

Luiza Rosa de Araujo

**OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DA
REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO METANO
SOBRE CATALISADORES DE FERRO, COBALTO E NÍQUEL
SUPPORTADOS EM ALUMINA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca
Universitária da UFSC.

Araujo, Luiza Rosa de

Obtenção de nanotubos de carbono a partir da reação de decomposição catalítica do metano sobre catalisadores de ferro, cobalto e níquel suportados em alumina / Luiza Rosa de Araujo ; orientador, Luiz Fernando Dias Probst - Florianópolis, SC, 2013.

113 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Catálise heterogênea. 3. Metano. 4. Nanotubos de carbono. I. Probst, Luiz Fernando Dias . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Luiza Rosa de Araujo

**OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DA
REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO METANO
SOBRE CATALISADORES DE FERRO, COBALTO E NÍQUEL
SUPPORTADOS EM ALUMINA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Química.

Florianópolis, 12 de Junho de 2013.

Prof. Almir Spinelli, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Luiz Fernando Dias Probst, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Cristiane Luisa Jost, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Giovanni Finoto Caramori, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Giselle De Boit Nuernberg, Dr.^a
Universidade do Estado de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Luiz Fernando Dias Probst, pela orientação e credibilidade conferida a mim.

Aos meus pais, pelo apoio, carinho e paciência. Sem eles eu não teria chegado tão longe.

Ao Departamento de Pós-Graduação em Química pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Professor Adailton e a Central de Análises, pela realização das análises de XRD.

A Marly, pela realização das análises de TGA.

Ao LCME, pelas análises de SEM e TEM.

Ao INCT Catálise pelo apoio financeiro e pela viabilização das análises de BET.

Ao LEM IQ-USP pela utilização do Raman e ao Professor Noberto Sanches pela gentileza de realizar as análises.

Aos meus queridos amigos, em especial ao Juliano pelas análises de absorção atômica e valiosíssima amizade, a Karine, pela amizade, carinho, compreensão e curso intensivo de plotagem de gráficos e ao Marcos, Maurício e César pelo infundável apoio e amizade.

Aos ex-integrantes do grupo LABOCATH por me ensinarem muito do que eu hoje sei. Em especial a Giselle Nuernberg, Gizelle Almerindo e Daniela Mezalira, por terem me recebido com tanto carinho e me ensinado tanto. A vocês, o meu muito obrigada!

A Rosana e Igor, por todo o companheirismo, amizade e apoio dentro do laboratório, além das valiosas discussões.

Ao Alec, pela amizade, carinho e apoio mesmo estando tão distante.

A Capes, pelo auxílio financeiro.

“Ao vencedor, as batatas!”

(Machado de Assis, 1891)

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de nanotubos de carbono através da reação de decomposição catalítica do metano realizada sobre catalisadores contendo 5% ou 10% de ferro, cobalto ou níquel suportados em alumina. Foram testadas diferentes condições de ativação dos catalisadores, diferentes fluxos reacionais e diferentes temperaturas reacionais (somente para os catalisadores de níquel). O método de impregnação utilizado no preparo dos materiais foi o método de impregnação úmida, o qual mostrou-se efetivo através das análises de Absorção Atômica e Energia Dispersiva. Os catalisadores foram caracterizados através de Fisissorção de Nitrogênio, Difração de Raios X, Redução a Temperatura Programada e Microscopia Eletrônica de Varredura, e o material depositado sob os catalisadores foi caracterizado através de Análise Termogravimétrica, Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Transmissão. Os rendimentos mostraram-se dependentes do fluxo de metano, sendo que, com o fluxo baixo, os catalisadores apresentaram baixo rendimento. Os catalisadores foram capazes de depositar nanotubos de carbono independentemente da condição de ativação empregada, sendo que o catalisador contendo 10% Co na condição de ativação 1, e o catalisador contendo 10% Fe na condição de ativação 2 formaram nanotubos de carbono de paredes simples. Os demais catalisadores formaram nanotubos de paredes múltiplas em ambas as condições. Os rendimentos para os catalisadores de níquel mostraram-se dependentes da temperatura reacional, apresentando maior rendimento a 700°C, porém, formando nanotubos de menor qualidade.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, Catálise heterogênea, Metano, Cobalto, Níquel, Ferro, Alumina.

ABSTRACT

This study aimed to obtain carbon nanotubes by catalytic decomposition of methane held on catalysts containing 5% or 10% iron, cobalt or nickel supported on alumine. It were tested different conditions of activation of the catalysts, different flows and different temperature's reactions (only for nickel catalysts). The impregnation method used in the preparation of materials was the wet impregnation method, which proved to be effective by Atomic Absorption and Energy Dispersive analysis. The catalysts were characterized by Nitrogen Physisorption, X-ray Diffraction, Temperature Programmed Reduction and Scanning Electron Microscopy, and the material deposited on the catalysts was characterized by Thermogravimetric Analysis, Raman Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy. The yields were dependent on the methane flow, while with the low flow rate, the catalysts showed low yield. The catalysts were able to deposit carbon nanotubes regardless of activation conditions employed, where the catalyst containing 10% Co in the activation condition 1, the catalyst containing 10% Fe in the activation condition 2 formed single-walled carbon nanotubes. The other catalysts formed multi-walled nanotubes in both conditions. The yields for nickel catalysts were dependent on the reaction temperature, with higher yields at 700°C, however, formed low-quality nanotubes.

Keywords: Carbon nanotubes, Heterogeneous catalysis, Methane, Cobalt, Nickel, Iron, Alumine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo; e) grafeno. Fonte: (SCARSELLI, CASTRUCCI e CRESCENZI, 2012).	31
Figura 2. Representação de um nanotubo de parede múltiplas (a) e de um nanotubo de parede simples (b).	33
Figura 3. Representação esquemática do vetor quiral em uma folha de grafeno. Fonte: (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004).	34
Figura 4. Classificação dos nanotubos: a) <i>armchair</i> ; b) <i>zigzag</i> ; c) <i>chiral</i>	35
Figura 5. Representação esquemática do método de descarga por arco. Dois eletros de grafite são utilizados para produzir uma descarga em uma atmosfera com gás inerte. Adaptado de: (POPOV, 2004).	37
Figura 6. Representação esquemática do sistema de ablação a laser. O grafite é vaporizado pelo laser em um tubo horizontal com um fluxo de gás inerte em um forno a 1200°C. Adaptado de: (POPOV, 2004)	38
Figura 7. Representação esquemática do sistema CVD. Um hidrocarboneto é decomposto em um tubo de quartzo em um forno a 500-1000°C. Adaptado de: (POPOV, 2004).	39
Figura 8. Representação esquemática dos modos de crescimento base growth e tip growth. Fonte: (MACKENZIE <i>et al.</i> , 2010).	41
Figura 9. Representação esquemática do método de impregnação úmida.	55
Figura 10. Classificação segundo a IUPAC: a) Isotermas de adsorção do tipo I ao VI; b) Histereses do tipo H1 ao H4. Fonte: (SING, EVERETT, <i>et al.</i> , 1985).	58
Figura 11. Representação esquemática da linha reacional montada para a realização dos testes catalíticos de decomposição do metano.	63
Figura 12. Espectro de EDS para o catalisador 10% Ni.	68
Figura 13. Espectro de EDS para o catalisador 10% Co.	68
Figura 14. Espectro de EDS para o catalisador 10% Fe.	69
Figura 15. Isotermas de adsorção (■) e dessorção (●) de N ₂ e distribuição do raio de poros para o suporte óxido de alumínio puro e calcinado a 850°C.	72

Figura 16. Isotermas de adsorção (■) e dessorção (●) de N ₂ e distribuição do raio de poros para os catalisadores 5% Ni, 5% Co, 5% Fe.	73
Figura 17. Isotermas de adsorção (■) e dessorção (●) de N ₂ e distribuição do raio de poros para os catalisadores 10% Ni, 10% Co, 10% Fe.	74
Figura 18. Difratogramas do suporte de óxido de alumínio puro e calcinado a 850°C.	75
Figura 19. Difratogramas dos catalisadores com 5% Ni e 10% Ni.	76
Figura 20. Difratogramas dos catalisadores com 5% Co e 10% Co.	77
Figura 21. Difratogramas dos catalisadores com 5% Fe e 10% Fe.	79
Figura 22. Perfil de redução em temperatura programada dos catalisadores 5% Ni e 10% Ni.	80
Figura 23. Perfil de redução em temperatura programada dos catalisadores 5% Co e 10% Co.	82
Figura 24. Perfil de redução em temperatura programada dos catalisadores 5% Fe e 10% Fe.	83
Figura 25. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do suporte calcinado e não calcinado, e dos catalisadores 5% Ni e 10% Ni, 5% Co e 10% Co, 5% Fe e 10% Fe.	84
Figura 26. Análise termogravimétrica do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H ₂ /N ₂ e fluxo de 80 mL.min ⁻¹ de CH ₄ sobre os catalisadores 5% Ni, 5% Co, 5% Fe e 10% Ni, 10% Co e 10% Fe.	87
Figura 27. Análise termogravimétrica do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 2 com H ₂ e fluxo de 80 mL.min ⁻¹ de CH ₄ sobre os catalisadores 5% Ni, 5% Co, 5% Fe e 10% Ni, 10% Co e 10% Fe.	89
Figura 28. Análise termogravimétrica do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H ₂ /N ₂ e fluxo de 80 mL.min ⁻¹ de CH ₄ sobre os catalisadores 5% Ni e 10% Ni a 700°C.	90
Figura 29. Análise termogravimétrica do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 2 com H ₂ e fluxo de 20 mL.min ⁻¹ de CH ₄ sobre os catalisadores 5% Ni, 5% Co, 5% Fe e 10% Ni, 10% Co e 10% Fe.	92

Figura 30. Espectros Raman do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H ₂ /N ₂ e fluxo de 80 mL.min ⁻¹ de CH ₄	94
Figura 31. Espectros Raman do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 2 com H ₂ e fluxo de 80 mL.min ⁻¹ de CH ₄	96
Figura 32. Espectros Raman do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H ₂ /N ₂ e fluxo de 80 mL.min ⁻¹ de CH ₄ a 700°C.	98
Figura 33. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H ₂ /N ₂ e fluxo de 80 mL.min ⁻¹ de CH ₄ : a), b), c) e d) catalisador 5% Co; e) e f) catalisador 10% Co.....	100
Figura 34. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 2 com H ₂ e fluxo de 80 mL.min ⁻¹ de CH ₄ : catalisador 10% Fe.....	102
Figura 35. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H ₂ /N ₂ e fluxo de 80 mL.min ⁻¹ de CH ₄ a 700°C: : a), b), c) e d) catalisador 5% Ni; e), f), g) e h) catalisador 10% Ni.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos poros segundo seu diâmetro	60
Tabela 2. Programação no microondas para análise HR-CSFAAS	61
Tabela 3. Teor metálico encontrado pelas análises de HR-CSFAAS	66
Tabela 4. Teor metálico encontrado pelas análises de EDS em dois pontos distintos da amostra (1 e 2)	69
Tabela 5. Área superficial específica, volume de poros e raio de poros dos catalisadores	70
Tabela 6. Dados da análise termogravimétrica do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H ₂ /N ₂ e fluxo de 80 mL.min ⁻¹ de CH ₄	88
Tabela 7. Dados da análise termogravimétrica do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 2 com H ₂ e fluxo de 80 mL.min ⁻¹ de CH ₄	89
Tabela 8. Dados da análise termogravimétrica do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H ₂ /N ₂ e fluxo de 80 mL.min ⁻¹ de CH ₄ a 700°C	91
Tabela 9. Dados da análise termogravimétrica do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 2 com H ₂ e fluxo de 20 mL.min ⁻¹ de CH ₄	92
Tabela 10. Razão entre as bandas D e G (I _G /I _D) dos espectros Raman do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H ₂ /N ₂ e fluxo de 80 mL.min ⁻¹ de CH ₄	95
Tabela 11. Razão entre as bandas D e G (I _G /I _D) dos espectros Raman do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 2 com H ₂ e fluxo de 80 mL.min ⁻¹ de CH ₄	97
Tabela 12. Razão entre as bandas D e G (I _G /I _D) dos espectros Raman do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H ₂ /N ₂ e fluxo de 80 mL.min ⁻¹ de CH ₄ a 700°C	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CNTs – Carbon Nanotubes (Nanotubos de Carbono)
- CVD – Chemical Vapor Deposition (Deposição Química de Vapor)
- SEM – Scanning Electronic Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura)
- EDS – Energy Dispersive X ray Detector Spectroscopy (Espectroscopia de Energia Dispersiva)
- HR – CSFAAS – High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama com Fonte Contínua e de Alta Resolução)
- TEM – Transmission Electronic Microscopy (Microscopia Eletrônica de Transmissão)
- TGA – Thermal Gravimetric Analysis (Análise Termogravimétrica)
- BET - Brunauer-Emmett-Teller
- BJH - Barrett-Joyner-Halenda
- XRD - X Ray Diffraction (Difração de Raios X)
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
- RBM – Radial Breathing Mode (Modo de Respiração Radial)
- SMSI – Strong Metal Support Interaction (Forte Interação Metal-Suporte)
- TPR – Temperature Programmed Reduction (Redução em Temperatura Programada)
- SWNTs - Single-Walled Nanotubes (Nanotubos de Paredes Simples)
- MWNTs – Multi-Walled Nanotubes (Nanotubos de Paredes Múltiplas)
- DWNTs – Double-Walled Nanotubes (Nanotubos de Paredes Dupla)
- V_p - Volume de Poros
- I_G/I_D - Razão entre as Intensidades das Bandas G e D

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 OBJETIVOS	30
2.1 OBJETIVO GERAL.....	30
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
3.1 ESTRUTURAS DE CARBONO	31
3.2 NANOTUBOS DE CARBONO.....	32
3.2.1 Estrutura e propriedades dos nanotubos de carbono	33
3.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO	36
3.3.1 Descarga por arco	36
3.3.2 Ablação a laser	37
3.3.3 Deposição química de vapor (CVD).....	38
3.3.4 Mecanismo de crescimento dos nanotubos	40
3.4 CATÁLISE	50
3.5 DECOMPOSIÇÃO DO METANO	52
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	54
4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	54
4.1.1 Preparação do suporte de óxido de alumínio comercial ..	54
4.1.2 Metodologia aplicada no preparo dos materiais catalíticos	54
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	56
4.3 TESTES DE COMPORTAMENTO CATALÍTICO.....	62
4.3.1 MONTAGEM DA LINHA REACIONAL	62
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO FORMADO	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	66
5.1.1 Absorção Atômica e Espectroscopia de Energia Dispersiva	66
5.1.2 Adsorção-Dessorção de Nitrogênio	70
5.1.3 Difração de Raios X.....	74
5.1.4 Redução a Temperatura Programada.....	79
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	83
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DEPOSITADO PÓS-TESTE CATALÍTICO.....	85
5.2.1 Análise Termogravimétrica.....	85
5.2.2 Espectroscopia Raman	93

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	99
6 CONCLUSÕES.....	105
7 REFERÊNCIAS	107
APÊNDICE A – DADOS DAS ANÁLISES DE HR-CSFAAS	116

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais sempre foi um dos objetos de estudo da ciência. Obter materiais com propriedades específicas e adequadas a suas finalidades, como termo-resistência, rigidez ou flexibilidade, tornou-se uma necessidade com o avanço da tecnologia.

Dentre estes materiais desenvolvidos recentemente, destacam-se os nanotubos de carbono. Desde sua descoberta em 1991 (IJIMA, 1991), os nanotubos tem despertado grande interesse devido às suas propriedades diferenciadas e ampla aplicabilidade. Devido às suas características de alta condutividade elétrica e dimensões nanométricas, podem ser aplicados em sensores e equipamentos eletrônicos em escala nanométrica e sondas de microscópios eletrônicos. Além disso, possuem uma alta resistência mecânica e térmica podendo ser utilizados como carga para aumentar a resistência mecânica de compósitos poliméricos e também como suporte de catalisadores para reações em altas temperaturas (BAUGHMAN, ZAKHIDOV e HEER, 2002).

Além de todas essas utilizações, os nanotubos possuem uma vasta gama de potenciais aplicações em áreas tecnológicas que ainda não foram completamente exploradas como na área aeroespacial, energética, na medicina através da funcionalização de nanotubos de carbono com moléculas terapêuticas para a liberação da droga em órgãos ou células (BIANCO, KOSTARELOS e PRATO, 2005) ou na indústria química, onde poderiam ser utilizados como adsorventes de gases, sensores químicos, ou nanoreatores (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004). Com o melhoramento das técnicas de produção de CNTs e das técnicas de caracterização destes nanomateriais, surgiram outras aplicações como, por exemplo, o uso dos nanotubos para estocagem de hidrogênio para seu posterior uso como combustível ou reagente químico, diminuindo as dificuldades de transporte e armazenamento (BAUGHMAN, ZAKHIDOV e HEER, 2002). Materiais baseados em nanotubos de carbono serão um importante campo de estudo e utilizações tecnológicas no século XXI.

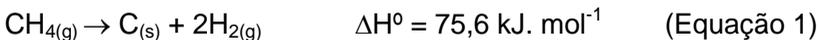
Para pôr em prática todas essas aplicações, a síntese em larga escala de CNTs é um dos maiores desafios, bem como o desenvolvimento de uma tecnologia de baixo custo que produza

nanotubos com alta pureza e baixa quantidade de defeitos estruturais. Muitos métodos têm sido utilizados na produção de CNTs como ablação a laser, deposição química em fase de vapor (CVD) e descarga por arco (POPOV, 2004).

Entre esses métodos, um dos mais adaptáveis para produção de nanotubos em grande escala (SU, ZHENG e LIU, 2000) e que proporciona um maior controle dos parâmetros experimentais, é o método de CVD, que faz uso de um catalisador, diminuindo a temperatura do processo de síntese.

O metano tem sido utilizado como uma das principais fontes de carbono na decomposição de hidrocarbonetos para obtenção de nanotubos de carbono. Este gás possui diferentes fontes de obtenção, dentre elas o gás natural (LEE, YEOH, et al., 2012), onde representa aproximadamente 60% de sua constituição. Outra fonte de obtenção é a decomposição de resíduos orgânicos que formam o biogás, que possui 55% de metano em sua composição, sendo todas estas fontes parte da biomassa ou de reservas minerais. O metano é o hidrocarboneto mais estável, e devido as altas concentrações encontradas na natureza, a decomposição deste gás para obtenção de nanotubos de carbono e hidrogênio torna-se uma reação de interesse prático e viável.

Além do carbono sólido, o qual pode ser depositado na forma de nanotubos. Um outro produto da reação de decomposição do metano representada pela Equação 1, é o gás hidrogênio, o qual pode ser armazenado e utilizado como combustível em células a combustível (MOMIRLAN e VEZIROGLU, 2005).



Muitos pesquisadores têm voltado a atenção para a produção e armazenamento de hidrogênio para o uso em células a combustível, pois a grande vantagem em relação aos combustíveis fósseis utilizados atualmente é que sua reação de combustão gera como único produto a água, sendo considerado um combustível ambientalmente benigno. Em geral, a quantidade de energia produzida durante a combustão do hidrogênio é muito mais alta do que a energia produzida por qualquer outro combustível. Dessa forma, a reação de decomposição do metano pode ser considerada uma reação de grande interesse em várias

áreas da ciência, pois além de eliminar um gás poluente, pode produzir materiais de alto valor agregado, como os nanotubos de carbono e ainda gerar hidrogênio.

Os materiais empregados como catalisadores neste trabalho foram selecionados devido às suas propriedades catalíticas. O óxido de alumínio foi empregado como suporte por apresentar uma elevada área superficial, permitindo uma maior dispersão do metal (fase ativa). Além disso, apresenta ainda um baixo custo econômico, é de grande disponibilidade comercial e fácil aplicação. Os metais ferro, cobalto e níquel são conhecidos na literatura por apresentarem atividade catalítica na decomposição de hidrocarbonetos e na formação de nanotubos de carbono, como será visto posteriormente.

Por fim, este trabalho teve como objetivo a obtenção de nanotubos de carbono pelo método de deposição química a vapor sobre catalisadores de ferro, cobalto e níquel suportados em alumina, utilizando como fonte de carbono o gás metano.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar catalisadores suportados para obtenção de nanotubos de carbono através da reação de decomposição catalítica do metano.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar catalisadores suportados em Al_2O_3 impregnados com níquel, cobalto e ferro utilizando o método de impregnação úmida;
- Caracterizar físico-quimicamente os catalisadores através das técnicas de espectroscopia de absorção atômica, fisissorção de N_2 , difração de Raios X, redução em temperatura programada, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva;
- Avaliar o comportamento catalítico dos catalisadores em planta de bancada frente à síntese dos nanotubos;
- Avaliar a redutibilidade dos catalisadores com diferentes razões N_2/H_2 ;
- Avaliar a influência das condições reacionais na reação de decomposição do metano (fluxo da mistura reacional, temperatura de reação e fluxo de CH_4);
- Avaliar a qualidade dos nanotubos obtidos através das técnicas de análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir serão discutidos alguns tópicos relacionados aos nanotubos de carbono e à catálise.

3.1 ESTRUTURAS DE CARBONO

O carbono é o elemento da tabela periódica que fornece a base para a vida na Terra. Atualmente são conhecidas diferentes estruturas deste elemento como o grafite, diamante, fibras de carbono, fulerenos e nanotubos de carbono, além das formas amorfas tais como o negro de fumo.

As duas formas elementares de carbono existentes na natureza são o grafite e o diamante. O grafite apresenta hibridização do tipo sp^2 e, possui uma estrutura planar hexagonal (Figura 1, a), deixando o outro orbital p envolvido nas fracas ligações entre os planos, enquanto que, no diamante, a hibridização é do tipo sp^3 . Ambas as formas apresentam propriedades físicas únicas, como dureza, condutividade térmica e elétrica (HIRSCH, 2010).

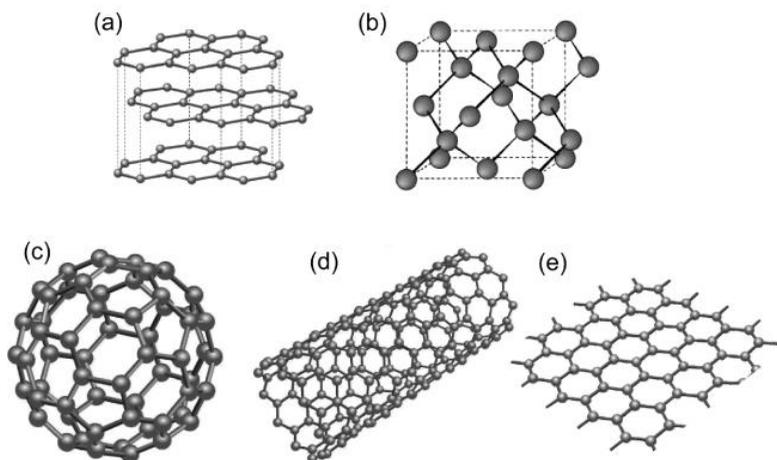


Figura 1. Alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo; e) grafeno. Fonte: (SCARSELLI, CASTRUCCI e CRESCENZI, 2012).

Até 1985, essas eram as duas únicas formas alotrópicas do carbono conhecidas, quando Kroto e colaboradores (KROTO, HEATH, *et al.*, 1985) observaram pela primeira vez os fulerenos (Figura 1, c). Esta forma alotrópica, conhecida como C_{60} consiste de uma esfera de 60 carbonos com hibridização do tipo sp^2 . A esfera é formada de pentágonos e hexágonos de carbono, e possui o formato de uma bola de futebol. A descoberta do C_{60} despertou a atenção de diversos cientistas para a descoberta de novos alótropos de carbono e, alguns anos depois, em 1991, IJIMA (IJIMA, 1991) anunciou a descoberta dos nanotubos de carbono.

3.2 NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos apresentam-se como mais uma forma alotrópica do carbono. Consistem de uma ou mais folhas de grafeno enroladas, seus átomos de carbono possuem hibridização do tipo sp^2 e apresentam um formato tubular oco. A unidade estrutural dos nanotubos, o grafeno, é formada por uma única camada de grafite (SAITO, DRESSELHAUS e DRESSELHAUS, 1998). De acordo com a IUPAC, o sufixo *eno* é utilizado para hidrocarbonetos aromáticos, porém, uma única camada de carbono de uma estrutura de grafite pode ser considerada como membro desta série e o termo grafeno deve ser utilizado para designar camadas individuais de carbono (BOEHM, SETTON e STUMPP, 1994).

Os nanotubos são caracterizados por uma unidimensionalidade pronunciada devido ao fato de terem diâmetros por volta de 1 a 2 nanômetros, enquanto seu comprimento pode alcançar milímetros (HIRSCH, 2010). De acordo com o número de paredes, os CNTs podem ser classificados em dois tipos principais, como mostrado na Figura 2: nanotubos de parede simples (do inglês *single-walled nanotubes* - SWNTs) e nanotubos de paredes múltiplas (do inglês *multi-walled nanotubes* - MWNTs).

Os MWNTs são formados por várias folhas de grafeno enroladas, com um espaçamento entre as folhas de aproximadamente 0,34 nm (HOU, LIU e CHENG, 2008). Essas folhas de grafeno nos MWNTs são mantidas juntas através de interações do tipo Van der Waals, e o número de paredes destes materiais pode variar de duas a dezenas de paredes, podendo

alcançar um diâmetro externo de até 100 nm. Entre os nanotubos de paredes múltiplas, destacam-se os de parede dupla (do inglês *double-walled nanotubes* - DWNTs), pois estes apresentam morfologia e propriedades similares quando comparados aos nanotubos de parede simples, enquanto que os nanotubos de paredes múltiplas possuem características muito diferentes (AQEL, EL-NOUR, *et al.*, 2012).

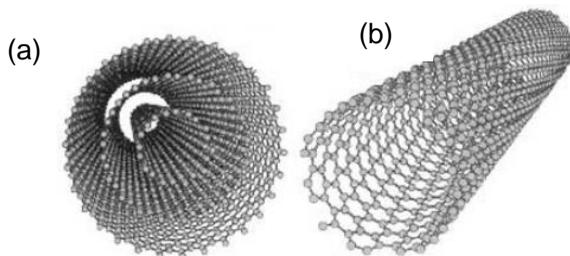


Figura 2. Representação de um nanotubo de parede múltiplas (a) e de um nanotubo de parede simples (b).

3.2.1 Estrutura e propriedades dos nanotubos de carbono

Os CNTs, como visto, são formados por folhas enroladas de grafeno. Estas folhas de grafeno podem ser enroladas de mais de uma maneira, formando nanotubos com diferentes tipos estruturais. Essas estruturas são definidas em termos da quiralidade do tubo, a qual é definida pelo vetor quiral, \vec{C}_h , que determina a direção de enrolamento da folha de grafeno e o ângulo quiral θ (Figura 3).

O vetor quiral e o ângulo quiral são definidos pelas seguintes equações:

$$\vec{C}_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2 \quad (\text{Equação 2})$$

$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{(m\sqrt{3})}{(m + 2n)} \right] \quad (\text{Equação 3})$$

Onde n e m são números inteiros e \hat{a}_1 e \hat{a}_2 são vetores unitários.

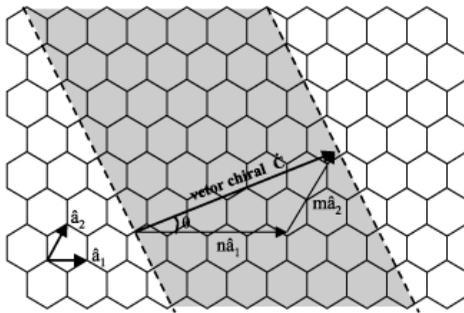


Figura 3. Representação esquemática do vetor quiral em uma folha de grafeno. Fonte: (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004).

O comprimento do vetor quiral, que é a circunferência do nanotubo c , é dado pela seguinte relação:

$$C = |\vec{C}_h| = \hat{a} \sqrt{(n^2 + nm + m^2)} \quad (\text{Equação 4})$$

O valor \hat{a} é o comprimento do vetor da célula unitária a_1 ou a_2 . Este comprimento está relacionado com o comprimento da ligação carbono-carbono a_{cc} pela relação:

$$\hat{a} = |\hat{a}_1| = |\hat{a}_2| = a_{cc} \sqrt{3} \quad (\text{Equação 5})$$

O valor de comprimento de ligação carbono-carbono utilizado nos CNTs (a_{cc}) é de, aproximadamente, 0,144 nm, enquanto que para o grafite o valor é 0,142 nm (BELIN e EPRON, 2005; AQEL, EL-NOUR, *et al.*, 2012).

É possível então calcular o diâmetro dos nanotubos (Equação 6), a partir da Equação 4, utilizando-se o valor do comprimento da circunferência dos nanotubos:

$$d = \frac{c}{\pi} \quad (\text{Equação 6})$$

Dependendo dos valores do par (n,m) , os nanotubos podem ser classificados em: *armchair* ($n = m$ e $\theta=0^\circ$), *zig-zag* (n ou $m = 0$ e $\theta=30^\circ$) ou *chiral* ($n \neq m \neq 0$ e θ possui um valor entre 0° e 30°). Os nanotubos classificados como *armchair* e *zig-zag*

são do tipo *achiral*. Um nanotubo *achiral* pode ser definido como um nanotubo de carbono cuja imagem no espelho é idêntica à estrutura do original, enquanto um nanotubo *chiral* exibe uma simetria espiral cuja imagem não pode ser sobreposta à original (SAITO, DRESSELHAUS e DRESSELHAUS, 1998). As variedades de nanotubos estão ilustradas na Figura 4.

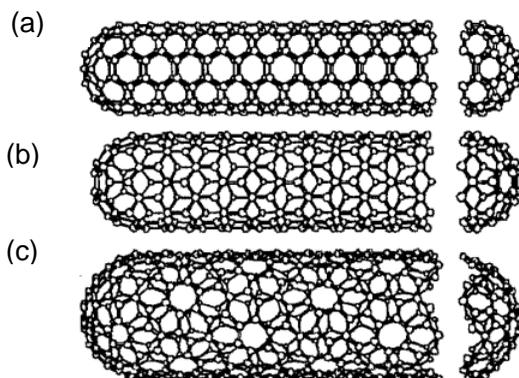


Figura 4. Classificação dos nanotubos: a) *armchair*; b) *zigzag*; c) *chiral*.

Na Figura 4, estão apresentadas também as terminações dos nanotubos. Essas terminações são chamadas de capas e consistem de um “hemisfério” de um fullereno (BELIN e EPRON, 2005).

A quiralidade dos nanotubos afeta diretamente suas propriedades eletrônicas, ou seja, a maneira como as folhas de grafeno são enroladas definirão ainda se os nanotubos serão do tipo semiconductor ou metálico. Todos os tubos do tipo *armchair* são metálicos, enquanto os do tipo *zigzag* ou *chiral* podem ser metálicos ou semicondutores (BAUGHMAN, ZAKHIDOV e HEER, 2002).

As propriedades eletrônicas dos MWNTs são pouco semelhantes às do SWNTs devido a grandes variações que podem ocorrer no enrolamento das várias camadas de grafeno e a fraca interação entre essas camadas, sendo difícil prever suas propriedades. Por causa do comportamento “quasi-unidimensional” o transporte eletrônico em SWNTs e MWNTs metálicos ocorre balisticamente, ou seja, sem espalhamento, possibilitando-os conduzir corrente elétrica através de grandes

extensões sem aquecimento (BAUGHMAN, ZAKHIDOV e HEER, 2002).

A condutividade térmica para um MWNT ($> 3000 \text{ W/m.K}$) é maior do que a condutividade apresentada pelo diamante e pelo grafite, onde ambas apresentam uma condutividade na faixa de 2000 W/m.K (KIM, SHI, *et al.*, 2001).

Nanotubos de parede simples com diâmetros pequenos são bastante rígidos e excepcionalmente fortes, o que significa que eles têm um alto módulo de elasticidade e resistência elevada à tração, apresentando um módulo de Young alto, na ordem de tera Pascal. A força de um SWNT é, em média, 56 vezes maior do que a de um fio de aço (BAUGHMAN, ZAKHIDOV e HEER, 2002).

3.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO

As principais técnicas utilizadas na obtenção de nanotubos de carbono são a ablação a laser, deposição química em fase de vapor (CVD) e descarga por arco.

Os primeiros nanotubos descobertos foram os MWNTs pelo método de descarga por arco em 1991 por Sumio Iijima. Este método já estava sendo utilizado muito antes para a produção de fibras de carbono e fulerenos (POPOV, 2004). Os nanotubos de parede simples foram descobertos apenas 2 anos depois (IJIMA *et al.*, 1993; BETHUNE *et al.*, 1993) com o uso de um catalisador pelo método de descarga por arco. A primeira publicação de crescimento de nanotubos utilizando um catalisador pelo método de deposição química de vapor foi relatada também em 1993 (YACAMAN, YOSHIDA, *et al.*, 1993).

Os objetivos procurados nos três métodos de síntese são basicamente os mesmos: obter uma grande quantidade de nanotubos que seja homogênea e sem muitas impurezas ou carbono amorfo. Além disso, procura-se desenvolver métodos de baixo custo operacional e que sejam de fácil reprodução em escala industrial.

3.3.1 Descarga por arco

Neste método uma descarga elétrica é gerada entre dois eletrodos de grafite sob atmosfera inerte, geralmente hélio ou argônio. Uma temperatura alta ($> 3000^\circ\text{C}$) é necessária para

sublimar os átomos de carbono da amostra de grafite no ânodo. Os produtos são conhecidos por serem bem estruturados, porém, necessitam de uma etapa adjacente de purificação para remoção do carbono amorfo formado (PARADISE e GOSWAMI, 2007).

Um dos problemas dessa técnica é que o crescimento precisa ser interrompido algumas vezes para retirar o produto da câmara. Para obtenção de nanotubos de parede simples, é necessário a dopagem do ânodo com algum metal sendo utilizado como catalisador (Fe, Ni ou Co) (BETHUNE *et al.*, 1993; SHI *et al.*, 1999).

Uma das vantagens deste método é que este permite a síntese dos nanotubos em larga escala (EBBESEN *et al.*, 1992; SHI *et al.*, 2000), e é considerado um método de baixo custo se comparado à ablação a laser (POPOV, 2004). Um esquema do sistema de descarga por arco pode ser visto na Figura 5.

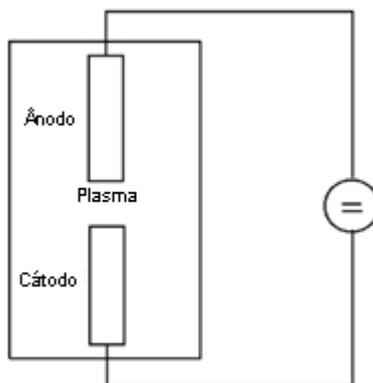


Figura 5. Representação esquemática do método de descarga por arco. Dois eletros de grafite são utilizados para produzir uma descarga em uma atmosfera com gás inerte. Adaptado de: (POPOV, 2004).

3.3.2 Ablação a laser

A técnica de ablação a laser é a segunda técnica mais utilizada na produção de nanotubos de carbono e foi primeiramente utilizada para produção de fulerenos. Uma peça de grafite é vaporizada por irradiação a laser sob atmosfera inerte em um forno a 1200°C (POPOV, 2004). Um esquema deste método está ilustrado na Figura 6.

Este processo é conhecido por produzir nanotubos de carbono de parede simples de alta qualidade e pureza e necessita de um metal atuando como catalisador. Neste caso, o grafite é dopado com o metal (Fe, Ni, Co). Além de produzir SWNTs, este método também produz MWNTs sem a necessidade de um catalisador (PARADISE e GOSWAMI, 2007). Os nanotubos produzidos por este processo também necessitam de uma etapa de purificação para remoção de material amorfo.

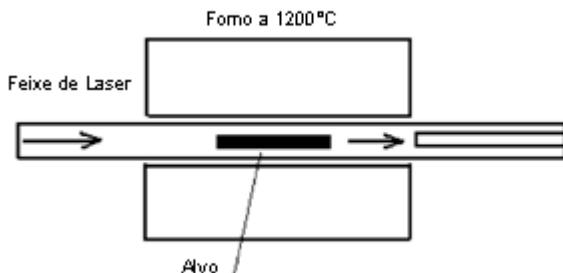


Figura 6. Representação esquemática do sistema de ablação a laser. O grafite é vaporizado pelo laser em um tubo horizontal com um fluxo de gás inerte em um forno a 1200°C. Adaptado de: (POPOV, 2004)

Ambos os métodos apresentam como vantagem o alto rendimento de nanotubos, em especial a ablação a laser por produzir SWNTs. Porém, são limitados pelo volume da amostra que eles podem produzir devido ao tamanho da fonte de carbono, pois essas fontes de carbono não são contínuas e devem ser trocadas frequentemente. Além disso, as duas técnicas apresentam um alto custo operacional, encarecendo o material produzido.

Essas limitações motivaram o desenvolvimento de técnicas que utilizam um reagente gasoso, possibilitando uma alimentação da fonte carbonácea continuamente, como a deposição química a vapor.

3.3.3 Deposição química de vapor (CVD)

No método CVD (do inglês *chemical vapor deposition*), o processo de obtenção dos nanotubos envolve o aquecimento de um material catalítico em um forno a temperaturas entre 500-1000°C usando principalmente um hidrocarboneto como fonte de

carbono que atravessa um reator por um certo período de tempo (PARADISE e GOSWAMI, 2007). Uma variedade de hidrocarbonetos (metano, acetileno, etileno, benzeno, propileno, entre outros) pode ser utilizada como fonte de carbono bem como uma ampla gama de suportes catalíticos pode ser utilizada neste processo. No processo CVD, os nanotubos de parede simples podem ser produzidos a altas temperaturas com o uso de um catalisador metálico suportado e pré-reduzido à sua forma metálica (Fe, Ni, Co, Mg, Mo, entre outros metais), enquanto que os nanotubos de paredes múltiplas podem ser formados a temperaturas menores e sem a presença de um catalisador. Os produtos formados por este método necessitam de uma etapa de purificação para remoção de impurezas. Um esquema do sistema CVD está apresentado na Figura 7.

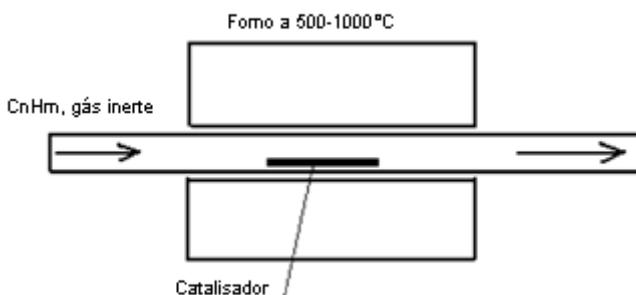


Figura 7. Representação esquemática do sistema CVD. Um hidrocarboneto é decomposto em um tubo de quartzo em um forno a 500-1000°C. Adaptado de: (POPOV, 2004).

Um aspecto único em relação ao método CVD é que ele permite a síntese de arranjos de nanotubos alinhados com diâmetro e comprimento controláveis (THOSTENSON, REN e CHOU, 2001).

Uma das vantagens do método CVD é que os nanotubos de carbono podem ser sintetizados continuamente. Se as condições de síntese (tipo do catalisador, temperatura da reação e a fonte de carbono, entre outras) forem otimizadas, este pode se constituir num método aplicável para produção em larga escala, pois além da fonte contínua de carbono, é um processo cujo custo operacional é relativamente baixo. Este método pode

possibilitar um maior controle das variáveis de síntese (fluxo, temperatura, catalisador) quando comparado a outros métodos.

Uma característica comum entre as três técnicas utilizadas na produção de nanotubos é que todas necessitam de uma etapa de purificação do material produzido. Estas etapas subsequentes são necessárias para separar os tubos de subprodutos indesejáveis. Porém, podem causar defeitos nos nanotubos, além de encarecer o processo de obtenção destes materiais e sua posterior aplicação industrial. Os métodos mais comuns utilizados na purificação de nanotubos são o tratamento oxidativo em fase gasosa (a amostra é oxidada com O₂), tratamento com ácidos ou micro filtração.

3.3.4 Mecanismo de crescimento dos nanotubos

Embora a estrutura de um CNT seja visualizada como uma folha de grafeno enrolada como um cilindro, o crescimento dos CNTs não ocorre de fato dessa forma, devido à formação de uma barreira energeticamente desfavorável (MACKENZIE *et al.*, 2010).

Atualmente, muitos modelos propostos para mecanismos de crescimento de nanotubos de carbono são baseados em modelos crescimento para fibras de carbono. Ainda não está claro como ocorre este mecanismo e acredita-se que estes diferem conforme o método de obtenção destes materiais (DUPUIS, 2005). Sabe-se apenas que o crescimento dos MWNTs não necessita de um catalisador, enquanto que para os SWNTs é necessário que a reação química de formação de nanotubos aconteça sobre a superfície de uma partícula metálica. Este fato sugere que os mecanismos de crescimento para os MWNTs e para os SWNTs possam ser diferentes.

O mecanismo de crescimento pelo método CVD mais aceito se baseia no conceito do modelo VLS (do inglês *vapor-liquid-solid*) proposto por Wagner e Ellis (1964) e que foi posteriormente desenvolvido para filamentos de carbono, como citado anteriormente (BAKER, 1989).

Neste modelo, considera-se que a fonte de carbono se decompõe em uma das faces da superfície da partícula metálica do catalisador, onde esta se torna saturada. O carbono então se difunde nesta partícula metálica sobre o lado oposto da face de onde ocorreu sua dissolução. Em seguida, ocorre a precipitação

do mesmo, formando um material com propriedades e características dependentes da morfologia da partícula metálica. A saturação do carbono na partícula metálica pode ocorrer pelo alcance do limite de solubilidade do carbono em uma determinada temperatura (DUPUIS, 2005).

As interações entre o metal e o suporte determinam um papel importante no mecanismo. Quando as interações são fracas, o mecanismo ocorre via “crescimento pela ponta” (*tip growth*), e quando as interações metal-suporte são fortes (efeito *SMSI* - do inglês *Strong Metal Support Interaction* (TAUSTER, FUNG e GARTEN, 1978)), o mecanismo de crescimento ocorre pela base (*base growth*) como apresentado na Figura 8.

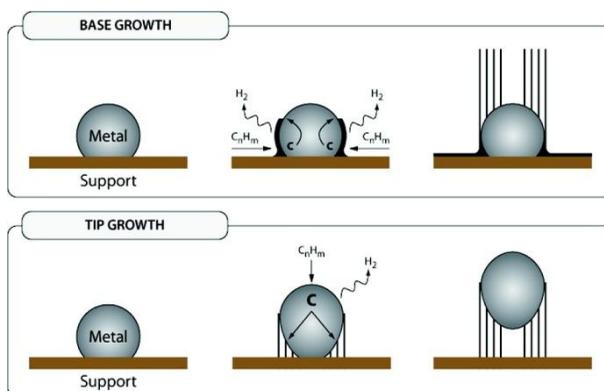


Figura 8. Representação esquemática dos modos de crescimento base growth e tip growth. Fonte: (MACKENZIE *et al.*, 2010).

O mecanismo baseado no modelo VLS para o crescimento de filamentos de carbono ainda é muito aceito para descrever o crescimento de nanotubos. Entretanto, o que favorece o crescimento de nanotubos sobre partículas metálicas em relação ao crescimento de filamentos de carbono está principalmente relacionado com as dimensões das partículas metálicas. Não se conhece ainda com exatidão o mecanismo de formação de nanotubos. Entretanto, é de comum acordo que este produto é dependente do diâmetro das partículas metálicas, sendo que partículas com diâmetro > 10 nm geralmente tendem a formar filamentos ou MWNTs (DUPUIS, 2005).

Baseado no mecanismo proposto para o crescimento de filamentos de carbono, Little (2003) propôs um mecanismo expandido que descreve as etapas que ocorrem no crescimento de nanotubos. Este mecanismo consiste de 12 etapas:

1. Decomposição da fonte de carbono para formar átomos de carbono. A quebra das ligações é um passo importante no mecanismo de crescimento dos nanotubos para converter os reagentes em CNTs. Para obtenção das espécies intermediárias nesta etapa, são necessárias altas temperaturas, porém para o processo CVD, o uso de um metal diminui esta temperatura;
2. Migração dos átomos de carbono dos sítios onde ocorreu a decomposição da fonte de carbono para dentro da solução reativa (solução de carbono em que o solvente é o metal) através da formação de carbeto metaestáveis, isolando-os para que estes intermediários não se recombinem. Durante este isolamento ocorre a formação subsequente de carbonos com hibridização sp^2 para a formação dos C_2 e a reação subsequente de formação dos nanotubos;
3. Fixação do carbono e rehibridização. A fixação do carbono é a formação do estado hibridizado sp a partir de outros estados eletrônicos do carbono. Este processo de fixação é importante para a formação seletiva subsequente dos nanotubos em relação ao carbono amorfo e outras impurezas. As interações eletrônicas dos orbitais d do metal diminuem a energia de ativação para a rehibridização do tipo sp e a fixação do carbono. Cataliticamente, os elétrons dos orbitais d conseguem trocar energia para estabilizar os intermediários para uma rehibridização mais fácil e em menor temperatura;
4. Confinamento do carbono. Este passo é importante para evitar a super-expansão, a dissipação e a dispersão de massa e energia do sistema para as vizinhanças. Além disso, a super-expansão pode causar um resfriamento excessivo do sistema, sendo

prejudicial ao processo de formação dos nanotubos. O processo de super-expansão é dependente da natureza do metal utilizado como catalisador;

5. Resfriamento do carbono. O quinto passo é o resfriamento das soluções reativas. Este resfriamento ocorre por meio da transferência de calor para a vizinhança. Esta etapa é determinante para a produção dos nanotubos, bem como para o rendimento e seletividade. A formação de MWNTs ou SWNTs é dependente da velocidade de resfriamento da solução;
6. Distorção do meio reativo. As distorções estão relacionadas com a nucleação e o crescimento dos nanotubos e resultam de interações interfaciais entre a solução de carbono e o metal. Estas distorções permitem uma melhor troca de energia com a vizinhança para uma melhor relaxação energética do sistema;
7. Nucleação das cadeias de carbono. Esta etapa do mecanismo ocorre através da nucleação das cadeias de carbono pela polimerização das espécies C_2 . Este passo é dependente da concentração, temperatura e tipo do catalisador;
8. Crescimento das cadeias e aglomerados de carbono. O crescimento das cadeias, folhas e aros de carbono envolve a adição de átomos de carbono não hibridizados nos carbonos nucleados. O crescimento destas folhas e aros determina a helicidade e o diâmetro dos nanotubos de carbono e as partículas metálicas coordenam a entrada do carbono e o crescimento das folhas de grafeno;
9. Nucleação dos nanotubos de carbono. A etapa de nucleação dos CNTs é a distorção pelo crescimento forçado e induzido e pela temperatura, das folhas de grafeno de estrutura 2D planar para a deformação 1D tubular devido a instabilidade das ligações de carbono, causada pelo decréscimo da temperatura. Esta etapa

do mecanismo é dependente do tamanho das partículas metálicas. Partículas de tamanhos menores tendem a formar SWNTs, enquanto partículas de tamanhos maiores tendem a formar MWNTs;

10. Crescimento dos nanotubos de carbono. O crescimento dos nanotubos se dá pelo alongamento dos CNTs nucleados pela adição das unidades de C. Se a etapa de nucleação ocorrer paralelamente à etapa de crescimento, ocorre a formação de MWNTs. A velocidade de adição das unidades C também determina a formação de SWNTs ou MWNTs;
11. Formação e reconstrução da partícula de metal. Esta etapa do mecanismo é referente a nucleação e crescimento das partículas de metal, ou, a fusão e reconstrução de várias estruturas nas pontas dos nanotubos. A reconstrução das partículas metálicas é dependente do metal e da sua pressão de vapor relativa, bem como da natureza dos carbetos formados nestas partículas metálicas. Para as etapas de nucleação e crescimento dos nanotubos, a fusão e a reconstrução da partícula metálica facilitam a absorção e a deposição dos átomos de carbono sobre o catalisador;
12. Terminação do crescimento dos nanotubos. Esta é a última etapa do mecanismo onde o crescimento dos CNTs é encerrado pelo “entupimento” das partículas metálicas do catalisador ou pelo encapsulamento das mesmas pelo acúmulo de carbono.

Este mecanismo assume uma série de etapas subsequentes, embora na prática muitas dessas etapas possam concorrer entre si, ou ocorrer de forma errática, causando a formação de subprodutos (LITTLE, 2003).

Embora este mecanismo seja amplamente aceito para descrever o crescimento de nanotubos, algumas etapas confrontam dados relatados por outros autores (MACKENZIE, DUNENS e HARRIS, 2010) como a etapa 9, que sugere a

formação dos nanotubos pelo enrolamento das folhas de grafeno.

Outros mecanismos propostos na literatura também são aceitos como modelos, como o mecanismo Yarmulke proposto por Dai e colaboradores (1996). Este mecanismo se baseia no fato de que as partículas metálicas apresentam uma energia superficial muito alta por átomo. O carbono em excesso presente durante o processo CVD é capaz de diminuir o conteúdo energético formando uma tampa de grafeno na superfície das partículas metálicas com as suas arestas fortemente quimissorvidas ao metal. Uma vez que o grafite apresenta uma energia superficial extremamente baixa, a energia total da superfície diminui.

A tampa de um hemisfério de um fullereno, formada na partícula metálica parcialmente revestida com carbono começa a crescer com a adição contínua de átomos de carbono à borda da tampa, formando um tubo oco, que cresce para longe da partícula (DAI *et al.*, 1996; DUPUIS, 2005).

3.3.4.1 Parâmetros que influenciam no crescimento de nanotubos

É visto na literatura que diferentes variáveis influenciam na síntese dos nanotubos de carbono. Parâmetros como fonte de carbono, tamanho da partícula metálica, suporte e metais utilizados como catalisadores, condições utilizadas na pré-ativação, temperatura da reação e fluxo utilizado da fonte de carbono são os principais fatores (ESCONJAUREGUI *et al.*, 2009; MACKENZIE *et al.*, 2010).

Chai e colaboradores (2007) estudaram o impacto da temperatura de calcinação de catalisadores contendo cobalto e molibdênio suportados em alumina nos diâmetros dos nanotubos de carbono produzidos pela decomposição do metano. Os catalisadores não foram previamente reduzidos com hidrogênio para o crescimento dos nanotubos. Os resultados mostraram que a temperatura de calcinação afeta diretamente a uniformidade do diâmetro dos nanotubos obtidos. Um aumento na temperatura de calcinação produziu nanotubos com diâmetros menores e uma distribuição de tamanhos mais uniforme. Enquanto o catalisador calcinado a 300°C produziu nanotubos com diâmetro médio de

13,4 nm, o catalisador calcinado a 700°C produziu nanotubos com diâmetro médio de 9,0 nm.

Ermakova e colaboradores (2001) reportaram a decomposição do metano sobre catalisadores de ferro suportados em SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , e TiO_2 em temperaturas entre 650 e 800°C. Foram obtidos materiais de diferentes qualidades de acordo com o suporte utilizado. A temperatura ótima para conversão do metano em nanotubos de carbono sobre os catalisadores de ferro ficou entre a faixa de 680 a 700°C, e o catalisador que produziu a maior quantidade de carbono foi o catalisador contendo 15% de SiO_2 .

Harutyunyan e colaboradores (2002) estudaram a decomposição do metano para produção de nanotubos de carbono de paredes simples sobre catalisadores contendo ferro, e ferro/molibdênio suportados em alumina. Foram realizados testes reacionais entre 600 e 900°C sob um fluxo de 40 cm^3/min de metano diluído em argônio (350 cm^3/min) e com diferentes condições de ativação dos catalisadores. Alguns testes foram realizados sem a etapa de redução prévia dos catalisadores, e outros com a ativação do catalisador sobre atmosfera de 10% H_2 em He. Os autores concluíram que os catalisadores contendo Fe/Mo na forma de óxidos se mostraram ativos na temperatura de 680°C, enquanto o catalisador contendo Fe sem redução prévia não apresentou atividade nesta temperatura, porém, na forma reduzida o catalisador contendo somente ferro se mostrou ativo. O diâmetro médio dos nanotubos produzidos foi entre 0,7 e 1,7 nm em praticamente todas as condições estudadas.

Usoltseva e colaboradores (2007) estudaram a influência das condições de ativação de catalisadores contendo ferro, e ferro e cobalto suportados em MgO na síntese de nanotubos. Foram testadas duas condições de ativação. Na condição 1 foi utilizada uma mistura de CH_4/H_2 onde o catalisador foi aquecido da temperatura ambiente até a temperatura da reação (1000°C). Na condição 2, o catalisador foi aquecido sob atmosfera de Ar até 1000°C, seguido do tratamento com CH_4/H_2 nesta temperatura. A reação de decomposição do metano foi realizada a 1000°C na presença de $\text{H}_2:\text{CH}_4$ (1:1). Os autores chegaram à conclusão de que condições diferentes de redução levam à formação de nanotubos de diferentes tipos (SWNTs ou MWNTs). A condição de ativação contendo a fonte carbonácea na ativação mostrou-se mais eficiente do que a ativação contendo apenas H_2 ,

facilitando a formação de nanotubos de parede simples. Na condição de ativação contendo apenas H_2 ocorre o processo de sinterização das partículas metálicas, aumentando o tamanho das mesmas e produzindo nanotubos e nanofibras com ampla distribuição de diâmetros.

Li e colaboradores (2004) estudaram o efeito de diferentes hidrocarbonetos na obtenção de nanotubos de carbono sobre catalisadores de ferro suportados em MgO . Foram testados 6 hidrocarbonetos: metano, hexano, ciclohexano, benzeno, naftaleno e antraceno. Os autores concluíram que a estrutura da fonte carbonácea e suas propriedades termodinâmicas apresentam um papel fundamental na formação dos nanotubos. Metano e os compostos aromáticos favoreceram o crescimento de SWNTs, em particular, o metano apresentou SWNTs de alta pureza. Enquanto os outros hidrocarbonetos alifáticos geralmente tenderam a formar MWNTs ou outras estruturas carbonáceas, o ciclohexano foi capaz de formar SWNTs e MWNTs dependendo das condições utilizadas. Observou-se que a utilização de atmosfera de Ar favoreceu a formação de MWNTs, enquanto a utilização de atmosfera de H_2 favoreceu a formação de SWNTs.

Qian e colaboradores (2008) estudaram a influência da adição de eteno ou acetileno na decomposição do metano para produção de nanotubos utilizando catalisadores de Ni, Ni/Cu e Fe/Mo suportados em alumina entre $450^\circ C$ e $600^\circ C$. A presença de C_2H_4 ou C_2H_2 aumentou a conversão do CH_4 de 3 a 5 vezes em relação a conversão do metano puro na mesma temperatura de reação.

Lolli e colaboradores (2006) avaliaram a influência das condições reacionais e a natureza do suporte em catalisadores contendo Co/Mo na estrutura de nanotubos de carbono de paredes simples. Foram testados dois suportes: SiO_2 e MgO , e duas fontes de carbono: CO e CH_4 . A distribuição dos índices (n,m) dos nanotubos pôde ser controlada através do controle do fluxo das fontes de carbono, temperatura de reação e o tipo de suporte utilizado. Observou-se que a utilização de CO como fonte de carbono sobre o catalisador CoMo/ SiO_2 resultou em um aumento no diâmetro dos nanotubos com o aumento da temperatura reacional, sem modificar o ângulo quirais dos CNTs formados. Em contraste, ao utilizar-se o suporte MgO , obteve-se nanotubos de diâmetro similar com diferentes ângulos quirais. Ao

manter-se as mesmas condições reacionais e variar a composição das fontes carbonáceas, obteve-se nanotubos com diferentes distribuições dos parâmetros (n,m).

Lee e colaboradores (2010) estudaram a otimização da síntese de nanotubos de carbono através da decomposição do metano sobre catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em alumina. Foram testadas 6 variáveis (temperatura de reação, tempo de reação, concentração do metal no catalisador, massa de catalisador utilizada na reação, fluxo de metano e fluxo de nitrogênio) através de um planejamento fatorial. Foram necessários 23 experimentos para obter as condições ótimas de reação: 762°C, 140 min e concentração metálica de 27%.

De acordo com os dados obtidos, as variáveis tempo de reação, concentração metálica e fluxo de nitrogênio influenciaram principalmente na quantidade de material carbonáceo obtido, enquanto as variáveis massa de catalisador e fluxo de metano influenciaram moderadamente no rendimento. Já qualidade do material carbonáceo obtido foi significativamente afetada pelas variáveis temperatura de reação, tempo de reação e fluxo de metano, enquanto a variável fluxo de nitrogênio afetou moderadamente a qualidade do material formado. De acordo com estes resultados preliminares, as variáveis tempo de reação, temperatura de reação e concentração metálica foram identificadas como os parâmetros que mais influenciavam significativamente no rendimento e na qualidade dos nanotubos produzidos. Embora a massa de catalisador possa ser considerada uma variável a ser estudada, esta não apresenta influência significativa sobre a qualidade do material obtido se comparada à outras variáveis e sua influência no rendimento pode ser contestada, pois ao se aumentar a massa de material utilizado não se garante que todo o catalisador (sítios ativos) estará exposto para reagir e transformar o reagente em produto.

Como visto, muitas são as variáveis que apresentam significativa influência na formação de nanotubos, sendo necessários ainda estudos sistemáticos para se chegar a conclusões definitivas.

Outro fator importante e decisivo na obtenção de nanotubos de carbono é a escolha do metal utilizado como fase ativa. A habilidade de metais de transição como ferro, cobalto e níquel para catalisar a formação de nanotubos de carbono está principalmente ligada à atividade catalítica destes metais para

decompor hidrocarbonetos, sua habilidade em formar carbetos e a possibilidade do carbono poder difundir entre e sobre estes metais muito rapidamente (DUPUIS, 2005; MACKENZIE *et al.*, 2010; ESCONJAUREGUI *et al.*, 2009).

A alta atividade desses metais tem sido atribuída principalmente a solubilidade do carbono na solução metálica destes metais (DECK e VECCHIO, 2006) e a estrutura eletrônica destes materiais. Metais de transição possuem orbitais *d* não preenchidos e, por essa razão, são capazes de interagir com hidrocarbonetos dissociando-os (DUPUIS, 2005). Quando um metal de transição reage com o carbono, o metal tende a sobrepor os orbitais *d* com os orbitais *p* do carbono. Com isso a reatividade do metal é determinada pelo número de vacâncias eletrônicas nos orbitais *d*. Isto é refletido principalmente no aumento da solubilidade do carbono sobre o metal, a qual tende a ter um máximo no grupo do ferro. Metais com o subnível *d* completo são relativamente inertes e possuem um baixo grau de interação com o carbono, enquanto metais com muitas vacâncias no subnível *d* apresentam uma interação muito forte com o carbono, formando carbetos extremamente estáveis. Os metais Co, Fe e Ni, por apresentarem apenas algumas vacâncias, exibem interação moderada com o carbono, formando carbetos metaestáveis, seguido de sua decomposição e grafitização (ESCONJAUREGUI, WHELAN e MAEX, 2009).

Esconjauregui e colaboradores (2009) estudaram a utilização de diversos metais (Al, In, Pt, Ti, Mg, Pd, K, Ca, Co, Ni, Fe, Ir, entre outros) suportados em SiO₂, utilizando como fonte de carbono CH₄ ou C₂H₄. Todos os catalisadores foram reduzidos previamente em uma mistura de N₂/H₂ e os experimentos foram realizados em temperaturas entre 600 e 1000°C. Os metais Ir e Mo se mostraram completamente inativos em todas as condições estudadas e todos os outros metais estudados apresentaram atividade para formação de CNTs ou outras nanomorfologias. Em especial, Fe, Co e Ni apresentaram a maior atividade catalítica entre todos os metais estudados com ambas as fontes de carbono para até 1 minuto de reação.

Uma das principais diferenças entre as atividades dos metais estudados está na formação de carbetos metálicos. Com base em dados termodinâmicos, os autores observaram que a formação de carbetos proporciona mudanças na energia de Gibbs, fazendo com que a mesma diminua. De acordo com os

estudos, os metais Fe, Co, Ni são os que proporcionam a maior diminuição na energia de Gibbs na formação de carbetos.

Deck e Vecchio (2006) estudaram o crescimento de nanotubos sobre diversos metais (Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Zn, Cd, La, Cu, V, Ti e Gd) utilizando benzeno como fonte de carbono. Os metais Co, Ni e Fe foram capazes de formar MWNTs alinhados, de comprimento variando entre 3 μm e 3 mm, e diâmetro entre 20 a 60 nm. Nenhum outro metal testado apresentou atividade no crescimento dos nanotubos. Esses catalisadores apresentaram baixa solubilidade do carbono, ou formaram carbetos estáveis, dificultando a difusão do carbono sobre as partículas metálicas.

3.4 CATÁLISE

A catálise é um dos fenômenos mais importantes para a economia industrial moderna. Sem ela, a vida seria completamente diferente da realidade que existe atualmente. Como exemplo disso, e talvez a aplicação mais difundida atualmente, é a utilização de conversores catalíticos nos carros para reduzir a emissão de poluentes pelos escapamentos (NO, por exemplo). Não há dúvidas de que sem esse avanço tecnológico, as cidades seriam muito mais poluídas do que são nos dias de hoje, sendo uma tecnologia vital no mundo atual.

Aproximadamente 90% dos reagentes e materiais utilizados atualmente são produzidos através de processos catalíticos em pelo menos um dos estágios de produção (BOWKER, 1998). Catalisadores são amplamente utilizados na área da petroquímica, e quanto mais torna-se necessário a utilização de processos extremamente seletivos e economicamente viáveis, mais importante e utilizada a catálise se torna.

A catálise pode ser descrita como um processo onde a reação catalisada ocorre mais rapidamente do que a reação sem catalisador, sendo a reação catalisada acelerada pela presença do catalisador (BOWKER, 1998). O uso de catalisadores, considerado como uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato), permite controlar e aumentar a velocidade e direção de uma reação química através de um caminho reacional energeticamente mais favorável, que geralmente ocorre através da diminuição da energia de ativação (CIOLA, 1981).

A catálise é classificada em homogênea quando os reagentes e os catalisadores fazem parte de uma única fase, gasosa ou líquida, mas os produtos podem pertencer a uma fase diferente. A catálise heterogênea implica numa transformação química onde o catalisador, geralmente um sólido, encontra-se numa fase diferente dos reagentes.

O uso de catalisadores líquidos provoca problemas como: corrosão, formação de rejeitos e dificuldade na separação dos produtos obtidos do catalisador e, dos solventes utilizados. Estes problemas podem ser minimizados com o uso de catalisadores sólidos, que facilitam a separação dos produtos, possuem alta estabilidade térmica e apresentam ainda alta atividade e seletividade frente a vários tipos de reações, tornando a catálise heterogênea mais vantajosa para a indústria.

A reação catalítica ocorre sobre pontos da superfície do catalisador, chamados sítios catalíticos. Basicamente, a catálise heterogênea fornece uma superfície para que a reação química ocorra. A interação entre os reagentes e a superfície do catalisador ocorre através do fenômeno de adsorção, por isso é conhecida também como catálise de contato.

A primeira etapa do ato catalítico é a difusão do reagente sobre a superfície do catalisador. Em seguida, ocorrem a adsorção e a quebra das ligações. No final da reação, os produtos formados primeiro desorvem dos sítios catalíticos e, em seguida, difundem dos produtos da superfície do sólido, sendo esta a última etapa do ato catalítico.

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma reação para se atingir o equilíbrio químico, sem serem consumidos no processo (CIOLA, 1981). Um catalisador deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, além de possuir uma atividade longa (CIOLA, 1981).

Um bom catalisador deve ser seletivo para a reação de interesse. A seletividade do catalisador mostra a preferência na formação de um produto desejado, em comparação a todos os produtos obtidos. Pretendendo-se que o catalisador favoreça um dos produtos possíveis, já que na maioria dos processos existe a possibilidade de ocorrerem reações secundárias, a seletividade é a propriedade mais importante do catalisador. Uma vez conhecido o mecanismo reacional, pode-se definir as condições, as quais o catalisador deve obedecer, para favorecer a reação.

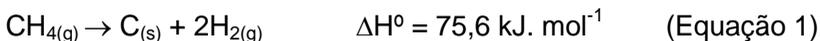
Quando essas condições forem diferentes para as várias reações possíveis, o catalisador que satisfizer os requisitos de apenas uma delas será seletivo para essa reação particular (CIOLA, 1981).

Com isso, o desenvolvimento de novos materiais com propriedades catalíticas diferenciadas se mostra ainda como um grande desafio na área da catálise.

3.5 DECOMPOSIÇÃO DO METANO

A decomposição do metano ocorre tipicamente em temperaturas acima de 1300°C sendo um processo moderadamente endotérmico (PINILLA, UTRILLA, *et al.*, 2011). A fim de diminuir a temperatura da reação, o uso de catalisadores é necessário para se obter uma boa conversão do metano em temperaturas mais baixas.

Uma das vantagens em relação à reação de decomposição do metano quando comparada com a reforma a vapor, é que o produto majoritariamente formado é o hidrogênio, livre de CO e CO₂, além dos nanotubos de carbono, como pode ser visto na Equação 1.



Por não apresentar a formação de CO, a reação de deslocamento gás-água (Equação 7), necessária para remover o CO e aumentar a produção de H₂ é eliminada no processo, possibilitando a redução de custo da produção deste gás.



Os metais utilizados como fase ativa na produção de hidrogênio pela reação de decomposição do metano, são basicamente os mesmos utilizados para a obtenção de nanotubos. Weizhong e colaboradores (2004) estudaram a decomposição do metano sobre catalisadores de Ni/Cu/Al₂O₃ para obter hidrogênio e nanotubos de carbono em um reator de leito fluidizado de dois estágios. Os testes foram realizados entre 500°C e 850°C. Os resultados mostraram que a 850°C há um aumento na conversão do metano, e conseqüentemente, um

aumento na produção de H_2 além dos nanotubos apresentarem melhor qualidade nesta temperatura.

Pinilla e colaboradores (2011) estudaram a obtenção de hidrogênio e nanofilamentos de carbono através da decomposição do metano sobre catalisadores de Fe e Ni. Foram preparados catalisadores contendo Ni, Ni:Cu, Fe e Fe:Mo como fase ativa e Al_2O_3 ou MgO como promotores. Os testes foram realizados a $700^\circ C$ para os catalisadores de Ni, e a $800^\circ C$ para os de Fe. Os catalisadores contendo Ni apresentaram maior conversão do metano e, conseqüentemente, maior produção de H_2 do que os catalisadores contendo Fe. Entre os promotores, os materiais contendo Al_2O_3 apresentaram maior produção de H_2 e maior quantidade de carbono depositado. O material carbonáceo formado pelos catalisadores com Fe apresentou qualidade melhor do que o material formado pelos catalisadores de Ni, de acordo com as análises de espectroscopia Raman.

Embora catalisadores contendo Ni, Fe e Co já tenham sido muito estudados na reação de decomposição do metano, questões como interação metal-suporte, temperatura de reação ou natureza do carbono depositado permanecem não respondidas por completo. Dessa forma, optou-se por estudar a reação de decomposição do metano sobre catalisadores de níquel, cobalto e ferro suportados em alumina, a fim de se obter nanotubos de carbono e auxiliar no esclarecimento de algumas destas questões.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

A etapa de preparação dos catalisadores é de grande importância, pois é através do método de preparo, bem como da temperatura de calcinação e natureza do metal e suporte que serão definidas as propriedades texturais, estruturais e catalíticas do catalisador. Neste trabalho foi utilizado como suporte Al_2O_3 comercial, e os metais ferro, níquel e cobalto como fase ativa, com teores metálicos de 5% e 10% em massa em relação a massa total do catalisador.

Através dos resultados apresentados na literatura não é possível estabelecer tendências gerais a partir de teores metálicos como fase ativa, mas sabe-se que a adição de menores quantidades de metal proporciona uma maior dispersão sobre o suporte e aumenta a interação metal-suporte, porém, o método de preparação influencia na atividade da fase metálica, tornando, assim, a influência do teor metálico característica de cada método de preparação.

4.1.1 Preparação do suporte de óxido de alumínio comercial

O suporte catalítico possui uma posição importante no processo catalítico, pois ele influencia na estabilização, na dispersão metálica, e pode formar ligas metálicas modificando a estrutura e o desempenho catalítico do material, além de ter a função de dissipar o calor em reações exotérmicas, evitando a sinterização da fase ativa (CIOLA, 1981).

A alumina comercial (Al_2O_3 AL-3996R, Engelhard Exceptional Technologies), em formato de pellets, foi triturada manualmente para obtenção de um pó. Este pó foi, então, peneirado para obter partículas de tamanho inferior a 250 μm . A fim de verificar a influência da calcinação no óxido de alumínio, este foi calcinado a 850°C por 4 horas e caracterizado juntamente com os catalisadores.

4.1.2 Metodologia aplicada no preparo dos materiais catalíticos

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram preparados pelo método de impregnação úmida. Este método de impregnação é um dos mais utilizados por permitir uma boa dispersão metálica e envolve três etapas de preparação. Neste método, a impregnação do metal no suporte pode ocorrer por difusão ou por molhamento (SCHMAL, 2011).

O esquema do método apresentado na Figura 9 mostra as etapas de impregnação do suporte com uma solução aquosa do sal do metal (precursor da fase ativa). A concentração da solução é aquela necessária para se obter o percentual de massa metálica desejada, no final do processo.

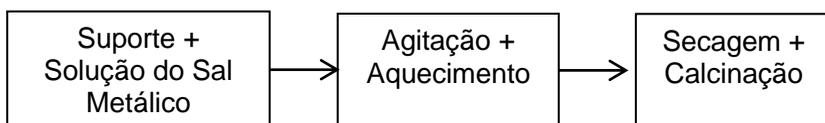


Figura 9. Representação esquemática do método de impregnação úmida.

4.1.3 Catalisadores de Níquel, Cobalto e Ferro

Foram preparados catalisadores com 5% e 10% (massa/massa) de metal impregnados em alumina comercial utilizando um sal precursor. O suporte foi previamente umedecido com água destilada para ter um volume significativo de água e após, foi adicionada a solução aquosa do sal do metal. Essa solução foi homogeneizada através de agitação mecânica por 1 hora. Em seguida, o solvente foi evaporado lentamente. Os suportes impregnados foram secos em estufa a 100°C durante 24 horas. A fim de decompor o sal e formar os óxidos metálicos, o material impregnado seco foi, então, calcinado em uma mufla a temperatura de 850°C com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ durante 4 horas.

O mesmo método foi empregado para todos os catalisadores, mudando-se apenas o precursor metálico. Para os catalisadores de níquel, o sal precursor utilizado foi nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂.6H₂O - Sigma-Aldrich®). Para os catalisadores de cobalto, o sal utilizado foi nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂.6H₂O - Vetec®) e, para os catalisadores de ferro, o precursor metálico utilizado foi nitrato de ferro nonahidratado (Fe(NO₃)₃.9H₂O - Ecibra®).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores preparados foram caracterizados através de análises físico-químicas como: Adsorção-Dessorção de N₂, Absorção Atômica (HCRFAAS), Difração de Raios X (XRD), Redução em Temperatura Programada (TPR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). Essas análises são fundamentais para avaliar a relação entre método de preparo dos catalisadores empregados com suas propriedades texturais, estrutura química e atividade catalítica bem como auxiliar na elucidação de mecanismos reacionais.

4.2.1 Fisissorção de Nitrogênio

Esta análise foi empregada com o objetivo de determinar a área superficial específica, distribuição de diâmetro médio e volume de poros dos catalisadores.

As análises foram realizadas em um aparelho Quantachrome Nova 2200e. Antes da análise, foi realizado um pré-tratamento a 300 °C durante 23 horas sob vácuo, para retirar toda a umidade existente na amostra. As amostras foram então caracterizadas através de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (-196°C). A área superficial específica foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), enquanto que a distribuição do diâmetro de poros foi determinada conforme o método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

▪ Cálculo da área superficial específica pelo método BET

O método BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938) se tornou o método mais utilizado para determinação da área superficial de materiais porosos devido a simplicidade do modelo em que a teoria é baseada. A dedução da isoterma de adsorção é descrita pela Equação 8 e se baseia na teoria de Langmuir para adsorções em multicamadas:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C-1)}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

V = volume de nitrogênio adsorvido a pressão relativa P/P₀;

V_m = volume de nitrogênio para cobrir o adsorbato com uma monocamada;

P = pressão parcial do gás;

P₀ = pressão de saturação do nitrogênio líquido;

C = constante do sistema gás-sólido.

Com a quantidade de nitrogênio adsorvido através de adsorções e dessorções a diferentes pressões relativas (P/P₀) entre 0,05 e 0,3, a isoterma de adsorção pode ser construída. Através do plote de P/V(P₀-P) x P/P₀ obtém-se uma reta onde é possível determinar os valores de V_m e C a partir do coeficiente linear e angular.

Dessa forma, a área específica do material pode então ser calculada pela Equação 9:

$$S_{BET} = N \cdot \sigma \cdot \frac{V_m}{V_M} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

N = número de Avogadro;

V_M = volume molar do gás nas CNTP;

σ = área de cobertura de uma molécula de nitrogênio adsorvido.

O volume total de poros, V_p, deriva da quantidade de vapor adicionada na pressão relativa P/P₀ próxima de 1, assumindo que os poros estão preenchidos com o adsorbato condensado no estado líquido normal (SING, EVERETT, *et al.*, 1985).

▪ **Distribuição de tamanho de poros pelo método BJH**

O método BJH (BARRETT, JOYNER e HALENDA, 1951) assume o esvaziamento dos poros com a diminuição da pressão. Pode ser aplicado tanto na etapa de adsorção como na de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P₀ igual a 0,95 ou uma

pressão igual a 95% da pressão de saturação. A quantidade de adsorvato evaporada a cada decréscimo de pressão, representa o volume de poro sem considerar o filme de adsorvente nas paredes do sólido.

A espessura t do filme pode ser calculada pela Equação 10, de Harkins & Jura (HARKINS e JURA, 1944) :

$$t = \frac{13,90}{0,034 - \log \frac{P_0}{P}} \quad \text{1/2} \quad \text{(Equação 10)}$$

Os valores numéricos podem variar de acordo com o adsorvente utilizado. Para cada decréscimo de pressão, pode-se relacionar o volume do poro com o diâmetro, obtendo-se um diagrama de volume de poro \times diâmetro de poro, que caracteriza a distribuição de tamanhos de poro (TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001).

As isotermas e suas histereses (Figura 10) obtidas foram comparadas de acordo com a classificação feita pela IUPAC - *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry* (SING, EVERETT, *et al.*, 1985).

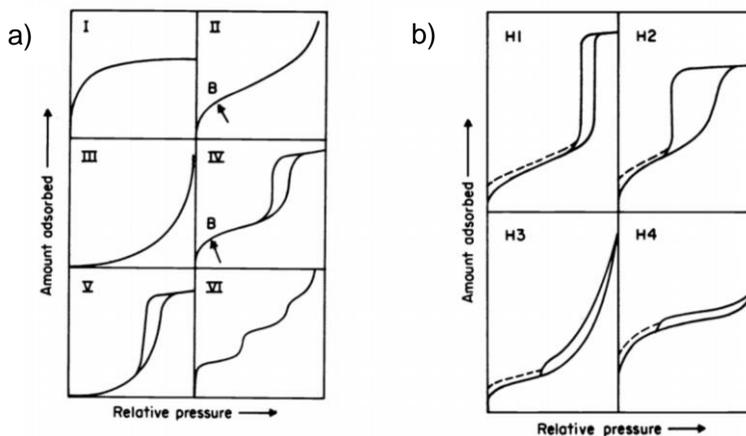


Figura 10. Classificação segundo a IUPAC: a) Isotermas de adsorção do tipo I ao VI; b) Histereses do tipo H1 ao H4. Fonte: (SING, EVERETT, *et al.*, 1985).

A isoterma do tipo I corresponde a sólidos microporosos com diâmetros menores que 2 nm. Os tipos II e III são observados para sólidos não porosos ou macroporosos com diâmetros superiores a 50 nm. A isoterma tipo II corresponde a camadas multimoleculares com interações fortes entre gás-sólido. O ponto de inflexão B, indica o estágio onde a cobertura da camada monomolecular está completa e a adsorção em multicamadas começa a ocorrer. O tipo III é muito raro e é característico de interações fracas gás-sólido. Os tipos IV e V são característicos de sólidos mesoporosos, com diâmetros entre 2 e 50 nm. O tipo IV, possui um patamar de saturação, representando a adsorção em multicamadas e a condensação capilar em materiais mesoporosos. A isoterma do tipo V também é característica de interações fracas gás-sólido e é mais difícil de ocorrer. A isoterma tipo VI representa uma adsorção em multicamadas em uma superfície uniforme e não-porosa (SING, EVERETT, *et al.*, 1985).

As histereses são observadas para as isotermas do tipo IV e V. Este fenômeno está relacionado com o aumento de P/P_0 , onde ocorre condensação capilar nas paredes para o interior do poro em estruturas mesoporosas. Este fenômeno é explicado pela Equação de Kelvin (Equação 11) que relaciona a pressão de vapor saturada de um líquido (P_0) com a curvatura da superfície livre (HAYNES, 1973).

A equação de Kelvin é utilizada para calcular o raio dos poros:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_L \cdot \cos \theta}{r \cdot R \cdot T} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde: V_L = volume molar do líquido (gás condensado no capilar);

γ = tensão superficial do líquido;

θ = ângulo de contato formado entre a superfície líquido/vapor;

R = constante universal dos gases;

r = raio da curvatura do poro;

T = temperatura absoluta.

Pela aplicação da equação de Kelvin, verifica-se que existem situações em que a pressão correspondente ao

esvaziamento do poro (dessorção) é inferior à pressão de condensação (adsorção) o que explica a existência do anel de histerese.

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais com poros regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas. Para a classificação tipo H2 a distribuição do tamanho e formato dos poros não é bem definida. No passado, a histerese do tipo H2 costumava ser interpretada como uma diferença no mecanismo de condensação e evaporação que ocorria em poros do tipo cilíndricos, abertos ou fechados e com estrangulações do tipo “garrafa”, porém reconheceu-se que esta interpretação era extremamente simplificada, e pouco pode-se inferir sobre este tipo de histerese (SING, EVERETT, *et al.*, 1985). Na histerese tipo H3 os poros possuem formatos de cunhas, cones ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em materiais que possuem um raio do poro menor do que 1,3 nm, ou seja, com dimensões da molécula do adsorvato nitrogênio, onde a morfologia dos poros não pode ser definida.

O tipo de isoterma é ainda função do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas (Figura 10), foi estabelecida uma classificação dos poros em função de seu diâmetro (Tabela 1) (SING, EVERETT, *et al.*, 1985).

Tabela 1. Classificação dos poros segundo seu diâmetro

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporos	$\phi < 20$
Mesoporos	$20 < \phi < 500$
Macroporos	$\phi > 500$

4.2.2 Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama com Fonte Contínua e de Alta Resolução (HR – CSFAAS)

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de avaliar a quantidade de metal presente nos catalisadores, bem como avaliar o método de impregnação úmida.

As análises de HR - CSFAAS (do inglês *High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry*) foram

realizadas em um aparelho ContrAA 700 – analytikjena. Para a etapa de digestão das amostras, foram adicionados à massa de catalisador: 2 mL de HF 40%, 2 mL de HNO₃ 65% e 2 mL de HCl 37,5%, avolumando-se para obtenção de um volume final de 50 mL. Essas amostras foram então colocadas em um microondas com a seguinte programação (Tabela 2).

Tabela 2. Programação no microondas para análise HR-CSFAAS

<i>Etapa</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Potência (W)</i>
1	05	250
2	05	400
3	05	650
4	05	250

Foi construída uma curva analítica na faixa de 0,5 mg.L⁻¹ a 12,5 mg.L⁻¹, contendo os seguintes analitos: Ni, Co, Fe (SpecSol®).

Uma alíquota de 1 mL das amostras digeridas dos catalisadores foram diluídas para 50 mL (diluição de 50x) para a realização das leituras. Uma descrição detalhada dos parâmetros utilizados para cada metal, e as curvas de calibração encontram-se no Apêndice A.

4.2.3 Difração de Raios X

A estrutura dos óxidos metálicos foi determinada por difração de raios X em um equipamento Bruker modelo D₂ Phaser, com fonte de irradiação CuK α (1,54 Å). Os difratogramas foram realizados a temperatura ambiente com uma variação de ângulo 2 θ entre 10° e 95° com incremento de 0,04° com um tempo de aquisição de 1,5 s por passo.

Os picos obtidos estão associados com a difração e são ditados pela Equação de Bragg (BOWKER, 1998), Equação 12:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Equação 12})$$

Onde:

λ = é o comprimento de onda dos raios X;

n = número inteiro;

d = distância entre os planos;

θ = ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

4.2.4 Análise de Redução a Temperatura Programada

A análise de TPR foi realizada com o intuito de determinar a faixa de temperatura de redução das espécies químicas presentes nos catalisadores e verificar o tipo de interação metal-suporte.

As análises foram realizadas em um equipamento Quantachrome modelo ChemBET-300 equipado com um detector de condutividade térmica. Foram utilizados 150 mg de amostra, a qual foi previamente mantida sob fluxo de He a 200°C durante 2 horas. Após o resfriamento da amostra até temperatura ambiente, o He foi substituído pela mistura gasosa 5% H₂/N₂. Pelo aumento programado da temperatura com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, (de 30°C até 1090°C) foi determinado em que faixa de temperatura ocorre a redução das espécies metálicas pelo consumo de H₂.

A reação entre um óxido e o hidrogênio está representada na Equação 13:



4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas um aparelho JEOL JSM-6390 VL localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC). Através das análises de SEM foi possível visualizar os detalhes da superfície e morfologia dos catalisadores, bem como avaliar qualitativamente a composição química dos catalisadores por EDS.

4.3 TESTES DE COMPORTAMENTO CATALÍTICO

4.3.1 Montagem da linha reacional

A linha reacional montada para o processo de decomposição catalítica do metano está apresentada na Figura

11. O reator contendo o catalisador foi disposto verticalmente em um forno vertical.

A temperatura do sistema reacional foi monitorada por dois termopares, um internamente ao reator catalítico e outro externamente, na altura do leito catalítico.

Conectados à linha reacional tinha-se o gás hidrogênio (utilizado para o processo de ativação do catalisador), o gás nitrogênio (servindo como gás de arraste) e o gás metano. A vazão desses gases foi controlada por intermédio de válvulas de ajuste fino instaladas ao longo da linha.

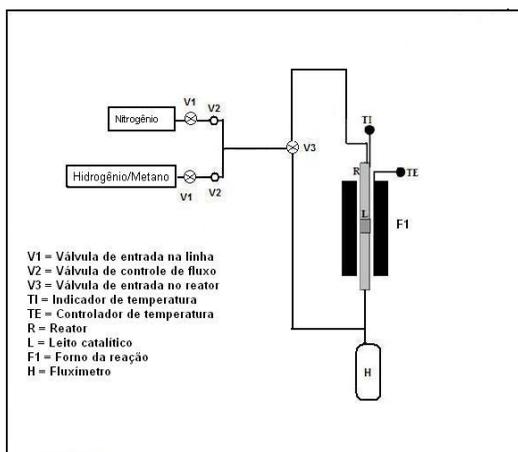


Figura 11. Representação esquemática da linha reacional montada para a realização dos testes catalíticos de decomposição do metano.

4.3.2 Reação de Decomposição do Metano

A reação de decomposição catalítica do metano foi conduzida com emprego da linha reacional, mostrada na Figura 11, em um reator de quartzo de fluxo contínuo e leito fixo, aquecido por um forno elétrico. A massa de catalisador utilizada foi 100 mg para todos os testes.

Dois tipos de ativação *in situ* do catalisador foram testados:

1) foi utilizada uma mistura 1:1 de H_2/N_2 ($20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} / 20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). A amostra foi aquecida até 850°C e mantida sob esta temperatura durante 2 horas;

2) foi utilizada uma mistura 1:1 de H_2/N_2 ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} / 20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) até a temperatura de 400°C , em seguida, o fluxo do gás nitrogênio foi interrompido e o catalisador foi mantido sob o fluxo de hidrogênio ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) até a temperatura de 850°C durante 2 horas.

Em seguida, após o término da ativação, a linha reacional foi purgada com nitrogênio gasoso por 2 horas.

Foram testados dois fluxos de metano na reação, enquanto o fluxo de nitrogênio foi mantido constante ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$): 4:1 CH_4/N_2 ($80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} / 20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e 1:1 CH_4/N_2 ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} / 20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), sendo que para o tipo de ativação número 1 foi testado apenas o fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 .

Os testes foram conduzidos por 20 minutos e duas temperaturas de reação foram utilizadas: 850°C e 700°C (apenas para os catalisadores de níquel na condição de ativação número 1).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO FORMADO

Para a caracterização dos carbonos formados, foram utilizadas as seguintes técnicas:

4.4.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para determinar a estabilidade térmica do material carbonáceo depositado sobre os catalisadores e a fração deste material que se decompõe na faixa de temperatura de interesse através do monitoramento da mudança na massa enquanto o material foi aquecido.

Os registros foram realizados em um termoanalisador Shimadzu TGA-50. A amostra foi colocada em um cadinho de platina e aquecida até 900°C sobre um fluxo de ar (atmosfera oxidante) de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com uma rampa de aquecimento igual a $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Esta técnica foi utilizada com o intuito de observar informações visuais relativas ao tamanho, forma e morfologia do material carbonáceo formado após a reação de decomposição

catalítica do metano, assim como observar a localização das partículas metálicas no material formado.

As imagens de microscopia foram obtidas com o equipamento JEM-1011, com voltagem de aceleração máxima de 100 kV. Para a obtenção das micrografias por TEM, as amostras foram depositadas em grids de *holey-carbon* e *formvar carbon copper film*.

O preparo dos grids consistiu em sonicar pequenas quantidades de material carbonáceo em um béquer com acetona, e em seguida, gotejar a mistura sobre os grids.

4.5.3 Espectroscopia Raman

O carbono formado foi analisado utilizando a espectroscopia Raman para identificar as diferentes formas cristalinas e amorfas do carbono depositado que podem compor as amostras. Além disso, foi possível avaliar a proporção de nanotubos perfeitos (sem ou com baixo grau de defeitos) através da relação entre as bandas D e G, sendo a primeira atribuída à presença de estruturas desordenadas ou nanotubos com defeitos, e a segunda, associada à presença de nanotubos perfeitos (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004).

As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas em temperatura ambiente utilizando um aparelho Raman Renishaw – InVia localizado no Laboratório de Espectroscopia Molecular na USP (LEM-IQ/USP). Foi utilizado um laser de Hélio-Argônio (632,8 nm) com resolução espectral de 4 cm^{-1} . Foram realizadas três varreduras para a obtenção de cada espectro, usando um tempo de aquisição de 20 segundos para cada varredura na região espectral de 50 a 2000 cm^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente os catalisadores foram caracterizados, em seguida foram realizados os testes catalíticos e após os testes o material carbonáceo depositado foi caracterizado. A discussão dos resultados nesta seção seguirá a mesma ordem.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Nesta seção serão apresentados os resultados das caracterizações realizadas para os catalisadores com 5% e 10% de Ni, Fe e Co suportados em alumina. Como o suporte utilizado para os diferentes metais foi o mesmo, os catalisadores serão denominados apenas por 5% Co, 10% Co, 5% Fe, 10% Fe, 5% Ni e 10% Ni.

5.1.1 Absorção Atômica e Espectroscopia de Energia Dispersiva

O teor metálico encontrado nos catalisadores preparados foi determinado por HR-CSFAAS e uma avaliação da distribuição do metal foi feita por EDS. Embora esta última seja também uma técnica para avaliar a composição do catalisador, ela é uma técnica de caráter qualitativo, por ser uma análise pontual. O teor de metal encontrado através da análise HR-CSFAAS encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3. Teor metálico encontrado pelas análises de HR-CSFAAS (n=5)

Catalisador	%Fe	%Co	%Ni
5% Co	-	4,24	-
10% Co	-	11,66	-
5% Fe	2,68	-	-
10% Fe	6,97	-	-
5% Ni	-	-	3,99
10% Ni	-	-	8,52

Para os catalisadores de níquel e cobalto, a quantidade de metal encontrada foi próxima dos valores teóricos. Entretanto, para os catalisadores de ferro, o valor encontrado foi abaixo dos

valores esperados que seriam de aproximadamente 5 e 10% de metal. Durante a realização da digestão das amostras, foi possível observar visualmente a extração do metal da fase sólida para a solução ácida pela mudança de cor apresentada pelos pós dos catalisadores para uma coloração esbranquiçada (cor do óxido de alumínio). Porém, para os catalisadores de ferro foi visualizada uma impregnação residual do metal no material catalítico. Isto sugere que a solução ácida não conseguiu extrair todo o metal, prejudicando a quantificação do real valor de ferro contido nos catalisadores, ou, sugere ainda que o tempo no microondas não foi suficiente para extrair todo o metal. Outro fator que pode ter afetado a quantificação de ferro nos materiais, é que para a realização das análises de HR-CSFAAS, foi utilizada apenas uma fração da massa do catalisador, podendo a parte fracionada não ser representativa do todo (ou seja, o catalisador preparado não estava completamente homogeneizado, apresentando pontos de maior concentração de metal), gerando diferença de concentração na etapa de extração do metal, visto que nas análises de EDS, como será visto posteriormente, este comportamento de distribuição não homogênea do metal foi evidenciado.

Embora os valores apresentados tenham ficado abaixo do esperado, o método de impregnação úmida utilizado para preparar os catalisadores mostrou-se eficiente para o preparo deste materiais se comparado a outros métodos apresentados na literatura (NUERNBERG, FAJARDO, *et al.*, 2008).

As análises de EDS foram realizadas em dois pontos distintos da amostra a fim de verificar a distribuição metálica sob a superfície do catalisador. Como todos os seis catalisadores apresentaram metais em ambos os pontos de varredura, será apresentado apenas um espectro para cada metal, como pode ser visto nas Figuras 12, 13 e 14.

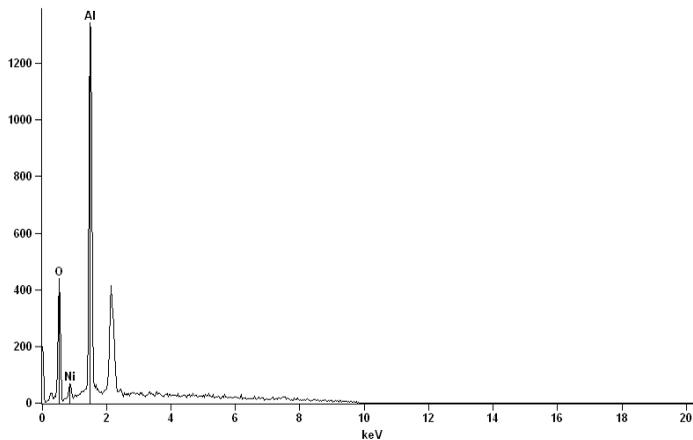


Figura 12. Espectro de EDS para o catalisador 10% Ni.

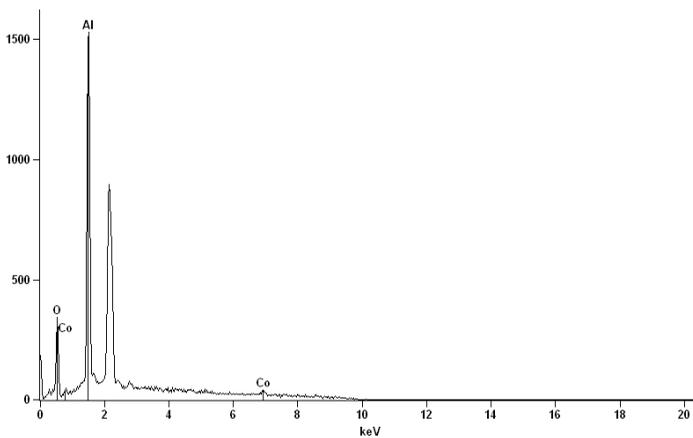


Figura 13. Espectro de EDS para o catalisador 10% Co.

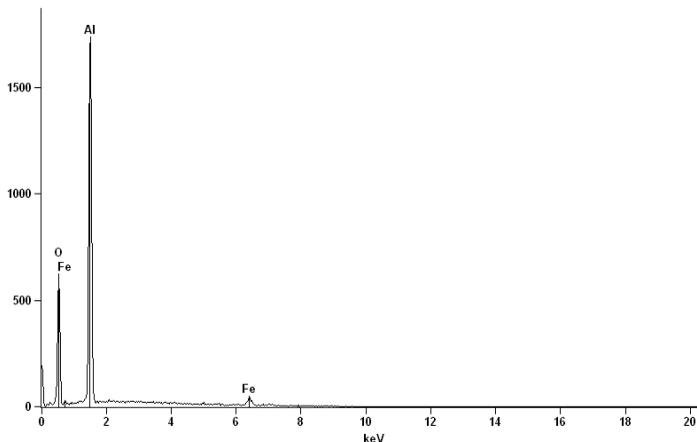


Figura 14. Espectro de EDS para o catalisador 10% Fe.

Através dos dados da análise de EDS apresentados na Tabela 4, é possível verificar que os metais não se encontram distribuídos de forma homogênea pela superfície do catalisador, havendo pontos de maior concentração metálica.

Em contraste com os valores encontrados para os catalisadores de ferro na análise de HR-CSFAAS, a porcentagem de ferro encontrada na superfície dos catalisadores foi aproximadamente 3 vezes maior do que o valor esperado. Porém, como é possível ver pelo espectro da Figura 14, uma das raias do ferro está sobreposta a raia do oxigênio, o que pode ter dificultado a distinção da real quantidade de ferro e da real quantidade de oxigênio presente nas regiões analisadas (SCHMID, AAS, *et al.*, 2001).

Tabela 4. Teor metálico encontrado pelas análises de EDS em dois pontos distintos da amostra (1 e 2)

Catalisador	%Fe		%Co		%Ni	
	1	2	1	2	1	2
5% Co	-	-	2,47	4,16	-	-
10% Co	-	-	5,26	6,59	-	-
5% Fe	19,76	21,31	-	-	-	-
10% Fe	29,24	32,97	-	-	-	-
5% Ni	-	-	-	-	4,87	4,52
10% Ni	-	-	-	-	9,12	8,38

5.1.2 Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

Os valores de área superficial, bem como de volume de poros e raio de poros para o suporte e para os catalisadores estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Área superficial específica, volume de poros e raio de poros dos catalisadores

Catalisador	Área (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)	Raio de poros (Å)
Al ₂ O ₃ puro	246,6	0,711	57,72
Al ₂ O ₃ calcinado	151,0	0,701	92,85
5% Co	116,0	0,481	82,94
10% Co	101,3	0,421	82,98
5% Fe	84,08	0,377	89,90
10% Fe	32,49	0,155	95,63
5% Ni	130,6	0,518	79,44
10% Ni	124,1	0,477	76,97

É possível verificar primeiramente que com a calcinação na temperatura de 850°C a área superficial do suporte alumina diminui de 246,6 m²/g para 151 m²/g, um intervalo consideravelmente alto, além de ocorrer um aumento no tamanho dos poros e uma leve diminuição no volume de poros, o que sugere a ocorrência de um processo de sinterização além de uma mudança na cristalinidade e morfologia da estrutura (SUN, ZHENG, *et al.*, 2008), que será discutido posteriormente nas análises de difração de raios X.

De acordo com a literatura, altas temperaturas de calcinação levam a transformação da Al₂O₃ para α-Al₂O₃, o que leva a uma redução na área superficial e um aumento no tamanho dos poros (LUO *et al.*, 2006; ANDRYUSHKOVA *et al.*, 1997).

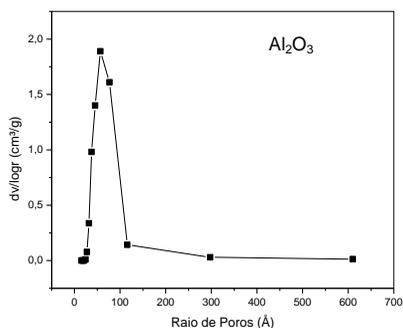
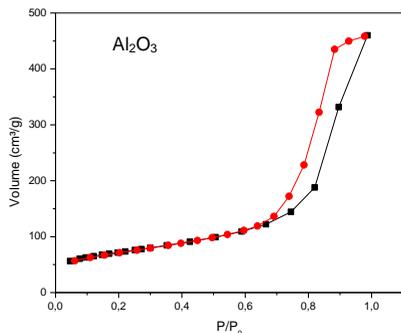
Como esperado, é possível verificar que com a adição do metal, há uma diminuição na área superficial e no volume de poros dos materiais, pois o metal além de recobrir a superfície do suporte também se deposita no interior dos poros, bloqueando-os e reduzindo assim a área superficial do catalisador. Ao se comparar a área superficial dos catalisadores de níquel e

cobalto, é possível verificar que a adição do cobalto levou a uma diminuição mais expressiva da área superficial dos catalisadores, e isso pode estar relacionado com uma maior interação metal-suporte, como será visto mais adiante pelo perfil de TPR destes materiais, ou com um maior grau de sinterização do material.

Para os catalisadores com ferro, é possível verificar uma diminuição expressiva da área superficial, e isso pode também estar relacionado à sinterização destes materiais.

A sinterização é um processo de rearranjo das estruturas cristalinas formadas no catalisador. Aglomerados de tamanho pequeno unem-se para formar grandes aglomerados afim de minimizar a energia total da superfície do catalisador e conseqüentemente, ocorre uma redução na área superficial e um aumento no tamanho dos raios dos poros. Este processo está principalmente relacionado ao tratamento térmico empregado no material (BOWKER, 1998).

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , bem como a distribuição do raio de poros para o suporte puro e calcinado estão apresentadas na Figura 15.



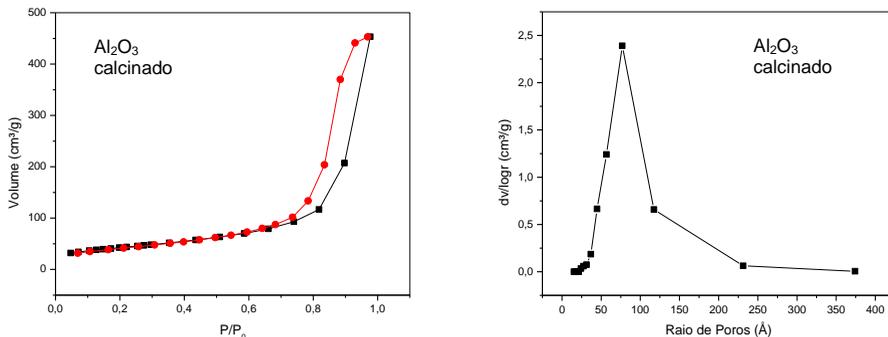


Figura 15. Isothermas de adsorção (■) e dessorção (●) de N_2 e distribuição do raio de poros para o suporte óxido de alumínio puro e calcinado a 850°C .

As isothermas apresentadas na Figura 15 para os suportes, foram classificadas como isothermas do tipo IV, características de sólidos mesoporosos e apresentaram histerese do tipo H1, referente a materiais com poros regulares de formato cilíndrico ou poliédrico, de acordo com as Figuras 10.a e 10.b.

Através das curvas de distribuição de raio de poros (Figura 15), pode-se notar que não houve uma mudança significativa no tamanho do raio dos poros para o suporte calcinado e não-calcinado, com a distribuição variando principalmente entre 30 e 300 \AA , característico de materiais mesoporosos (20-500 \AA , Tabela 1).

As isothermas de adsorção-dessorção de N_2 e a distribuição do raio de poros para os catalisadores com 5% e 10% de metal estão ilustradas nas Figuras 16 e 17, respectivamente. Todas as isothermas apresentadas foram classificadas como tipo IV, características de sólidos mesoporosos e, apresentaram histerese do tipo H1, referente a materiais com poros regulares de formato cilíndrico ou poliédrico, com exceção do catalisador contendo 10% Fe, o qual apresentou histerese do tipo H3, referente a materiais com poros em formato de cunhas, cones ou placas paralelas, de acordo com a classificação da IUPAC (Figura 10.a e 10.b).

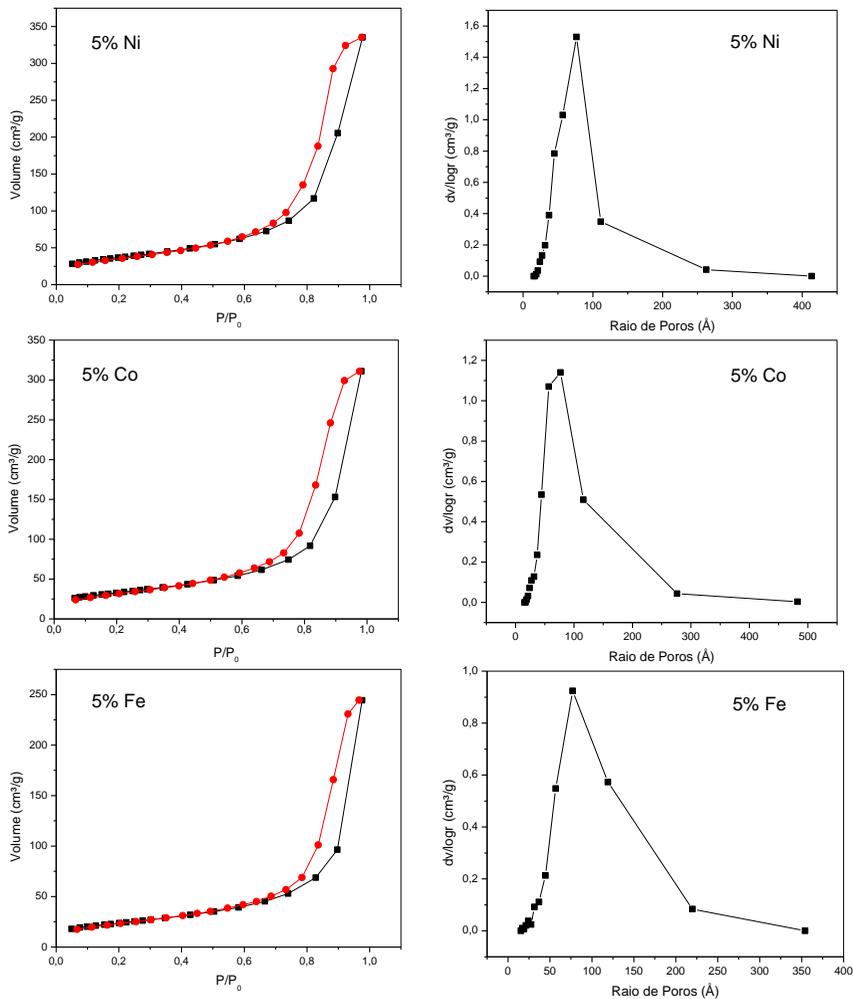


Figura 16. Isotermas de adsorção (■) e dessorção (●) de N₂ e distribuição do raio de poros para os catalisadores 5% Ni, 5% Co, 5% Fe.

A distribuição do tamanho de poros para os catalisadores, como apresentado nas Figuras 16 e 17 para os catalisadores com 5% e 10% de metal manteve um padrão próximo ao do suporte, com uma distribuição variada de tamanhos entre 30 e 400 Å, característico de materiais mesoporosos (20-500 Å, Tabela 1).

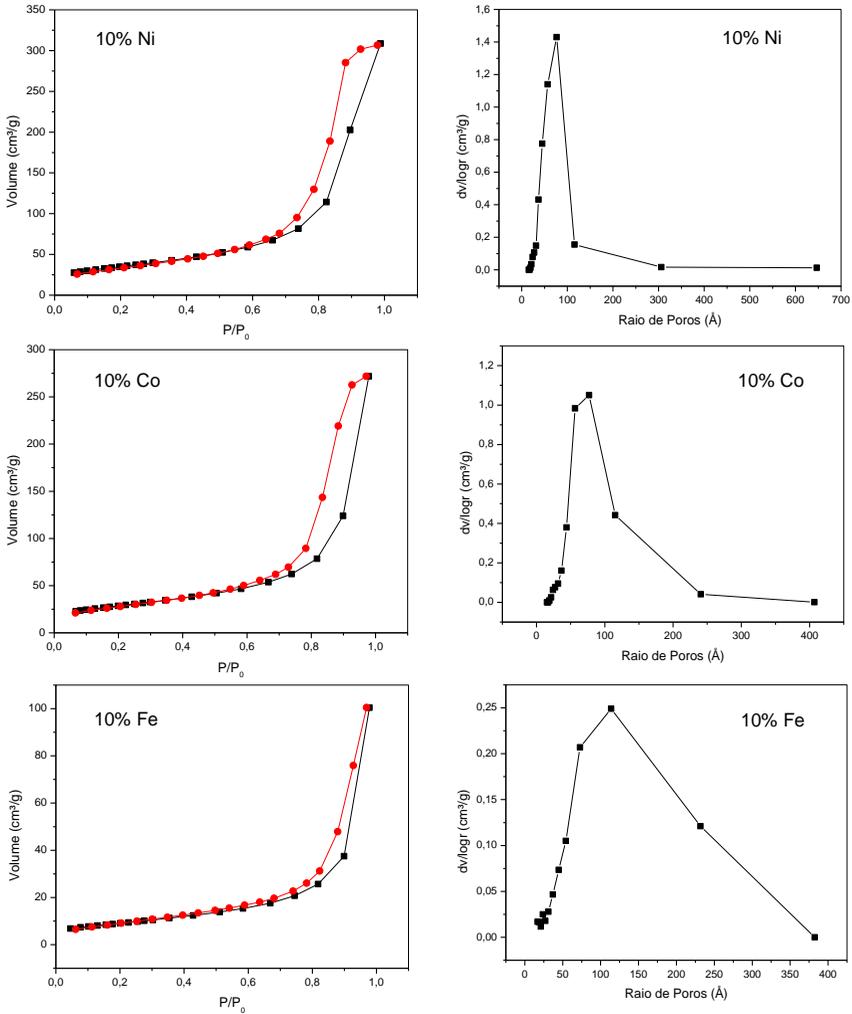


Figura 17. Isotermas de adsorção (■) e dessorção (●) de N₂ e distribuição do raio de poros para os catalisadores 10% Ni, 10% Co, 10% Fe.

5.1.3 Difração de Raios X

Os difratogramas para os suportes puro e calcinado encontram-se na Figura 18. É possível perceber um

desaparecimento dos picos em 18° e 20° do material não calcinado para o calcinado, porém ambos os difratogramas apresentaram picos em 39°, 45°, 60° e 66° referentes ao óxido de alumínio, enquanto os picos em 18 e 20° são referentes à fase precursora gibisita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (COELHO *et al.*, 2007; MEHTA *et al.*, 1992)

Com a calcinação pode ter ocorrido o início de uma mudança de fase do óxido de alumínio para uma fase mista ($\theta + \alpha$)- Al_2O_3 devido a maior definição dos picos em 32° e 36° no material calcinado, que são mais evidentes na fase θ , além da diminuição da área superficial, que está relacionada principalmente com o aparecimento da fase α , que possui baixa área superficial ($2 \text{ m}^2/\text{g}$). Além disso, sabe-se que a transformação de fase da γ - Al_2O_3 para as fases θ e α começa a ocorrer em temperaturas acima de 800°C (TRIMM, 1991; LUO, FANG, *et al.*, 2006).

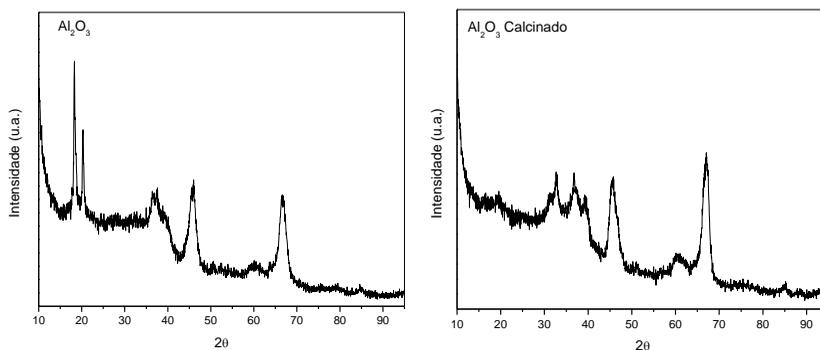


Figura 18. Difratogramas do suporte de óxido de alumínio puro e calcinado a 850°C .

Os difratogramas para os catalisadores com 5% e 10% de níquel estão apresentados na Figura 19. Os dois catalisadores apresentaram o mesmo perfil de difração, com picos alargados em 32°, 37°, 45°, 60°, 66°. Os picos em 37°, 45° e 66° podem ser atribuídos tanto ao NiAl_2O_4 como ao Al_2O_3 (AN *et al.*, 2009; VOS, *et al.*, 2001), porém o pico em 37° aumentou de intensidade em comparação com os XRD dos suportes, o que pode confirmar a presença do aluminato de níquel nestes materiais (LI, HU e HILL, 2006). O espinélio (de estrutura AB_2X_4) de níquel é um produto

da reação em estado sólido do NiO com o Al_2O_3 que forma o aluminato de níquel, e que indica que há uma forte interação do metal com o suporte (AN, DONG, *et al.*, 2009). Uma melhor elucidação da fase presentes nos catalisadores será feita através das análises de redução a temperatura programada a seguir.

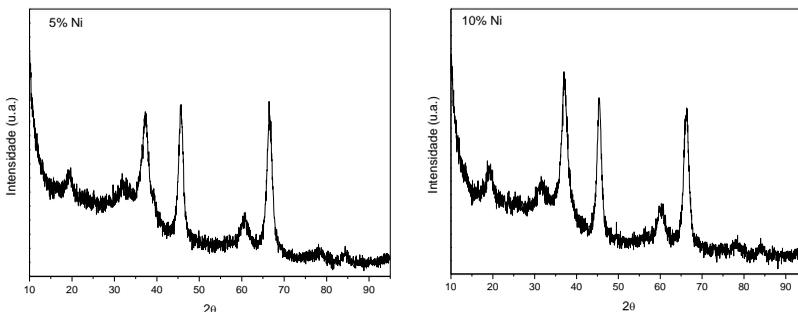


Figura 19. Difratogramas dos catalisadores com 5% Ni e 10% Ni.

Os difratogramas para os catalisadores de cobalto estão apresentados na Figura 20. Ambos os catalisadores apresentaram picos de difração em 31° , 37° , 45° , 60° e 66° .

De acordo com a literatura, os picos em 31° , 37° e 45° podem ser atribuídos tanto ao Co_3O_4 quanto ao CoAl_2O_4 , pois os picos de difração de ambos os óxidos são muito próximos, dificultando a distinção destes materiais por XRD (CHAI *et al.*, 2007; PROFETI *et al.*, 2008). Além disso, o pico em 37° também pode ser atribuído a fase CoO, porém, a ausência de picos em 42° e 62° descarta a possibilidade da formação desta espécie (JONGSOMJIT e GOODWIN, 2002).

Os picos em 45° , 60° e 66° podem também ser atribuídos à estrutura do óxido de alumínio. Porém, ao comparar a intensidade destes picos nos difratogramas do óxido de alumínio (Figura 18) com os dos difratogramas dos catalisadores, é possível verificar uma diminuição da intensidade, a qual está relacionada com a formação da fase CoAl_2O_4 (HORIUCHI, FUJIWARA, *et al.*, 2002).

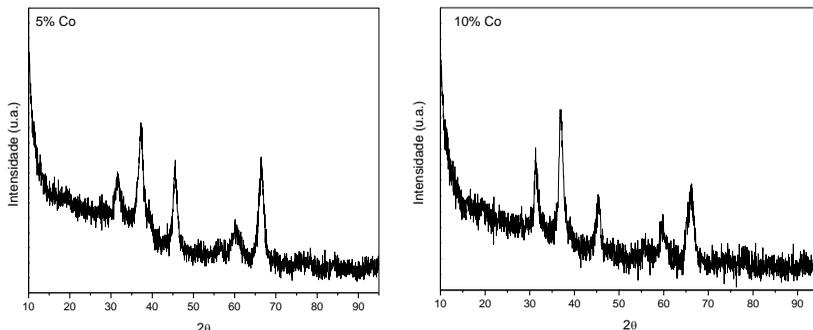


Figura 20. Difratogramas dos catalisadores com 5% Co e 10% Co.

Os difratogramas para os catalisadores impregnados com ferro, estão apresentados na Figura 21. Para ambos os catalisadores, os picos de difração apresentaram-se bem definidos e relativamente simétricos, indicando uma cristalinidade relativamente alta e partículas de tamanho grande, o que sugere que houve uma sinterização deste material e que está de acordo com os dados de área superficial. Sabe-se que a adição de ferro em alumina tende a aumentar a cristalinidade do óxido de alumínio (SANTOS, SANTOS, *et al.*, 2000).

Os picos em 37°, 45° e 66° podem ser atribuídos a presença do óxido de alumínio. O pico em 45° estava presente apenas no difratograma da amostra contendo 5% Fe, indicando uma maior presença do óxido de alumínio neste catalisador.

Os picos em 25°, 33-34°, 35-36°, 57° podem ser atribuídos a presença da fase α -Fe₂O₃ (hematita) (KANG, BAE, *et al.*, 2011). O deslocamento de alguns picos em relação ao que está relatado na literatura pode ser devido a mudanças de parâmetros da célula unitária desta estrutura devido ao tratamento térmico imposto a estes materiais. De acordo com a literatura (LI, YANG, *et al.*, 2007), temperaturas de calcinação do óxido de ferro acima de 500°C favorecem principalmente a formação da fase hematita, a qual possui partículas de tamanho maior, o que leva a uma diminuição da área superficial devido à aglomeração destas partículas bem como a obtenção de materiais mais cristalinos, como pode ser visto nas análises de XRD.

A presença da fase γ -Fe₂O₃ (maghemita) não pôde ser descartada devido aos picos em 43°, 52° e 57°, bem como devido a coloração apresentada pelas amostras, as quais

apresentaram coloração marrom-avermelhada, típica da maghemita (ZHU *et al.*, 2011; PARK *et al.*, 2010). Além disso, a maghemita apresenta área superficial entre 27 e 76 m²/g, que está de acordo com os valores obtidos de área superficial para estes catalisadores (ASUHA, ZHAO, *et al.*, 2012).

Os picos em 25°, 35°, 43°, 52°, 57° e 76° também podem ser atribuídos a presença da estrutura α -Al₂O₃, devido a cristalinidade apresentada por estes catalisadores. Sabe-se que a fase alfa do óxido de alumínio apresenta alta cristalinidade, e uma área superficial baixa, que também estão de acordo com os dados obtidos por XRD e área superficial (COELHO *et al.*, 2007; LUO *et al.*, 2006).

A diferença estrutural entre as fases α e γ do Fe₂O₃ está nas posições ocupadas pelos átomos de ferro e oxigênio na estrutura do óxido de ferro. Na fase α , os oxigênios estão presentes em um arranjo hexagonal, e os ferros ocupam posições octaédricas, enquanto na fase γ , os íons de oxigênio possuem um arranjo cúbico, onde os íons de ferro ocupam aleatoriamente posições tetraédricas e octaédricas na estrutura do Fe₂O₃ (RIBEIRO, JACOBS, *et al.*, 2011).

A fase γ é estável termicamente a temperaturas de até 900°C. Fatores como método de preparação, tamanho de partícula e interação metal-suporte influenciam a temperatura desta transição da fase γ para fase α . (SHARMA e JEEVANANDAM, 2012).

Como é possível verificar, vários foram os fatores que influenciaram nos resultados de área superficial obtidos para estes catalisadores. A presença de diferentes fases cristalinas com baixa área superficial, além da ocorrência do fenômeno de sinterização podem ter afetado diretamente as características morfológicas e texturais deste materiais.

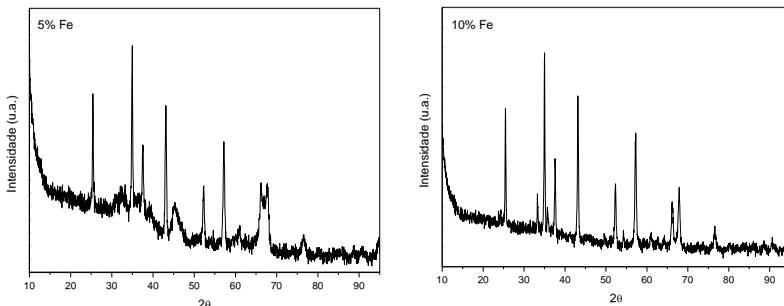


Figura 21. Difratogramas dos catalisadores com 5% Fe e 10% Fe.

5.1.4 Redução a Temperatura Programada

Com o intuito de analisar as espécies com diferentes redutibilidades presentes no catalisador, a temperatura na qual estas espécies se reduzem e a interação metal-suporte, foram realizados os estudos de TPR.

Para os catalisadores de níquel, os perfis de TPR estão apresentados na Figura 22. Os perfis de redução de ambos os catalisadores apresentaram picos de redução acima de 800°C. Estes picos podem ser atribuídos à espécie NiAl_2O_4 , a qual apresenta uma forte interação metal-suporte (do inglês *Strong Metal Support Interaction - SMSI*), e possui uma temperatura de redução mais alta, em geral acima de 800°C (KIM *et al.*, 2004; LI *et al.*, 2006; SEO *et al.*, 2008).

De acordo com a literatura, a formação do aluminato de níquel é favorável a baixas concentrações de metal impregnado e altas temperaturas de calcinação (VOS *et al.*, 2001; ABDULLAHI *et al.*, 2012; KIM *et al.*, 2004) devido principalmente a uma maior dispersão metálica e uma maior exposição do metal durante o tratamento térmico, o que facilita a difusão do metal sobre o suporte (XU, LI, *et al.*, 2001). Como é possível verificar pelos perfis de TPR das amostras, não há picos de redução abaixo de 800°C, o que mostra que não houve a formação de outras espécies mais facilmente redutíveis como NiO (300-400°C), e $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ (500-700°C) (KIM *et al.*, 2004; AN *et al.*, 2009).

A redução do aluminato de níquel está representada na Equação 14.



O aluminato de níquel é conhecido por ter alta estabilidade térmica e resistência a sinterização (AN *et al.*, 2009; XU *et al.*, 2001), e apresenta cristalitas grandes e amorfas (ABDULLAHI *et al.*, 2012), o que está de acordo com as análises de XRD, as quais apresentaram picos de difração alargados.

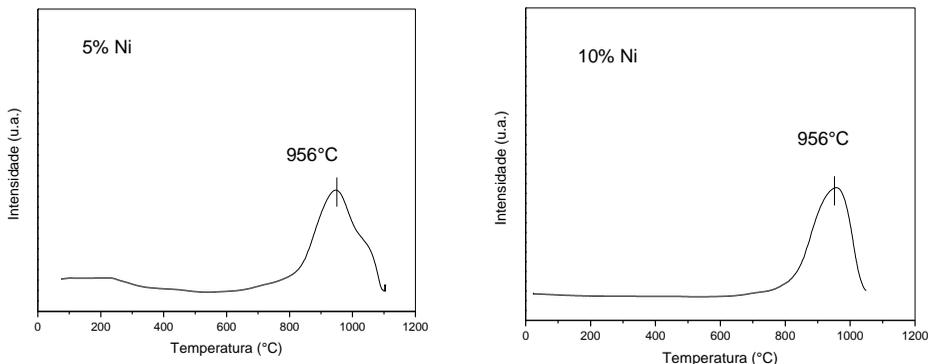


Figura 22. Perfil de redução em temperatura programada dos catalisadores 5% Ni e 10% Ni.

Os perfis de TPR para os catalisadores de cobalto estão apresentados na Figura 23. Os dois catalisadores apresentaram uma única temperatura de redução em aproximadamente 745°C. Esta temperatura está relacionada a espécies de aluminato de cobalto não-estequiométrico formados por Co^{2+} ($\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$), os quais interagem fortemente com o suporte e encontram-se na superfície do catalisador (LIOTTA, PANTALEO, *et al.*, 2004; SIRIJARUPHAN, HORVÁTH, *et al.*, 2003).

Mesmo até 1090°C, nem todo o cobalto está completamente reduzido, como está indicado pelos perfis de TPR dos catalisadores, onde é possível visualizar o início de um pico de redução em 960°C e 910°C para os catalisadores com 5 e 10% de cobalto, respectivamente. Sabe-se que a temperatura máxima de redução da espécie de espinélio de cobalto está entre 900 e 1100°C (BIANCHI, 2001), porém, as análises apresentadas neste trabalho foram realizadas até 1090°C devido

a limitações na realização das mesmas, o que prejudicou a verificação das fases formadas para estes catalisadores. Além disso, pela baixa intensidade dos picos de redução para estes materiais, percebe-se que apenas uma pequena quantidade do metal foi reduzida.

Variáveis como tamanho de partícula, interação suporte-metal, parâmetros experimentais como rampa e composição do gás utilizado na redução do catalisador podem afetar diretamente a posição dos picos nas análises de redução em temperatura programada, o que pode dificultar a visualização destes picos e a atribuição das fases formadas nestes materiais.

A variação de cores nos catalisadores de cobalto pode ser um parâmetro na avaliação das fases formadas, principalmente na distinção entre as fases Co_3O_4 e CoAl_2O_4 (CHAI, ZEIN e MOHAMED, 2007). Catalisadores calcinados entre 300°C e 600°C , são geralmente formados de Co_3O_4 e possuem coloração acinzentada (RUCKENSTEIN e WANG, 2002). Materiais calcinados a 700°C possuem cor azul-petróleo, ou azul esverdeada, e em geral são formados pelas fases Co_3O_4 e CoAl_2O_4 . Os materiais que são calcinados a temperaturas acima de 750°C geralmente possuem coloração azul forte, o que sugere a formação da fase CoAl_2O_4 (YAN, KUNG, *et al.*, 1997). Sabe-se que o aumento na temperatura de calcinação e uma baixa quantidade de metal favorecem a formação da fase CoAl_2O_4 (YAN, KUNG, *et al.*, 1997). Os catalisadores estudados neste trabalho apresentaram cor azul forte, o que sugere a formação da fase espinélio de cobalto, e conseqüentemente, uma forte interação do metal com o suporte.

A formação dos espinélios de cobalto estequiométrico e não-estequiométrico se deu possivelmente pela difusão dos íons Co^{2+} no suporte Al_2O_3 , onde para o espinélio CoAl_2O_4 estes íons ocuparam posições tetraédricas na estrutura da alumina (PROFETI *et al.*, 2008; TSAKOUKIS *et al.*, 2010), enquanto que para o espinélio não-estequiométrico, a ocupação dos íons de cobalto divalente se deu em posições octaédricas na rede da alumina (LIOTTA, PANTALEO, *et al.*, 2003).

As equações 15 e 16 representam respectivamente, a redução das espécies Co^{2+} e da espécie aluminato de cobalto (SIRIJARUPHAN *et al.*, 2003; CHENG *et al.*, 2010).

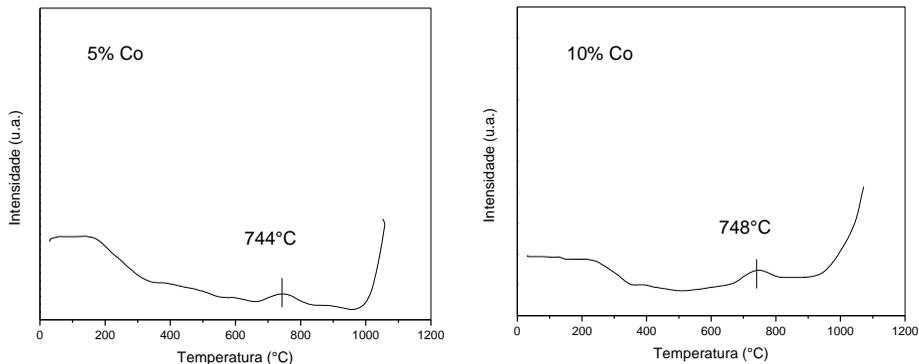
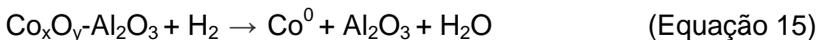


Figura 23. Perfil de redução em temperatura programada dos catalisadores 5% Co e 10% Co.

O perfil de TPR dos catalisadores com ferro, estão apresentados na Figura 24. É possível visualizar a presença de picos de consumo de hidrogênio na região de 500°C, 770-800°C, e acima de 900°C.

De acordo com a literatura, as temperaturas de redução para catalisadores com óxido de ferro ocorrem em temperaturas mais baixas, na faixa de 300°C a 700°C, porém, o tratamento térmico imposto ao material pode deslocar a temperatura de redução para valores mais altos (ABELLÓ, BOLSHAK e MONTANÉ, 2013). Sabe-se também que a interação metal-suporte em catalisadores de ferro sobre alumina é uma interação do tipo SMSI, o que dificulta a redução destes materiais (KANG, KOO, *et al.*, 2013).

O pico na região de 500°C pode ser atribuído a redução das fases α e γ -Fe₂O₃ para a fase espinélio Fe₃O₄ (magnetita), enquanto o pico na região de 770-860°C pode ser atribuído a redução da magnetita a FeO, e o pico acima de 900°C pode ser atribuído a redução do FeO a Fe metálico (TRISTÃO *et al.*, 2010; ABELLÓ *et al.*, 2013). A formação do FeO (wustita) ocorre geralmente em temperaturas abaixo de 570°C, porém a interação desta fase com o suporte aumenta a interação FeO-Al₂O₃,

dificultando a redução da espécie Fe^{2+} para Fe^0 (WAN, WU, *et al.*, 2007).

A redução das espécies Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO estão representadas nas equações 17, 18 e 19.



Os dados obtidos para estes catalisadores estão de acordo com os resultados encontrados nas análises de raios X.

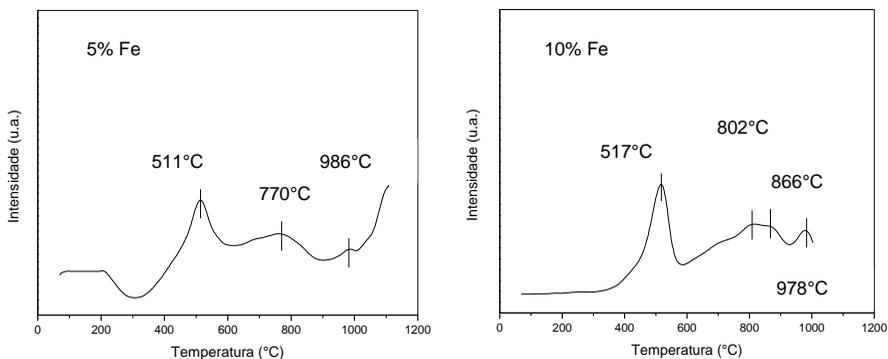


Figura 24. Perfil de redução em temperatura programada dos catalisadores 5% Fe e 10% Fe.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia externa dos materiais foi avaliada por SEM. Pelas análises, apresentadas na Figura 25, foi possível verificar que não houve mudanças significativas na morfologia do suporte calcinado, assim como nos catalisadores.

Todas as amostras apresentaram-se na forma de aglomerados de superfície irregular e porosa e tamanho irregular. Estes resultados são convergentes com os resultados de difração de raios X onde também foi possível verificar a estrutura amorfa destes materiais através dos picos de difração alargados.

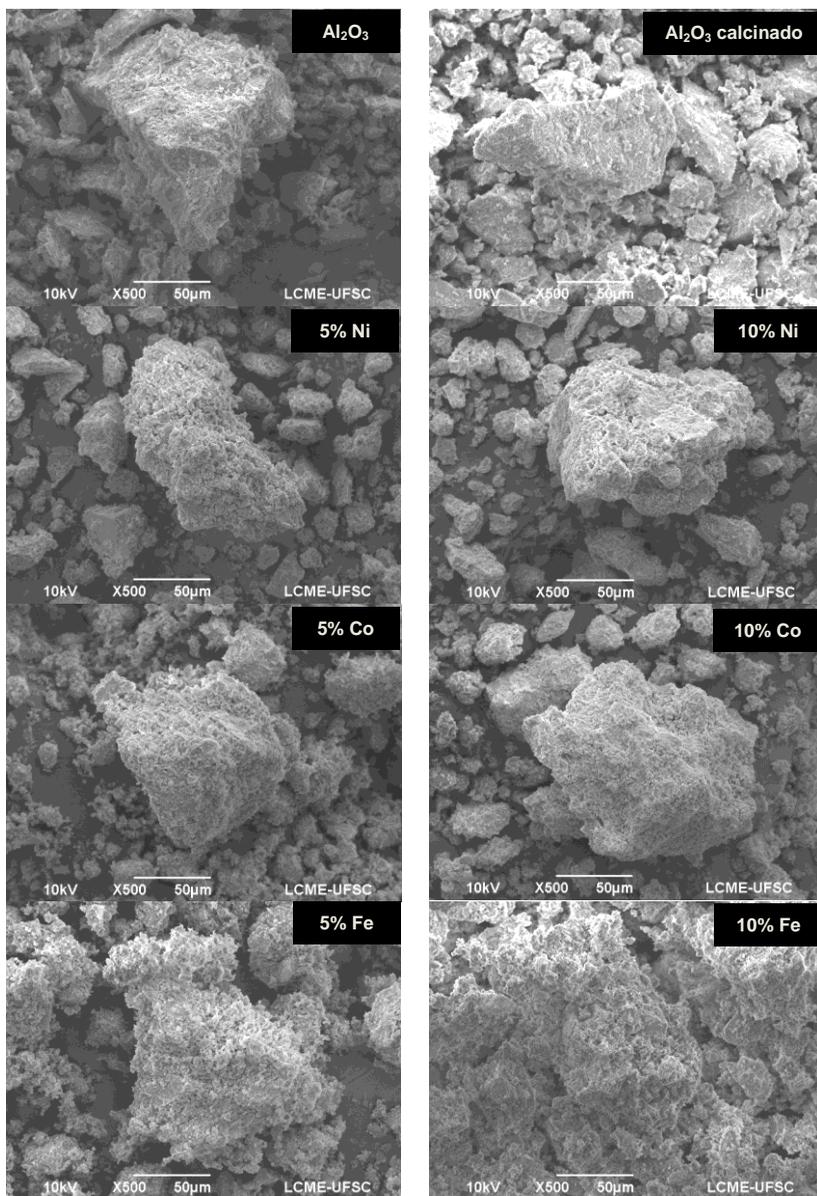


Figura 25. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do suporte calcinado e não calcinado, e dos catalisadores 5% Ni e 10% Ni, 5% Co e 10% Co, 5% Fe e 10% Fe.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DEPOSITADO PÓS-TESTE CATALÍTICO

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para o material carbonáceo formado após os testes catalíticos. As caracterizações incluem análise termogravimétrica, espectroscopia raman e microscopia eletrônica de transmissão.

A fim de verificar a qualidade dos nanotubos obtidos e evitar a formação de carbono amorfo, bem como devido ao tempo reduzido em que as reações foram realizadas, não foram realizados cálculos de conversão do reagente.

Catalisadores com baixos teores de metal tendem a formar nanotubos de melhor qualidade devido a uma melhor dispersão metálica, porém, desativam rapidamente pela alta formação de material carbonáceo que se deposita sobre os sítios ativos, gerando baixos rendimentos.

Particularmente, catalisadores contendo níquel e cobalto apresentam ainda baixa conversão na temperatura de 850°C de acordo com a literatura (SIVAKUMAR, ABDULLAH, *et al.*, 2011). Além disso, a liga metálica de aluminato formada nestes catalisadores é de difícil redução, o que diminui a quantidade de metal disponível na forma de partículas metálicas para realizar a conversão do metano em nanotubos de carbono. Entretanto, catalisadores contendo ferro como fase ativa, apresentam atividade elevada em temperaturas acima de 700°C na reação de decomposição do metano (ERMAKOVA, *et al.*, 2001; PINILLA, *et al.*, 2011), porém, apresentam baixo rendimento devido a sua rápida desativação, a qual está relacionada com a sinterização das partículas metálicas, o envenenamento dos sítios ativos pelo negro de carbono e a formação de carbetos de ferro (SMIT e WECKHUYSEN, 2008).

5.2.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é um método de análise muito útil para estudar o grau de pureza e homogeneidade dos nanotubos de carbono e a estabilidade térmica dos materiais formados, além de possibilitar a verificação da porcentagem de carbono degradável na temperatura de interesse devido a oxidação deste carbono.

De acordo com a literatura, a sequência de oxidação dos materiais carbonáceos ocorre na seguinte ordem: carbono amorfo, SWNTs e MWNTs, com o aumento da temperatura. Carbono amorfo pode ser facilmente oxidado a temperaturas abaixo de 450°C, SWNTs oxidam entre 450°C e 600°C, enquanto MWNTs oxidam em temperaturas entre 600 e 700°C (TANG, ZHONG, *et al.*, 2001).

Um dos problemas com relação a esta análise é que a posição dos picos no termograma para os nanotubos de carbono pode ser altamente afetada pela quantidade e morfologia das partículas metálicas do catalisador contidas dentro dos materiais carbonáceos, ou de outras impurezas como carbono amorfo ou defeitos estruturais nos nanotubos, dificultando em algumas situações a atribuição dos mesmos de acordo com o encontrado na literatura. Por exemplo, nanotubos com diâmetros pequenos oxidam em temperaturas menores (ALVAREZ, KITIYANAN, *et al.*, 2001), enquanto nanotubos com baixo grau de grafitação e impurezas tendem a oxidar em temperaturas mais altas (SARASWAT e PANT, 2011).

Defeitos e derivatizações nas paredes dos nanotubos também podem afetar e diminuir a estabilidade térmica dos nanotubos. Partículas metálicas presentes nos nanotubos podem “catalisar” a oxidação do carbono, dessa forma, a quantidade de impurezas metálicas nas amostras pode ter uma influência considerável na estabilidade térmica destes materiais sendo impossível distinguir estas contribuições (ALVAREZ, KITIYANAN, *et al.*, 2001). Devido a isso, a análise termogravimétrica não pode ser utilizada na identificação do tipo de material carbonáceo presente nas amostras, porém, serve como uma análise complementar às análises de microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman que serão discutidas mais adiante.

As análises de TGA serão discutidas de acordo com a condição experimental estabelecida. Na Figura 26, encontram-se os TGAs da condição experimental de ativação do tipo 1 e com fluxo de 80 mL.min⁻¹ de metano.

Para os catalisadores contendo 5% de metal, é possível verificar a presença de um pico principal em torno de 420-550°C, e nenhum pico de perda de massa abaixo de 400°C, não havendo, portanto, a formação de carbono amorfo. Para os catalisadores contendo 10% de metal, também não houve a

formação de carbono amorfo, e a temperatura de perda de massa dos catalisadores manteve-se entre 414°C e 623°C.

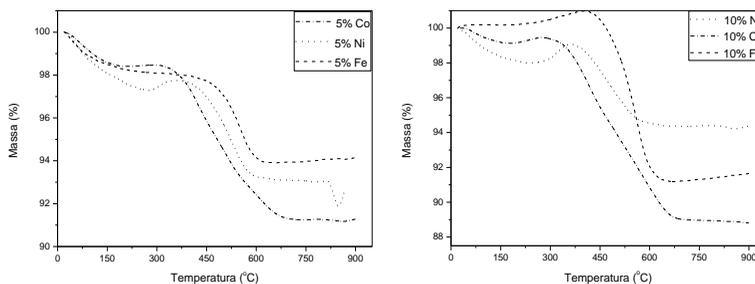


Figura 26. Análise termogravimétrica do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H_2/N_2 e fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 sobre os catalisadores 5% Ni, 5% Co, 5% Fe e 10% Ni, 10% Co e 10% Fe.

É possível verificar na Tabela 6 diferentes rendimentos para os diferentes metais. Os catalisadores com cobalto obtiveram a maior perda de massa relativa a um material carbonáceo termicamente estável, porém, com a menor estabilidade térmica (menor temperatura de perda de massa) entre todos os catalisadores nesta condição experimental. Os catalisadores de níquel obtiveram perdas de massa com rendimentos mais baixos, com 4,7% e 3,7% para os catalisadores com 5% e 10% de metal, respectivamente, porém, com maior estabilidade térmica.

O catalisador com 10% Fe apresentou a maior perda de massa em $561,9^\circ\text{C}$, sugerindo uma maior quantidade de carbono depositado sobre este catalisador na forma de carbono nanoestruturado.

A perda de 0,5% de massa em $837,2^\circ\text{C}$ para o catalisador de níquel, pode estar relacionada com a presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e com paredes espessas (MURAKAMI, MIYAUCHI, *et al.*, 2003).

Tabela 6. Dados da análise termogravimétrica do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H_2/N_2 e fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4

Catalisador	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)
5% Co	7,7	419,9
5% Ni	4,2 – 0,5	515,2 – 837,2
5% Fe	4,2	545,4
10% Co	6,3 – 4,1	414,5 – 623,0
10% Ni	3,7	468,7
10% Fe	9,7	561,9

Os dados de TGA obtidos para o tipo de ativação 2 com fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de metano, encontram-se na Figura 27 e Tabela 7. De acordo com os resultados, é possível verificar novamente a formação de carbono nanoestruturado para todos os catalisadores, e a ausência da perda de massa em temperaturas abaixo de 400°C , não havendo a formação de carbono amorfo.

Nesta condição experimental de ativação, os catalisadores de cobalto produziram materiais com estabilidade térmica similar aos da ativação do tipo 1 enquanto os catalisadores de níquel produziram materiais com estabilidade térmica menor do que os da condição de ativação 1 e os de ferro produziram materiais com estabilidade térmica levemente mais alta do que os produzidos na condição de ativação 1. A diferença na estabilidade térmica destes materiais pode estar relacionada com a qualidade do material obtido, bem como com a presença de partículas metálicas encapsuladas, como discutido anteriormente.

O catalisador com 5% Fe foi o único a produzir dois tipos de carbono com diferentes estabilidades térmicas na condição de ativação do tipo 2.

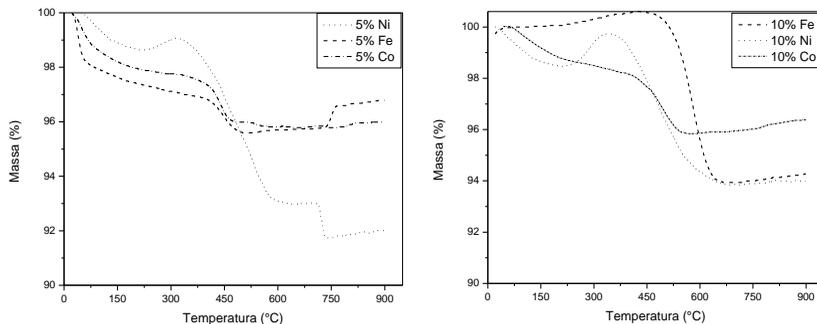


Figura 27. Análise termogravimétrica do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 2 com H_2 e fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 sobre os catalisadores 5% Ni, 5% Co, 5% Fe e 10% Ni, 10% Co e 10% Fe.

Para ambas as ativações a 850°C e 80 fluxo de $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de metano, os catalisadores com 10% de metal produziram uma maior quantidade de material nanoestruturado devido a uma maior quantidade de sítios ativos e todos os catalisadores produziram materiais nanoestruturados com temperatura de oxidação próximas as de nanotubos de carbono de parede simples (450°C - 600°C). Entretanto, não é possível afirmar qual a natureza do material formado, já que muitas são as variáveis que influenciam na temperatura de oxidação destes materiais.

Tabela 7. Dados da análise termogravimétrica do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 2 com H_2 e fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4

Catalisador	Perda de massa (%)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)
5% Co	1,9	440,3
5% Ni	4,9	449,6
5% Fe	1,3 – 0,9	445,9 – 749,7
10% Co	2,5	487,5
10% Ni	3,4	415,8
10% Fe	6,1	582,6

A quantidade de carbono produzida na condição de ativação do tipo 2 foi sutilmente menor do que a quantidade produzida na condição experimental de ativação do tipo 1. Vale

ressaltar que de acordo com a literatura, o tipo de ativação utilizado nos catalisadores influencia diretamente no tipo e na quantidade de carbono produzido, pois pode provocar um aumento no tamanho das partículas metálicas reduzidas diminuindo a quantidade e a qualidade de nanotubos de carbono formados, já que o crescimento dos nanotubos sobre partículas metálicas é dependente do tamanho das mesmas (USOLTSEVA *et al.*, 2007; CHAI *et al.*, 2007). Além disso, o aquecimento sob atmosfera de H_2 pode promover uma maior sinterização das partículas metálicas, aumentando o diâmetro das mesmas, dificultando o crescimento dos nanotubos (USOLTSEVA, KUZNETSOV, *et al.*, 2007).

Os dados de TGA para os catalisadores de níquel na temperatura de reação de $700^\circ C$ e condição de ativação do tipo 1, encontram-se na Figura 28 e Tabela 8.

O catalisador contendo 5% Ni apresentou a formação de dois tipos de carbono, porém, o material formado com temperatura de oxidação a $635,5^\circ$ possui uma maior quantidade de perda de massa, indicando que houve uma maior formação deste material em relação ao carbono formado com temperatura de oxidação a $484,4^\circ C$. O material formado pelo catalisador contendo 10% de metal apresentou uma única temperatura de oxidação a $618,4^\circ C$ com uma perda de massa de 38,5%.

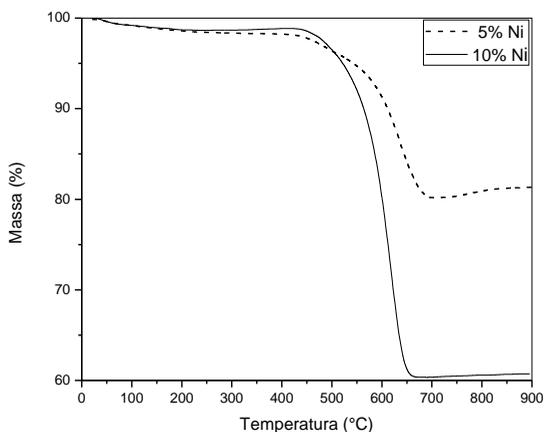


Figura 28. Análise termogravimétrica do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H_2/N_2 e fluxo de $80 mL \cdot min^{-1}$ de CH_4 sobre os catalisadores 5% Ni e 10% Ni a $700^\circ C$.

A quantidade de material carbonáceo formado para estes catalisadores foi superior a quantidade formada em ambos os testes realizados a 850°C. Além disso, verifica-se a ausência de carbono amorfo para ambos os catalisadores e uma temperatura de oxidação mais alta para estes materiais em relação aos materiais formados nas outras condições experimentais, relativa à temperatura de oxidação de MWNTs.

Como visto, catalisadores de níquel apresentam baixa atividade na temperatura de 850°C e possuem uma temperatura máxima de operação em 600°C quando se trata da reação de decomposição do metano (ABBAS e WAN DAUD, 2010). Sendo assim, é possível inferir que houve um aumento na atividade destes catalisadores com o abaixamento na temperatura de reação de 850°C para 700°C.

Tabela 8. Dados da análise termogravimétrica do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H₂/N₂ e fluxo de 80 mL.min⁻¹ de CH₄ a 700°C

Catalisador	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)
5% Ni	2,4 – 15,7	484,4 – 635,5
10% Ni	38,5	618,4

As análises de TGA dos testes realizados a 850°C, ativação do tipo 2 e com fluxo de 20 mL.min⁻¹ de metano estão representadas na Figura 29 e Tabela 9.

De acordo com os dados, é possível verificar em geral, um menor rendimento de material obtido, bem como uma menor estabilidade térmica para os materiais formados. Com exceção dos catalisadores contendo 5% Co e 10% Fe, os quais apresentaram a formação de carbono nanoestruturado mesmo que em baixas quantidades, pode-se inferir que todos os outros catalisadores produziram carbono amorfo devido a temperatura de perda de massa destes, em torno de 350°C.

Uma possível explicação para o baixo rendimento pode ser devido ao baixo fluxo de metano utilizado, o qual limitou a quantidade de metano disponível para ser convertido em nanotubos de carbono. Além disso, com o baixo fluxo de metano, a velocidade de difusão do carbono sobre as partículas metálicas

dos catalisadores deve ter sido menor do que a velocidade de formação do carbono na superfície destas partículas, desativando rapidamente os catalisadores e dificultando a formação de carbono nanoestruturado.

Enquanto o catalisador contendo 5% Fe não apresentou formação de nanotubos de carbono, o catalisador contendo 10% Fe apresentou uma perda de massa de 11,8% em 577,4°C, formando o material carbonáceo mais estável termicamente nestas condições reacionais.

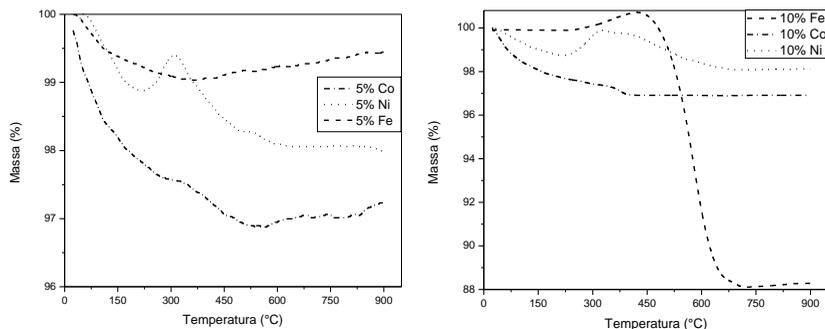


Figura 29. Análise termogravimétrica do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 2 com H_2 e fluxo de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de CH_4 sobre os catalisadores 5% Ni, 5% Co, 5% Fe e 10% Ni, 10% Co e 10% Fe.

Tabela 9. Dados da análise termogravimétrica do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 2 com H_2 e fluxo de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de CH_4

Catalisador	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)
5% Co	0,7	437,8
5% Ni	0,82	347,2
5% Fe	--	--
10% Co	0,5	370,7
10% Ni	1,2	343,9
10% Fe	11,8	577,4

5.2.2 Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman é um dos métodos mais importantes na caracterização dos nanotubos de carbono. É possível obter informações relevantes sobre a estrutura e propriedade destes materiais, como por exemplo diâmetro dos tubos e grau de grafitação dos materiais.

Todas as formas alotrópicas do carbono são ativas na espectroscopia Raman, fulerenos, nanotubos de carbono e carbono amorfo. A posição, largura e intensidade relativa das bandas se modificam de acordo com a forma do carbono (AREPALLI, NIKOLAEV, *et al.*, 2004).

Um espectro característico de um nanotubo de carbono apresenta, em geral, duas bandas principais que se localizam uma na região de 1580 cm^{-1} e outra na região de 1354 cm^{-1} , e correspondem às bandas G e D, respectivamente. A banda G (do inglês *Graphite*) está associada com um material altamente ordenado, enquanto a banda D (do inglês *Disorder*) está relacionada com a amorfização, impurezas e defeitos nos nanotubos. O espectro apresenta também uma banda harmônica da banda D entre 2450 e 2650 cm^{-1} conhecida como G' (BELIN e EPRON, 2005) e uma banda fraca em 1617 cm^{-1} conhecida como banda D'.

Nanotubos de parede simples apresentam ainda bandas na região entre 100 e 300 cm^{-1} conhecidas como bandas de respiração radial, RBM (do inglês *Radial Breathing Mode* – RBM), cuja frequência depende essencialmente do diâmetro do tubo. Através das frequências do modo de respiração radial, é possível calcular o diâmetro dos nanotubos, porém, não foi possível realizar estes cálculos neste trabalho devido a utilização de apenas um comprimento de onda para a obtenção dos espectros. Além disso, a intensidade das bandas na região dos RBM se torna fraca para nanotubos com diâmetros maiores do que 2 nm (BELIN e EPRON, 2005), dificultando a realização dos cálculos.

A relação de intensidade entre as bandas G e D (I_G/I_D) indica a pureza destes materiais. Quanto maior o valor da razão I_G/I_D , maior é o grau de pureza do material formado.

Na Figura 30 e Tabela 10 estão apresentados os espectros Raman, e a razão I_G/I_D dos carbonos formados para os

catalisadores 5% Ni, 5% Co, e 10% Co nas condições de ativação do tipo 1 e fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de metano, respectivamente.

O material formado com o catalisador 5% Ni apresentou duas bandas, uma em 1318 cm^{-1} e outra em 1596 cm^{-1} , o material formado com o catalisador 5% Co apresentou bandas em 1321 e 1596 cm^{-1} , enquanto o material carbonáceo formado sobre o catalisador contendo 10% Co apresentou uma banda em 187 cm^{-1} e bandas em 1319 e 1595 cm^{-1} .

Nesta condição experimental, todos os materiais apresentaram bandas relativas às bandas D e G, além disso, o catalisador com 10% Co apresentou uma banda na região dos RBM, característica de nanotubos de parede simples, enquanto os outros catalisadores apresentaram bandas características de nanotubos de paredes múltiplas. Pode-se então inferir que o catalisador 10% Co produziu nanotubos de parede simples, enquanto os outros catalisadores produziram nanotubos de paredes múltiplas devido a ausência das bandas RBM, dentro das condições empregadas.

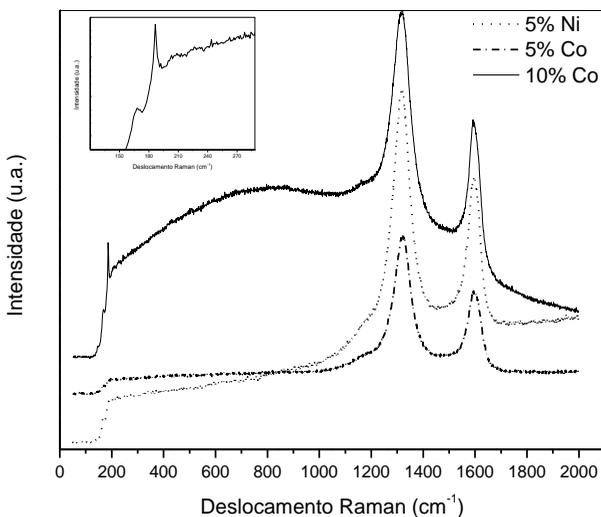


Figura 30. Espectros Raman do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H_2/N_2 e fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 .

É possível verificar nos dados na Tabela 10, que os materiais apresentaram um razoável grau de grafitação devido aos razoáveis valores apresentados entre as razões I_G/I_D dos materiais. Essa característica pode ser visualizada também através dos espectros na Figura 30, onde a intensidade da banda D apresenta-se maior do que a intensidade da banda G.

Tabela 10. Razão entre as bandas D e G (I_G/I_D) dos espectros Raman do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H_2/N_2 e fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4

<i>Catalisador</i>	<i>Razão I_G/I_D</i>
5% Ni	0,56
5% Co	0,57
10% Co	0,67

Embora os resultados de TGA tenham apresentado temperatura de oxidação de nanotubos de paredes simples (Figura 26 e Tabela 6), o único catalisador que apresentou material carbonáceo com estrutura de parede simples foi o catalisador com 10% Co. Este catalisador e o catalisador contendo 5% Ni apresentaram duas temperaturas de oxidação referentes a dois tipos de materiais carbonáceos. Essas diferentes temperaturas podem estar relacionadas com a presença de partículas metálicas dentro dos tubos, fazendo com que os mesmos materiais oxidem em temperaturas diferentes. Estes resultados mostram que a análise de TGA não é conclusiva para a identificação das formas de carbono, conforme discutido anteriormente.

Na Figura 31 e Tabela 11, estão apresentados os espectros Raman e a razão I_G/I_D dos carbonos formados para os catalisadores 5% Ni, 5% Fe, e 10% Fe nas condições de ativação do tipo 2 e fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de metano, respectivamente.

O material formado com o catalisador 5% Ni apresentou duas bandas em 1320 e 1588 cm^{-1} e um ombro em 1614 cm^{-1} . O material formado com o catalisador 5% Fe apresentou bandas em 1322 e 1597 cm^{-1} , enquanto o material carbonáceo formado sobre o catalisador contendo 10% Fe apresentou bandas em 219 e 282 cm^{-1} , bandas em 1328 e 1576 cm^{-1} e um ombro em 1605 cm^{-1} .

As bandas apresentadas na região de 1320 e 1580 cm^{-1} podem ser denominadas como bandas D e G, respectivamente. Devido a ausência das bandas na região RBM para os materiais formados sobre os catalisadores com 5% Ni e 5% Fe, pode-se inferir que não houve a formação de nanotubos de parede simples, mas sim de paredes múltiplas, enquanto que para o catalisador contendo 10% Fe, a presença de duas bandas na região de baixo deslocamento confirma a presença de nanotubos de parede simples.

O aparecimento do ombro em 1605 cm^{-1} pode estar relacionado com a sensibilidade da banda G. Modificações nas folhas de grafeno, ou efeitos de curvatura nos nanotubos podem provocar o aparecimento de uma banda dupla na região da banda G (DRESSELHAUS, JORIO, *et al.*, 2010), ou ainda pode ser devido a presença da banda D', localizada na região de 1620 cm^{-1} . A banda D' também está relacionada com a presença de estruturas desordenadas (DRESSELHAUS, JORIO, *et al.*, 2010).

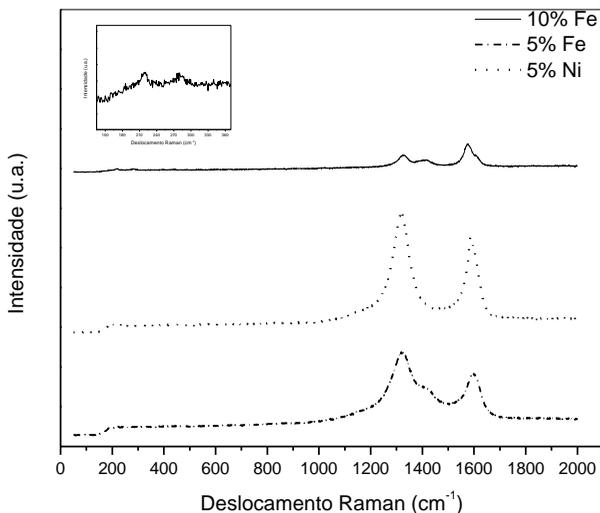


Figura 31. Espectros Raman do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 2 com H_2 e fluxo de 80 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 .

Através das razões apresentadas na Tabela 11, é possível verificar um menor grau de amorfização para estes materiais do

que para os materiais formados na condição 1, isto provavelmente está relacionado com a utilização de um fluxo puro de H_2 nesta condição, a qual deve ter provocado uma redução mais completa dos catalisadores em partículas metálicas. Particularmente, o catalisador contendo 10% Fe produziu um material muito ordenado e com baixa quantidade de impurezas, o que sugere a formação de nanotubos de parede simples com elevado grau de grafitização.

O menor grau de amorfização dos materiais formados na condição 2 pode ser visualizado também através da comparação entre os espectros das condições 1 e 2. É possível verificar pelos espectros da condição 2, que a diferença de intensidade das bandas D e G nesta condição é menor do que a diferença na intensidade das bandas para os materiais carbonáceos formados nas condições de ativação do tipo 1 e com fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de metano, apresentando um menor grau de impurezas.

Tabela 11. Razão entre as bandas D e G (I_G/I_D) dos espectros Raman do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 2 com H_2 e fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4

<i>Catalisador</i>	<i>Razão I_G/I_D</i>
5% Ni	0,77
5% Fe	0,65
10% Fe	1,91

Na Figura 32 e Tabela 12 estão apresentados os espectros Raman e a razão I_G/I_D dos carbonos formados para os catalisadores 5% Ni e 10% Ni nas condições de ativação do tipo 1 e fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de metano a 700°C , respectivamente.

O material formado com o catalisador 5% Ni apresentou duas bandas em 1328 e 1595 cm^{-1} e um ombro em 1604 cm^{-1} , enquanto o material carbonáceo formado sobre o catalisador contendo 10% Ni apresentou duas bandas em 1323 e 1575 cm^{-1} e um ombro em 1599 cm^{-1} . Nenhum dos catalisadores apresentou bandas na região de baixo deslocamento, relativas a nanotubos de paredes simples.

As bandas apresentadas por ambos os catalisadores podem ser atribuídas às bandas D e G, respectivamente e com a presença de nanotubos de paredes múltiplas.

De acordo com as bandas apresentadas para estes materiais, é possível verificar que as amostras possuem um alto grau de amorfização devido a intensidade da banda D.

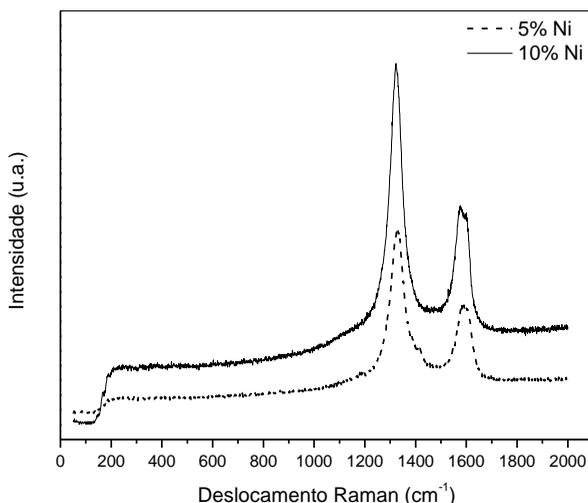


Figura 32. Espectros Raman do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H_2/N_2 e fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 a 700°C .

De acordo com a Tabela 12, os valores apresentados entre as razões I_G/I_D para os materiais obtidos estão relacionados a uma baixa qualidade e um alto grau de impurezas. Além de apresentarem a menor razão I_G/I_D entre as três condições.

Tabela 12. Razão entre as bandas D e G (I_G/I_D) dos espectros Raman do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H_2/N_2 e fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 a 700°C

<i>Catalisador</i>	<i>Razão I_G/I_D</i>
5% Ni	0,44
10% Ni	0,42

Nesta etapa do trabalho pode-se inferir sobre a influência de algumas variáveis operacionais na qualidade dos materiais obtidos. O tratamento térmico empregado na preparação destes catalisadores pode ter sido um dos responsáveis pela formação de materiais carbonáceos com alto grau de amorfização. A

temperatura de calcinação pode ter aumentado o diâmetro médio das partículas metálicas nos catalisadores dificultando o crescimento de materiais nanoestruturados, visto que o crescimento de nanotubos de carbono é dependente do tamanho destas partículas e em geral não ocorre em partículas metálicas com diâmetros grandes, onde partículas metálicas com tamanhos entre 0,5-5 nm tendem a formar SWNTs e partículas metálicas com tamanhos entre 8-100 nm tendem a formar MWNTs (JIAQI, QIANG, *et al.*, 2012).

Devido ao baixo rendimento obtido para os catalisadores na condição experimental de ativação do tipo 2 com fluxo de 20 mL.min⁻¹ de metano, não foram realizadas análises Raman e TEM para estes materiais.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A seguir, serão apresentadas as análises de microscopia eletrônica de transmissão para o material carbonáceo depositado sobre os catalisadores.

Na Figura 33, estão apresentadas as micrografias para os catalisadores contendo 5% e 10% de cobalto nas condições de ativação do tipo 1 com fluxo de 80 mL.min⁻¹ de metano.

Em todas as imagens é possível observar aglomerados contendo o catalisador e os nanotubos. Esses aglomerados são devido a não purificação do material antes da realização das análises. Além disso, é possível observar que as estruturas possuem uma cavidade oca, característica de nanotubos e apresentam uma grande quantidade de defeitos estruturais. Esses dados corroboram com os dados da espectroscopia Raman obtidos para estes materiais, onde ambos apresentaram um alto grau de imperfeições.

O diâmetro interno e externo dos materiais formados mostrou-se bastante variado nesta condição experimental, bem como a espessura das paredes dos nanotubos. É possível ainda visualizar a presença de partículas metálicas encapsuladas dentro dos nanotubos nas Figuras 33.b e 33.d.

Embora o catalisador 10% Co tenha apresentado bandas características de nanotubos de paredes simples na análise de espectroscopia Raman (Figura 30 e Tabela 9), não foi possível visualizá-los através do TEM. Isso provavelmente ocorreu pois as análises Raman e TEM são pontuais e não são representativas

para todo o material formado, de forma que a fração da amostra analisada por espectroscopia Raman não deve ter sido a mesma fração analisada por TEM. Outro fator que pode ter dificultado a visualização destes materiais pode ter sido a baixa quantidade obtida, onde a parte da amostra utilizada para a preparação dos grids não continha SWNTs.

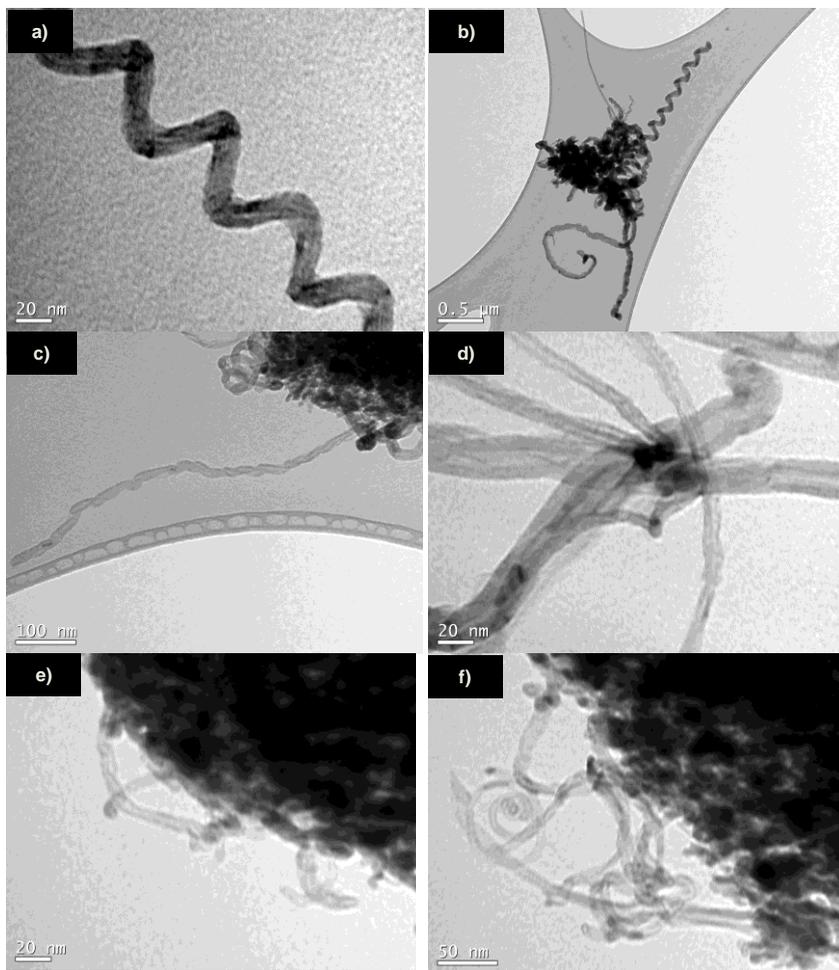
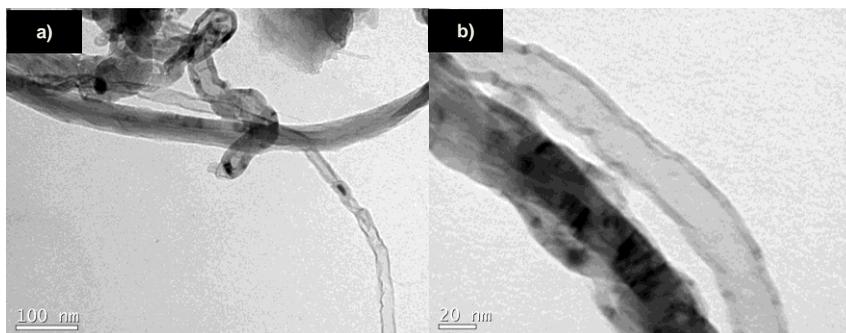


Figura 33. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H_2/N_2 e fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 : a), b), c) e d) catalisador 5% Co; e) e f) catalisador 10% Co.

Na Figura 34 estão apresentadas as micrografias para o material carbonáceo formado na ativação do tipo 2, com fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de metano para o catalisador contendo 10% Fe. De acordo com as imagens, é possível visualizar que o material depositado está sob a forma de nanotubos de carbono.

É possível verificar na Figura 34.b, que o material formado possui paredes finas e de espessura menor do que o diâmetro interno do tubo, podendo ser nanotubo de parede simples. O diâmetro interno deste nanotubo foi de aproximadamente 19 nm, enquanto o diâmetro interno foi de aproximadamente 27 nm e as paredes apresentaram espessura de 3 nm. De acordo com os dados obtidos através da espectroscopia Raman (Figura 31 e Tabela 10), esta amostra apresentou o menor grau de amorfização, o que corrobora com os resultados TEM, pois este material apresentou menor quantidade de defeitos se comparado às outras amostras.

Na Figura 34.a e 34.c é possível ainda visualizar a presença de alguns nanotubos defeituosos, bem como de partículas metálicas encapsuladas nestes materiais.



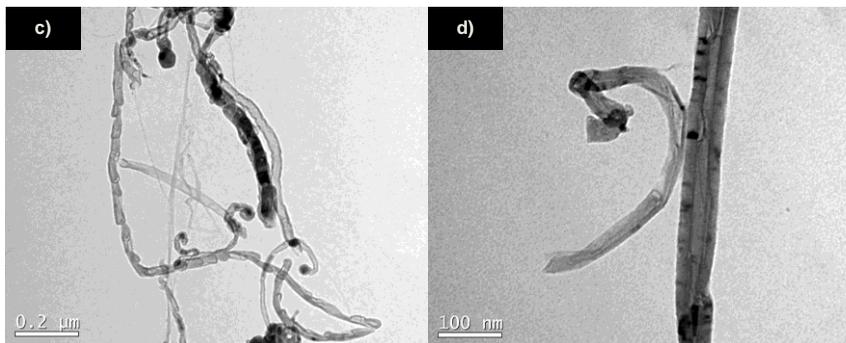
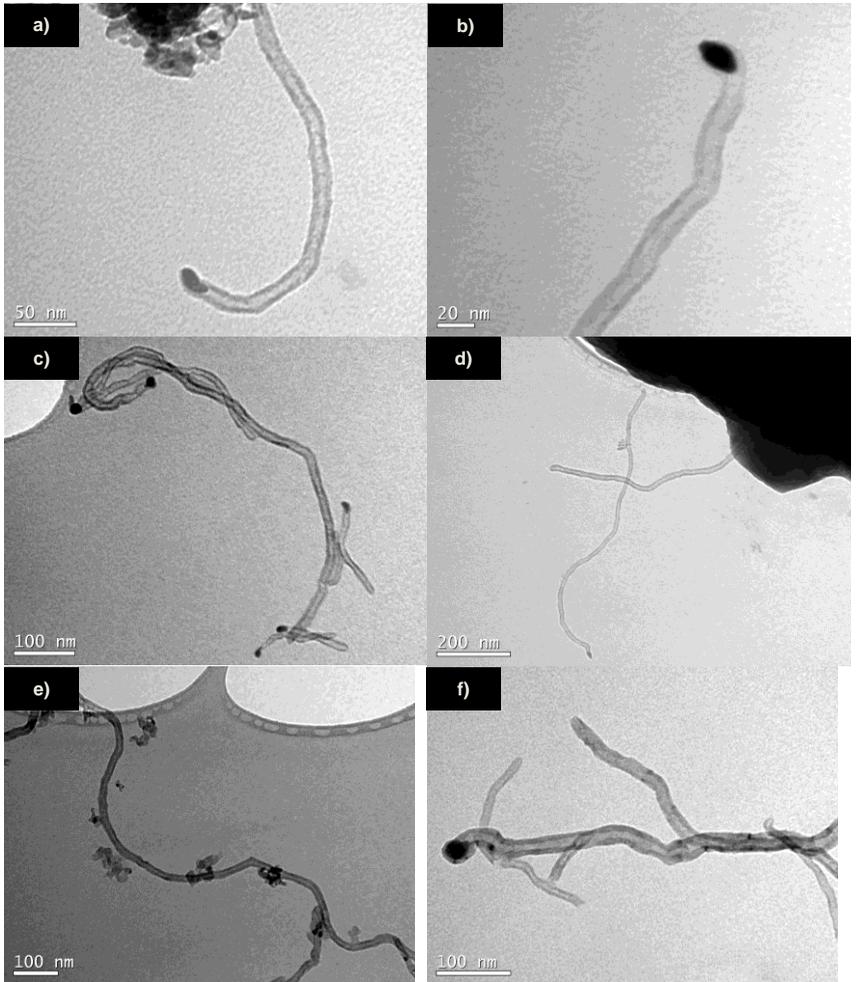


Figura 34. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 2 com H_2 e fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 : catalisador 10% Fe.

Estão apresentadas na Figura 35 as micrografias para os materiais carbonáceos formados na condição experimental de ativação do tipo 1, com fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de metano para os catalisadores contendo 5% Ni e 10% Ni a 700°C .

De acordo com as micrografias, é possível verificar a presença de partículas de Ni encapsuladas dentro dos nanotubos. É possível verificar ainda a presença de estruturas com cavidades ocas, características de nanotubos de carbono. As estruturas depositadas sobre o catalisador contendo 5% Ni apresentaram paredes espessas com diâmetro interno médio de aproximadamente 6 nm, diâmetro externo médio de aproximadamente 14 nm e paredes com espessuras de aproximadamente 6 nm, podendo ser nanotubos de paredes múltiplas. Para o material depositado sobre o catalisador contendo 10% Ni, os nanotubos apresentaram diâmetro interno médio de aproximadamente 8 nm, diâmetro externo médio de aproximadamente 24 nm, e paredes com espessura média de aproximadamente 7 nm, podendo também ser nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Estes dados corroboram com os resultados obtidos na espectroscopia Raman para estes materiais, os quais apresentaram materiais com estrutura de paredes múltiplas.

Os nanotubos apresentados nas micrografias possuem estruturas amorfas presas externamente a parede dos CNTs, como pode ser visto na Figura 35.h.



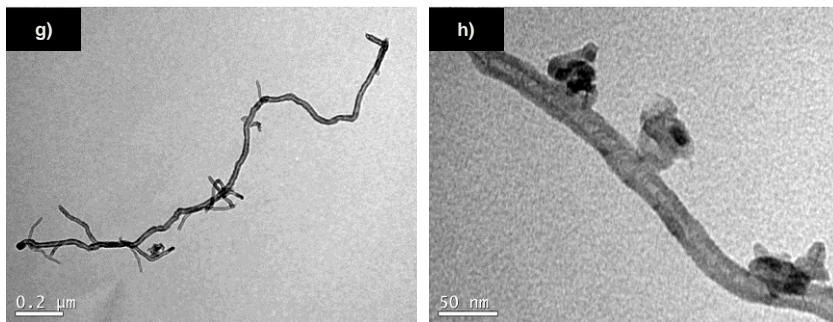


Figura 35. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material carbonáceo formado nas condições experimentais: ativação do tipo 1 com H_2/N_2 e fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 a 700°C : : a), b), c) e d) catalisador 5% Ni; e), f), g) e h) catalisador 10% Ni.

De acordo com a microscopia eletrônica de transmissão, foi possível visualizar que os materiais formados em todas as condições reacionais apresentaram morfologia semelhante, entretanto o catalisador 10% Fe na condição de ativação do tipo 2, com fluxo alto de metano, apresentou morfologia diferente e que pode significar a presença de SWNTs. A análise de TEM 200 kV poderia revelar maiores diferenças, entretanto tais experimentos serão realizados numa etapa futura.

6 CONCLUSÕES

A alta temperatura de calcinação favoreceu a formação da fase aluminato de níquel (NiAl_2O_4) nos catalisadores de níquel, a qual foi confirmada pelas análises de difração de raios X e redução a temperatura programada. Nos catalisadores de cobalto houve a formação da fase de aluminato de cobalto não estequiométrico ($\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$), que pôde ser confirmada pela análise de redução a temperatura programada. Além dessa fase, a presença da fase CoAl_2O_4 não pôde ser descartada devido a presença da coloração azul nos materiais. Para os catalisadores de ferro, a presença das fases α e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foi confirmada através das técnicas de difração de raios X e redução a temperatura programada. Vale lembrar ainda que a adição do ferro pode ter provocado uma transição de fase no Al_2O_3 para a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ devido ao aumento da cristalinidade apresentado por estes materiais, confirmado por XRD e SEM.

Os rendimentos se mostraram próximos, com a condição de ativação 1 apresentando um rendimento maior do que a condição 2, podendo-se inferir que a ativação apresentou influência considerável na quantidade de material obtido. A quantidade de material obtido mostrou-se dependente também do fluxo de metano utilizado, onde o fluxo de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ apresentou rendimentos menores do que o fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Todos os materiais depositados sobre os catalisadores analisados por espectroscopia Raman apresentaram características de nanotubos de carbono. Entre os materiais analisados, pode-se destacar o catalisador com 10% Co na condição de ativação do tipo 1, e o catalisador contendo 10% Fe na condição de ativação do tipo 2, ambos testados com fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, os quais apresentaram bandas na região RBM que são características de nanotubos de carbono de paredes simples. Para os catalisadores de níquel, foi possível observar que a diminuição na temperatura de 850°C para 700°C provocou um aumento no rendimento do material obtido, porém, diminuiu a qualidade do carbono depositado, apresentando uma razão I_G/I_D menor do que à 850°C , indicando que a qualidade do material formado é dependente da temperatura de reação.

Diante dos resultados obtidos, é possível concluir que os catalisadores preparados contendo ferro, cobalto e níquel suportados em alumina foram capazes de depositar nanotubos

de carbono de parede simples e parede múltipla sob as condições experimentais utilizadas. Pode-se concluir ainda que o fluxo de metano utilizado bem como a temperatura da reação são variáveis que afetaram diretamente o rendimento, enquanto a qualidade do material obtido apresentou maior dependência das condições de ativação.

7 REFERÊNCIAS

- ABBAS, H. F.; WAN DAUD, W. M. A. Hydrogen production by methane decomposition: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 3, p. 1160-1190, 2010.
- ABDULLAHI, I.; SAKULCHAICHAROEN, N.; HERRERA, J. E. A mechanistic study on the growth of multi-walled carbon nanotubes by methane decomposition over nickel–alumina catalyst. **Diamond & Related Materials**, v. 23, p. 76-82, 2012.
- ABELLÓ, S.; BOLSHAK, E.; MONTANÉ, D. Ni–Fe catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for hydrogen production by ethanol steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 261-274, 2013.
- ALVAREZ, W. E. et al. Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO. **Carbon**, v. 39, n. 4, p. 547-558, 2001.
- AN, L. et al. **Effect of calcination temperature of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst on the steam reforming of acetic acid**. International Conference on Sustainable Power Generation and Supply. SUPERGEN '09. [S.l.]: [s.n.]. 2009.
- ANDRYUSHKOVA, O. V. et al. Effect of mechanical activation on phase transformations in transition aluminas. **Solid State Ionics**, v. 101-103, n. 1, p. 647-653, 1997.
- AQEL, A. et al. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, p. 1-23, 2012.
- AREPALLI, S. et al. Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. **Carbon**, v. 42, n. 8-9, p. 1783-1791, 2004.
- ASUHA, S. et al. Synthesis of mesoporous maghemite with high surface area and its adsorptive properties. **Solid State Sciences**, v. 14, n. 7, p. 833-839, 2012.
- BAKER, R. T. K. CATALYTIC GROWTH OF CARBON FILAMENTS. **Carbon**, v. 27, n. 3, p. 315-323, 1989.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
- BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; HEER, W. A. Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. **Science**, v. 297, p. 787-792, 2002.

- BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering: B**, v. 119, n. 2, p. 105-118, 2005.
- BETHUNE, D. S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, p. 605-607, 1993.
- BIANCHI, C. L. TPR and XPS investigations of Co/Al₂O₃ catalysts promoted with Ru, Ir and Pt. **Catalysis Letters**, v. 76, n. 3-4, p. 155-159, 2001.
- BIANCO, A.; KOSTARELOS, K.; PRATO, M. Applications of carbon nanotubes in drug delivery. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 9, n. 6, p. 674-679, 2005.
- BOEHM, H.-P.; SETTON, R.; STUMPP, E. NOMENCLATURE AND TERMINOLOGY OF GRAPHITE INTERCALATION COMPOUNDS. **Pure & Applied Chemistry**, v. 66, n. 9, p. 1893-1901, 1994.
- BOWKER, M. **The basis and applications of heterogeneous catalysis**. [S.l.]: Oxford University Press, 1998.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- CHAI, S.-P.; ZEIN, S. H. S.; MOHAMED, A. R. The effect of catalyst calcination temperature on the diameter of carbon nanotubes synthesized by the decomposition of methane. **Carbon**, v. 45, p. 1535-1541, 2007.
- CHENG, C. K.; FOO, S. Y.; ADESINA, A. A. H₂-rich synthesis gas production over Co/Al₂O₃ catalyst via glycerol steam reforming. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 292-298, 2010.
- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. 1^a. ed. [S.l.]: [s.n.], 1981.
- COELHO, A. C. V. et al. Surface area, crystal morphology and characterization of transition alumina powders from a new gibbsite precursor. **Materials Research**, v. 10, n. 2, p. 183-189, 2007.
- DAI, H. et al. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. **Chemical Physics Letters**, v. 260, n. 3-4, p. 471-475, 1996.
- DECK, C. P.; VECCHIO, K. Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams. **Carbon**, v. 44, n. 2, p. 267-275, 2006.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. **Nano Letters**, v. 10, n. 3, p. 751-758, 2010.

DUPUIS, A.-C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes - a review. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 8, p. 929-961, 2005.

EBBESEN, T. W.; AJAYAN, P. M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. **Nature**, v. 358, p. 220-222, 1992.

ERMAKOVA, M. A. et al. Decomposition of Methane over Iron Catalysts at the Range of Moderate Temperatures: The Influence of Structure of the Catalytic Systems and the Reaction Conditions on the Yield of Carbon and Morphology of Carbon Filaments. **Journal of Catalysis**, v. 201, n. 2, p. 183-197, 2001.

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, n. 3, p. 659-669, 2009.

HARKINS, W. D.; JURA, G. Surfaces of Solids. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, p. 1366-1373, 1944.

HARUTYUNYAN, A. R. et al. CVD Synthesis of Single Wall Carbon Nanotubes under "Soft" Conditions. **Nano Letters**, v. 2, n. 5, p. 525-530, 2002.

HAYNES, J. M. Pore size analysis according to the Kelvin equation. **Materials and Structures**, v. 6, n. 3, p. 209-213, 1973.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.

HIRSCH, A. The era of carbon allotropes. **Nature Materials**, v. 9, p. 868-871, 2010.

HORIUCHI, T. et al. Selective catalytic reduction of NO by C₃H₆ over Co/Al₂O₃ catalyst with extremely low cobalt loading. **Catalysis Letters**, v. 78, n. 1-4, p. 319-323, 2002.

HOU, P.-X.; LIU, C.; CHENG, H.-M. Purification of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, p. 2003-2025, 2008.

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

- IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 603, p. 603-605, 1993.
- JIAQI, H. et al. A review of the large-scale production of carbon nanotubes: The practice of nanoscale process engineering. **Chinese Science Bulletin**, v. 57, n. 2-3, p. 157-166, 2012.
- JONGSOMJIT, B.; GOODWIN, J. G. Co-support compound formation in Co/Al₂O₃ catalysts: effect of reduction gas containing CO. **Catalysis Today**, v. 77, n. 3, p. 191-204, 2002.
- KANG, S.-H. et al. Catalytic performance on iron-based Fischer–Tropsch catalyst in fixed-bed and bubbling fluidized-bed reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, n. 1-2, p. 169-180, 2011.
- KANG, S.-H. et al. Correlation of the amount of carbonaceous species with catalytic performance on iron-based Fischer–Tropsch catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 109, p. 141-149, 2013.
- KIM, P. et al. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 87, n. 21, 2001.
- KIM, P. et al. Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas. **Applied Catalysis A: General**, v. 272, p. 157-166, 2004.
- KROTO, H. W. et al. C₆₀: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.
- LEE, K.-Y. et al. Optimization of Carbon Nanotubes Synthesis via Methane Decomposition over Alumina-Based Catalyst. **Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures**, v. 18, n. 3, p. 273-284, 2010.
- LEE, K.-Y. et al. Utilization of compressed natural gas for the production of carbon nanotubes. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 620-624, 2012.
- LI, G.; HU, L.; HILL, J. M. Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation. **Applied Catalysis A: General**, v. 301, n. 1, p. 16-24, 2006.
- LI, Q. et al. Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition. **Carbon**, v. 42, n. 4, p. 829-835, 2004.
- LI, T. et al. Phase transformation and textural properties of an unpromoted iron Fischer–Tropsch catalyst. **Colloids and**

Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 302, n. 1-3, p. 498-505, 2007.

LIOTTA, L. F. et al. CoOx catalysts supported on alumina and alumina-baria: influence of the support on the cobalt species and their activity in NO reduction by C₃H₆ in lean conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 254, n. 1, p. 167-177, 2003.

LIOTTA, L. F. et al. Structural and morphological investigation of a cobalt catalyst supported on alumina-baria: effects of redox treatments on the activity in the NO reduction by CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 52, p. 1-10, 2004.

LITTLE, R. B. Mechanistic Aspects of Carbon Nanotube Nucleation and Growth. **Journal of Cluster Science**, v. 14, n. 2, p. 135-185, 2003.

LOLLI, G. et al. Tailoring (n,m) Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes by Modifying Reaction Conditions and the Nature of the Support of CoMo Catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 5, p. 2108-2115, 2006.

LUO, M.-F. et al. Fluorescence spectroscopic study of the phase transformation of γ -Al₂O₃ at high temperatures. **physica status solidi (a)**, v. 203, n. 8, p. 2065-2072, 2006.

MACKENZIE, K. J.; DUNENS, O. M.; HARRIS, A. T. An Updated Review of Synthesis Parameters and Growth Mechanisms for Carbon Nanotubes in Fluidized Beds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 11, p. 5323-5338, 2010.

MEHTA, S. K.; KALSOTRA, A.; MURAT, M. A new approach to phase transformations in gibbsite: the role of the crystallinity. **Thermochimica Acta**, v. 205, p. 191-203, 1992.

MOMIRLAN, M.; VEZIROGLU, T. N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 7, p. 795-802, 2005.

MURAKAMI, Y. et al. Characterization of single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from alcohol. **Chemical Physics Letters**, v. 374, n. 1-2, p. 53-58, 2003.

NUERNBERG, G. B. et al. Preparation and evaluation of Co/Al₂O₃ catalysts in the production of hydrogen from thermo-catalytic decomposition of methane: Influence of operating conditions on catalyst performance. **Fuel**, v. 87, n. 8-9, p. 1698-1704, 2008.

- PARADISE, M.; GOSWAMI, T. Carbon nanotubes - Production and industrial applications. **Materials & Design**, v. 28, n. 5, p. 1477-1489, 2007.
- PARK, J.-N. et al. Synthesis and characterization of sintering-resistant silica-encapsulated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles active for oxidation and chemical looping combustion. **Nanotechnology**, v. 21, 2010.
- PINILLA, J. L. et al. High temperature iron-based catalysts for hydrogen and nanostructured carbon production by methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 13, p. 7832-7843, 2011.
- PINILLA, J. L. et al. Ni- and Fe-based catalysts for hydrogen and carbon nanofilament production by catalytic decomposition of methane in a rotary bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 8, p. 1480-1488, 2011.
- POPOV, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science and Engineering**, v. 43, n. 3, p. 61-102, 2004.
- PROFETI, L. P. R.; TICIANELLI, E. A.; ASSAF, E. M. Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/Al₂O₃ catalysts: Effect of addition of small quantities of noble metals. **Journal of Power Sources**, v. 175, n. 1, p. 482-489, 2008.
- QIAN, W. et al. Enhanced Activation and Decomposition of CH₄ by the Addition of C₂H₄ or C₂H₂ for Hydrogen and Carbon Nanotube Production. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 20, p. 7588-7593, 2008.
- RIBEIRO, M. et al. Fischer-Tropsch Synthesis: Influence of Mn on the Carburization Rates and Activities of Fe-Based Catalysts by TPR-EXAFS/XANES and Catalyst Testing. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 11, p. 4783-4792, 2011.
- RUCKENSTEIN, E.; WANG, H. Y. Carbon Deposition and Catalytic Deactivation during CO₂ Reforming of CH₄ over Co/Y-Al₂O₃ Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 205, p. 289-293, 2002.
- SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. D. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. [S.l.]: Imperial College Press, 1998.
- SANTOS, P. S. et al. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. **Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 104-114, 2000.
- SARASWAT, S. K.; PANT, K. K. Ni-Cu-Zn/MCM-22 catalysts for simultaneous production of hydrogen and multiwall carbon

nanotubes via thermo-catalytic decomposition of methane.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, n. 21, p. 13352-13360, 2011.

SCARSELLI, M.; CASTRUCCI, P.; CRESCENZI, M. D. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes.

Journal of Physics: Condensed Matter, v. 24, 2012.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. [S.l.]: Synergia, 2011.

SCHMID, B. et al. In situ environmental scanning electron microscope observations of catalytic processes encountered in metal dusting corrosion on iron and nickel. **Applied Catalysis: A General**, v. 215, p. 257-270, 2001.

SEO, J. G. et al. Effect of calcination temperature of mesoporous alumina xerogel (AX) supports on hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over Ni/AX catalysts.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, n. 24, p. 7427-7434, 2008.

SHARMA, G.; JEEVANANDAM, P. Single step thermal decomposition approach to prepare supported γ -Fe₂O₃ nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 8, p. 3679-3688, 2012.

SHI, Z. et al. Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method. **Carbon**, v. 37, n. 9, p. 1449-1453, 1999.

SHI, Z. et al. Large scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by arc-discharge method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 7, p. 1031-1036, 2000.

SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SIRIJARUPHAN, A. et al. Cobalt aluminate formation in alumina-supported cobalt catalysts: effects of cobalt reduction state and water vapor. **Catalysis Letters**, v. 91, n. 1-2, p. 89-94, 2003.

SIVAKUMAR, V. M. et al. OPTIMIZED PARAMETERS FOR CARBON NANOTUBES SYNTHESIS OVER Fe AND Ni CATALYSTS VIA METHANE CVD. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 27, n. 1, p. 25-30, 2011.

SMIT, E.; WECKHUUSEN, B. M. The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 12, p. 2758-2781, 2008.

- SU, M.; ZHENG, B.; LIU, J. A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity. **Chemical Physics Letters**, v. 322, p. 321-326, 2000.
- SUN, Z.-X. et al. Effects of calcination temperature on the pore size and wall crystalline structure of mesoporous alumina. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 319, p. 247-251, 2008.
- TANG, S. et al. Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ over Mo/Co/MgO catalysts. **Chemical Physics Letters**, v. 350, n. 1-2, p. 19-26, 2001.
- TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; GARTEN, R. L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, n. 1, p. 170-175, 1978.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.
- 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, n. 13, p. 1899-1912, 2001.
- TRIMM, D. L. Thermal stability of catalyst supports. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 68, p. 29-51, 1991.
- TRISTÃO, J. C. et al. Sistema RTP: uma técnica poderosa para o monitoramento da formação de nanotubos de carbono durante o processo por deposição de vapor químico. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1379-1383, 2010.
- TSAKOUMIS, N. E. et al. Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: A review. **Catalysis Today**, v. 154, n. 3-4, p. 162-182, 2010.
- USOLTSEVA, A. et al. Influence of catalysts' activation on their activity and selectivity in carbon nanotubes synthesis. **physica status solidi (b)**, v. 244, n. 11, p. 3920-3924, 2007.
- VOS, B.; POELS, E.; BLIEK, A. Impact of Calcination Conditions on the Structure of Alumina-Supported Nickel Particles. **Journal of Catalysis**, v. 198, p. 77-88, 2001.
- WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. **Applied Physics Letters**, v. 4, n. 5, p. 89-90, 1964.

WAN, H.-J. et al. Study on Fe–Al₂O₃ interaction over precipitated iron catalyst for Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 10, p. 1538-1545, 2007.

WEIZHONG, Q. et al. Production of hydrogen and carbon nanotubes from methane decomposition in a two-stage fluidized bed reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 260, n. 2, p. 223-228, 2004.

XU, Z. et al. Bound-state Ni species — a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 210, n. 1-2, p. 45-53, 2001.

YACAMAN, M. J. et al. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. **Applied Physics Letters**, v. 62, n. 2, p. 202-204, 1993.

YAN, J. et al. Co/Al₂O₃ Lean NO_x Reduction Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 172, p. 178-186, 1997.

ZHU, H. Y. et al. Preparation, characterization and dye adsorption properties of γ -Fe₂O₃/SiO₂/chitosan composite. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 4, p. 1337-1344, 2011.

APÊNDICE A – Dados das análises de HR-CSFAAS

Parâmetros utilizados para o níquel:

Chama: Ar/Acetileno

Vazão de Acetileno (L/h) = 50

Altura do cabeçote da chama (mm) = 9

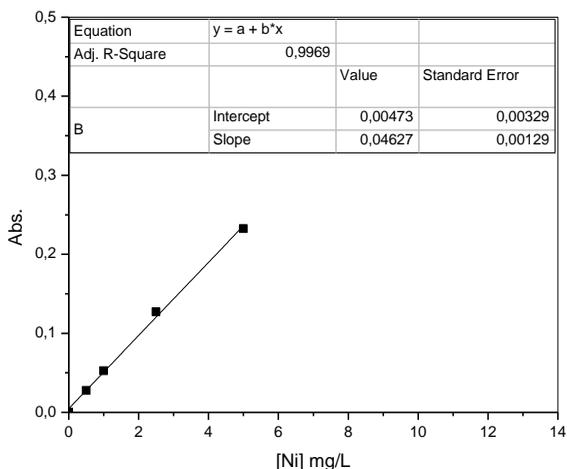
Vazão de Ar (L/h) = 440

Razão Combustível/oxidante = 0,114

Comprimento de onda = 232.0030 nm

Massa utilizada para o catalisador 5% = 0,0948 mg

Massa utilizada para o catalisador 10% = 0,0971 mg



Parâmetros utilizados para o cobalto:

Chama: Ar/Acetileno

Vazão de Acetileno (L/h) = 45

Altura do cabeçote da chama (mm) = 8

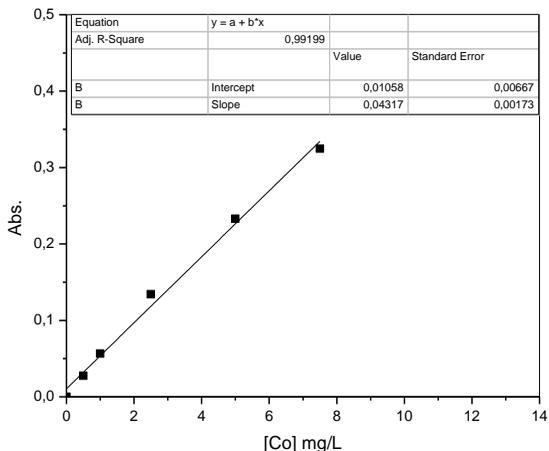
Vazão de Ar (L/h) = 440

Razão Combustível/oxidante = 0,114

Comprimento de onda = 240.7254 nm

Massa utilizada para o catalisador 5% = 0,0990 mg

Massa utilizada para o catalisador 10% = 0,0913 mg



Parâmetros utilizados para o ferro:

Chama: Ar/Acetileno

Vazão de Acetileno (L/h) = 60

Altura do cabeçote da chama (mm) = 8

Vazão de Ar (L/h) = 440

Razão Combustível/oxidante = 0,136

Comprimento de onda = 248.3270 nm

Massa utilizada para o catalisador 5% = 0,1006 mg

Massa utilizada para o catalisador 10%= 0,0939 mg

