que estes “caiam” recobrando o sítio ativo impedindo o acesso das moléculas de metano às partículas metálicas (Figura 41), ou ainda, o favorecimento do encapsulamento das partículas metálicas pelos nanotubos de carbono seja mais favorecido ou ocorra mais rapidamente.

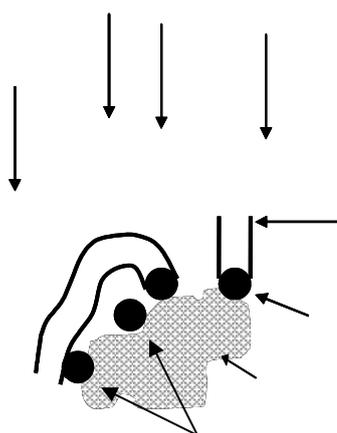


Figura 41. Exemplo de crescimento de nanotubos de carbono sobre a partícula metálica para o teste catalítico a 625°C com proporção 1:6 de N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>.

As imagens de MET e MEV do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 após o teste catalítico a 625°C com proporção 6:1 de N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> foi discutido na pág. 41. Em concordância com os termogramas do catalisador após os testes catalíticos com concentrações elevadas de metano (4:3 e 3:4 de N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>) é possível observar nas imagens de MEV os nanotubos formados (Figura 42). Observa-se uma abundante quantidade de filamentos de carbono, com diâmetro médio estimado de 100 nm, que se apresentam bastante emaranhados (Figura 42 (c) e (f)). Não se consegue observar a superfície do catalisador devido à espessura desta cobertura. Estes fatos concordam com o valor elevado da perda de massa observada no TG, cerca de 30% e 25%, para os testes catalíticos com proporções 3:4 e 4:3 de N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> respectivamente. Confirma-se também uma das hipóteses propostas pela espectroscopia Raman, de que o material formado poderia ser MWNTs. Entretanto, nos espectros Raman há também a presença das bandas em baixas frequências, RBM, referente aos SWNTs, devido à maior largura do feixe do laser, em relação à área amostrada pela MEV e também devido à alta sensibilidade do espectrômetro utilizado, aliada à alta seção de choque do espalhamento Raman dos SWNTs. A imagem de MEV do catalisador NiSiO<sub>2</sub>-1 após o teste catalítico com proporção 1:6 de N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> não foi obtida devido à semelhança das caracterizações de espectroscopia Raman e termogravimetria desta amostra com as das outras

amostras com proporções 4:3 e 3:4 de  $N_2:CH_4$ , que indicam a formação de MWNTs.

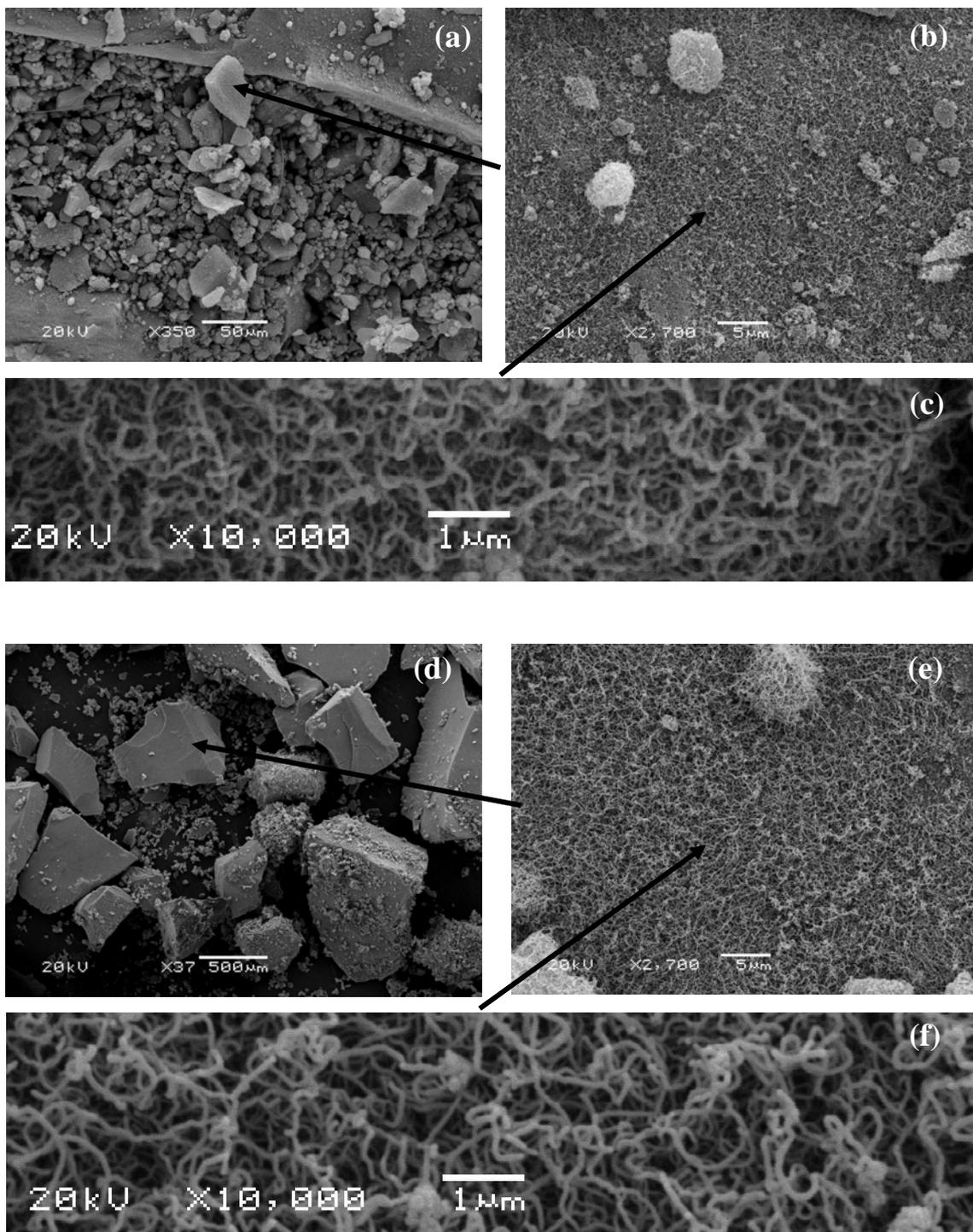
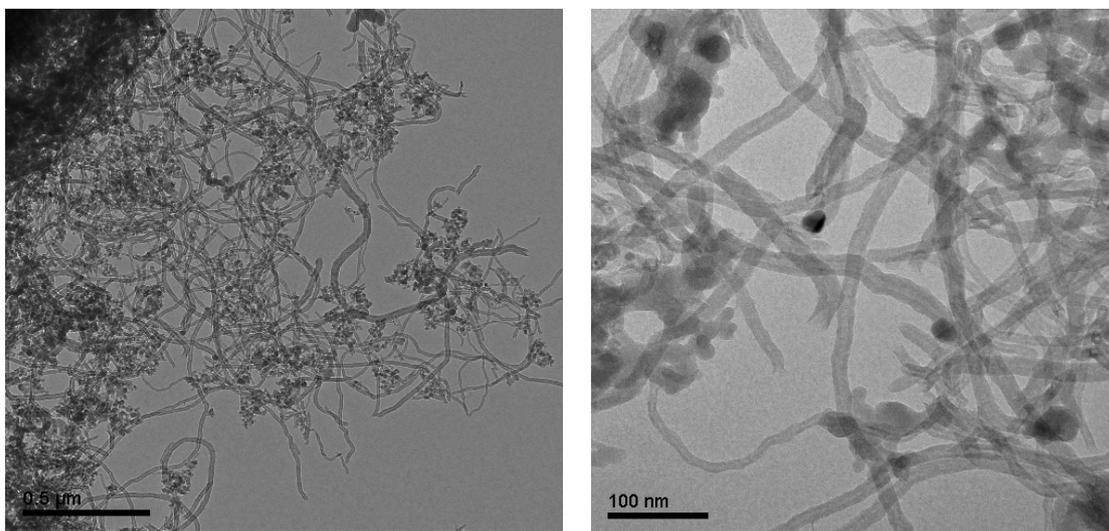


Figura 42. Imagens de MEV do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 após os testes catalíticos a 625°C nas proporções (a, b, c) 4:3 e (d, e, f) 3:4 de  $N_2:CH_4$ .

Os dados obtidos através das caracterizações termogravimétricas do material formado após os testes catalíticos com proporções de  $N_2:CH_4$  diferentes de 6:1 indicam que os materiais carbonáceos formados são semelhantes, devido às faixas de temperatura de perda de massa muito próximas. Escolheu-se para obtenção da imagem de MET o teste catalítico com proporção 3:4 de  $N_2:CH_4$ , por este apresentar maior perda de massa no termograma referente aos MWNTs.

Na Figura 43 são ilustrados as imagens de MET após o teste catalítico com proporção 3:4 de  $N_2:CH_4$  sobre o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1. São observadas partículas metálicas nas extremidades de alguns tubos (Figura 43(b)), este processo pode estar relacionado à baixa força de ligação entre suporte e metal, no qual este último é “arrancado” no processo de crescimento dos nanotubos. Os nanotubos de carbono formados apresentam diferentes diâmetros (10, 13, 16, 20 e 23 nm) e em concordância com o valor da relação  $I_D/I_G$  obtido nos espectros Raman, os nanotubos de carbono formados apresentam deformações, como pode ser visto pelo seu formato sinuoso.



(a)

(b)

Figura 43. Imagens de MET do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 após o teste catalítico a 625°C na proporção 3:4 de  $N_2:CH_4$ .

O aumento da concentração  $\text{CH}_4$  proporcionou nos espectros Raman diminuição gradativa das RBM dos SWNTs, até se observar apenas MWNTs. Como era esperado, o aumento da concentração do  $\text{CH}_4$  proporcionou maior formação do carbono ordenado (TG), porém para as condições reacionais investigadas neste trabalho a forma deste material foi de MWNTs, os quais foram visualizados através das micrografias do catalisador após os testes catalíticos com diferentes concentrações de  $\text{CH}_4$ .

### **Ni/SiO<sub>2</sub>-5**

Os espectros Raman obtidos do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após os testes catalíticos a 700°C com diferentes concentrações do metano encontram-se na Figura 44. A discussão referente ao espectro Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após o teste catalítico a 700°C com proporção 6:1 de  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  encontra-se discutido na pág. 43. Todos os testes catalíticos com proporções de  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  menores do que 6:1, ou seja, proporções 4:3, 3:4 e 1:6 apresentam nos espectros Raman apenas as bandas em cerca de 1575  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento tangencial (banda G) e 1325  $\text{cm}^{-1}$  (banda D), atribuída à presença de estruturas desordenadas, como nanotubos defeituosos, carbono não cristalino ou ainda MWNTs. Observa-se que a banda D é maior do que a G em todas as proporções de  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  testadas, exceto na proporção 6:1. As relações entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) apresentam valores acima de 1,30 para os testes com concentrações mais elevadas de metano, além de ocorrer também o completo desaparecimento das bandas em baixas frequências, RBM referentes aos SWNTs. Os TG do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após os testes catalíticos a 700°C com variação da proporção  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  são mostrados na Figura 45. Em concordância com os espectros Raman, o catalisador apresentou perda de massa no TG, referente aos MWNTs na faixa de temperatura de 650°C a 690°C, já que carbono amorfo se decompõe em temperaturas inferiores. O teste catalítico com proporção 1:6 de  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  apresenta maior perda de massa, com 40%, seguido das proporções 3:4, 4:3 e 6:1 com 38%, 12% e 0,1%, respectivamente. Verifica-se assim que os resultados das caracterizações obtidos após os testes catalíticos sobre o

catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 são semelhantes aos observados para o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1.

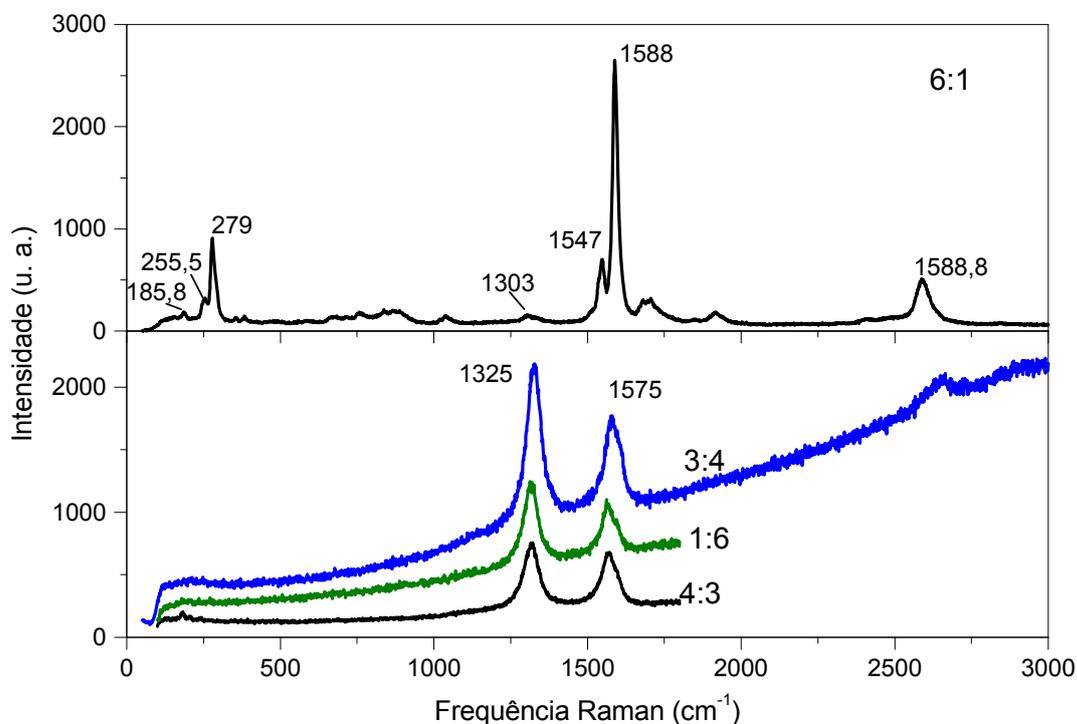


Figura 44. Espectros Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após o teste catalítico a 700°C com diferentes concentrações do metano.

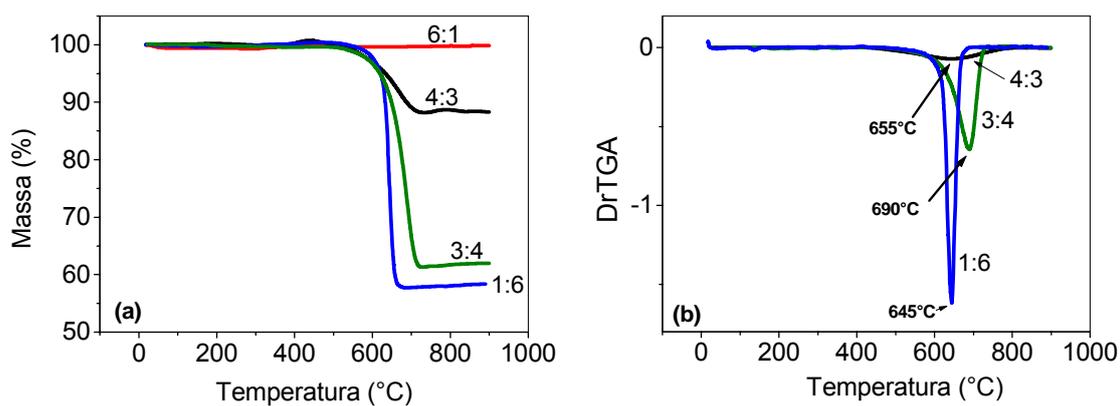


Figura 45. (a) Termogramas do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após o teste catalítico a 700°C com diferentes proporções N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> e (b) curvas de primeira derivada dos termogramas.

O mesmo procedimento de escolha do teste catalítico para as análises de MET e MEV para o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 foi feito para o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5.

Na Figura 46 são ilustradas as imagens de MEV do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após o teste catalítico a 700°C com proporção 3:4 de N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>. Observa-se uma abundante quantidade de filamentos de carbono, que se apresentam bastante emaranhados. Não é possível observar a superfície do catalisador devido à espessura desta cobertura de nanotubos de carbono, fato este que concorda com a elevada perda de massa no TG.

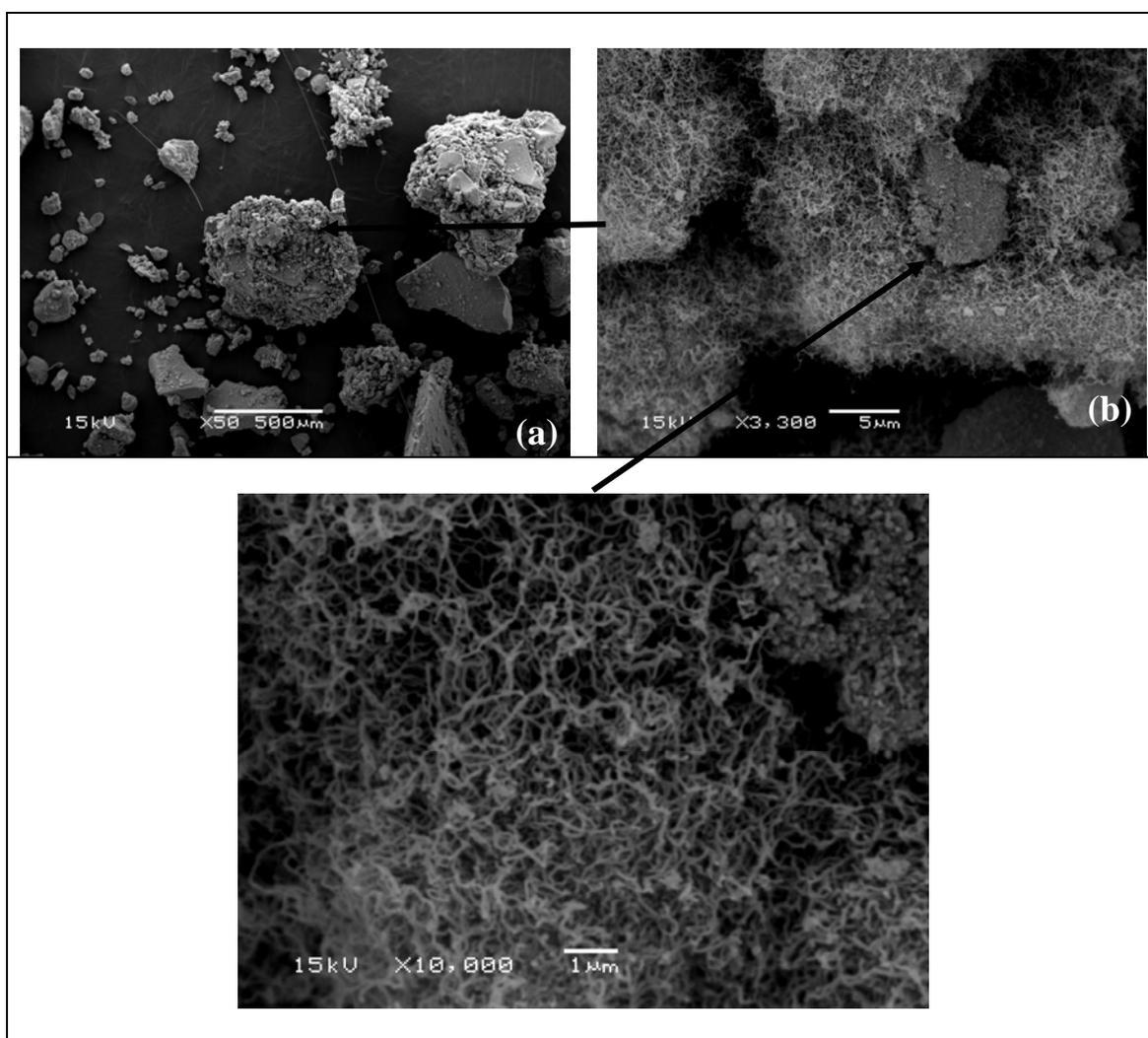


Figura 46. Imagens de MEV do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após o teste catalítico a 700°C na proporção 3:4 de N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>.

As imagens de MET do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após o teste catalítico a 700°C com proporção 3:4 de N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> são ilustrados na Figura 47. São observados inúmeros nanotubos de carbono, com diâmetros entre 12 e 30 nm. Devido à grande espessura das paredes dos nanotubos pode-se afirmar que os mesmos são de paredes múltiplas, o que também é indicado pelo termograma do catalisador após o teste catalítico (Figura 45). Observa-se que os nanotubos de carbono apresentam as extremidades abertas (Figura 47(b)), porém não é descartada a possibilidade de existência de nanotubos com partículas metálicas anexadas nas extremidades. Os nanotubos formados apresentam defeitos, como pode se observar pelo formato sinuoso dos tubos, fato também indicado anteriormente pelo valor alto da relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> obtido no espectro Raman.

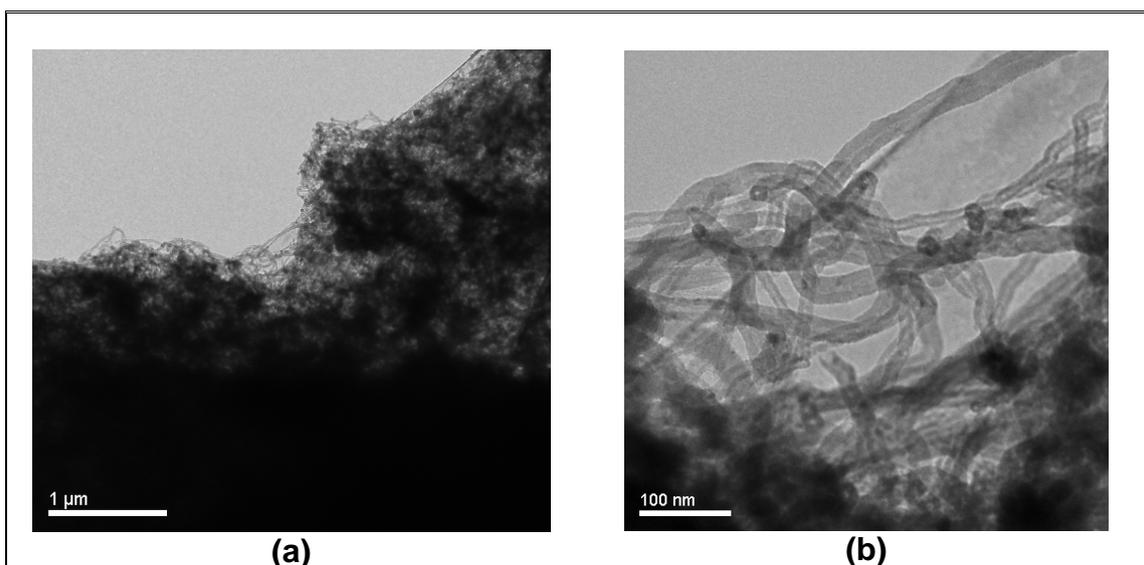


Figura 47. Imagens de MET do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5 após o teste catalítico a 700°C na proporção 3:4 de N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>.

O estudo da concentração do CH<sub>4</sub> sobre o catalisador com 5% de Ni, praticamente proporcionou o mesmo efeito observado para o catalisador com 1% de Ni. A única diferença foi que não se observou diminuição gradativa dos SWNTs nos espectros Raman, ou seja, já na proporção 4:3 de N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> não estão mais presentes as bandas RBM características dos SWNTs.

### 4.1.3 Síntese dos Nanotubos de Carbono – Decomposição Química Catalítica do CH<sub>4</sub> sobre os catalisadores Co/SiO<sub>2</sub>-1 e Co/SiO<sub>2</sub>-5

#### 4.1.3.1 Efeito da Temperatura Reacional

Com a intenção de minimizar os testes catalíticos para os catalisadores a base de cobalto (Co), os dados obtidos para os catalisadores a base de níquel (Ni) *via* impregnação úmida foram levados em consideração. Então, os catalisadores Co/SiO<sub>2</sub>-1 e Co/SiO<sub>2</sub>-5 foram testados apenas nas temperaturas reacionais de 500, 600 e 700°C. As reações de decomposição química catalítica do metano foram acompanhadas através de cromatografia gasosa e todos os catalisadores apresentaram baixíssimos valores de atividade catalítica. Os valores de conversão em 2 minutos de reação foram de cerca de 1 a 8 %, sendo o maior valor de conversão para o teste catalítico em maior temperatura reacional, e em 10 minutos de reação já não é mais observada atividade catalítica.

#### Co/SiO<sub>2</sub>-1

Os espectros Raman do catalisador Co/SiO<sub>2</sub>-1 após os testes catalíticos em diferentes temperaturas reacionais (Figura 48) apresentam bandas originadas por estruturas ordenadas, características de nanotubos de carbono. Estão presentes as bandas em cerca de 1575-1589 cm<sup>-1</sup> referentes ao estiramento tangencial (banda G), que pode ser associada a nanotubos perfeitos, as bandas em cerca de 1307-1319 cm<sup>-1</sup>, (banda D), que estão associadas a defeitos e impureza dos nanotubos de carbono e as bandas em baixa frequência 187-273 cm<sup>-1</sup>, atribuídas a respiração radial, bandas RBM, dos SWNTs, e em 2590-2641 cm<sup>-1</sup>, devidas à harmônica da banda D.

Os diâmetros dos SWNTs formados em todas as temperaturas reacionais estão entre 0,83-1,25 nm (Tabela 6).

Em concordância com os dados obtidos para os catalisadores de Ni suportados em sílica, observa-se que o aumento da temperatura leva à diminuição da intensidade da banda D, referente a nanotubos de carbono defeituosos ou MWNTs, portanto, favorecendo a formação dos SWNTs. Porém,

sabe-se a partir dos resultados com os catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>, que em temperaturas mais elevadas a relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> tende a aumentar, pág. 58 e 63.

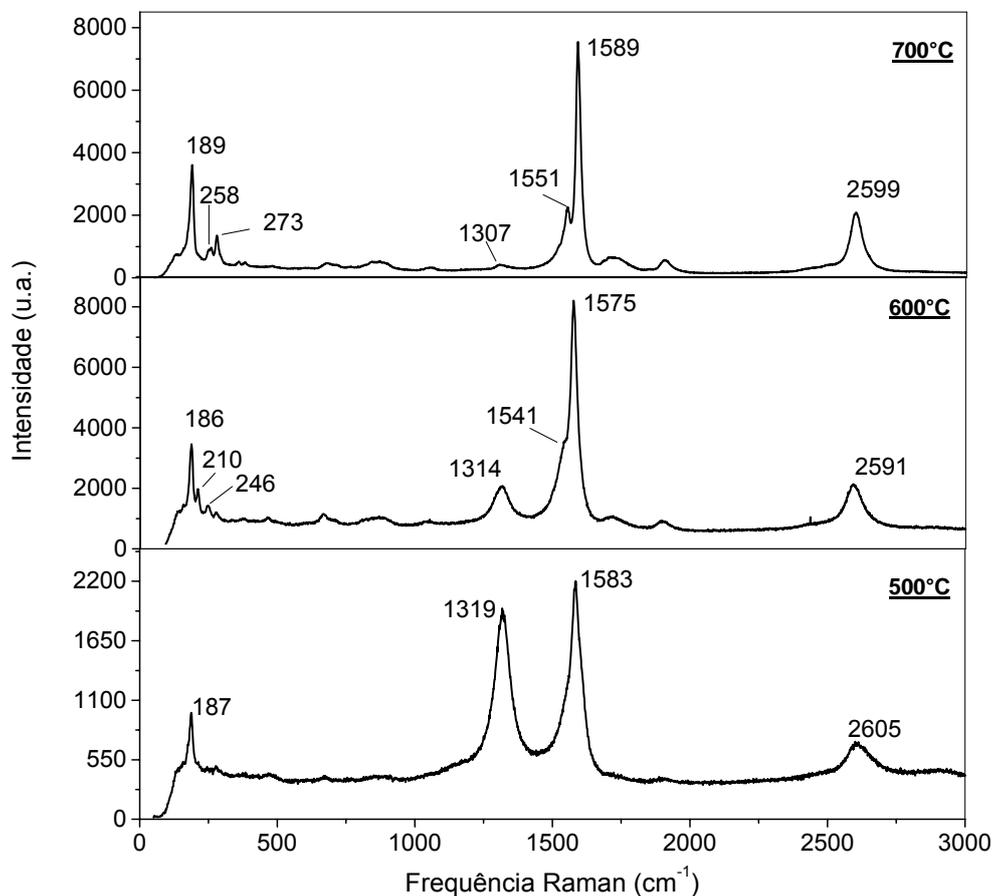


Figura 48. Espectros Raman do catalisador Co/SiO<sub>2</sub>-1 após os testes catalíticos em diferentes temperaturas.

Tabela 6. Diâmetros dos SWNTs variando-se a temperatura reacional (Co/SiO<sub>2</sub>-1).

| Temperaturas (°C) | $\omega$ (cm <sup>-1</sup> ) | d (nm) |
|-------------------|------------------------------|--------|
| 500               | 187                          | 1,23   |
|                   | 186                          | 1,25   |
| 600               | 210                          | 1,10   |
|                   | 273                          | 0,83   |
| 700               | 189                          | 1,22   |
|                   | 258                          | 0,88   |
|                   | 273                          | 0,83   |

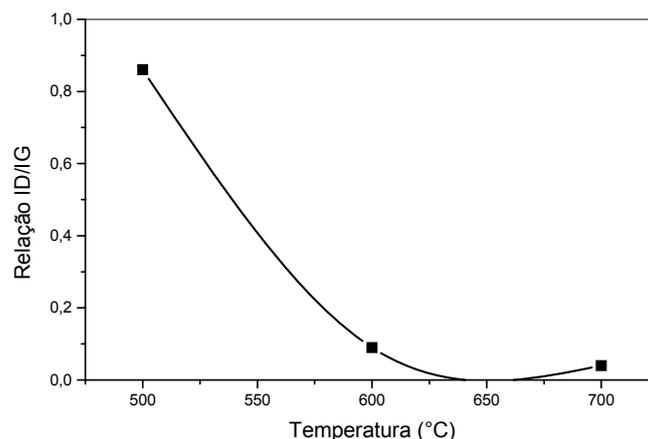


Figura 49. Relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> versus temperatura reacional. Co/SiO<sub>2</sub>-1.

Os termogramas do catalisador Co/SiO<sub>2</sub>-1 após os testes catalíticos nas temperaturas reacionais investigadas não apresentam perda de massa referente aos nanotubos de carbono, mesmo com os espectros Raman indicando a formação destes. Conseqüentemente, não foi possível observar ou visualizar nas imagens de MEV e MET, os materiais formados. O catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1 apresentou resultados semelhantes aos do catalisador Co/SiO<sub>2</sub>-1 não se observando perda de massa referente aos nanotubos de carbono e nem observação de nanotubos nas imagens de microscopias. Este fato pode estar relacionado às baixas porcentagens de conversão do CH<sub>4</sub> nos testes catalíticos.

### Co/SiO<sub>2</sub>-5

Os espectros Raman do catalisador Co/SiO<sub>2</sub>-5 após os testes catalíticos a 500, 600 e 700°C são ilustrados na Figura 50. Os espectros apresentam bandas referentes aos nanotubos de carbono, bandas em cerca de 1320 cm<sup>-1</sup> e 1575 cm<sup>-1</sup>. Além das bandas dos nanotubos de carbono também são observadas bandas em 462 - 470 cm<sup>-1</sup> e 656 - 673 cm<sup>-1</sup> que não são referentes ao material formado na superfície do catalisador após o teste catalítico, uma vez que estas bandas já são observadas nos espectros Raman do catalisador Co/SiO<sub>2</sub>-5 reduzido a 500 e 700°C antes do teste catalítico (Figura 51(a)). Estas bandas são atribuídas ao Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, por comparação com o espectro desse

composto reportado na literatura [81]. Na Figura 51(b) é ilustrado o espectro Raman do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  da literatura.

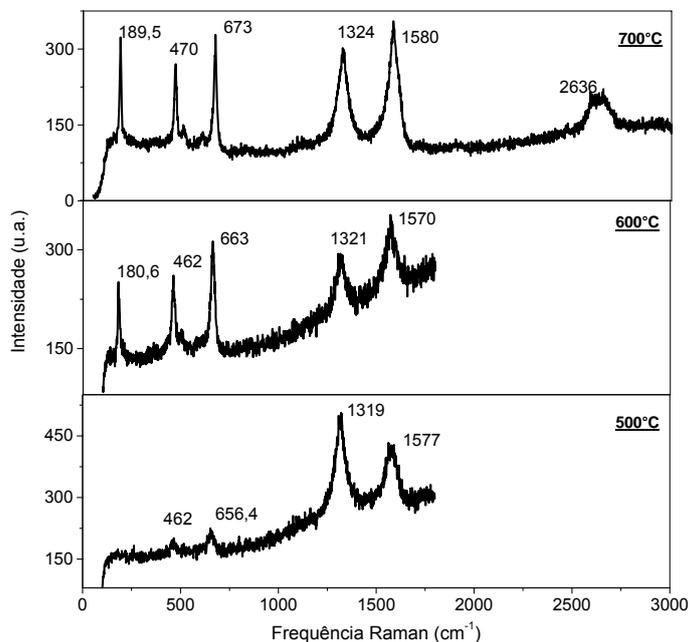


Figura 50. Espectros Raman do catalisador  $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-5}$  após os testes catalíticos a 500, 600 e 700°C.

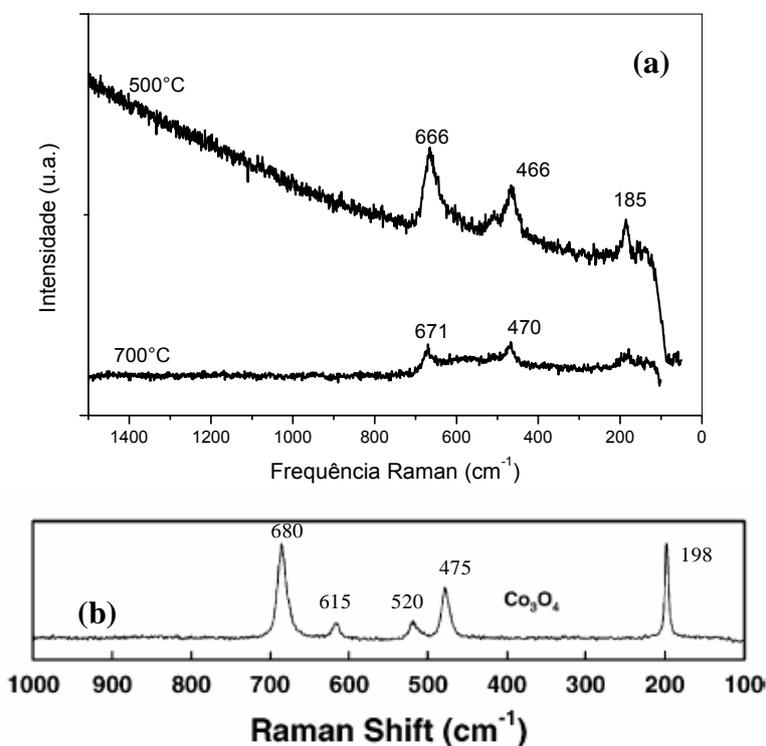


Figura 51. (a) Espectro Raman do catalisador  $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-5}$  reduzido a 500 e 700°C e (b) Espectro Raman do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Catalysis Today 77, 2002, 191. Referência 81.

Nos termogramas do catalisador Co/SiO<sub>2</sub>-5 após os testes catalíticos nas diferentes temperaturas reacionais, apenas o teste catalítico a 500°C (Figura 52) apresentou perda de massa referente aos nanotubos de carbono, com 1% de perda de massa a 610°C Também foi observada perda de massa de 1% a 75°C atribuída à água adsorvida pelo catalisador.

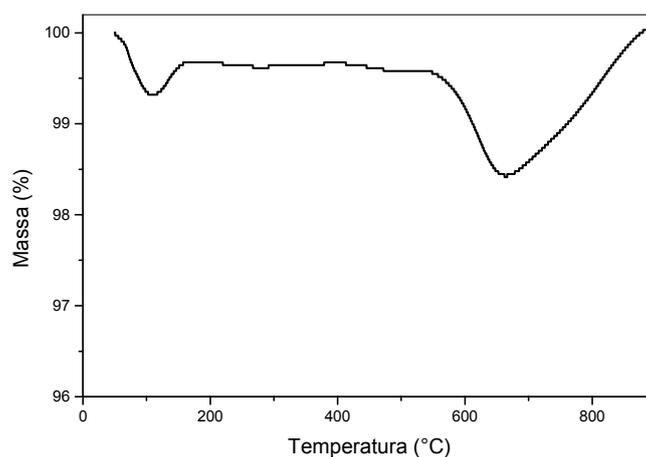


Figura 52. TG do catalisador Co/SiO<sub>2</sub>-5 após o teste catalítico a 500°C.

Os difratogramas de raios-X do catalisador Co/SiO<sub>2</sub>-5 após os testes catalíticos nas temperaturas de 500, 600 e 700°C ilustrados na Figura 53, mostram baixa cristalinidade e partículas metálicas muito pequenas, sendo que essas últimas são observadas apenas após os testes catalíticos a 600 e 700°C. Observa-se um pico intenso em cerca de 18° correspondentes a sílica, um pequeno pico em 23° que está mascarado pelo pico da sílica, referente ao carbono ordenado e um pico muito fraco e alargado em 44° devido às partículas de cobalto metálico (mais pronunciado no teste catalítico a 700°C).

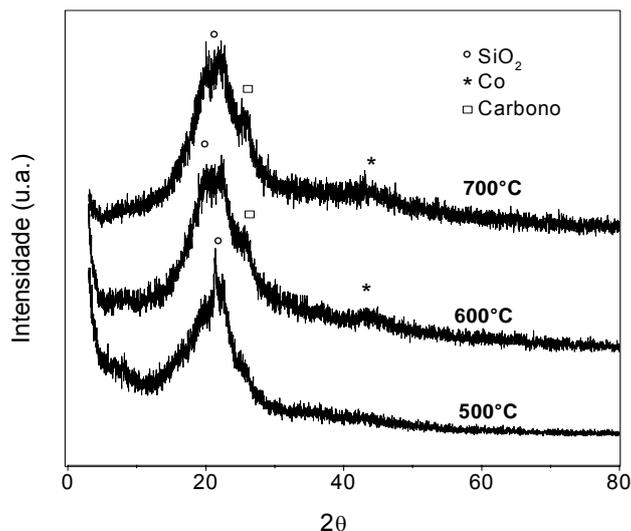


Figura 53. Difratogramas de raios-X do catalisador Co/SiO<sub>2</sub>-5 após os testes catalíticos em diferentes temperaturas.

Comparando-se os catalisadores Co/SiO<sub>2</sub> preparados *via* impregnação úmida, verificou-se que os catalisadores com 1% e 5% de Co apresentaram atividade catalítica muito baixa. O catalisador com 5% de Co levou à formação de nanotubos de carbono com rendimento bem baixo (cerca de 1%), enquanto o rendimento do catalisador com 1% de Co foi praticamente nulo. No caso do catalisador com 5% de Co, os nanotubos observados eram MWNTs, enquanto no caso do catalisador com 1% de Co, observou-se no espectro Raman sinal de SWNTs, sendo que a 600°C e 700°C esse sinal era mais intenso. Os espectros Raman das amostras com 5% de Co indicaram a presença de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, o que poderia explicar a atividade catalítica baixa e o rendimento também muito baixo dos nanotubos de carbono, já que o cobalto não estaria na forma reduzida, que é a forma ativa para a reação de decomposição catalítica.

## 4.2 Sol-Gel

Foram preparados catalisadores de níquel (Ni) como fase ativa e sílica como agente carreador na forma de óxido utilizando o método sol-gel. Os catalisadores foram denominados níquel (Ni) suportado em sílica *via* sol-gel, Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg e Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg, onde os números 1 e 5 são os teores (massa/massa) utilizados da fase ativa.

Este tópico foi dividido em duas partes. A primeira trata da caracterização dos catalisadores e a segunda parte se refere à síntese dos nanotubos de carbono a partir da decomposição química catalítica do metano sobre os catalisadores em diferentes temperaturas reacionais.

#### 4.2.1 Caracterização dos Catalisadores

##### 4.2.1.1 Área Superficial Específica, Diâmetro Médio e Volume de Poros

As isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77 K dos catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg e Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg (Figura 54(a)) são características de isotermas do tipo V, materiais que apresentam diâmetro de poros elevados, sendo que a histerese apresentada indica a presença de mesoporos. Os catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg e Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg apresentaram áreas superficiais específicas de 330 e 470 m<sup>2</sup>/g e volume de poros de 1,116 e 1,414 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente, e apresentam diâmetro médio de poros em cerca de 155 nm (Figura 54(b)). Esses valores são relativamente elevados quando comparados aos valores obtidos para os catalisadores preparados *via* impregnação úmida (Tabela 2). Este fato está em concordância com as bibliografias que indicam que catalisadores preparados *via* sol-gel apresentam maiores valores de área superficial específica, volume e diâmetro médio de poros do que os catalisadores preparados *via* impregnação úmida quando se utilizam os mesmos suportes.

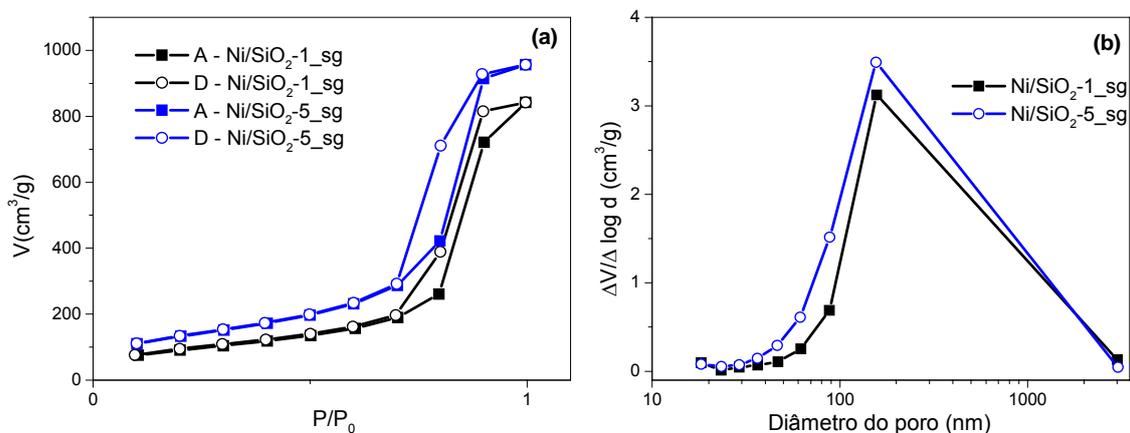


Figura 54. (a) Isotermas de adsorção de  $N_2$  (b) curvas de distribuição de poros baseado no método BJH. Catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg e Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg, preparados *via* sol-gel.

#### 4.2.1.2 Redução Termoprogramada (TPR)

Os perfis de redução, TPR, dos catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg e Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg são ilustrados na Figura 55. Os catalisadores apresentam perfis de redução semelhantes e são observadas praticamente duas faixas de temperatura de redução. A primeira iniciando em cerca de 50°C e finalizando em cerca de 560°C, a segunda faixa iniciando em 560°C e se estendendo até cerca de 850°C. Acredita-se que uma dessas faixas de temperatura de redução, ilustrada no TPR dos dois catalisadores, possa estar relacionada à hidrogenação de possíveis resíduos dos reagentes utilizados no preparo dos catalisadores e que não foram completamente eliminados. Portanto, os catalisadores foram calcinados a 500°C ao ar durante 1 hora e novamente realizadas as medidas de TPR, e observa-se (Figura 56) diminuição em uma das faixas de temperatura de redução do metal. Observa-se inicialmente consumo de hidrogênio em cerca de 330-350°C que se estende até cerca de 800°C. O início da redução em cerca de 350°C pode ser referente a NiO, por outro lado, a continuidade da redução em temperaturas acima de ~650°C é relativamente elevada para a redução de NiO, indicando portanto, uma forte influência do suporte. Os perfis de redução, TPR, dos catalisadores após a calcinação são característicos de materiais que apresentam Ni presente no interior dos poros do material, possuindo, além da menor acessibilidade ao H<sub>2</sub>, uma maior interação entre o metal e o suporte [82, 83]. Também são observadas diferentes temperaturas de consumo máximo de hidrogênio; o catalisador com 1% de Ni apresenta consumo máximo de hidrogênio em cerca de 470°C enquanto o catalisador com 5% apresenta consumo máximo de hidrogênio em cerca de 420°C. Este fato pode estar relacionado à quantidade de metal utilizado no preparo dos catalisadores, uma vez que os perfis de redução indicam forte interação entre o metal e o suporte, ou seja, o catalisador com maior teor de metal proporciona alguns metais mais expostos ou mais fracamente ligados ao suporte.

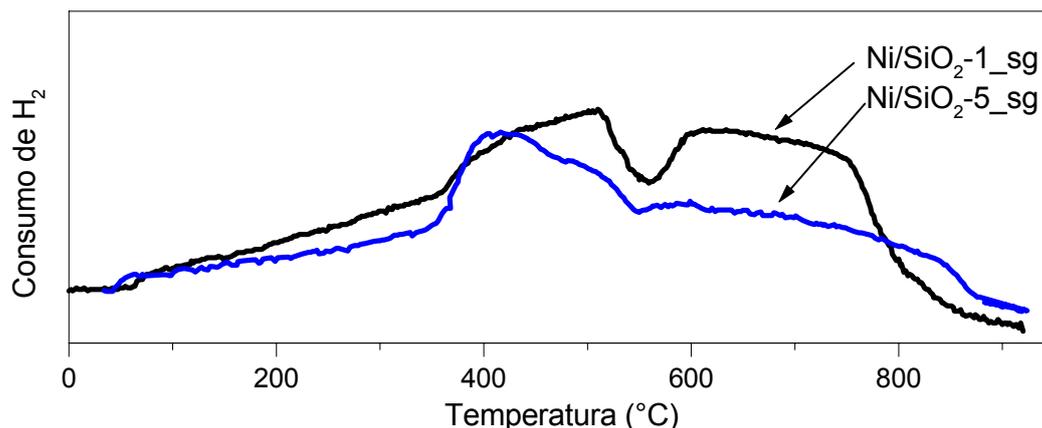


Figura 55. Perfis de redução em temperatura programada dos catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg e Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg.

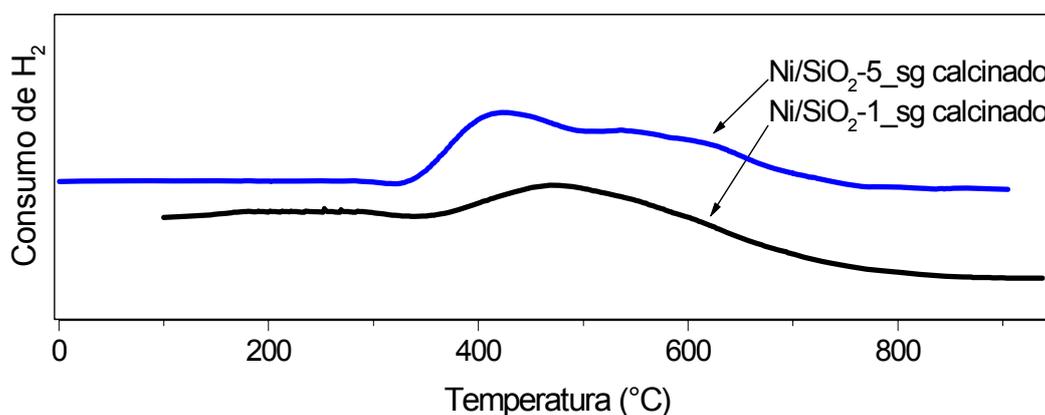


Figura 56. Perfis de redução em temperatura programada dos catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg e Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg calcinados ao ar a 500°C/1h.

#### 4.2.1.3 Espectroscopia Energia Dispersiva do Sistema (EDS)

Para as análises de Energia Dispersiva do Sistema (EDS) e mapeamento da superfície foi escolhido o catalisador com maior concentração de metal, Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg. Na Figura 57 é ilustrado o espectro de EDS e são observados a presença de O, Si e Ni. As partículas de níquel, pontos na Figura 57 (d), encontram-se dispersas aleatoriamente sobre o suporte e não tão aglomeradas.

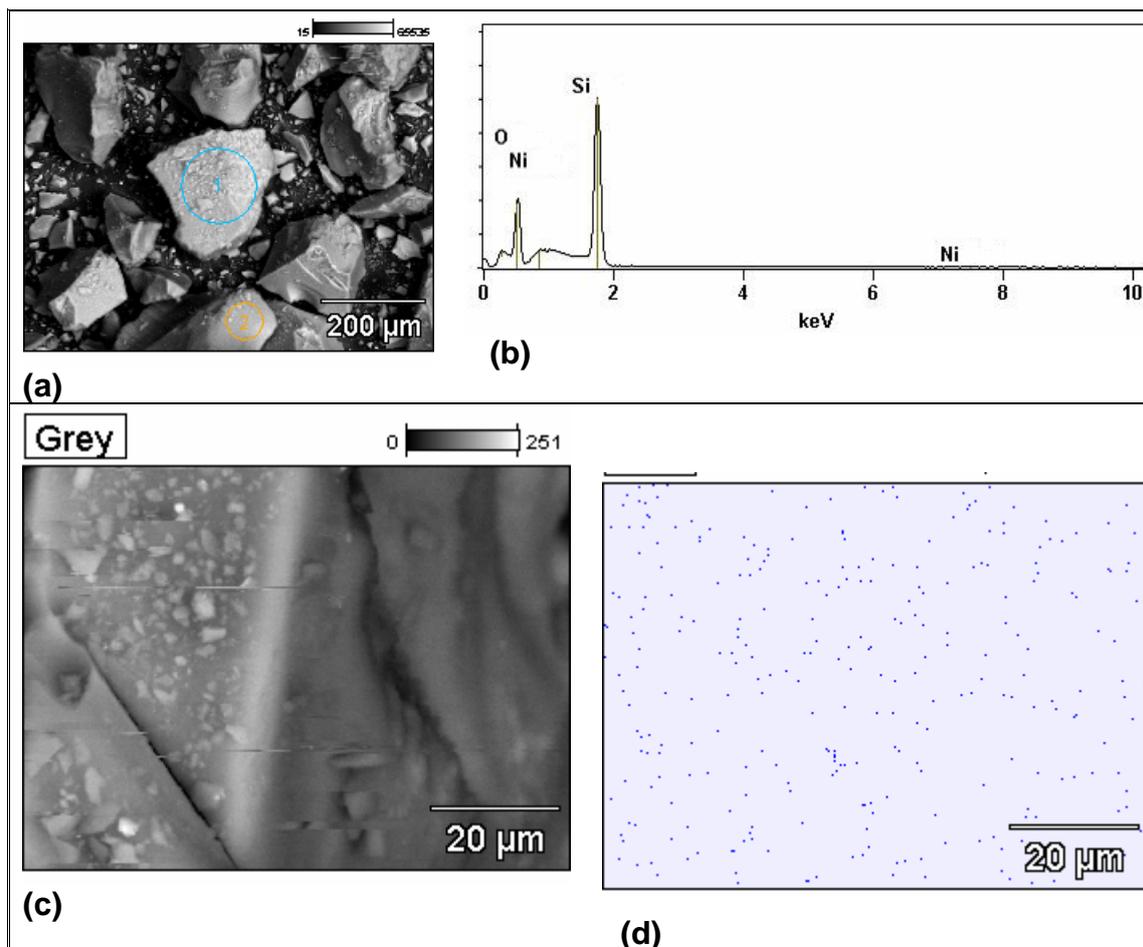


Figura 57. (a) Grão do catalisador que foi efetuado o mapeamento para a obtenção do (b) Espectro EDS do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg; (c) mapeamento da superfície de um grão do catalisador para observar (d) a distribuição ou dispersão das partículas de Ni.

#### 4.2.2 Síntese dos Nanotubos de Carbono – Decomposição Química Catalítica do CH<sub>4</sub> sobre os catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg e Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg

##### 4.2.2.1 Efeito da Temperatura Reacional

O catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg foi testado na reação de decomposição química catalítica do metano a 500, 600 e 700°C. Na Figura 58 estão expressas as porcentagens de conversão do metano em função do tempo reacional. O catalisador apresenta atividade catalítica nas temperaturas reacionais de 600 e 700°C com conversão do metano de cerca de 15% e 10%, respectivamente. A reação a 500°C não apresenta atividade catalítica; acredita-se que a temperatura de ativação (ou redução) do catalisador, que é a mesma

utilizada na reação não tenha sido suficiente para reduzir o óxido de níquel, visto que o catalisador testado nas reações a 600 e 700°C (e que foi previamente reduzido nas mesmas temperaturas de reação) apresenta atividade catalítica.

O catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg apresenta atividade catalítica em todas as temperaturas reacionais investigadas com conversão do metano entre 35 e 10 % (Figura 58). O fato do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg apresentar atividade catalítica a 500°C, o que não ocorreu com o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg na mesma temperatura reacional, pode estar relacionado à quantidade do metal utilizado no catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg ser maior do que no catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg. Esta ausência de atividade catalítica do catalisador com 1% de Ni também pode estar relacionada à redução do catalisador, pois é visto (Figura 56) que a temperatura de consumo máximo de hidrogênio do catalisador com 1% (cerca de 500°C) é maior que a do catalisador com 5%, ou seja, o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg apresenta partículas metálicas mais fortemente ligadas ao suporte ou o metal está encapsulado pela sílica, o que influencia na sua atividade catalítica. Supõe-se que o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg possa apresentar atividade catalítica a 500°C desde que sua ativação (hidrogenação) seja realizada em temperatura mais elevada, de modo a reduzir completamente o catalisador.

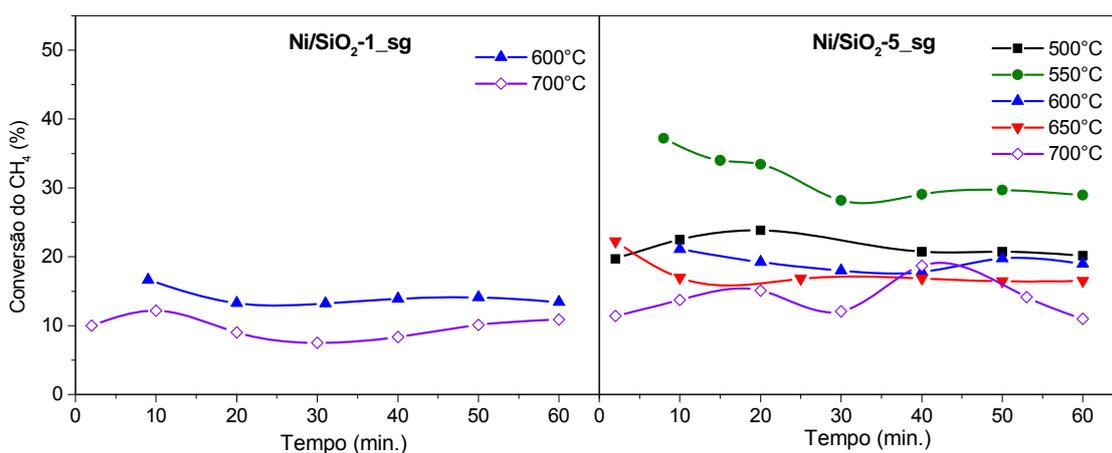


Figura 58. Porcentagem de conversão do metano versus tempo de reação na reação de decomposição química catalítica do metano em diferentes temperaturas reacionais sobre os catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg e Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg.

### Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg

Os espectros Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg após os testes catalíticos a 600 e 700°C (Figura 59) apresentam bandas originadas por material com estrutura ordenada, atribuídas a nanotubos de carbono. Estão presentes as bandas D e sua harmônica, a banda G e as bandas em baixas frequências, RBM. Em concordância com os dados obtidos para os catalisadores de Ni preparados *via* impregnação úmida (item 5.1.2.1), os testes a temperaturas mais elevadas favorecem a formação dos SWNTs, observando-se também a diminuição da banda D, referente a carbono amorfo ou nanotubos de carbono de baixa qualidade, ou a MWNTs. Os valores das relações I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> a 600 e 700°C são de 0,47 e 0,10, respectivamente.

Os SWNTs obtidos têm características metálicas, devido a presença da banda em cerca de 1560 cm<sup>-1</sup>, sendo esta mais pronunciada no teste catalítico a 700°C. Os diâmetros dos SWNTs são de 1,23 e 0,83 nm.

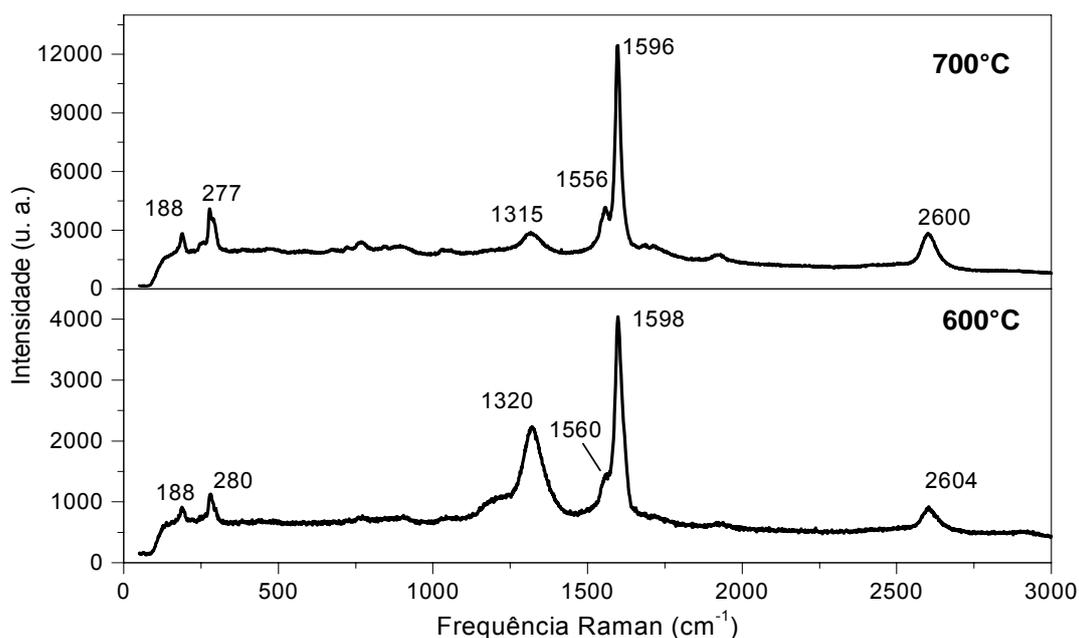


Figura 59. Espectros Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg após os testes catalíticos a 600 e 700°C.

As análises termogravimétricas do catalisador após os testes catalíticos não indicaram perda de massa e nas imagens de MET e MEV também não foi possível observar os nanotubos de carbono formados, indicados pelos espectros Raman.

### Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg

Os espectros Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg após os testes catalíticos em diferentes temperaturas também apresentam bandas originadas por material ordenado. Os espectros do catalisador após os testes a 500 e 550°C (Figura 60) apresentam apenas as bandas em 1327 e 1585 cm<sup>-1</sup>, atribuídas à banda D (defeitos, impurezas, carbono amorfo ou MWNTs) e banda G (estiramento tangencial), respectivamente. Espectros com estes perfis indicam que o carbono depositado após os testes catalíticos é carbono amorfo ou MWNTs. Os espectros Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg após os testes catalíticos a 600, 650 e 700°C (Figura 61) apresentam não somente as bandas D e G como também as bandas em baixas frequências, RBM, referentes aos SWNTs.

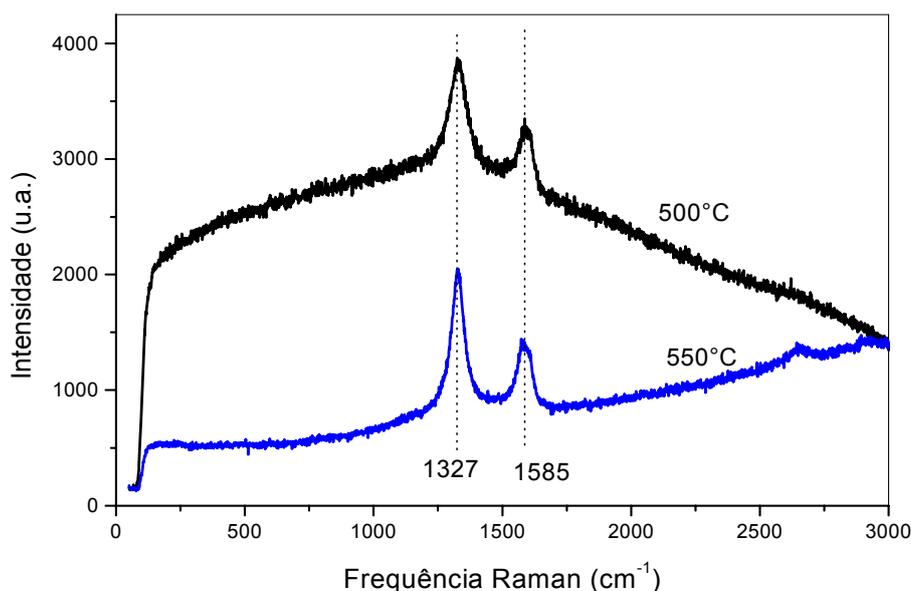


Figura 60. Espectros Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg após os testes catalíticos a 500 e 550°C.

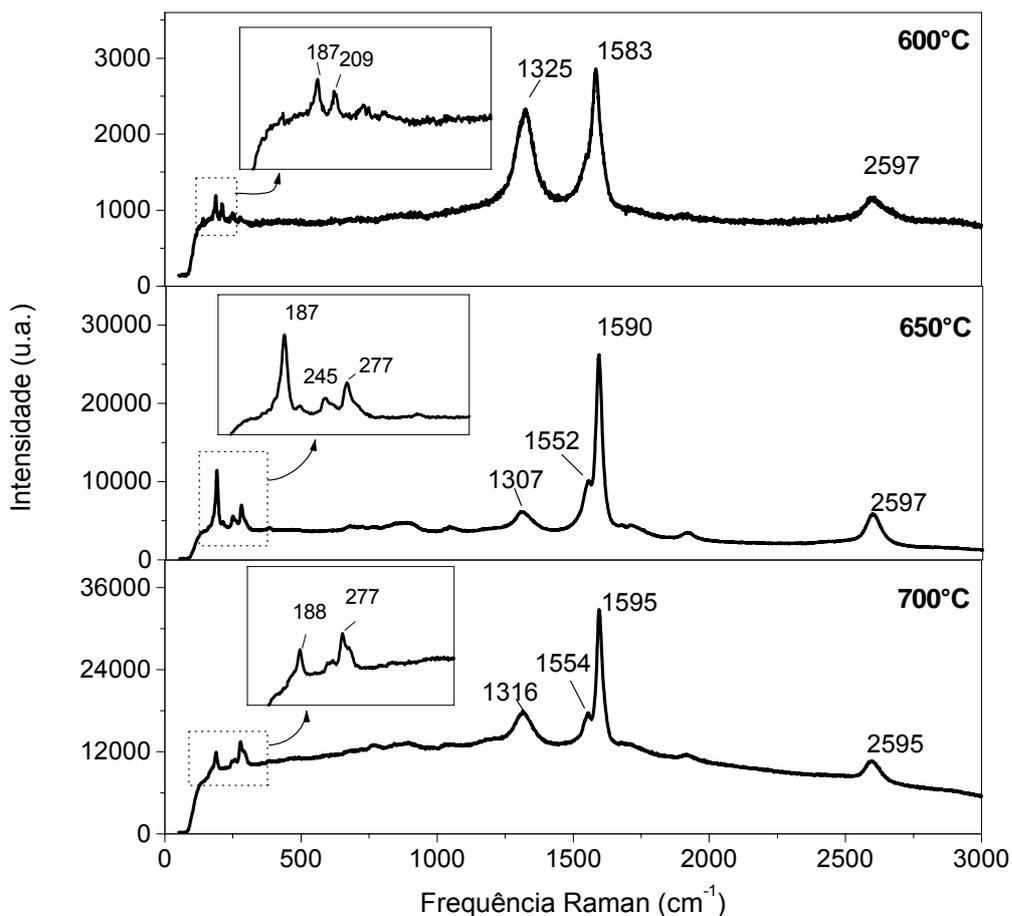


Figura 61. Espectros Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg após os testes catalíticos a 600, 650 e 700°C.

Em concordância com os dados obtidos para o catalisador com 5% de Ni preparado *via* impregnação úmida o aumento da temperatura reacional favorece a formação dos SWNTs e qualidade nos nanotubos com a diminuição da banda D acarretando na diminuição na relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> (Figura 62).

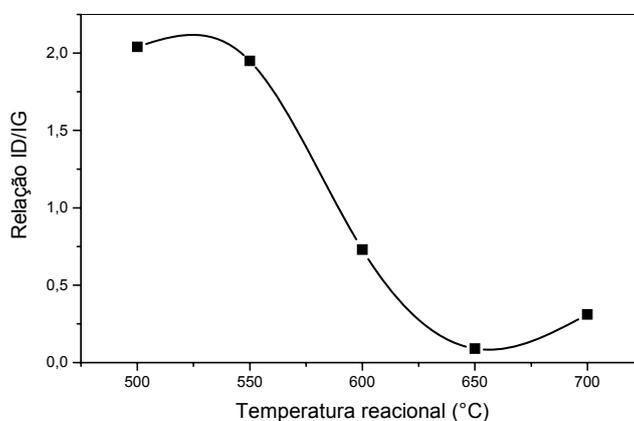


Figura 62. Relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> versus a temperatura reacional utilizando o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg

Os termogramas do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg após os testes catalíticos em diferentes temperaturas encontram-se na Figura 63. Observa-se que as reações nas temperaturas de 500 e 550°C apresentam grande perda de massa, cerca de 40% de massa (em relação à massa do catalisador) a 590 e 610°C, que podem ser atribuído a MWNTs. No teste catalítico a 600°C é observada perda de massa de 8%, referente aos MWNTs, concordando com o visto no espectro Raman (Figura 61) que indica a presença de MWNTs e também de SWNTs. Para os testes catalíticos a 650 e 700°C não são observadas perdas de massa, apesar de seus espectros Raman indicarem a presença de SWNTs. Em concordância com os dados obtidos para os testes catalíticos sobre o catalisador preparado *via* impregnação úmida, quando é observado no espectro Raman apenas a presença de SWNTs, no TG há uma perda de massa muito ínfima devida aos SWNTs. Como já discutido anteriormente, o espectro Raman dos SWNTs é observado, apesar da quantidade desse material ser ínfima, por causa da seção de choque elevada dos seus modos vibracionais.

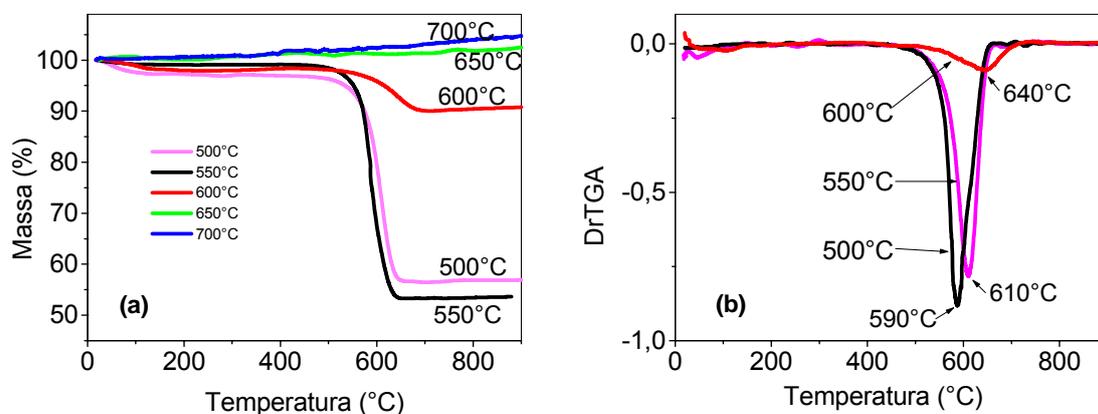


Figura 63. (a) TG do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg após os testes catalíticos em diferentes temperaturas reacionais e (b) curvas da primeira derivada dos termogramas.

Não foi possível encontrar ou observar os nanotubos de carbono através das imagens de MEV, porém nas imagens de MET foi possível. Nas imagens de MET (Figura 64) são encontrados pouquíssimos nanotubos de carbono isolados com diâmetros de 13, 19 e 25 nm. Devido à espessura das camadas

das paredes dos nanotubos acredita-se que sejam MWNTs. Pode-se observar partículas esféricas com cerca de 19 nm de diâmetro, anexadas às extremidades dos filamentos, possivelmente partículas de Ni metálico.

Os difratogramas de raios-X do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg após os testes catalíticos nas temperaturas 500, 550, 600, 650 e 700°C ilustrados na Figura 65, mostram baixa cristalinidade e partículas metálicas de diâmetro reduzido, possivelmente em escala nanométrica [78-80]. Observa-se um pico alargado em cerca de 20° correspondentes à sílica, um pequeno pico, em cerca de 25°, referente ao carbono ordenado e outro pequeno pico em 44° devido às partículas de níquel metálico, sendo este mais pronunciado após o teste catalítico a 700°C. Aumentando a temperatura reacional ocorre diminuição do pico referente ao carbono ordenado e um leve aumento da intensidade do pico referente ao Ni metálico, o que indica aumento no tamanho das partículas metálicas.

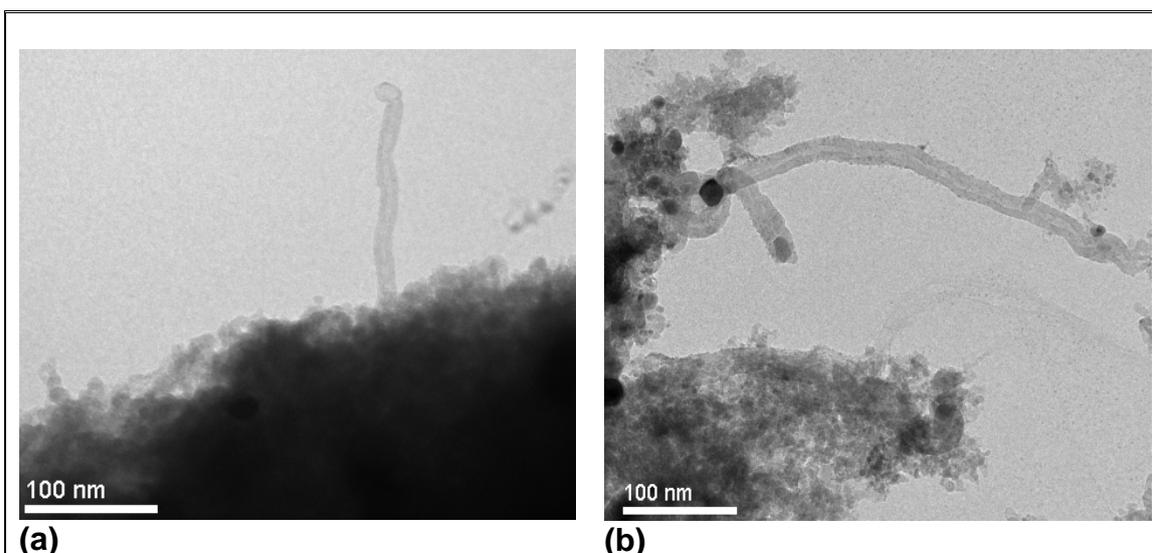


Figura 64. Imagens de MET do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg após os testes catalíticos a 650°C.

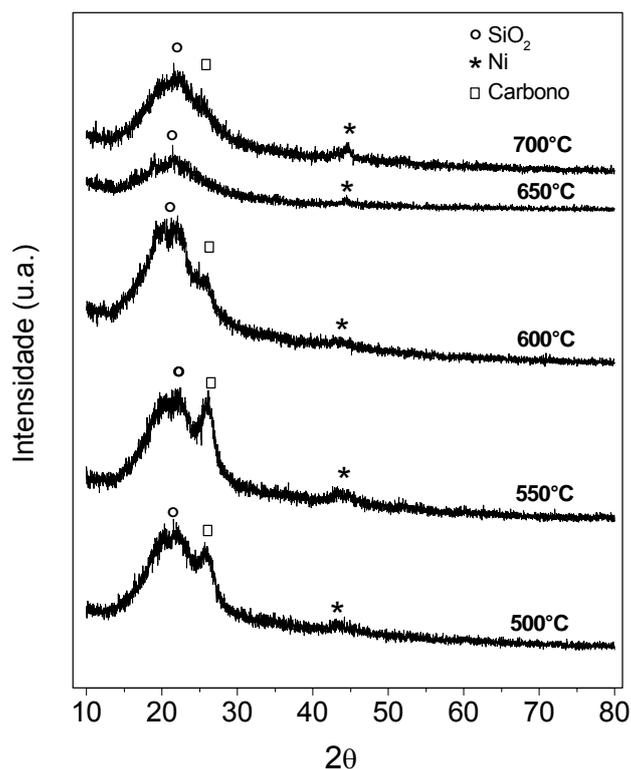


Figura 65. Difratograma do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg após o teste catalítico em diferentes temperaturas.

Os catalisadores preparados pelo método sol-gel, Ni/SiO<sub>2</sub> 1% e 5% apresentaram maior atividade e estabilidade catalíticas do que os catalisadores preparados *via* impregnação úmida. Essa maior atividade catalítica pode ser explicada pela maior área superficial e maior volume de poros desses catalisadores. Além disso, apresentaram atividade em temperaturas mais baixas, o que é uma vantagem do ponto de vista energético. Apesar do catalisador com 1% de Ni ter apresentado atividade catalítica, não foi observada perda de massa mensurável devido aos nanotubos de carbono. Porém, nos espectros Raman, a presença dos SWNTs foi detectada, devido à extrema sensibilidade dessa técnica espectroscópica. Já o catalisador com 5% de Ni apresentou conversão em todas as temperaturas investigadas, com máximo de conversão a 550°C, mas os nanotubos de carbono formados eram apenas MWNTs, com máximo de rendimento a 500°C e 550°C.

### 4.3 Precipitação de esferas

Foram preparados catalisadores de níquel (Ni) e cobalto (Co) como fases ativas e alumina como agente carreador na forma de óxido, sendo que o preparo dos catalisadores teve como base o método desenvolvido no Laboratório de Catálise Heterogênea, chamado de precipitação de esferas [67]. Os catalisadores foram denominados níquel (Ni) suportado em alumina *via* precipitação de esferas, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 e Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 e cobalto (Co) suportado em alumina *via* precipitação de esferas, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5, onde os números 1 e 5 são os teores (massa/massa) utilizados da fase ativa.

Esse tópico foi dividido em duas partes. A primeira trata da caracterização dos catalisadores e a segunda parte se refere à síntese dos nanotubos de carbono a partir da decomposição química catalítica do metano sobre os catalisadores.

#### 4.3.1 Caracterização dos Catalisadores

##### 4.3.1.1 Área Superficial Específica, Diâmetro Médio e Volume de Poros

Os catalisadores preparados *via* precipitação de esferas apresentaram isotermas similares (Figura 66) do tipo III, característico de material macroporoso, porém também é observada a presença de mesoporos, indicado pela histerese no BET. Os catalisadores apresentaram área superficial específica entre 270 a 295 m<sup>2</sup>/g, volume de poros em cerca de 0,304 a 0,336 cm<sup>3</sup>/g (Tabela 7) e distribuição de diâmetro médio de poros em cerca de 50 nm (Figura 66(b)).

Tabela 7. Caracterização dos catalisadores *via* precipitação de esferas através da adsorção de N<sub>2</sub>.

| Catalisador                             | Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g) | Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g) |
|---|---|--------------------------------------|
| Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1_sg | 285   | 0,310                                |
| Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5_sg | 270   | 0,304                                |
| Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1_sg | 295   | 0,336                                |
| Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5_sg | 270   | 0,326                                |

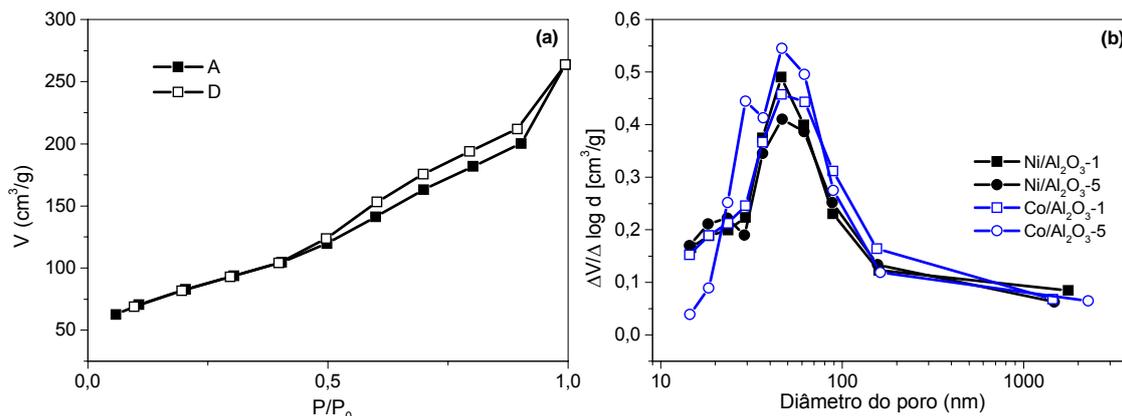


Figura 66. (a) Isotermas representativas dos catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados *via* precipitação de esferas e (b) curvas de distribuição de poros baseado no método BJH.

#### 4.3.1.2 Redução Termoprogramada (TPR)

Os perfis de redução em temperatura programada (TPR) dos catalisadores estão ilustrados na Figura 67. Para o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 observa-se uma ampla faixa de redução do metal através do consumo de hidrogênio, iniciando em cerca de 300°C e finalizando em cerca de 850°C. O início da redução em cerca de 300°C pode ser referente ao níquel mais exposto ou acessível, o segundo consumo de H<sub>2</sub> em temperatura mais elevada, iniciando em cerca de 500°C e se estendendo até cerca de 850°C, pode ser devido ao níquel presente no interior dos poros do material, possuindo, além da menor acessibilidade ao H<sub>2</sub>, uma maior interação com o suporte [65, 82, 83].

A influência da forte interação do metal com suporte é mais pronunciada no perfil de redução, TPR, apresentado pelo catalisador com 1% de Ni, onde se observa apenas um pico de consumo máximo de hidrogênio em cerca de 800°C, porém, a redução se estende até temperaturas bem mais altas, não se observando o final da redução. Acredita-se que a quantidade de metal utilizado no preparo do catalisador não tenha sido o suficiente para proporcionar a formação de níquel mais exposto ou mais acessível, ou seja, fazendo com que todo o metal utilizado esteja no interior dos poros do material ou comprometido com a forte interação com o suporte.

Os perfis de TPR dos catalisadores  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1}$  e  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5}$  apresentaram semelhança com os perfis dos catalisadores  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5}$  e  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1}$ , pois a redução também se estende até temperaturas elevadas, porém, é bem mais acentuada. Para  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1}$  o consumo de  $\text{H}_2$  começou a temperatura mais baixa do que o  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5}$  e continuou até temperatura elevada, não se observando o final da redução. Comparando-se  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1}$  e  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1}$ , esse último parece ter o metal mais exposto ou acessível, pois o consumo de  $\text{H}_2$  ocorre em temperatura mais baixa do que o observado no catalisador com níquel. O consumo de  $\text{H}_2$  iniciando em cerca de  $300^\circ\text{C}$  é devido ao cobalto mais acessível ou mais exposto, também é observado que o consumo de  $\text{H}_2$  se estende para temperaturas elevadas, acima de  $900^\circ\text{C}$ , que podem ser atribuídos ao cobalto menos exposto ou acessível ou ainda à forte interação com o suporte (provável indicação de redução do aluminato de cobalto).

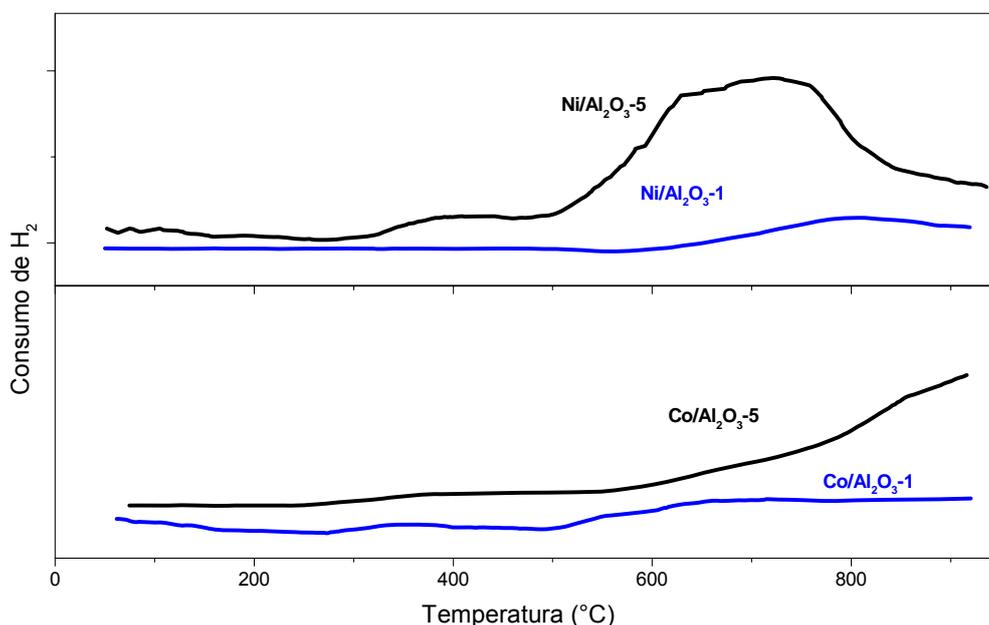


Figura 67. Perfis de redução em temperatura programada dos catalisadores  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1}$ ,  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ ,  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1}$  e  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ , preparados *via* precipitação de esferas.

### 4.3.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva do Sistema (EDS)

Como o método de preparo dos catalisadores *via* precipitação de esferas é o mesmo, obteve-se o mapeamento e o espectro de Energia Dispersiva do Sistema (EDS) apenas do catalisador com 5% de Ni ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Figura 68). Na Figura 68(b) é ilustrado o espectro de EDS indicando a presença de O, Al e Ni. As partículas de níquel encontram-se aleatoriamente dispersas sobre o suporte (Figura 68(d)).

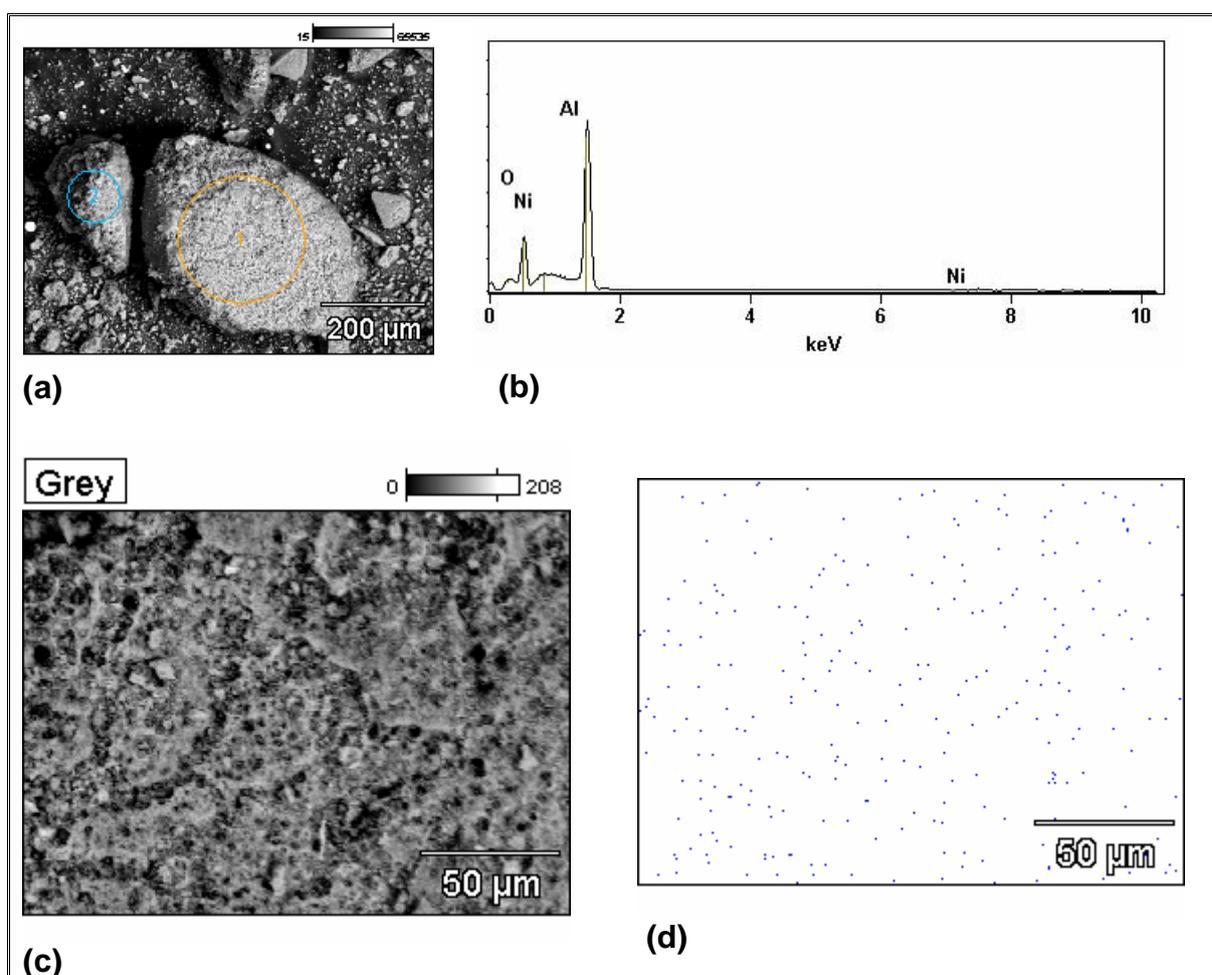


Figura 68. (a) Grão do catalisador em que foi efetuado o mapeamento para a obtenção do (b) Espectro EDS do catalisador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -5; (c) mapeamento da superfície de um grão do catalisador para observar (d) a distribuição ou dispersão das partículas de Ni.

### 4.3.2 Síntese dos Nanotubos de Carbono – Decomposição Química Catalítica do CH<sub>4</sub> sobre os catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5

#### 4.3.2.1 Efeito da Temperatura Reacional

Primeiramente os testes catalíticos sobre estes catalisadores não apresentaram atividade catalítica, pois a temperatura utilizada para a ativação dos catalisadores, que era a mesma usada no teste catalítico, não era suficiente para promover a redução do metal, devido à faixa de temperatura de redução se estender até valores bastante elevados, como visto no TPR (Figura 67). Por essa razão, os testes catalíticos com os catalisadores preparados *via* precipitação de esferas foram realizados em condições diferentes das utilizadas para os outros catalisadores. Os catalisadores foram ativados a 800°C e os testes catalíticos foram realizados nas temperaturas desejadas, 500, 600 e 700°C (Figura 69). Os catalisadores com 1% de metal não apresentaram atividade catalítica, que poderia ser explicado pela pequena quantidade de metal utilizada e ao método de obtenção dos catalisadores, que não proporcionou partículas metálicas mais acessíveis ou expostas para a redução, com conseqüente inatividade catalítica. Porém, se os parâmetros reacionais fossem alterados, como massa do catalisador, fluxo, temperatura e tempo de ativação do catalisador, provavelmente poderíamos observar atividade catalítica para tais catalisadores. Porém, se os parâmetros fossem alterados, estaríamos fugindo dos parâmetros pré-fixados com base nos estudos previamente efetuados.

Os catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 apresentam porcentagens de conversão do metano semelhantes. A temperatura reacional que apresenta maior atividade catalítica é a de 500°C seguida pelas temperaturas de 600 e 700°C. Para o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 as conversões do metano são em cerca de 14%, 8% e 3% e para o catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 de 11%, 9% e cerca de 3% nas temperaturas reacionais de 500, 600 e 700°C, respectivamente. Os testes catalíticos tiveram duração de 60 minutos.

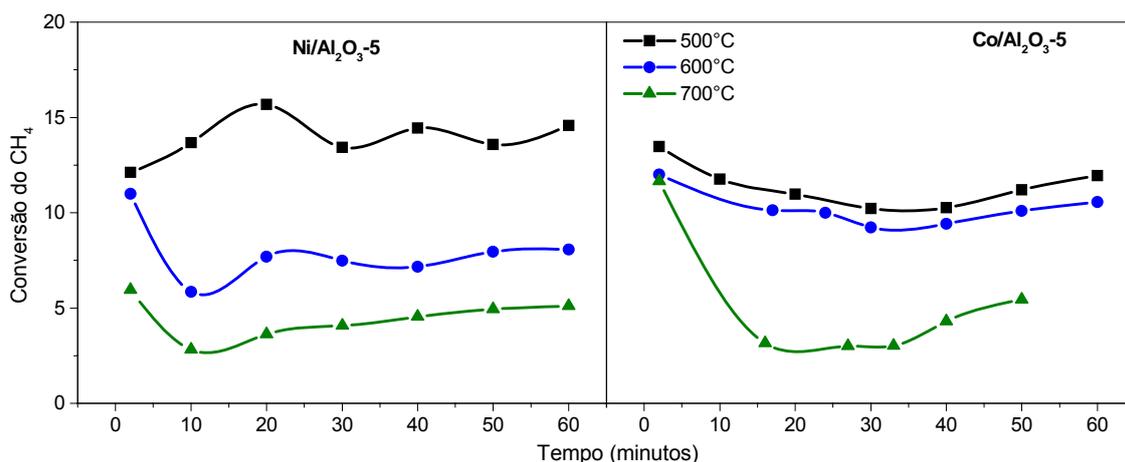


Figura 69. Porcentagem de conversão do metano versus tempo na reação de decomposição química catalítica do metano sobre os catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5, preparado *via* precipitação de esferas, em diferentes temperaturas.

A discussão dos dados obtidos para os catalisadores obtidos *via* precipitação de esferas serão realizados em conjunto e não separando-se os dados dos catalisadores de Ni e Co, como feito para os outros métodos de preparação.

Os espectros Raman dos catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 após os testes catalíticos em diferentes temperaturas mostram bandas originadas por material ordenado (Figura 70). Nos testes catalíticos nas temperaturas de 500 e 600°C sobre os dois catalisadores (Co e Ni) estão presentes apenas as bandas em cerca de 1314 e 1580 cm<sup>-1</sup>, banda D e banda G, respectivamente, que indicam apenas a presença dos MWNTs ou carbono amorfo, uma vez que não é observada a presença das bandas em baixa frequência, RBM, referentes aos SWNTs. Após os testes catalíticos a 700°C, as bandas em baixa frequência (181,8, 188 e 211 cm<sup>-1</sup>), que indicam a presença dos SWNTs com diâmetros de 1,27 nm, 1,23 nm e 1,09 nm, estão presentes nos espectros dos catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5. O aumento da temperatura favorece a formação de SWNTs. Há diminuição da banda D, mostrando que há formação de nanotubos mais perfeitos (Figura 71). Esse fato já foi observado para todos os catalisadores já mencionados nas seções anteriores.

Os termogramas dos catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 após os testes catalíticos a 500, 600 e 700°C são ilustrados na Figura 72 (a, b). São observadas perdas de massa em cerca de 90°C referente a de água.

As curvas de primeira derivada dos termogramas do catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (Figura 72 (c)), indicam perda de massa em cerca de 575°C em todas as temperaturas reacionais, referente aos MWNTs, já que carbono amorfo apresenta perda de massa no TG em temperatura mais baixa [57]. No teste catalítico a 500°C é observada perda de massa de 11%, referente aos MWNTs, para o teste catalítico a 600°C é observada perda de massa de 2 % e para o teste catalítico a 700°C, menos de 1%.

As curvas de primeira derivada dos termogramas do catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (Figura 72 (d)) após os testes catalíticos a 500, 600 e 700°C, indicam temperaturas de perda de massa referente ao carbono em cerca de 475°C. Para esses catalisadores os espectros Raman após os testes catalíticos indicam a formação de MWNTs ou carbono amorfo, exceto o teste catalítico a 700°C, em que são observadas as bandas referentes aos SWNTs. Os testes catalíticos a 500, 600 e 700°C apresentaram perda de massa de 4%, 10% e 3%, respectivamente.

As temperaturas de perda de massa referentes aos nanotubos de carbono nos termogramas dos catalisadores preparados *via* precipitação de esferas após os testes catalíticos em diferentes temperaturas reacionais são mais baixas do que as observadas para os catalisadores preparados *via* impregnação úmida e sol-gel. Esse fato pode estar relacionado à quantidade de paredes, ou seja, os diâmetros dos nanotubos de carbono formados [57].

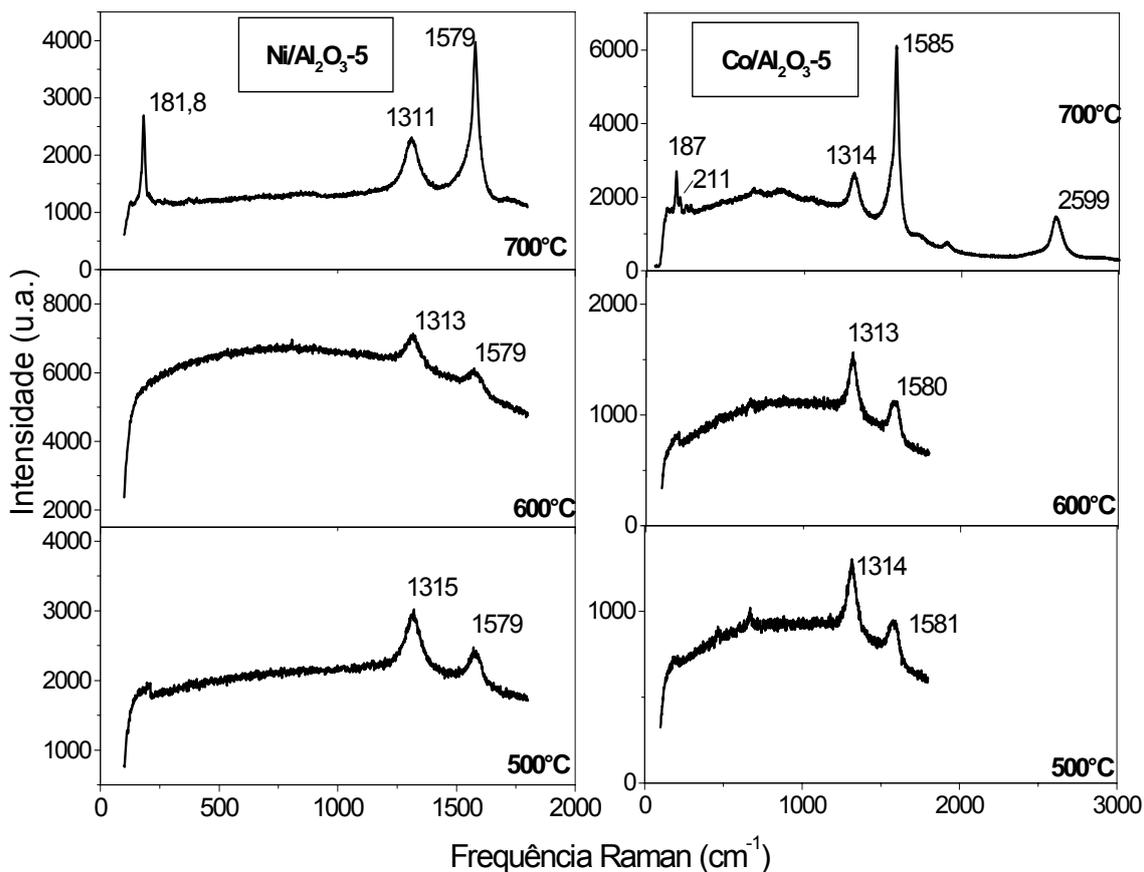


Figura 70. Espectros Raman dos catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5, preparados *via* precipitação de esferas, após os testes catalíticos a 500, 600 e 700°C.

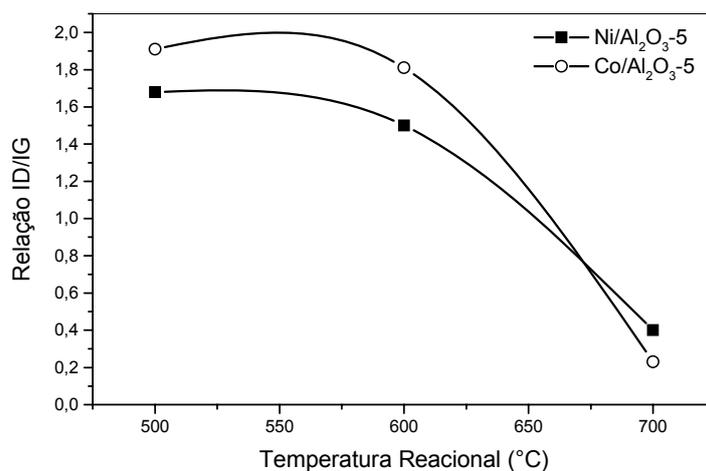


Figura 71. Evolução da relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> versus a temperatura reacional para os catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5, preparados *via* precipitação de esferas.

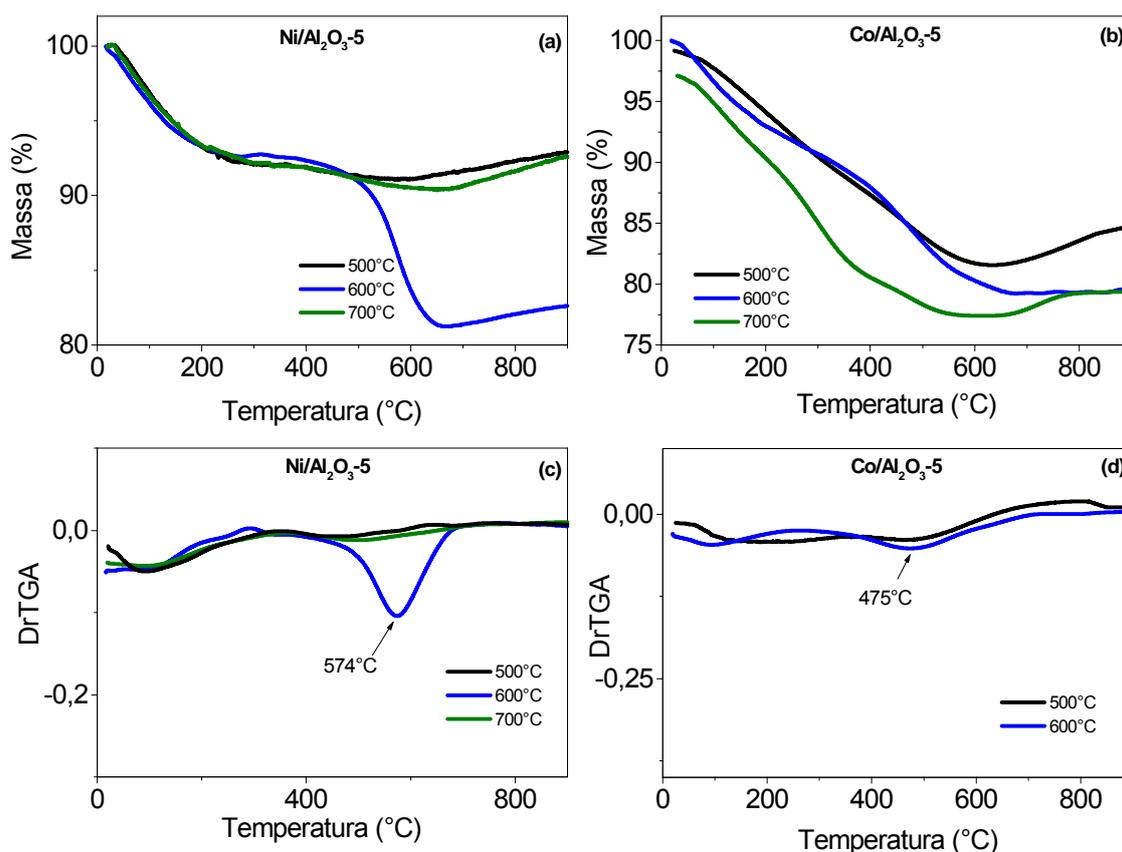


Figura 72. (a, b) Termogramas dos catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 após os testes catalíticos em diferentes temperaturas e (c, d) curva da primeira derivada.

Nas imagens de MEV do catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 após o teste catalítico a 500°C foram observados pouquíssimos grãos de catalisador cobertos por filamentos de carbono (Figura 73(a)). Na imagem da amostra após o teste catalítico a 700°C não foi possível encontrar ou observar nas imagens de MEV os nanotubos de carbono formados, indicados na espectroscopia Raman. Porém, em uma imagem de MET dessa mesma amostra (Figura 73(b)), é possível observar um nanotubo de carbono com diâmetro interno de 1,5 nm e externo de 2 nm, que pode ser atribuído a um nanotubo de carbono de parede simples ou dupla.

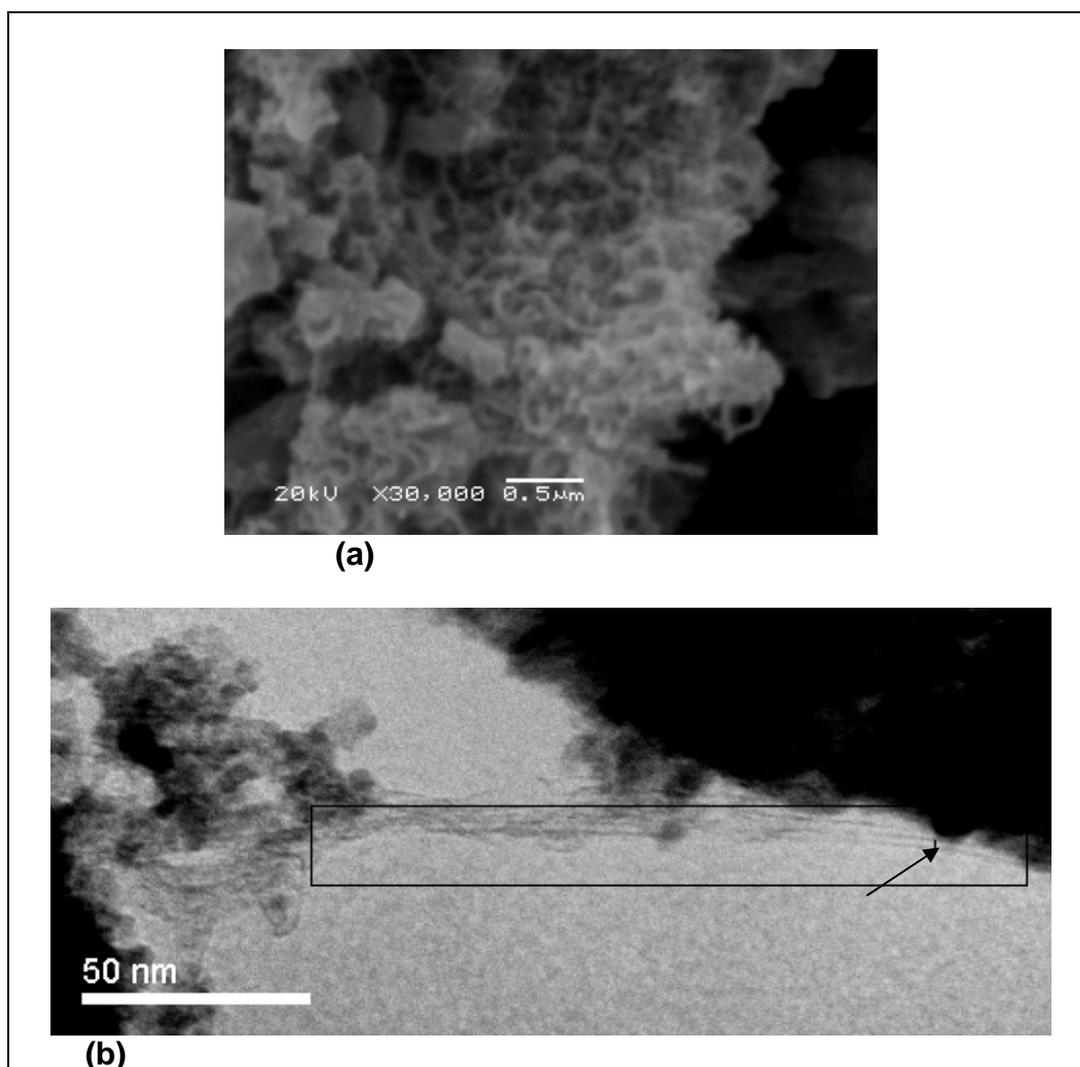


Figura 73. (a) Imagem de MEV do catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 após o teste catalítico a 500°C; (b) Imagem de MET do catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5, preparado *via* precipitação de esferas, após o teste catalítico a 700°C, visualização de um nanotubo de carbono de parede simples ou dupla.

Nas imagens de MEV do catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 após o teste catalítico a 500°C também foram observados pouquíssimos grãos do catalisador com cobertura de filamentos de carbono (Figura 74 (a)). Nas imagens de MET dessa mesma amostra são observados nanotubos de carbono um pouco isolados com diâmetros entre 6 nm a 12 nm (Figura 74 (b)). Os tubos com diâmetros menores apresentam paredes menos espessas do que os nanotubos de diâmetros maiores. Este fato confirma a suposição apresentada no TG, de

que os nanotubos de carbono formados apresentam diâmetros ou paredes menores do que os sintetizados utilizando os catalisadores preparados por impregnação úmida e sol-gel. Pode-se observar que os nanotubos formados não apresentam partículas metálicas em suas extremidades, e também apresentam abertura na extremidade dos tubos (Figura 74(b)). Este fato confirma os dados obtidos por TPR que indicam forte interação entre o metal e o suporte. Nestas imagens de MET os nanotubos ilustrados estão em concordância com os espectros Raman: os aspectos sinuosos dos nanotubos indicam defeitos ou baixa qualidade dos mesmos.

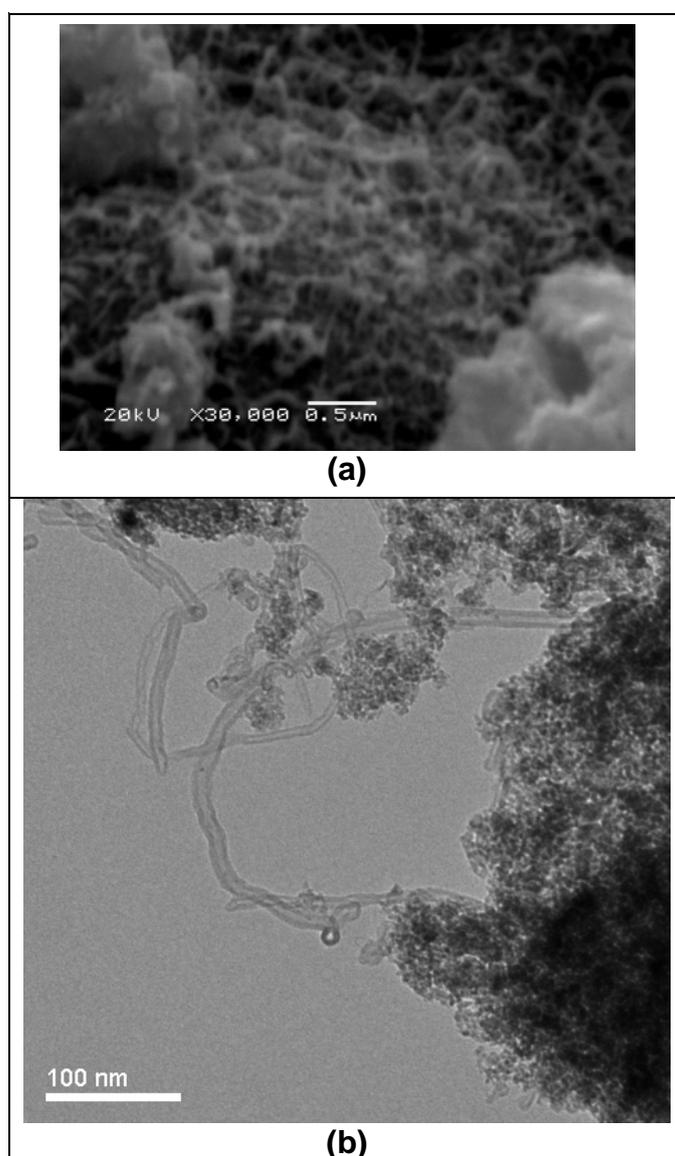


Figura 74. Imagens de (a) MEV e (b) MET do catalisador  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ , preparado *via* precipitação de esferas, após o teste catalítico a  $500^\circ\text{C}$ .

Na Figura 75 é ilustrada uma imagem de MET do catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 após o teste catalítico a 700°C, onde também foi possível observar a presença de nanotubos com diâmetro de 3 nm, os quais podem ser SWNTs ou nanotubos de carbono de parede dupla.

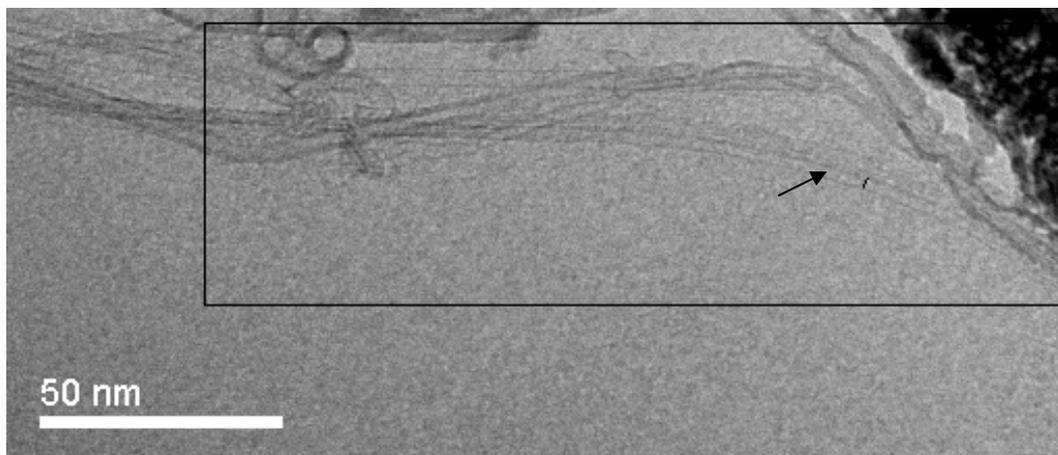


Figura 75. Imagem de MET do catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5, preparado *via* precipitação de esferas, após o teste catalítico a 700°C.

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 após os testes catalíticos são ilustrados na Figura 76. Ambos os catalisadores apresentam baixa cristalinidade e partículas metálicas em escala nanométrica, devido ao alargamento dos picos. Os picos em cerca de 19°, 37°, 46° e 67° são correspondentes a alumina; também é observado um pico em cerca de 25° referente ao carbono com estrutura ordenada. Para o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 foi observado um pico bem fraco em cerca de 37°, que poderia ser atribuído ao aluminato de Ni, porém não está muito claro, pois este pico também poderia ser atribuído à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que apresenta um pico coincidente. Nos difratogramas de raios-X do catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 praticamente são observadas apenas os picos do carbono ordenado e alumina. O pico em 37° pode ser atribuído ao CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pois é claro no TPR deste catalisador a formação do aluminato de cobalto.

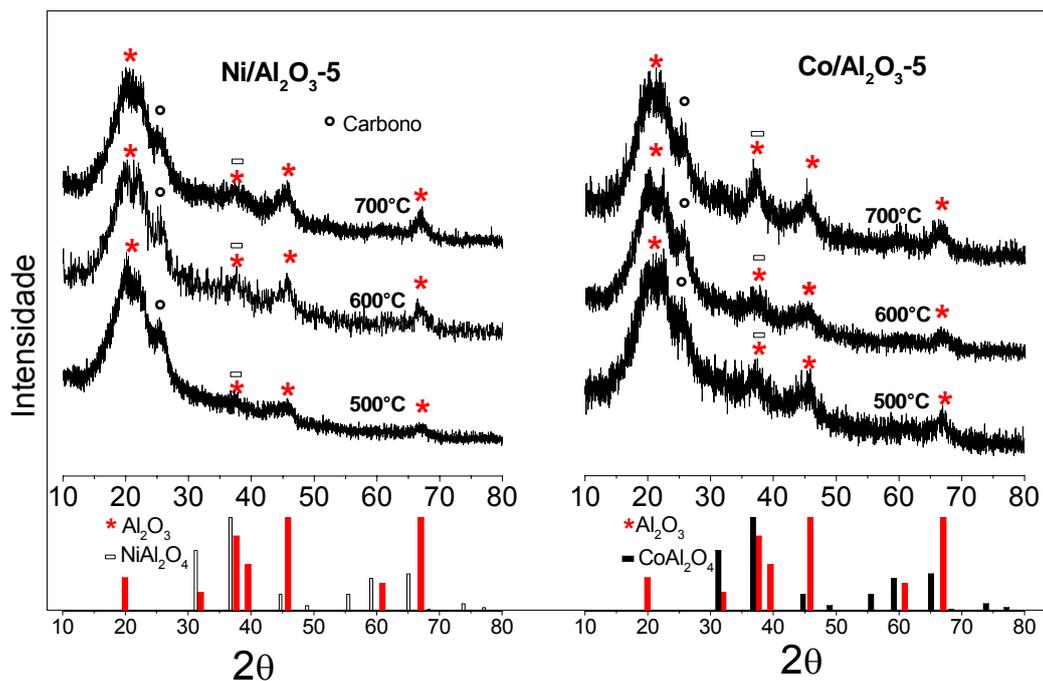


Figura 76. Difratoogramas de raios-X dos catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 após os testes catalíticos.

## 5 CONCLUSÕES

As variáveis envolvidas na preparação do catalisador e na reação de decomposição catalítica do metano influem tanto na atividade catalítica, quanto na formação dos nanotubos de carbono. Os catalisadores preparados pelos métodos de impregnação, sol-gel e precipitação de esferas apresentam propriedades diferentes. Os materiais preparados *via* sol-gel apresentaram maiores valores de área superficial específica e volume de poros, que se refletem em maiores porcentagens de conversão do metano e maior estabilidade catalítica.

Os testes reacionais com catalisador de Ni 1% preparado *via* impregnação úmida em diferentes temperaturas reacionais proporcionaram apenas a formação de SWNTs, enquanto no catalisador com Ni 5% observou-se MWNTs além dos SWNTs, sendo que os primeiros eram observados em temperaturas reacionais mais baixas. O aumento da concentração do metano proporcionou aumento considerável na quantidade dos MWNTs e desaparecimento dos SWNTs.

Os catalisadores com cobalto preparados *via* impregnação úmida não apresentaram bons resultados catalíticos, havendo formação de nanotubos de carbono em pouquíssima quantidade, mesmo quando os nanotubos formados eram apenas MWNTs.

O catalisador com Ni 5% preparado *via* sol-gel levou à conversão do metano em todas as temperaturas investigadas, com máximo de conversão a 550°C. Os nanotubos de carbono formados em quantidades mensuráveis eram apenas MWNTs, com máximo de rendimento a 500°C e 550°C. Quantidades ínfimas de SWNTs foram observadas a partir de 600°C. Apesar do catalisador com Ni 1% ter se mostrado ativo cataliticamente, não houve formação mensurável de nanotubos de carbono.

Os catalisadores de Co e Ni com 5% de metal suportados em alumina, preparados *via* precipitação de esferas proporcionaram a formação de MWNTs a temperaturas mais baixas, como observado com os outros catalisadores preparados pelos outros métodos. O máximo de rendimento de nanotubos de carbono ocorreu a 500° C e 600° C para os catalisadores de Ni e Co 5%,

respectivamente. A temperatura mais alta há uma mistura de MWNTs e SWNTs, porém, o rendimento da reação é muito baixo. Uma característica dos nanotubos de carbono, digna de nota, é o fato dos MWNTs observados apresentarem diâmetros menores do que os obtidos via impregnação úmida e via sol-gel. Os catalisadores com 1% de metal não apresentaram atividade catalítica.

De modo geral, comparando-se os catalisadores preparados pelos diferentes métodos, observou-se que o aumento da temperatura reacional favoreceu a presença dos SWNTs, ocorrendo a existência de uma faixa de temperatura ótima para a formação de tais materiais. Porém, com o aumento da temperatura reacional, tanto a conversão do metano quanto a quantidade de nanotubos de carbono formada é muito baixa. A diminuição da atividade catalítica e da quantidade de nanotubos formados é explicada pelo aumento do tamanho das partículas metálicas, levando à sinterização do catalisador. A conversão do metano pode ser aumentada consideravelmente variando-se a concentração de metano. Portanto, um balanço apropriado das variáveis envolvidas na reação é muito importante para se chegar aos produtos desejados.

## 6 PERSPECTIVAS

Com base nas execuções laboratoriais e nos dados obtidos neste trabalho pode-se abrir um leque de futuras pesquisas, dentre elas pode-se citar:

- Utilização de outros metais e misturas binárias de metais;
- Utilização de outros suportes;
- Investigação de outros métodos de preparo dos catalisadores;
- Utilização de outros precursores carbonáceos como: etanol, acetileno, benzeno, hidrocarbonetos em geral, etc.
- Observação da influência das atmosferas reacional oxidante e redutora sobre o processo catalítico e formação dos nanotubos de carbono;
- Separação dos nanotubos formados do catalisador;
- Utilização dos nanotubos de carbono;

## 7 ANEXOS

### Curiosidades sobre os Nanotubos de Carbono

A seguir algumas pesquisas sobre a utilização e produção dos nanotubos de carbono. Para obter mais informações sobre os assuntos citados neste ítem, por favor, consultar o site <http://www.inovacaotecnologica.com.br/>

- Criado o menor termômetro do mundo 24/03/2002

Feito de um único nanotubo de carbono cheio de gálio líquido, o instrumento é capaz de medir a temperatura de moléculas.

- Transistor de carbono duas vezes mais rápido do que silício 21/05/2002

A IBM anunciou a criação de transistores de nanotubos de carbono mais rápidos do que os mais avançados transistores feitos de silício.

- Cientistas anunciam raios-X a partir de nanotubos 23/07/2002

A criação de dispositivos emissores de raios-X a partir de nanotubos poderá resultar em equipamentos médicos portáteis, com pequeno consumo de energia e longa vida útil.

- Nano-soldagem une nanotubos de carbono 25/09/2002

Pesquisadores descobriram uma forma de soldar nanotubos de carbono de parede simples.

- NASA cria chip com nanotubos de carbono 24/04/2003

A vida da indústria de microprocessadores poderá durar 10 anos a mais do que se esperava, graças a um novo processo de fabricação de chips desenvolvido por cientistas da NASA.

- Menor motor do mundo 29/07/2003

O nanomotor, menor do que um vírus, possui um rotor de ouro fixado em um eixo de nanotubo de carbono.

- NEC apresenta célula a combustível para notebook 06/10/2003

A empresa apresentou sua célula a combustível portátil, que utiliza nanotubos de carbono e supre energia por 5 horas.

- Pesquisadores criam primeiro circuito integrado com nanotubos 14/01/2004

A descoberta poderá levar a chips de memória capazes de armazenar dados em uma ordem de magnitude 10.000 vezes maior do que é possível hoje com os chips de silício.

- Antenas de nanotubos de carbono para telefones celulares e TVs 05/02/2004

No futuro, os telefones celulares e as imagens de TV poderão ganhar muito em qualidade de som e imagem graças a minúsculas antenas, milhares de vezes mais finas do que um fio de cabelo humano.

- Cientistas criam transistor metálico 31/05/2004

O transistor FET, construído com nanotubos de carbono, é capaz de conduzir eletricidade com uma eficiência 40 vezes maior do que a alcançada com o cobre.

- Cientistas criam correia transportadora para a era da Nanotecnologia 07/06/2004

Eles transformaram nanotubos de carbono em correias transportadoras capazes de carregar partículas do tamanho de átomos, levando-as para pontos específicos.

- Nanotubos de carbono resolvem problema industrial do polipropileno 30/08/2004

Os engenheiros conseguiram eliminar o maior problema do processamento do polipropileno: seu espalhamento quando saindo da extrusora.

- Filtros de nanotubos de carbono eliminam vírus e bactérias da água 08/09/2004

Além de terem utilidade na indústria do petróleo, os novos filtros podem remover da água vírus de poliomielite e outros organismos maiores, como as bactérias E.coli e Staphylococcus aureus.

- Cientistas criam uma balança capaz de pesar um único átomo 29/09/2004

Utilizando um nanotubo de carbono, pesquisadores da Universidade Cornell, Estados Unidos, construíram um minúsculo oscilador eletromecânico que poderá ser capaz de pesar um único átomo.

- Quer nanotubos de carbono de última geração? Use seu forno de microondas 18/03/2005

Tentando construir nanotubos maiores, que possam resultar em fibras úteis comercialmente, cientistas descobriram um método inusitado de alterar as propriedades químicas dos nanotubos de carbono.

- Nanotubos de carbono geram TV plana de baixo custo 11/05/2005

Calcula-se que uma TV de alta definição (HDTV), com 42 polegadas, construída com a nova tecnologia NanoEmissiva, possa custar menos de US\$400,00.

- Bio-nanotubos inteligentes poderão levar medicamentos a células 15/08/2005

Os novos nanotubos biológicos parecem-se com uma cápsula de medicamento, mas com dimensões tão diminutas que poderá levar os medicamentos até o interior da célula doente.

- Cientistas conseguem fabricar folhas transparentes de nanotubos de carbono 22/08/2005

As folhas são produzidas em alta velocidade, utilizando até um trilhão de nanotubos por minuto e podem ser utilizadas em LEDs, músculos artificiais, fontes de luz e uma infinidade de outras aplicações.

- Nunca mais troque de colchão: use espumas de nanotubos de carbono 28/11/2005

Cientistas descobrem como utilizar nanotubos de carbono para fabricar espumas ultra-resistentes, capazes de funcionar como molas de altíssima compressão.

- Nanotubos de carbono servem como sensores em células vivas 01/02/2006

Os novos sensores detectaram baixas concentrações de íons de mercúrio no sangue, em soluções opacas e em tecidos vivos - casos nos quais o sensoriamento óptico tradicional não funciona ou produz resultados muito ruins.

- "Nanopeles" flexíveis unem nanotubos de carbono com polímeros 03/03/2006

A nanopele é uma mistura de polímero com nanotubos de carbono, um material que poderá gerar desde uma nova classe de sensores até papéis eletrônicos de segunda geração.

- "Velcro" termal feito com nanotubos ajuda dissipação de calor em chips 11/05/2006

Os nanotubos de carbono formam "tecidos", gerando uma espécie de nanocarpete. Quando postos em contato, duas peças desse nanocarpete unem-se, de forma parecido com o Velcro®.

- Circuitos de nanotubos de carbono são impressos com jato-de-tinta comum 31/08/2006

Uma impressora jato-de-tinta comum foi utilizada para imprimir imagens inteiramente feitas com nanotubos de carbono. A técnica poderá permitir a impressão de antenas, baterias e até circuitos eletrônicos complexos.

- Nanotubos de carbono agora são biocompatíveis 11/09/2006

Pesquisadores norte-americanos desenvolveram uma forma de tornar os nanotubos de carbono biocompatíveis, recobrando-os com um polímero sintético. Ajustando o polímero, os nanotubos podem se ligar a células específicas, sem matá-las.

- Eletrônica e neurônios podem se falar por meio de nanotubos de carbono 24/11/2006

Próteses e implantes biomédicos que possam agir como nervos artificiais, dispositivos para controle de dores muito fortes e até o movimento de músculos paralisados, são algumas das possibilidades futuras dessa nova tecnologia.

- Nanotubos de carbono passam em primeiro teste "in vivo" 07/12/2006

Nos primeiros experimentos desse tipo já relatados, cientistas descobriram que nanotubos de carbono injetados diretamente na corrente sanguínea de animais não causam danos imediatos à saúde. Pelo menos não durante uma hora.

## 8 BIBLIOGRAFIA

- [1] KROTO, H. et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. **Nature** v. 318, p.162-163, 1985.
- [2] KRATSCHEMER, W. et al. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon. **Nature** v. 347, p. 354-358, 1990.
- [3] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature** v. 354, p. 56-58, 1991.
- [4] HAMADA, N. et al. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. **Physical Review Letters** v. 68, p. 1579-1581, 1992.
- [5] HERBST, M. H. et al. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova** v.27, p. 986-992, 2004.
- [6] DRESSELHAUS, G. et al. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**, Imperial College Press, Jul. 1998.
- [7] LIN, X. et al. Large scale synthesis of single-shell carbon nanotubos. **Applied Physics Letters** v. 64, p. 181-183, 1994.
- [8] SERAPHIN, S. et al. Catalytic role of nickel, palladium, and platinum in the formation of carbon nanoclusters. **Chemical Physics Letters** v. 217, p. 191-195, 1994.
- [9] SAITO, Y. et al. High yield of single-wall carbon nanotubes by arc discharge using Rh–Pt mixed catalysts. **Chemical Physics Letters** v. 294, p. 593-598, 1998.
- [10] SAITO, Y. et al. Single-Layered Carbon Nanotubes Synthesized by Catalytic Assistance of Rare-Earths in a Carbon Arc. **The Journal of Physical Chemistry** v. 99, p. 16076-16079, 1995.

- [11] AJAYAN, P. M. et al. Growth morphologies during cobalt-catalyzed single-shell carbon nanotube synthesis. **Chemical Physics Letters** v. 215, p. 509-517, 1993.
- [12] BETHUNE, D. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature** v. 363, p. 605-607, 1993.
- [13] SHI, Z. et al. Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method. **Carbon** v. 37, p. 1449-1453, 1999.
- [14] KONG, J. et al. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters** v. 292, p. 567-574, 1998.
- [15] DAI, H. et al. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. **Chemical Physics Letters** v. 260, p. 471-475, 1996.
- [16] COLOMER, J.F. et al. Synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of hydrocarbons. **Chemical Communication** p. 1343-1344, 1999.
- [17] ANDO, Y. et al. Growing carbon nanotubes. **Materials Today** v. 7, p. 22-29, 2004.
- [18] TRIMM, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. **Catalysis Today** v. 43, p. 3-10, 1999.
- [19] IJIMA, S. et al. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature** v. 363, p. 603-605, 1993.
- [20] MEYER, R. et al. Discrete atom imaging of one-dimensional crystals formed within single-walled carbon nanotubes. **Science** v. 289, p. 1324-1326, 2000.
- [21] DRESSELHAUS, M. S. et al. **Raman Scattering in Materials Science**. Ed. W. H. Weber, R. Meolin, Springer series in materials Science, 2000.

- [22] KNIGHT, D. S. et al. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. **Journal of Materials Research** v. 4, p.385-393, 1989.
- [23] DRESSELHAUS, M. S. et al. **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**. Academic Press, New York 1996.
- [24] EKLUND, P. C. et al. Vibrational modes of carbon nanotubes; Spectroscopy and theory **Carbon** v. 33, p. 959-972, 1995.
- [25] JOIRO, A. et al. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. **New Journal of Physics** v. 5, p. 139.1–139.17, 2003.
- [26] ALVAREZ, L. et al. Resonant Raman study of the structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubos. **Chemical Physics Letters** v. 316, p. 186-190, 2000.
- [27] LI, Q. et al. Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition. **Carbon** v. 42, p. 829-835, 2004.
- [28] THOSTENSON, E.T. et al. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology** v. 61, p. 1899-1912, 2001.
- [29] SLOAN, J. et al. Crystallization Inside Fullerene Related Structures. **Journal of Materials Chemistry** v. 7, p. 1089-1095, 1997.
- [30] LONG, R.Q. et al. Carbon Nanotubes as a Superior Sorbent for Nitrogen Oxides. **Industrial and Engineering Chemistry Research** v. 40, p. 4288-4291, 2001.
- [31] LI, Y.H. et al. Lead adsorption on carbon nanotubos. **Chemical Physics Letters** v. 357, p. 263-266, 2002.
- [32] KELLER, N. et al. The Catalytic Use of Onion-Like Carbon Materials for Styrene Synthesis by Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene.

- Angewandte Chemie International Edition** v. 41, p. 1885-1888, 2002.
- [33] GEORGAKILAS, V. et al. Organic Functionalization of Carbon Nanotubes. **Journal of the American Chemical Society** v. 124, p. 760-761, 2002.
- [34] LIN, Y. et al. Functionalizing Multiple-Walled Carbon Nanotubes with Aminopolymers. **The Journal of Physical Chemistry B** v. 106, p. 1294-1298, 2002.
- [35] TIBBETTS, G.G., Carbon fibers produced by pyrolysis of natural gas in stainless steel tubes. **Applied Physics Letters** v. 42, p. 666-668, 1983.
- [36] TIBBETTS, G.G. Vapor-grown carbon fibers: Status and prospects. **Carbon** v. 27, p. 745-747, 1989.
- [37] DAI, H. et al. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. **Chemical Physics Letters** v. 260, p. 471-475, 1996.
- [38] GUO, T. et al. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. **Chemical Physics Letters** v. 243, p.49-54, 1995.
- [39] THESS, A. et al. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. **Science** v. 273, p. 483-487, 1996.
- [40] PEIGNEY, A. et al. Carbon nanotubes grown in-situ by a novel catalytic method. **Journal of Materials Research** v. 12, p. 613-615, 1997.
- [41] CHENG, H.M. et al. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons. **Applied Physics Letters** v. 72, p. 3282-3284, 1998.
- [42] JOURNET, C. et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. **Nature** v. 388, p. 756-758, 1997.

- [43] CHENG, H.M. et al. Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons. **Chemical Physics Letters** v. 289, p. 602-610, 1998.
- [44] ENDO, M. et al. Growth of Vapor-Grown Carbon Fibers Using Fluid Ultra-Fine Particles of Metals. **Japanese Journal of Applied Physics** v. 54, p. 507-510, 1985.
- [45] RAO, A.M. et al. Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes. **Science** v. 275, p. 187-191, 1997.
- [46] RICHTER, E. et al. Theory of Size-Dependent Resonance Raman Scattering from Carbon Nanotubes. **Physical Review Letters** v. 79, p. 2738-2741, 1997.
- [47] SAITO, R. et al. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. Imperial College Press, London, 1998.
- [48] KONG, J. et al. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters** v. 292, p. 567-574, 1998.
- [49] CASSELL, A. M. et al. Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B** v. 103, p. 6484-6492, 1999.
- [50] COLOMER, J. –F. et al. Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method. **Chemical Physics Letters** v. 317, p. 83-89, 2000.
- [51] SU, M. et al. A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity. **Chemical Physics Letters** v. 322, p. 321-326, 2000.
- [52] SUH, D.J. et al. Fast sol-gel synthetic route to high-surface-area alumina aerogels. **Chemistry of Materials** v. 9, p. 1903-1905, 1997.

- [53] HUSING, N. et al. Aerogels - Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties. **Angewandte Chemie International** v. 37, 1998, p. 22-46.
- [54] HERNADI, K. et al. On the role of catalyst, catalyst support and their interaction in synthesis of carbon nanotubes by CCVD. **Materials Chemistry and Physics** v. 77, p. 536-541, 2002.
- [55] YAN, H. et al. Possible tactics to improve the growth of single-walled carbon nanotubes by chemical vapor deposition **Carbon** v. 40, p. 2693-2698, 2002.
- [56] MÉHN, D. et al. A comparison of different preparation methods of Fe/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel catalyst for synthesis of single wall carbon nanotubos. **Chemical Physics Letters** v. 393, p. 378-384, 2004.
- [57] CHEN, C. M. et al. Intermetallic catalyst for carbon nanotubes (CNTs) growth by thermal chemical vapor deposition method. **Carbon** v. 44, p. 1808-1820, 2006.
- [58] YU, H. et al. Effect of the reaction atmosphere on the diameter of single-walled carbon nanotubes produced by chemical vapor deposition **Carbon** v. 44, p. 1706-1712, 2006.
- [59] AGO, H. et al. Gas analysis of the CVD process for high yield growth of carbon nanotubes over metal-supported catalysts. **Carbon** v. 44, p. 2912-2918, 2006.
- [60] LI, Y. et al. Hydrogen production from methane decomposition over Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Communication** v. 7, p. 380-386, 2006.
- [61] FIERRO, L. G. et al. Induced changes in ceria by thermal treatments under vacuum or hydrogen. **Journal Solid State Chemistry** v. 66, p. 154-162, 1987.
- [62] FIGUEIREDO, J.L. et al. **Catálise Heterogênea**, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1989, 47.

- [63] CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. 1. ed. Editora Moderna, São Paulo, 1981, 15.
- [64] BOWKER, M., **The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis**, New York, Oxford University Press Inc., 1998, 39.
- [65] VALENTINI, A., **Reforma Catalítica do Metano com Dióxido de Carbono Sobre Catalisadores Metálicos Suportados e Catalisadores Nanoparticulados à Base de Ni**. 2004. Tese de Doutorado, Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 2004.
- [66] ALFAYA, A. A. S. et al. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**. V. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.
- [67] VALENTINI, A. et al. Synthesis of mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres using the biopolymer chitosan as a template: A novel active catalyst system for CO<sub>2</sub> reforming of methane. **Materials Letters** v. 59, p. 3963-3967, 2005.
- [68] VALENTINI, A. et al. Processo alternativo para remoção de cobre (II) e níquel (II) de soluções aquosas utilizando cápsulas de quitosana - Álcool Polivinílico. **Química Nova** v. 23, p. 12-15, 2000.
- [69] CARUSO, R.A. et al. Sol-gel nanocoating: an approach to the preparation of structured materials. **Chemistry of Materials** v. 13, p. 3272-3282, 2001.
- [70] WANG, H., Baker, T. K. **CO- Free Hydrogen from Decomposition of Methane**. US Patent 7,001,586 B2. February, 2006.
- [71] LI, W. et al. Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes. **Science** v. 274, p. 1701-1703, 1996.
- [72] BRUNAUER, S. et al. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal American Chemical Society** v. 60, p. 309-319, 1938.

- [73] BARRETT, E. P. et al. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal American Chemical Society** v. 73, p. 373-380, 1951.
- [74] LI, X. et al. Metal–support interaction effects on the growth of filamentous carbon over Co/SiO<sub>2</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General** v. 264, p. 81-91, 2004.
- [75] TANG, S. et al. Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> over Mo/Co/MgO catalysts. **Chemical Physics Letters** v. 350, p. 19-26, 2001.
- [76] KITTYANAN, B. et al. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co–Mo catalysts. **Chemical Physics Letters** v. 317, p. 497-503, 2000.
- [77] VALERA, A. et al. Cinética de Crescimento de Nanotubos de Carbono Mediante CCVD com Catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub> y Co/SiO<sub>2</sub>. **XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise**, Brasil, 2006.
- [78] ENNAS, G. et al. Sol–gel preparation and characterization of Ni–SiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Journal of Non-Crystalline Solids** v. 232, p. 587-593, 1998.
- [79] DELANNAY, F. (Ed), **Characterization of Heterogeneous Catalysts**, Marcel Dekker, New York, 1984.
- [80] MUSTARD, D. G. et al. Determination of metal crystallite size and morphology in supported nickel catalysts. **Journal of Catalysis** v. 67, p. 186-206, 1981.
- [81] JONGSOMJIT, B. et al. Co-support compound formation in Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: effect of reduction gas containing CO. **Catalysis Today** v. 77, p. 191-204, 2002.

- [82] MOLINA, R. et al.  $\alpha$ -alumina-supported nickel catalysts prepared from nickel acetylacetonate: A TPR study. **Journal of Catalysis**, v. 173, p257, 1998.
- [83] CHEN, S. et al. Effect of alumina supports on the properties of supported nickel catalysts. **Applied Catalysis**, v. 73, p. 289, 1991.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)