

“Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD utilizando catalisadores à base de ferro e molibdênio suportados em matrizes cerâmicas”

Ana Paula de Carvalho Teixeira

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais
2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

*“Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD
utilizando catalisadores à base de ferro e
molibdênio suportados em matrizes
cerâmicas”*

Ana Paula de Carvalho Teixeira

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção de grau de Mestre em Ciência e
Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais.

2010

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das
Radiações, Minerais e Materiais**

**Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD
utilizando catalisadores à base de ferro e
molibdênio suportados em matrizes
cerâmicas.**

Ana Paula de Carvalho Teixeira

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais,
como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Dra. Adelina Pinheiro Santos

Belo Horizonte

2010

A presente dissertação de mestrado, intitulada “**Síntese de nanotubos de carbono por CVD utilizando catalisadores à base de ferro e molibdênio suportados em matrizes cerâmicas**”, de autoria de **Ana Paula de Carvalho Teixeira**, foi defendida e aprovada em 26 de fevereiro de 2010, pela Banca Examinadora abaixo assinada.

Belo Horizonte, 26 de fevereiro de 2010.



Prof. Dra. Adelina Pinheiro Santos
CDTN - Orientadora



Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira
UFMG



Prof. Dr. José Domingos Ardisson
CDTN

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a Deus pela força durante a realização desse trabalho;

Aos meus pais e irmãos pela compreensão, ajuda, paciência, pelo apoio incondicional;

Ao meu namorado, Bruno, pela companhia em todas as etapas desse trajeto, por acreditar no meu trabalho e sempre me incentivar a seguir em frente e não somente esperar que as realizações aconteçam por elas mesmas. Muito obrigada por existir em minha vida;

A minha orientadora Adelina, pelos votos de confiança, respeito, admiração e pelas grandes idéias que fizeram com que eu não fizesse meu trabalho por obrigação, mas pela importância e beleza da pesquisa;

Agradeço ao meu amigo Leandro, pelas inúmeras ajudas na realização desse trabalho, pelas idéias, pelo companheirismo e pelas noites de sono perdidas nas ricas medidas de difração de raios X no LNLS. Os méritos desse trabalho também são seus;

Ao grande amigo e professor José Domingos, pela paciência, pelos inúmeros conselhos, pelas conversas construtivas, pelas medidas de Mössbauer e por acreditar no meu trabalho;

A todos os amigos do laboratório de Química de Nanoestruturas/CDTN pela ajuda, companheirismo, paciência, força;

A minha grande amiga Sirlaine, pelas incansáveis ajudas e construtivas discussões de trabalho. O mestrado com certeza não seria o mesmo sem a sua companhia;

Aos colegas do grupo do professor Luiz Orlando Ladeira e todos do laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG, pela ajuda e disposição para me ajudar na síntese dos nanotubos de carbono, em especial ao Sérgio e Erick pela ajuda na síntese dos nanotubos de carbono;

Ao professor do Depto de Física da UFMG, André S. Ferlauto, pelos conselhos, paciência e apoio durante a síntese dos nanotubos de carbono;

Aos colegas do serviço de tecnologia mineral, em especial ao geólogo Walter de Brito pelas análises de difração de raios X;

A todos do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em especial ao Doutor Roosevelt Droppa Junior;

Ao professor Rochel M. Lago pelas contribuições no entendimento dos sistemas utilizados para a síntese dos NCs;

Ao Daniel Andrada Maria pelas análises de BET e ajuda na realização desse trabalho;

Ao professor Cirstiano Fantini pela ajuda nas medidas de espectroscopia Raman e pela ajuda no entendimento da estrutura dos nanotubos;

A todos do Centro de Microscopia da UFMG pelas medidas e pela atenção;

Ao Renato Mendonça pela amizade e ajuda;

À pesquisadora Clascídia A. Furtado pela ajuda, oportunidades e importantes conselhos para o desenvolvimento desse trabalho;

A todos da pós-graduação, pela paciência e pela imensa ajuda durante esses dois anos de trabalho.

Índice

Resumo.....	viii
Abstract.....	x
Introdução.....	1
2. Revisão da literatura.....	4
2.1. Estrutura, propriedades e aplicações dos NCs.....	5
2.2. Síntese de nanotubos de carbono.....	7
2.2.1. Descarga por arco elétrico.....	8
2.2.2. Síntese por ablação a laser.....	11
2.2.3. Síntese por deposição química da fase vapor.....	12
2.2.3.1. Fonte de Carbono.....	14
2.2.3.2. Catalisadores.....	16
2.2.3.3. Efeito sinérgico do Mo na síntese de nanotubos de carbono por CVD.....	18
3. Metodologia.....	25
3.1. Síntese dos sistemas catalisadores.....	25
3.1.1. Co-precipitação.....	25
3.1.2. Impregnação.....	27
3.2. Calcinação dos sistemas catalisadores a 500 °C.....	29
3.3. Tratamento térmico sob argônio dos catalisadores.....	29
3.4. Ensaio de crescimento de nanotubos de carbono por CVD.....	30
3.5. Caracterização dos materiais obtidos.....	31
3.5.1. Difração de raios X.....	31
3.5.2. Espectroscopia Raman.....	31
3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	32
3.5.4. Microscopia eletrônica de transmissão.....	32
3.5.5. Análise Térmica.....	32
3.5.6. Adsorção de nitrogênio (B.E.T.).....	33
3.5.7. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	33
4. Resultados e Discussões.....	34
4.1. Sistemas catalisadores antes da calcinação.....	34
4.1.1. Sistemas catalisadores sem calcinar obtidos pelo método de co-precipitação.....	34
4.1.2. Sistemas catalisadores sem calcinar obtidos pelo método de impregnação.....	47
4.2. Sistemas catalisadores calcinados a 500 °C.....	60
4.2.1. Sistemas catalisadores calcinados a 500 °C obtidos pelo método de co-precipitação.....	61
4.2.2. Sistemas catalisadores calcinados a 500 °C obtidos pelo método de impregnação.....	65
4.3. Sistemas catalisadores tratados sob argônio 900 °C.....	70
4.3.1. Sistemas catalisadores tratados sob argônio obtidos pelo método de co-precipitação.....	70
4.3.2. Sistemas catalisadores tratados sob argônio obtidos pelo método de impregnação.....	74
4.4. Síntese dos nanotubos de carbono.....	78
4.4.1. Nanotubos de carbono sintetizados sobre os catalisadores ppt	78
4.4.2. Nanotubos de carbono sintetizados sobre os catalisadores imp.....	103
4.5 Observações gerais e discussão da influência do Mo no crescimento de	

NCs obtidos nesse trabalho.....	125
4.5.1. Modelo de crescimento dos NCs sobre os sistemas catalisadores FeMo_x com x < 0,2.....	126
4.5.2. Modelo de crescimento dos NCs sobre os sistemas catalisadores FeMo_x com x > 0,2.....	127
5. Conclusões.....	128
6. Referencias.....	131

Lista de figuras

FIGURA 1. Estruturas do grafite, diamante e fulereno (C_{60}).....	5
FIGURA 2. Representação esquemática da célula unitária de um nanotubo de carbono (4,2), definida pelo retângulo formado pelos átomos O, A, B' e B que resulta do produto vetorial entre os vetores quiral (C_h) e de translação (T).....	6
FIGURA 3. Geometria de SWNTs perfeitos: a) armchair, b) zig-zag, c) chiral.....	7
FIGURA 4. Imagem de um experimento de descarga por arco elétrico.....	10
FIGURA 5. Representação esquemática de um sistema de arco elétrico para a síntese de NCs.....	10
Figura 6. Representação esquemática de um sistema de laser pulsado para a síntese de NCs (adaptado).....	12
FIGURA 7. Esquema de um forno utilizado para a síntese de NCs pelo método CVD.....	13
FIGURA 8. Difractogramas de raios X dos sistemas catalisadores $FeMo_x$, onde $x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em $Mg(OH)_2$, obtidos pelo método de co-precipitação sem calcinar.....	35
FIGURA 9. Difractograma do sistema catalisador $FeMo_{4,00}$ ppt, suportado em $Mg(OH)_2$, obtido pelo método de co-precipitação, sem calcinar.....	39
FIGURA 10. Espectros na região do infravermelho dos sistemas catalisadores $FeMo_x$, onde $x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em $Mg(OH)_2$, obtidos pelo método de co-precipitação, sem calcinar.....	40
FIGURA 11. Curvas TG dos sistemas catalisadores $FeMo_x$, onde $x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em $Mg(OH)_2$, obtidos pelo método de co-precipitação, sem calcinar.....	42
FIGURA 12. Curvas DTG dos sistemas catalisadores $FeMo_x$, onde $x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em $Mg(OH)_2$, obtidos pelo método de co-precipitação, sem calcinar.....	43
FIGURA 13. Curvas de TG/DTG do hidróxido de magnésio, $Mg(OH)_2$, sintetizado pelo método de co-precipitação.....	45
FIGURA 14. Imagens das amostras dos sistemas catalisadores, a) Fe ppt; b) $FeMo_{0,02}$ ppt; c) $FeMo_{0,05}$ ppt; d) $FeMo_{0,10}$ ppt; e) $FeMo_{0,20}$ ppt; f) $FeMo_{0,35}$ ppt; g) $FeMo_{0,50}$ ppt; h) $FeMo_{1,00}$ ppt; i) $FeMo_{4,00}$ ppt, sem calcinar.....	47
FIGURA 15. Difractogramas dos sistemas catalisadores $FeMo_x$, onde $x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em $Mg(OH)_2$, obtidos pelo método de impregnação, sem calcinar.....	48
FIGURA 16. Imagens das amostras dos sistemas catalisadores, a) Fe imp; b) $FeMo_{0,02}$ imp; c) $FeMo_{0,05}$ imp; d) $FeMo_{0,10}$ imp; e) $FeMo_{0,20}$ imp; f) $FeMo_{0,35}$ imp; g) $FeMo_{0,50}$ imp; h) $FeMo_{1,00}$ imp; i) $FeMo_{4,00}$ imp, sem calcinar.....	49
FIGURA 17. Espectros na região do infravermelho dos sistemas catalisadores $FeMo_x$, onde $x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em $Mg(OH)_2$, obtidos pelo método de impregnação, sem calcinar.....	51
FIGURA 18. Curvas termogravimétricas dos sistemas catalisadores $FeMo_x$, onde $x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em $Mg(OH)_2$, obtidos pelo método de impregnação, sem calcinar.....	53

FIGURA 19. Curvas de DTG dos sistemas catalisadores FeMo_x , onde $x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em $\text{Mg}(\text{OH})_2$, obtidos pelo método de impregnação, sem calcinar.....	54
FIGURA 20. Curvas de TG/DTG do sólido nitrato de ferro nonahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	56
FIGURA 21. Curvas de TG/DTG do sólido nitrato de magnésio hexahidratado, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	57
FIGURA 22. Curvas de TG/DTG do sólido acetato de molibdênio dímico, $\text{Mo}_2(\text{OCOCH}_3)_4$	58
FIGURA 23. Difratoogramas dos sistemas catalisadores FeMo_x , onde $x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em MgO , obtidos pelo método de co-precipitação, calcinados 500°C	61
FIGURA 24. Difratoograma do sistema catalisador $\text{FeMo}_{4,00}$ ppt, suportado em MgO , obtido pelo método de co-precipitação, calcinado a 500°C	64
FIGURA 25. Difratoogramas dos sistemas catalisadores FeMo_x , onde $x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em MgO , obtidos pelo método de impregnação, calcinados 500°C	66
FIGURA 26. Difratoograma do sistema catalisador $\text{FeMo}_{4,00}$ ppt, suportado em MgO , obtido pelo método de impregnação, calcinado a 500°C	69
FIGURA 27. Difratoogramas dos sistemas catalisadores FeMo_x , onde $x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em MgO , obtidos pelo método de co-precipitação, tratados em Ar a 900°C	71
FIGURA 28 Difratoogramas da amostra $\text{FeMo}_{4,00}$ sintetizada pelo método de co-precipitação, calcinada a 500°C e tratada a $900^\circ\text{C}/\text{Ar}$	72
FIGURA 29. Difratoogramas dos sistemas catalisadores FeMo_x , onde $x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em MgO , obtidos pelo método de co-precipitação, tratados em Ar a 900°C	75
FIGURA 30. Difratoogramas das amostras Fe imp e Fe ppt tratadas a 900°C em atmosfera de argônio.....	76
FIGURA 31. Difratoogramas dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x ppt, onde $x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$..	79
FIGURA. 32. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema Fe ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.....	83
FIGURA. 33. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,02}$ ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.....	83
FIGURA. 34. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,05}$ ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.....	84
FIGURA. 35. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,10}$ ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.....	84
FIGURA. 36. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,20}$ ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.....	85
FIGURA. 37. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,35}$ ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.....	85
FIGURA. 38 Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs	

crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,50}$ ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.....	86
FIGURA. 39. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{1,00}$ ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.....	86
FIGURA. 40. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{4,00}$ ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.....	87
FIGURA. 41. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema Fe ppt.....	88
FIGURA. 42. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,05}$ ppt.....	90
FIGURA. 43. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,20}$ ppt.....	92
FIGURA. 44. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{1,00}$ ppt.....	93
FIGURA 45. Curvas termogravimétricas dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x ppt, onde $x = 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$	94
FIGURA 46. Curvas termogravimétricas derivadas (curvas DTG) dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x ppt, onde $x = 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$	95
FIGURA 47. Espectros Raman, utilizando os lasers vermelho, verde e azul, dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x ppt, onde $x =$ a) 0; b) 0,02; c) 0,05; d) 0,10; e) 0,20; f) 0,35; g) 0,50; h) 1,00 e i) 4,00.....	99
FIGURA 48. Difratoogramas dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x imp, onde $x = 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$	105
FIGURA. 49. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema Fe imp, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.....	106
FIGURA. 50. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,02}$ imp, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.....	106
FIGURA. 51. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,05}$ imp, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.....	107
FIGURA. 52. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,10}$ imp, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.....	107
FIGURA. 53. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,20}$ imp, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.....	108
FIGURA. 54. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,35}$ imp, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.....	108
FIGURA. 55. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,50}$ imp, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.....	109
FIGURA. 56. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{1,00}$ imp, com aumentos de 25.000 e 100.000	

vezes, respectivamente.....	109
FIGURA. 57. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{4,00}$ imp, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.....	110
FIGURA. 58. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema Fe imp.....	111
FIGURA. 59. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,05}$ imp.....	113
FIGURA. 60. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,20}$ imp.....	115
FIGURA. 61. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{1,00}$ imp.....	116
FIGURA. 62. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{4,00}$ imp.....	117
FIGURA. 63 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de um MWNTs parcialmente preenchido, crescido sobre o sistema $\text{FeMo}_{4,00}$ imp, sobre o qual foi realizado a análise elementar.....	118
FIGURA. 64. Imagem do resultado da análise elementar realizada no MWNTs presente na amostra de nanotubos crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{4,00}$ imp.....	118
FIGURA 65. Curvas termogravimétricas dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x imp, onde $x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$	119
FIGURA 66. Curvas DTG dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x imp, onde $x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$	120
FIGURA 67. Espectros Raman, utilizando os lasers vermelho, verde e azul, dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x imp, onde $x=$ a) 0; b) 0,02; c) 0,05; d) 0,10; e) 0,20; f) 0,35; g) 0,50; h) 1,00 e i) 4,00.....	123

Lista de tabelas

Tabela 1. Diferentes representações das razões molares e em peso do ferro, molibdênio e magnésio dos sistemas catalisadores utilizados na síntese de nanotubos de carbono.....	29
TABELA 2. Valores das perdas de massa (em porcentagem), temperaturas máxima de perda (°C) e resíduo (em porcentagem) das amostras catalisadores FeMo_x , onde $x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em $\text{Mg}(\text{OH})_2$, obtidos pelo método de impregnação, sem calcinar.....	55
TABELA 3. Valores das temperaturas de decomposição (máximo de temperatura na curva DTG) (°C), perda de massa/(rendimento de carbono) (%) e resíduo (%) das amostras de nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x ppt, obtidos das curvas TG e DTG.....	96
TABELA 4. Valores das temperaturas de decomposição (máximo de temperatura na curva DTG) (°C), perda de massa/(rendimento de carbono) (%) e resíduo (%) das amostras de nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x imp, obtidos das curvas TG e DTG.....	121

Resumo

O molibdênio é conhecido por seu efeito sinérgico na síntese de nanotubos de carbono (NCs) por deposição química da fase vapor (método CVD). Quando adicionado a catalisadores típicos como ferro, níquel e cobalto, mesmo em pequenas quantidades, ele tem a capacidade de aumentar o rendimento da obtenção dessas nanoestruturas. A presença do Mo tem influência também no tipo e número de paredes dos NCs formados. Embora o efeito seja amplamente documentado na literatura, ainda não se tem um consenso sobre como o molibdênio atua nos sistemas catalisadores.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a influência do molibdênio na atividade catalítica de catalisadores à base de nanopartículas de ferro suportadas em óxido de magnésio (sistema Fe/MgO) na síntese de nanotubos de carbono pelo método CVD. A concentração de Mo foi sistematicamente variada desde valores nulos até razões molares quatro vezes maiores do que a quantidade de Fe e os materiais obtidos (catalisadores e nanotubos de carbono), amplamente caracterizados por diferentes técnicas. Os sistemas catalisadores (Fe/MgO e FeMo_x/MgO) foram sintetizados por dois métodos diferentes: co-precipitação e impregnação, a fim de se estudar também a influência do método de preparação na composição final de fases dos sistemas catalisadores.

Os maiores rendimentos de NCs foram observados para os catalisadores preparados via co-precipitação. A diferença foi atribuída à melhor dispersão das fases de Fe e Mo na matriz cerâmica dos catalisadores. Foi verificado que na etapa de precipitação ocorre a formação de hidróxidos duplos lamelares, cuja concentração aumenta com o teor de Mo até a razão Mo/Fe igual a 0,2. Esta fase está relacionada com uma melhor distribuição de Fe e Mo nesta faixa de concentrações. Outra característica importante observada é que a matriz cerâmica não é inerte, ou seja, ela é capaz de reagir tanto com o Fe quanto com o Mo, formando solução sólida de ferro no óxido de magnésio (Mg_{1-x}Fe_xO) e as fases ferrita de magnésio (MgFe₂O₄) e molibdato de magnésio (MgMoO₄). A fase MgFe₂O₄ é observada em todos os sistemas catalisadores, enquanto a fase MgMoO₄ somente é observada para os sistemas com razões Mo/Fe maiores do que 0,2.

Apesar das diferenças entre os dois métodos de preparação, a influência do molibdênio foi praticamente a mesma nas duas séries de catalisadores estudadas. Em

ambos os casos, observou-se que quanto maior a concentração de molibdênio, maior o rendimento da reação. Quando a concentração de Mo, entretanto, é muito maior do que a concentração de Fe, o rendimento da síntese de NCs diminui. Assim, os maiores rendimentos foram encontrados para a razão Mo/Fe igual a 1. É proposto que quando o molibdênio está presente em excesso, há formação de grandes aglomerados de Mo metálico que não catalisam a síntese dos NCs por CVD. Observou-se também que a presença do molibdênio leva à formação de estruturas de carbono de várias paredes (nanotubos de paredes múltiplas – MWNT – e estruturas do tipo *bamboo-like*), enquanto o ferro promove a formação preferencial de nanotubos de uma – SWNT – ou poucas paredes. Além de nanoestruturas de carbono e do MgO, foi verificada a formação de carbetos de ferro (Fe_3C) e de carbetos de molibdênio (Mo_2C) (nos catalisadores contendo Mo) em todas as amostras crescidas por CVD, sendo que a quantidade de Mo_2C aumentou com o aumento do teor de Mo no catalisador.

De acordo com os resultados obtidos e com base em dados da literatura, foi proposto que a atuação do Mo nos catalisadores estudados na síntese de nanotubos de carbono a partir de etileno e nas condições utilizadas neste trabalho ocorre em dois regimes distintos: 1) Sistemas catalisadores contendo somente Fe ou pequenas concentrações de Mo (Mo/Fe = 0; 0,02; 0,05 e 0,10): neste regime, parte das espécies contendo Mo associa-se às fases de Fe presentes nos catalisadores. Durante a decomposição do etileno, partículas de Fe associadas a Mo metálico ou ao carbetos de Mo são formadas. Essa associação leva à formação de NCs com mais paredes e maior grau de defeito. As partículas de ferro provenientes da fase ferrita de magnésio ou da solução sólida de Fe em Mg leva à formação de SWNTs e NCs de poucas paredes apenas; 2) Sistemas catalisadores contendo maiores concentrações de Mo (Mo/Fe = 0,20; 0,50 e 1,00 e 4,00): neste regime dois sítios catalíticos participam da formação de NCs. No primeiro sítio, nanopartículas de Fe provenientes da fase magnésio-ferrita e da solução sólida de ferro em magnésio catalisam a síntese de SWNTs ou NCs de poucas paredes. Já no segundo sítio, nanopartículas de Mo (provenientes da fase molibdato de magnésio), associadas ou não à nanopartículas de Fe, catalisam a formação de MWNTs e outras estruturas contendo multicamadas gráficas.

Abstract

Molybdenum is known for its synergistic effect in the synthesis of carbon nanotubes (CNs) by chemical vapor deposition (CVD method). When added to typical catalysts like iron, nickel, and cobalt, even in small quantities, it increases the yield of these nanostructures. The presence of Mo also has an influence on the type and number of CN walls formed. Although this effect is widely documented in the literature, there is not yet a consensus about the mechanism of action of molybdenum in catalytic systems.

The objective of the present work is to study the influence of molybdenum on the catalytic activity of iron nanoparticle-based catalysts supported on magnesium oxide (Fe/MgO system) in the synthesis of carbon nanotubes by the CVD method. The Mo concentration was systematically varied from null to molar ratio values four times greater than the quantity of Fe, and the obtained material (catalysts and carbon nanotubes) were broadly characterized by different techniques. In order to also study the influence of the preparation method on the final composition of the catalytic system phases, the catalytic systems (Fe/MgO e FeMo_x/MgO) were synthesized by two different methods: co-precipitation and impregnation.

The greatest CN yields were observed for the catalysts prepared by co-precipitation. The difference was attributed to better dispersion of the Fe and Mo phases in the catalyst ceramic matrix. In the precipitation stage, it was observed the formation of layered double hydroxides whose concentration increased with the Mo content up to the ratio of Mo/Fe equal to 0.2. This phase is related to a better distribution of Fe and Mo in this concentration range. Another important characteristic observed is that the ceramic matrix is not inert. It can react both with Fe and Mo and form the iron solid solution in the magnesium oxide and the phases magnesium-ferrite (MgFe₂O₄) and magnesium molybdate (MgMoO₄). The MgFe₂O₄ phase is observed in all catalytic systems, while the MgMoO₄ phase is observed in systems with Mo/Fe ratios greater than 0.2.

In spite of the differences between the two methods of preparation, the influence of molybdenum is practically the same in the two series of catalysts studied. In both cases, the reaction yield was directly proportional to the molybdenum concentration. When the Mo concentration, however, was much higher than the Fe concentration, the CN synthesis yield decreased. The highest yields, therefore, were found when the Mo/Fe ratio was equal to 1. We propose that excess molybdenum leads to the formation

of Mo metallic agglomerates that do not catalyze the CN synthesis by chemical vapor deposition. We also observed that the presence of molybdenum brought about the formation of multi-walled carbon structures (multi-walled nanotubes – MWNT – and bamboo-like structures), while iron promoted the preferential formation of nanotubes with one – SWNT – or few walls. Besides carbon and MgO nanostructures, iron carbide (Fe_3C) and molybdenum carbide (Mo_2C) (catalysts containing Mo) were also formed in all of the samples grown with CVD, and the quantity of Mo_2C increased with the increase in the Mo content in the catalyst.

Based on the results obtained and the literature, two distinct regimes of action of Mo in the studied catalysts on the CVD carbon nanotubes synthesis from ethylene are proposed, when carried out in the conditions used in this work: 1) catalytic systems containing only Fe or small concentrations of Mo ($\text{Mo/Fe} = 0, 0.02, 0.05, \text{ and } 0.10$). In this system, part of the Mo-containing species associate with the Fe phases present in the catalysts. During the decomposition of ethylene, Fe associates in particles with metallic Mo or Mo carbide. This association brings about the formation of MWNTs and carbon nanostructures with a higher degree of defects. The iron particles from the magnesium-ferrite phase or from the Fe solid solution in Mg bring about the formation of SWNTs and CNs with only a few walls. 2) Catalytic systems containing larger concentrations of Mo ($\text{Mo/Fe} = 0.20, 0.50 \text{ and } 1.00, \text{ and } 4.00$). In this system, two catalytic sites participate in the formation of CNs. In the first site, Fe nanoparticles from the magnesium-ferrite phase and the iron solid solution in Mg catalyze the synthesis of SWNTs or CNs with few walls. In the second site, Mo nanoparticles (from the magnesium molybdate phase), whether associated or not with Fe nanoparticles, catalyze the formation of MWNTs and other structures containing graphite multilayers.

1. Introdução

Os nanotubos de carbono (NCs) são estruturas cilíndricas formadas somente por átomos de carbono com hibridização do tipo sp^2 . Os NCs podem ser classificados de acordo com o número de parede que possuem: os NCs de parede única e os de parede múltipla. Nós podemos imaginar os NCs de parede única (SWNTs, do inglês *single-wall nanotubes*) como sendo uma folha de grafite enrolada em torno do seu eixo. Já os nanotubos de paredes múltiplas (MWNTs, do inglês *multi-wall nanotubes*) são vários tubos concêntricos com distância de aproximadamente 0,34 – 0,36 nm entre os tubos. Essa distância é bem próxima à distância interplanar do grafite (TERRONES, 2004).

Um dos principais métodos de síntese de NCs é a deposição química da fase vapor (método CVD, do inglês *Chemical Vapour Deposition*). O método por CVD consiste na decomposição térmica de hidrocarbonetos, alcoóis, monóxido de carbono e outras moléculas contendo carbono na presença de nanopartículas metálicas (O'CONNEL, 2006). Essas nanopartículas podem ser depositadas em um substrato plano ou dispersas em um pó (geralmente um material cerâmico com elevada área superficial e estável a elevadas temperaturas) ou ainda serem geradas *in situ* na fase gasosa. A grande vantagem do método de CVD é que ele permite a produção contínua de NCs, o que viabiliza a produção do material com elevada qualidade e baixo custo em escala industrial. Outra vantagem do método CVD é a possibilidade de crescer nanotubos organizados, alinhados e/ou isolados em substratos contendo nanopartículas de catalisadores. Embora esse método seja muito utilizado atualmente, o mecanismo de formação dos NCs ainda não está bem definido (DUPUIS, 2005).

Estudos mostram que o mecanismo de formação, assim como a qualidade, a quantidade e o tipo de NCs formado por CVD dependem das condições de síntese como: temperatura, fonte de carbono, suporte cerâmico utilizado (se for o caso), gás de arraste, catalisadores (DRESSELHAUS et al., 2001). Em relação aos catalisadores, sabe-se que a composição e o método de preparação dos mesmos têm grande influência na síntese via CVD, uma vez que o diâmetro, número de paredes e a qualidade estrutural dos tubos formados dependem diretamente do diâmetro, composição e morfologia das nanopartículas catalisadoras, bem como da interação destas com o material suporte (DUPUIS, 2005). Considerando que o método CVD é o mais viável para produção em larga escala e baixo custo, o estudo detalhado dos fatores que

influenciam a síntese CVD é de extrema importância para que muitas aplicações tecnológicas previstas para estes nanomateriais sejam concretizadas.

Os principais catalisadores para a síntese de nanotubos de carbono são os metais de transição Fe, Ni e Co. Esses catalisadores são primordiais para a síntese de SWNTs e podem levar também à formação de MWNTs, dependendo do tamanho das nanopartículas e das condições de síntese. Esses metais podem ser utilizados sozinhos ou juntos com outros metais, formando catalisadores bimetálicos (FERLAUTO et al., 2006) ou trimetálicos (CUI et al., 2008), sendo o molibdênio, o metal mais utilizado para a formação de catalisadores bimetálicos.

Um exemplo de catalisador bimetálico muito utilizado é o sistema Fe/Mo (JODIN et al., 2006; LAMOUROUX et al., 2007; LI, et al., 2001; LIU et al., 2004; SU et al., 2000; YOSHIHARA et al., 2007; ZHANG et al., 2007). O molibdênio possui um importante efeito sinérgico na síntese de NCs, aumentando muito o rendimento da obtenção de NCs e de outras estruturas gráficas. O Mo tem influência também no número de paredes formadas e na qualidade estrutural dos NCs formados. Entre os mecanismos propostos até hoje para explicar o elevado rendimento da síntese de NCs na presença de molibdênio, destacamos:

- as espécies contendo Mo promovem a aromatização das moléculas precursoras de carbono, favorecendo a formação dos NCs (CASSEL et al., 1999);
- o molibdênio permite que as nanopartículas metálicas fiquem fixas sobre o substrato cerâmico e os NCs então crescem sobre essas partículas (SU et al., 2000);
- o molibdênio estabiliza as partículas metálicas (no caso cobalto) evitando a formação de aglomerados que não atuam como catalisadores para a síntese de NCs (PÉREZ-MENDONZA et al., 2005);
- a partir da liga metal-Mo, forma-se uma partícula mista constituída por um núcleo de Mo_2C recoberto pelo metal catalisador. O núcleo de carbeto de molibdênio atua como reservatório de carbono para a superfície metálica na qual crescem os nanotubos de carbono. (NI et al., 2009).

Analisando os vários resultados registrados na literatura, fica claro que o mecanismo pelo qual o Mo atua na síntese de NCs depende das condições utilizadas, como fonte de carbono, razão metal catalisador e molibdênio, se o catalisador é suportado ou não, e ainda do tipo de material cerâmico utilizado (CASSEL et al., 1999), não existindo um mecanismo único.

Visando à contribuir para este tema, o presente trabalho tem como objetivo estudar a influência da concentração do molibdênio no comportamento de catalisadores baseados em nanopartículas de Fe suportadas em óxido de magnésio (sistema Fe/MgO). Essa influência é investigada primeiramente através do estudo das modificações estruturais e morfológicas provocadas pelo Mo em catalisadores sintetizados por duas rotas diferentes: co-precipitação e impregnação. Em seguida é feito um estudo dessa influência nas características estruturais e no rendimento dos nanotubos de carbono obtidos pela deposição química da fase vapor a 900 °C a partir do etileno (C₂H₄).

Esse trabalho foi dividido em 4 capítulos. No presente capítulo foi feita uma contextualização e justificativa do tema estudado na dissertação.

No Capítulo 2 é apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre as principais características dos nanotubos de carbono e os principais métodos de síntese empregados para a produção destes materiais, com ênfase especial ao método CVD utilizado neste trabalho. Este capítulo traz também uma revisão dos principais tipos de mecanismos propostos para explicar a participação do molibdênio na síntese CVD de nanotubos de carbono, além da apresentação da opinião de diferentes pesquisadores a cerca da possibilidade do molibdênio atuar sozinho ou não para a catálise da síntese de NCs por CVD.

No capítulo 3 são descritos os materiais e as metodologias utilizadas neste trabalho para a síntese e tratamento térmico dos sistemas catalisadores, as condições de crescimento dos nanotubos de carbono, assim como a contribuição de cada técnica analítica empregada na caracterização dos materiais obtidos. No capítulo 4 é feito um estudo detalhado da influência do molibdênio na síntese de NCs, tendo como base os resultados obtidos para os sistemas catalisadores antes de calcinar, depois de calcinados a 500 °C sob ar, depois de tratados a 900 °C sob atmosfera de argônio, bem como os dados de caracterização dos nanotubos de carbono. Ainda nesse capítulo há uma proposta para explicar a influência do Mo na síntese de nanotubos de carbono a partir dos catalisadores e das condições utilizadas neste estudo.

Por último, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões finais do trabalho.

2. Revisão da literatura

O carbono é um dos mais abundantes elementos químicos da natureza. Ele possui quatro elétrons de valência, o que possibilita a formação de ligações químicas estáveis entre si. O diamante e o grafite são duas formas alotrópicas do carbono encontradas na natureza. No diamante, átomos de carbono com hibridização sp^3 (FIG. 1), são ligados a outros quatro átomos, formando tetraedros. O grafite é formado por átomos de carbono com hibridização sp^2 , onde cada átomo de carbono está ligado a outros três que se arranjam em um plano na forma de anéis hexagonais. Tais planos, quando sobrepostos, formam a estrutura tridimensional do grafite (FIG. 1).

Em 1985, os químicos Harold Kroto, da Universidade de Sussex (Reino Unido) e James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl e Richard Smalley da Universidade de Rice (Estados Unidos) demonstraram a existência de uma nova forma alotrópica de carbono, os fulerenos, moléculas ocas de carbono constituídas na maioria das vezes por sessenta ou setenta átomos de carbono com hibridização do tipo sp^2 , organizados em anéis pentagonais e hexagonais. Eles utilizaram uma técnica que consiste na vaporização de grafite por um laser pulsado. O exemplo mais conhecido é o fulereno C_{60} , que contém 60 átomos de carbono em um arranjo semelhante a uma bola de futebol (KROTO et al., 1985). Em 1996, Smalley, Kroto e Curl ganharam o prêmio Nobel de Química por essa descoberta.

Os átomos de carbono podem também se ligar de modo a gerarem estruturas na forma de cilindros que podem ter diâmetros entre 1 e 150 nm e comprimento de centenas de nanômetros a alguns microns. Essas estruturas foram observadas em 1991 por Sumio Iijima (IJIMA, 1991). A partir dessa descoberta, surgiram muitas pesquisas para determinar as propriedades, estrutura, métodos de síntese e aplicação dos nanotubos de carbono. Os primeiros nanotubos observados por Iijima eram nanotubos de parede múltiplas (*MWNT* – multi-wall carbon nanotubes), que compreendem um conjunto de nanotubos concêntricos, espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro. Tal espaçamento é levemente superior à distância interplanar do grafite (IJIMA et al., 1993; TERRONES, 2004).

Em 1993, Iijima, utilizando nanopartículas metálicas como catalisadores, sintetizou, pela primeira vez, nanotubos de parede simples (*SWNT* – single-wall carbon nanotubes), que podem ser entendidos como uma folha de grafeno enrolada sobre si

mesma para formar um tubo cilíndrico, fechado nas extremidades por metades fullerênicas (IIJIMA et al., 1993).

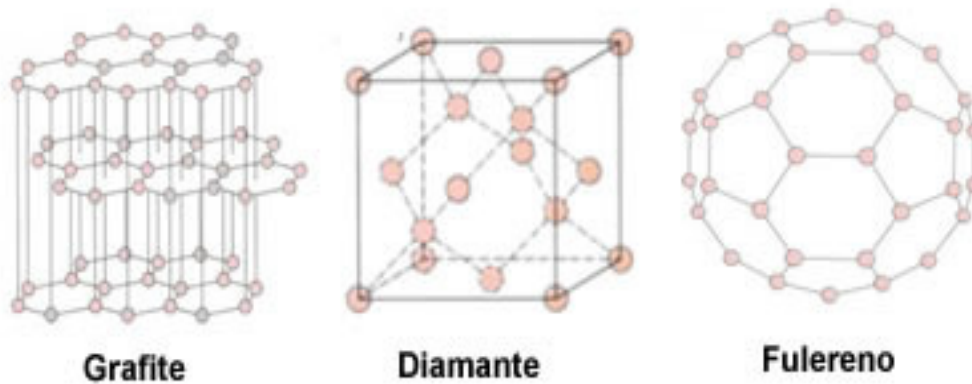


FIGURA 1. Estruturas do grafite, diamante e fulereno (C₆₀)

2.1 Estrutura, propriedades e aplicações dos NCs

Os NCs possuem excepcionais propriedades térmicas, eletrônicas, mecânicas e magnéticas (REICH et al., 2004). Dependendo do tipo, eles podem ser ótimos condutores elétricos e térmicos e são extremamente resistentes e de alto módulo elástico (SAITO et al., 1998).

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono dependem sensivelmente de como a folha de grafeno é “enrolada” para formá-los. O diâmetro e o ângulo quiral (relacionado à rotação e à simetria da folha de grafite enrolada) determinam se eles são metálicos ou semicondutores, versatilidade que os tornam candidatos para a utilização em dispositivos nanoeletrônicos (DRESSELHAUS et al., 2001).

Um SWNT pode ser imaginado como sendo uma folha de grafeno enrolada de tal forma que coincidam dois sítios cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal. O vetor quiral (C_h) (FIG. 2) define a posição relativa dos dois sítios e pode ser expresso mediante dois números inteiros (n,m) e pelos vetores unitários da rede hexagonal \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 :

$$\overline{Ch} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1)$$

O vetor quiral define, portanto, a direção na qual uma folha de grafeno deve ser “enrolada” para originar um determinado nanotubo, sendo o seu módulo igual ao perímetro da sessão circular do nanotubo formado. Assim, a partir dos índices (n,m)

pode-se calcular o diâmetro (d_t) e o ângulo quiral (θ) de um determinado nanotubo, através das relações abaixo (TERRONES, 2004).

$$d_t = \sqrt{3}a_{c-c}(n^2 + m^2 + nm)^{1/2} / \pi \quad (2)$$

$$\theta = \text{tg}^{-1}[\sqrt{3}m/(m + 2n)] \quad (3)$$

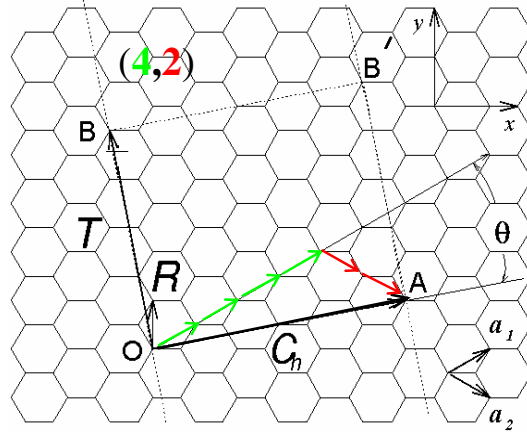


FIGURA 2. Representação esquemática da célula unitária de um nanotubo de carbono (4,2), definida pelo retângulo formado pelos átomos O, A, B' e B que resulta do produto vetorial entre os vetores quiral (C_h) e de translação (T).

Dependendo dos valores relativos do par (n,m) , os SWNTs possuem simetrias distintas, nas quais a rede hexagonal possui diferentes orientações em relação ao eixo dos tubos, podendo ser dos tipos: armchair ($n = m$), zig-zag ($n.m = 0$), ou chiral ($n \neq m \neq 0$) (FIG. 3).

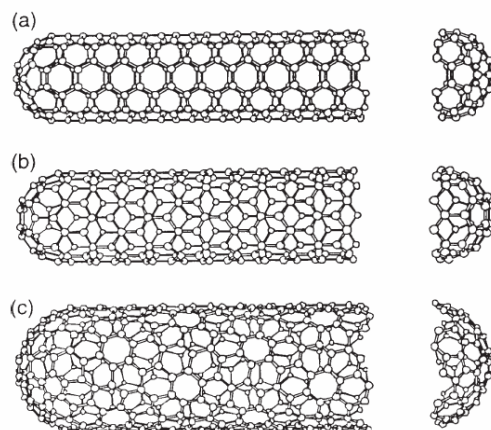


FIGURA 3. Geometria de SWNTs perfeitos: a) armchair, b) zig-zag, c) chiral.

Em função dos índices m e n , pode-se prever geometricamente que um nanotubo de parede simples é **metálico** quando $n - m$ é múltiplo de 3, e semicondutor, em caso contrário. Assim, todos os NCs do tipo *armchair* são metálicos, enquanto que os *zig-zag* e *quiral* podem ser metálicos ou semicondutores (DRESSELHAUS, 2001).

Esses materiais têm atraído muita atenção para diversas aplicações, como aditivos para materiais poliméricos na obtenção de compósitos condutores (térmicos e elétricos) e de alta resistência mecânica, dispositivos para armazenamento e conversão de energia, sensores, dispositivos semicondutores em escala nanométrica, entre outras. Os NCs ainda podem ser usados diretamente como peneiras moleculares, material de armazenamento de hidrogênio e como suporte em processos catalíticos (SAITO et al., 1998). Algumas dessas aplicações encontram-se em fase comercial, como aditivos para eletrodos de bateria e compósitos para objetos esportivos, enquanto outras estão ainda em fase de teste (ENDO et al., 2008).

2.2. Síntese de nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NCs) podem ser sintetizados utilizando-se diferentes métodos. Cada método oferece vantagens e desvantagens um em relação ao outro, e podem influenciar diretamente no tipo de NC obtido e em suas propriedades (TERRONES, 2004). Os primeiros métodos de síntese de NCs utilizados foram: descarga em arco-elétrico, ablação a laser e deposição química da fase vapor ou método CVD (do inglês, *Chemical Vapour Deposition*) (THOSTENSON et al., 2001). Tendo

como base os três métodos acima citados, outras técnicas de síntese que visam a obter materiais com propriedades específicas para aplicações tecnológicas ou estudos científicos têm sido desenvolvidas (JOSELEVICH, 2008). Embora se tenha observado um grande avanço na área, de acordo com Joselevich e co-autores há quatro principais desafios ainda a serem vencidos na síntese dos NCs, a saber: i) a produção em massa de NCs com elevada qualidade e baixo custo; ii) a produção seletiva de NCs segundo o diâmetro, quiralidade e/ou comprimento); iii) o controle da produção de nanotubos organizados em um substrato, e iv) o entendimento do mecanismo de obtenção dos tubos (JOSELEVICH, 2008). Estes desafios motivam ainda grandes esforços estudo da síntese dos NCs e de todos os fatores que influenciam a mesma.

Primeiramente será feita uma revisão sobre os principais métodos de síntese de NCs: descarga por arco elétrico, ablação a laser e deposição química da fase vapor, sendo dada uma maior ênfase ao método CVD e aos parâmetros que influenciam essa rota sintética.

2.2.1. Síntese por descarga por arco elétrico

Esse foi o método utilizado primeiramente em 1991 por Iijima para sintetizar NCs de carbono de paredes múltiplas (MWNTs) (IJIMA, 1991). Esse método consiste na descarga em arco elétrico gerada entre dois eletrodos de grafite em uma atmosfera inerte. A elevada temperatura entre os dois eletrodos permite a sublimação do carbono. Fullerenos já eram produzidos por esse método, então, Iijima variou parâmetros da síntese, voltagem, corrente e pressão de hélio e obteve os MWNTs. As condições necessárias para a obtenção de MWNTs envolvem o uso de dois eletrodos de grafite de 5-20 mm de diâmetros separados 1 mm aproximadamente, uma voltagem de 20-25 V e uma corrente direta de 50-120 A. (SAITO et al., 1998). É utilizada também uma atmosfera de gás inerte (hélio ou argônio), com uma pressão entre 100 e 1000 torr (O'CONNEL, 2006). A síntese é realizada dentro de uma câmara. Um dos eletrodos de grafite utilizado fica fixo dentro da câmara, enquanto o outro se move por um mecanismo de translação. O anodo (eletrodo móvel) é aproximado do catodo até uma distância de aproximadamente 1mm. A temperatura entre os eletrodos é muito alta, chegando até 4000 K, o eletrodo positivo é continuamente consumido. Os átomos de carbono daí provenientes vão se acumular no eletrodo negativo e nas paredes do interior

da câmara na forma de uma fuligem negra e fina na qual estão contidos os NCs. Além de MWNTs, também são formados fulerenos, carbono amorfo e algumas folhas de grafite, exigindo elaborados procedimentos de purificação pós-síntese (JOURNET et al., 1998).

Nanotubos de parede única (SWNT) também podem ser sintetizados utilizando-se o método de descarga por arco elétrico. Iijima e Ichihashi (IIJIMA & ICHIHASHI, 1993) e Bethune e colaboradores (BETHUNE et al., 1993) foram os primeiros a reportarem essa síntese. A formação de SWNTs só ocorre com a utilização de catalisadores metálicos introduzidos no anodo. Este consiste de um tarugo de grafite que geralmente é perfurado e preenchido com uma mistura de um metal catalisador (~ 2%) e grafite, ambos na forma de pó. Para a obtenção de SWNTs, Iijima e Ichihashi utilizaram um anodo de ferro e carbono em uma atmosfera de metano, enquanto Bethune e colaboradores utilizaram um anodo de Co-grafite e uma atmosfera inerte de hélio. Os metais catalisadores são co-evaporados com o carbono durante a síntese, formando as nanopartículas. Geralmente, são utilizados como catalisadores metais de transição como Co, Ni e Fe, entre outros, e misturas de catalisadores como Fe-Ni, Co-Ni e Co-Pt. A adição de Y, primeiramente demonstrada por Journet e colaboradores (JOURNET, 1997), bem como de Y_2O_3 também é frequentemente empregada. O rendimento e a qualidade dos NCs obtidos durante a síntese por arco elétrico dependem do tipo e da quantidade de catalisador utilizado, da pressão e natureza do gás inerte, da temperatura de síntese e da geometria do sistema.

Para obter NCs com uma boa qualidade, é necessária a utilização de eletrodos de grafite e gases inertes de alta pureza, o que aumenta o custo de produção por essa rota de síntese. Além disso, durante a síntese são formadas, como subprodutos, outras formas de carbono, como carbono amorfo, nanopartículas grafíticas e fulerenos, além de partículas metálicas (no caso de SWNTs) encapsuladas em multicamadas grafíticas, tornando-se necessário efetuar procedimentos pós-síntese de purificação. Esses procedimentos também aumentam o custo da produção de NCs puros por este método (TERRONES, 2004).

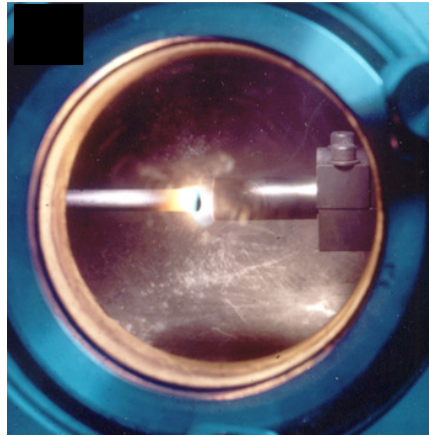


FIGURA 4. Imagem de um experimento de descarga por arco elétrico (TERRONES, 2004)

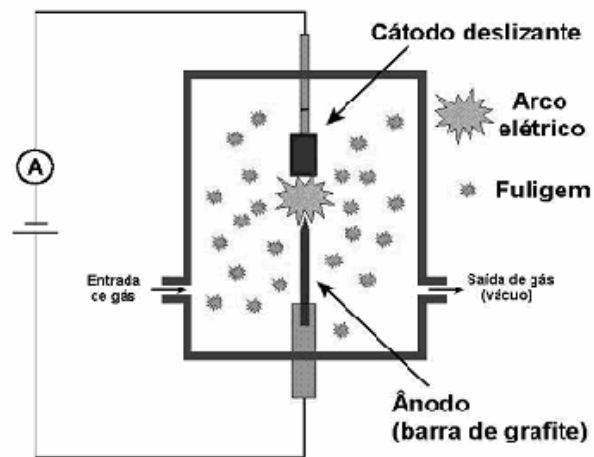


FIGURA 5. Representação esquemática de um sistema de arco elétrico para a síntese de NCs (ROOSEVELT, 2004).

2.2.2. Síntese por ablação a laser

Esse método foi primeiramente utilizado para a síntese de fulerenos, e hoje tem sido usado também para a síntese de SWNTs (THOSTENSON et al., 2001). Ele consiste na vaporização de um tarugo de grafite pela incidência de um intenso feixe de laser em uma atmosfera inerte, He ou Ar, em uma câmara com controle de temperatura (1200°C). Assim como no método de descarga por arco elétrico, para a síntese de SWNTs utilizam-se catalisadores metálicos, enquanto somente o tarugo de grafite é necessário para a obtenção de MWNTs .

No caso da síntese de SWNTs, um tarugo de grafite e metais catalisadores, geralmente Co e Ni, é colocado dentro de um tubo de quartzo, que por sua vez, fica dentro de um forno. Esse tarugo é vaporizado com um laser pulsado. As partículas metálicas catalisam o crescimento dos SWNTs. Há a formação de uma nuvem de partículas de carbono que é então levada pelo fluxo de gás até um coletor de cobre resfriado, também localizado no interior do tubo de quartzo em uma de suas extremidades. A fuligem que se forma sobre o coletor, sobre a parede do tubo, bem como sobre a parte de trás do alvo, contém os NCs.

Os NCs produzidos por ablação a laser apresentam a vantagem de conter reduzido teor de impurezas, tais como: carbono amorfo (JOURNET, 1998). No entanto, é uma técnica onerosa e que leva a quantidades reduzidas para aplicação comercial do material.

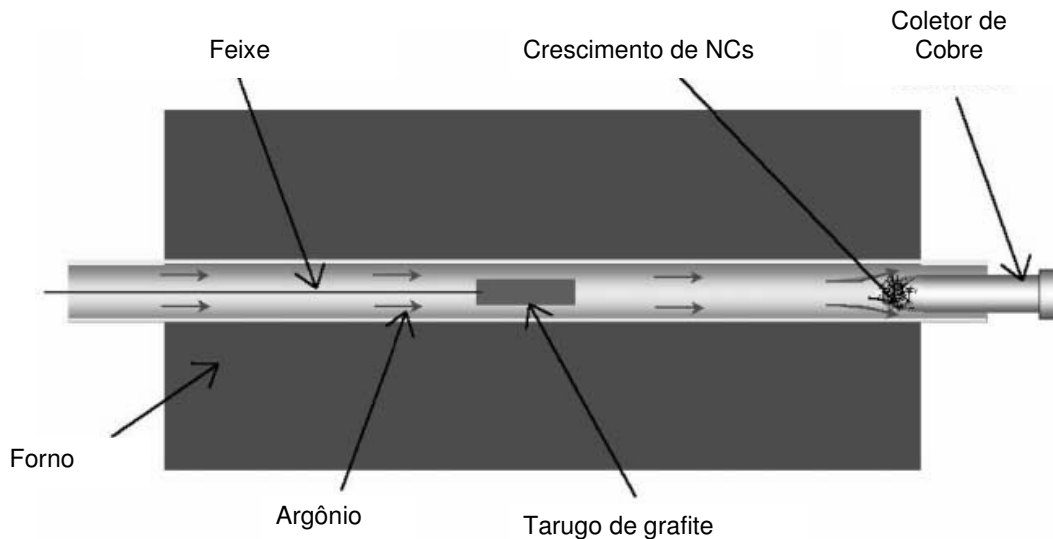


Figura 6. Representação esquemática de um sistema de laser pulsado para a síntese de NCs (adaptado) (THOSTENSON et al., 2001).

2.2.3. Síntese por deposição química da fase vapor (CVD)

Os NCs também podem ser sintetizados pelo método de deposição química da fase vapor ou CVD (*Chemical Vapor Deposition*), que consiste na decomposição catalítica de precursores contendo carbono (gases ou líquidos), em geral hidrocarbonetos, na presença de um catalisador, geralmente nanopartículas de metais de transição. Essas partículas também servem de sítios iniciais de nucleação e crescimento de NCs (JOSELEVICH et al., 2008). É importante salientar que embora essas nanopartículas metálicas sejam denominadas de catalisadores nas sínteses de NCs, muitas vezes elas não são observadas estritamente na forma metálica depois da síntese. É comum, por exemplo, observar-se a formação de carbetos metálicos, fato que tem suscitado uma discussão sobre o uso do termo “nanopartículas catalisadoras” (O’CONNEL, 2006). A síntese CVD é conduzida em um forno com um tubo de quartzo com temperatura e atmosfera bem controladas. Dependendo da síntese, a temperatura utilizada pode variar de 500 a 1100 °C. Podem ser sintetizados por esse método MWNTs e SWNTs (JOURNET et al., 1998).

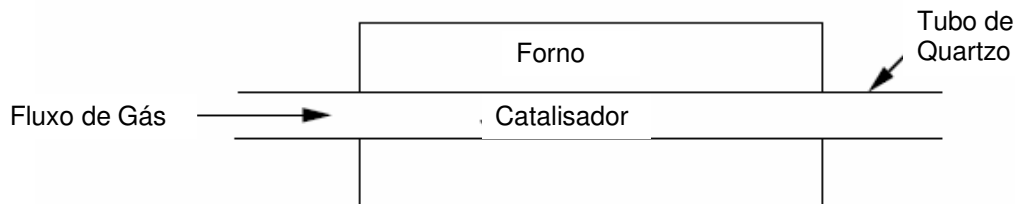


FIGURA 7. Esquema de um forno utilizado para a síntese de NCs pelo método CVD.

Nessa síntese, ocorre uma reação de decomposição entre espécies na fase vapor, com formação de espécies de carbono sólido. A reação é desencadeada por um catalisador que promove a decomposição térmica do precursor em carbono (sólido) e hidrogênio. Os primeiros depositam-se sobre um substrato, enquanto que os últimos são eliminados por exaustão. Por envolver uma reação de decomposição de compostos moleculares por aquecimento na presença de um catalisador, essa técnica é muitas vezes chamada também de pirólise catalítica (JOSELEVICH et al., 2008).

A grande vantagem do método de CVD é que ele permite a produção contínua de NCs, o que viabiliza a produção do material com elevada qualidade e baixo custo em escala industrial (LIU et al., 2004). Outra vantagem do método CVD é a possibilidade de crescer nanotubos organizados, alinhados e/ou isolados em substratos contendo nanopartículas de catalisadores. Esse tipo de técnica é especialmente interessante para a construção de dispositivos eletrônicos, permitindo o controle da posição de crescimento do nanotubo de carbono em escala nanométrica. A técnica de CVD permite a obtenção de uma grande quantidade de NCs, ou a formação SWNTs, ou ainda a produção de MWNTs alinhados para aplicações de emissão de campo. (THOSTENSON et al., 2001).

Na síntese por CVD podem-se utilizar diferentes fontes de carbono e catalisadores.

2.2.3.1. Fonte de Carbono

Os principais hidrocarbonetos utilizados são: acetileno (JOSEYACAMAN et al., 1993; LIU et al., 2004), etileno (HAFNER et al., 1998) e metano (QIN, 1997; SU et al., 2000). Além de hidrocarbonetos, têm também sido utilizados álcoois como etanol (MARUYAMA et al., 2002) e metanol (MARUYAMA et al., 2002; INOUE et al., 2005) e monóxido de carbono (DAI et al., 1996; BRONIKOWSKI et al., 2001), dentre outros.

O etileno e o acetileno são mais reativos do que o metano. Sendo assim, é possível o crescimento de SWNTs utilizando etileno a baixas temperaturas (a partir de 550 °C), enquanto que o metano exige temperaturas maiores, tipicamente acima de 680 °C (O'CONNEL, 2006).

Tem sido observado que a presença de uma quantidade controlada de oxigênio, radicais hidroxila $\bullet\text{OH}$ ou H_2O , permite a obtenção de NCs praticamente livres da presença de carbono amorfo, com elevado rendimento. Esse fato foi evidenciado na síntese de NCs utilizando-se etanol e metanol como fonte de carbono (MARUYAMA et al., 2002) e pelos pesquisadores que adicionaram pequena quantidade de água na síntese (HATA et al., 2004; YOSHIHARA et al., 2007).

Maruyama e colaboradores (MARUYAMA et al., 2002) utilizaram metanol e etanol para obter SWNTs. De acordo com estes autores, o radical $\bullet\text{OH}$ formado durante a síntese ataca as formas de carbono defeituosas, carbono amorfo e MWNTs, permitindo a obtenção de SWNTs de elevada qualidade e pureza. Os autores acreditam que essa é uma forma de obter SWNTs a um baixo custo, elevada qualidade e em larga escala.

As técnicas HiPCO (do inglês, *High Pressure Carbon Monoxide Decomposition*) (BRONIKOWSKI et al., 2001) e CoMoCAT (abreviação de catalisador de cobalto e molibdênio) (KITIYANAN et al., 2000) são baseadas no método CVD e utilizam monóxido de carbono (CO) como fonte de carbono. Ambos apresentam bom rendimento, seletividade e qualidade na síntese de SWNTs com diâmetros variando entre 0,7 e 1,5 nm (O'CONNEL, 2006).

HiPco: Nessa síntese há a formação *in situ* das nanopartículas metálicas catalisadoras. Os precursores organometálicos, geralmente o pentacarbonilferro (0) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ e/ou tetracarbonilníquel (0) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, são injetados frios juntamente com monóxido de

carbono em um forno com temperatura controlada (900°C a 1100°C) e uma pressão de 10 a 50 atm de CO. As espécies organometálicas são decompostas, formando partículas metálicas que permitem o crescimento catalítico de SWNTs. Os SWNTs produzidos por essa técnica possuem até 97% de pureza e diâmetros variando entre 0,7 nm e 1,1 nm (O'CONNEL, 2006). Nikolaev e colaboradores (NIKOLAEV et al., 1999) sintetizaram SWNTs com 0,7 nm de diâmetro por este método, utilizando $\text{Fe}(\text{CO})_5$ como precursor metálico. De acordo com os autores, a distribuição do diâmetro dos SWNTs pode ser controlada pela pressão de CO utilizada durante a síntese. Esse processo permite a obtenção de menor quantidade de carbono amorfo do que outras sínteses por CVD que utilizam metano como fonte de carbono por exemplo. Além disso, esse é o único processo atual que permite a obtenção de SWNTs na taxa de quilogramas/dia (JOSELEVICH et al., 2008). O processo HiPco foi desenvolvido na Universidade de Rice, EUA, no laboratório do Dr. Richard E. Smalley (laureado com o prêmio Nobel pela descoberta do fulereno). Dr. Smalley fundou, em 2000, a empresa Carbon Nanotechnologies, Inc. (CNI) dedicada à produção industrial de SWNT pelo método HiPco. Hoje os CNs HiPco e produtos derivados destes são fornecidos pela empresa americana Unidym, INc. que se associou à CNI.

CoMoCAT: Pesquisas conduzidas no laboratório do Dr. Daniel Resasco da Escola de Engenharia Química e Ciência dos Materiais da Universidade de Oklahoma nos EUA levaram ao desenvolvimento de uma outra rota sintética para a produção controlada de SWNTs, utilizando CO como fonte de carbono (KITIYANAN et al., 2000). Esse processo, atualmente utilizado para a produção industrial de SWNTs pela empresa americana SouthWest Nanotechnologies (SWNT), é denominado CoMoCAT, por utilizar como nanopartículas catalisadoras de Co e Mo suportadas em pó cerâmico de SiO_2 . O sistema catalisador é preparado por uma etapa de impregnação, seguida por calcinação a 500 °C. Antes da entrada da fonte de carbono, esse sistema é colocado em contato com uma atmosfera de H_2 (500 °C) para redução das fases de Co e Mo formadas. Os NCs são então sintetizados sobre esse sistema a 700 °C sob uma atmosfera controlada de CO. Com este método é possível sintetizar, em escala comercial, SWNTs com elevado rendimento, seletividade de diâmetros e qualidade estrutural. A síntese dos NCs por esse método depende diretamente da razão Co:Mo e do tratamento dos catalisadores antes da síntese dos NCs (BACHILO et al., 2003).

2.2.3.2. Catalisadores

Como dito anteriormente, as nanopartículas catalisadoras utilizadas na síntese CVD de NCs atuam tanto na desidrogenação dos precursores de carbono (ou desproporcionamento do CO), quanto na nucleação e crescimento dos nanotubos. Além da sua eficiência catalítica na decomposição dos precursores de carbono, a habilidade de permitir uma rápida difusão de átomos de carbono e a possibilidade de formar carbetos metálicos, têm sido igualmente apontados como características importantes para uma catálise eficiente. Outro fator primordial é o tamanho da nanopartícula, principalmente no caso de SWNT que exige partículas muito pequenas, aproximadamente entre 1-5 nm, faixa na qual as propriedades do material são bastante dependentes do tamanho, diferindo consideravelmente dos materiais correspondentes em escala macroscópica.

As nanopartículas metálicas catalisadoras, ou seus precursores, podem ser utilizadas basicamente de duas formas:

- 1) Dispersas sobre um substrato plano, ou sobre algum material inerte particulado e, preferencialmente, de grande área superficial, tais como pós cerâmicos mesoporosos;
- 2) Injetadas diretamente no forno de reação, como no caso de organometálicos, chamados “precursores de fonte única” (*single source precursors*), onde a fonte de carbono e o catalisador metálico estão presentes na mesma unidade molecular (VIVEKCHAND et al., 2004).

Devido às vantagens do método CVD, têm-se pesquisado exaustivamente os efeitos dos catalisadores nessa síntese. O diâmetro dos NCs sintetizados está diretamente relacionado com o tamanho das nanopartículas utilizadas como catalisadores (LI et al., 2001).

Muitos metais de transição são utilizados como catalisadores na síntese de NCs, tais como níquel (BRICHKA et al., 2006), ferro (LOUIS et al., 2005), cobalto (TRAN et al., 2007), entre outros. A utilização desses catalisadores é primordial para a obtenção de SWNTs. A partir de um controle das condições de síntese, temperatura, fonte de carbono e tipo de catalisador é possível obter NCs com diferentes números de paredes. Muitos pesquisadores afirmam que as verdadeiras fases catalíticas da síntese de nanotubos de carbono são os carbetos de Fe, Ni ou Co. Esses carbetos são metaestáveis, ou seja, eles podem decompor em temperaturas relativamente baixas levando à

formação de uma primeira camada grafítica que representa a nucleação do nanotubo de carbono (DUPUIS, 2005; ESCONJAUREGUI et al., 2009; NI et al., 2009).

Os metais de transição podem ser utilizados sozinhos ou juntos com outros metais, formando catalisadores bimetálicos (FERLAUTO et al., 2006) ou trimetálicos (CUI et al., 2008). Um exemplo de catalisador bimetálico muito utilizado é o sistema Fe e Mo (JODIN et al., 2006; LAMOUREUX et al., 2007; LI, et al., 2001; LIU et al., 2004; SU et al., 2000; YOSHIHARA et al., 2007; ZHANG et al., 2007).

- Catalisadores suportados

As nanopartículas metálicas catalisadoras, ou seus precursores, utilizados na síntese de NCs por CVD podem ser dispersos sobre algum material inerte particulado termicamente estável e, preferencialmente, de grande área superficial. As principais matrizes porosas utilizados na síntese de NCs são a sílica, magnésia e alumina (KANG et al., 2008). A utilização desses materiais cerâmicos com elevada área superficial permite que as partículas metálicas fiquem dispersas sobre o mesmo, evitando a formação de aglomerados maiores que não possuem atividade catalítica para a síntese de nanotubos.

As nanopartículas metálicas podem ser sintetizadas junto com a matriz ou sintetizadas sobre uma matriz já pronta. No primeiro caso, o sistema pode ser preparado pelos métodos de co-precipitação, combustão e sol-gel (TRAN et al., 2007). No caso específico do método de co-precipitação, empregado neste trabalho, é feita uma solução de sais dos metais catalisadores (nitratos, acetados, entre outros) e do sistema cerâmico (ex. nitrato de magnésio ou alumínio) (McCALDIN et al., 2006). Essa solução é precipitada com uma solução básica. O precipitado é então calcinado e utilizado para a síntese dos NCs.

- Catalisadores não-suportados

Os catalisadores metálicos não suportados podem ser previamente preparados sob substratos ou formados *in situ* durante a síntese dos NCs.

No caso de substratos, nanopartículas metálicas podem ser formadas pela decomposição térmica de um sal do metal catalisador depositado mergulhando-se o substrato em solução diluída do precursor ou pela deposição de filmes metálicos sobre, utilizando-se as técnicas de evaporação térmica sob alto-vácuo ou *sputtering*. Após essas deposições, muitas vezes são empregadas ainda mais duas etapas: 1) calcinação

em ar a temperaturas acima de 500 °C e 2) redução em H₂ (temperatura típica: 700 °C) (O'CONNEL, 2006).

Em se tratando de catalisadores formados *in situ*, diferentes estratégias podem ser adotadas. As partículas podem ser previamente geradas e injetadas no forno reacional ou formadas pela decomposição de precursores organometálicos, como no processo HiPCo e nos processos conhecidos como *spray pyrolysis*, que geralmente utilizam soluções contendo metallocenos como o ferroceno [Fe(C₂H₅)₂] e o níquelceno [Ni(C₂H₅)₂] (Se et al., 1997).

2.2.3.3. Efeito sinérgico do Mo na síntese de nanotubos de carbono por CVD

O molibdênio possui um importante efeito sinérgico na síntese de NCs, aumentando muito o rendimento da obtenção de NCs e de outras estruturas grafíticas. O Mo tem influência também no número de paredes formadas e na qualidade estrutural dos NCs formados (FLAHAUT et al., 2004). Ainda não se sabe ao certo, como o Mo atua para aumentar o rendimento da síntese (VOLODIN et al., 2006). Embora o Mo tenha sido utilizado com sucesso na primeira síntese de SWNTs por CVD usando monóxido de carbono feita no grupo do Dr. Smalley (DAI et al., 1996), vários autores têm registrado a incapacidade do Mo sozinho para catalisar o crescimento de NCs (KITIYANAN et al., 2000; ALVAREZ et al., 2001; FLAHAUT et al., 2004). Após analisar uma vasta gama de publicações, sugerimos que esta discrepância está relacionada tanto à forma de preparar o catalisador (teor de Mo, se o catalisador é suportado ou não, natureza da matriz cerâmica, pré-redução com hidrogênio), bem como com a natureza da fonte de carbono (hidrocarbonetos vs. monóxido de carbono, presença de hidrogênio).

Cassel e colaboradores (CASSELL et al., 1999) sintetizaram SWNTs sobre matrizes cerâmicas de alumina, sílica e um híbrido alumina-sílica, utilizando nanopartículas metálicas de Fe e Fe/Mo como catalisadores. Neste estudo foi utilizado metano como fonte de carbono e uma razão de [Fe]/[Mo] de 1:0,17. Os autores observaram, pela primeira vez, que quando se utiliza o Mo ou Ru juntamente com o Fe o rendimento na obtenção de nanotubos aumenta, comparando-se com a síntese utilizando-se somente Fe. De acordo com os autores, as espécies contendo Mo promovem a aromatização do metano sob elevadas temperaturas, alimentando os sítios de crescimento dos NCs (as nanopartículas de Fe) com espécies ativas de carbono de

forma mais eficiente que a difusão de carbono dentro das nanopartículas. Além disso, os autores observaram que a alumina é um melhor suporte do que a sílica, devido à interação mais forte alumina-nanopartícula metálica, de acordo com o mecanismo de crescimento de NCs pela base (MANN, 2006).. Essa interação seria bem menor no caso da sílica. Neste estudo, contudo, os melhores resultados foram conseguidos com o sistema híbrido alumina-sílica. A superioridade deste suporte foi atribuída à área superficial e volume de poros elevados decorrentes da fase de sílica preparada por sol-gel, interconectando as nanopartículas de alumina, as quais, por sua vez, são responsáveis por fixar as nanopartículas metálicas (CASSELL et al., 1999). Embora os autores atribuam o aumento no rendimento de carbono formado pela adição de Mo e Ru ao aumento na produção de nanotubos de parede simples, nenhuma evidência experimental realmente comprovou essas afirmações.

Su e colaboradores (SU et al., 2000) demonstram que a síntese de SWNTs alinhados sobre uma superfície de Al_2O_3 utilizando-se Fe/Mo como catalisadores e CH_4 como fonte de carbono, possui um rendimento muito maior do que quando utiliza-se somente Fe como nanopartícula catalisadora. Além disso, os NCs produzidos no sistema FeMo/ Al_2O_3 são muito mais longos do que os produzidos sobre o sistema Fe/ Al_2O_3 . Os autores utilizam uma razão molar de 1:0,25 de Fe/Mo. Eles afirmam que o Mo auxilia na interação das nanopartículas sobre o substrato Al_2O_3 . Como essa interação é mais forte, as nanopartículas permanecerão fixas sobre o substrato e os NCs crescerão sobre essas partículas, o que corresponde à uma condição essencial de crescimento de NCs baseado no crescimento pela base. Uma fraca interação substrato-partícula (como é o caso do sistema que contém somente Fe, permite a aglomeração e conseqüente crescimento das nanopartículas, levando à formação preferencial de camadas grafiticas sobre esses metais, ao invés das estruturas tubulares (SU, et al., 2000).

Tang e colaboradores sintetizaram nanotubos de carbono sobre sistemas catalisadores à base de Co e Mo como partículas metálicas e óxido de magnésio como matriz cerâmica e metano como fonte de carbono. A razão molar entre o Co e MgO foi mantida constante com valores próximos de 1:19 (Co/MgO), enquanto a razão de Mo/Co foi variada entre valores $0 \leq Mo/Co \leq 1$. De acordo com os autores, a adição de Mo nos sistemas Co/MgO aumenta em até 10 vezes o rendimento na síntese de SWNTs. Contudo, para concentrações de Mo maiores do que 0,5 há também a formação de MWNTs. O elevado rendimento de SWNTs é atribuído ao aumento de sítios específicos de Co para a formação desses nanotubos na presença de Mo. Além disso, o Mo seria

responsável pela promoção de espécies aromáticas intermediárias no crescimento dos NCs. Os pesquisadores não relatam a influência das fases dos catalisadores na síntese de nanotubos de carbono (TANG et al., 2001).

Pérez-Mendonza e colaboradores (PEREZ-MENDOZA et al., 2005) utilizaram para a síntese de NCs uma matriz cerâmica de magnésia, Mo/Co como metais catalisadores e metano como fonte de carbono. A razão molar entre [Mo]/[Co] variou de 30 a 2, sendo o maior rendimento para o sistema com a razão igual a 30. Ou seja, diferentemente dos trabalhos citados anteriormente, estes autores utilizaram um excesso de Mo em relação ao metal de transição. Além disso, eles relatam que essa razão tem influência na síntese preferencial de SWNTs ou MWNTs. Foi demonstrado neste trabalho a presença de duas fases de molibdato de magnésio: $MgMoO_4$ e $MgMo_2O_7$. Os autores defendem dois mecanismos através dos quais o Mo influencia a síntese de NCs: 1) as nanopartículas de Co metálico são estabilizadas pelas fases de molibdato, permitindo uma dispersão homogênea e evitando sua aglomeração na superfície das partículas cerâmicas; 2) O Mo promove a aromatização do metano, gerando espécies aromáticas que funcionam como unidades de crescimento dos nanotubos.

Um mecanismo diferente foi proposto pelo grupo do Dr. Resasco para explicar o efeito do Mo na síntese CoMoCAT, descrita anteriormente. No processo CoMoCAT o Mo é também utilizado juntamente com outro metal (cobalto) para produzir uma elevada quantidade de SWNTs. Os metais são dispersos em sílica gel pelo processo de impregnação em fase líquida a partir de soluções aquosas de hexamolibdato de amônio e nitrato de cobalto na concentração de ~ 2 % em massa de metais. Após a impregnação o material catalisador é seco em estufa, calcinado ao ar a 500 °C. Para a produção dos nanotubos, uma quantidade de catalisador (100 – 500 mg), colocada em uma barca cerâmica, aquecida sob atmosfera de H_2 até 500 °C, e, posteriormente, sob atmosfera de He até a temperatura de reação (700-950 °C). Quando o sistema atinge a temperatura de reação, o fluxo de He é interrompido e trocado por um fluxo de monóxido de carbono puro com pressão total entre 1 e 5 atm. Os autores observam que a síntese nestas condições pode ser seletiva para MWNTs ou SWNTs dependendo da razão Co:Mo (KITIYANAN et al., 2000). Nanotubos de parede simples são preferencialmente produzidos quando a razão Co:Mo é igual a 3 (RESASCO et al., 2004). O mecanismo proposto para a formação de SWNT nesta composição envolve a formação do molibdato de cobalto ($CoMoO_4$) sobre as partículas da matriz de sílica durante a preparação do catalisador (ALVAREZ et al., 2001). Durante a síntese, o monóxido de

carbono reage com este intermediário, formando o carbeto de Mo (MoC_2) e nanocristais de Co metálico, responsáveis pela síntese catalítica dos NCs. Ou seja, o molibdato serve como um moderador para a formação controlada de nanopartículas de Co metálico *in situ*. Vale à pena ressaltar que, diferentemente da magnésia, utilizada por Pérez-Mendonza e colaboradores, a sílica não reage com o óxido de molibdênio para formar molibdatos. Outra diferença entre essas duas rotas sintéticas é a fonte de carbono, tendo sido utilizado o metano na síntese de Pérez-Mendonza e colaboradores e monóxido de carbono no processo CoMoCAT.

Em uma publicação recente, Ni e colaboradores (NI et al., 2009) propõem um mecanismo diferente para a atuação do Mo na síntese de nanotubos de carbono. O estudo foi conduzido em sistemas catalisadores bimetálicos suportados em magnésia: FeMo/MgO , NiMo/MgO e CoMo/MgO e sistemas análogos sem molibdênio. Os sistemas catalisadores foram preparados pelo método sol-gel a partir de heptamolibdato de Mo, nitratos dos demais metais e ácido cítrico. Os géis formados foram calcinados a $550\text{ }^\circ\text{C}$ ao ar por 20 min. Para a síntese dos NCs, os catalisadores foram aquecidos sob atmosfera inerte até a temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ e reduzidos nesta temperatura com hidrogênio por 1h. Após a redução, o sistema é aquecido sob hidrogênio até a temperatura de crescimento, quando então a atmosfera é trocada para metano diluído em nitrogênio. Para os sistemas sem Mo, os autores encontram uma relação direta da temperatura inicial de formação de carbono e as temperaturas de decomposição dos respectivos carbetos metálicos. O sistema contendo Ni ($\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}$), cujo carbeto (Ni_3C) se decompõe a $400\text{ }^\circ\text{C}$, foi o que apresentou formação de carbono a menor temperatura inicial de formação de carbono de $\sim 380\text{ }^\circ\text{C}$. Este sistema apresenta também a mais alta atividade catalítica, a qual se estende em uma faixa de temperaturas relativamente baixas (entre $377\text{-}527\text{ }^\circ\text{C}$) para o crescimento de NCs por CVD. O sistema contendo cobalto ($\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}$), cuja temperatura de decomposição do carbeto (CoC) é $\sim 480\text{-}490\text{ }^\circ\text{C}$, inicia a formação de carbono nesta faixa de temperatura. Finalmente, no caso do sistema $\text{Fe}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}$, o início da formação de carbono é observado a $\sim 727\text{ }^\circ\text{C}$, que corresponde exatamente à temperatura de decomposição da cementita (Fe_3C). Com a adição de Mo nestes sistemas (composição geral: $\text{Mo}_{0,025}\text{Metal}_{0,05}\text{Mg}_{0,925}\text{O}$), os autores observaram que o início de formação de carbono ocorre em $650\text{ }^\circ\text{C}$ em todos aos casos. Os autores sugerem então que na presença do Mo, a formação de carbono passa a ser comandada pela temperatura de decomposição de uma fase carbeto de Mo. Pelas temperaturas envolvidas, os autores propõem que esta fase seria o MoC_{1-x} ($x < 0,5$), que

se decompõem próximo a esta temperatura em Mo_2C e carbono. De acordo com esses pesquisadores, durante a etapa de redução com H_2 dos óxidos metálicos no reator CVD, há a formação de nanopartículas metálicas de FeMo (no caso do sistema contendo ferro), as quais são transformadas em Mo_2C e Fe durante a etapa de crescimento dos NCs. Estas fases ficariam juntas em uma mesma partícula, sendo especulado, pelos valores de tensão superficial, que o Mo_2C ficaria no centro da partícula, recoberto pelo ferro metálico. O carbono então difundiria sobre essas partículas Fe/ Mo_2C , formando os NCs na superfície. Neste modelo, a função do carbetos de molibdênio consiste em preservar o carbono dentro das partículas catalisadoras (NI et al., 2009), fornecendo-o à superfície das mesmas para o crescimento dos nanotubos. Ainda de acordo com esses pesquisadores, a síntese de nanotubos de carbono sobre o catalisador Mo/MgO (sem metal de transição) é lenta em temperaturas abaixo de 1000 °C. A presença dos metais Fe, Co e Ni nos sistemas catalisadores serve para aumentar a velocidade de dissociação da fonte de carbono, uma vez que essa ocorre na superfície das partículas metálicas.

A formação de uma fase estável Fe:Mo é defendida também pelo grupo do Dr. Avetik Harutyunyan (Honda Research Institute, EUA) (CURTAROLO et al., 2008). Baseados em cálculos termodinâmicos e cálculos de mecânica quântica para nanopartículas desenvolvidos anteriormente pelo grupo, os autores demonstram que em nanopartículas FeMo tanto na região rica em Fe (> 80%), quanto na região rica em Mo (> 50 %), a presença de carbono provoca a nucleação de Mo_2C . Segundo o modelo proposto, a formação de Mo_2C aumenta a atividade catalítica da partícula, uma vez que ele libera o Fe (preso na liga) para catalisar a formação de NCs. Parte da ação do Mo no sistema Fe-C vem de diferenças em reatividade dos metais frente ao carbono. Os autores lembram que, enquanto Fe e Co pertencem ao grupo de metais que formam carbetos pelo mecanismo “dissolução-precipitação de carbono”, que permite a dissolução de relativamente alta concentração de carbono antes da precipitação da fase carbetos, o Mo pertence ao grupo de metais que seguem o mecanismo “formação-decomposição de carbetos”, no qual a formação de carbetos ocorre rapidamente na presença de pequenos teores de carbono. A adição de Mo no sistema Fe-C, mesmo em pequenos teores, modifica o diagrama de fases, promovendo reações no estado sólido com a consequente formação de carbetos mistos ($\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{C}$, Fe_2MoC , $\text{Fe}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$, entre outros). Segundo os autores, a nucleação de carbetos do tipo M_3C , tais como Fe_3C e Fe_2MoC , é controlada pela difusão de carbono e ocorre de forma rápida, provocando a desativação da nanopartícula devido à perda de solubilidade do carbono. Por outro lado, a nucleação de

carbetos do tipo $M_{23}C_6$, como $Fe_{21}Mo_2C_6$, é controlada por difusão substitucional. Neste último caso, sua formação é lenta e ocorre em altas temperaturas, não levando, portanto, à perda da atividade catalítica da partícula. A partir de cálculos teóricos, os autores constroem diagramas de fases para as composições Fe_4Mo e $FeMo$, para nanopartículas de diferentes tamanhos: bulk e com diâmetros de 2,46; 1,24 e 0,82 nm. Tendo como base as formações dos carbetos, discutida acima, eles encontram que a adição de Mo em catalisadores de Fe é benéfica na região rica em Fe (razão $Fe/Mo > 2$), desde que o raio da partícula exceda um valor limite. Assim, na presença de carbono, o Mo da liga $Fe:Mo$, reage prontamente com átomos de carbono, liberando o ferro na superfície das partículas que catalisa a formação de nanotubos de carbono. Os autores também encontram que o Mo reduz o tamanho mínimo da nanopartícula Fe capaz de catalisar os NCs. Este valor passa de 0,58 nm para nanopartícula de Fe puro para 0,52 nm para a composição Fe_4Mo . Esta observação vai de encontro às observações experimentais sobre o crescimento de NCs de menores diâmetros com a adição de Mo a catalisadores à base de Fe (ver, por exemplo CORDIER et al., 2008). Vale à pena comentar, que nesta abordagem teórica a influência de uma matriz suporte para os catalisadores não é considerada.

A formação de ligas Fe-Mo em catalisadores suportados é contestada pelo grupo do Dr. Christophe Laurent (Toulouse-França) (CORDIER et al., 2008). A partir de um estudo detalhado do sistema $FeMo/Al_2O_3$ por várias técnicas, incluindo espectroscopia Mössbauer, esses autores apresentam evidências de que as espécies de Fe e Mo não interagem entre si nos sistemas por eles estudados, formando ligas ou óxidos mistos. Os autores utilizam uma rota complexa para preparar os catalisadores. Inicialmente a solução sólida $\alpha-Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ (estrutura tipo coríndon) é sintetizada pela técnica de combustão, usando uréia (25%) e ácido cítrico (75%) como combustíveis. Posteriormente, o Mo é incorporado por moagem úmida, em moinho de bolas, usando uma solução etanólica de heptmolibdato de amônio. Finalmente, uma barbotina preparada com os pós catalisadores com e sem molibdênio, etanol e dispersante é incorporada a uma espuma de polietileno (80 ppi), a qual é seca e calcinada (com taxa de 150 °C/h) a 600 °C por 60 min. As “espumas” de óxidos produzidas foram utilizadas para crescer NCs usando uma mistura de H_2 (20% em mol) e CH_4 . Foi demonstrado neste estudo que pequenas adições de Mo dobra a quantidade de carbono depositada e aumentam a formação de nanotubos de parede dupla (DWNT, do inglês *double-walled carbon nanotubes*). O Mo também ativa nanopartículas menores, formando DWNT com

nanotubos internos de menor diâmetro do que os SWNT produzidos usando apenas Fe. Estes autores atribuem a influência do Mo no rendimento de carbono a fenômenos que ocorrem na fase gasosa, como a produção de espécies de carbono mais ativas, descartando a formação de quaisquer espécies mistas Fe-Mo.

Apesar de muitos autores afirmarem que o molibdênio sozinho não pode atuar como catalisador para a síntese de NCs, sistemas Mo/MgO tem sido usado com sucesso para crescer MWNTs de alta qualidade estrutural, geralmente na forma de bandos e com alto rendimento. Uma série de trabalhos com este sistema comprova que o crescimento está relacionado à presença da fase molibdato de magnésio - $MgMoO_4$ e que a adição de H_2 ao metano é essencial para o crescimento (LI et al., 2004; LI et al., 2005, SHANG et al., 2009). Pequenas adições de Fe (XU et al., 2004) e Ni (LI et al., 2005) ao $MgMoO_4$, aumentam a produção de nanotubos. A reação do carbono com o Mo passa pela formação de carbetos como MoC e Mo_2C (XU et al., 2004; LI et al., 2005, LI et al., 2007). Shang et al estudaram recentemente este sistema de forma sistemática, variando vários parâmetros (SHANG et al., 2009).. Os autores demonstram neste estudo que quando o $MgMoO_4$ é aquecido na presença de H_2 a 1000 C, ocorre uma súbita decomposição da fase com a formação de uma grande quantidade de nanopartículas de molibdênio altamente dispersas em partículas de óxido de magnésio. A transformação leva à desagregação do material, produzindo partículas muito pequenas. Foi demonstrado também que uma pré-redução em hidrogênio leva à formação de grande agregados de Mo que são inativos para a catálise de nanotubos. A melhor condição de crescimento encontrada envolve uma etapa de aquecimento em atmosfera inerte até a temperatura de crescimento (1000 C) e uma etapa de crescimento com mistura de H_2/CH_4 1:10. Este catalisador destaca-se também pelo longo de vida.

Através das diferentes publicações na área de síntese dos últimos anos, observa-se que ainda não há um consenso sobre a influência do molibdênio na síntese de NCs. Além disso, observa-se a importância do estudo em conjunto da influência do Mo na síntese de NCs com outros parâmetros de síntese como temperatura, fonte de carbono e matriz cerâmica, para um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos em cada caso.

3. Metodologia

3.1. Síntese dos sistemas catalisadores

Foram estudadas duas rotas para a preparação dos sistemas catalisadores: 1) método de co-precipitação controlada de hidróxidos, no qual a matriz e óxidos de Fe/Mo são preparados em uma única etapa; 2) impregnação da fase hidróxido da matriz cerâmica, na forma de pó, com uma solução contendo sais metálicos de Fe/Mo (como nitratos ou acetatos), seguida de tratamento térmico para obtenção do sistema óxido misto.

3.1.1. Co-precipitação

Os reagentes utilizados nessa síntese foram:

- Nitrato de magnésio hexahidratado, P.A. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, marca Sigma-Aldrich, com pureza entre 98.0-102.0 %.

- Nitrato de ferro nonahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, marca Sigma-Aldrich, com pureza maior ou igual a 98 %.

- Acetato de molibdênio dímero, $\text{Mo}_2(\text{OCOCH}_3)_4$, marca Sigma-Aldrich com pureza de 98 %.

- Hidróxido de amônio P.A., marca Ecibra.

- Álcool etílico 96 %, marca Merck.

Foram sintetizados nove sistemas catalisadores pelo método de co-precipitação. Os cálculos das quantidades de sais precursores utilizados foram realizados de modo que a razão esperada, considerando-se um rendimento de 100 %, entre o ferro e o óxido de magnésio fosse sempre de 1:11,5, respectivamente, e que a razão de molibdênio fosse variável entre os seguintes valores: 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00 e 4,00. Os cálculos foram feitos considerando-se uma massa inicial de nitrato de magnésio de 10 gramas.

Como a razão entre o Fe e óxido de magnésio é constante em todos os sistemas catalisadores (1:11,5), a nomenclatura adotada ao longo do texto para mencionar esses materiais considera somente os valores da razão molar de Mo para cada um deles e a abreviação do tipo de método utilizado na síntese do sistema catalisador. Por exemplo, a

nomenclatura dos nove sistemas catalisadores sintetizados pelo método de co-precipitação será:

Fe ppt

FeMo_{0,02} ppt

FeMo_{0,05} ppt

FeMo_{0,10} ppt

FeMo_{0,20} ppt

FeMo_{0,35} ppt

FeMo_{0,50} ppt

FeMo_{1,00} ppt

FeMo_{4,00} ppt

Ou seja, o índice numérico subscrito posterior ao símbolo do elemento químico molibdênio corresponde à razão molar do mesmo no catalisador e a abreviação ppt indica que o sistema foi sintetizado pelo método de co-precipitação.

O procedimento seguido para a síntese de cada um dos nove sistemas pelo método de co-precipitação foi o mesmo. Pesou-se a massa calculada de nitrato de magnésio hexahidratado. Esse sólido foi dissolvido em 150 mL de água deionizada em um béquer de 2 litros. Em outro béquer, pesou-se e dissolveu-se a massa calculada do nitrato de ferro nonahidratado. Nos oito sistemas calculados contendo molibdênio, pesou-se e dissolveu-se as quantidades estequiométricas do acetato de molibdênio dímero em 150 mL de água deionizada. As soluções de ferro e molibdênio (quando presente) foram adicionadas à solução de magnésio. A mistura foi aquecida em uma manta aquecedora até a ebulição. Nesse momento, foi gotejado lentamente 300 mL de hidróxido de amônio à solução em ebulição. Esse gotejamento foi realizado durante 20 min sob agitação constante, com o auxílio de um bastão de vidro. A adição lenta foi feita utilizando-se um funil de decantação preso em um suporte. Durante o gotejamento houve a formação de precipitado. O pH da mistura após a adição do hidróxido em todos os sistemas foi igual a 11. Ao fim do gotejamento, a mistura permaneceu sob aquecimento durante mais 20 min. Após o resfriamento, a mesma foi filtrada com o auxílio de uma bomba de vácuo, utilizando-se papel de filtro faixa azul. Durante a filtração, o material foi lavado com aproximadamente 3 litros de água deionizada até que o pH do meio atingisse valores entre 6 e 7. Por último, filtrou-se o material com 100 mL de etanol e transferiu-se o sólido para um balão de fundo redondo com 200 mL de etanol. O balão de fundo redondo foi levado a um rotaevaporador (modelo MA-120 da

marca Marconi), onde o solvente foi extraído a uma temperatura de 60 °C. Em seguida o material foi colocado em estufa a 80 °C por 30 min. Os materiais secos foram pulverizados, utilizando-se um grau de ágata.

O hidróxido de magnésio, utilizado como suporte na preparação dos catalisadores por impregnação, também foi sintetizado utilizando-se o método de co-precipitação. Para a síntese desse material, seguiu-se o mesmo procedimento acima, contudo, o único sal precursor utilizado foi o nitrato de magnésio hexahidratado.

3.1.2. Impregnação

Os reagentes utilizados nessa síntese foram:

- Nitrato de ferro nonahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, marca Sigma-Aldrich, com pureza maior ou igual a 98 %;
- Acetato de molibdênio dímero, $\text{Mo}_2(\text{OCOCH}_3)_4$, marca Sigma-Aldrich com pureza de 98 %;
- Hidróxido de magnésio sintetizado pelo método de co-precipitação (conforme descrito no procedimento co-precipitação);
- Álcool etílico 96 % da marca Merck.

Também foram sintetizados nove sistemas catalisadores pelo método de impregnação. Os cálculos da quantidade de hidróxido de magnésio, e dos sais de nitrato de ferro nonahidratado e acetato de molibdênio foram realizados de modo que a razão molar, considerando-se um rendimento de 100 %, entre o ferro e o óxido de magnésio fosse sempre de 1:11.5, e que a razão de molibdênio variasse entre os seguintes valores: 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00 e 4,00. Os cálculos foram feitos considerando-se uma massa inicial de hidróxido de magnésio igual a 2,0 g.

Assim como na síntese dos sistemas ppt, os sistemas obtidos pelo método de impregnação vão ser referidos ao longo do texto com a seguinte nomenclatura:

Fe imp

$\text{FeMo}_{0,02}$ imp

$\text{FeMo}_{0,05}$ imp

$\text{FeMo}_{0,10}$ imp

$\text{FeMo}_{0,20}$ imp

$\text{FeMo}_{0,35}$ imp

$\text{FeMo}_{0,50}$ imp

FeMo_{1,00} imp

FeMo_{4,00} imp

Onde a matriz cerâmica – Mg(OH)₂ ou MgO, antes e após calcinação – será ocultada, por ser a mesma e em estar presente na mesma proporção para todos os sistemas. Por esse mesmo motivo, o valor da razão molar de ferro nos sistemas também não será evidenciado. O valor numérico posterior ao símbolo do molibdênio refere-se, portanto, à razão molar desse metal nos materiais, e a abreviação imp, indica que o sistema foi sintetizado pelo método de impregnação.

A metodologia adotada para todos os nove sistemas imp foi a mesma. Em um béquer de 250 mL dispersaram-se 2,0 g de hidróxido de magnésio em 25 mL de etanol. Em outro béquer, dissolveu-se a quantidade estequiométrica calculada de nitrato de ferro nonahidratado em 25 mL de etanol. Nos oito sistemas contendo molibdênio, dissolveram-se também, em outro béquer, quantidades estequiométricas do sal acetato de molibdênio dímero em 25 mL de etanol. Adicionou-se as soluções de ferro e molibdênio (nos sistemas contendo Mo) sobre o béquer contendo a matriz cerâmica. A mistura então foi colocada em um ultrassom de banho (da marca UNIQUE), por 1 h. Em seguida, transferiu-se essa mistura para um balão de fundo redondo que foi levado ao rotaevaporador (modelo MA-120 da marca Marconi), onde o solvente foi extraído utilizando-se uma temperatura de 60 °C. O material então foi colocado em estufa a 80 °C por 30 min. Os materiais obtidos foram pulverizados utilizando-se um grau de ágata.

Para uma melhor discussão dos resultados e comparações com os sistemas catalisadores apresentados na literatura, a tabela 1 apresenta as diferentes representações das razões entre o ferro, molibdênio e magnésio dos sistemas catalisadores utilizados para a síntese de nanotubos de carbono.

Tabela 1. Diferentes representações das razões molares e em peso do ferro, molibdênio e magnésio dos sistemas catalisadores utilizados na síntese de nanotubos de carbono.

Amostras	Razão molar Fe/Mo/MgO	% razão molar (Mo/Fe+Mo)	% razão molar (Mo/MgO) %	% em peso (Mo/MgO)	% em peso (Fe+Mo/MgO)
Fe	1:0:11,5	0	0	0	12,0
FeMo _{0,02}	1:0,02:11,5	2,0	0,17	0,41	12,5
FeMo _{0,05}	1:0,05:11,5	4,8	0,43	1,0	13,1
FeMo _{0,10}	1:0,10:11,5	9,1	0,87	2,1	14,1
FeMo _{0,20}	1:0,20:11,5	17	1,7	4,1	16,2
FeMo _{0,35}	1:0,35:11,5	26	3,0	7,2	19,3
FeMo _{0,50}	1:0,50:11,5	33	4,3	10	22,4
FeMo _{1,00}	1:1,00:11,5	50	8,7	21	32,7
FeMo _{4,00}	1:4,00:11,5	80	35	83	94,8

3.2. Calcinação dos sistemas catalisadores a 500 °C

Todos os sistemas catalisadores obtidos pelo método de co-reprecipitação e impregnação foram calcinados a 500 °C, ao ar, em uma mufa da marca Lavoisier contendo um controlador de taxa de aquecimento e temperatura. A taxa de aquecimento utilizada foi de 2 °C/min e os sistemas permaneceram a 500 °C por 1 h. Os materiais foram resfriados até temperatura ambiente, segundo a inércia do forno.

3.3. Tratamento térmico sob argônio dos catalisadores

Como a temperatura de síntese dos nanotubos de carbono (900 °C) é bem mais alta do que a temperatura na qual os sistemas catalisadores foram calcinados (500°C), realizou-se um estudo para investigar se esses materiais são modificados durante o tempo que eles ficam no reator CVD, sob atmosfera de argônio, até que a temperatura de síntese seja atingida. Neste estudo, os catalisadores foram submetidos a tratamento térmico dentro do próprio reator de crescimento dos nanotubos. Os materiais foram

aquecidos sob fluxo de argônio (1000 sscm) até a temperatura de síntese de 900°C por 15 min. Estas condições simulam exatamente o tempo de residência do catalisador no reator CVD antes da entrada do hidrocarboneto, dentro do protocolo utilizado para a síntese CVD dos nanotubos de carbono. Os catalisadores permaneceram nessa temperatura por 1 min e foram resfriados até temperatura ambiente sob atmosfera de argônio. Nesse tratamento foram utilizados 50 mg de cada sistema catalisador em uma barca de material cerâmico.

3.4. Ensaio de crescimento dos nanotubos de carbono por CVD.

Realizou-se o crescimento de nanotubos pelo método de CVD sobre os sistemas catalisadores calcinados a 500 °C. Esses sistemas foram colocados em uma barca de cerâmica de 7 cm de comprimento, 2 cm de largura e 2 cm de altura. Os nanotubos de carbono foram crescidos em um forno horizontal, com um tubo de quartzo a 900°C (reator FirstNano, Instituto do Milênio de Nanociências, Laboratório de Nanomateriais do Depto de Física da UFMG), usando etileno (C₂H₄) como fonte de carbono e argônio como gás de arraste. As condições de síntese empregadas foram as mesmas utilizadas em trabalhos anteriores do Laboratório de Nanomateriais do Depto de Física da UFMG, coordenado pelo Dr. Luiz Orlando, colaborador deste projeto (SILVA, 2007). O fluxo de etileno foi fixado a 35 sscm e argônio a 2000 sscm, resultando na razão [C₂H₄]/[Ar] de 1,75%. Em um primeiro momento os sistemas catalisadores permaneceram dentro do forno de síntese sob atmosfera de argônio por 15 minutos até o mesmo atingir a temperatura de 900 °C. Em seguida, os sistemas foram colocados em contato com o gás etileno para o crescimento dos NCs por 20 minutos. Em todas as sínteses foram utilizados 50 mg dos sistemas catalisadores. As sínteses de NCs foram feitas uma de cada vez, para impedir contaminações na fase vapor dos materiais com diferentes composições.

3.5. Caracterização dos materiais obtidos

Os sistemas catalisadores e os NCs foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

3.5.1. Difração de raios X - determinação das diferentes fases presentes nos sistemas antes e depois da síntese dos NCs:

As análises de difração de raios X foram realizadas no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron). Para as medidas realizadas nos sistemas catalisadores sem calcinar, calcinados a 500 °C e tratados em argônio, utilizou-se a linha XRD1-D12A de difração de raios X com incidência de um feixe monocromatizado correspondente a um comprimento de onda $\lambda=1,55044 \text{ \AA}$. Para as análises realizadas nas amostras de nanotubos de carbono, utilizou-se um feixe monocromatizado correspondente a um comprimento de onda $\lambda=1,55039 \text{ \AA}$.

Para as medidas, as amostras foram compactadas em um porta amostra de alumínio, de maneira que a superfície sobre a qual o feixe de raios X incidisse, fosse a mais plana possível. O porta-amostra foi acoplado a um pequeno motor giratório.

3.5.2. Espectroscopia Raman - caracterização estrutural e propriedades eletrônicas dos NCs:

Para as medidas Raman dos NCs obtidos foi utilizado um espectrômetro Raman que consiste de um triplo monocromador (DILOR XY), equipado com um detetor CCD-140k. O espectrômetro possui um microscópio óptico (OLYMPUS BH-2) acoplado para focalizar o feixe do laser na amostra e para coletar a luz retro-espalhada. Para excitar a amostra foram utilizados lasers em 3 diferentes comprimentos de onda: 633,0 nm (laser vermelho), 514,5 nm (laser verde) e 488,0 nm (laser azul). As amostras foram focalizadas utilizando-se uma lente objetiva de 100 x. A potência utilizada nas medidas foi de 1 mW. As amostras foram colocadas em pequenas quantidades em uma lâmina de vidro e posteriormente prensadas com o auxílio de uma segunda lâmina, de modo que a superfície sobre a qual o feixe iria incidir fosse a mais plana possível. Para a construção de cada espectro, foram feitas 5 acumulações de 60 seg cada. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no laboratório do Departamento de Física da UFMG do Prof. Marcos Pimenta, com a supervisão do Prof. Cristiano Fantini.

3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura - caracterização estrutural e morfológica dos sistemas catalisadores e dos nanotubos):

Todos os NCs crescidos e alguns sistemas tratados em argônio foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Centro de Microscopia da UFMG. Para essa análise utilizou-se o equipamento Quanta 200 - FEG - FEI – 2006. As amostras foram medidas sob alto vácuo, utilizando-se os detectores de elétrons secundários e elétrons retroespalhados, com aumentos entre 5000 e 200000 vezes. As medidas foram realizadas nas amostras na forma de pó, as quais foram colocadas sobre uma fita de dupla face de carbono fixada em um porta amostra de alumínio.

3.5.4. Microscopia eletrônica de transmissão - caracterização estrutural e morfológica dos nanotubos de carbono:

Alguns nanotubos crescidos por CVD foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) no Centro de Microscopia da UFMG. O equipamento utilizado foi Tecnai – G2-20-FEI 2006 com tensão de 200 kV. Para as medidas, primeiramente as amostras foram dispersas em isopropanol (da marca Merck) em um banho de ultra-som por 15 min. Uma gota de cada dispersão foi então depositada sobre uma tela de cobre recoberta com um filme fino de carbono, do tipo Holey Carbon (Electron Microscopy Sciences, EUA) e deixada secar naturalmente.

3.5.5. Análise térmica - determinação da estabilidade térmica do material:

As medidas de termogravimetria dos catalisadores sem calcinar e dos NCs sintetizados foram realizadas em um equipamento de análises térmicas TG-DTA simultâneas, modelo SDT 2960 da TA Instruments. Para as medidas das amostras dos sistemas catalisadores utilizou-se 6-10 mg de cada amostra. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/ min, sendo as medidas realizadas até 1000 °C sob atmosfera de ar sintético. Para as medidas dos NCs utilizou-se massas variando entre 2 e 3 mg, uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até 1000 °C e atmosfera de ar sintético. O porta-amostra utilizado para todas as medidas foi um cadinho de alumina.

3.5.6. Adsorção de nitrogênio (BET) - determinação da área superficial dos sistemas catalisadores:

Para as análises utilizou-se o equipamento NOVA 2000 Series da QUANTACHROME Instruments do Laboratório de Materiais e Combustível Nuclear. A área superficial das amostras foi determinada pela adsorção de nitrogênio, utilizando-se a equação BET.

3.5.7. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho - caracterização estrutural e composição dos sistemas catalisadores:

As medidas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas em um equipamento da marca Nicolet, modelo 6700. Os espectros foram coletados na região de $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, com 64 acumulações. As amostras na forma de pó foram colocadas sobre um wafer de Si não dopado (Si intrínseco) o qual é transparente na maior parte da região de interesse e focalizadas com uma objetiva de 10 x, utilizando-se um microscópio Centaurus, acoplado ao equipamento.

4. Resultados e Discussão

4.1. Sistemas catalisadores antes da calcinação

4.1.1. Sistemas catalisadores sem calcinar obtidos pelo método de co-precipitação

Os sistemas catalisadores obtidos pelo método de co-precipitação antes de serem calcinados foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise termogravimétrica.

A FIG. 8 apresenta os difratogramas de raios-X destes materiais. Em todos os difratogramas observam-se as reflexões típicas da estrutura do tipo brucita (JCDPS-7-239), $Mg(OH)_2$, indicando a formação do hidróxido de magnésio em todas as composições. Esse sólido é obtido pela reação de precipitação entre o nitrato de magnésio hexahidratado e o hidróxido de amônio utilizados na síntese dos sistemas catalisadores (Equação 4) (VOGEL, 1979).

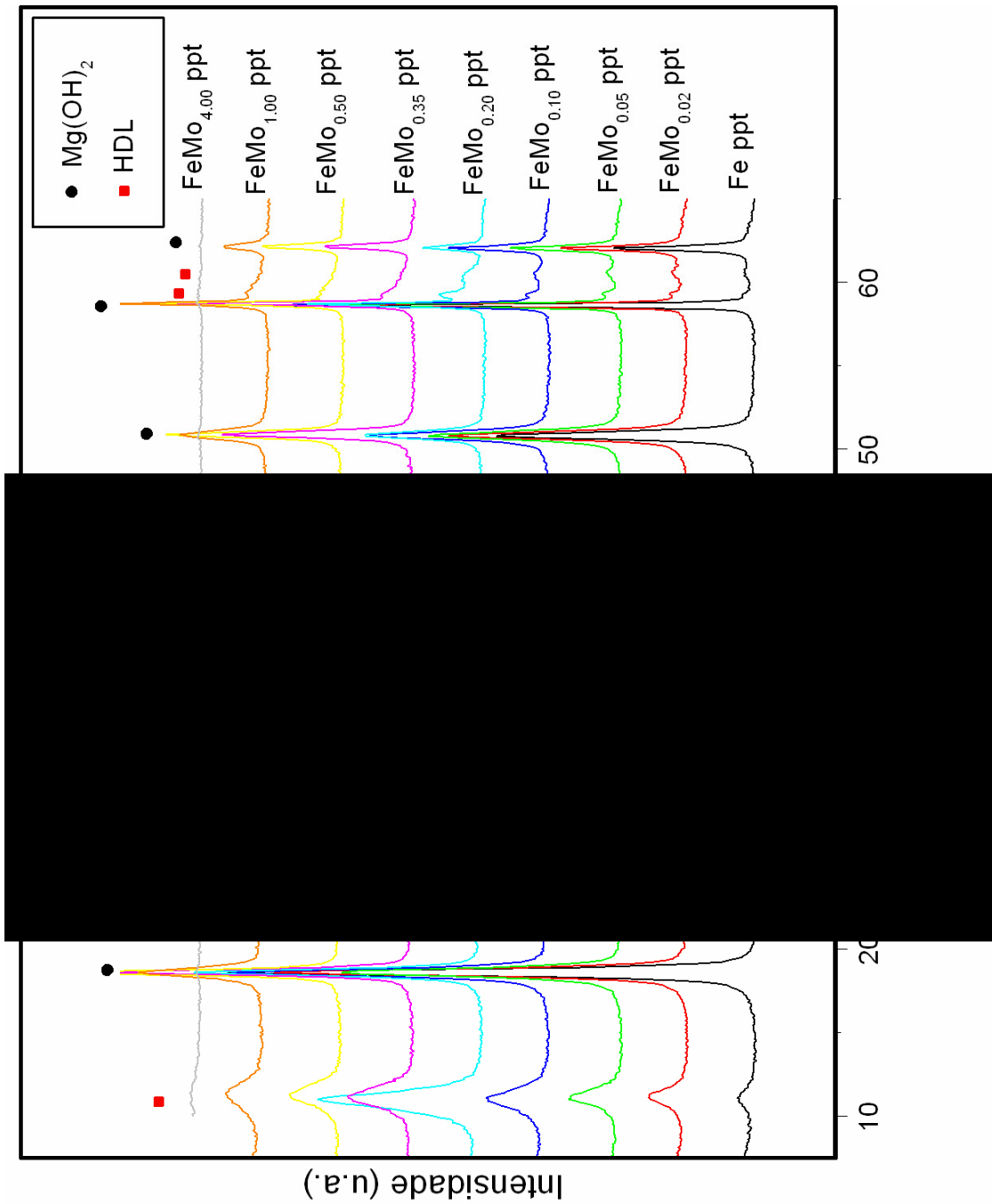
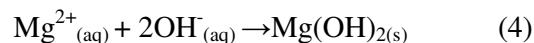


FIGURA 8. Difratogramas de raios X dos sistemas catalisadores FeMo_x, onde x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00 e 4,00, suportados em Mg(OH)₂, obtidos pelo método de co-precipitação sem calcinar.



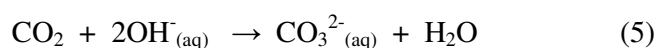
Além dos picos referentes à fase $\text{Mg}(\text{OH})_2$, observam-se, em todas as amostras, reflexões nas posições $2\theta = 11,1^\circ$, $22,3^\circ$, $34,1^\circ$, $46,0^\circ$, $59,3^\circ$ e $60,5^\circ$. Esses valores são coerentes com a formação de uma segunda fase, na qual ocorre uma intercalação de espécies aniônicas entre os planos da estrutura lamelar do hidróxido de magnésio (CONCEIÇÃO et al., 2007). Esta fase constitui um tipo de hidróxido duplo lamelar (LHD), os quais são formados pela substituição isomórfica, em algumas posições, de cátions com número de oxidação (nox) 2+ por cátions com nox 3+ em uma estrutura formada inicialmente somente por cátions divalentes. Embora menos comuns, já foram relatados trabalhos na literatura de compostos HDL formados pela substituição de cátions 2+ por cátions 4+ (DAS et al., 2004). Esse tipo de substituição isomórfica só ocorre quando os cátions envolvidos na reação possuem raios iônicos similares (CREPALDI et al., 1998). Os HDLs contêm ânions intercalados entre as lamelas do hidróxido duplo para compensar a carga positiva resultante da substituição de cátions de maior valência por cátions de menor valência (VACCARI, 1998), podendo conter também moléculas de água. A maioria dos HDLs possui a estrutura ortorrômbica igual à do mineral natural à base de magnésio-alumínio chamado hidrotalcita e, por causa disto, são muitas vezes também chamados de hidrotalcitas (RIVES et al., 1999).

As espécies entre os planos podem ser hidroxilas, acetatos, nitratos, entre outros, provenientes dos sais precursores e da base adicionada, e no caso do carbonato, dos precursores ou da reação entre a água e o CO_2 dissolvido na mesma. Os LHDs possuem fórmula geral $[(\text{M}^{2+})_{1-x}(\text{M}^{3+})_x(\text{OH})_2]^{x+} \text{A}^{m-}_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde M^{2+} representa um cátion metálico divalente; M^{3+} representa um cátion metálico trivalente e A^{m-} representa um ânion intercalado com carga m^- ; x é a razão entre os cátions di e trivalentes e n o número de mols de água. (CREPALDI et al., 1998).

No caso dos sistemas catalisadores estudados nesse trabalho, sintetizados pelo método de co-precipitação, esses HDLs são formados por cátions Mg^{2+} , representando a espécie divalente e por cátions Fe^{3+} , representando a espécie trivalente. A literatura confirma a possibilidade de formação de hidróxidos duplos lamelares de magnésio e ferro (CONCEIÇÃO, 2007), os quais são chamados de piroaurita (CREPALDI et al., 1998). A hidrotalcita formada deriva da estrutura da brucita, onde os íons Mg^{2+} estão

coordenados octaedricamente por grupos hidroxilas. Os octaedros compartilham arestas formando camadas, ou lamelas, neutras, que são unidas umas às outras por ligações de hidrogênio (VACCARI, 1998). Em algumas posições, os íons Mg^{2+} foram substituídos por íons Fe^{3+} , e essas lamelas se tornaram positivas, levando à intercalação de grupos aniônicos entre essas lamelas para garantir a neutralidade da estrutura como um todo.

De acordo com Crepaldi e colaboradores (CREPALDI et al., 1998), a maioria dos compostos tipo hidrotalcitas possui somente um tipo de ânion intercalando as lamelas. E mesmo se o composto possuir dois ou mais tipos de ânions, ele só apresentará uma fase no padrão de difração de raios-X. Os possíveis ânions são os nitratos, provenientes dos precursores utilizados, e carbonatos provenientes da reação entre os íons hidroxila e o CO_2 dissolvido no meio reacional (VOGEL, 1979), já que a reação foi feita em recipiente aberto:



Em todos os difratogramas das amostras precipitadas sem calcinar foram observadas reflexões típicas tanto da brucita ($Mg(OH)_2$), como dos hidróxidos duplos lamelares $[(M^{2+})_{1-x}(M^{3+})_x(OH)_2]^{x+} A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$, (FIG. 8). De acordo com Khan e colaboradores (KHAN et al., 2002), para a formação desses compostos o valor de x deve estar entre $0,1 \leq x \leq 0,5$, ou seja, a razão entre M^{2+}/M^{3+} deve estar entre 9 e 1. Para a formação exclusiva dos HDLs, o valor de x deve estar entre $0,2 \leq x \leq 0,33$, que corresponde à razão M^{2+}/M^{3+} entre 4 e 2. Considerando-se as quantidades iniciais de sais precursores de Mg^{2+} e Fe^{3+} utilizados na síntese dos sistemas catalisadores, a razão esperada entre Mg^{2+}/Fe^{3+} , é de 10,5, valor bem superior à faixa de valores aceitáveis para a formação de fase única tipo HDL. Nos materiais sintetizados, o Mg particiona-se, portanto, em uma fase majoritária de $Mg(OH)_2$ e em uma fase minoritária tipo LHD.

Em nenhum dos difratogramas foram observadas reflexões que podem ser associadas a fases de óxidos de ferro. Isto sugere que todo o ferro está substituindo o magnésio em algumas posições da estrutura tipo brucita para a formação dos HDLs. Similarmente, nenhuma fase de molibdênio pôde também ser indexada. Uma das hipóteses é que o molibdênio possa estar formando compostos não-cristalinos ou com baixa cristalinidade que não podem ser observados por DRX. Outra hipótese é de que o molibdênio possa estar também substituindo o Mg^{2+} em algumas posições (apesar desse tipo de composto nunca ter sido relatado na literatura), desorganizando a estrutura do

hidróxido de magnésio. Esta hipótese é baseada nas mudanças observadas nos difratogramas com a adição crescente de Mo. Observa-se que quanto maior a concentração de molibdênio, menor a cristalinidade das fases observadas por DRX (FIG. 1), uma vez que os picos se tornam mais alargados e menos intensos. Na amostra $\text{FeMo}_{4,00}$ ppt somente é possível observar essas fases quando o difratograma dessa espécie é analisado isoladamente (FIG. 9).

Outra observação importante é que com a adição de Mo a proporção da fase tipo hidrotalcita aumenta, passando por um máximo em $x = 0,20$. A distância interlamelar (calculada a partir da reflexão d_{003} , próxima a $2\theta = 11^\circ$), embora dependa ligeiramente da composição, tem valor médio de $8,0 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Este valor representa um acréscimo de $3,2 \text{ \AA}$ ao espaçamento da brucita pura ($4,8 \text{ \AA}$) e sugere a intercalação de ânions nitrato (e possivelmente alguma quantidade de carbonato) (RIVES et al., 1999), descartando a possibilidade de intercalação de ânions molibdatos (MoO_4^{2-}). Estes últimos são mais volumosos e difíceis de serem intercalados (RIVES et al., 1999). Twu e Dutta registram um espaçamento de $11,2 \text{ \AA}$ para hidrotalcitas à base de Li/Al-MoO_4 que estaria de acordo com os valores estimados por eles de $4,8$ e $5,2 \text{ \AA}$ para duas geometrias do ânion molibdato (TWU & DUTTA, 1992). Outra observação tirada da análise dos difratogramas é o deslocamento de todos os picos da fase LHD para maiores valores de 2θ a partir da composição $\text{Mo}_{0,35}$, indicando uma diminuição do parâmetro de rede. Esta diminuição pode estar associada à saída de cátions Mo^{n+} . Como discutido na próxima sessão, a formação de molibdato de magnésio foi observada em todos os sistemas com concentração de Mo acima de $0,35 \text{ mol}$ após calcinação a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Nossa hipótese então é que a partir de uma determinada concentração ($> 0,2 \text{ mol}$) parte do Mg se associa a íons contendo Mo, provavelmente ânions molibdatos, formando precursores, de baixa cristalinidade, que vão gerar a fase molibdato de Mg. À medida que o teor de Mo aumenta, mais estruturas bimetálicas de Mg e Mo são formadas, reduzindo a cristalinidade do material e diminuindo a fração de Mg(OH)_2 .

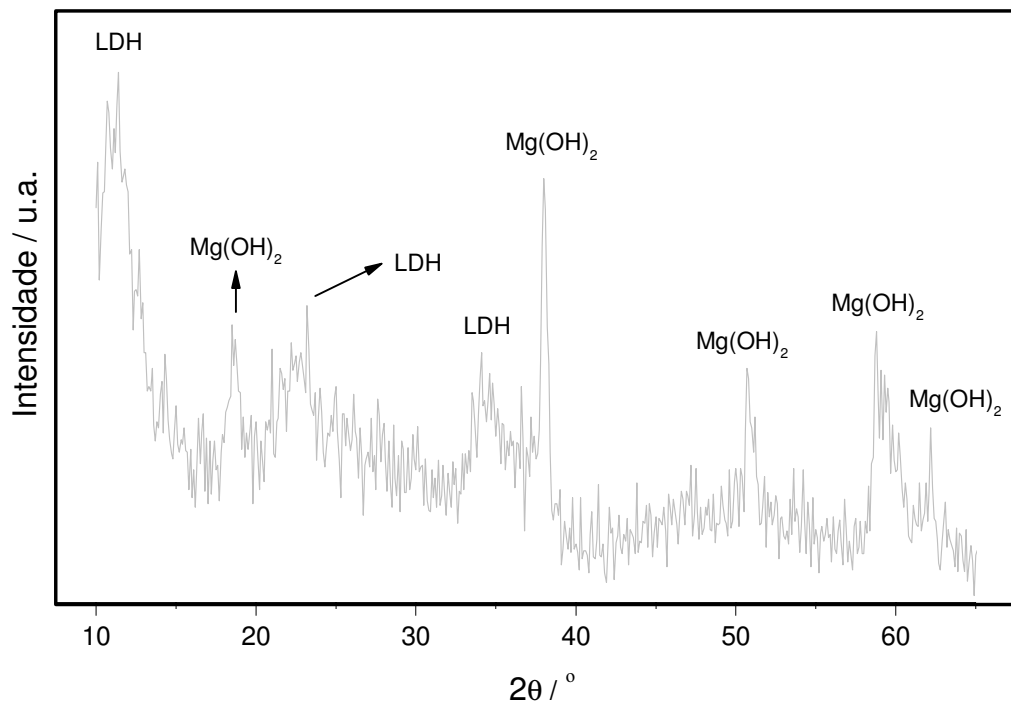


FIGURA 9. Difratoograma do sistema catalisador $\text{FeMo}_{4,00}$ ppt, suportado em Mg(OH)_2 , obtido pelo método de co-precipitação, sem calcinar.

Os catalisadores sem calcinar obtidos pelo método de co-precipitação também foram caracterizados por espectroscopia de absorção no infravermelho e análises térmica (FIG. 10, 11 e 12, respectivamente).

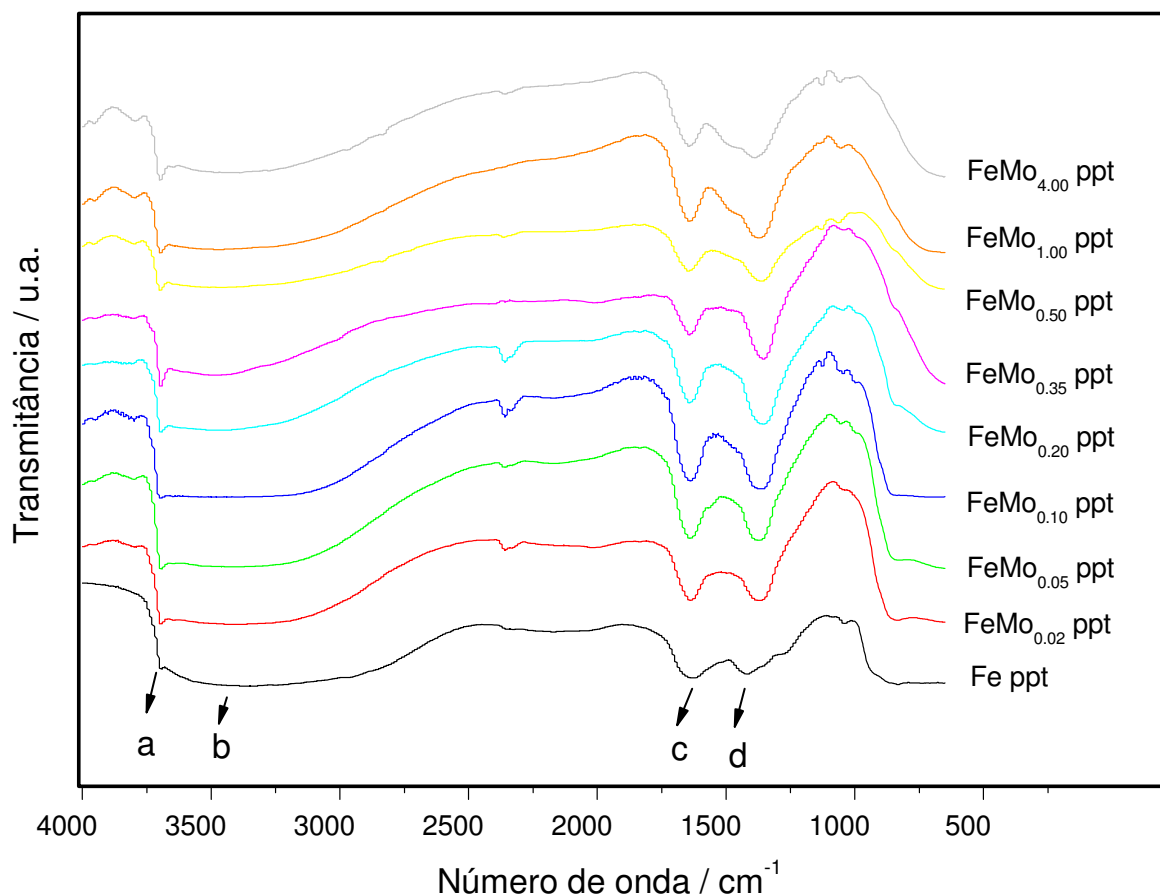


FIGURA 10. Espectros na região do infravermelho dos sistemas catalisadores FeMo_x , onde $x = 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em $\text{Mg}(\text{OH})_2$, obtidos pelo método de co-precipitação, sem calcinar.

As principais bandas de absorção na região do infravermelho, dos compostos ppt sem calcinar, estão identificadas na FIG. 10 com as letras a-e. Essas bandas correspondem às seguintes vibrações:

- a – Estiramento dos grupos hidroxila da brucita $3707,0 \text{ cm}^{-1}$ (WYPYCH et al., 2005);
- b – Vibração associada ao grupo OH da água – $3448, 4 \text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN et al., 1979);
- c – Deformação angular das moléculas de água adsorvida ou entre as lamelas dos compostos tipo hidrotalcitas – $1652,5 \text{ cm}^{-1}$ (CONCEIÇÃO et al., 2007; WYPYCH et al., 2005);
- d – Vibração associada aos íons nitratos – $1430, 0 \text{ cm}^{-1}$ (MENG, et al., 2004);

As bandas identificadas por a, b, c, podem ser associadas à estrutura típica da brucita (FROST, et al., 1999; YPYCH et al., 2005). E a banda nomeada como d, referente à vibração associada aos íons nitrato, é referente aos íons nitrato provenientes do sal de magnésio.

A presença de bandas provenientes somente da estrutura da brucita e do ânion da síntese pode ser explicada, pois muitas das ligações presentes na brucita, estão presentes nas hidrotalcitas. Sendo assim, é de se esperar que algumas bandas de absorção sejam típicas para ambos os compostos. Além disso, os sistemas catalisadores são formados por uma mistura de compostos, entre eles a brucita e os HDLs. De acordo com o DRX dessas amostras (FIG. 8), os picos referentes ao hidróxido de magnésio são bem mais intensos do que os picos referentes aos HDLs. Então essa fase deve estar presente em maior quantidade e possuir bandas mais intensas de absorção no espectro infravermelho.

As FIG. 11 e 12 apresentam, respectivamente, as curvas termogravimétricas (curvas TG) e as curvas termogravimétricas derivadas (curvas DTG) dos sistemas catalisadores, sem calcinar, obtidos pelo método de co-precipitação.

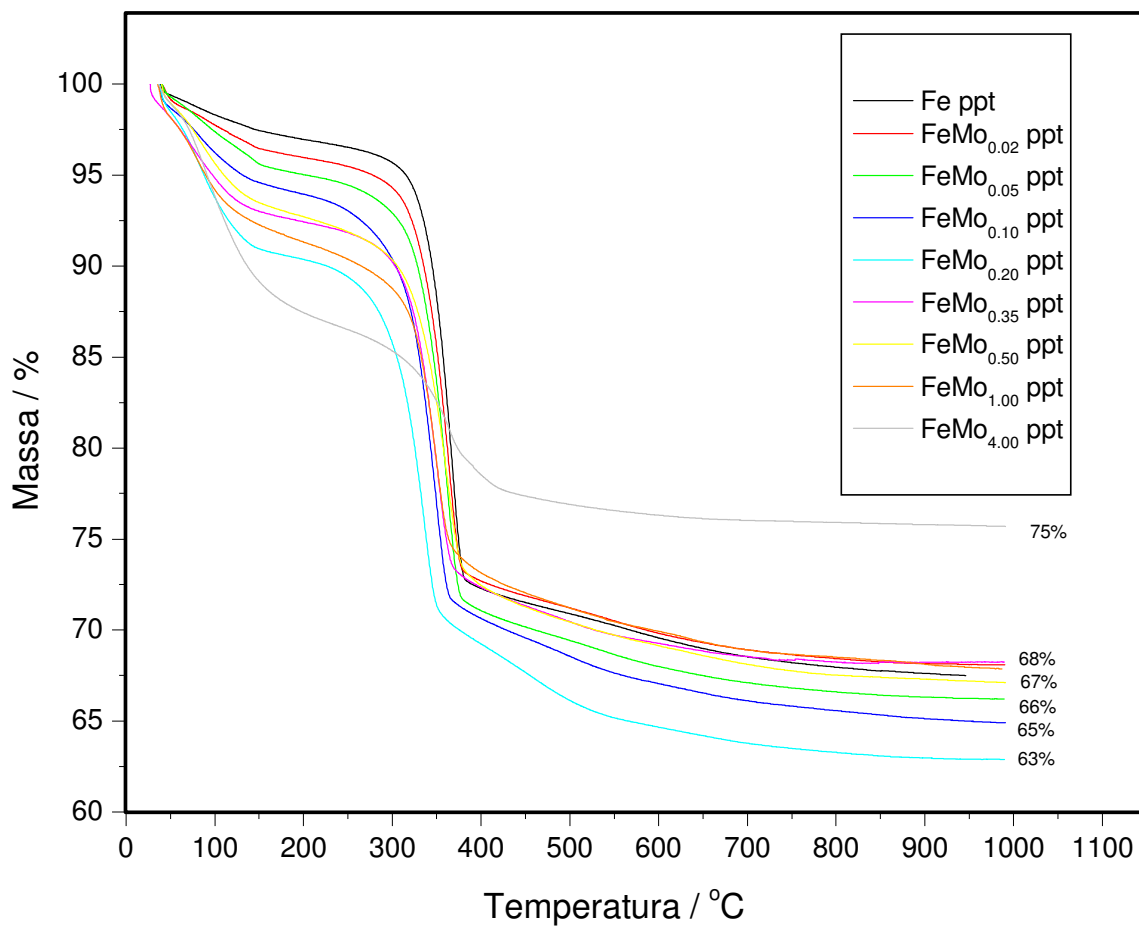


FIGURA 11. Curvas TG dos sistemas catalisadores FeMo_x , onde $x=0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em $\text{Mg}(\text{OH})_2$, obtidos pelo método de co-precipitação, sem calcinar.

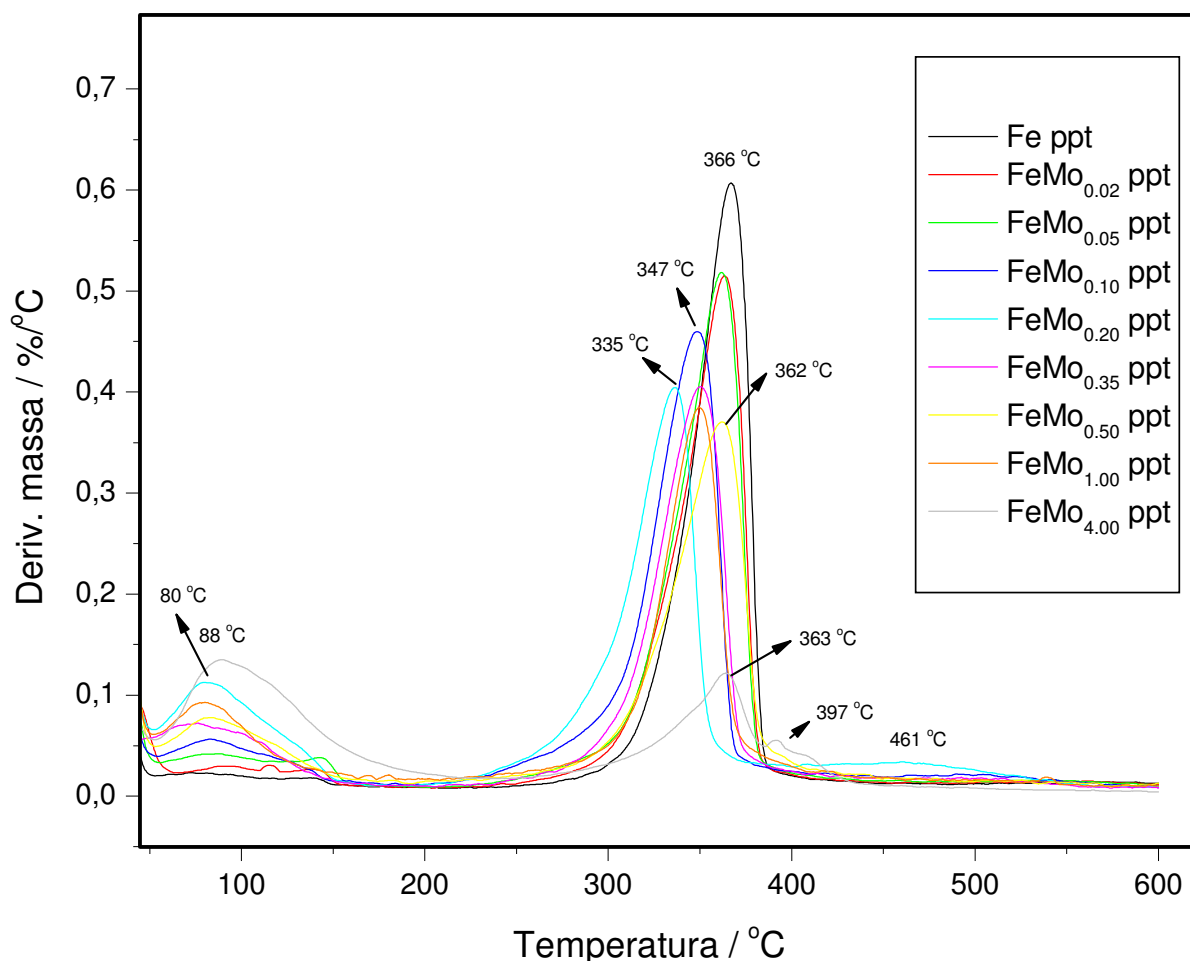


FIGURA 12. Curvas DTG dos sistemas catalisadores FeMo_x , onde $x = 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em $\text{Mg}(\text{OH})_2$, obtidos pelo método de co-precipitação, sem calcinar.

A perda total de massa dos sistemas FeMo_x ppt sem calcinar com $x = 0; 0,02; 0,35; 0,50; 1,00$ foi próxima de 32 %. Essa perda aumentou para 34% para o sistema onde $x = 0,5$; 35 % para $x = 0,10$; e 37 % para $x = 0,20$, voltando a diminuir para o sistema $\text{FeMo}_{4,00}$ ppt, onde a perda de massa foi de 24 % .

Os sistemas apresentaram duas perdas principais, uma na faixa entre 50 e 150 °C e outra na faixa entre 220 °C e 420 °C.

De acordo com Meng e colaboradores, os compostos do tipo hidrotalcitas realmente apresentam duas perdas de massas, uma delas em temperaturas abaixo de 230

°C e a outra ocorre com taxa máxima de decomposição na curva DTG a 350 °C (MENG, et al., 2004). A primeira perda refere-se à remoção de moléculas de água adsorvidas nas superfícies do material e intercaladas entre as camadas dos HDLs (PALMER et al., 2009). Para esses tipos de compostos a primeira perda de massa é de 20 %. Em nenhum dos sistemas catalisadores analisados, a porcentagem de massa perdida foi próxima a esse valor. Os maiores valores de perda de massa referente à água adsorvida foi de 10 % para a amostra $\text{FeMo}_{0,20}$ ppt e 13 % para a amostra $\text{FeMo}_{4,00}$ ppt. Esses valores podem ser explicados devido ao fato dessas amostras não serem compostas somente pela fase dos hidróxidos duplos lamelares.

A segunda perda de massa nos hidróxidos duplos lamelares, com máximos de temperatura próximos de 350 °C, refere-se à desidroxilação da estrutura dos HDLs e perda de compostos voláteis e ânions (carbonatos, nitratos, cloretos, etc) (MENG et al., 2004; PALMER et al., 2009).

Para analisarmos a perda de massa do hidróxido de magnésio presente nesses sistemas catalisadores, foi feita a análise térmica do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ puro, obtido pelo método de co-precipitação. As curvas TG e DTG obtidas para essa amostra são apresentadas na FIG. 13.

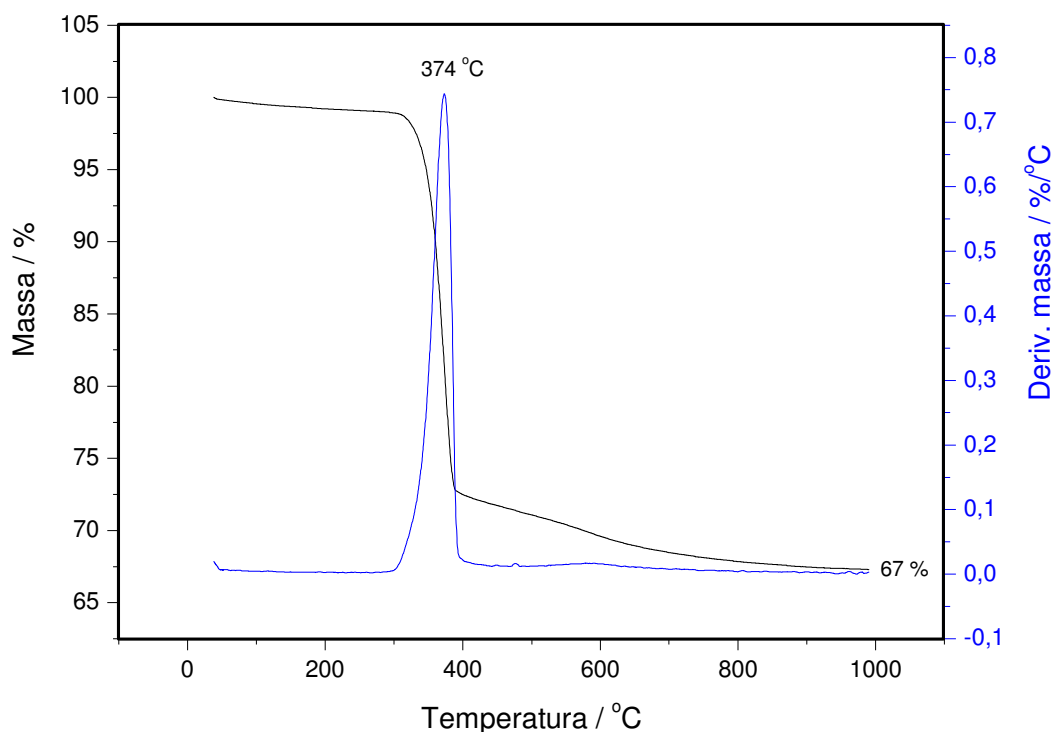
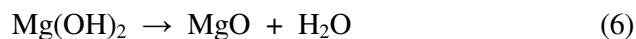


FIGURA 13. Curvas de TG/DTG do hidróxido de magnésio, $Mg(OH)_2$, sintetizado pelo método de co-precipitação.

O hidróxido de magnésio preparado pelo método de co-precipitação, apresentou uma perda grande de massa de 27%, com taxa máxima de decomposição na curva DTG em 374 °C, e uma outra perda de 6% em uma larga faixa de temperatura (entre 400 e 900 °C). Essas perdas podem ser atribuídas à desidroxilação da brucita, conforme equação:



Considerando-se que a amostra fosse composta somente pelo hidróxido de magnésio, a perda de massa esperada em uma análise térmica seria de 30,87 %. Esse valor é um pouco menor do que o valor obtido pela análise de TG. Nadhi e colaboradores obtiveram resultados similares aos obtidos neste trabalho (FIG. 13) em uma publicação recente (NADHI, et al., 2009). De acordo com os pesquisadores essa perda de massa maior do que a esperada pode ser atribuída a impurezas da amostra.

Essas impurezas podem ser os íons nitratos do sal precursor de magnésio, ou íons amônio do agente precipitante da síntese.

Observa-se que o $Mg(OH)_2$ apresenta uma perda de massa em temperaturas próximas à segunda perda de massa dos HDLs. Sendo assim, conclui-se que a segunda perda de massa das amostras ppt sem calcinar refere-se não somente à desidroxilação da estrutura do tipo hidrotalcita, como também à desidroxilação do hidróxido de magnésio.

A menor perda total de massa foi observada para o sistema $FeMo_{4,00}$ ppt (24%). Essa amostra perdeu 10% de água de adsorção e 13% de desidroxilação e/ou ânions e impurezas. Esses resultados corroboram a interpretação do difratograma de raios X dessa amostra (FIG. 8). As reflexões dos compostos do tipo hidrotalcita e brucita nessa amostra apresentaram intensidades muito baixas comparadas com as demais amostras, além de picos alargados. Estes resultados reforçam a idéia de que esta composição contém uma terceira fase não-cristalina diferente dos demais sistemas.

Os perfis das curvas TG/DTG das outras amostras são bem similares (FIG. 11 e 12). A amostra $FeMo_{0,2}$ ppt apresentou a maior perda comparada aos outros sistemas. Além disso, a segunda perda de massa dessa amostra está deslocada para temperaturas menores com relação às outras amostras. O valor mais elevado da primeira perda de massa dessa amostra indica que a mesma possui maior quantidade de água adsorvida superficialmente do que os outros sistemas catalisadores. Uma indicação desse maior grau de hidratação pode ser observado nas fotos dos sistemas catalisadores ppt sem calcinar. A amostra $FeMo_{0,2}$ ppt é a única que apresenta uma coloração mais clara (FIG. 14), o que pode indicar um maior grau de hidratação. O fato dessa amostra também apresentar uma temperatura máxima, referente à segunda perda de massa, deslocada para valores inferiores de temperatura mostra que a mesma deve conter uma maior quantidade de compostos do tipo hidrotalcitas do que as outras amostras. Apesar dos hidróxidos duplos lamelares serem obtidos utilizando-se uma faixa de valores entre cátions 2+ e 3+ ou outros cátions com nox diferentes, a concentração total dos cátions e ânions nessa amostra deve ser mais favorável para a formação dos compostos do tipo hidrotalcitas. De fato, como será discutido posteriormente, várias mudanças observadas nos sistemas estudados ocorrem a partir deste valor de concentração de Mo. As pequenas diferenças entre as temperaturas de perda de massa dos diferentes sistemas catalisadores podem ser explicadas pelas diferentes concentração de cátions, ânions, água de adsorção e entre as lamelas (MENG et al., 2004), diferentes quantidades de

cada fase e existência de outras fases que não puderam ser identificadas por difração de raios X.

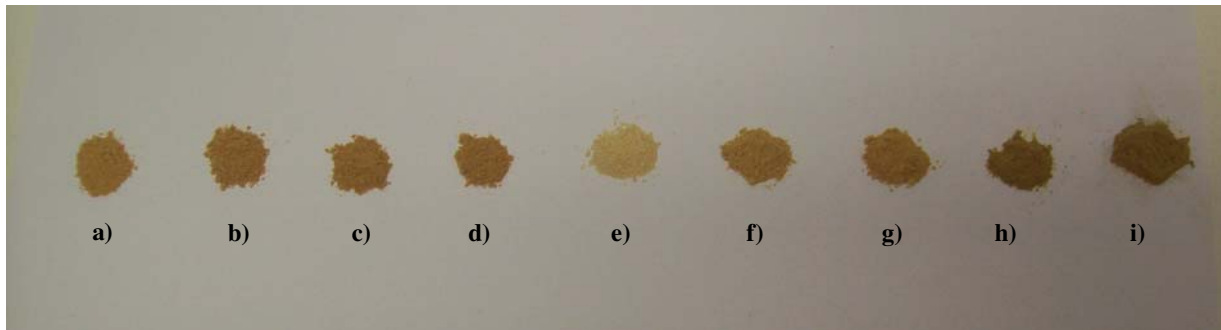


FIGURA 14. Imagens das amostras dos sistemas catalisadores, a) Fe ppt; b) $\text{FeMo}_{0,02}$ ppt; c) $\text{FeMo}_{0,05}$ ppt; d) $\text{FeMo}_{0,10}$ ppt; e) $\text{FeMo}_{0,20}$ ppt; f) $\text{FeMo}_{0,35}$ ppt; g) $\text{FeMo}_{0,50}$ ppt; h) $\text{FeMo}_{1,00}$ ppt; i) $\text{FeMo}_{4,00}$ ppt, sem calcinar.

4.1.2. Sistemas catalisadores sem calcinar obtidos pelo método de impregnação

Assim como os sistemas catalisadores sem calcinar obtidos pelo método de coprecipitação, os sistemas obtidos pelo método de impregnação foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise termogravimétrica.

A FIG. 15 apresenta os difratogramas das amostras obtidas pelo método de impregnação:

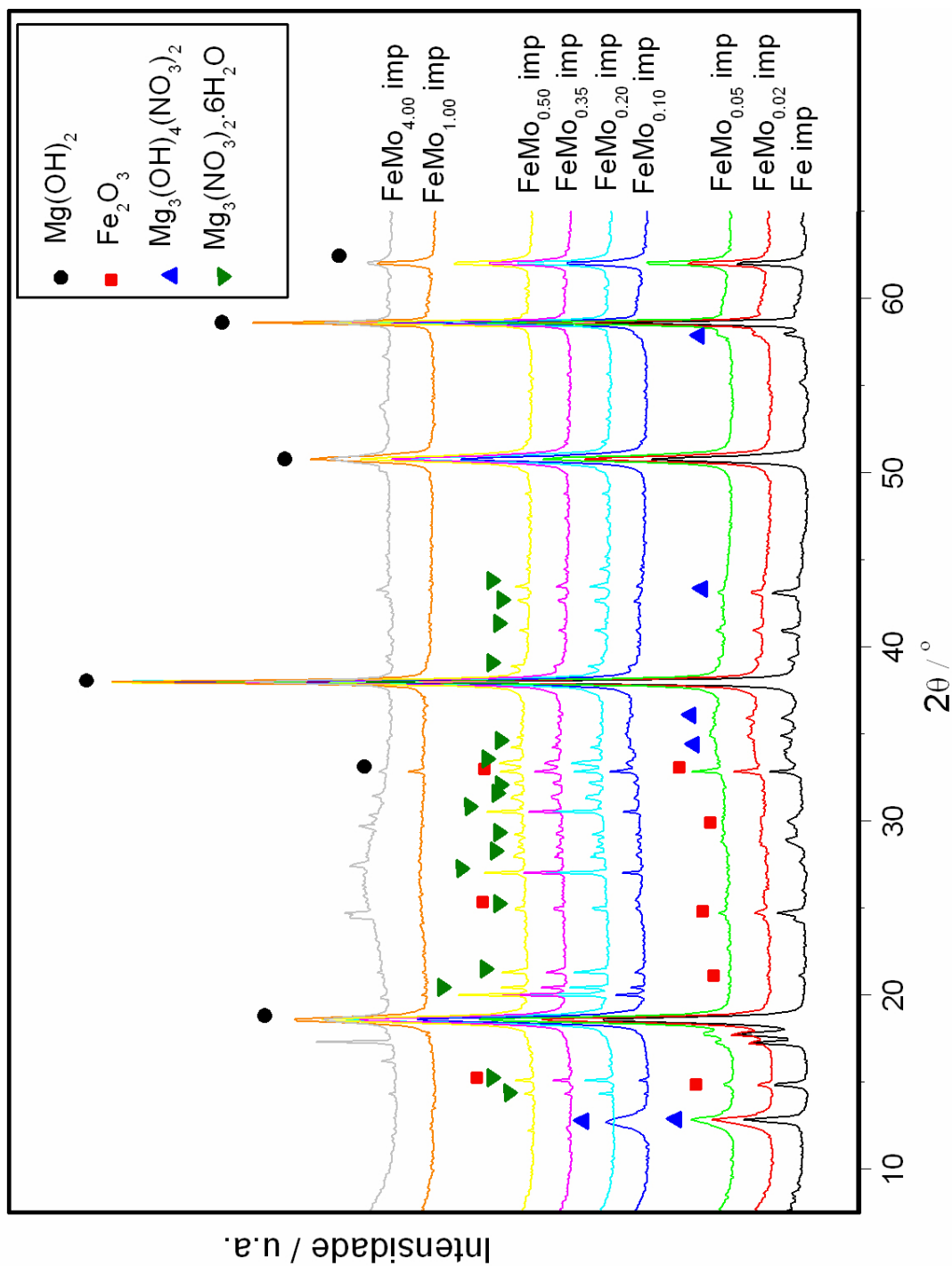
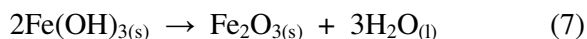


FIGURA 15. Difratogramas dos sistemas catalisadores FeMo_x , onde $x=0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em Mg(OH)_2 , obtidos pelo método de impregnação, sem calcinar.

Os difratogramas dos materiais preparados por impregnação, sem calcinar, FeMox imp, com x = 0; 0,02; 0,05 apresentaram reflexões das fases Mg(OH)₂ (JCPDS = 7-239) (utilizada como matriz na impregnação), da fase de ferro Fe₂O₃ (JCPDS = 21-920) e da fase hidróxido nitrato de magnésio, Mg₃(OH)₄(NO₃)₂ (JCPDS = 26-1221). A fase de ferro detectada na amostra é um óxido de Fe(III) com estrutura da hematita.

Durante o método de impregnação o hidróxido de magnésio é disperso em etanol. Apesar de pouco solúvel, uma pequena quantidade deste hidróxido dissolve-se em água e em soluções alcoólicas. Sendo assim, o meio reacional da síntese dos sistemas catalisadores imp é ligeiramente básico, o que favorece a formação do sólido hidróxido de ferro (III) a partir dos íons Fe³⁺ provenientes do sal nitrato de ferro (VOGEL, 1979). Esse composto é termodinamicamente instável e com o tempo pode transformar-se em diferentes compostos de ferro, entre eles a hematita (SCHUWERTMANN et al., 2000), de acordo com a seguinte equação:



Os picos referentes a essa fase são pouco intensos devido à pequena quantidade de íons hidróxido no meio reacional.

Pela formação da fase Mg₃(OH)₄(NO₃)₂, observa-se que realmente o hidróxido de magnésio não permanece insolúvel e sem reagir durante o processo de impregnação. Nesse caso, ele reage parcialmente com os íons nitratos provenientes do precursor de ferro(III), para formar uma fase intermediária de hidróxido/nitrato de magnésio. Auer, Mastalir e colaboradores relatam a formação dessa fase em diferentes reações de formação de óxidos (AUER et al., 1999; MASTALIR et al., 2007).

Nos sistemas FeMox, com x = 0,10; 0,20; 0,35 e 0,50, observa-se além das fases da estrutura tipo brucita e da hematita, uma fase bem definida de nitrato de magnésio (JCPDS 1-349). No sistema contendo 0,1 mol de molibdênio ainda é possível observar uma reflexão típica da fase hidróxido nitrato de magnésio. Apesar dos difratogramas desses sistemas não apresentarem evidências de uma fase de molibdênio, pode-se concluir que o mesmo modifica a formação e constituição das fases. A presença de íons de Mo nesses sistemas leva à formação do nitrato de magnésio puro, em que os íons nitrato são provenientes do sal precursor de ferro.

Já nos dois sistemas contendo maiores concentrações de molibdênio: $\text{FeMo}_{1,00}$ e $\text{FeMo}_{4,00}$, as fases de nitrato de magnésio hexahidratado e a fase de óxido de ferro não são mais observadas. O difratograma da amostra $\text{FeMo}_{1,00}$ imp apresenta somente reflexões típicas da brucita. Isto sugere a formação de estruturas de baixa cristalinidade que não podem ser detectadas por DRX. Finalmente, no difratograma do sistema $\text{FeMo}_{4,00}$ imp além da fase hidróxido de magnésio, observam-se picos bem definidos de outra fase, que não pôde ser indexada com os padrões disponíveis. Pela análise da FIG. 15 observou-se que os difratogramas das amostras obtidas pelo método de impregnação sem calcinar são muito complexos, não sendo possível identificar todos os picos.

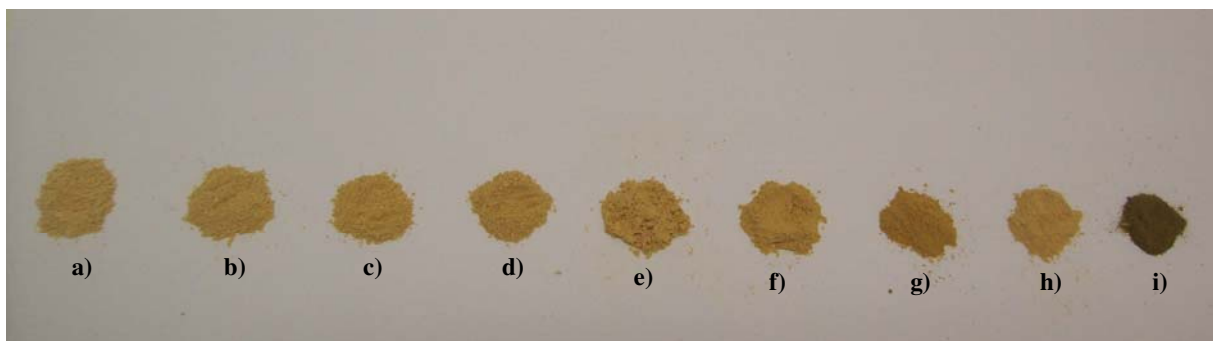


FIGURA 16. Imagens das amostras dos sistemas catalisadores, a) Fe imp; b) $\text{FeMo}_{0,02}$ imp; c) $\text{FeMo}_{0,05}$ imp; d) $\text{FeMo}_{0,10}$ imp; e) $\text{FeMo}_{0,20}$ imp; f) $\text{FeMo}_{0,35}$ imp; g) $\text{FeMo}_{0,50}$ imp; h) $\text{FeMo}_{1,00}$ imp; i) $\text{FeMo}_{4,00}$ imp, sem calcinar.

Apesar da presença de todas essas fases nos sistemas obtidos pelo método de impregnação, a principal estrutura detectada é a do próprio hidróxido de magnésio, utilizado como material suporte.

As fases nos sistemas imp apresentaram picos de difração com menor largura à meia altura e intensos quando comparados aos picos das fases dos sistemas obtidos pelo método de co-precipitação. Essas características podem indicar fases mais cristalinas. Esse fato é esperado, pois a principal característica de uma reação de impregnação é que todas as transformações ocorrem na superfície do material sólido sobre o qual a impregnação vai ocorrer. Como a estrutura desse sólido já está formada, ele participará somente em baixa extensão de outras reações, como aconteceu nos sistemas descritos anteriormente. Já as reações que acontecem durante o método de co-precipitação, são

mais efetivas. Todos os materiais que participam da reação estão inicialmente na forma solúvel, então é muito mais provável a formação de soluções sólidas e substituições isomórficas que acontecem em toda a estrutura do material formado e que envolvem todos os cátions presentes na solução que vai ser precipitada.

A FIG. 17 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho dos sistemas catalisadores, sem calcinar, obtidos pelo método de impregnação.

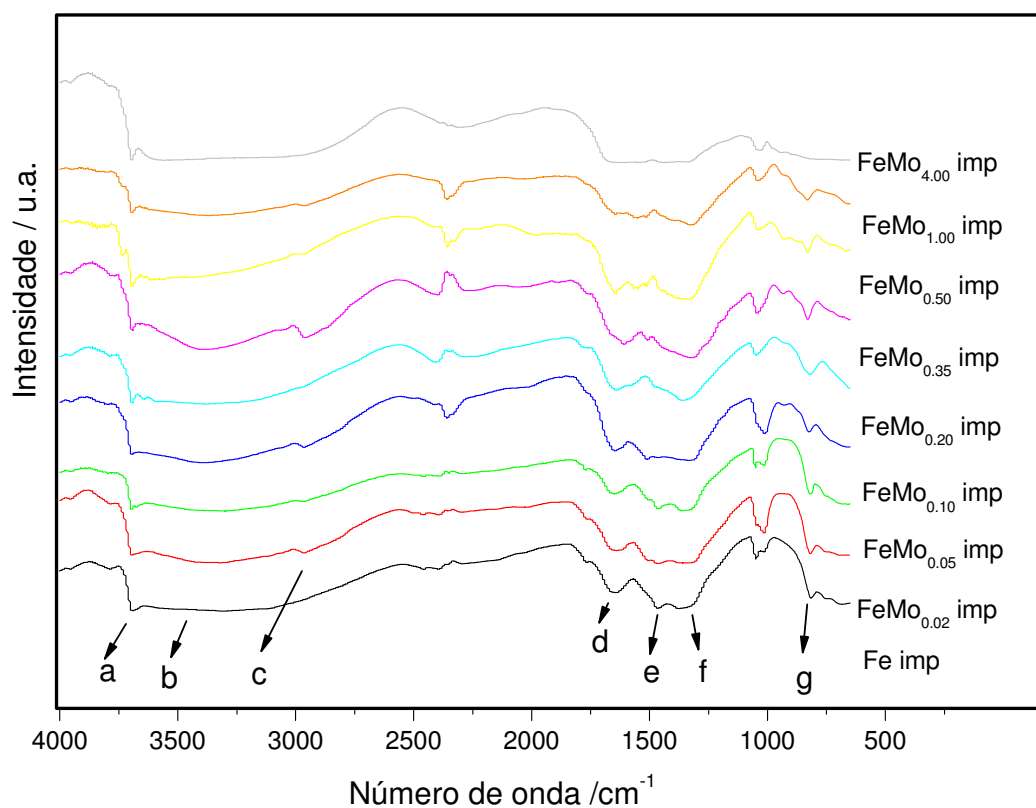


FIGURA 17. Espectros na região do infravermelho dos sistemas catalisadores FeMo_x, onde x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00 e 4,00, suportados em Mg(OH)₂, obtidos pelo método de impregnação, sem calcinar.

As principais bandas de absorção na região do infravermelho, dos compostos obtidos pelo método de impregnação, sem calcinar, estão identificadas na FIG. 17 com as letras a até h. Essas bandas correspondem às seguintes vibrações:

- a - Estiramento dos grupos hidroxila da brucita – $3703,0 \text{ cm}^{-1}$ (WYPYCH et al., 2005);
- b - Estiramento OH da água e álcoois – $3450,0 \text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN et al., 1979);
- c - Deformação axial C-H – $2973,3 \text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN et al., 1979);
- d - Deformação angular das moléculas de água adsorvida na brucita (WYPYCH et al., 2005) – $1655,0 \text{ cm}^{-1}$ e deformação axial assimétrica NO_2 (SILVERSTEIN et al., 1979);
- e - Vibração associada aos íons nitratos – $1458,0 \text{ cm}^{-1}$ (MENG, et al., 2004);
- f - Vibração simétrica NO_2 $1317,1 \text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN et al., 1979);
- g - Deformação axial da ligação N-O – $820,4 \text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN et al., 1979).

Assim como os sistemas obtidos pelo método de co-precipitação, os sistemas imp apresentam bandas de absorção característica do hidróxido de magnésio (bandas a, b, d) (FROST, et al., 1999; YPYCH et al., 2005). A banda de absorção próxima de 3000 cm^{-1} , indicada na FIG. 17 pela letra c é referente à absorção das ligações C-H do acetato do sal precursor acetato de molibdênio dímero. Em todos os espectros de absorção dos sistemas catalisadores impregnados, observam-se 3 bandas que podem ser associadas às diferentes absorções dos grupos nitratos (letras d, e, h). Ao contrário dos sistemas precipitados, que são filtrados e lavados continuamente após a síntese, os sistemas impregnados e secos em um rotaevaporador e em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ para a evaporação do solvente. Sendo assim, todos os íons precursores (nitratos, acetatos e impurezas) permanecem nas amostras e só serão realmente eliminados após tratamento térmico. A eliminação desses compostos voláteis e de impurezas são observadas pelas curvas da análise termogravimétrica e derivada da análise, das amostras imp, que estão evidenciadas nas FIG. 18 e 19.

Nas FIG. 18 e 19 são apresentadas as curvas TG e DTG obtidas para os sistemas catalisadores, sem calcinar, obtidos pelo método de impregnação.

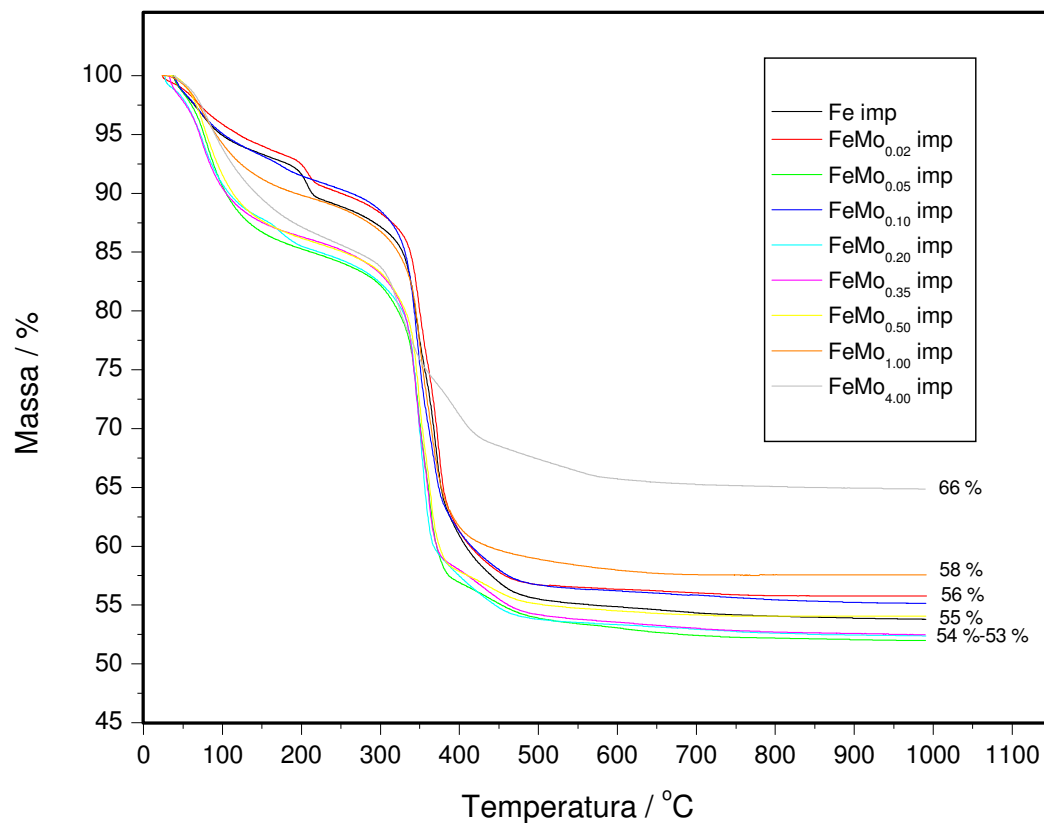


FIGURA 18. Curvas termogravimétricas dos sistemas catalisadores FeMo_x, onde x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00 e 4,00, suportados em Mg(OH)₂, obtidos pelo método de impregnação, sem calcinar.

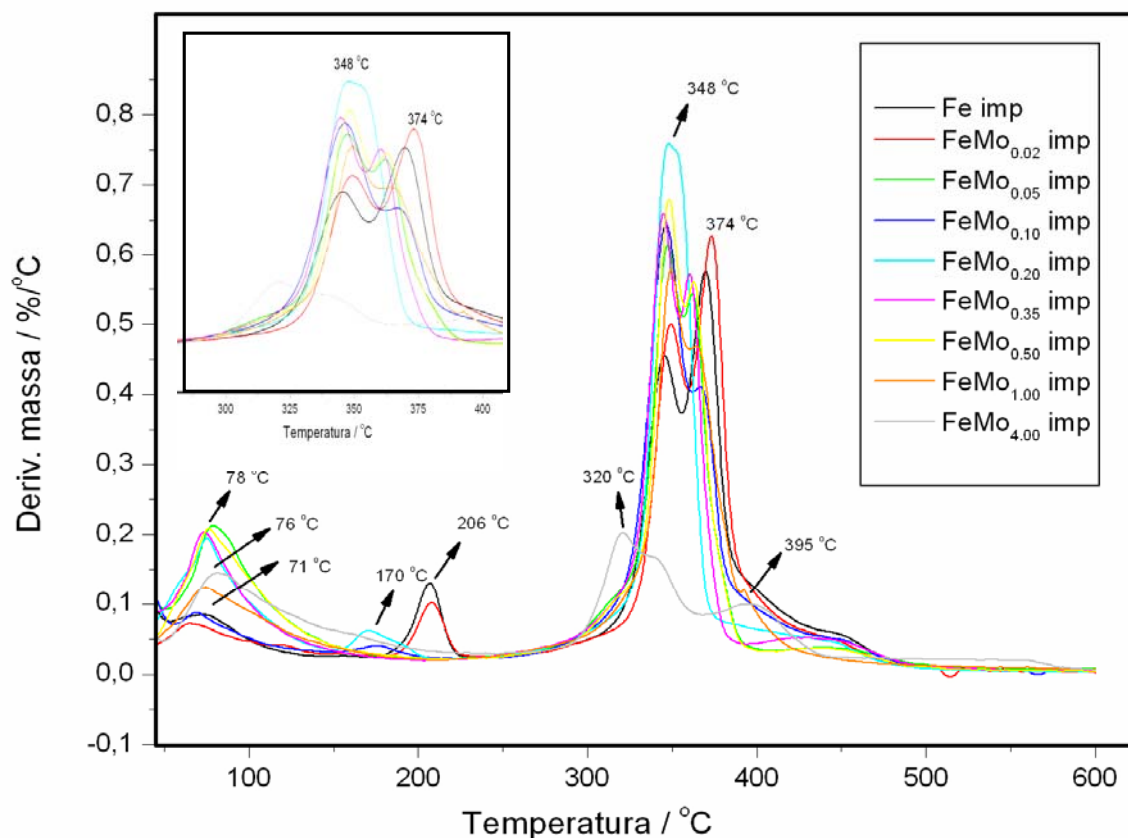


FIGURA 19. Curvas de DTG dos sistemas catalisadores FeMo_x , onde $x=0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em $\text{Mg}(\text{OH})_2$, obtidos pelo método de impregnação, sem calcinar. A direita detalhe dos picos de DTG entre 300 e 450 °C.

Como os sistemas impregnados apresentaram um maior número de fases e consequentemente um maior número de picos nos difratogramas de raios X e maior número de bandas de absorção na região do infravermelho, eles também apresentaram curvas de TG/DTG mais complexas com várias regiões de perda de massa. Por isso os valores das perdas de massa, assim como as temperaturas máximas das perdas das amostras dos sistemas catalisadores, sem calcinar, obtidos pelo método de impregnação, serão apresentados na forma de tabela para uma melhor visualização dos resultados (TAB. 2).

TABELA 2. Valores das perdas de massa (em porcentagem), temperaturas máxima de perda ($^{\circ}\text{C}$) e resíduo (em porcentagem) das amostras catalisadores FeMo_x , onde $x = 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em $\text{Mg}(\text{OH})_2$, obtidos pelo método de impregnação, sem calcinar.

Amostra	1 ^a perda		2 ^a perda		3 ^a perda		4 ^a perda		Res. (%)
	m (%)	t ($^{\circ}\text{C}$)	m (%)	t ($^{\circ}\text{C}$)	m (%)	t ($^{\circ}\text{C}$)	m (%)	t ($^{\circ}\text{C}$)	
Fe imp	7	72	5	207	14	345	20	370	54
$\text{FeMo}_{0,02}$ imp	6	64	5	208	14	349	19	373	56
$\text{FeMo}_{0,05}$ imp	15	79	18	347	11	362	3	515	53
$\text{FeMo}_{0,10}$ imp	11	67	5	175	21	346	8	366	55
$\text{FeMo}_{0,20}$ imp	11	75	4	170	26	348	5	430	54
$\text{FeMo}_{0,35}$ imp	12	74	18	345	10	361	5	431	55
$\text{FeMo}_{0,50}$ imp	13	76	29	348	3	438	-	-	55
$\text{FeMo}_{1,00}$ imp	10	74	32	349	-	-	-	-	58
$\text{FeMo}_{4,00}$ imp	13	81	12	321	6	393	3	500	66

Todos os sistemas catalisadores apresentaram uma primeira perda de massa variando de 6 a 15 % em valores máximos de temperatura variando de 67 a 81 $^{\circ}\text{C}$. Essa perda refere-se à saída de água de hidratação, água adsorvida ou ainda de compostos voláteis (WANG, et al, 1998) como o álcool etílico utilizado na síntese das amostras dos sistemas imp sem calcinar. As amostras FeMo_x imp, onde $x = 0; 0,02; 0,10$ e $0,20$ apresentaram uma segunda perda pequena com valores próximos de 5 % em massa, em temperaturas variando de 170 a 207 $^{\circ}\text{C}$. Essa perda está associada à saída de compostos de nitrogênio provenientes do nitrato de ferro presente nas amostras. Apesar dos picos desse composto não terem sido observados pela técnica de difração de raios X, sua presença, mesmo que em baixa concentração é provável no produto obtido pela impregnação, pois os íons nitratos estão presentes no meio reacional. Além disso, as curvas TG/DTG do reagente nitrato de ferro nonanhidratato puro, utilizado na síntese, mostra perdas de massa dos compostos de nitrogênio em faixas de temperaturas variando entre 150 $^{\circ}\text{C}$ e 318 $^{\circ}\text{C}$ (FIG. 20).

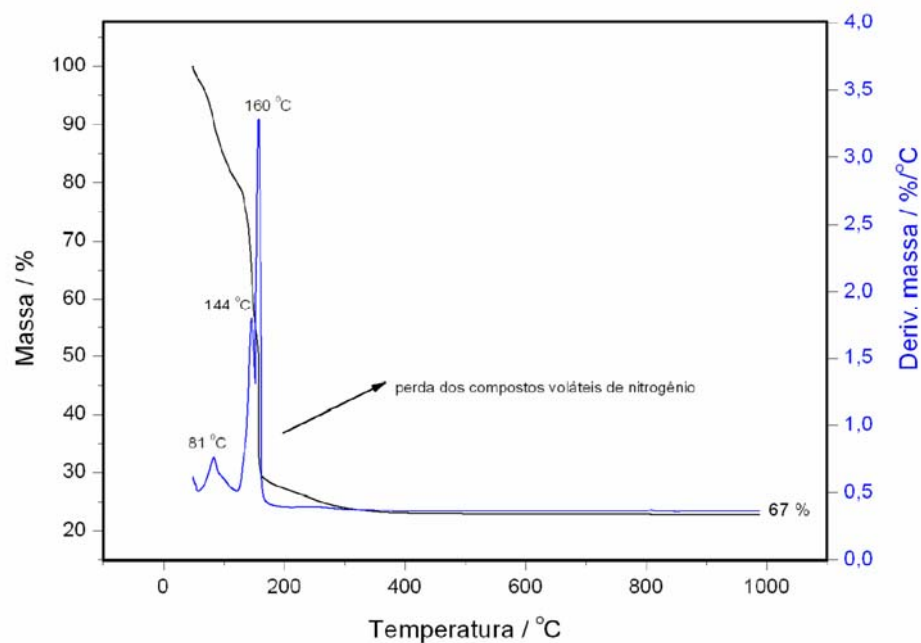


FIGURA 20. Curvas de TG/DTG do sólido nitrato de ferro nonahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

As demais perdas dos sistemas catalisadores imp, com exceção da amostra $\text{FeMo}_{4,00}$ imp, iniciando-se em temperaturas próximas de 250 °C e terminando em temperaturas próximas de 480 °C, referem-se à desidroxilação da estrutura do hidróxido de magnésio (NADHI, et al., 2009) e a perda de compostos de nitrogênio, provenientes do nitrato de magnésio e hidróxido nitrato de magnésio. A desidroxilação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que foi sintetizado (FIG. 13) inicia-se em temperaturas próximas a 290 °C e possui taxa máxima de decomposição em 370 °C. Já o nitrato de magnésio, apresenta a perda de massa referentes aos compostos de nitrogênio em temperaturas variando-se entre 370 °C e 480 °C (FIG. 21). Nas curvas TG/DTG de algumas amostras dos sistemas catalisadores imp, como por exemplo, as amostras $\text{FeMo}_{0,20}$ imp e $\text{FeMo}_{0,35}$ imp é possível distinguir as duas regiões referentes à desidroxilação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e a perda dos compostos de nitrogênio do nitrato de magnésio. Contudo, em outras amostras essa distinção não é possível. Existem muitos fatores que afetam as temperaturas de ocorrências de fenômenos de perda de massa em uma análise térmica. Entre esses fatores estão a quantidade de água adsorvida nos materiais, os diferentes tipos de

compostos presentes, as forças de atração entre os mesmos, as massas moleculares desses compostos, a cristalinidade do material, entre outros, por isso é difícil estabelecer as temperaturas exatas de decomposição ao ar de sistemas contendo misturas complexas de fases, como no caso dos catalisadores obtidos por impregnação (PALMER et al, 2009).

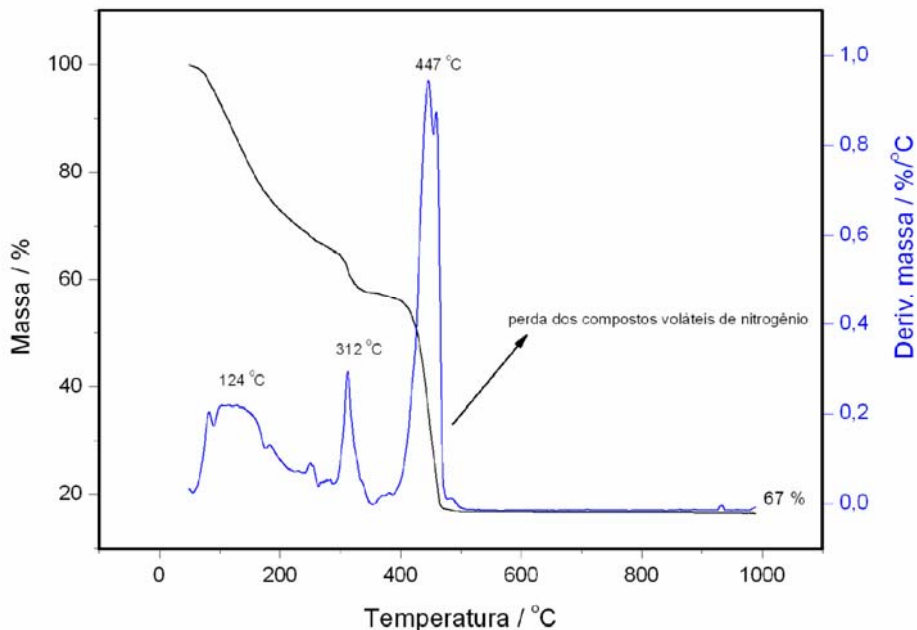


FIGURA 21. Curvas de TG/DTG do sólido nitrato de magnésio hexahidratado, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Finalmente, a amostra $FeMo_{4,00}$ imp, apresenta além da primeira perda, uma segunda região de perda com três picos DTG centrados em 318 °C, 390 °C e 543 °C. A perda em 390 °C refere-se à desidroxilação do hidróxido de magnésio e a perda em 543 °C, aos compostos voláteis nitrogenados provenientes do nitrato de magnésio (esse pico é pouco intenso e essa fase não foi observada por DRX), conforme já discutido anteriormente para os outros sistemas. Já o primeiro pico próximo a 318 °C pode ser atribuído à perda de compostos voláteis da estrutura do diacetato de molibdênio. Essa proposta de perda baseia-se nas perdas observadas nas curvas TG/DTG do reagente utilizado na síntese, acetato de molibdênio dímero (FIG. 22).

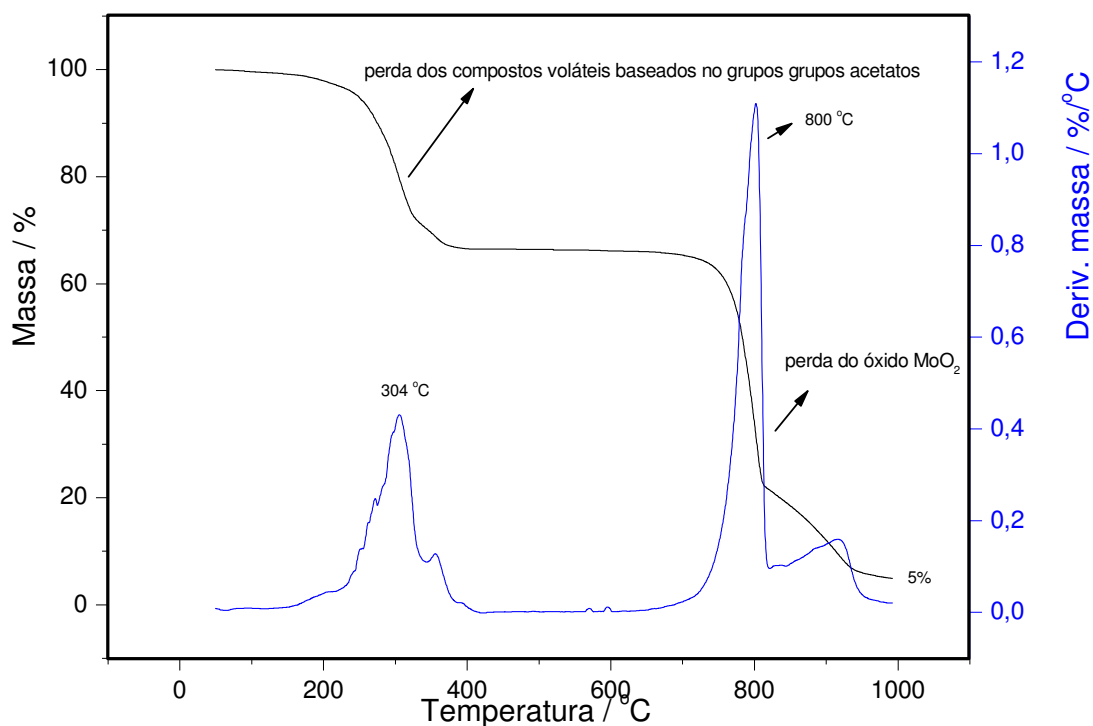


FIGURA 22. Curvas de TG/DTG do sólido acetato de molibdênio dímero, $\text{Mo}_2(\text{OCOCH}_3)_4$.

De acordo com as curvas TG/DTG do acetato de molibdênio dímero, esse reagente sofre uma primeira perda em temperaturas próximas a 304 °C de 33 %. Realizando-se os cálculos baseados na massa molecular desse composto e na massa em porcentagem do resíduo dessa perda, conclui-se que todos os compostos orgânicos da estrutura são perdidos nessa faixa de temperatura e que o composto formado após essa oxidação, é o trióxido de molibdênio, MoO_3 . Esse óxido é decomposto em temperaturas próximas a 800 °C, formando o dióxido de molibdênio. O MoO_2 por sua vez possui temperatura de sublimação entre 820 °C e 920 °C (SILVA FILHO et al., 2005), fato observado na segunda e terceira perda de massa desse composto. Após essas duas decomposições, observa-se um pequeno resíduo de apenas 5 %, referente a impurezas da amostra.

Apesar da perda de massa do acetato de molibdênio dímero com o aquecimento levar à sublimação do dióxido de molibdênio, nenhum evento em temperaturas próximas de 800 °C-900 °C foi observado na curva TG da amostra $\text{FeMo}_{4,00}$ imp (FIG. 23). Sendo assim, na presença de outros metais, o Mo provavelmente não se decompõe

formando o MoO_3 , mas sim formando outro composto mais estável. Essa proposição é confirmada pelos difratogramas de raios X dessa amostra calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ sob ar e a $900\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de argônio que evidencia a formação de molibdato de magnésio, como discutido nos próximos capítulos.

4.2. Sistemas catalisadores calcinados a 500 °C

4.2.1. Sistemas catalisadores calcinados a 500 °C obtidos pelo método de co-precipitação

Os sistemas catalisadores, obtidos pelo método de co-precipitação, calcinados a 500 °C foram caracterizados por difração de raios X e adsorção de nitrogênio.

Os sistemas catalisadores obtidos pelo método de co-precipitação calcinados 500 °C também foram caracterizados por adsorção de nitrogênio. Os valores de área superficial calculados pela equação B.E.T. foram similares para todas as amostras sendo próximo de 100 m²/g.

A FIG. 23 apresenta os difratogramas das amostras calcinadas obtidas pelo método de co-precipitação.

Após a calcinação a 500 °C/ ar/1h, observa-se em todos os materiais que ocorreu a desidratação da estrutura do tipo brucita Mg(OH)₂, formando o óxido de magnésio, MgO ou solução-sólida de ferro em MgO (FIG. 23). As reflexões nos valores de 2θ iguais a: 36,85 °, 42,85 °, 62,30 °, 74,60 ° e 79,00 ° são típicas do óxido de magnésio com estrutura cristalina cúbica típica do mineral periclásio (JCDPS-45-946). Observa-se também o aparecimento de uma fase de ferro, com pico principal no valor de 2θ igual a 35,35 ° que pode ser indexado à presença dos compostos magnésio-ferrita ou magnetita.

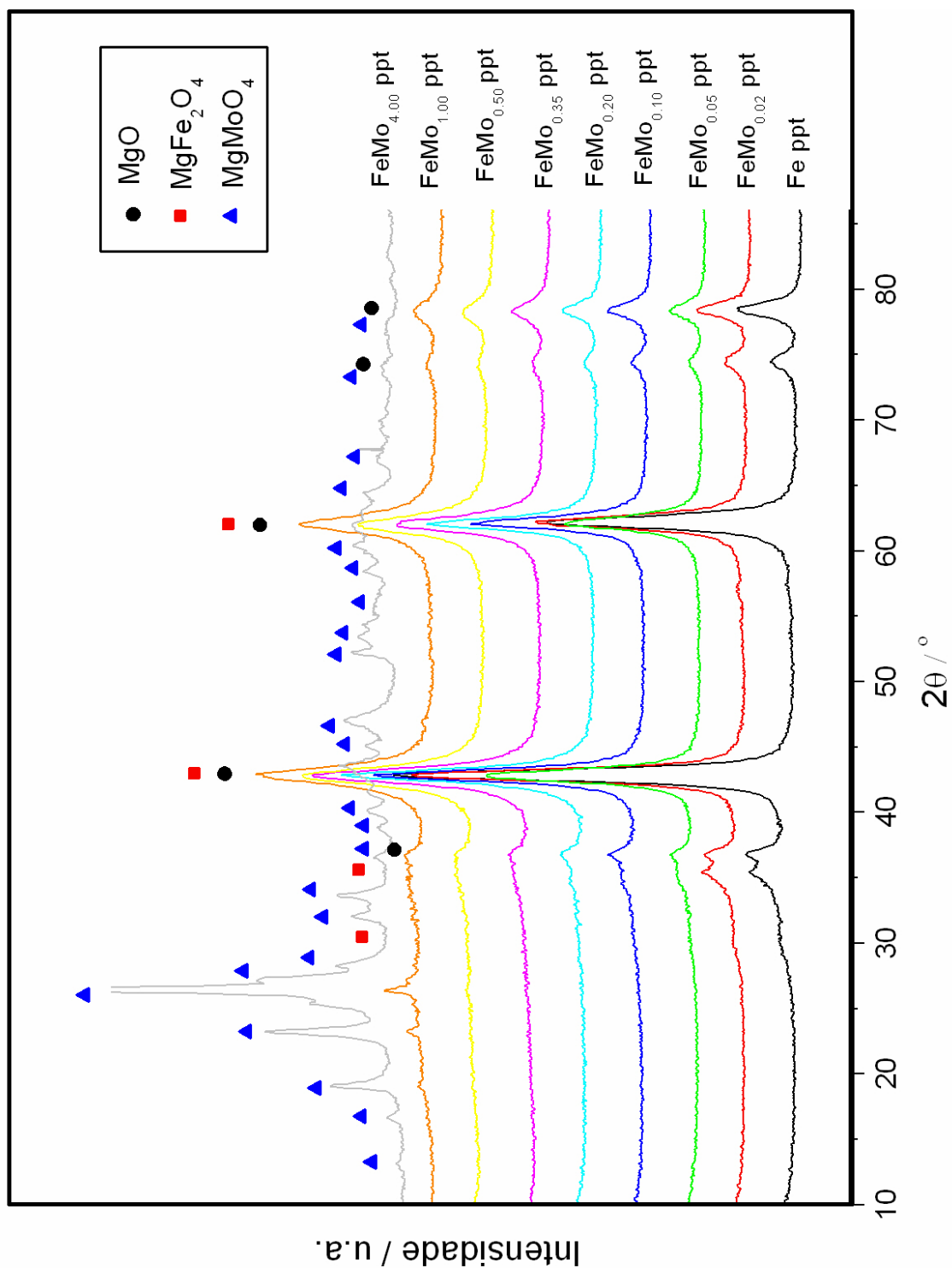


FIGURA 23. Difratogramas dos sistemas catalisadores FeMo_x , onde $x = 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em MgO , obtidos pelo método de coprecipitação, calcinados 500°C .

Tanto a fase magnésio-ferrita (MgFe_2O_4) como a fase magnetita (Fe_3O_4) apresentam o mesmo padrão de difração de raios X (JCDPS-36-398 e JCDPS-19-629, respectivamente), devido à semelhança entre as estruturas desses dois compostos (MITTAL et al., 2009). A magnésio-ferrita possui uma estrutura do tipo espinélio e a magnetita possui a estrutura do tipo espinélio invertido. A estrutura do tipo espinélio, pode ser entendida como a combinação de duas estruturas, uma octaédrica e uma tetraédrica. Ela possui a fórmula geral do tipo AB_2O_4 (A = cátion com carga +2 e B = cátion com carga +3), onde os íons A ocupam posições nos sítios tetraédricos e os íons B ocupam posições nos sítios octaédricos. Na magnésio-ferrita, os íons Mg^{2+} ocupam os sítios do tetraedro e o Fe^{3+} ocupam posições nos octaedros (HOLEC et al., 2009). A estrutura da magnetita, do tipo espinélio invertido, possui fórmula geral $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$, onde os íons A^{2+} e metade dos íons B^{3+} ocupam sítios octaédricos, e a outra metade dos íons B^{3+} ocupam sítios tetraédricos. Sendo assim, a magnetita é formada por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , em que os cátions Fe^{2+} e metade dos cátions Fe^{3+} estão em sítios octaédricos e o restante dos cátions Fe^{3+} está localizado em sítios tetraédricos. Devido à essa estrutura, muitas vezes a fórmula da magnetita é escrita como $\text{FeO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ (SCHWERTMANN et al., 2000).

A partir de dados da literatura (SPRETZ et al., 2000, GE et al., 2001; COQUAY et al., 2002; ZHANG et al., 2007;) e da análise por espectroscopia Mössbauer de sistemas catalisadores, com composições similares, sintetizados anteriormente pelo nosso grupo (TEIXEIRA, 2007), conclui-se que a fase que se forma com a calcinação dos compostos a 500 °C em ar é a magnésio-ferrita. A formação dessa fase indica que o ferro está bem disperso na matriz cerâmica. Essa característica é favorável para a síntese de NCs, pois a dispersão do ferro, evita a formação de aglomerados que não são ativos para a síntese de NCs (NING et al., 2006).

As fases MgO e MgFe_2O_4 são observadas em todos os difratogramas dos sistemas catalisadores com exceção da amostra $\text{FeMo}_{4,00}$ ppt, cujo difratograma apresenta somente reflexões típicas da fase molibdato de magnésio (JCDPS-21-961) (FIG. 24). Essa fase, embora com baixa intensidade, começa a ser observada no sistema catalisador $\text{FeMo}_{0,50}$ ppt.

Na FIG. 25, observa-se que quanto maior a concentração de molibdênio, menores são as intensidades e mais largos são os picos referentes às fases MgO e MgFe_2O_4 . Esse resultado sugere que a formação da fase MgMoO_4 é mais favorável nestas condições do que as outras fases de Mg. O alargamento e a baixa intensidade dos

picos das fases ferrita de magnésio e do óxido de magnésio sugerem também a formação de soluções sólidas. Tanto o ferro pode entrar na estrutura do óxido de magnésio, formando uma solução sólida $Mg_{1-x}Fe_xO$, como o ferro pode substituir alguns posições do magnésio na estrutura do molibdato, dando origem à solução sólida $Mg_{1-x}Fe_xMoO_4$. A substituição de sítios Mg^{2+} por Fe^{3+} no molibdato de magnésio é possível devido à proximidade dos valores dos seus raios iônicos (BARROS, 2003), tendo sido observada por Xu e colaboradores em catalisadores Fe/MgMoO₄ (XU et al., 2004). Por outro lado, uma cuidadosa observação dos picos referentes à fase periclásio revela a ocorrência de um deslocamento para menores valores de 2θ para concentrações acima de $x=0,10$ mol de Mo, indicando um aumento no parâmetro de rede do MgO. O fato de o parâmetro de rede aumentar pode ser provocado ou pela saída de Fe^{+3} ou pela entrada de íons ferroso (Fe^{2+}) na estrutura do MgO. Os raios iônicos considerados foram: $Fe^{2+} = 0,077$ nm; $Fe^{3+} = 0,069$ nm, $Mg^{2+} = 0,072$ nm (CALLISTER, 2002).

A ocorrência de substituição de sítios de Mg por Fe explica o não aparecimento de uma fase de ferro no difratograma da amostra FeMo_{4,00} ppt, e o alargamento gradativo dos picos do MgO nos sistemas catalisadores FeMo_x, com x variando de 0 a 1,00.

Li e colaboradores também relatam que assim como o ferro pode substituir algumas posições do magnésio na estrutura do molibdato de magnésio, o níquel também pode substituir o magnésio, formando uma solução sólida (LI et al., 2007). A fase molibdato de magnésio também é conhecida como o óxido duplo MoO₃MgO (SHANG et al., 2009). Como abordado no capítulo 2, muitos pesquisadores têm utilizado esta fase pura ou dopada com Fe e Ni para a síntese de NCs (CUI et al., 2008; LIU et al., 2005; SHANG et al., 2009). Mais detalhes sobre a influência dessa fase na síntese dos NCs serão discutidos no capítulo referente à síntese de NCs.

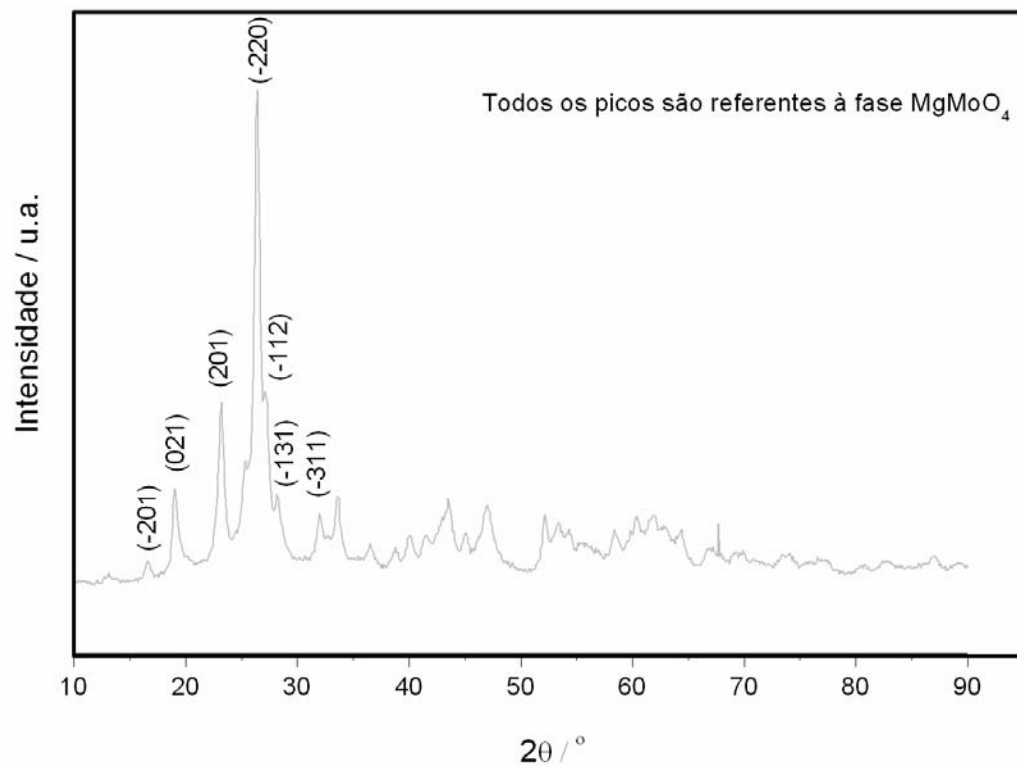


FIGURA 24. Difratoograma do sistema catalisador FeMo_{4,00} ppt, suportado em MgO, obtido pelo método de co-precipitação, calcinado a 500 °C.

4.2.2. Sistemas catalisadores calcinados a 500 °C obtidos pelo método de impregnação

Os valores de área superficial, calculados pela equação B.E.T. dos sistemas sem calcinar obtidos pelo método de impregnação foram muito parecidos, sendo próximos a 75 m²/g. Observa-se que esse valor é menor do que o valor aproximado de área superficial obtido para as amostras precipitadas, indicando que as fases introduzidas na impregnação formam-se nos poros do suporte Mg(OH)₂.

A FIG. 25 apresenta os difratogramas dos sistemas catalisadores, calcinados a 500 °C, obtidos pelo método de impregnação.

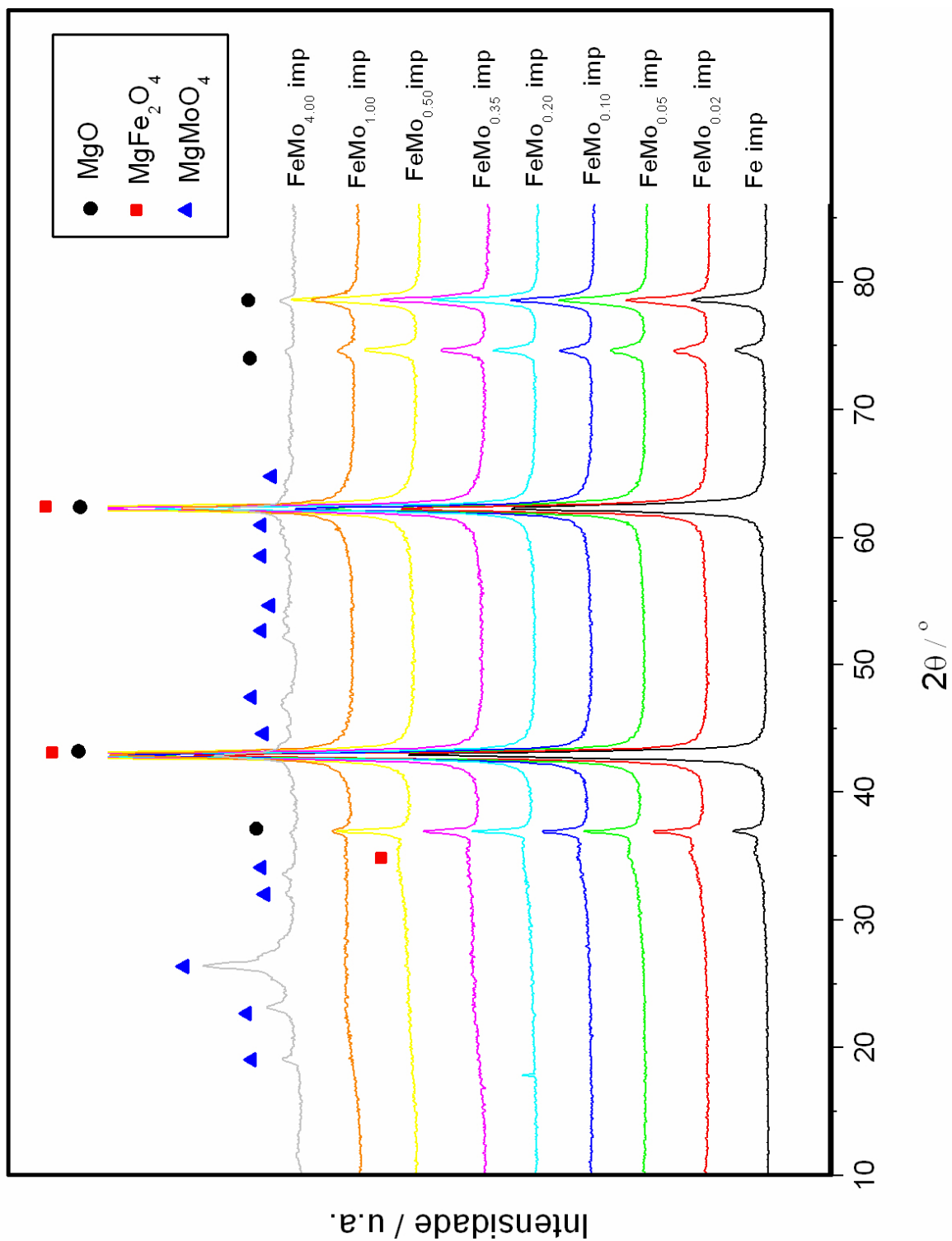


FIGURA 25. Difratomogramas dos sistemas catalisadores FeMo_x, onde x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00 e 4,00, suportados em MgO, obtidos pelo método de impregnação, calcinados 500 °C.

Assim como nos sistemas obtidos pelo método de co-precipitação, as fases de óxido de magnésio ou solução sólida de ferro em MgO e ferrita de magnésio são observadas nas amostras contendo menores concentrações de molibdênio nos sistemas imp calcinados a 500 °C. Contudo, o principal pico da fase de ferro, situado em 2θ igual à 35,50 °apresenta uma intensidade baixíssima e está muito alargado em comparação aos difratogramas das amostras obtidas pelo método de co-precipitação e ao padrão de DRX para essa fase (JCDPS-36-398). Essa pico pouco intenso e alargado é visto com dificuldade crescente nas amostras FeMo_x imp, com $x \leq 0,50$. Nos sistemas $\text{FeMo}_{1,00}$ imp e $\text{FeMo}_{4,00}$ imp, a fase ferrita de magnésio não é mais observada e começam a aparecer as reflexões da fase molibdato de magnésio (apesar de não ser possível observar picos bem definidos da fase MgMoO_4 no difratograma da amostra $\text{FeMo}_{1,00}$ imp, pode-se detectar uma região larga entre os valores de 2θ onde há a presença dos principais picos dessa fase). Como discutido anteriormente, a substituição de posições do Mg^{2+} explica a não existência de picos da fase ferrita de magnésio ou de outras fases contendo ferro nos difratogramas das amostras com $x=1,00$ e $4,00$ mol de Mo. Além da fase de molibdato as amostras $\text{FeMo}_{1,00}$ imp e $\text{FeMo}_{4,00}$ imp apresentam também reflexões da fase MgO-periclásio. Na amostra $\text{FeMo}_{1,00}$ imp os picos referentes à fase MgO são muito mais intensos do que àqueles referentes à fase MgMoO_4 (FIG.25). Já no sistema $\text{FeMo}_{4,00}$ imp, a intensidade dessas duas fases é praticamente a mesma. Essa relação é melhor visualizada quando o difratograma dessa amostra é apresentado individualmente (FIG. 26). De acordo com a relação estequiométrica dos elementos Mg e Mo na fase MgMoO_4 observa-se que para a formação dessa fase são necessários 1 mol de magnésio e 1 mol de molibdênio. A razão estequiométrica inicial de Mg/Mo calculada para essa síntese foi 11,5/4,0. Considerando-se que todo o magnésio e molibdênio presentes nos precursores de partida estão também presentes no produto final, ou seja, que as perdas dos compostos desses dois metais não foram significativas, esperava-se que a proporção final de magnésio fosse quase o triplo de molibdênio. Esse fato justifica a presença de ambas as fases: MgO e MgMoO_4 , pois todo o magnésio em excesso que não reagiu com o molibdênio, ficou na forma de óxido de magnésio. Essa proposição é muito provável, pois a perda de material em um sistema obtido pelo método de impregnação é realmente pequena. Todos os cátions presentes nas soluções

durante a síntese permanecem na fase sólida, uma vez que esses sistemas não passam por nenhum método de filtração e somente de evaporação.

Contrariamente ao difratograma do sistema $\text{FeMo}_{4,00}$ imp, no sistema com essa mesma composição obtido pelo método de co-precipitação observam-se apenas picos referentes à fase molibdato (FIG. 24). Apesar das quantidades estequiométricas dos sais precursores de magnésio e molibdênio utilizados nessa síntese terem sido as mesmas das utilizadas no sistema impregnado, a probabilidade de perda de magnésio na síntese pelo método de precipitação é maior. De fato, a reação de precipitação de sais de magnésio com hidróxido de amônio não possui rendimento de 100%, pois o hidróxido de magnésio formado pode se solubilizar parcialmente em meios ricos em hidróxido de amônio, formando complexos magnésio-amônio solúveis (ZHONG et al., 1995) que são perdidos durante a filtração dos sistemas catalisadores ppt (conforme explicado anteriormente). Sendo assim, a razão entre magnésio e molibdênio pode ser um menor nos sistemas ppt.

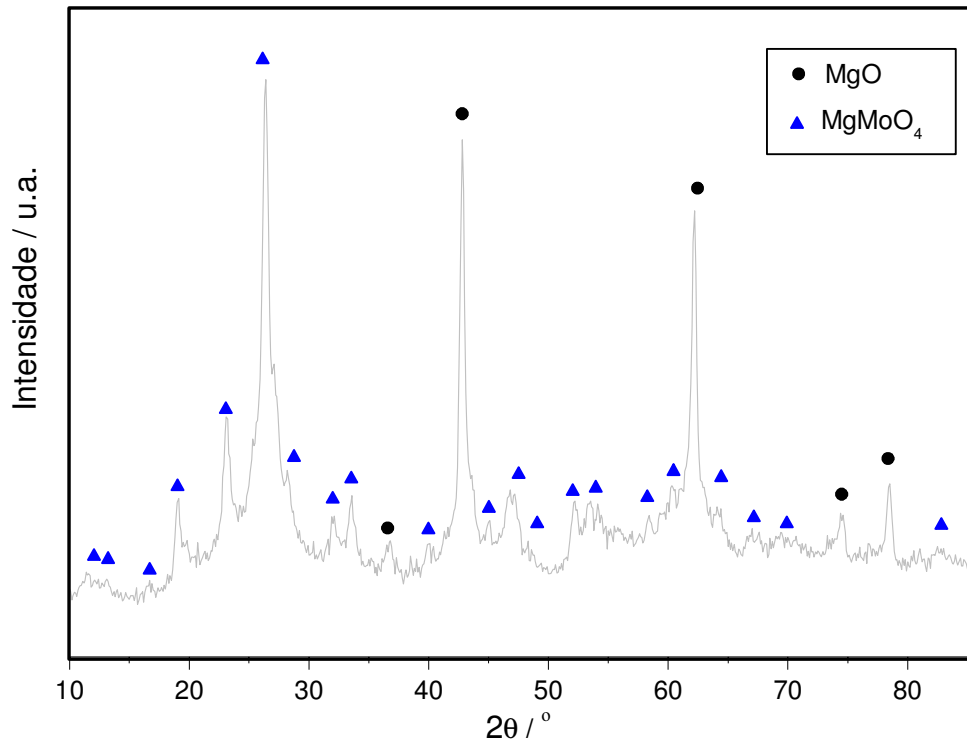


FIGURA 26. Difratoograma do sistema catalisador $\text{FeMo}_{4,00}$ ppt, suportado em MgO, obtido pelo método de impregnação, calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Os picos referentes à fase MgO nos difratogramas das amostras imp apresentam menores larguras a meia altura do que os picos referentes à essa fase nos sistemas obtidos pelo método de precipitação. Além disso, os picos dos difratogramas dos sistemas ppt são mais deslocados para a esquerda (menores ângulos, maior parâmetro de rede). Estas observações podem indicar que a fase MgO nos sistemas impregnados se encontra na forma de uma solução sólida (JENKINS et al., 1996).

4.3. Sistemas catalisadores tratados sob argônio a 900 °C

Os sistemas catalisadores calcinados a 500 °C ao ar por 1h foram tratados sob argônio a 900 °C em condições que simulam o tempo de residência do catalisador no reator CVD antes da entrada do etileno. Após este tratamento, os materiais foram caracterizados por difração de raios X.

4.3.1. Sistemas tratados sob argônio obtidos pelo método de co-precipitação

A FIG. 27 apresenta os difratogramas de raios X das amostras ppt tratadas em argônio.

Através da análise da FIG. 27 observa-se que todos os difratogramas apresentaram os dois principais picos da fase magnésio-ferrita (JCDPS-36-398) nas posições $2\theta = 29,82^\circ$ e $35,42^\circ$, bem como as todas as reflexões da fase MgO periclásio (JCDPS-45-946). Por outro lado, reflexões típicas do molibdato de magnésio (JCDPS-21-961) só são observadas para as amostras FeMox ppt com $x \geq 0,35$.

Comparando-se os difratogramas das amostras ppt calcinadas a 500 °C (FIG. 23) com os difratogramas das amostras tratadas em argônio 900 °C (FIG. 27), observa-se que todos os picos de todas as fases das amostras tratadas em argônio são mais intensos e com larguras a meia altura menores, demonstrando que as amostras tratadas a 900 °C são mais cristalinas ou apresentam partículas de tamanhos maiores (JENKINS et al., 1996). Ou seja, o tempo de residência no reator CVD é suficiente para modificar e organizar a distribuição de fases dos catalisadores ppt. Essa evidência é bem clara no caso da amostra FeMo_{4,00} ppt, como mostrado na FIG. 28.

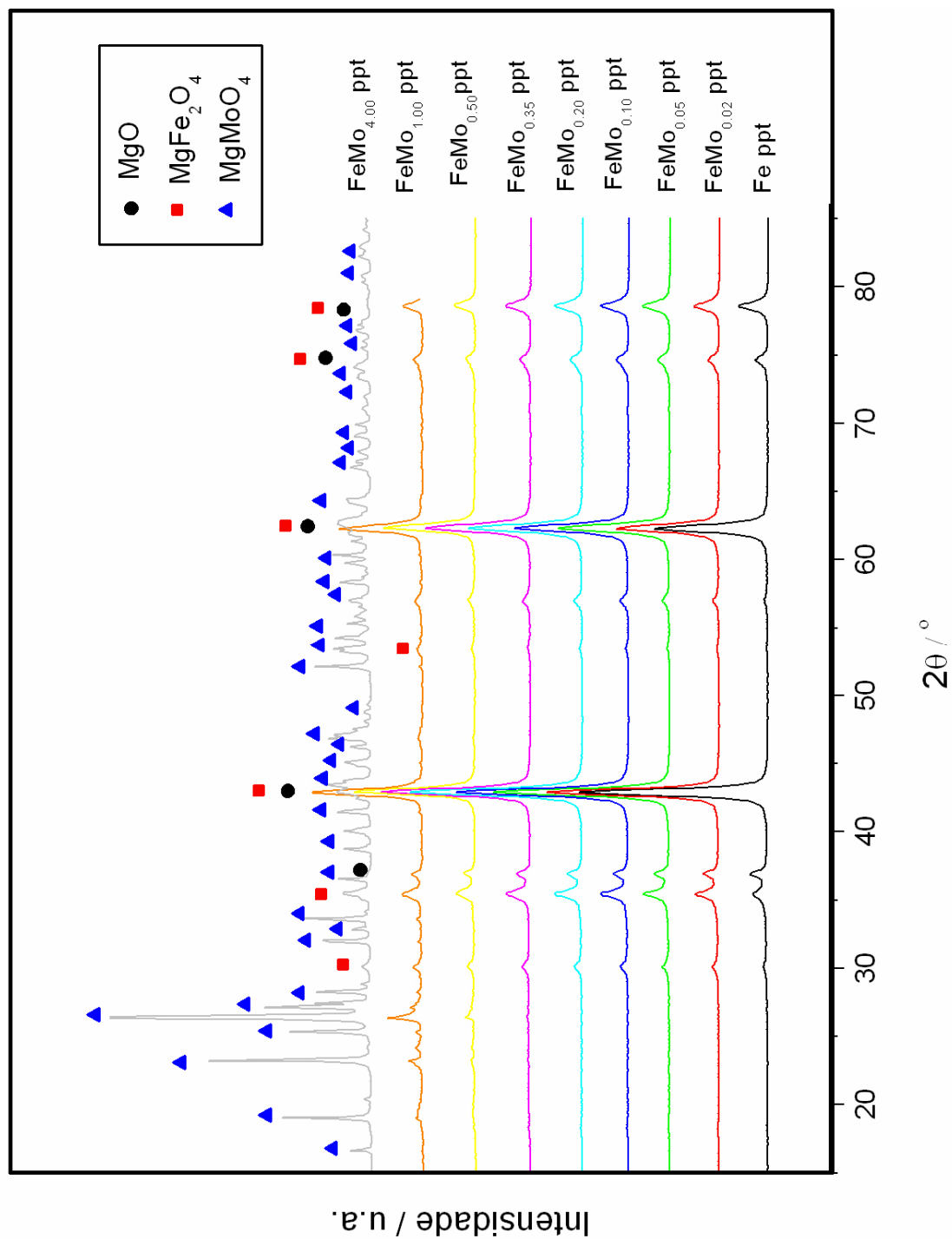


FIGURA 27. Difratogramas dos sistemas catalisadores FeMo_x, onde x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00 e 4,00, suportados em MgO, obtidos pelo método de coprecipitação, tratados em Ar a 900 °C.

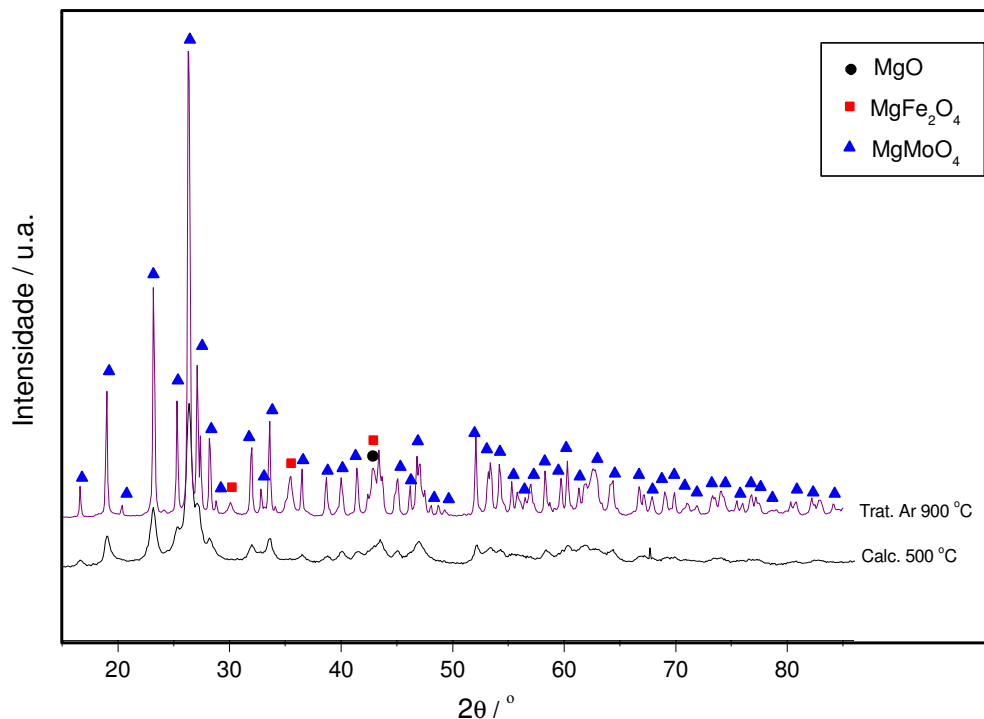


FIGURA 28. Difratoogramas da amostra FeMo_{4,00} sintetizada pelo método de co-precipitação, calcinada a 500 °C e tratada a 900 °C/Ar.

O difratograma da amostra FeMo_{4,00} ppt calcinada a 500 °C, apresenta somente picos referentes à fase molibdato de magnésio (conforme discutido anteriormente). Quando essa mesma amostra é submetida ao tratamento em Ar a 900 °C observam-se as reflexões relativas às fases molibato de magnésio, óxido de magnésio e magnésio-ferrita. Essas fases apresentam-se como fases puras e não na forma de soluções sólidas. Sendo assim, as fases que entrarão em contato com o hidrocarboneto no reator CVD nessa amostra são MgMoO₄, MgO e MgFe₂O₄.

Apesar da concentração de ferro ser a mesma em todos os sistemas catalisadores, a amostra Fe ppt tratada a 900 °C em argônio foi a que apresentou os picos referentes à magnésio-ferrita menos intensos e mais alargados (FIG. 27). No difratograma desta amostra, o pico (111) em $2\theta = 35,42^\circ$ da fase MgFe₂O₄ tem intensidade bem menor do que o pico (111) em $2\theta = 36,90^\circ$ da fase MgO. Esta situação se inverte para todas as outras amostras contendo Mo. A organização da fase MgFe₂O₄ não é acompanhada, entretanto, de um deslocamento apreciável dos picos de difração da fase MgO que possa

justificar a entrada ou saída de cátions Fe substituindo cátions Mg^{2+} . A presença de Mo no sistema favorece a formação da fase magnésio-ferrita.

4.3.2. Sistemas tratados sob argônio obtidos pelo método de impregnação

A FIG. 29 apresenta os difratogramas de raios X das amostras imp tratadas em argônio.

Todos os sistemas catalisadores imp tratados a 900 °C em argônio apresentaram as fases MgO e MgFe₂O₄. As amostras FeMox imp, com x = 0,35; 0,50; 1,00 e 4,00 apresentaram, além das fases anteriores, a fase MgMoO₄. Esses resultados são bem parecidos com os das amostras ppt tratadas em Ar (900 °C) (FIG. 27). Os picos das fases presentes nas amostras imp são, contudo, mais intensos quando comparados com os picos das fases nos sistemas ppt. Eles são também ligeiramente deslocados para valores maiores de 2θ, indicando que parte do íons Fe²⁺ fica na estrutura. A FIG. 30 mostra essa diferença de cristalinidade para as amostras Fe ppt e Fe imp (apesar da FIG. 30 apresentar somente os difratogramas das fases sem Mo, esses resultados são os mesmos para todas as amostras imp e ppt, vide FIG. 27 e 29).

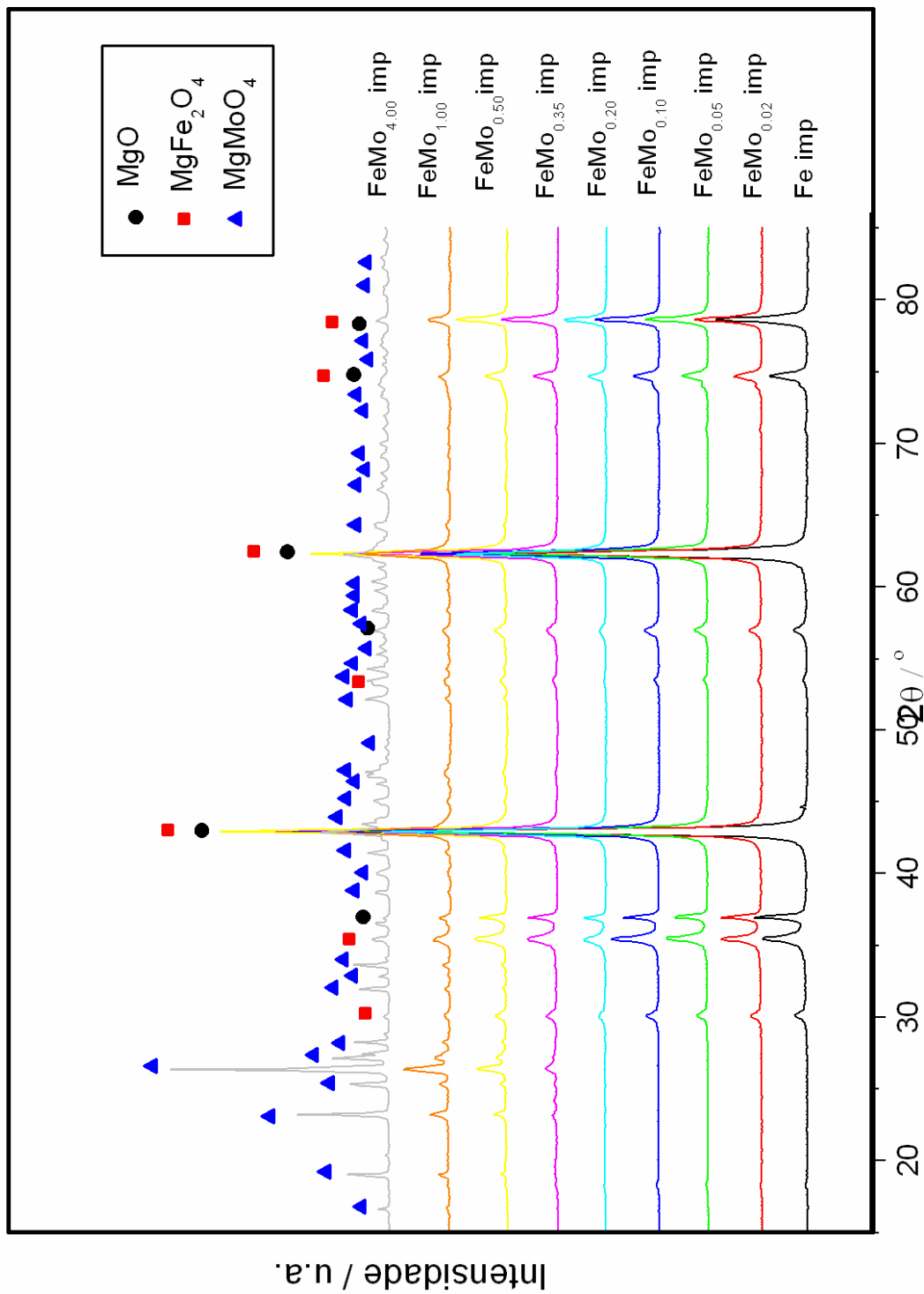


FIGURA 29. Difratoigramas dos sistemas catalisadores FeMo_x , onde $x = 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$, suportados em MgO , obtidos pelo método de co-precipitação, tratados em Ar a 900°C .

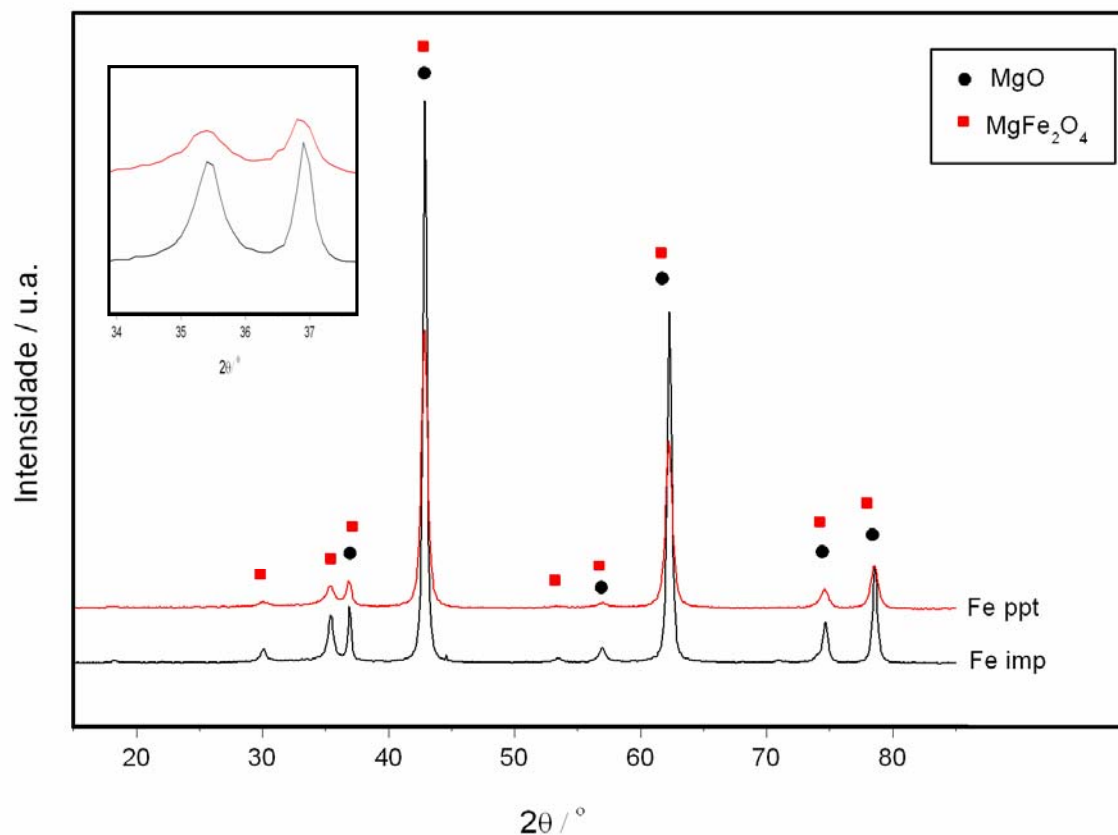


FIGURA 30. Difratogramas das amostras Fe imp e Fe ppt tratadas a 900 °C em atmosfera de argônio. A direita detalhe dos picos de DRX entre 34 e 38 °.

Essa diferença de cristalinidade e/ou no tamanho de partícula das fases nos sistemas imp e ppt também foi observada nas amostras sem calcinar e nas amostras calcinadas a 500 °C. Esse comportamento está intimamente ligado às características dos métodos de síntese utilizados na obtenção dos sistemas catalisadores. Uma reação mais vigorosa, como é o caso da precipitação nas condições utilizadas, pode levar a um aumento da quantidade de ferro na solução sólida (COQUAY et al., 2002). Além disso, a dispersibilidade do ferro na matriz cerâmica é melhor nos sistemas precipitados (YAN et al., 2002).

Observa-se que a presença do Mo nas amostras preparadas por impregnação provoca mudanças na formação das fases contendo Fe, influenciando a cristalinidade e/ou tamanho dos cristalitos formados. Isto pode ser visto acompanhando a evolução do pico (111) em $2\theta = 35,42^\circ$ da fase MgFe₂O₄ em relação ao pico (111) em $2\theta = 36,90^\circ$

da fase MgO nos difratogramas da FIG. 29. A intensidade deste pico que é ligeiramente menor na amostra contendo apenas Fe. Com a adição de 0,02 mol de Mo, as intensidades se igualam. Com o aumento do teor para $x= 0,05$ e $0,10$, o pico da $MgFe_2O_4$ passa a ser mais intenso e definido. Uma interessante mudança ocorre em $x=0,20$ mol, quando os dois picos voltam a ter a mesma intensidade, embora menores e os picos mais alargados. Para concentrações acima de $x=0,35$ mol, a fase molibdato começa a aparecer e o pico relativo ao MgO volta a diminuir em relação ao pico da magnésio-ferrita. O alargamento e a perda de intensidade observados a $x=0,2$ mol podem estar relacionados à formação de partículas menores de $MgFe_2O_4$ devido a algum tipo de estabilização provocada pela presença de espécies de Mo. A adição de ânions molibdato, tungstato e sulfato em óxidos de Fe, em baixas quantidades, é uma estratégia muito utilizada para reduzir o tamanho de partícula em catalisadores à base de óxido de Fe (PRADHAN et al. 1991; FENG et al., 1993; MOHAMED & ABU-ZIEDB, 2000). O efeito é explicado pela interação preferencial, comprovada por diferentes técnicas, destes ânions com a superfície das partículas do óxido de Fe (ligados aos sítios de coordenação insaturados ou sítios ácidos de Lewis), impedindo o crescimento de partículas mediado pelas ligações de hidrogênio devido à água normalmente presente neste sítios.

4.4. Síntese dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono sintetizados pelo método de deposição química da fase vapor a partir do etileno foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia Raman, análise térmica e microscopias eletrônicas de varredura e transmissão.

4.4.1. Nanotubos de Carbono sintetizados sobre os catalisadores ppt

A FIG. 31 apresenta os difratogramas das amostras de NCs crescidos sobre os sistemas catalisadores preparados via co-precipitação.

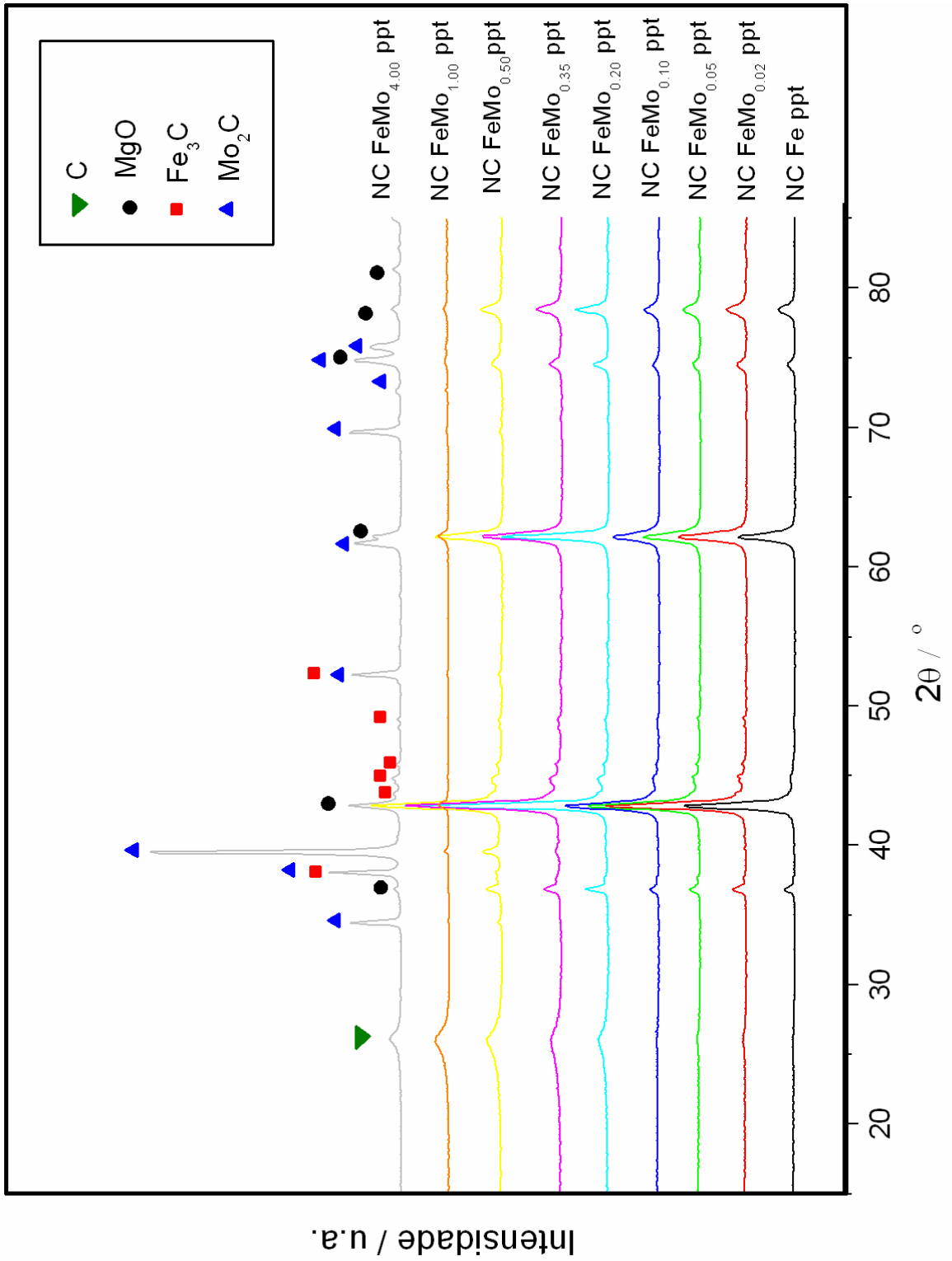


FIGURA 31. Difratomogramas dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x ppt, onde $x = 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$.

Após a síntese de nanotubos de carbono sobre os catalisadores ppt, observa-se que todas as amostras apresentam reflexões típicas das fases carbeto de ferro (Fe_3C) (JCPDS 3-989) e da estrutura do tipo periclásio (MgO) (JCPDS 45-946). As amostras com concentrações de molibdênio maiores ou igual a 0,35 mol apresentaram também picos de difração da fase carbeto de molibdênio, Mo_2C (JCPDS 35-787).

Uma linha de reflexão da fase de baixa intensidade com $2\theta = 26^\circ$, atribuído a uma fase de carbono (JCPDS 1-640), começa a ser observado a partir da primeira composição contendo Mo ($x = 0,02$). Para a composição com $x = 0,1$ ele não é visto, voltando a aparecer, já bem definido e mais intenso, nos difratogramas das amostras FeMox ppt com x igual ou maior do que 0,20. O padrão de DRX de amostras de nanotubos é muito parecido com o padrão de difração do grafite, devido à similaridade da estrutura desses materiais. O principal pico de difração da estrutura do grafite ocorre na posição de $2\theta = 26,5^\circ$ (BELIN et al., 2005). Nas amostras de nanotubos, esse pico é deslocado para valores menores. Em uma publicação recente, Sharma e colaboradores encontram que nanotubos de parede única com um pico máximo de difração em $2\theta = 25,5^\circ$, enquanto nanotubos de paredes múltiplas apresentaram essa reflexão em $2\theta = 26^\circ$ (SHARMA et al., 2009). Nas amostras de nanotubos sintetizadas sobre o sistema FeMox ppt com $x = 0,20$; 0,50; 1,00 e 4,00, o valor de 2θ do principal pico de difração das espécies gráficas foi muito próximo de $26,0^\circ$, o que pode indicar a presença preferencial de MWNTs (ou estruturas com múltiplas camadas gráficas) nessas amostras. A partir desse valor e da equação de Bragg (equação 8), é possível calcular a distância entre as paredes dos MWNTs.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (8)$$

O valor de 2θ encontrado para as amostras de nanotubo foi $2\theta = 0,34$ nm. Esse valor é típico para MWNTs e foi encontrado por Iijima em 1991, quando ele visualizou pela primeira vez os nanotubos de paredes múltiplas (IJIMA, 1991). O valor da distância entre as folhas de grafeno na estrutura do grafite (0,335 nm) é levemente inferior à distância entre os tubos concêntricos nos MWNTs (TERRONES, 2004). Iijima atribuiu essa diferença à curvatura tubular dos NCs e as interações de van der Waals entre os sucessivos cilindros.

Apesar da distância calculada entre os tubos ter sido o mesmo da literatura, a técnica de difração de raios X não deve ser utilizada sozinha para caracterizar e

diferenciar SWNTs, MWNTs e grafite, pois essas estruturas apresentam picos muito próximos. Além disso, a maioria das sínteses de nanotubos produzem misturas de compostos com estruturas grafíticas e nanotubos com diferentes números de paredes e diâmetros. Todos esses fatores podem afetar a posição e o formato dos picos de difração. Para uma caracterização completa dos mesmos por DRX, uma análise estatística dos resultados é necessária (LAMBIN et al., 2002).

Os picos da fase MgO, presentes em todos os difratogramas, são referentes à matriz cerâmica utilizada como suporte na síntese dos nanotubos de carbono. Já a fase de carbetos de ferro (Fe_3C), também visualizada em todas as amostras, é formada durante a síntese CVD. A formação desta fase é muito discutida na literatura. O carbetos de ferro é considerado por alguns autores como uma fase intermediária para a formação de estruturas grafíticas (ESCONJAUREGUI et al., 2009; LI et al., 2009; MAYNE et al., 2001; NIU et al., 2006; RUSKOV et al., 2004; SCHAPER et al., 2004). Li e colaboradores (LI et al., 2009) propõem que quando as moléculas de hidrocarbonetos são quebradas, há a redução do Fe, formando nanopartículas de ferro metálico. Os átomos de carbono então se difundem nessas nanopartículas, levando à supersaturação do carbono no metal e a formação de uma fase intermediária superficial de carbetos de ferro. Com a difusão de carbono do seio da partícula para a superfície carbinídica, forma-se carbono grafítico na superfície da partícula a partir do qual a estrutura tubular dos nanotubos irá se formar. Evidências do crescimento de NCs a partir de nanopartículas de Fe_3C foram recentemente apresentadas pela primeira vez por Yoshida e colaboradores (YOSHIDA et al., 2008). O crescimento foi acompanhado *in situ* em um microscópio eletrônico de varredura. Esconjauregui e colaboradores (ESCONJAUREGUI et al., 2009) estudam o crescimento de NCs sobre uma ampla gama de catalisadores, incluindo, nanopartículas de carbetos de níquel (Ni_3C), e demonstram a formação e decomposição de carbetos em vários estágios do crescimento dos NCs. Os autores propõem que a atividade catalítica da nanopartícula está diretamente associada a sua capacidade de formação de carbetos, à estabilidade dos carbetos formados, bem como à taxa com a qual o carbono é liberado da estrutura. Estas propriedades seriam determinadas pela estrutura eletrônica da nanopartícula e dependentes da entalpia de formação da fonte de carbono. Foi verificado que partículas menores levaram à formação de SWNT, enquanto partículas grande levaram ao crescimento de MWNT.

Apesar destes resultados, ainda há controvérsias sobre o fato da fase carbeta de ferro ser realmente um catalisador ou mesmo um intermediário para a síntese de NCs. Herreyre et al., através de análises *in situ* durante a síntese dos nanotubos de carbono concluiu que os carbeto somente são formados quando o catalisador já não está mais ativo para a formação de nanotubos de carbono, ou seja, quando todos os NCs já foram formados (HERREYRE et al., 1997). Cálculos recentes de dinâmica molecular também contestam a necessidade de formação de carbeto para a nucleação e crescimento de SWNTs (IRLE et al., 2009). A formação de NCs de parede única por catalisadores ditos “atípicos”, como nanopartículas de SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 e óxidos de terras-raras foi recentemente demonstrada por Huang e colaboradores (HUANG et al., 2009). Os autores propõem que o crescimento dos SWNTs é controlado mais pelo tamanho do que pela natureza das nanopartículas catalisadoras.

As amostras com concentrações de molibdênio maior ou igual a 0,20 apresentaram, além dos picos referentes ao carbeta de ferro, picos referentes à fase carbeta de molibdênio – Mo_2C . Apesar dessa fase não ser observada nas amostras contendo pequenas concentrações de molibdênio, sua presença não pode ser totalmente descartada, podendo estar presente em concentração muito baixa, não detectável por DRX. De acordo com a FIG. 29, com exceção da amostra $\text{FeMo}_{1,00}$ ppt, quanto maior a razão de molibdênio no sistema catalisador, maior a intensidade dos picos referentes a essa fase. Estes são muito intensos no difratograma da amostra contendo a maior concentração de Mo ($\text{FeMo}_{4,00}$ ppt), não sendo mais vistas as reflexões da fase molibdato. Isto indica que o molibdato de magnésio é totalmente decomposto durante a síntese, gerando como produtos finais Mo_2C e MgO .

Muitos autores não consideram que o carbeta de molibdênio seja um catalisador para a formação de nanotubos de carbono, mas sim um reservatório de carbono usado durante o crescimento (ZHOU et al., 2005; NI et al., 2009). Apesar dessa fase não ser precursora para a síntese de nanotubos, ela está sempre presente como subproduto nos catalisadores contendo Mo (LI et al., 2007; LIU et al., 2009; PÉREZ-MENDOZA et al., 2005).

As FIG. 32-40 apresentam as microscopias eletrônicas de varredura das amostras de nanotubos crescidas sobre os sistemas ppt.

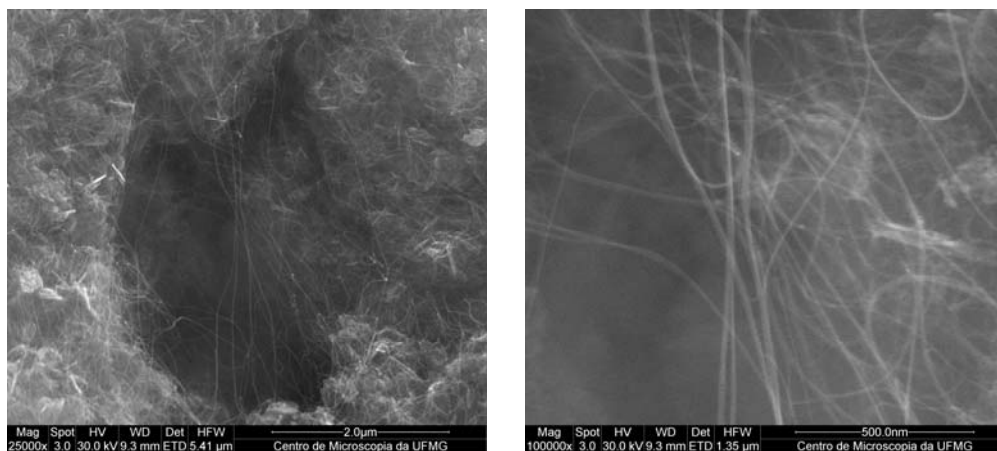


FIGURA. 32. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema Fe ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

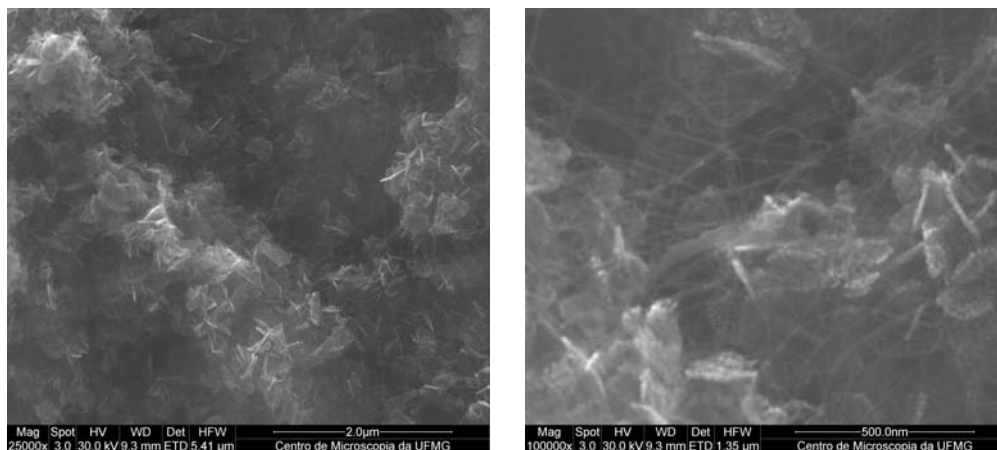


FIGURA. 33. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,02}$ ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

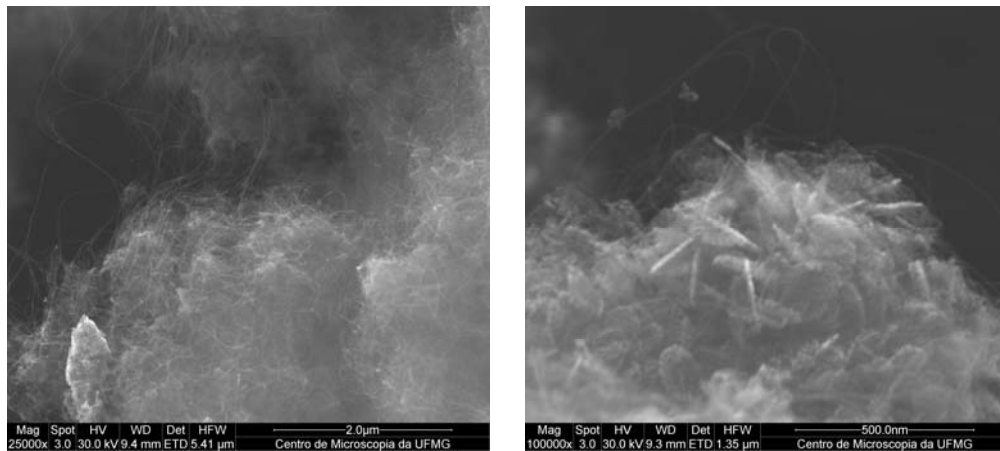


FIGURA. 34. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,05}$ ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

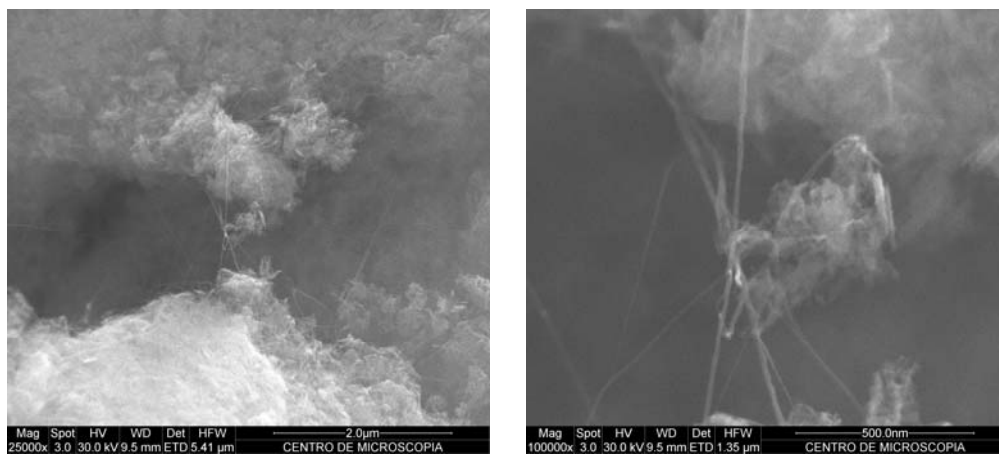


FIGURA. 35. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,10}$ ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

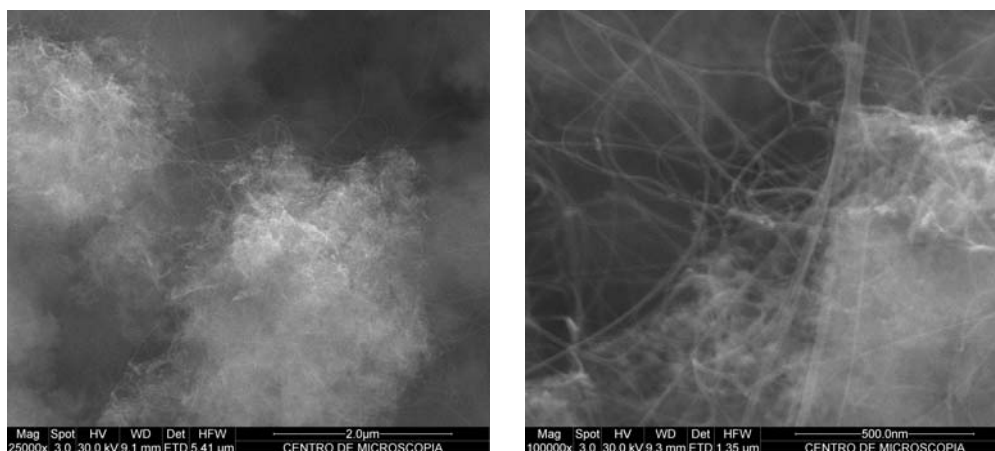


FIGURA. 36. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,20}$ ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

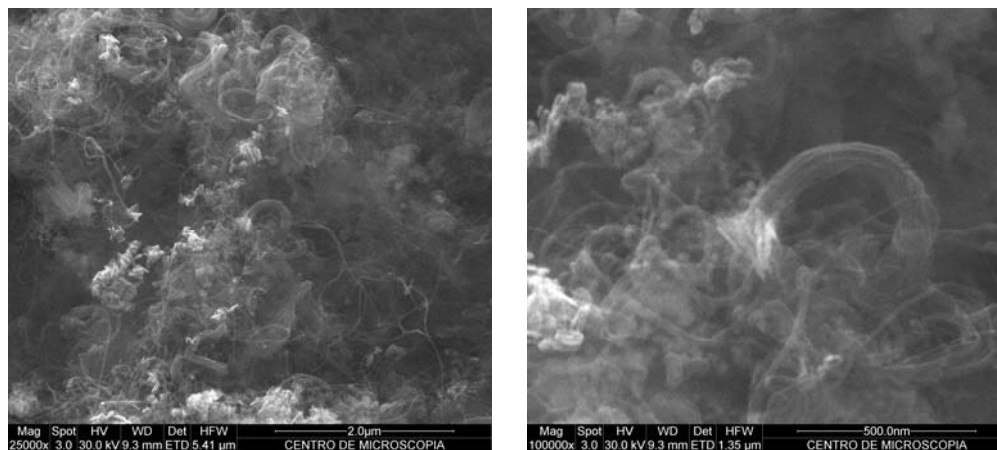


FIGURA. 37. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,35}$ ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

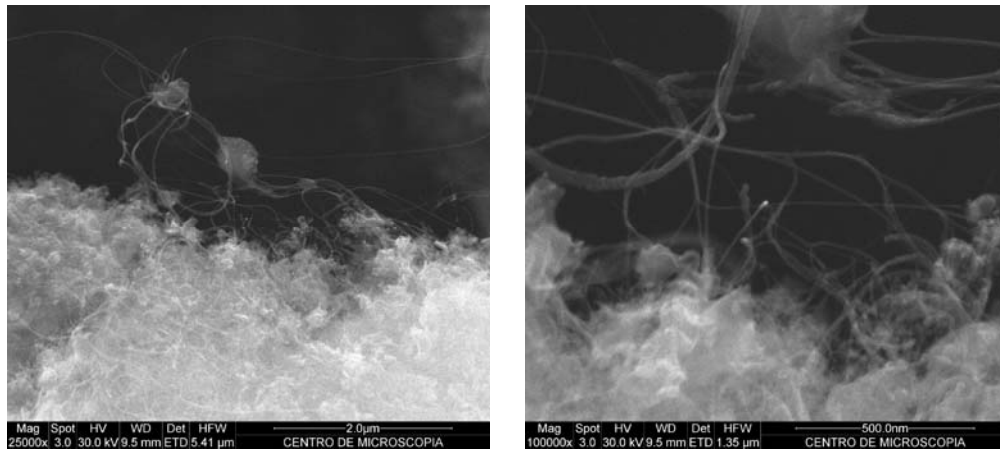


FIGURA. 38. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,50}$ ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

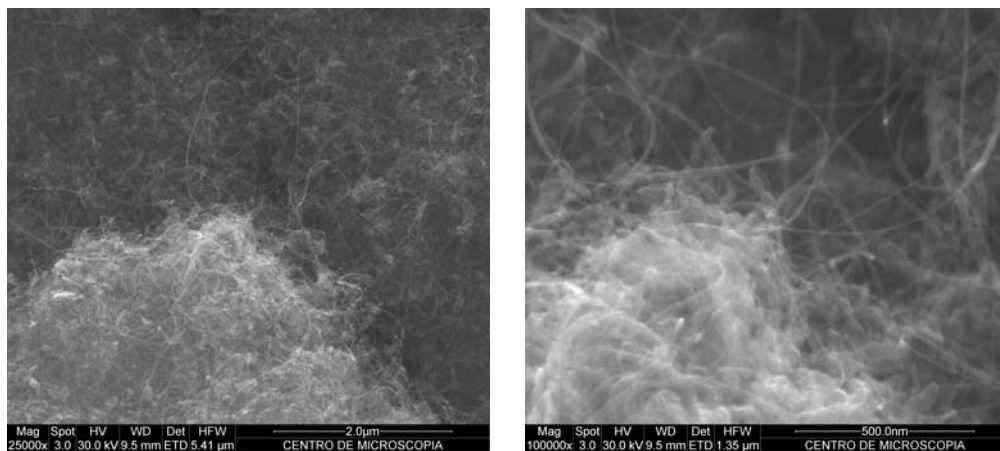


FIGURA. 39. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{1,00}$ ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

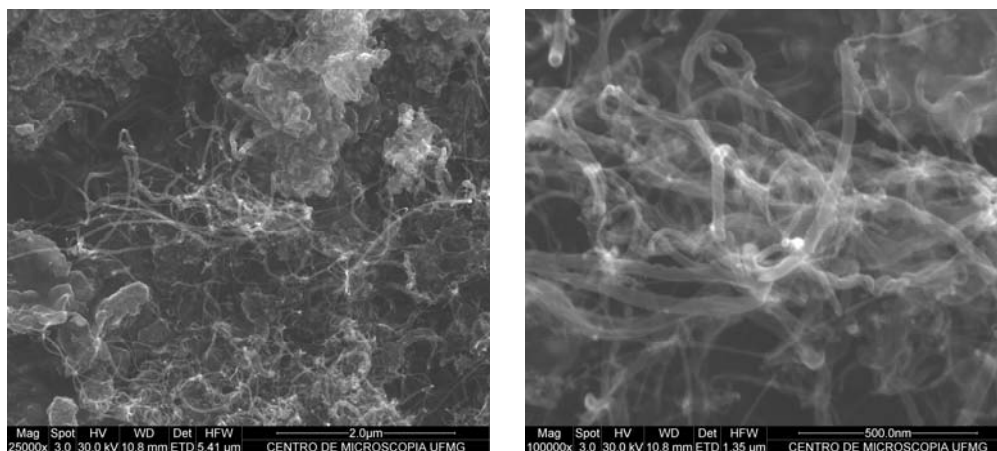


FIGURA. 40. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{4,00}$ ppt, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

Pela análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura é possível observar que todos os sistemas catalisadores levam à formação de emaranhados de estruturas filamentosas. O que comprova que os catalisadores são eficientes para a formação de nanoestruturas filamentosas de carbono. As imagens MEV das amostras Fe ppt, $\text{FeMo}_{0,02}$ ppt, $\text{FeMo}_{0,05}$ ppt, $\text{FeMo}_{0,10}$ ppt e $\text{FeMo}_{0,20}$ ppt, também indicam a presença de estruturas planas, com aproximadamente 400 nm de comprimento. Essas estruturas estão entre os emaranhados de nanotubos. (FIG. 32-36). A morfologia dessas estruturas observadas nas imagens é típica da estrutura hexagonal do hidróxido de magnésio. De acordo com Ding e colaboradores, apesar do óxido de magnésio possuir uma estrutura plana, ele pode reter a morfologia do hidróxido de magnésio quando suas partículas forem próximas à escala nano (DING et al, 2001). Nas amostras com concentração maior ou igual a 0,35, essas estruturas bem definidas não são observadas. Observam-se aglomerados sem forma definida entre os nanotubos, sugerindo que a presença de Mo desorganiza a estrutura da matriz cerâmica.

Nas imagens de MEV com um aumento de 100.000 vezes observa-se um aumento gradativo do diâmetro das estruturas de carbono presentes, com o aumento da concentração de molibdênio. Essa diferença é claramente observada quando se compara os nanotubos crescidos sobre o sistema sem molibdênio (FIG. 32) e os NCs crescidos sobre o sistema contendo a maior concentração desse metal (FIG. 40).

A diferença entre esses tipos de estruturas pode ser melhor acompanhada por microscopia eletrônica de transmissão. Essa análise foi realizada nas amostras Fe ppt, FeMo_{0,05} ppt, FeMo_{0,20} ppt, FeMo_{1,00} ppt (FIG. 41-44).

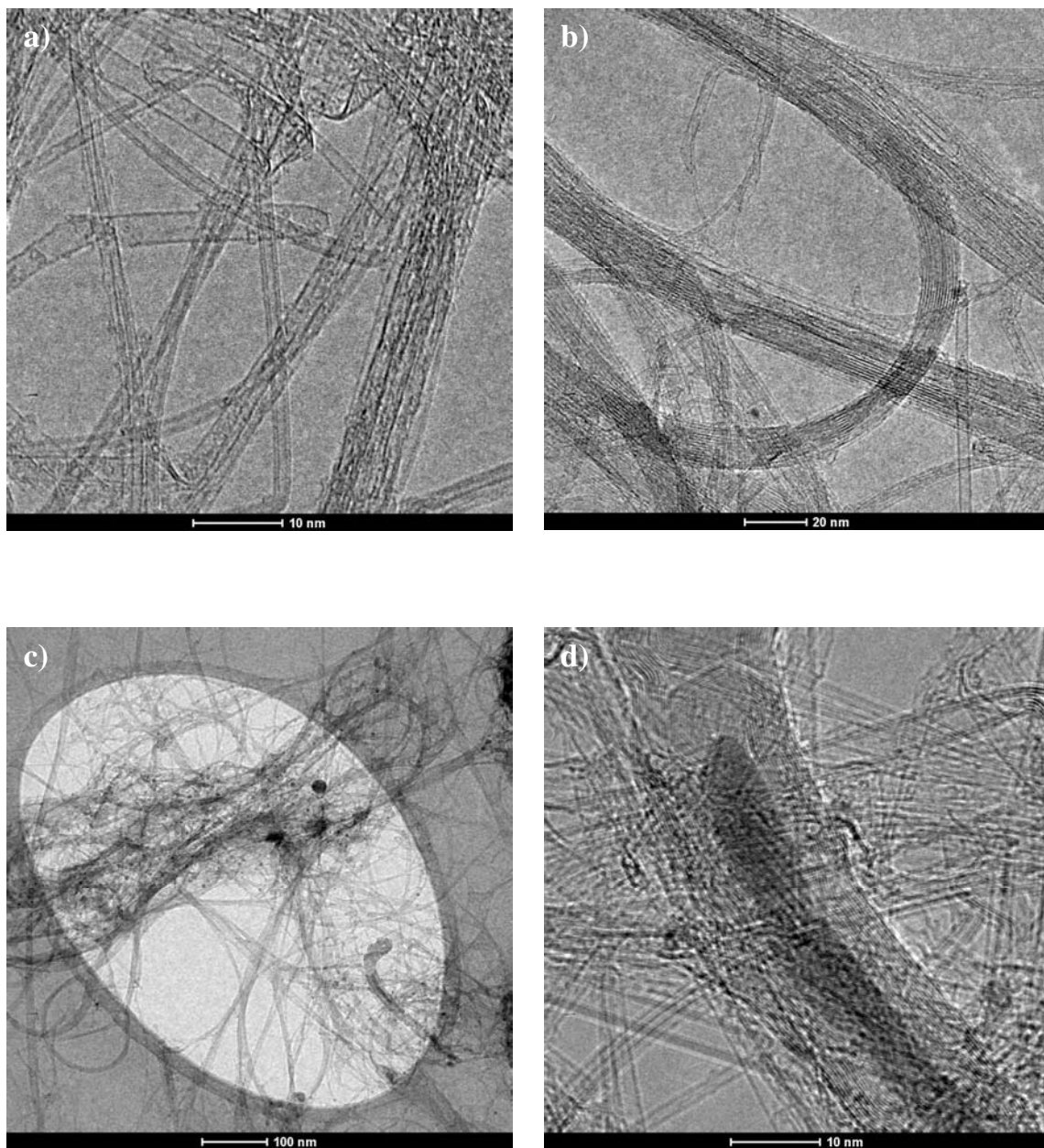


FIGURA. 41. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema Fe ppt.

A análise cuidadosa das micrografias apresentadas na FIG. 41, bem como de outras imagens não mostradas, revela que a amostra é formada principalmente por nanotubos de paredes únicas e de paredes duplas (SWNTs e DWNTs). É possível observar nanotubos tanto isolados como em feixes. A princípio esses nanotubos não são defeituosos. Para se ter certeza da homogeneidade da amostra, as imagens de transmissão foram feitas em diferentes posições da grade de cobre. Em todas as regiões analisadas, as imagens observadas eram parecidas, ou seja, SWNTs ou DWNTs, em feixes ou isolados. Um único ponto analisado apresentou uma estrutura diferente, que pode ser identificada como um MWNT (FIG. 41). Essa estrutura é defeituosa e preenchida em alguns pontos. Singh e colaboradores também encontraram uma estrutura semelhante à essa na síntese de nanotubos por CVD, e caracterizaram como uma nanofibra de carbono, devido à largura dessas estruturas (maior que 100 nm) (SINGH et al., 2007). Provavelmente ela foi formada sobre um aglomerado grande de ferro que não era ativo para a catálise de SWNTs. Apesar dessa exceção, observou-se preferencialmente a presença de nanotubos de carbono de uma ou duas paredes.

Nas imagens dos NCs crescidos sobre o sistema FeMo0.05 ppt são observados feixes e SWNTs isolados, bem como nanotubos de 3 ou 4 paredes (FIG. 42). Em alguns pontos foram vistas estruturas mais largas e dobradas, dispostas entre os feixes e tubos isolados de poucas paredes, como a estrutura mostrada na FIG. 42 (imagens c e d) a qual apresenta-se como um tubo constituído por aproximadamente 12 camadas gráficas dobrado na forma de uma mola e parcialmente preenchido. Coquay e colaboradores relatam a formação de estruturas similares pelo processo CVD, utilizando metano como fonte de carbono e ferro suportado em óxido de magnésio como sistema catalisador. Os autores o material que preenche essas estruturas, são partículas metálicas de ferro ou carbeto de ferro (COQUAY et al., 2002).

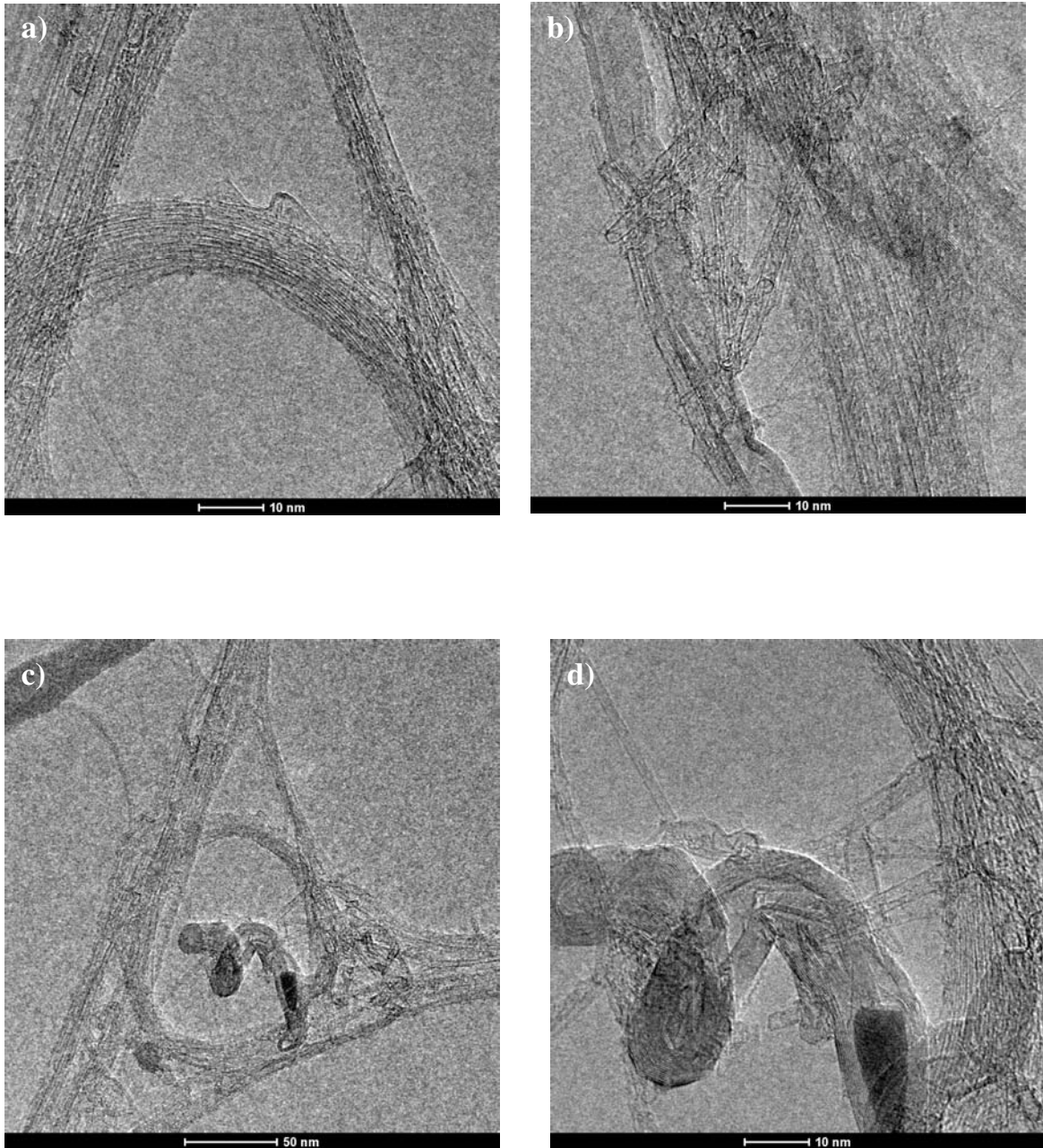


FIGURA. 42. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0.05}$ ppt.

A FIG. 43 apresenta as imagens de MET dos nanotubos crescidos sobre os sistemas $\text{FeMo}_{0.20}$ ppt. Nas imagens são observadas estruturas típicas de NCs de uma ou poucas paredes, de MWNTs e de nanotubos de paredes múltiplas do tipo *bamboo-like*. Essas estruturas consistem em vários compartimentos ocios separados entre si por

algumas camadas gráficas (ZHAO et al. 2007). A estrutura externa dessas nanoestruturas é típica de um MWNT. Uma maneira de descrevê-los seria como um MWNT dividido em várias partes por camadas gráficas (WANG et al., 2010). Essas estruturas têm atraído muita atenção e as suas aplicações têm sido investigadas (JANG, et al., 2005). Contudo, o mecanismo de formação das mesmas ainda não é bem esclarecido (ZHAO et al, 2007).

Os MWNTs do tipo *bamboo-like* também são observados nas imagens dos nanotubos crescidos sobre o sistema contendo 1 mol de molibdênio (FIG. 44). Nessa amostra também se observam MWNTs de muitas paredes semi-preenchidos, alguns poucos feixes de SWNTs ou nanotubos de poucas paredes, além de *nano-onions*, ou nano-cebolas, não preenchidas. Essas cebolas são estruturas circulares formadas por várias camadas gráficas (ROY et al., 2003).

Através da análise das diferentes imagens obtidas por MET é possível estabelecer algumas relações entre os tipos de nanoestruturas formadas e a composição do sistema catalisador. O sistema catalisador sem molibdênio, leva à formação preferencial de nanotubos de paredes únicas ou duplas. Quanto maior a concentração de molibdênio, maior a quantidade de estruturas de MWNTs ou derivadas dela são formadas, em relação à quantidade de nanotubos de poucas paredes. Uma observação importante é que apesar da quantidade de SWNTs e DWNTs diminuir com o aumento da concentração de Mo, essas estruturas são sempre encontradas nas imagens de todas as amostras.

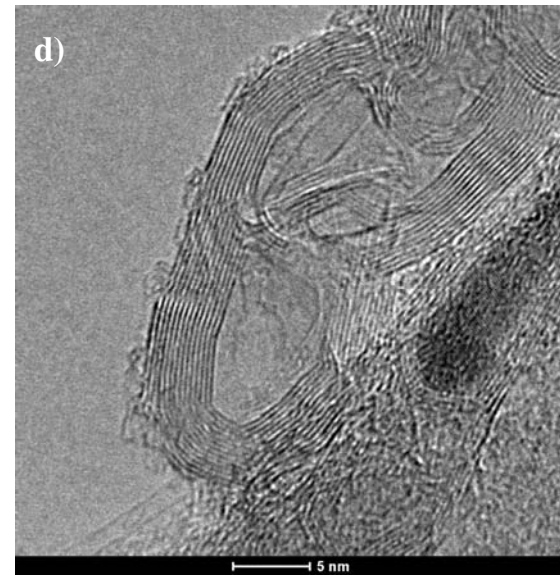
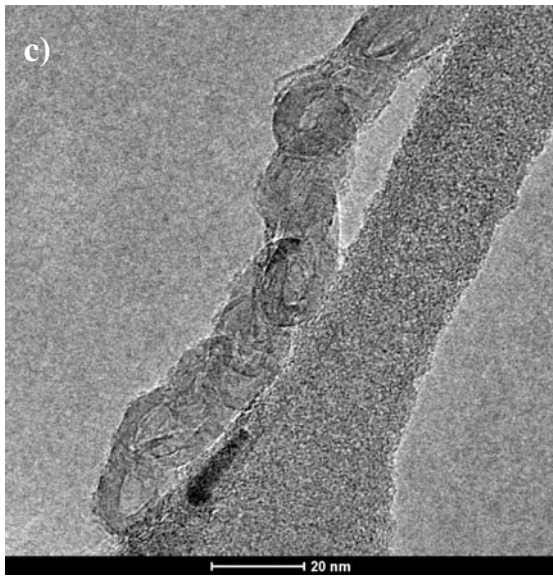
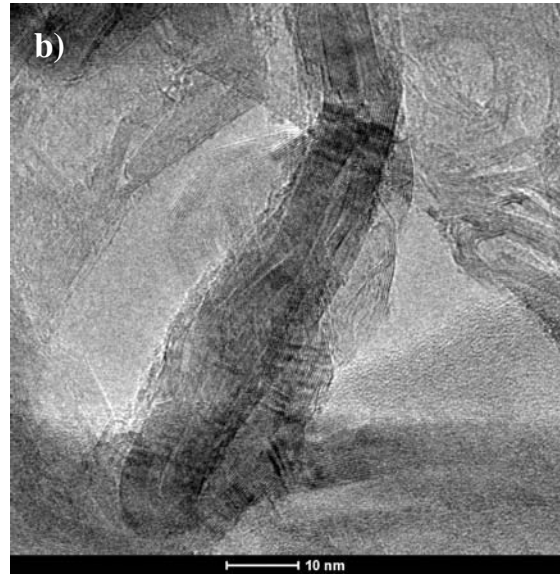
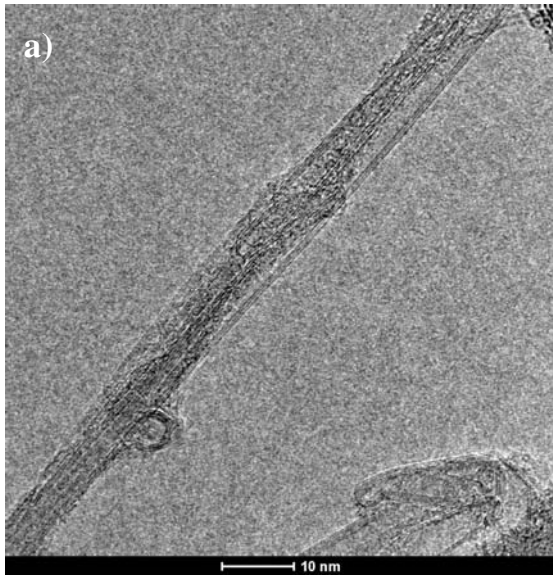


FIGURA. 43. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema FeMo_{20} ppt.

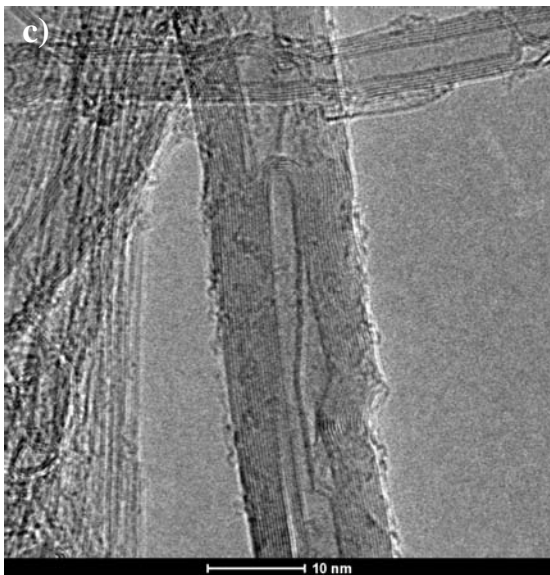
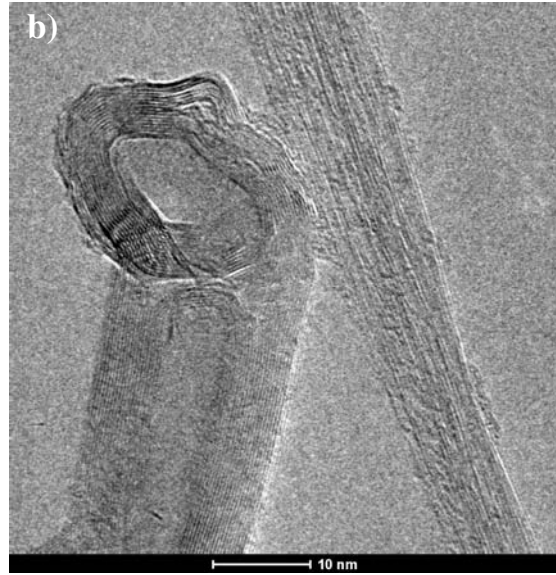
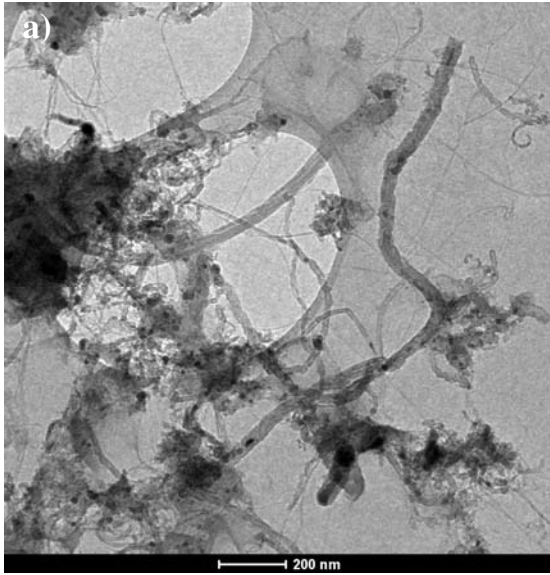


FIGURA. 44. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{1,00}$ ppt.

As FIG. 45 e 46 apresentam as curvas TG e DTG, respectivamente, obtidas para as amostras de nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x ppt.

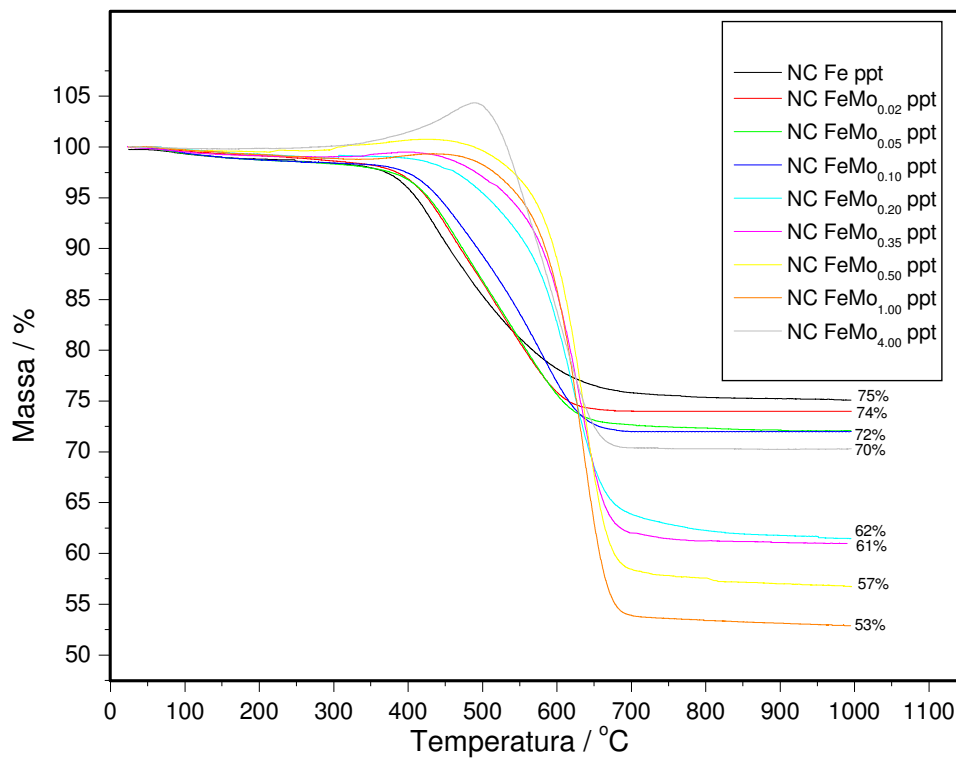


FIGURA 45. Curvas termogravimétricas dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x ppt, onde $x=0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$.

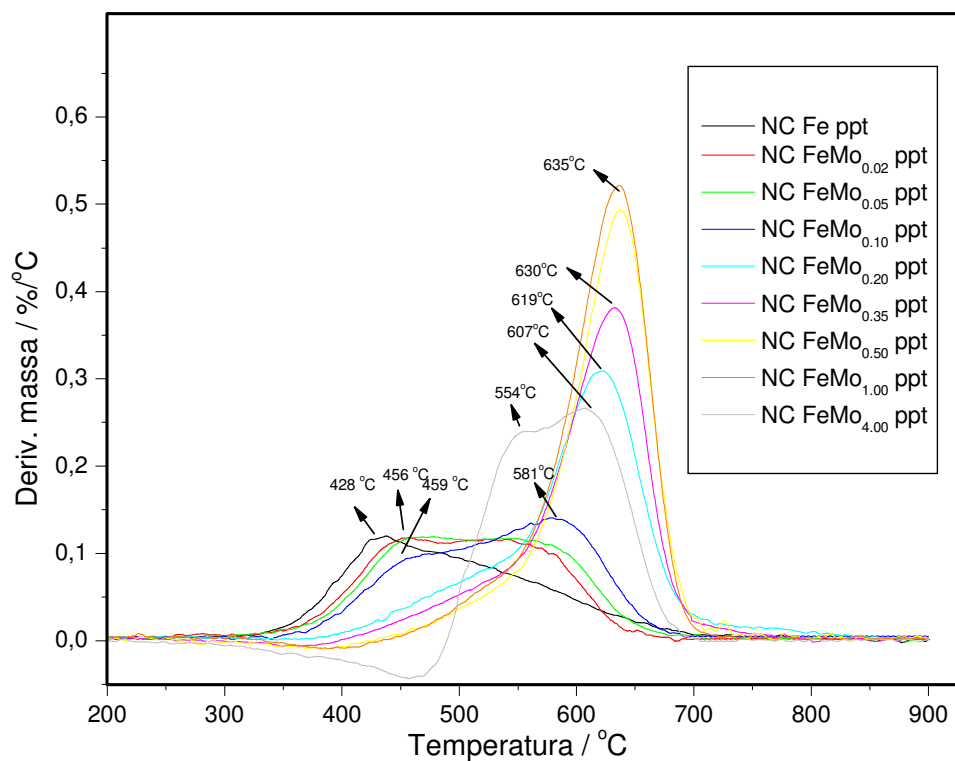


FIGURA 46. Curvas termogravimétricas derivadas (curvas DTG) dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x ppt, onde $x = 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$.

Todos os sistemas apresentaram perdas de massa em temperaturas entre 330-730 °C. Considerando-se que toda a massa perdida nessa faixa de temperatura é referente à decomposição de materiais de carbono, os valores de perda de massa das curvas de TG das amostras de NCs foram utilizados para calcular o rendimento da síntese. Os cálculos foram feitos em relação ao platô inicial, uma vez que, como discutido mais adiante, as amostras com $x \geq 0,20$ também apresentaram um ganho de massa nesta região. Os valores de rendimento de carbono encontrados, assim como as temperaturas com taxa máxima de decomposição, estão apresentados na TAB. 3.

TABELA 3. Valores das temperaturas de decomposição (máximo de temperatura na curva DTG) ($^{\circ}\text{C}$), perda de massa/(rendimento de carbono) (%) e resíduo (%) das amostras de nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x ppt, obtidos das curvas TG e DTG.

Amostra	$T_{\text{Max-DTG}} / ^{\circ}\text{C}$	Perda de massa (Rendimento) / %	Resíduo / %
Fe ppt	428	25	75
$\text{FeMo}_{0,02}$ ppt	456/549	26	74
$\text{FeMo}_{0,05}$ ppt	456/549	28	72
$\text{FeMo}_{0,10}$ ppt	459/581	28	72
$\text{FeMo}_{0,20}$ ppt	619	38	62
$\text{FeMo}_{0,35}$ ppt	630	39	61
$\text{FeMo}_{0,50}$ ppt	638	43	57
$\text{FeMo}_{1,00}$ ppt	635	47	53
$\text{FeMo}_{4,00}$ ppt	554/607	30	70

A amostra Fe ppt apresentou um pico DTG assimétrico com um máximo em 420°C e um ombro que se estende para temperaturas maiores, indicando que embora a maior parte do material de carbono formado decompõe-se em temperaturas mais baixas, existe, entretanto, nesta amostra uma fração de estruturas mais resistentes à oxidação. Apesar de todas as amostras apresentaram perdas de massa na faixa de temperatura entre $330\text{-}730^{\circ}\text{C}$, observa-se claramente pela análise das curvas DTG que a adição crescente de Mo desloca as temperaturas de decomposição para maiores valores. O sistema passa inicialmente por um regime com duas contribuições até a composição com $x = 0,10$ mol. Nas amostras com $x = 0,02$ e $0,05$ a primeira perda ocorre em temperaturas próximas de 450°C e a outra em temperaturas próximas de 550°C . Estas perdas são ligeiramente deslocadas para maiores valores de temperatura em relação à amostra contendo apenas Fe. A curva DTG da amostra contendo $0,1$ mol de Mo mostra também dois máximos de decomposição, um próximo a 460°C e outro próximo a 580°C . Observa-se que a maior perda de massa ocorre, entretanto, em temperaturas centradas em 580°C . A partir deste ponto uma mudança clara é observada no tipo de estruturas obtidas. Nas amostras com maiores concentrações de molibdênio ($0,20$; $0,35$; $0,50$ e $1,00$ mol), o pico de perda de massa encontra-se bem deslocado para temperaturas acima de 600°C , mostrando que a maioria das perdas ocorrem em

temperaturas próximas à essa região. Para estas amostras, um pequeno ombro na região de baixa temperatura, indica a presença de uma fração de NCs menos estáveis à oxidação. Sendo assim, observa-se que nas oito amostras citadas nesse parágrafo que quanto maior a concentração de molibdênio, menor a perda de massa em temperaturas mais baixas, e maior a perda de massa em temperaturas mais elevadas. Além disso, observa-se que, com exceção da amostra FeMo_{4,00} ppt, a porcentagem total de perda de massa aumenta gradativamente com o aumento da concentração de molibdênio, sendo de 25 % para a amostra sem Mo e 47% para a amostra FeMo_{1,00} ppt.

As amostras com $x = 0,20; 0,35; 0,50$ e $1,00$ mol de Mo, apresentaram também um pequeno ganho de massa na faixa de temperatura entre 330-460 °C. Esse ganho de massa pode ser atribuído à oxidação do carbeto de molibdênio formando um óxido de molibdênio, MoO_{1-x} (LEE et al., 1996; LIU et al., 2002).

A análise TG e DTG da amostra de nanotubos crescidas sobre o sistema FeMo_{4,00} ppt apresentou um perfil um pouco diferentes das outras amostras discutidas anteriormente. Antes de começar a perder massa, como as outras amostras, ela ganhou 4 % de massa (FIG. 43) com uma temperatura máxima de oxidação em 455 °C. Assim como acontece nas amostras com $x = 0,20; 0,35; 0,50$ e $1,00$ mol de Mo, esse ganho de massa é referente à oxidação do carbeto de molibênio, formando um óxido desse metal. A maior área desse ganho de massa em comparação com as outras amostras que também oxidam pode ser justificado pela intensidade dos picos de DRX do carbeto de molibênio para essa amostra (FIG. 31). A amostra de NC crescida sobre o sistema FeMo_{4,00} ppt apresentou picos muito intensos da fase carbeto de molibdênio.

A temperatura de decomposição de estruturas de carbono amorfas ocorre em temperaturas entre 300 e 400 °C (MATHUR et al., 2007). Apesar dessa afirmativa, não se pode afirmar que as perdas observadas na FIG. 46 das amostras de nanotubos crescidas sobre os sistemas ppt, próximas à essas temperaturas, sejam relativas à oxidação de compostos amorfos. Pois na presença de metais, os nanotubos de carbono de paredes únicas ou poucas paredes possuem temperaturas de decomposição próximas à essa faixa de temperatura. De acordo com Trigueiro e colaboradores, nas amostras contendo quantidades maiores que 10 % de partículas catalisadoras, a temperatura de decomposição de SWNTs ocorre entre 390 e 430 °C (TRIGUEIRO et al., 2007). Apesar de não sabermos exatamente a quantidade de partículas catalisadoras após a síntese dos nanotubos, a presença das mesmas é clara, então ela irá influenciar a temperatura de decomposição dos nanotubos. Devido à estrutura mais complexa dos MWNTs, eles

apresentam temperaturas de decomposição mais elevadas do que SWNTS (MATHUR et al., 2007). Sendo assim, as análises térmicas das amostras de nanotubos, crescidas sobre os sistemas ppt, confirmam as estruturas observadas nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, ou seja, quanto maior a concentração de molibdênio, menor a quantidade de SWNTs sintetizados e maior a quantidade de MWNTs e estruturas com várias camadas grafíticas. Além disso, as análises térmicas dessas amostras revelaram um importante resultado. O rendimento da formação de carbono aumenta com o aumento da concentração de molibdênio nos sistemas catalisadores. Contudo, esse aumento é limitado, ele só ocorre até o sistema $\text{FeMo}_{1,00}$ ppt. Para o sistema contendo 4,00 mol de molibdênio, o rendimento da síntese diminuiu.

Apesar dos resultados da análise térmica não serem conclusivos a cerca da presença de estruturas amorfas, a espectroscopia Raman dos nanotubos crescidos apresentou importantes resultados sobre esse aspecto. A FIG. 47 apresenta os espectros Raman das amostras de nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas ppt.

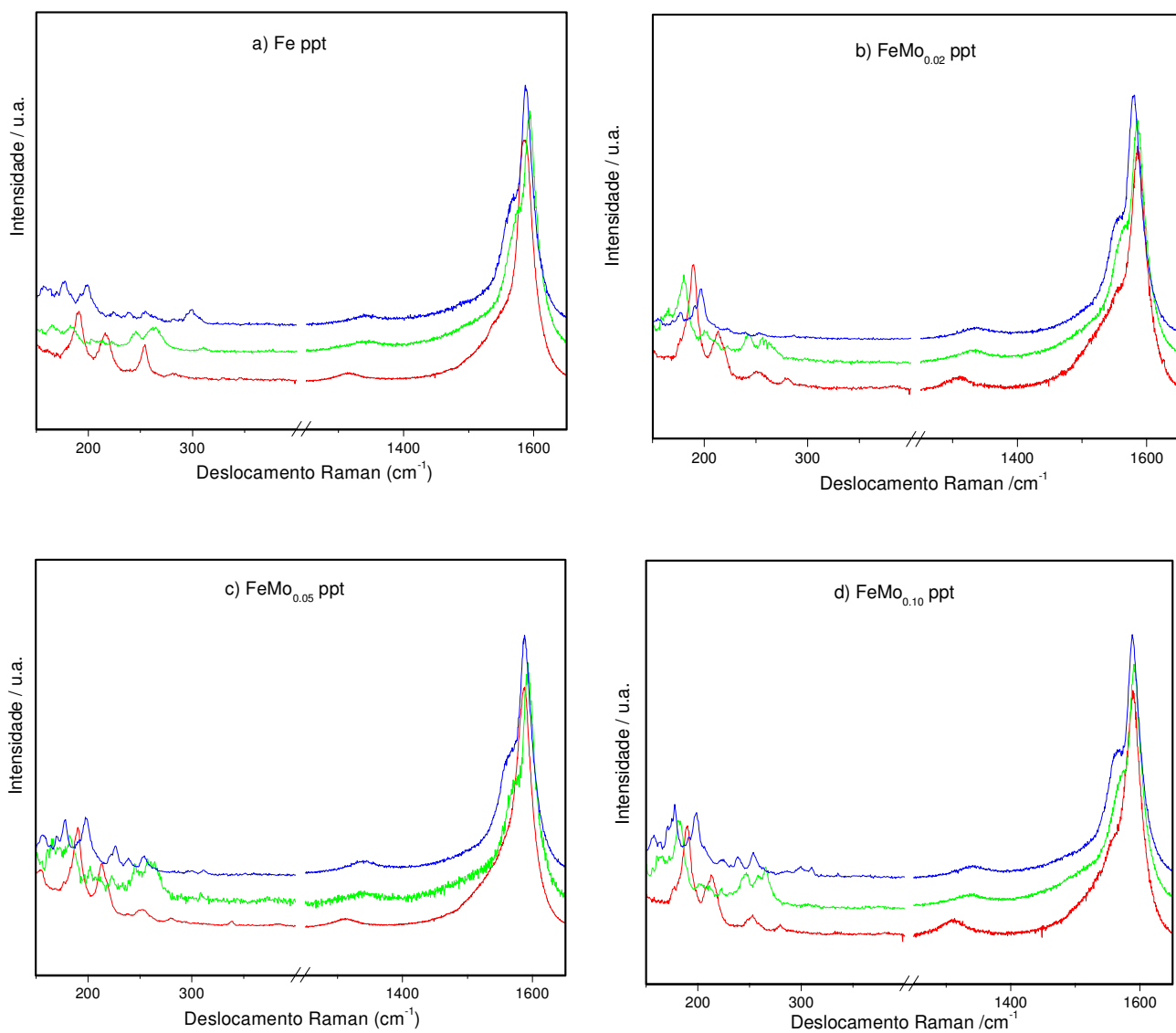


FIGURA 47. Espectros Raman, utilizando os lasers vermelho, verde e azul, dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x ppt, onde $x=$ a) 0; b) 0,02; c) 0,05; d) 0,10; e) 0,20; f) 0,35; g) 0,50; h) 1,00 e i) 4,00.

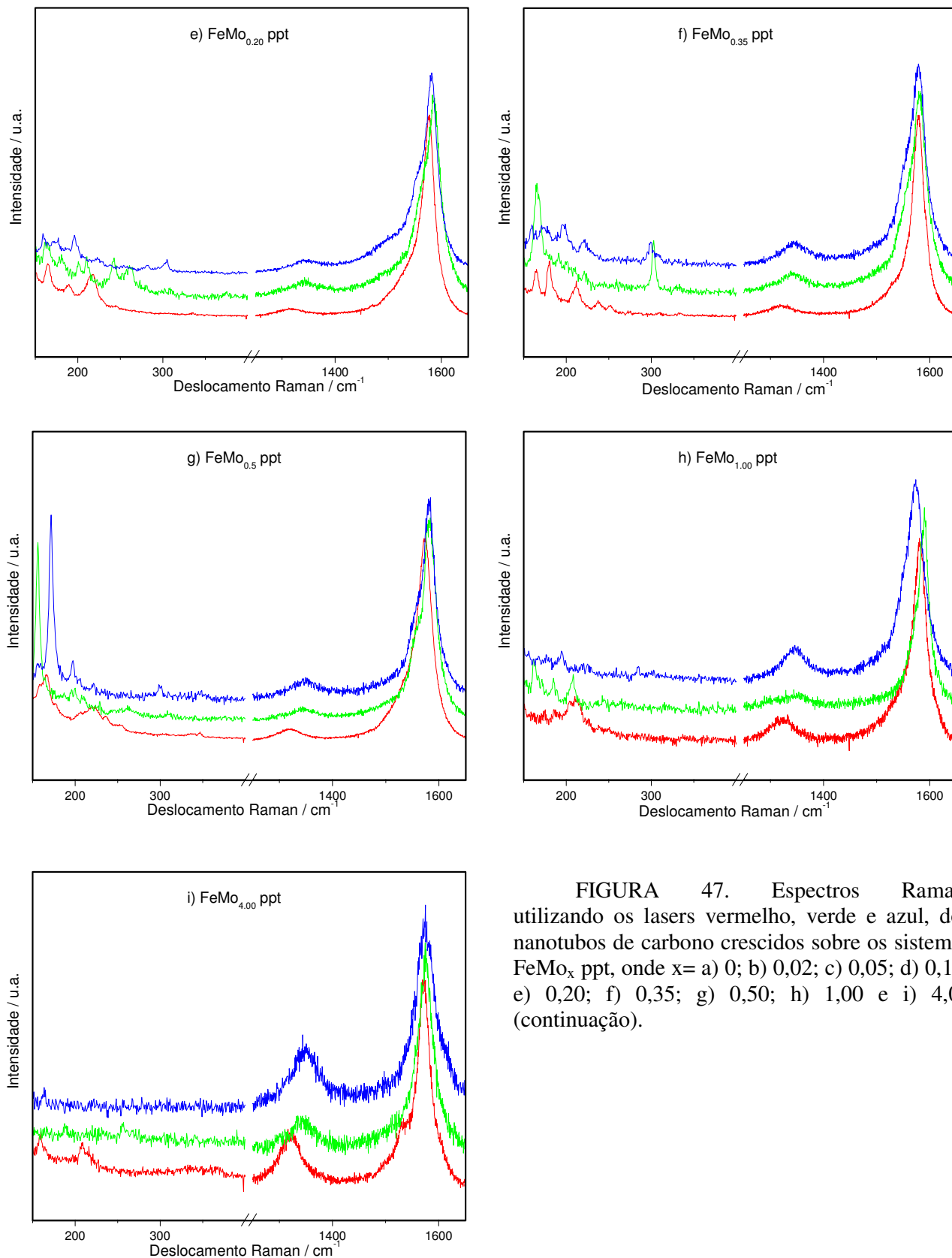


FIGURA 47. Espectros Raman, utilizando os lasers vermelho, verde e azul, dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x ppt, onde x= a) 0; b) 0,02; c) 0,05; d) 0,10; e) 0,20; f) 0,35; g) 0,50; h) 1,00 e i) 4,00 (continuação).

Observa-se que todas as amostras apresentam picos referentes ao modo de respiração radial (RBM – radial breathing mode) entre 100 e 400 cm^{-1} . Esses modos correspondem à vibração radial, dos átomos de carbono, em relação ao eixo do tubo. Os picos desses modos são típicos de amostras contendo nanotubos de parede única ou poucas paredes (DRESSELHAUS et al., 2005). Observa-se, contudo, que para uma mesma amostra, esses picos apresentam posições diferentes para os três lasers utilizados. Esse fato indica a presença SWNTs ou NCs de poucas paredes, de diferentes diâmetros. Dependendo do diâmetro e da quiralidade do nanotubo, ele irá entrar em ressonância com um determinado laser. Pois as transições eletrônicas de diferentes nanotubos requerem valores de energia diferentes (JORIO et al., 2003). Apesar da presença desses modos em todos os espectros, nas amostras de NCs crescidas sobre $\text{FeMo}_{1,00}$ ppt e $\text{FeMo}_{4,00}$ ppt a intensidade dos picos é baixa.

Todas as amostras apresentam ainda uma banda em aproximadamente 1350 cm^{-1} (Banda D) e uma banda na região entre 1500-1600 cm^{-1} (Banda G). A banda D é uma banda inativa, mas que pode ser está relacionada com defeitos nas estruturas de carbono sp^3 .

A banda G está associada com as vibrações das ligações C-C nas direções tangenciais observadas no grafite e materiais grafíticos. As posições dessas bandas também dependem dos nanotubos presentes nas amostras e da energia dos lasers utilizados (JORIO et al., 2003).

A posição da banda G em SWNTs e MWNTs é diferente. Para MWNTs esse valor é muito próximo ao do grafite (1580 cm^{-1}). Para os SWNTs e NCs de pequeno diâmetro, esse valor é deslocado para regiões de deslocamentos Raman maiores. Devido à forte curvatura, a banda G observada no espectro Raman de NCs de pequeno diâmetro possui dois componentes: a componente G^+ , que corresponde às vibrações das ligações C-C ao longo do eixo do tubo (modos longitudinais - LO); e a componente G^- , devido as vibrações das ligações C-C perpendicularmente ao eixo do tubo (modos transversais - TO). A componente G^+ ocorre em frequências maiores do que a G^- . Como nos nanotubos de paredes únicas, o diâmetro dos mesmos é muito menor que o comprimento, as posições das componentes G^+ e G^- são bem definidas e podem ser diferenciadas no espectro Raman (JORIO et al., 2003). Em nanotubos de paredes múltiplas, contudo, não é possível se observar essas duas componentes separadas. Sendo assim, a banda G de SWNTs é não simétrica e deslocada para maiores valores de deslocamentos Raman. Para os MWNTs a banda G é simétrica e posicionada em

menores valores de deslocamentos Raman, ou ainda valores próximos de 1580 cm^{-1} (DRESSELHAUS, et al., 2005).

A banda D está associada aos modos provenientes da desordem estrutural ou pela perda de simetria translacional na rede hexagonal do grafeno. Esses modos são atribuídos a nanotubos de carbono defeituosos com presença de lacunas atômicas ou heteroátomos, carbono hibridizado em sp^3 , pares de pentágonos-hexágonos, dobras e junções, ou simplesmente à presença na amostra de impurezas de material carbônico não cristalino. Uma maior intensidade da banda D em relação à banda G pode indicar a presença de SWNTs defeituosos ou carbono amorfo (BELIN et al., 2005). Apesar da intensidade dessa banda também indicar defeitos em nanotubos do tipo MWNTs, é difícil diferenciar um MWNT defeituoso de um não defeituoso. De maneira geral, a maioria dos nanotubos de paredes múltiplas apresenta defeitos. A estrutura desses compostos é mais complexa, então características como a abertura de alguma extremidade do MWNTs e o fato de um tubo da estrutura ter um comprimento menor do que o outro são considerados defeitos e irão contribuir para a intensidade da banda D. Sendo assim, de uma maneira geral MWNTs e MWNTs do tipo *bamboo-like* apresentam banda D mais intensa do que SWNTs.

Na FIG. 47 observa-se que os espectros Raman das primeiras amostras, contendo menores concentrações de molibdênio (principalmente as amostras $FeMo_x$ com $x = 0$ até 0,2) apresenta a banda G assimétrica e com valores máximos de deslocamentos Raman próximos à 1590 cm^{-1} . Esses resultados indicam a presença preferencial de SWNTs nessas amostras. Quanto maior a concentração de molibdênio nos sistemas catalisadores, mais simétrica é a banda G dos nanotubos crescidos sobre esses sistemas, além dessa banda estar mais deslocadas para valores próximos de 1580 cm^{-1} . Na FIG. 47 observa-se que a banda D dos nanotubos crescidos sobre a amostra Fe ppt é pouco intensa, indicando que essa amostra apresenta pequena quantidade de estruturas de carbono defeituosa. Tendo em vista os resultados de análise térmica, pode-se inferir que esta amostra possui também baixo teor de carbono amorfo. Quanto maior a concentração de molibdênio, maior a intensidade da banda D das amostras em relação à banda G. Como explicado anteriormente, essa maior intensidade pode ser explicada pela maior quantidade de carbono defeituoso na amostra ou pela maior quantidade de MWNTs.

Sendo assim, os resultados de espectroscopia Raman, confirmam as análises de MET e TG/DTG. Quanto maior a concentração de molibdênio nos sistemas

catalisadores, maior a quantidade de MWNTs e/ou estruturas com múltiplas camadas gráficas. Apesar do aumento da formação de MWNTs com a adição de Mo, observa-se que todas as amostras contêm SWNTs e/ou nanotubos de poucas paredes.

4.4.2. Nanotubos de Carbono sintetizados sobre os catalisadores imp

A FIG. 48 apresenta os difratogramas das amostras de nanotubos crescidos sobre os sistemas catalisadores obtidos pelo método de impregnação.

Assim como os nanotubos sintetizados sobre os sistemas ppt (FIG. 29), os NCs sintetizados sobre todos os sistemas imp apresentaram reflexões típicas do óxido de magnésio (JCPDS 45-946) e do carbeto de ferro (JCPDS 3-989). O principal pico de carbono (JCPDS 1-640) está presente em todas as amostras, sendo mais visível para as amostras com maiores concentrações de molibdênio. A fase do carbeto de molibdênio já começa a ser visualizada na amostra $\text{FeMo}_{0,2}$ imp. Nas amostras de nanotubos crescidas sobre os sistemas precipitados, essa fase somente começa a surgir em concentrações de molibdênio maior ou igual a 0,35.

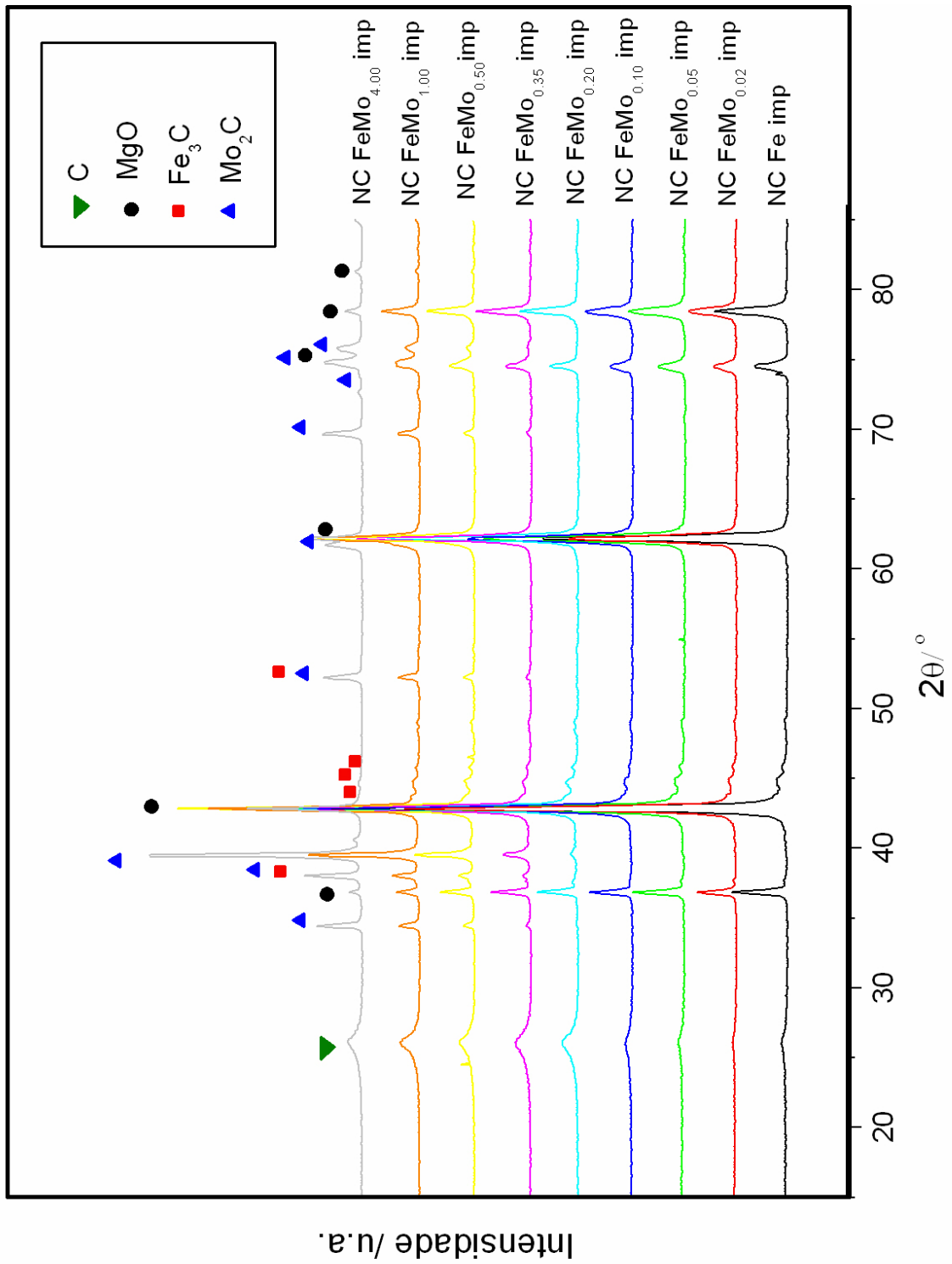


FIGURA 48. Difractogramas dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x imp, onde x= 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00 e 4,00.

Os nanotubos de carbono crescidos por CVD sobre os sistemas impregnados também foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (FIG. 49-57).

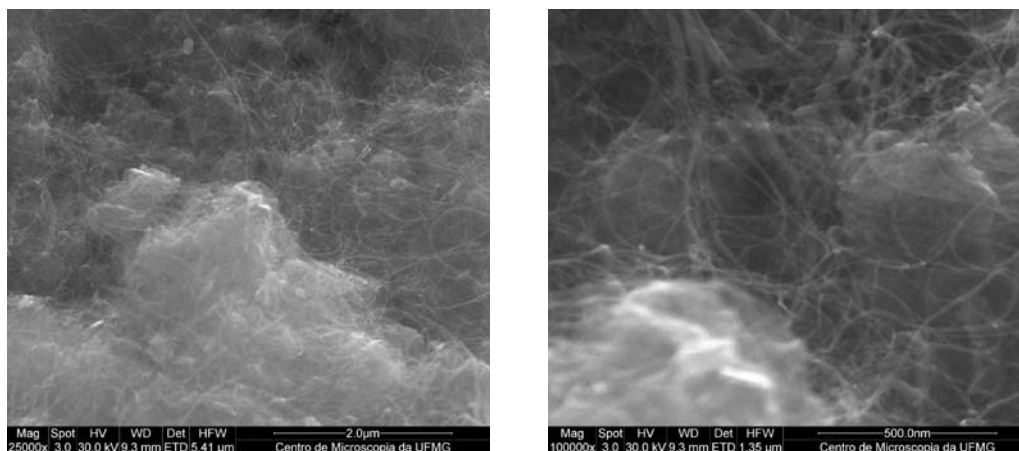


FIGURA. 49. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema Fe imp, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

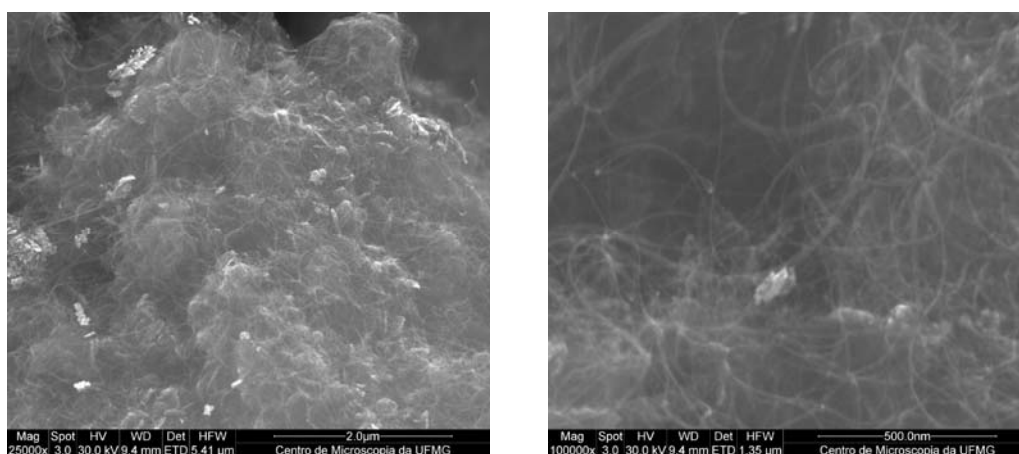


FIGURA. 50. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema FeMo_{0,02} imp, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

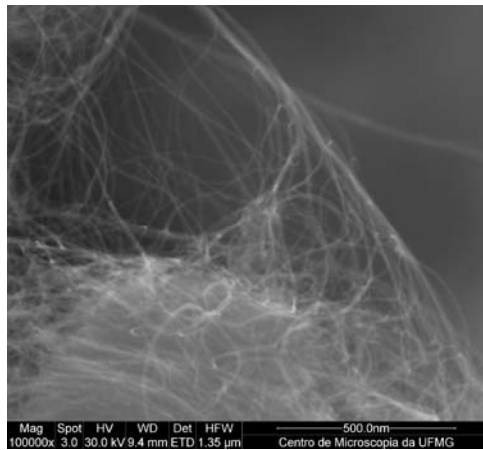
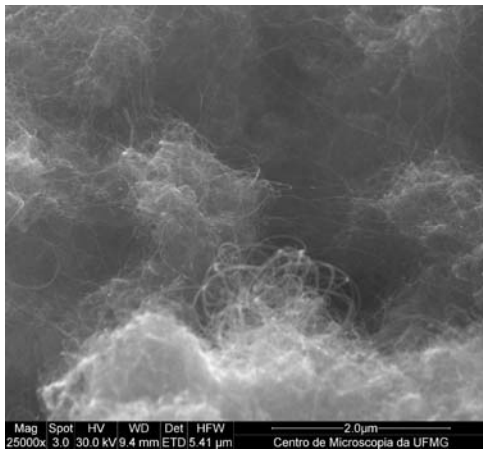


FIGURA. 51. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,05}$ imp, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

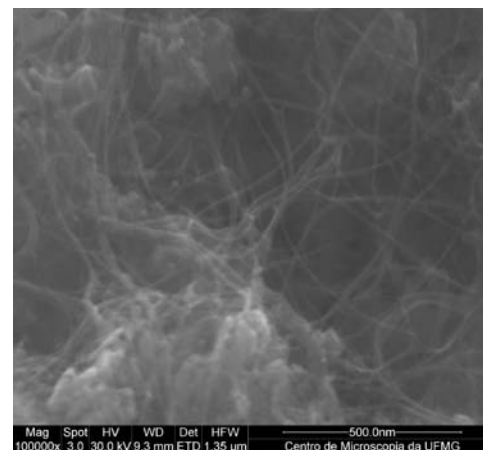
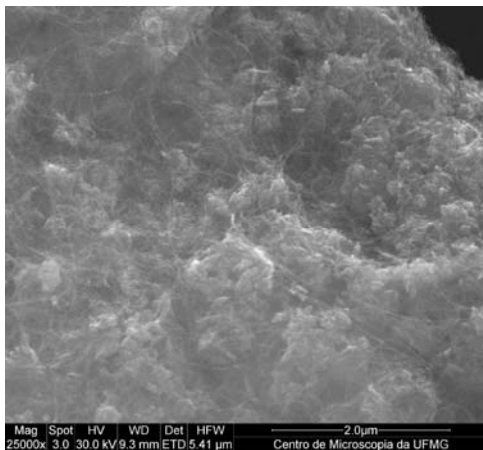


FIGURA. 52. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,10}$ imp, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

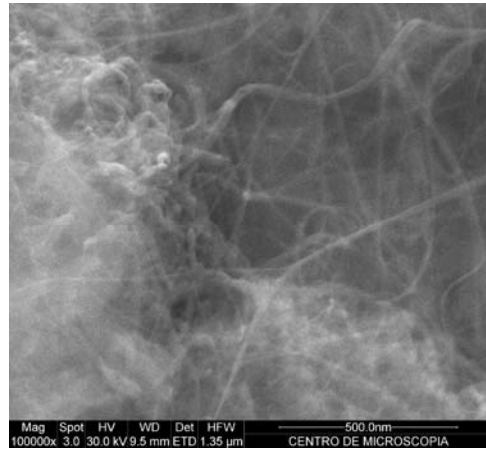
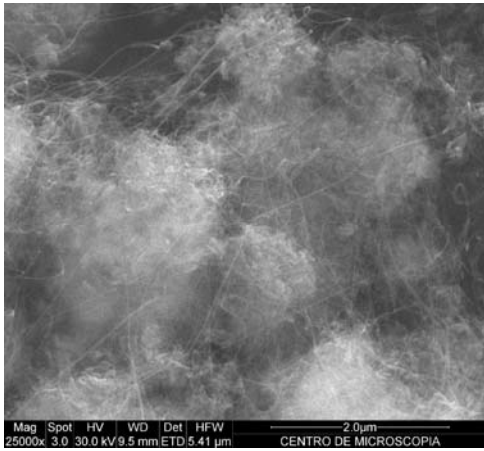


FIGURA. 53. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,20}$ imp, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

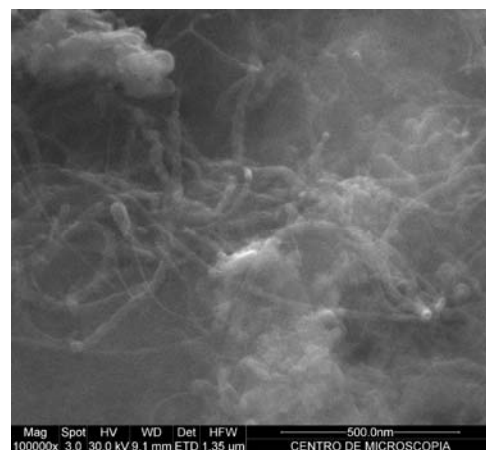
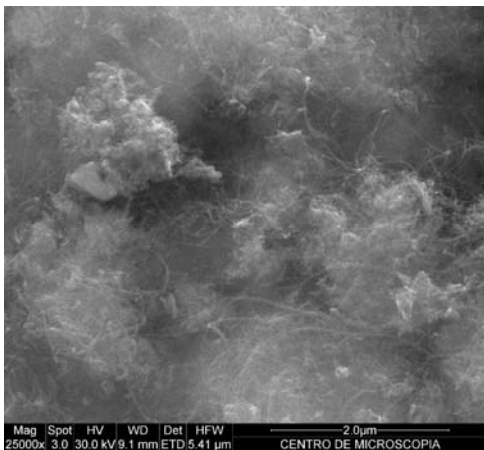


FIGURA. 54. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,35}$ imp, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

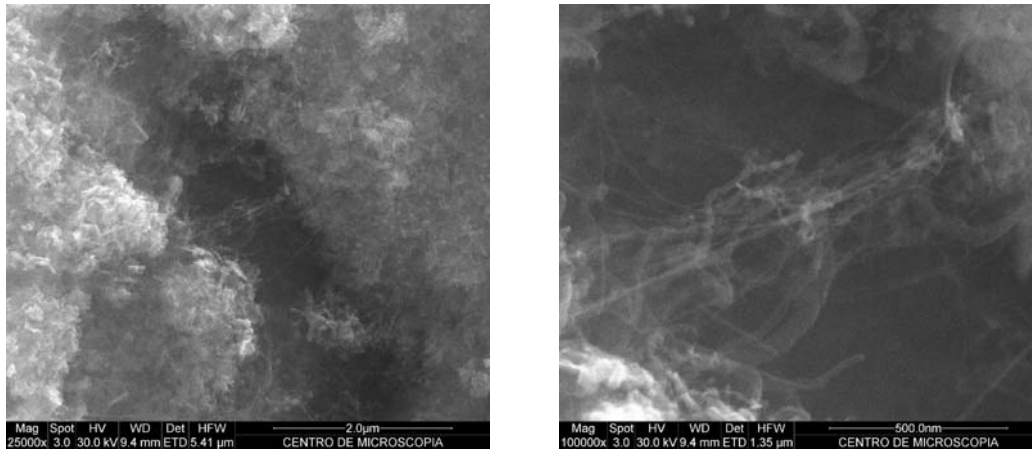


FIGURA. 55. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,50}$ imp, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

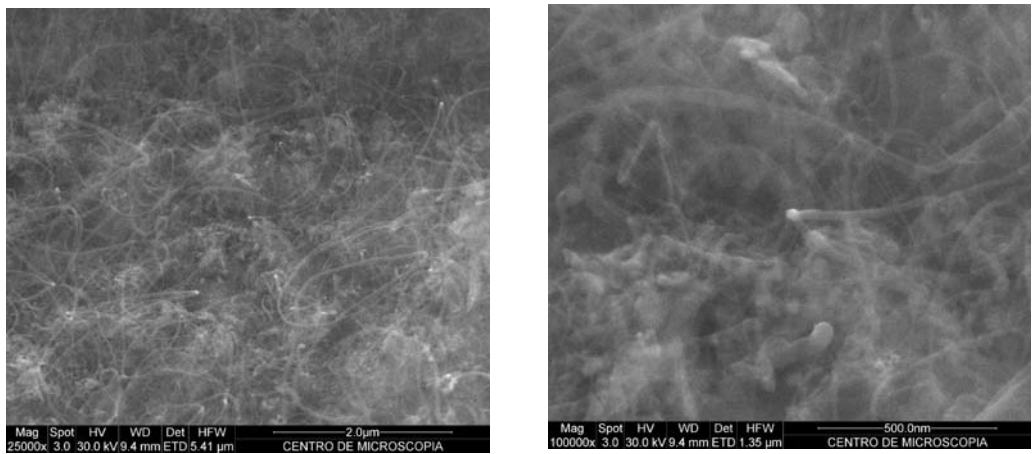


FIGURA. 56. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{1,00}$ imp, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

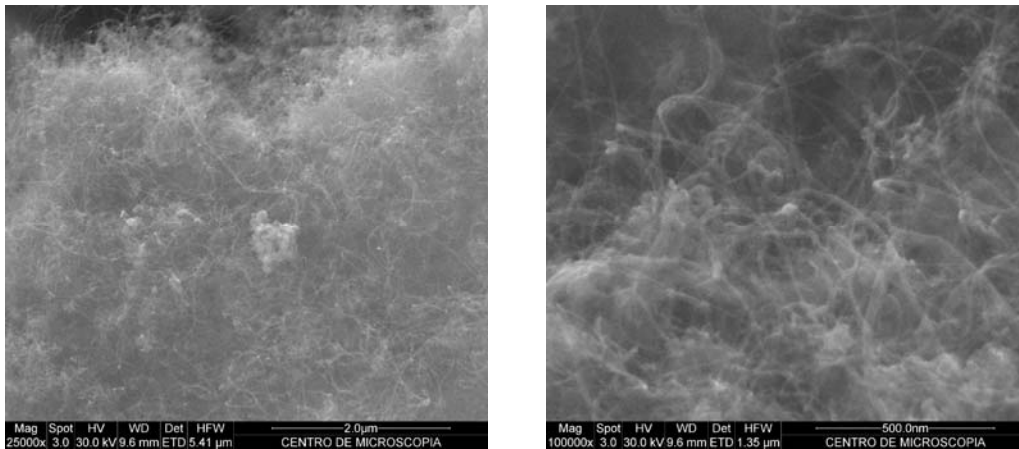


FIGURA. 57. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{4,00}$ imp, com aumentos de 25.000 e 100.000 vezes, respectivamente.

Todas as imagens (FIG. 49-57) apresentaram estruturas típicas de nanotubos, comprovando a eficiência dos sistemas obtidos pelo método de impregnação para atuar como matriz/catalisador para a síntese dos NCs. Diferentemente das imagens das amostras Fe ppt, $\text{FeMo}_{0,02}$ ppt, $\text{FeMo}_{0,05}$ ppt, $\text{FeMo}_{0,10}$ ppt e $\text{FeMo}_{0,20}$ ppt (FIG. 32-36) nas imagens dos nanotubos crescidos sobre os sistemas impregnados, não foi possível observar a presença das estruturas planas que caracterizam a matriz cerâmica. As únicas imagens que apresentam estruturas com a conformação próxima a do óxido de magnésio nanoparticulado são aquelas mostradas na FIG. 50, referentes ao nanotubos crescidos sobre o sistema catalisador $\text{FeMo}_{0,02}$.

Para o estudo do tipo de nanotubo formado e da presença de estruturas amorfas, as amostras de nanotubos crescidas sobre os sistemas Fe imp, $\text{FeMo}_{0,05}$ imp, $\text{FeMo}_{0,20}$ imp, $\text{FeMo}_{1,00}$ imp e $\text{FeMo}_{4,00}$ imp foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (FIG. 58-62).

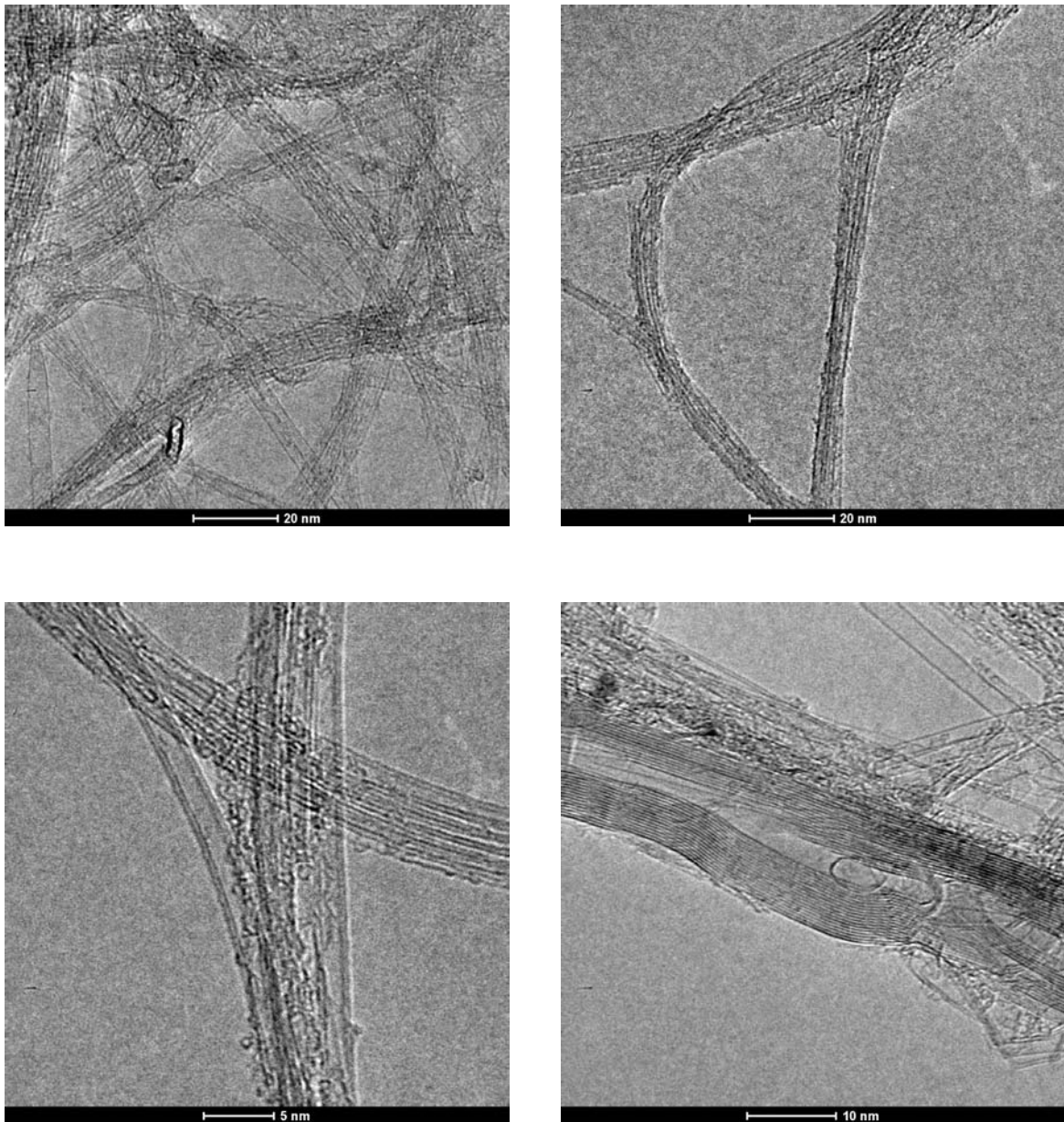


FIGURA. 58. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema Fe imp.

As imagens dos nanotubos crescidos sobre o sistema Fe imp são apresentadas na FIG. 58. Observa-se a presença de SWNTs e DWNTs isolados ou emaranhos. Durante a realização da medida de MET dessa amostra, foram encontrados em apenas uma região um nanotubo de paredes múltiplas. O MWNT visualizado foi do tipo *bamboo-like*, contendo mais de 10 paredes. Apesar da presença de DWNTs e MWNTs, a maioria dos tubos visualizados durante a medida era constituída por NCs de parede única. Os

SWNTS observados apresentaram diferentes diâmetros. Uma diferença observada em relação aos NCs crescidos sobre o sistema Fe imp em relação aos NCs crescidos sobre o sistema análogo preparado por co-precipitação é a formação de carbono amorfo. Este é visto recobrimdo os feixes de nanotubos e os nanotubos isolados.

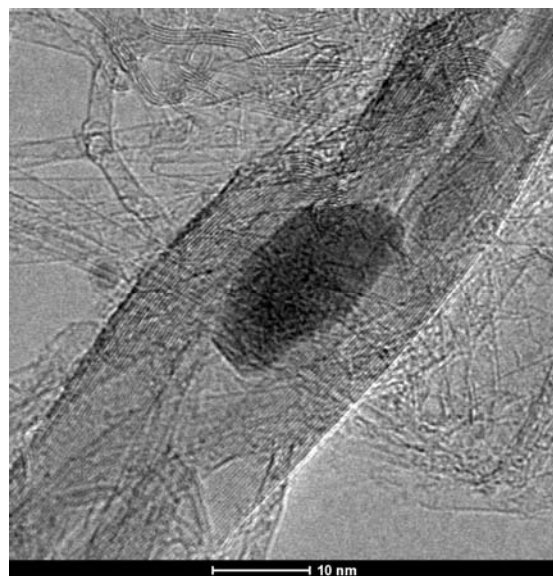
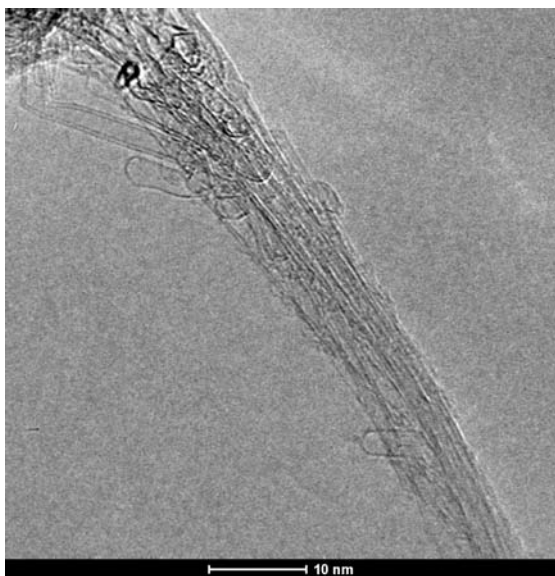
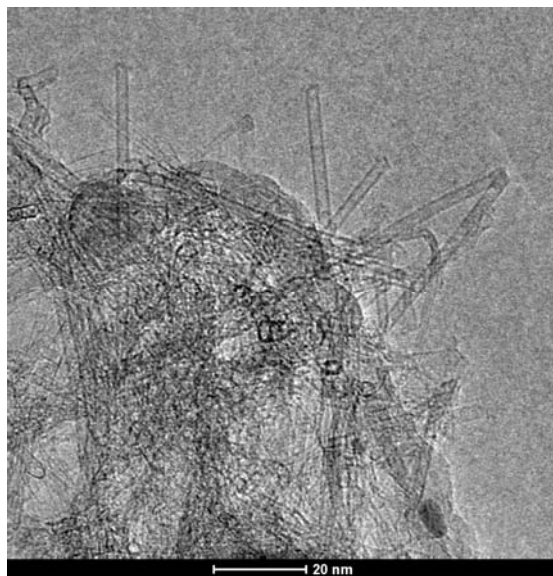
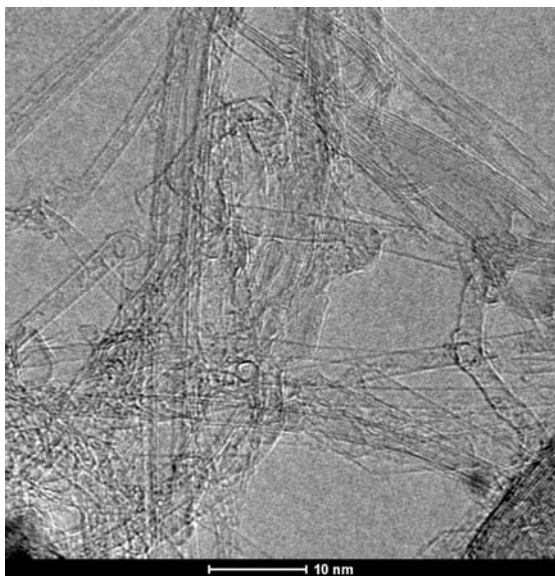


FIGURA. 59. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,05}$ imp.

Ao se adicionar uma pequena quantidade de molibdênio ao sistema catalisador ($\text{FeMo}_{0,05}$ imp), observa-se que ainda são formados SWNTs isolados e em bandos, além de fração de DWNTs (FIG. 59). Os nanotubos formados, entretanto, possuem diâmetros maiores do que aqueles vistos na amostra contendo apenas Fe. Além disto, há a presença de mais NCs defeituosos.

Nas imagens dos nanotubos crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,20}$ imp (FIG. 60), foram observados SWNTs, principalmente em feixes, MWNTs de poucas paredes (3 e 7 paredes) e MWNTs do tipo *bamboo-like*. Podem ser visualizados nanotubos defeituosos. Essas imagens evidenciam que a presença do molibdênio nesta concentração alterou os tipos e a quantidades de nanotubos formados, aumentando o número de camadas gráficas.

Essas alterações também são observadas nas microscopias dos nanotubos crescidos sobre a amostra $\text{FeMo}_{1,00}$ imp (FIG. 61). Nessas imagens, são observados poucos SWNTs e muitos MWNTs com diferentes números de paredes.

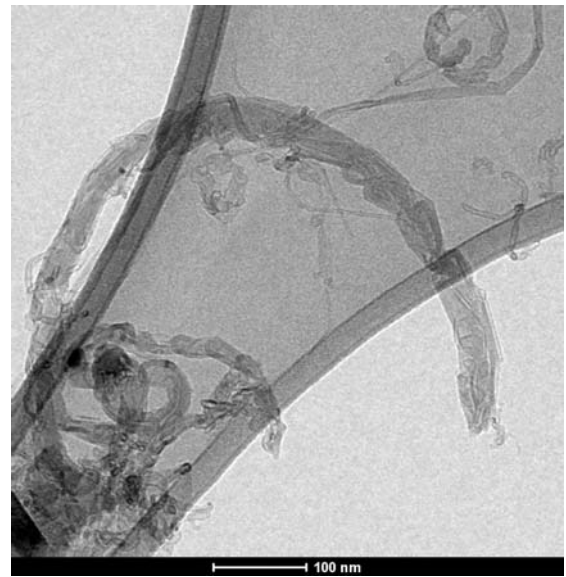
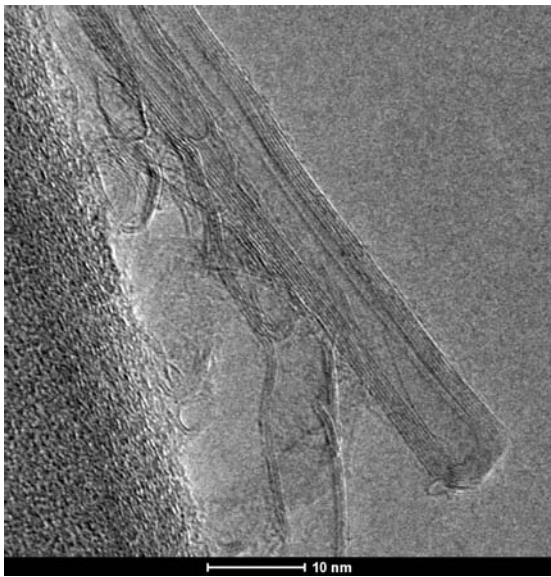
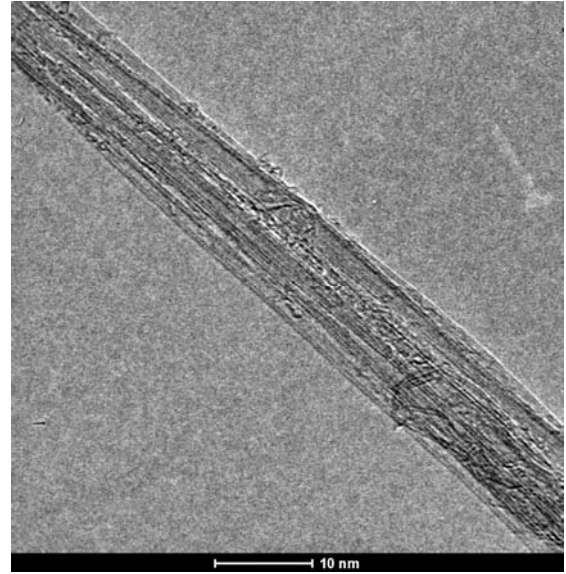
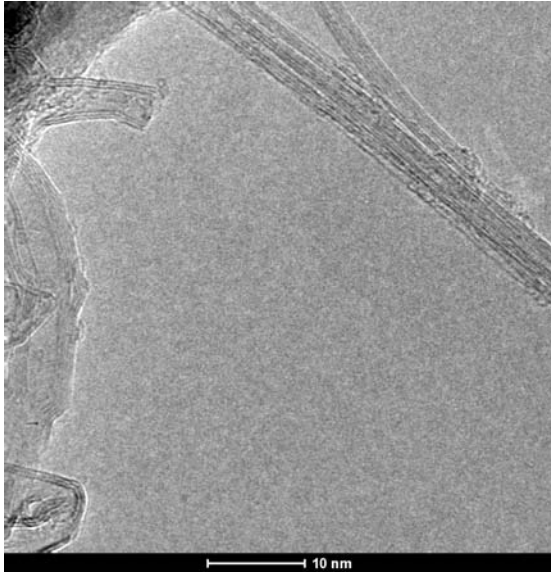


FIGURA. 60. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{0,20}$ imp.

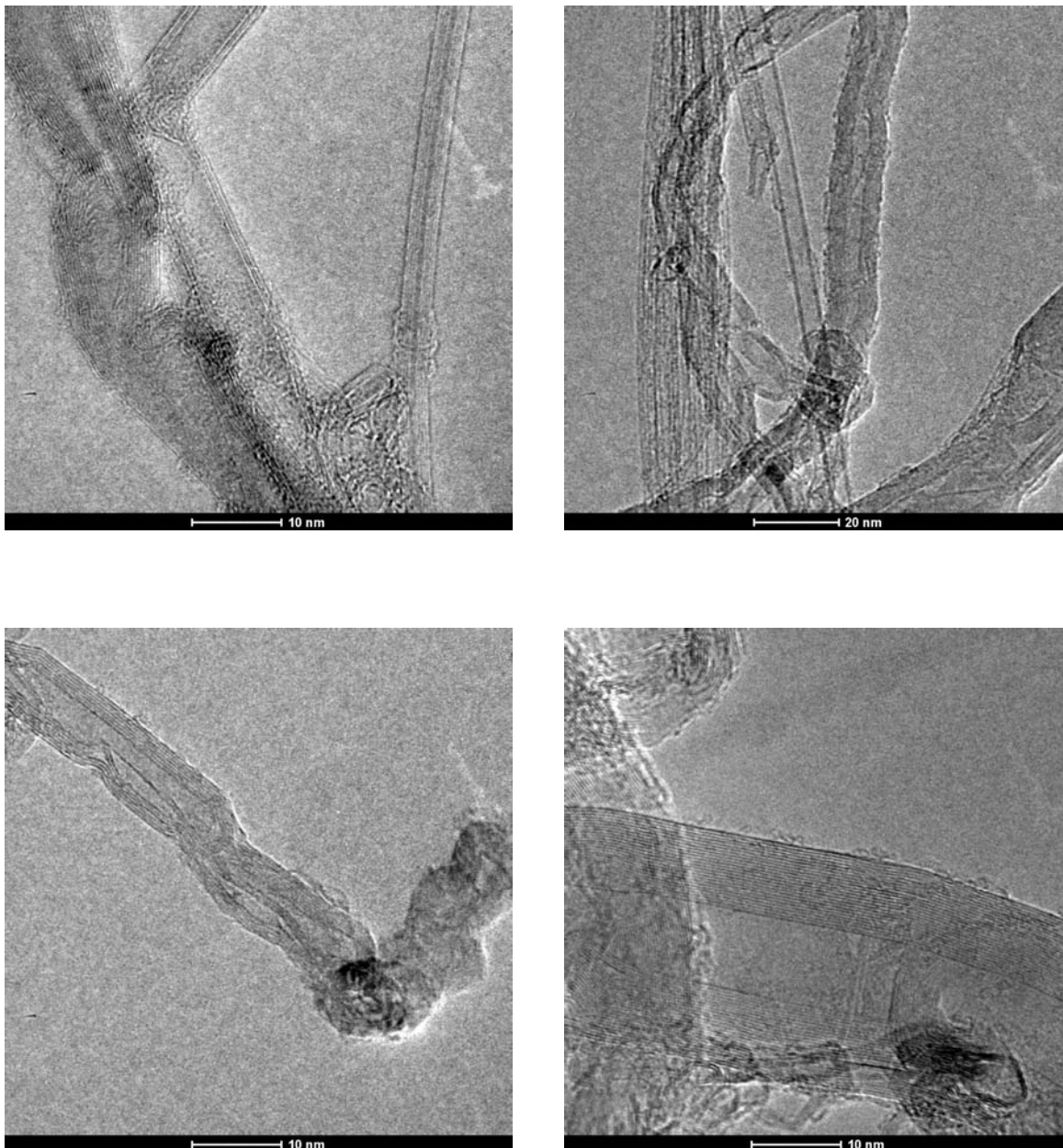


FIGURA. 61. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{1,00}$ imp.

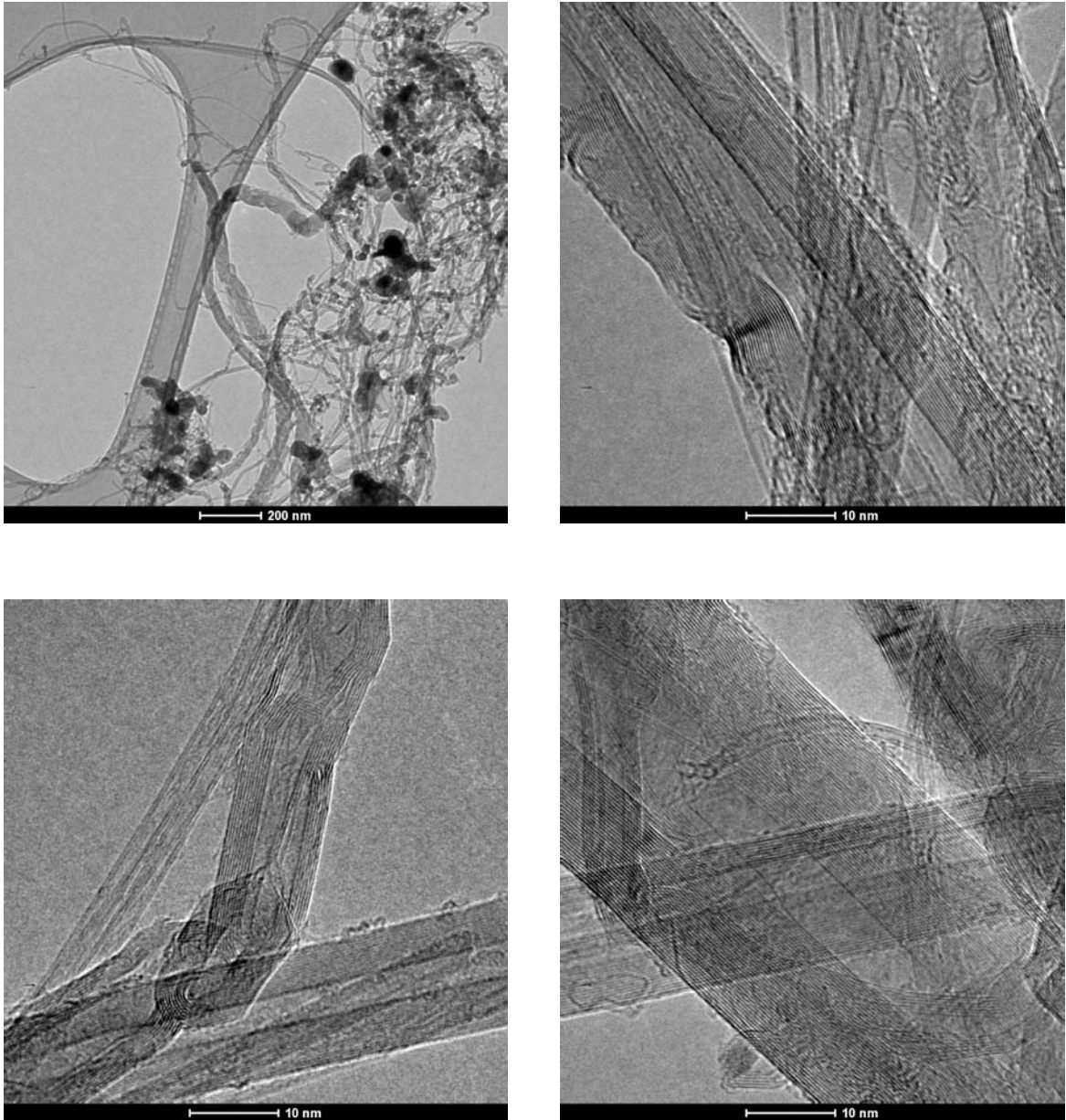


FIGURA. 62. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NCs crescidos sobre o sistema FeMo_{4,00} imp.

As imagens dos nanotubos crescidos sobre o sistema FeMo_{4,00} imp são as que apresentaram as maiores quantidades de MWNTs (FIG. 62). Assim como na amostra anterior, essa amostra contém MWNTs com diferentes números de paredes e estruturas tubulares defeituosas e de muitas paredes. Durante as medidas de MET dessa amostra observou-se a presença de alguns tubos preenchidos. Realizou-se a análise qualitativa elementar de um desses materiais encapsulados dentro de um MWNTs. A FIG. 63

apresenta a imagem da região analisada do material analisado e a FIG. 64, o resultado da análise elementar.

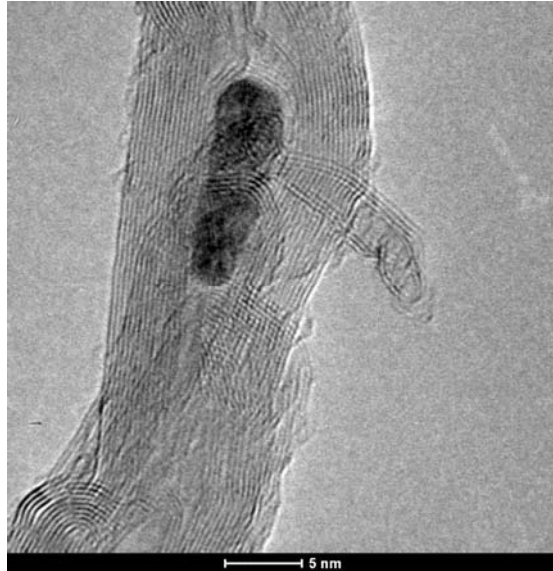


FIGURA. 63 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de um MWNTs parcialmente preenchido, crescido sobre o sistema $\text{FeMo}_{4,00}$ imp, sobre o qual foi realizado a análise elementar.

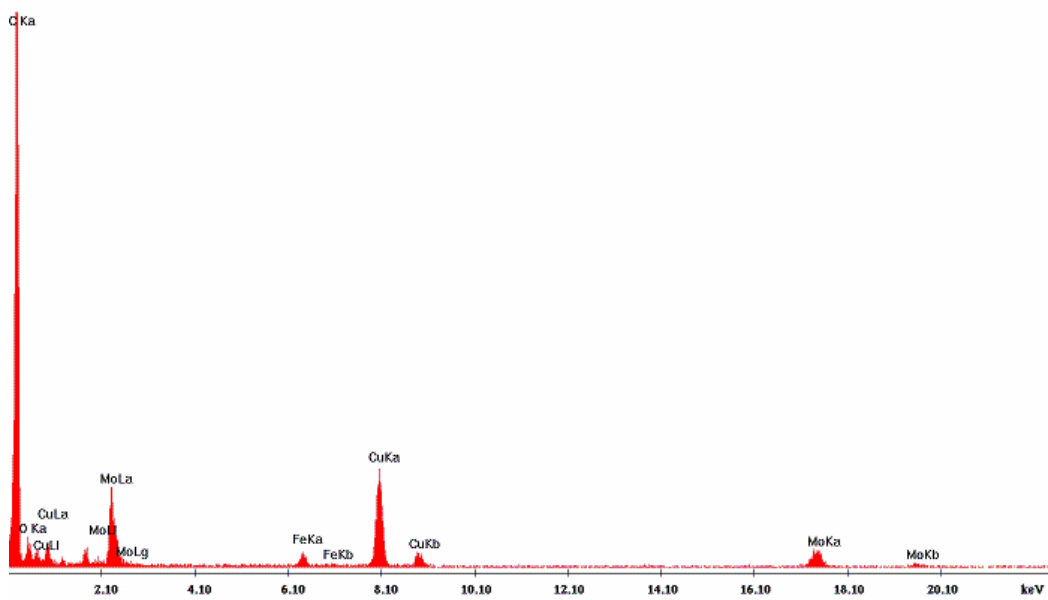


FIGURA. 64. Imagem do resultado da análise elementar realizada no MWNTs presente na amostra de nanotubos crescidos sobre o sistema $\text{FeMo}_{4,00}$ imp.

A análise revelou a presença dos elementos: carbono, cobre, molibdênio e ferro. A presença do carbono é explicada pela estrutura do MWNTs. O cobre vem da grade onde a amostra foi suportada. Assim, o material que preenche o tubo apresenta ferro e molibdênio em sua composição.

As FIG. 65 e 66 apresentam os resultados da análise térmica das amostras de nanotubos crescidos sobre os sistemas catalisadores imp. Os valores das temperaturas correspondentes às taxas máximas de decomposição, das perdas de massa (utilizados para o cálculo do rendimento) e do resíduo das análises térmicas estão apresentados na TAB. 4.

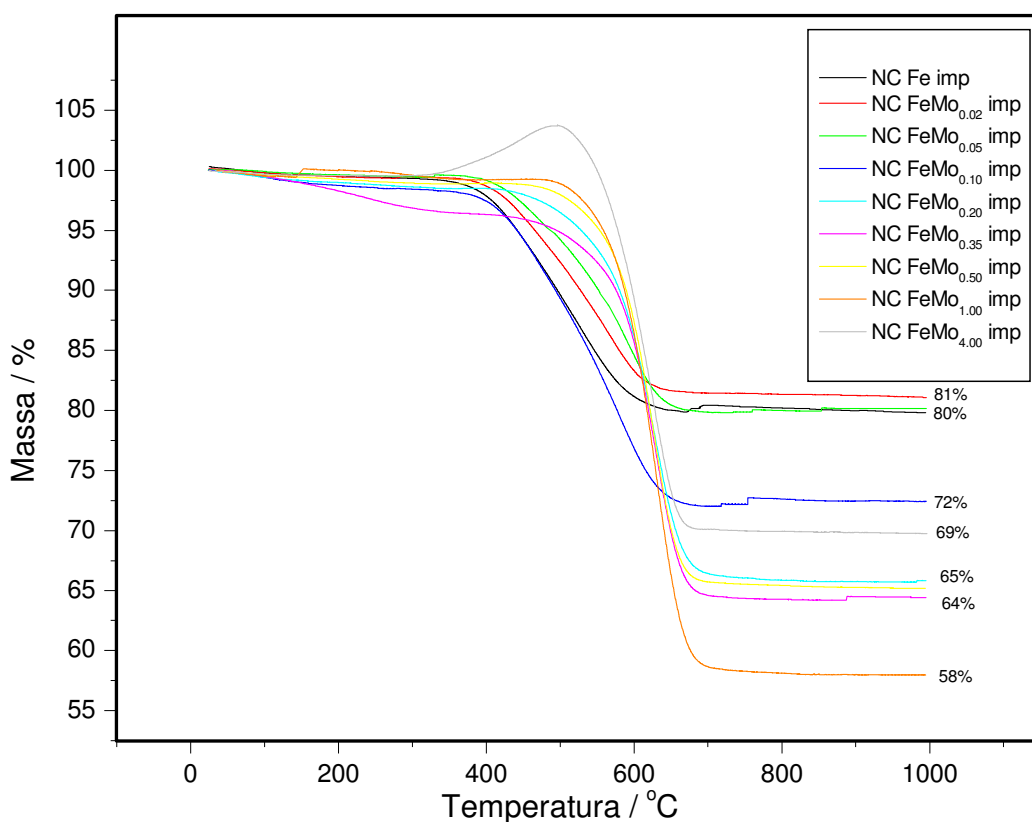


FIGURA 65. Curvas termogravimétricas dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x imp, onde $x=$ 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00 e 4,00.

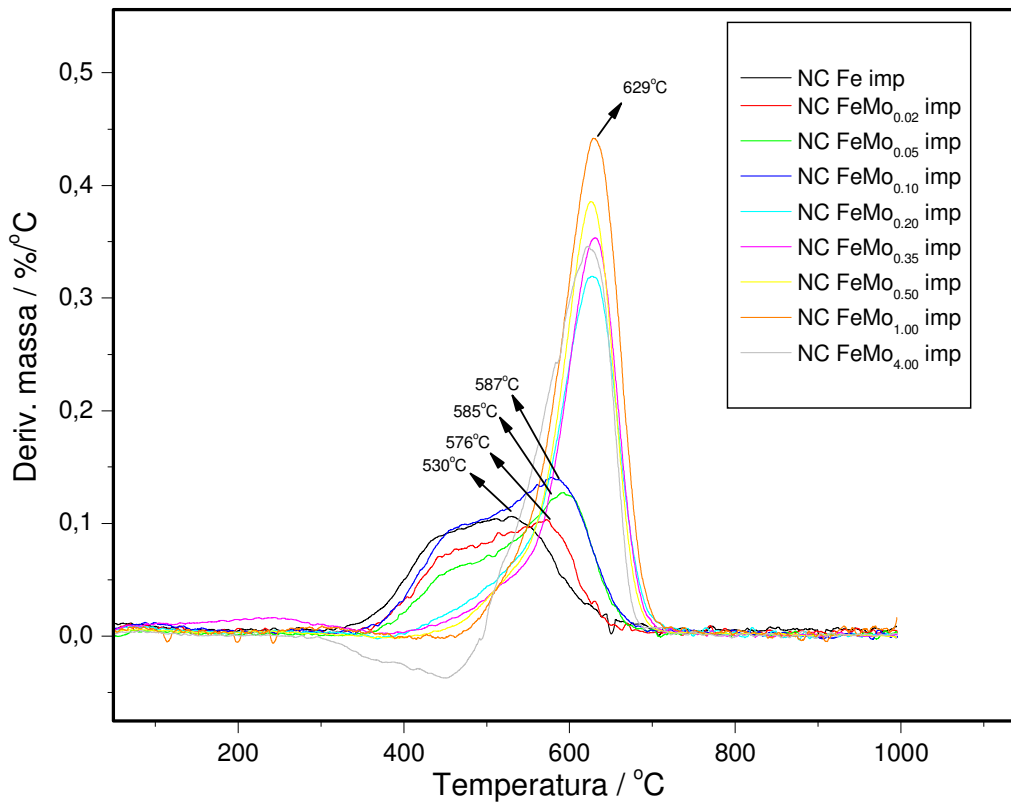


FIGURA 66. Curvas DTG dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x imp, onde $x=0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 1,00$ e $4,00$.

TABELA 4. Valores das temperaturas de decomposição (máximo de temperatura na curva DTG) ($^{\circ}\text{C}$), perda de massa/(rendimento de carbono) (%) e resíduo (%) das amostras de nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x imp, obtidos das curvas TG e DTG.

Amostra	$T_{\text{Max-DTG}} / ^{\circ}\text{C}$	Perda de massa (Rendimento) / %	Resíduo / %
Fe imp	530	20	80
$\text{FeMo}_{0,02}$ imp	459/576	19	81
$\text{FeMo}_{0,05}$ imp	469/585	20	80
$\text{FeMo}_{0,10}$ imp	469/587	28	72
$\text{FeMo}_{0,20}$ imp	629	35	65
$\text{FeMo}_{0,35}$ imp	629	36	64
$\text{FeMo}_{0,50}$ imp	629	35	65
$\text{FeMo}_{1,00}$ imp	629	42	58
$\text{FeMo}_{4,00}$ imp	629	31	69

O comportamento frente à análise térmica dos NCs crescidos sobre os sistemas impregnados foi bem parecido com o comportamento observado para os sistemas preparados via co-precipitação. A análise das curvas TG (FIG. 65) e DTG (FIG. 66) mostra que a adição de Mo desloca as temperaturas com taxa máxima de decomposição (picos DTG) para maiores valores.

Como para o sistema ppt, dois regimes são observados. As amostras FeMo_x imp com $x = 0; 0,02; 0,05$ e $0,10$ apresentam dois picos de decomposição na região entre $340\text{-}690$ $^{\circ}\text{C}$, indicando a formação de duas classes de materiais de carbono com estabilidades frente à oxidação bem distintas. Para estas amostras duas diferenças, todavia, são observadas em relação ao sistema ppt: 1) os valores de temperatura são mais elevados no caso do sistema imp; 2) na amostra Fe imp (sem Mo), a contribuição da segunda perda de massa (máximo próximo a 530 $^{\circ}\text{C}$), compara-se à contribuição da primeira perda de massa (máximo próximo a 438 $^{\circ}\text{C}$).

Para as amostras subsequentes ($x = 0,20; 0,35; 0,50, 1,00$ e $4,00$), observa-se que a curva DTG apresenta um pico único (embora alargado) e deslocado para valores mais altos de temperatura ($470 - 710$ $^{\circ}\text{C}$). O valor da temperatura de taxa máxima de decomposição aumentou para 630 $^{\circ}\text{C}$ em todos os sistemas. Assim como nos NCs crescidos sobre os sistemas ppt, nos NCs crescidos sobre os sistemas imp o rendimento

aumentou com o aumento da concentração de molibdênio, sendo máximo para a amostra FeMo_{1,00} imp. Como no caso anterior, a amostra FeMo_{4,00} apresentou um rendimento menor (31 %).

Pela comparação dos resultados obtidos por análise térmica para os NCs crescidos sobre os catalisadores ppt (TAB. 3) e imp (TAB. 4) é possível verificar que as temperaturas máximas de decomposição dos nanotubos foram maiores para os sistemas precipitados em relação aos impregnados (principalmente para as amostras contendo pequenas quantidades de molibdênio). Além disso, notou-se que, de uma forma geral, os rendimentos referentes à formação das estruturas de carbono foram maiores para os nanotubos crescidos sobre os sistemas ppt. As exceções a essa tendência são os nanotubos FeMo_{0,10} e FeMo_{4,00} que apresentaram rendimentos similares para as amostras imp e ppt.

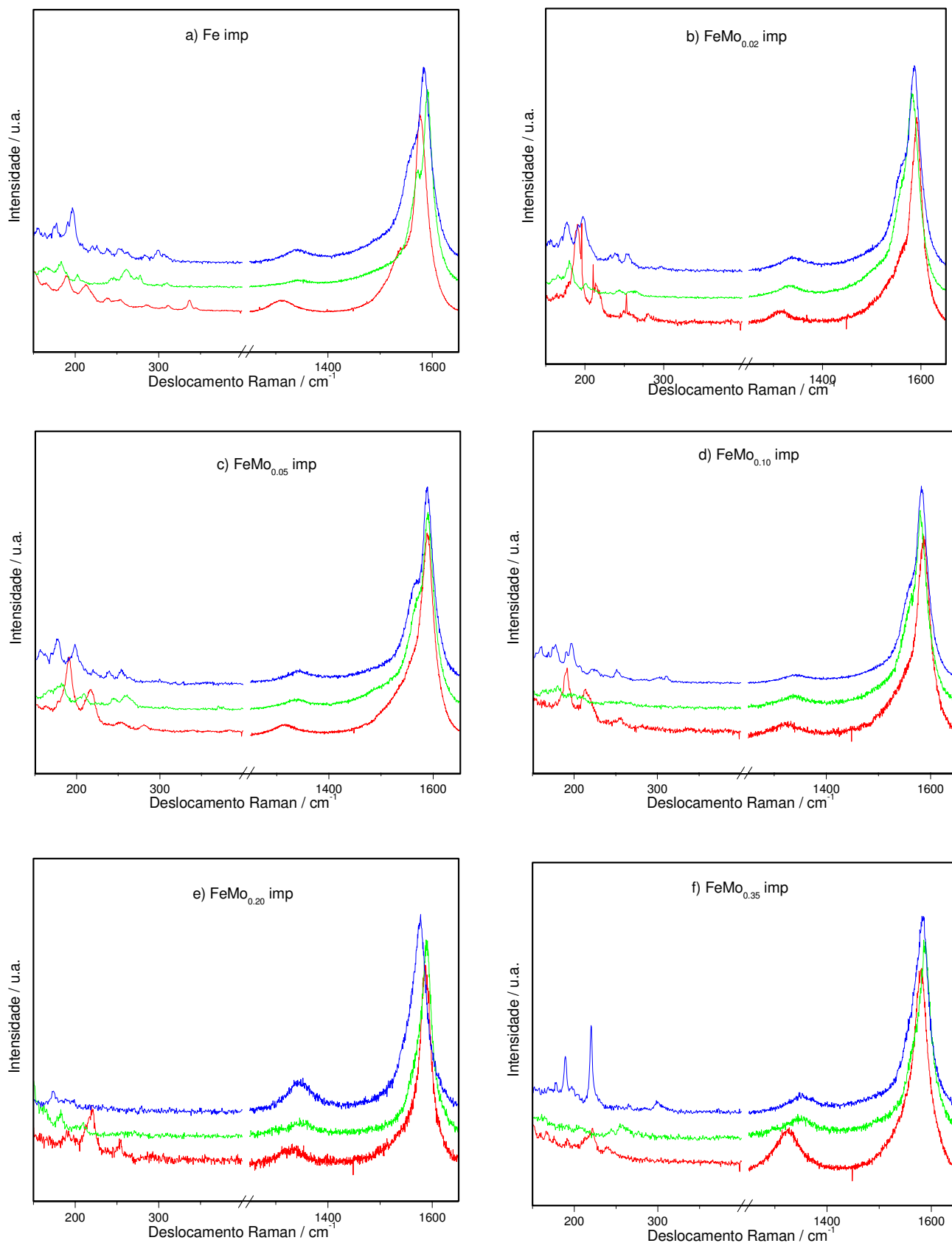


FIGURA 67. Espectros Raman, utilizando os lasers vermelho, verde e azul, dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x imp, onde x= a) 0; b) 0,02; c) 0,05; d) 0,10; e) 0,20; f) 0,35; g) 0,50; h) 1,00 e i) 4,00.

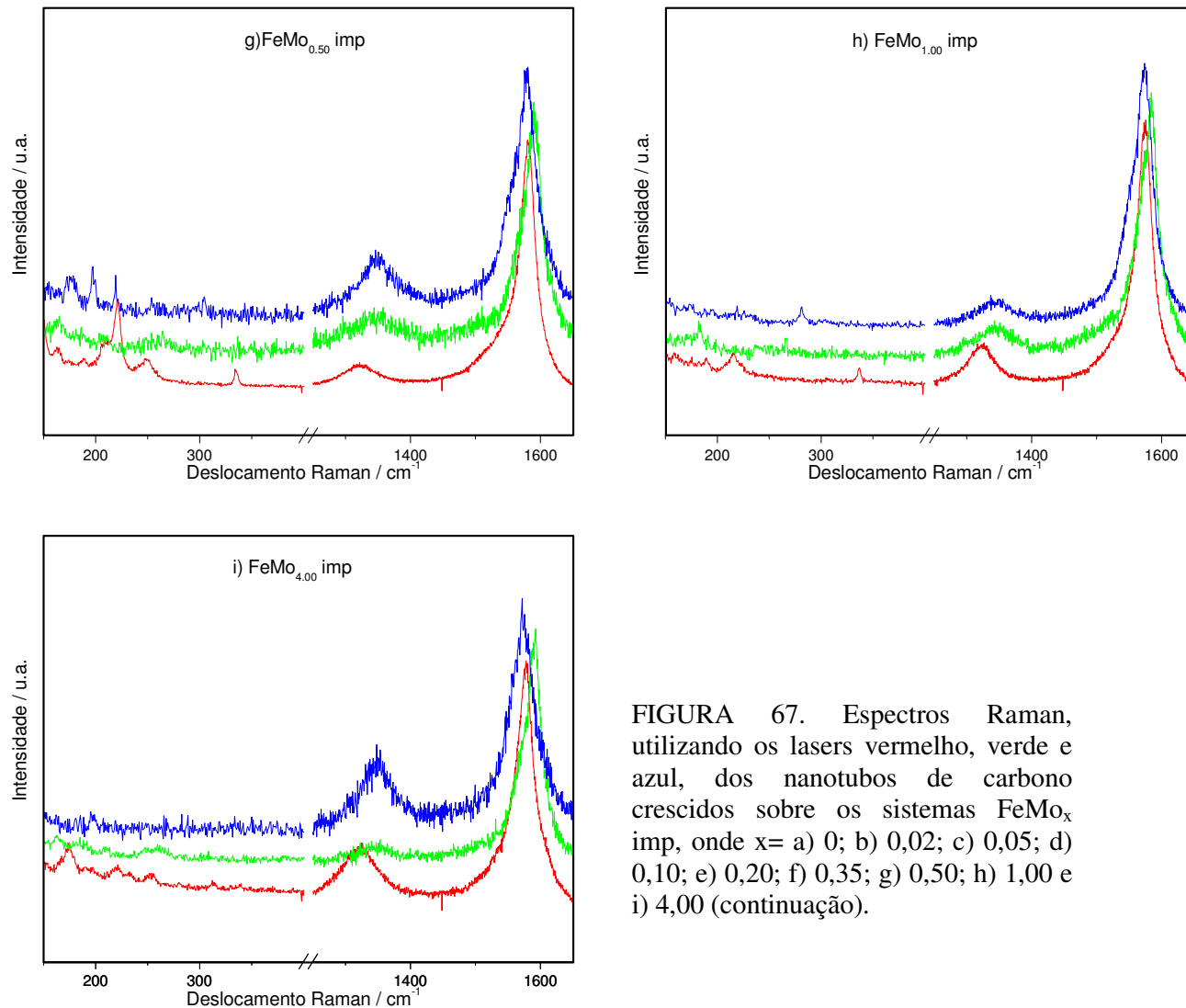


FIGURA 67. Espectros Raman, utilizando os lasers vermelho, verde e azul, dos nanotubos de carbono crescidos sobre os sistemas FeMo_x imp, onde $x=$ a) 0; b) 0,02; c) 0,05; d) 0,10; e) 0,20; f) 0,35; g) 0,50; h) 1,00 e i) 4,00 (continuação).

Os resultados de espectroscopia Raman das amostras de nanotubos crescidas sobre os sistemas catalisadores imp foram muito similares aos resultados obtidos nas amostras crescidas sobre os sistemas ppt. Todas as amostras apresentaram picos referentes aos modos de respiração radial (RBM) típicos de nanotubos de uma ou poucas parede. Essas afirmações corroboram os resultados de microscopia eletrônica de transmissão, ou seja, que todas as amostras de nanotubos crescidas apresentam mesmo que em pequenas quantidades SWNTs. Observou-se também que quanto maior a concentração de molibdênio, mais simétrico e deslocado para regiões próximas de 1580 cm^{-1} é a banda G, confirmando a presença de MWNTs nesses sistemas.

4.5. Observações gerais e discussão da influência do Mo no crescimento de NCs obtidos nesse trabalho

Pelos resultados obtidos nesse trabalho foi observado que pequenas adições de molibdênio aos sistemas catalisadores não levam a aumentos significativos no rendimento da síntese de nanotubos de carbono dentro das condições utilizadas. O aumento no rendimento começa a surgir para valores de Mo > 0,2 mol. Esse aumento coincide com o aparecimento da fase molibdato de magnésio (MgMoO_4) nos sistemas catalisadores tratados a 900 °C sob argônio por 15 min e é acompanhado por uma mudança abrupta no tipo de estruturas de carbono formadas, como evidenciado pelas medidas de MET e TG/DTG. É importante ressaltar que a análise das amostras tratadas a 900 °C sob argônio por 15 min, tratamento que simula exatamente o tempo que o catalisador permanece dentro do reator CVD antes da entrada do etileno no sistema, revelou que os catalisadores, inicialmente calcinados a 500 °C, sofrem modificações importantes durante a subida da temperatura sob atmosfera inerte. As fases se organizam e ocorre sinterização parcial das nanopartículas. Após este tratamento, são observados nos difratogramas os sinais bem definidos da matriz de magnésia (MgO , que pode também conter algum Fe em solução sólida) e da ferrita de magnésio (ou magnésio-ferrita, MgFeO_4) em todos os sistemas, e também do molibdato de magnésio, nos catalisadores com $x > 0,2$ mol.

Em todas as amostras foi observada, por microscopia eletrônica e por espectroscopia Raman, a presença de nanotubos de uma ou poucas paredes. Esses resultados são reforçados pelos resultados de análise térmica. Observou-se, entretanto, que a presença de molibdênio nos catalisadores provoca o aparecimento de espécies tubulares de carbono com maior número camadas gráficas e estruturalmente mais desorganizadas, em adição aos NCs de uma ou poucas paredes que são sempre observados.

Em nenhum dos difratogramas obtidos para os sistemas catalisadores e NCs crescidos foram observadas evidências da formação de uma fase bimetálica entre Fe e Mo. Após o crescimento dos NCs, os resultados de difração de raios X mostram a presença das fases: MgO , Fe_3C e Mo_2C em todos os materiais. Observou-se que o teor de Mo_2C aumenta com o aumento do teor do metal no catalisador e que toda a fase MgMoO_4 é decomposta. Embora de uma maneira geral, as observações acima são referentes aos dois métodos de preparação dos catalisadores: impregnação e co-

precipitação, algumas diferenças entre eles foram observadas: i) a superfície específica dos catalisadores precipitados ($\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$) foi superior à dos catalisadores impregnados ($\sim 75 \text{ m}^2/\text{g}$); ii) a fase magnésio-ferrita (MgFeO_4) aparece nos catalisadores ppt após a calcinação em $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (FIG 23) e sua cristalinidade ou tamanho de partícula diminui com o aumento do teor de Mo. Nos catalisadores imp, esta fase só somente foi observada nas amostras tratadas em argônio a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, quando os picos da mesma possuem menores larguras a meia altura do que aqueles observados nas amostras ppt tratadas nas mesmas condições;

A partir das observações anteriores, propomos que a influência do Mo na formação dos nanotubos a partir dos sistemas catalisadores preparados neste trabalho, e nas condições aqui utilizadas, ocorre em dois regimes distintos: 1) catalisadores FeMo_x com $x < 0,2$ e 2) catalisadores FeMo_x com $x > 0,2$. Nossa proposta para cada um deles é detalhada a seguir.

4.5.1. Modelo de crescimento dos NCs sobre os sistemas catalisadores FeMo_x com $x < 0,2$

Nos sistemas catalisadores FeMo_x com $x < 0,2$ a fase molibdato de magnésio não é formada. Parte das espécies contendo Mo associa-se às s fases de ferro presentes nos catalisadores. Durante a decomposição do etileno, partículas de Fe associadas a Mo metálico, ou ao carbeto de Mo são formadas. Essa associação leva à formação de NCs com mais paredes e à formação de estruturas mais desorganizadas. As partículas de ferro provenientes da fase magnésio-ferrita ou da solução sólida de Fe em Mg leva à formação de SWNTs e NCs de poucas paredes.

4.5.2. Modelo de crescimento dos NCs sobre os sistemas catalisadores FeMo_x com x > 0,2

Nos sistemas catalisadores, FeMo_x com x > 0,2, tratados a 900 °C, começa a aparecer a fase molibdato de magnésio. Apesar do surgimento dessa fase, a magnésio ferrita continua presente. Acreditamos que a fase molibdato de magnésio esteja diretamente relacionada com a formação de MWNTs, estruturas do tipo *bamboo-like* e outras formas de carbono de várias camadas. E a fase magnésio-ferrita esteja diretamente relacionada com a formação de SWNTs ou nanotubos de carbono de poucas paredes.

Então propomos a existência de 2 sítios catalíticos de nanotubos de carbono na presença do molibdênio:

1º sítio: Nanopartículas de Fe: Essas nanopartículas são provenientes da fase magnésio-ferrita e da solução sólida (Mg_{1-x}Fe_x)O. Esse material é ativo para a formação de SWNTs e nanotubos de poucas paredes;

2º sítio: Nanopartículas de molibdênio, associadas ou não ao ferro, provenientes da redução da fase molibdato de magnésio. Devido ao maior tamanho e heterogeneidade destas nanopartículas elas são ativas para a formação de MWNTs, estruturas do tipo *bamboo-like* entre outras estruturas multigráficas.

No regime de baixas concentrações de Mo, apenas os primeiros sítios são formados, e no regime de altas concentrações, os dois tipos de sítios contribuem para a formação de nanoestruturas de carbono.

É importante ressaltar que o modelo aqui apresentado para a influência do Mo na síntese de nanotubos de carbono sobre catalisadores FeMo/MgO é aplicável para as condições estritas de síntese aqui utilizadas. A alteração das condições como: i) introdução de uma etapa de pré-redução dos catalisadores, ii) uso de outra fonte de carbono e iii) uso de H₂ junto com o hidrocarboneto, pode levar a mudanças significativas das fases de Fe e Mo nos sistemas e levar a resultados diferentes.

Além disto, como demonstrado neste estudo e em outros trabalhos, outro fator que precisa ser sempre considerado em relação à influência do molibdênio na síntese de NCs é sua reatividade frente à matriz cerâmica utilizada como suporte, a qual tem influência direta no tipo de sítios ativos formados.

5. Conclusões

Através dos resultados das análises das amostras de nanotubos sintetizados por deposição química na fase vapor, observou-se que os NCs crescidos sobre os sistemas precipitados possuíram maior rendimento em relação aos nanotubos crescidos sobre os sistemas impregnados. Conclui-se que esse maior rendimento deve-se ao fato do ferro estar formando soluções sólidas (em maiores proporções) nos sistemas precipitados. Com a formação da solução sólida, o ferro fica mais disperso na matriz cerâmica e na fase de molibdênio, molibdato de magnésio. Essa maior dispersão evitará que depois de reduzido, o ferro forme aglomerados que não são ativos para a catálise da síntese de nanotubos de carbono. Apesar disso, ainda foram observadas em todas as amostras, estruturas de carbono largas, com várias paredes que provavelmente crescem sobre os aglomerados de ferro. A formação da solução sólida em maior proporção nos sistemas catalisadores ppt é favorecida devido ao tipo de reação que ocorre durante a precipitação e devido à formação dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs), muito bem caracterizados por DRX e IV, nos sistemas sem calcinar. A principal característica dos HDLs é que neles o íon Fe^{3+} substitui o cátion Mg^{2+} . Sendo assim, mesmo antes da calcinação, o ferro encontra-se presente na estrutura do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sendo incorporado mais facilmente à estrutura da magnésia depois da calcinação.

Outra característica importante observada é que a matriz cerâmica não é inerte, ou seja, ela é capaz de reagir tanto com o ferro quanto com o molibdênio, formando novas fases. As fases que são formadas pela reação da matriz com os metais Fe e Mo, são ferrita de magnésio ou magnésio-ferrita (MgFe_2O_4) e molibdato de magnésio (MgMoO_4), respectivamente. A fase magnésio-ferrita é observada em todos os sistemas catalisadores tratados sob argônio por 15 min (tratamento que simula exatamente o tempo que o catalisador permanece dentro do reator CVD antes da entrada do etileno no sistema), já a fase molibdato de magnésio somente é observada para os sistemas FeMo_x/MgO com $x > 0,2$.

Apesar das diferenças entre as fases e o rendimento de NCs entre os dois métodos de preparação dos catalisadores, a influência do molibdênio no tipo de carbonos formados foi praticamente a mesma nos dois casos. Em ambos os sistemas, observou-se que quanto maior a concentração de molibdênio, maior o rendimento da reação. O aumento no rendimento tem, entretanto, um limite. Observou-se que quando a concentração de molibdênio é muito maior do que a concentração de ferro, o

rendimento da síntese de NCs diminui. Assim, os sistemas que apresentaram o maiores rendimentos para a formação de nanotubos foram FeMo_{0,100} ppt e FeMo_{0,100} imp. A diminuição no rendimento nas amostras contendo elevada concentração de molibdênio foi justificada sugerindo-se que devido ao excesso de molibdênio, o mesmo pode se aglomerar formando grandes partículas metálicas que não são ativas como catalisadores para a síntese de NCs.

A concentração de molibdênio não somente aumentou o rendimento da formação de nanotubos, mas também influenciou no tipo de estruturas de carbono formadas. Nos sistemas contendo somente ferro, observou-se preferencialmente a formação de SWNTs de diâmetros variados e uma pequena fração de DWNT. Conforme a concentração de molibdênio foi aumentada, observou-se um aumento no número de MWNTs sem defeitos e MWNTs do tipo *bamboo-like* (que possuem vários compartimentos ociosos separados entre si por algumas camadas grafíticas), embora a presença de SWNTs e nanotubos de pouca parede tenha sido observada em todas as amostras.

Foi observado que ambos os tipos de catalisadores levaram à produção de nanotubos de carbono com ampla distribuição de diâmetros e, no caso de alta concentração de Mo, de uma gama de diferentes estruturas com multicamadas grafíticas. Essa heterogeneidade não depende somente do tipo de catalisador, mas também do tempo e temperatura de reação, do gás de arraste e da fonte de carbono, podendo ser otimizada. O estudo dos diferentes fatores que influenciam as estruturas formadas foge ao escopo desse trabalho.

De acordo com os resultados obtidos e com base em dados da literatura, dois modelos diferentes foram propostos para a influência do molibdênio no sistema FeMo_x/MgO, considerando-se que nas amostras contendo somente ferro ou pequenas concentrações de molibdênio (FeMo_x com $x = 0; 0,02; 0,05$ e $0,10$) só o primeiro mecanismo ocorra, e nas amostras com maiores concentrações (FeMo_x com $x = 0,20; 0,50$ e $1,00$ e $4,00$) há a ocorrência simultânea dos dois mecanismos:

- 1) Parte das espécies contendo Mo, associam-se às fases de ferro presentes nos catalisadores. Durante a decomposição do etileno, partículas de Fe associadas a Mo metálico ou ao carbetto de Mo são formadas. Essa associação leva à formação de NCs com mais paredes e à formação de estruturas mais desorganizadas. As partículas de

ferro provenientes da fase magnésio-ferrita ou da solução sólida de Fe em Mg leva à formação de SWNTs e NCs de poucas paredes.

2) Para os sistemas FeMox $x > 0,2$, propõe-se a presença de dois sítios catalíticos diferentes para a formação de NCs. No primeiro sítio, nanopartículas de Fe provenientes da fase magnésio-ferrita e da solução sólida de ferro em magnésio catalisam a síntese de SWNTs ou NCs de poucas paredes. Já no segundo sítio, nanopartículas de Mo (provenientes da fase molibdato de magnésio), associadas ou não à nanopartículas de Fe, catalisam a formação de MWNTs e outras estruturas contendo multicamadas gráficas.

6. Referências

ALVAREZ, W.E.; KITTYANAN, N.; BORGNA, A.; RESASCO, D.E. Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO, **Carbon**, v. 39, p. 547-558, 2001.

AUER S.M.; GREDIG, S.V.; KÖPPEL, R.A.; BAIKER, A. Synthesis of methylamines from CO₂, H₂ and NH₃ over Cu-Mg-Al mixed oxides, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 141, p. 193-202, 1999.

BACHILO, S. M.; BALZANO, L.; HERRERA, J.E.; POMPEO, F.; RESASCO, D.E.; WEISMAN, R.B. Narrow (n,m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst, **Journal of the American Chemical Society**, v.125, p.11186-11187, 2003.

BARROS, H.L.C. **Química Inorgânica uma introdução**, Belo Horizonte. 2003.

BELIN, T.; EPRON, E. Characterization methods of carbon nanotubes: a review, **Materials Science and Engineering B**, v. 119, p. 105-118, 2005.

BETHUNE, D.S.; KIANG, C.H.; DEVRIES, M.S.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer-walls, **Nature**, v.363, p. 605-607, 1993.

BRICHKA, S.Y.; KOTEL, L.Y.; PRIKHOD'KO, G.P.; BRICHKA, A.V. Synthesis of carbon nanotubes on water-soluble supports, **Russian Journal of Applied Chemistry**, v.79, p.1278-1281, 2006.

BRONIKOWSKI, M. J.; WILIS, P.A.; COLBERT, D.T.; SMITH, K.A.; SMALLEY, R.E. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: a parametric study. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 19, n. 4, p. 1800-1805, 2001

CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5 ed: São Paulo. 2002.

CASSEL, A.M.; RAYMAKERS, A.; KONG, J.; DAI, H. Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes, **Journal of Physical Chemistry**, v. 103, p. 6484-6492, 1999.

CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, B.C.; MORO, C.S.; OLIVEIRA, L.C.A. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água, **Química Nova**, v. 30, p. 1077-1081, 2007.

COQUAY, P.; DE GRAVE, E.; PEIGNEY, A.; VANDENBERGHE, R.E.; LAURENT, C. Carbon nanotubes by a CVD method. Part I: Synthesis and characterization of the (Mg, Fe)O catalysts, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 13186-13298, 2002.

COQUAY, P.; PEIGNEY, A.; DE GRAVE, E.; VANDENBERGHE, E.; LAURENT, C. Carbon nanotubes by a CVD method. Part II: Formation of nanotubes from (Mg, Fe)O catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 13199-13210, 2002.

CORDIER, A.; Resende, V. G.; De Grave, E.; Peigney, A.; LAURENT, Ch. CCVD Synthesis of Single- And Double-Walled Carbon Nanotubes: Influence of the Addition of Molybdenum to Fe-Al₂O₃ Self-Supported Foams, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 18825–18831, 2008.

CREPALDI, E.L.; VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações, **Química Nova**, v. 21, p. 300-311, 1998.

CUI, Y.; WU, X.; WU, H.; TIAN, Y.; CHEN, Y. Optimization of synthesis condition for carbon nanotubes by chemical vapor deposition on Fe-Ni-Mo/MgO catalyst, **Materials Letters**, v. 62, p. 3878-3880, 2008.

CURTALORO, S.; AWASTHI, N.; JIANG, A.; BOLTON, K., TOKUNE, T.; HARUTYUNYAN, A. R. Influence of Mo on the Fe:Mo:C nanocatalyst thermodynamics for single-walled carbon nanotube growth, *Physical Review B*, v. 78, p. 054105-1 054105-8, 2008.

DAI, H.; RINZLER, A.G.; NIKOLAEV, P.; THESS, A.; COLBERT, D.T.; SMALLEY, R.E. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide, **Chemical Physics Letters**, v.260, p.471-475,1996.

DAS, N.N.; KONAR, M.K.; MOHANTA, M.K.; SRIVASTAVA, S.C. Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr⁴⁺-substituted ZnAl/MgAl layered double hydroxides: effect of Zr⁴⁺ substitution in the layer, **Journal of Colloid and Interface Science**, v.270, p. 1-8, 2004.

DING, Y.; ZHANG, G.; WU, H.; HAI, B.; WANG, L.; QIAN, Y. Nanoscale magnesium hydroxide and magnesium oxide powders: control over size, shape, and structure via hydrothermal synthesis, **Chemical Materials**, v. 13, p. 435-440, 2001.

DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes, **Physics Reports**, v. 409, p. 47-99, 2005.

DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G. **Carbon Nanotubes: synthesis, structure, properties and applications**, Berlin: Springer, 2001.

DROPPA JUNIOR, R. **Síntese e caracterização de nanotubos e fulerenos nitrogenados gerados por arco elétrico**. 143 p. Tese (Física Aplicada) – Departamento de Física Aplicada, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

DUPUIS, A.C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes- a review, **Progress in Materials Science**, v. 50, p. 929-961, 2005.

ENDO, M.; STRANO, M. S.; AJAYAN, P. M. "Potential Applications of Carbon Nanotubes". In: JORIO, A.; DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G. (Eds.) **Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications**, Berlin: Springer-Verlag, 2008.

ESCONJAUREGUI, S.; WHELAN, C.M.; MAEX, K. The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies, **Carbon**, v. 47, p. 659-669, 2009.

FENG, Z.; ZHAO, J.; HUGGINS, F.E.; HUFFMAN, G.P. Agglomeration and phase transition of a nanophase iron-oxide catalyst, **Journal of Catalysis**, v. 143, p. 510-519, 1993.

FERLAUTO, A. S.; DEFLORIO, D.Z.; FONSECA, F.C.; ESPOSITO, V.; MUCCILLO, R.; TRAVERSA, E.; LADEIRA, L.O. Chemical vapor deposition of multi-walled carbon nanotubes from nickel/yttria-stabilized zirconia catalysts, **Applied Physics A**, v.84, p.271-276,2006.

FLAHAUT, E.; PEIGNEY, A.; BACSA, W.S.; BACSA, R.R.; LAURENT, C. CCVD synthesis of carbon nanotubes from (Mg,Co,Mo)O catalysts: influence of the proportions of cobalt and molybdenum, **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 646-653, 2004.

FROST, R.L.; KLOPROGGE, J.T. Infrared emission spectroscopic study of brucite, **Spectrochimica Acta Part A**, v. 55, p. 2195-2205, 1999.

GE, X.; LI, M.; SHEN, J. The reduction of Mg-Fe-Al-O complex oxides studied by temperature-programmed reduction combined with in situ Mössbauer spectroscopy, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 161, p. 38-44, 2001.

HAFNER, J.H.; BRONIKOWSKI, J.; AZAMIAN, B.R.; NIKOLAEV, P.; RINZLER, A.G.; COLBERT, D.T.; SMITH, K.A.; SMALLEY, R.E. Catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from metal particles, **Chemical Physics Letters**, v. 296, p. 195-202, 1998.

HATA, K.; FUTABA, D.N.; MIZUNO, K.; NAMAI, T.; YUMURA, M.; IIJIMA, S. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes, **Science**, v.306, p.1362-1364, 2004.

HERREYRE S.; GADELLE P.; MORAL P.; MILLET, J.M.M. Study by Mössbauer spectroscopy and magnetization measurement of the evolution of iron catalysts used in the disproportionation of CO, **Journal of Physical Chemistry Solids**, v. 58, p. 1539-1545, 1997.

HOLEC, P.; PLOCEK, J. NIZNANSKY, D.; VEJPRAVOVA J.P. Preparation of MgFe₂O₄ nanoparticles by microemulsion method and their characterization, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 51, p. 301-305, 2009.

HUANG, S.; CAI, O.; CHEN, J.; OIAN, Y.; ZHANG, L. Metal catalyst free growth of single-walled carbon nanotubes on substrates, **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 2094-2095, 2009.

IJIMA, S. Helical Microtubules of Grafitic Carbon, **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-Shell carbon nanotubes of 1 nm diameter, **Nature**, v. 363, p. 603-605, 1993.

INOUE, S.; NAKAJIMA, T.; KIKUCHI, Y. **Synthesis of single-wall carbon nanotubes from alcohol using Fe/Co, Mo/Co, Rh/Pd catalysts**, *Chemical Physics Letters*, v. 406, p. 184-187, 2005.

JANG, J.W.; LEE, C.E.; LEE, C.J. Mechanical cutting of bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes by an atomic force microscope tip, **Solid State Communications**, v. 135, p. 683-686, 2005.

JENKINS, R.; SNYDER, R.L. **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**, New York: John Wiley & Sons, 1996.

JODIN, L.; DUPUIS, A.C.; ROUVIÉRE, E.; REISS, P. Influence os the catalyst type on the growth of carbon nanotubes via methane chemical vapor deposition, **Journal of Physics Chemistry**, v. 110, p. 7328-7333, 2006.

JORIO, A.; PIMENTA, M.A.; SOUZA FILHO, A.G.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering, **New Journal of Physics**, v. 5, p. 1-17, 2003.

JOSELEVICH, E.; DAI H., LIU, J.; HATA K.; WINDLE ,A. H. Carbon Nanotube Synthesis and Organization. In: JORIO, A.; DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G. (Eds.) **Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications**, Berlin: Springer-Verlag, 2008.

JOSÉYACAMAN, M.; MIKI-YOSHIDA, M., RENDON, L. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure, **Applied Physics Letters**, v. 62, p.657-659, 1993.

JOURNET, C.; BERNIER, P. Production of carbon nanotubes, **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 67, p. 1-9, 1998.

JOURNET, C.; MASER, W. K.; BERNIER, P.; LOISEAU, A.; LAMY DE LA CHAPELLE, M.; LEFRANT, S.; DENIARD, P.; LEEK, R.; FISCHER, J. E. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, **Nature**, v. 388, p. 756-758, 1997.

KANG, S.G.; CHO, K.K.; KIM, K.W.; CHO, G.B. Catalytic growth of single- and double-walled carbon nanotubes from FE-Mo nanoparticles supported on MgO, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 449, p. 269-273, 2008.

KHAN, A.I.; O'HARE, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent

developments and applications, **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 3191-3198, 2002.

KITIYANAN, B.; ALVAREZ, W.E.; HARWELL, J.H.; RESASCO, D.E. 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.

KONG, J.; CASSEL, A.M.; DAI, H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes, **Chemical Physics Letters**, v.292, p.567-574, 1998.

KROTO, H.W.; HEATH, J.R.; O'BRIEN, S.C.; CURL, R.F.; SMALLEY, R.E. C-60 – Buckminsterfullerene, **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.

LAMBIN, P.; LOISEAU, A.; CULOT, C.; BIRÓ, L.P. Structure of carbon nanotubes probed by local and glonal probes, **Carbon**, v. 40, p. 1635-1648, 2002.

LAMOUREUX, E.; SERP, P.; KIHN, Y.; KALCK, P. Identification of key paramters for the selective growth of single or double wall carbon nanotubes on FeMo/Al₂O₃ CVD catalysts, **Applied Catalysis A**, v. 323, p. 162-173, 2007.

LEE, J.S.; SONG, B.J.; LI, S.; WOO, H.C. Characterization of oxygen-treated carbides of molybdenum and tungsten for n-hexane-dihydrogen reactions. In: OYAMA, S.T. (Ed.) **The chemistry of transition metal carbides and nitrides**, New York: Blackie Academic e Professional, 1996.

LEMO, B.R.S.; TEIXEIRA, A.P.C.; MAGALHÃES, L.A.; ARDISSON, J.D.; LAGO, R.M.; FURTADO, C.A.; SANTOS, A.P. Carbon Nanotubes Synthesis over a FeMoMgO catalyst: a Mössbauer and TPCVD Investigation. Artigo submetido para **Journal of Materials Science**, 2009.

LI, Y.; LIU, J.; WANG, Y.; WANG, Z.L. Preparation of monodispersed Fe-Mo nanoparticles as the catalyst for CVD synthesis of carbon nanotubes, **Chemical Materials**, v. 13, p. 1008-1014, 2001.

LI, Y.; ZHANG, X.; GEISE, H.J.; TENDELOO, G.V. Behavior of Ni-doped MgMoO₄ single-phase of multiwalled carbon nanotubes bundles, **Chemical Vapor Deposition**, v. 13, p. 30-36, 2007.

LI, Y.; ZHANG, TAO, X.Y.; XU, J.M.; CHEN, F.; SHEN, L.H.; YANG, X.F.; LIU, F.; TANDELOO, G.V.; GEISE, H.J. Single phase MgMoO₄ as catalyst for the synthesis of bundled multi-wall carbon nanotubes by CVD, **Carbon**, v. 43, p. 1317-1339, 2005.

LI, Y.; ZHANG, X.; TAO, X.; XU, J.; CHEN, W. H., LIU, F. Growth mechanism of multi-walled carbon nanotubes with or without bundles by catalytic deposition of methane on Mo/MgO, **Chemical Physics Letters**, v. 386, p. 105–110, 2004.

LIU, B.C.; LYU, S.C.; JUNG, S.I.; KANG, H.K.; YANHG, C.W.; PARK, J.W.; PARK, C.Y.; LEE, C.J. Single-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition of acetylene over Fe-Mo/MgO, **Chemical Physics Letters**, v. 383, p. 104-108, 2004.

LIU, H.; SU, L.; WANG, H.; SHEN, W.; BAO, X.; XU, Y. The chemical nature of carbonaceous deposits and their role in methane dehydro-aromatization on Mo/MCM-22 catalysts, **Applied Catalysis A: General**, v. 236, p. 263-280, 2002.

LIU, Y.; TAKEUCHI, K.; PARK, K.C.; MURAMATSU, H. Effect of MoO₃ as conditioning catalyst on synthesis of carbon nanotubes, **Journal of Materials Research**, v. 24, p. 1307-1310, 2009.

LOUIS, B.; GULINO, G.; VIEIRA, R.; AMADOU, J.; DINTZER, T.; GALVAGNO, S.; CENTI, G.; LEDOUX, M.J.; PHAM-HUU, C. High yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethane over iron supported on alumina catalyst, **Catalysis Today**, v.102-103, p.23-28, 2005.

McCALDIN, S.; BOUOUDINA, M.; GRANT, D.M.; WALKER, G.S. The effect of processing conditions on carbon nanostructures formed on an iron-based catalyst, **Carbon**, v. 44, p. 2273-2280, 2006.

MANN, D. Synthesis of carbon nanotubes. In: O'CONNELL, M. J. (Ed.). **Carbon Nanotubes: Properties and Applications**. New York: Francis Group, 2006.

MARUYAMA, S., KOJIMA, r.; MIYAUCHI, Y.; CHIASHI, S.; KOHNO, M. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol, **Chemical Physics Letters**, v.360, p.229-234, 2002.

MASTALIR, Á.; PATZKÓ, Á.; FRANK, B.; SCHOMÄCKER, R.; RESSLER, T.; SCHLÖGL, R. Steam reforming of methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ modified with hydrotalcites, **Catalysis Communications**, v. 8; p. 1684-1690, 2007.

MATHUR, R.B.; SETH, S.; LAL, C.; RAO, R.; SINGH, B.P.; DHAMI, T.L.; RAO, A.M. Co-synthesis, purification and characterization of single- and multi-walled carbon nanotubes using the electric arc method, **Carbon**, v. 45, p. 132-140, 2007.

MAYNE, M.; GROBERT, N.; TERRONES, M.; KAMALAKARAN, R.; RÜHLE, M.; KROTO, H.W.; WALTON, D.R.M. Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols, **Chemical Physics Letters**, v. 338, p. 101-107, 2001.

MENG, W.; LI, F.; EVANS, D.G.; DUAN, X. Preparation and intercalation chemistry of magnesium-iron(III) layered double hydroxides containing exchangeable interlayer chloride and nitrate ions, **Materials Research Bulletin**, v. 39, p. 1185-1193, 2004.

MITTAL, V.K.; BERA, S.; SARAVANAN, T.; SUMATHI, S.; KRISHNAN, R.; RANGARAJAN, S.; VELMURUGAN, S.; NARASIMHAN, S.V.; Formation and characterization of bi-layer oxide coating on carbon-steel for improving corrosion resistance, **Thin Solid Films**, v. 517, p. 1672-1676, 2009.

MOHAMED, M.M.; ABU-ZIED, B.M. Acidic properties of sulfated iron oxide supported molybdenum catalysts: a differential scanning calorimetry, thermogravimetry and Fourier transform-infrared study, **Thermochimica Acta**, v. 359, p. 109-117, 2000.

NADHI, K.; ROUQUEROL, F.; AYADI, M.T. Mg(OH)₂ dehydroxylation: A kinetic study by controlled rate thermal analysis (CRTA), **Solid State Sciences**, v. 11, p. 1028-1034, 2009.

NI L.; KURODA, K.; ZHOU, L.P.; OHTA, K.; MATSUIISHI, K.; NAKAMURA, J. Decomposition of metal carbides as an elementary step of carbon nanotube synthesis, **Carbon**, v.47, p. 3054-3062, 2009.

NIKOLAEV, P.; BRONIKOWSKI, M.J.; BRADLEY, R.K.; ROHMUND, F.; COLBERT, D.T.; SMITH, K.A.; SMALLEY, R.E. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide, **Chemical Physics Letters**, v.313, p.91-97, 1999.

NING, G.; WEI, F.; WEN, Q.; LUO, G.; WANG, Y.; JIN, Y.; Improvement of Fe/MgO Catalysts by Calcination for the Growth of Single- and Double-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 1201-1205, 2006.

NIU, Z.; FANG, Y. Effects of synthesis time for synthesizing single-walled carbon nanotubes over Mo-Fe-MgO catalyst and suggested growth mechanism, **Journal of Crystal Growth**, v. 297, p. 228-233, 2006.

O'CONNEL, M.J. **Carbon Nanotubes: Properties and Applications**, New York: Taylor e Francis, 2006.

PALMER, S.J.; FROST, R.L.; NGUYEN, T. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 250-267, 2009.

PÉREZ-MENDOZA, M.; VALLÉS, C.; MASER, W.K.; MARTÍNEZ, M.T.; BENITO, A.M. Influence of molybdenum on the chemical vapour deposition production of carbon nanotubes, **Nanotechnology**, v.16, p.S224-S229, 2005.

PRADHAN, V.R.; TIEENWY, J.W.; WENDER, I. Catalysis in direct coal liquefaction by sulfated metal oxides, **Energy & Fuels**, v. 5, p. 497-507, 1991.

QIAN, W.; WEIZHONG, Q.; FEI, W. Synthesis os single-walled carbon nanotubes with narrow diameter diameter distribution by calcination of a Mo-modified Fe/MgO catalyst. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 29, p. 617-623, 2008.

QIN, L. C. CVD synthesis of carbon nanotubes, **Journal of Materials Science Letters**, v.16, p.457-459, 1997.

RECH, S.; THOMSEN, C.; MAULTZSCH, J. **Carbon nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties**, Berlin: Wiley VCH, 2004.

RESASCO, D. E.; HERRERA, J. E.; BALZANO, L. Decomposition of Carbon-Containing Compounds on Solid Catalysts for Single-Walled Nanotube Production. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 4, p. 1-10, 2004.

RIVES, V.; ULIBARRI, M.A. Layered double hydroxides (HDL) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates, **Coordination Chemistry Reviews**, v.181, p. 61-120, 1999.

ROY, D.; CHLOWALLA, M.; WANG, H.; SANO, N.; ALEXANDROU, I.; CLYNE, T.W.; AMARATUNGA, G.A.J. Characterization of carbon nano-onions using Raman spectroscopy, **Chemical Physics Letters**, v. 373, p. 52-56, 2003.

RUSKOV, T.; ASENOV, S.; SPIROV, I.; GARCIA, C. Mössbauer transmission and back scattered conversion electron study of Fe nanowires encapsulated in multiwalled carbon nanotubes, **Journal of Applied Physics**, v. 96, p. 7514-7518, 2004.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**, London: Imperial College Press, 1998.

SCHUWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. **Iron Oxides in the Laboratory Preparation and Characterization**, 2ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2000.

SEN, R.T.; GOVINDARAJ, R.A.; RAO, C.N.R. Carbon nanotubes by the metallocene route. **Chemical Physics Letters**, v.267, p.276-280, 1997.

SHANG, Z.; HUANG, S.; XU, X.; CHEN, J. Mo/MgO from avalanche-like reduction of MgMoO₄ for high efficient growth of multi-walled carbon nanotubes by chemical vapor deposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, p. 173-178, 2009.

SCHAPER, A.K.; HOU, H.; GREINER, A.; PHILLIPP, F. The role of iron carbide in multiwalled carbon nanotube growth, **Journal of Catalysis**, v. 222, p. 250-254, 2004.

SHARMA, A.; KUMAR, S.; TRIPATHI, B.; SINGH, M.; VIJAY, Y.K. Aligned CNT/Polymer nanocomposite membranes for hydrogen separation, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 3977-3982, 2009.

SILVA FILHO, I.P.; SANTOS, J.C.O.; CONCENIÇÃO, M.M.; NUNES, L.M.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Synthesis and characterization of intercalation compounds between lamellar molybdenum trioxide and amines, **Materials Letters**, v. 59, p. 2510-2514, 2005.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C.; ALENCASTRO, R.B.; FARIA, R.B. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 3ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1979.

SPRETZ, R.; MARCHETTI, S.G.; ULLA, M.A.; LOMBARDO, E.A. Fe/MgO formulations for the catalytic combustion of methane, **Journal of Catalysis**, v. 194, p. 167-174, 2000.

SU, M.; LI, Y.; MAYNOR, B.; BULDUM, A.; LU, J. P.; LIU, J. Lattice-oriented growth of single-walled carbon nanotubes, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 6505-6508, 2000.

TANG, S.; ZHONG, Z.; XIONG, Z.; SUN, L.; LIU, L.; LIN, J.; ZHEN, Z.X.; TAN, K.L. Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ over Mo/Co/MgO catalysts, **Chemical Physics Letters**, v. 350, p. 19-26, 2001.

TEIXEIRA, A.P.C. **Obtenção e caracterização de nanopartículas de Fe e Fe-Mo suportadas em matrizes cerâmicas para a síntese de nanotubos de carbono por deposição de fase vapor**. 44 p. Monografia (Bacharelado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

TERRONES, M. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications, **International Materials Reviews**, v. 59, p. 325-377, 2004.

THOSTENSON, E.T.; REN, Z.; CHOU, T.W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1899-1912, 2001.

TRAN, K.; HEINRICHS, Y.B.; COLOMER, J.F.; PIRARD, J.P.; LAMBERT, S. Carbon nanotubes synthesis by the ethylene chemical catalytic vapour deposition (CCVD) process on Fe, Co, and Fe-Co/Al₂O₃ sol-gel catalysts, **Applied Catalysis a-General**, v.318, p.63-69, 2007.

TRIGUEIRO, J.P.C.; SILVA, G.G.; LAVALL, R.L.; FURTADO, C.A.; OLIVEIRA, S.; FERLAUTO, A.S.; LACERDA, R.G.; ORLANDO, L.O.; LIU, J.W.; FROST, R.L.; GEORGE, G.A. Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, p. 1-10, 2007.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, **Catalysis Today**, v. 41, p. 53-71, 1998.

VIVEKCLAND, S. R. C.; CELE, L.M.; DEEPAK, F.L.; RAJU, A.R.; GOVINDARAJ, A. Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis, **Chemical Physics Letters**, v.386, p.313-318, 2004.

VOGEL, A. **Textbook of macro and semimicro qualitative inorganic analysis**, 5ed. New York: Longan, 1979.

VOLODIN, A.A.; FURSIKOV, P.V.; KASUMOV, Y.A.; KHODOS, I.I.; TARASOV, B.P. Synthesis of carbon nanostructures on the Fe-Mo catalysts supported on modified SiO₂, **Russian Chemical Bulletin**, v.55, , p.1425-1429, 2006.

XU, J. M.; ZHANG, X. B.; LI, Y.; TAO, X. Y.; CHEN, F.; LI, T.; BAO, Y.; GEISE, H. J. Preparation of Mg_{1-x}Fe_xMoO₄ catalyst and its application to grow MWNTs with high efficiency, **Diamond & Related Materials**, v. 13, p. 1807-1811, 2004.

WAN, Y.P.; FINCKE, J.R.; SAMPATH, S.; PRASAD, V.; HERMAN, H. Modeling and experimental observation of evaporation from oxidizing molybdenum particles

entrained in a thermal plasma jet, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 45, p. 1007-1015, 2002.

WANG, F.; LANG, L.; LI, B.; LIU, W.; LI, X.; XU, Z. A novel non-catalytic approach for fabrication of bamboo-like carbon nanotubes, **Materials Letters**, v. 64, p. 86-88, 2010.

WANG, J.A.; NOVARO, O.; BOKHIMI, X.; LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R.; NAVARRETE, J.; LLANOS, M.E.; LÓPEZ-SALINAS, E. Characterizations of the thermal decomposition of brucite prepared by sol-gel technique for synthesis of nanocrystalline MgO, **Materials Letters**, v. 35, p. 317-323, 1998.

WYPYCH, F.; GUADALUPE, G.; ARIZAGA, C. Intercalação e funcionalização da brucita com ácidos carboxílicos, **Química Nova**, v. 28, p. 24-29, 2005.

XU, J.M.; ZHANG, X.B.; LI, Y.; TAO, X.Y.; CHEN, F.; LI, T.; BAO, Y.; GEISE, H.J. Preparation of $Mg_{1-x}Fe_xMoO_4$ catalyst and its application to grow MWNTs with high efficiency, **Diamond & Related Materials**, v. 13, p. 1807-1811, 2004.

YAN, H.; LI, Q.; ZHANG, J.; LIU, Z. Possible tactics to improve the growth of single-walled carbon nanotubes by chemical vapor deposition. **Carbon**, v. 40, p. 2693-2698, 2002.

YOSHIHARA, N.; AGO, H.; TSUJI, M. Chemistry of water-assisted carbon nanotube growth over Fe-Mo/MgO catalyst, **Journal of Chemical Physics Letters**, v. 111, p. 11577-11582, 2007.

ZHANG, H.; SHIN, D.H.; LEE, H.S.; LEE, C.J. High-quality single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of xylene over Fe-Mo/MgO catalyst and their field emission properties, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 12954-12959, 2007.

ZHAO, N.Q.; HE, C.N.; DING, J.; ZOU, T.C.; QIAO, Z.J.; SHI, C.S.; DU, X.W.; LI, J.J.; LI, Y.D. Bamboo-shaped carbon nanotubes produced by catalytic decomposition of methane over nickel nanoparticles supported on aluminum, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 428, p. 79-83, 2007.

ZHONG, S.; HEPWORTH, M.T. A calculation method for determining equilibria in metal-ammonia-water systems. **Hydrometallurgy**, v. 38, p. 15-37, 1995.

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](#)