ALEXANDRE RODRIGUES FILIZOLA

DESENVOLVIMENTO DE NANOCATALISADORES ATIVOS NA GASEIFICAÇÃO DE BIO-ÓLEOS

CAMPINAS, 2013

ALEXANDRE RODRIGUES FILIZOLA

DESENVOLVIMENTO DE NANOCATALISADORES ATIVOS NA GASEIFICAÇÃO DE BIO-ÓLEOS

Dissertação de Mestrado apresentada à Pós-Graduação do Instituto de Física "GLEB WATAGHIN" da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), para obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DEFENDIDA PELO ALUNO ALEXANDRE RODRIGUES FILIZOLA E ORIENTADA PELO PROF. DR. CARLOS ALBERTO LUENGO.

Carlos A. Men Ro Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo

CAMPINAS, 2013

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

Filizola, Alexandre Rodrigues, 1965F479d Desenvolvimento de nanocatalisadores ativos na gaseificação de bio-óleos / Alexandre Rodrigues Filizola. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.
Orientador: Carlos Alberto Luengo. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.
1. Catálise. 2. Nanotubos de carbono. 3. Gás de síntese. I. Luengo, Carlos Alberto, 1943-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development and characterization of nanocatalysts for the heterogeneous conversion of bio-oils into synthesis gas Palavras-chave em inglês: Catalysis Carbon nanotubes Synthesis gas Área de concentração: Física Titulação: Mestre em Física Banca examinadora: Carlos Alberto Luengo [Orientador] Carlos Rettori Aparecido dos Reis Coutinho Data de defesa: 27-06-2013 Programa de Pós-Graduação: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **ALEXANDRE RODRIGUES FILIZOLA – RA 961874** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 27 / 06 / 2013.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo Orientador do Candidato - DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho UNIMEP

Prof. Dr. Carlos Rettori DEQ/IFGW/UNICAMP

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a minha filha Clara e a minha esposa Lucia. Por se sacrificarem e acima de tudo por partilharem um sonho comigo.

"Sonho que se sonha só É só um sonho que se sonha só Sonho que se sonha junto é realidade" Raul Seixas

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Prof. Carlos Alberto Luengo pela orientação, apoio e confiança. Pela sua persistência, em não desistir quando eu mesmo estava a ponto de desistir. Talvez, eu seja o último orientando de uma longa e bem sucedida carreira dedicada ao ensino e a pesquisa. Não sei porque o destino reservou a mim esta honra, mas de todo coração agradeço.

Queria agradecer aos meus companheiros de grupo, que ajudaram muito no meu trabalho, discutindo, explicando e dando sugestões. Aos meus amigos Luis Fernando Maestro pela amizade e por em primeiro lugar ter me apresentado ao Prof. Luengo e ao GCA (Grupo Combustíveis Alternativos) do IFGW. Ao Gerson Ciampi pela sempre apaixonada troca de ideias seja sobre os fenômenos envolvidos na produção de gás de síntese sejam-nos igualmente complexos fenômenos envolvidos na criação dos filhos! A todo pessoal de apoio do GCA, Rosi Fazan Suarez, Ubirajara Pereira e Nelson Benedito de Sales por não medirem esforços para que as nossas ideias, às vezes excêntricas, se concretizassem. Aos colegas com quem convivi no grupo e que ainda fazem parte da equipe ou que já trilharam outros caminhos, mas que durante o tempo em que aqui estive contribuíram enormemente para o meu crescimento pessoal e profissional, Drs. Walfrido Alonso Pippo, Felix Fonseca Felfli e John Huber, aos colegas Leonardo V. Perdomo, Eduardo Valério da Silva, David Cusmovas e Lucas Costa.

Durante a fase de caracterização das amostras obtive o inestimável auxilio dos alunos de *PosDoc* Ali Garcia Flores e Wellington Akira Iwamoto, ambos do Laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas do DEQ-Departamento de Eletrônica Quântica do IFGW. Em particular meu muito obrigado ao Wellington que se dispôs a me ajudar em horários, não muito ortodoxos de trabalho, e me orientou imensamente no trabalho de análise dos resultados obtidos, a ele meus sinceros agradecimentos.

ix

Também agradeço ao técnico Manoel Mendez e ao Prof. Aparecido dos Reis Coutinho da UNIMEP Universidade Metodista de Piracicaba, campus de Santa Barbara d'Oeste, por permitir que as medidas de área superficial pela técnica BET fossem realizadas no Laboratório de Materiais Carbonosos, sob sua coordenação, e também pela ajuda na análise dos resultados. Da mesma forma meus agradecimentos ao técnico Carlos Leite e ao Prof. Fernando Galembeck do Instituto de Química/Unicamp, pela utilização do equipamento de microscopia eletrônica de transmissão.

Estendo os meus agradecimentos aos meus ex-colegas da telefonia do campus, a começar pelo meu amigo Edilson Aquino, que além de abrir as portas da minha recolocação profissional, em dias difíceis, gentilmente possibilitou a continuação dos meus estudos. Paulo de Deus, Geraldo Zambotti e demais com os quais trabalhei lado a lado na árdua tarefa de zelar pela manutenção da infraestrutura necessária ás atividades da universidade, e que sempre me apoiaram durante esta caminhada.

Por fim gostaria de lembrar os amigos e professores de época mais longínqua dos tempos da graduação, mas que sempre estiveram comigo se não pessoalmente em espírito e de quem graças à convivência pude me inspirar para a conclusão deste trabalho. Em particular gostaria de mencionar duas pessoas as quais tenho o privilégio de chamar de amigas Rickson Mesquita e Raquel Souza. A todos meu mais sincero obrigado!

Alexandre Rodrigues Filizola Campinas, São Paulo. 15 de Março de 2013

xi

Resumo da Tese:

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento e a caracterização de nano catalisadores ativos na catálise heterogênea da obtenção de gás de síntese a partir de bio-óleos. Com este fim pretende-se utilizar nanotubos de carbono NTC como suportes tridimensionais para os metais catalíticos. A amostra obtida pelo método de arco elétrico automatizado foi caracterizada utilizando-se as técnicas de espectroscopia Raman, medidas de área superficial (BET) e distribuição de tamanho de poro (BJH), difração de Raios-X, medidas de magnetização SQUID e microscopia de transmissão eletrônica TEM. Espera-se que estes nanocatalisadores diminuam a temperatura do processo de gaseificação dos bioóleos.

Descritores: catálise, nanotubos de carbono, gás de síntese.

Abstract:

The aim of this thesis is the development and characterization of nanocatalysts for the heterogeneous conversion of bio-oils into synthesis gas. To this end we intend to use carbon nanotubes (NTC) as unconventional supports for the catalytic transition metals. The sample obtained by a computer controlled electric arc method was characterized using the techniques of Raman spectroscopy, surface area measurement (BET) and pore size distribution (BJH), X-ray diffraction, SQUID magnetization measurements and transmission electron microscopy TEM. It is expected that these nanocatalysts would reduce the temperature of the gasification process of the bio-oil samples.

Describers: catalysis, carbon nanotubes, synthesis gas

Sumário

Sum	ário xvii
Lista	de Figurasxix
Lista	de Tabelasxxi
Lista	de Equaçõesxxiii
1.	Introdução1
1.1.	Conversão de biomassa5
1.2.	Catálise da conversão de bio-óleos em gás de síntese9
2.	Nanotubos de carbono15
2.1.	Características estruturais17
2.2	Propriedades eletrônicas 22
2.3	Propriedades de adsorção24
2.4	Propriedades mecânicas e estabilidade térmica27
3.	Metodologia experimental
3.1.	Síntese dos Nanotubos
3.2.	Purificação dos Nanotubos35
3.3.	Caracterização das Amostras
3.3.1	L. Espectroscopia Raman 43
3.3.2	2. Medidas de Magnetização 49
3.3.3	3. Microscopia eletrônica de transmissão - TEM 52
3.3.4	4. Medidas de área superficial (BET) e distribuição de tamanho de poro (BJH)55
3.3.5	5. Espectroscopia de Difração de Raios-X 61
4.	Análise dos resultados
4.1.	Espectroscopia Raman63
4.2.	Medidas BET, BJH e nLDFT
4.3.	Difração de Raios-X
4.4.	Medidas de Magnetização77
4.5.	Microscopia de transmissão - TEM80
5.	Conclusões
6.	Perspectivas
7.	Bibliografia

Lista de Figuras

Figura 1: Emissões Antropogênicas de GEE por Setor.	2
Figura 2: Rotas potências a partir de gás de síntese	. 10
Figura 3: Evolução das propriedades eletrônicas de pequenos agregados de cobre em função do)
seu tamanho	. 13
Figura 4: Nanotubos de Carbono observados por Iijima	. 15
Figura 5: Estruturas teóricas dos NTPS	. 18
Figura 6: Rede honeycomb desenrolada de um NTPS	. 19
Figura 7: a) um NTPS (5,5), b) ilustração do ângulo de piramidização θp, c) representação do	
desalinhamento do orbital π em um fulereno e em um NTPS	. 21
Figura 8: Mapa dos NTC metálicos e semicondutores	. 23
Figura 9: Sítios de adsorção de NTPS	. 25
Figura 10: Imagem do reator de arco elétrico	. 30
Figura 11: Reator automatizado para síntese de NTC do GCA	. 32
Figura 12: Detalhe da fonte de corrente e do PLC	. 32
Figura 13: Diagrama com etapas do processe de purificação NTPS	. 37
Figura 14: Pesagem do material bruto para diluição	. 38
Figura 15: Aparato utilizado no processo de oxidação em fase liquida	. 39
Figura 16: Vista superior banho de ultrassom com temperatura controlada	. 40
Figura 17: Forno utilizado na oxidação em fase gasosa	. 42
Figura 18: Kataura Plot com indicação da energia do laser utilizado para caracterização	. 44
Figura 19: Vibrações das estruturas para o RBM e os modos da banda G	. 45
Figura 20: Relação de dependência entre frequências dos picos G+ e G- e o diâmetro de NTPS	
isolados	. 47
Figura 21: Esquema do magnetômetro SQUID	. 50
Figura 22: Formação de imagem no TEM	. 53
Figura 23: Diagrama de um microscópio TEM	. 54
Figura 24: Isotermas de adsorção	. 59
Figura 25: Espectro Raman mostrando o modo de ressonância RBM da amostra, na posição 01.	. 64
Figura 26: Espectro Raman mostrando o modo de ressonância RBM da amostra, na posição 02.	. 65
Figura 27: Espectro Raman mostrando o modo de ressonância RBM da amostra, na posição 03.	. 65
Figura 28: Espectro Raman mostrando os modos de ressonância das bandas D e G ⁻ e G ⁺ na posi	ção
01 da amostra	. 66
Figura 29: Espectro Raman mostrando os modos de ressonância das bandas D e G ⁻ e G ⁺ na posi	ção
02 da amostra	. 67
Figura 30: Espectro Raman mostrando os modos de ressonância das bandas D e G $^{-}$ e G $^{+}$ na posi	ção
02 da amostra	. 68
Figura 31: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio a 77 K	. 70
Figura 32: Análise da distribuição da estrutura porosa do material	. 72

Figura 33: Espectro de difração de raios-X	74
Figura 34:Curva de magnetização dependente da temperatura (M-T)	77
Figura 35: Curva de histerese	79
Figura 36: Imagem TEM da amostra tratada (escala 200 nm)	80
Figura 37: Imagem TEM com foco nas nano partículas metálicas (escala 100 nm)	81
Figura 38: Imagem com detalhe do encapsulamento das nano partículas metálicas	82
Figura 39: Emaranhado com nano partículas metálicas	83

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores teóricos para porosidade NTC	26
Tabela 2: Parâmetros da síntese de NTC	33
Tabela 3:Parâmetros de purificação da amostra	40
Tabela 4: Dados de área superficial	71
Tabela 5: Dados sobre o volume dos poros	73
Tabela 6: Dados sobre o tamanho dos poros	73
Tabela 7: Difração de raios-X de partículas de Fe, Co e Ni	75

Lista de Equações

Equação1: Oxidação parcial sem catalisador	10
Equação 2: Oxidação parcial com catalisador	11
Equação 3: Gaseificação dióxido de carbono	11
Equação 4: Gaseificação monóxido de carbono	11
Equação 5: Reação de shift	11
Equação 6: Reforma a vapor	11
Equação 7: Reforma seca	11
Equação 8: Equação sintética	12
Equação 9: Vetor chiral	18
Equação 10: Diâmetro do NTC	18
Equação 11: Ângulo chiral	19
Equação 12: Frequência x diâmetro modo RBM	45
Equação 13: Biot-Savart	51
Equação 14: Comprimento de onda de de Broglie	53
Equação15: Função de particição	55
Equação16: Energia livre	55
Equação 17: Valor médio	56
Equação 18: Ocupação parcial	56
Equação 19: Escala de pressão	5 <mark>6</mark>
Equação 20: Grande função	56
Equação 21: Isoterma BET	57
Equação 22: Equação de Kelvin	60
Equação 23: Lei de Bragg	61
Equação 24: Fórmula de Scherrer	61
Equação 25: Relação Magnetização x Campo	80

1. Introdução

A última década do século passado e a primeira década deste século têm testemunhado uma crescente conscientização da sociedade sobre a importância do impacto que as emissões antrópicas (ou seja, causadas por atividades humanas), têm nas mudanças climáticas globais.

Desde o trabalho pioneiro de 1990 do IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change, estabeleceu-se a teoria vigente que diz que a emissões antropogênicas tem aumentado a concentração de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera e isto estaria causando um rápido aumento na temperatura do planeta e provocando mudanças climáticas. Como conseguência das divulgações deste trabalho, em 1992 durante a Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento no Rio de Janeiro, foi ratificado por mais de 155 países, inclusive o Brasil, o tratado UNFCCC - United Nations Framework Convention on Climate Change, onde pela primeira vez países de todo o mundo reconheciam o problema das mudanças climáticas e se comprometiam a estudar maneiras para controlar ou reduzir o aquecimento global. O passo a seguir foi o protocolo de Kyoto celebrado em 1997 onde pela primeira vez estabeleceu limites de emissão de gases de efeito estufa para 37 países industrializados e a Comunidade Econômica Européia. Estes limites são estabelecidos e acompanhados através dos Inventários Nacionais de Emissão de Gases de Efeito Estufa que cada país signatário deve elaborar e submeter à UNFCC. Com base nestes dados o IPCC elabora estatísticas sobre a participação por países e por setores no total de emissões globais de GEE Gases de Efeito Estufa. A figura 01 mostra o gráfico do relatório de 2004 com a participação nas emissões globais por setor da economia (IPCC INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE):



Emissões Antropogênicas Globais de GEE por Setor (2004)

Figura 1: Emissões Antropogênicas de GEE por Setor (IPCC INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE).

Observa-se que o setor que individualmente mais contribui para as emissões de GEE é o de transformação de energia. No entanto, igualmente importante é o impacto combinado que as emissões relativas às atividades agrícolas, transformação do solo (forestry) e de transporte têm neste total. Desta forma torna-se clara a importância e a oportunidade para os usos de matérias primas renováveis como fontes alternativas de energia, produzidas a partir de biomassas, em um esquema de mitigação dos efeitos do aquecimento global.

Apesar das dificuldades políticas que tem cercado as decisões nos foros internacionais é razoável supor que as restrições ambientais tendem a aumentar com o passar do tempo, o que servirá de incentivo regulatório e econômico a adoção de matérias primas renováveis seja para utilização como combustível seja como substituto na indústria petroquímica.

Além das preocupações ambientais outros fatores contribuem favoravelmente para o desenvolvimento de tecnologias para a exploração de biomassa. Um destes fatores é a busca dos países por segurança energética e a volatilidade dos preços do petróleo. A matriz energética mundial é baseada, majoritariamente em combustíveis de origem fóssil. Essas fontes de carbono representam recursos não renováveis e a produção de energia pela queima desses combustíveis é um dos fatores que mais contribuem para o aquecimento global.

Dos combustíveis de origem fóssil, o petróleo é o mais utilizado e além de literalmente mover a economia, baseada no transporte rodoviário, ferroviário, aéreo, marítimo e fluvial de mercadorias através de seus derivados combustíveis, o petróleo é a fonte inicial de matéria-prima para toda uma cadeia produtiva que envolve indústrias dos mais diversos setores. O petróleo é um recurso mineral formado por uma grande mistura de compostos. A partir do seu refino, são extraídos diversos produtos, como gasolina, diesel, querosene, gás de cozinha, óleo combustível e lubrificante, parafina e compostos guímicos que são matériasprimas para as indústrias de tintas, ceras, vernizes, resinas, extração de óleos e gorduras vegetais, pneus, borrachas, fósforos, chicletes, filmes fotográficos, fertilizantes e outras. Apesar de alguma disputa guanto ao assunto, estudos recentes estimam que a produção de petróleo já atingiu o seu pico, e que a partir de agora entrará em declínio (ALEKLETT, HOOK, et al., 2010). Nem as recentes ou futuras descobertas nem a utilização de fontes não convencionais de petróleo como de petróleo comprimido nos Estados Unidos e areias petrolíferas no Canadá, líquidos de gás natural e um salto na produção em águas profundas no Brasil devem ser capazes de reverter esta tendência (Sumário Executivo -World Energy Outlook, 2012). Isso implicará em expectativas cada vez maiores de oscilações de preço, além das possibilidades de instabilidades políticas no Oriente Médio, principal região produtora do mundo.

Pode se adicionar mais um fator que impulsiona a adoção de biomassa como fonte de energia que é o interesse dos governantes em reforçar a agricultura

domestica. Apesar de ter um crescimento mais lento, em relação às outras fontes de energia renovável, a biomassa continuará como a mais importante fonte renovável de energia primaria e também como a única fonte para a produção de combustíveis líquidos para transporte (ASSUNÇÃO, 2010).

1.1. Conversão de biomassa

O maior problema na utilização desta biomassa é que, devido ao seu volume e massa, há um enorme desafio logístico em se transportar este material dos centros produtores para as unidades de beneficiamento. Além disso, devido à heterogeneidade da origem das matérias primas há uma grande variação na composição química dos precursores da biomassa o que leva a uma variabilidade em relação ao valor energético, disponibilidade de subprodutos e consequentemente do valor por tonelada de cada biomassa.

De forma a contornar este problema a pirólise rápida da biomassa e a consequente produção de bio-óleos se apresenta como alternativa viável para o aproveitamento do potencial da biomassa existente. Este bio-óleo poderia ser transportado através de dutos ou caminhões até as refinarias, diminuindo desta maneira os problemas de logística envolvidos no transporte da biomassa.

A pirólise é um processo no qual ocorre decomposição térmica, a temperaturas moderadas, sem a presença de oxigênio, e com uma alta taxa de transferência de calor entre as partículas da biomassa e um baixo tempo de residência na fase vapor na área de reação (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). A biomassa é aquecida rapidamente a temperaturas entre 400 e 600 °C, as moléculas longas da biomassa, celulose, hemicelulose e lignina são destruídas produzindo gás permanente, vapor e alcatrão. A seguir os vapores são condensados obtendo-se um líquido, o bio-óleo (VAN ROSSUN, KERSTEN e VAN SWAAIJ, 2007). Como a pirólise rápida ocorre em temperaturas relativamente baixas os minerais e metais que constituíam a biomassa tendem a ficar no alcatrão de forma que se abre uma possibilidade para que este material seja reciclado no solo próximo. Outra vantagem é que removidas as impurezas que normalmente desativam os

catalisadores fica aberta a possibilidade de se aplicar processos de reforma para a melhoria do bio-óleo (VAN ROSSUN, KERSTEN e VAN SWAAIJ, 2007).

O bio-óleo assim produzido é uma composição complexa de multicomponentes de diferentes tamanhos de moléculas derivadas primariamente das reações de despolimerização e fragmentação dos três componentes principais de toda biomassa: celulose, hemicelulose e lignina (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

Assim a mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água, possuem em sua composição elementar mais semelhança com a biomassa precursora do que com óleos derivados de petróleo mineral. Apesar de ser um processo relativamente simples, pois depende apenas de temperaturas moderadas para realizar o craqueamento, a grande desvantagem da pirólise de biomassa é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, os quais o tornam levemente ácido (SUAREZ, MENEGHETTI, *et al.*, 2007).

Tipicamente na composição dos bio-óleos o oxigênio responde por 35-40 wt% de sua massa seca. Justamente devido à alta concentração de oxigênio resulta uma baixa densidade energética que chega a ser de 50% da densidade dos óleos minerais convencionais. Esta alta concentração de oxigênio dá conta também da relativa imiscibilidade dos bio-óleos com os hidrocarbonetos de origem mineral (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

Além de ácidos os bio-óleos em geral apresentam baixa volatilidade e baixo poder calorífico, principalmente devido à presença de água em sua composição. A água é o componente individual mais abundante nos bio-óleos e tem sua origem nas reações de desidratação que ocorrem durante o processo de pirólise e na umidade original da matéria prima utilizada (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). A a água contribui tanto negativamente quanto positivamente nas propriedades dos

bio-óleos. Negativamente, pois como já citado reduz o poder calorífico e aumenta o atraso na ignição do óleo, positivamente, pois a sua presença contribui para uma melhoria na viscosidade do bio-óleo e no caso de motores de combustão interna contribui também para um perfil mais homogêneo da temperatura no cilindro de um motor Diesel e consequentemente na redução da produção de NO_x (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

Outra característica do bio-óleo é a sua alta viscosidade. A viscosidade de bioóleos varia enormemente dependendo da matéria prima utilizada e na eficiência na captura dos elementos voláteis no processo de sua conversão. Esta viscosidade é bastante sensível à temperatura e decai rapidamente à medida que o bio-óleo é aquecido. A instabilidade química dos bio-óleos leva por vezes a um aumento da viscosidade dos mesmos após armazenamento (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

Por fim os bio-óleos apresentam uma corrosividade superior à apresentada por óleos de origem mineral. Isto se deve à presença em sua composição de ácidos orgânicos. Seu Ph esta em média em torno de 2 – 3, sendo que a corrosividade tende a aumentar à medida que o bio-óleo é aquecido chegando a afetar materiais como aço carbono e alumínio, estando imune apenas o aço inoxidável (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

Devido a todas estas características os bio-óleos são pouco atrativos para utilização imediata como combustível em motores à combustão interna. No entanto por ser essencialmente neutro no que diz respeito à emissão de CO₂ e por possuir um baixíssimo teor de enxofre, alguns projetos, fora do Brasil, têm sido levados a cabo com a utilização de bio-óleos como combustíveis em caldeiras.

Alguns processos são utilizados para se melhorar as características físicoquímicas dos bio-óleos. A utilização de catalisadores heterogêneos para melhorar a seletividade na reação diretamente no processo de pirólise é comum. As zeólitas ácidas são os catalisadores mais empregados. De acordo com a literatura o elevado número de sítios ácidos de Bronstead, principalmente grupos hidroxila (-OH) no interior dos poros, tendem a favorecer a formação preferencial de hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos cíclicos e lineares, com tamanho de cadeia próximo à faixa da gasolina (8-10 carbonos) (SUAREZ, MENEGHETTI, *et al.*, 2007). Além deste processo há o hidrotratamento a altas temperaturas e altas pressões de atmosfera de hidrogênio, mais ou menos como no tratamento dos cortes mais densos de petróleo, ele é utilizado para promover a eliminação do oxigênio em forma de água e na hidrogenação e/ou hidrocraqueamento de macromoléculas. Por fim há a conversão do bio-óleo em gás de síntese através de uma reforma (gaseificação) catalítica, assunto do próximo item.

1.2. Catálise da conversão de bio-óleos em gás de síntese.

A grande variabilidade em sua composição e suas características físico-químicas específicas tais como corrosividade, viscosidade, conteúdo de oxigênio, etc. dificultam o desenvolvimento de aplicações diretas dos bio-óleos sejam como combustíveis, sejam como precursores na produção de matérias-primas químicas. Uma das rotas de melhoria destas características consiste no processo de gaseificação.

Gaseificação é, em principio, a conversão térmica, em elevada temperatura e elevada pressão, na presença de vapor e ou oxigênio, de um material orgânico como: carvão, petróleo ou seus derivados, biomassa, gás natural, em um produto gasoso constituído principalmente de monóxido carbono e hidrogênio. O gás obtido do processo de gaseificação, chamado de gás de síntese, é uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, que pode ser utilizado para geração de energia elétrica e calor, síntese de amônia e metanol, produção de hidrogênio para uso em refinarias além de produtos químicos como fertilizantes e como combustíveis (ASSUNÇÃO, 2010) (VAN ROSSUN, KERSTEN e VAN SWAAIJ, 2007) (VAN ROSSUM e VAN SWAAIJ, 2009).

A figura 02 mostra o diagrama originalmente elaborado pelo NREL - *National Renewable Energy Labs – US Department of Energy* (DOE), reproduzido a partir do livro Química Verde no Brasil 2010-2030, com as potenciais rotas a partir de gás de síntese (capítulo 2, página 102)



Figura 2.6: Rotas potenciais a partir de gás de síntese Fonte: NREL



As reações essenciais, descritas nas equações a seguir, que fazem parte do processo de gaseificação são (VAN ROSSUN, KERSTEN e VAN SWAAIJ, 2007) (VAN ROSSUM e VAN SWAAIJ, 2009):

- Pirólise; ou decomposição termoquímica do material orgânico a elevadas temperaturas sem a presença de oxigênio.
- Oxidação parcial; é a combustão com mistura de oxigênio subestequiométrica que pode ocorrer na presença ou não de um catalisador, usualmente a temperaturas entre 800 e 900 °C.

As equações 1 e 2 representam o processo de oxidação parcial, sem e com a presença de um catalisador, respectivamente:

$$C_n H_n + \frac{2n+m}{4} O_2 \rightarrow nCO + \frac{m}{2} H_2 O \tag{1}$$

$$C_n H_n + \frac{n}{2} O_2 \to nCO + \frac{m}{2} H_2 \tag{2}$$

 Gaseificação do carbono; é a transformação do carbono contido no bioóleo em gás ao final do processo. As equações 3 e 4 representam a gaseificação na presença de oxigênio com transformação em dióxido de carbono e na presença de vapor d'agua com transformação e monóxido de carbono:

$$\boldsymbol{C} + \boldsymbol{O}_2 \to \boldsymbol{C}\boldsymbol{O}_2 \tag{3}$$

$$\boldsymbol{C} + \boldsymbol{H}_2 \boldsymbol{O} \to \boldsymbol{H}_2 + \boldsymbol{C} \boldsymbol{O} \tag{4}$$

 Reação de "shift" água/gás; a equação 05 representa a reação de "shift" que ocorre a partir de temperaturas de 350 °C.

$$\boldsymbol{CO} + \boldsymbol{H}_2 \boldsymbol{O} \leftrightarrow \boldsymbol{H}_2 + \boldsymbol{CO}_2 \tag{5}$$

Reforma seca ou a vapor; é a reação que controla primariamente a produção de hidrogênio e a redução da quantidade de metano gerado ocorre geralmente em temperaturas entre 700 e 1100 °C. As equações 6 e 7 representam a reforma a vapor e a reforma seca, respectivamente:

$$CH_4 + H_2 O \to CO + 3H_2 \tag{6}$$

$$CO_2 + CH_4 \rightarrow 2H_2 + 2CO \tag{7}$$

Todos estes processos são resumidos na equação a seguir (VAN ROSSUN, KERSTEN e VAN SWAAIJ, 2007):

$$C_x H_y O_z + \propto H_2 O_2 \rightarrow H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + C_{2+} + Alcatrão + C_{(s)}$$
 (8)

Onde $C_{(s)}$ dá conta de coque e C_{2+} são hidrocarbonetos com cadeias iguais ou maiores que dois carbonos.

Dependendo da aplicação pretendida é desejável obter-se controle no processo de produção da limpeza do gás de síntese (não tão necessário se o gás for utilizado como combustível para queima), e da sua composição, ou seja, da relação entre monóxido de carbono e hidrogênio.

De modo a se entender e controlar todos os processos envolvidos na catálise da conversão de bio-óleos em gás de síntese a literatura apresenta duas principais linhas de pesquisa no setor (VAN ROSSUN, KERSTEN e VAN SWAAIJ, 2007).

A primeira dá conta da necessidade de se entender melhor os mecanismos envolvidos em cada uma das reações e as interdependências entre as reações de forma a se obter, com a ajuda de catalisadores, uma maior seletividade dos produtos finais. A segunda estuda a engenharia do reator de gaseificação que pode ser de estágio único ou de estágios múltiplos, com catalizadores de leito fixo ou leito fluidizado. O interesse deste trabalho repousa na primeira linha de pesquisa.

Tendo em vista as condições extremas de temperatura, e particularmente no caso de reatores de leito fluidizado, a condição de atrito em que ocorre a síntese, tornase necessário o desenvolvimento de catalisadores com maior resistência estrutural e térmica.
A efetividade da ação dos catalisadores está diretamente relacionada com o seu tamanho. A figura 3 mostra a evolução das propriedades eletrônicas de pequenos agregados de cobre em função do seu tamanho. Os níveis de energia não evoluem de maneira uniforme à medida que o número de átomos aumenta. Os valores oscilam até o agregado atingir mais ou menos o tamanho de 50 átomos quando então os níveis de energia evoluem monotonicamente até o valor limite do sólido (FERREIRA e RANGEL, 2009). Portanto o tamanho da partícula tem influência na distribuição eletrônica do material.



Figura 3: Evolução das propriedades eletrônicas de pequenos agregados de cobre em função do seu tamanho (FERREIRA e RANGEL, 2009).

Dentre os fatores que ditam a ação de um catalisador o mais importante é a sua distribuição eletrônica. No entanto, não é possível extrapolar as atividades catalíticas de um determinado catalisador baseado somente na evolução de suas propriedades eletrônicas. Outros fatores entram em cena como, a influência do suporte a as interações eletrônicas entre suporte e catalisador, a estrutura cristalina do metal e a ocorrência ou não de "defeitos" em sua superfície que alterem a energia superficial.

Os catalisadores e suportes mais estudados no processo de conversão de biomassa são os seguintes (SUTTON, KELLEHER e ROSS, 2001):

- Nanocatalisadores de metais de transição:
 - \circ $\:$ Ni, Cu, Cr, Ir, Pt, Pd, Rh, Ru, Au, Fe e Co
- Suporte aos catalisadores
 - \circ Alumina (Al₂O₃)
 - Zeólitas ou minerais aluminosilicatos (Al₂SiO₅)
 - Magnesia ou óxido de magnésio (MgO)
 - Nanotubos de Carbono

Em particular chama a atenção a presença na lista acima dos elementos Ni²⁹ com configuração eletrônica $(3d^84s^2)$ e estrutura cristalina (fcc), Co²⁷ configuração eletrônica $(3d^74s^2)$ e estrutura cristalina (hexa) e Fe²⁶ configuração eletrônica $(3d^64s^2)$ e estrutura cristalina (bcc) que também são catalisadores ativos na produção de nanotubos de carbono de parede simples (NTPS).

2. Nanotubos de carbono

A história documentada dos Nanotubos de Carbono tem origem com as observações feitas em 1991, por lijima, no Laboratório da NEC, utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta-Resolução (IIJIMA, 1991). De fato, a história dos NTC é extremamente próxima ao desenvolvimento da produção de Fulerenos, e foi através de um reator de Arco Elétrico, utilizado para a síntese de Fulerenos, onde um eletrodo de grafite é evaporado, que lijima encontrou Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NTPM), conforme ilustrado na Figura 04, num depósito que é formado no cátodo do equipamento, e partir daí muitos cientistas no mundo todo começaram a trabalhar neste campo, estimulados pelas peculiares propriedades previstas para este material (IIJIMA, 1991).



Figura 4: Nanotubos de Carbono observados por lijima. Imagens obtidas por MET (IIJIMA, 1991).

Os NTC são geralmente produzidos por três técnicas principais: Método do Arco, Ablação à Laser e Deposição Química por Vapor (*CVD*), embora alternativas para obter NTC também existam (MONTORO e ROSOLEN, 2006). O objetivo da síntese e de obter uma grande quantidade destas nanoestruturas homogêneas e puras, ou seja, que a dispersão dos diâmetros e a variação dos comprimentos das estruturas produzidas sejam pequenas e que não estejam misturados com outras estruturas de Carbono que não sejam os próprios NTC (SCHNORR e SWAGER, 2011). Aliado a estas características do material, sempre se procura também desenvolver métodos que sejam mais econômicos e fáceis de reproduzir em escalas maiores, visando a sua efetiva utilização em aplicações práticas. Neste trabalho estaremos focados apenas no método do Arco visto ser este o método em que o GCA-DFA já possui experiência.

2.1. Características estruturais

Os NTC se dividem em dois tipos:

- Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (NTPS).
- Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NTPM).

O NTPS é basicamente um cilindro de átomos de carbono arranjados sobre uma rede *honeycomb*, como em uma única camada de grafite e com espaçamento aproximado Carbono-Carbono (0,1421 nm no grafite e 0,144 nm no NTC) e diâmetro que varia de 0,7 nm a 10 nm. Os NTPM podem ser considerados como uma coleção de NTPS concêntricos de diferentes diâmetros. Os NTC podem ser considerados como estruturas unidimensionais, pois, a razão entre o seu comprimento e seu diâmetro (relação de aspecto) pode ser tão grande quanto 10^4 - 10^5 .

Um fato importante sobre a estrutura do NTPS é a orientação dos hexágonos da rede *honeycomb* de grafite em relação ao eixo do tubo, esta classificação relativa à simetria do NTPS diz respeito se ele é a*chiral* ou *chiral*. Um NTPS é *achiral* quando sua imagem espelho é idêntica a original, existem dois casos em que isto ocorre como é observado na figura 5(a,b), que são os *armchair* e *zigzag*, respectivamente, já o NTPS *chiral* a imagem espelho não pode ser superposta a original, como pode ser observado na figura 5(c)



Figura 5: Estruturas teóricas dos NTPS: (a) NTPS *armchair*, (b) NTPS *zigzag* e (c) NTPS *chiral* (MAESTRO, 2005). A circunferência de qualquer Nanotubo pode ser expressa em termos do vetor *chiral* **C**_{*h*}:

$$\mathbf{C}_{h} = n\hat{\mathbf{a}}_{1} + m\hat{\mathbf{a}}_{2} \equiv (n,m) \tag{9}$$

Este vetor conecta 2 sítios cristalograficamente equivalentes de uma camada de grafeno 2D, conforme ilustrado na figura 5 e \hat{a}_1 e \hat{a}_2 são os vetores unitários da rede no espaço real, os vetores (*n*,0) ou (0,*m*) denotam Nanotubos *zigzag* e os vetores (*n*,*n*) denotam os Nanotubos *armchair*. E através do módulo do vetor *chiral* **C**_{*h*} pode-se calcular o diâmetro do Nanotubo em função de *n* e *m*:

$$d = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = \frac{a \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}}{\pi}$$
(10)

Onde: $\hat{a}_1 \cdot \hat{a}_1 = \hat{a}_2 \cdot \hat{a}_2 = a^2$ e $\hat{a}_1 \cdot \hat{a}_2 = \frac{a^2}{2}$

$$a = 1,44 \cdot \sqrt{3} = 0,249 nm$$



Figura 6: Rede honeycomb desenrolada de um NTPS (MAESTRO, 2005).

O ângulo *chiral* θ é mostrado na figura 6, este ângulo é tomado entre o vetor *chiral* \mathbf{C}_h e a direção *zigzag* e, devido à simetria hexagonal da rede *honeycomb* o ângulo *chiral* varia no intervalo $0^\circ \le \theta \le 30^\circ$. Este ângulo é definido tomando-se o produto interno entre \mathbf{C}_h e $\hat{\mathbf{a}}_1$:

$$\cos\theta = \frac{\mathbf{C}_{h} \cdot \hat{\mathbf{a}}_{1}}{|\mathbf{C}_{h}| \cdot |\hat{\mathbf{a}}_{1}|} = \frac{2 \cdot n + m}{2 \cdot \sqrt{n^{2} + m^{2} + n \cdot m}}$$
(11)

Em particular os NTPS *zigzag* e *armchair* correspondem a $\theta = 0^{\circ}$ e $\theta = 30^{\circ}$, respectivamente. O vetor de translação **T** também é mostrado na Figura 6, este vetor, o qual é normal a **C**_{*h*}, corresponde a intersecção do vetor **OB** com o primeiro sítio da rede da camada de grafeno 2D. E a célula unitária do NTPS no espaço real, é o retângulo *OAB´B* definido pelos vetores **C**_{*h*} e **T**. Outro fato que é ditado pela geometria particular dos NTC é a sua reatividade química. Este comportamento é explicado de duas formas. Primeiro pela piramidização no átomo de carbono e segundo pelo desalinhamento de orbitais π entre átomos adjacentes, como mostra a figura 07.

Observa-se que nas capas das extremidades de nanotubos fechados, bem como em fulerenos, apesar de também apresentarem o desalinhamento de orbitais π é o processo de piramidização que desempenha papel principal na reatividade química. As tensões induzidas pela piramidização fazem com que reações de adição covalentes sejam energeticamente favorecidas nestes sítios. Já na superfície lateral dos NTPS o mecanismo que predomina é o desalinhamento de orbitais π , este efeito junto com ligações não paralelas e nem perpendiculares ao eixo dos nanotubos levam a existência de tensões de torção na superfície do tubo. O alívio destas tensões regula em que extensão as reações de adição covalentes podem ocorrer. Os efeitos da piramidização e do desalinhamento dos orbitais π são inversamente proporcionais ao diâmetro do nanotubo, assim nanotubos de diâmetros menores são mais reativos do que nanotubos de diâmetros maiores (BANERJEE, HEMRAJ-BENNY e WONG, 2005).



Figura 7: a) um NTPS (5,5), b) ilustração do ângulo de piramidização θp, c) representação do desalinhamento do orbital π em um fulereno e em um NTPS (BANERJEE, HEMRAJ-BENNY e WONG, 2005).

2.2 Propriedades eletrônicas

Várias demonstrações de potenciais aplicações têm sido sugeridas para os NTC. Estas incluem o uso de NTC como materiais compósitos, emissores de campo, NTPS ou NTPM individuais anexados em pontas de Microscópio de Força Atômica para nanosondas, dispositivos nanoeletrônicos (diodos e transistores), armazenamento de Hidrogênio, intercalação com Lítio, suporte para catalisadores heterogêneos, etc.

As propriedades eletrônicas dos NTC são determinadas em grande parte por sua estrutura unidimensional. A hibridização das ligações dos átomos de carbono produz uma estrutura eletrônica única e efeitos diferentes de agrupamento são observados devido à helicidade que é a forma como a folha de grafite é dobrada introduzindo modificação na nuvem π elétron, o que explica o seu comportamento. Eles têm algumas propriedades elétricas interessantes, uma delas é que o NTC pode exibir características de um metal ou semicondutor, dependendo do seu vetor *chiral*, as diferenças nas propriedades de condução são causadas pela estrutura molecular que resulta em diferentes estruturas de banda e, portanto em um *GAP* diferente.



A figura 8 mostra um mapa dos NTC metálicos e semicondutores.

Figura 8: Mapa dos NTC metálicos e semicondutores: metálico (verde) e semicondutor (amarelo e azul) (HERSAM, 2008).

Se os índices chirais forem tais que n = m, nanotubo tipo armchair , ou onde n - m = 3j, onde j= 1,2,3..., os nanotubos tem características metálicas e são representados em verde na figura na figura 8. Se os índices chirais forem n - m = 3j - 1, representados na figura em amarelo ou n - m = 3j - 2, representados na figura em azul os nanotubos apresentam comportamento semicondutor e o bandgap é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo. Nanotubos onde o índice chiral m = 0 são conhecidos como tipo zigzag e podem apresentar comportamento metálico ou semicondutor.

Na prática impurezas e defeitos estruturais como pentágonos, heptágonos e vacâncias alteram estas propriedades. Por exemplo, ligações covalentes nas paredes laterais criam um gap no nível de Fermi transformando NTPS metálicos em semicondutores.

2.3 Propriedades de adsorção

No caso de um único plano de grafite a área superficial específica é de 1315 m²/g ou se ambos os lados forem considerados, de 2630 m²/g (MAESTRO, 2005). No caso de uma amostra de NTC, a área superficial específica exposta ao gás depende do número de camadas. Além disso, ao se dobrar sobre si, a folha de grafeno induz alterações na nuvem π eletrônica, o que reduz as interações laterais na face externa, reduzindo consequentemente o calor de adsorção (FERREIRA e RANGEL, 2009).

A adsorção de um gás sobre uma superfície é consequência do campo de força na superfície do sólido, o qual atrai as moléculas do gás ou vapor. As forças de atração podem ser principalmente de dois tipos: Físicas (fisissorção) ou Químicas (quimissorção) (MAESTRO, 2005).

No caso de fisissorção estão envolvidas forças intermoleculares (interação de Van de Waals), que são flutuações ressonantes na distribuição de carga. Esta interação é composta de dois termos: um termo atrativo, o qual diminui com a distância entre a molécula e a superfície com uma potência de –6, e um termo repulsivo, o qual diminui com a distância com uma potência de –12. A energia potencial da molécula apresenta um mínimo em uma distância de aproximadamente um raio molecular do adsorbato (gás ou vapor) (MAESTRO, 2005).

No caso da quimissorção estão envolvidas forças de valência do mesmo tipo das que operam na formação de compostos químicos. A adsorção ou não de uma partícula à superfície é ditada pela energia livre de Gibbs, $\Delta G = \Delta U + V\Delta P - T\Delta S$ a entalpia é dada por $\Delta H = \Delta U - V\Delta P$. Logo $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Da segunda Lei $\Delta G < 0$ reação espôntanea, $\Delta G = 0$ equilibrio e $\Delta G > 0$ reação não ocorre sem ajuda (SOMORJAI, 1994). Assim para $\Delta G < 0$, implica que $\Delta H < 0$ e como a molécula ou partícula ao se ligar à superfície do

nanotubo reduz o numero de estados acessíveis, então $\Delta S < 0$, o que implica que $|\Delta H| > [T\Delta S]$. Ou seja, o processo de quimissorção resulta de uma reação exotérmica.

Na natureza os NTPS não se formam isoladamente, mas sim em agregados ou "bundles" ou ainda em formato de cordas emaranhadas. Deste modo deve se considerar as superfícies exteriores e interiores destes agregados (SERP, CORRIAS e KALCK, 2003). A figura 09 mostra a visão superior de um agregado de NTPS com seus sítios de adsorção representados:



Figura 9: Sítios de adsorção de NTPS (SERP, CORRIAS e KALCK, 2003).

Observa-se que a adsorção, nos NTPS, pode ocorrer dentro dos tubos (C), nos canais intersticiais entre os tubos (D), na superfície externa (A) ou nos sulcos formados pelo contato entre tubos adjacentes na parte externa do agregado (B). Nos nanotubos de paredes múltiplas, os sítios de adsorção são constituídos por poros agregados, dentro dos tubos ou nas paredes externas (FERREIRA e RANGEL, 2009).

A tabela 01 apresenta resultados sumarizados sobre a natureza microporosa dos NTPS e mesoporosa dos NTPM. Apenas com intuito didático é feita uma comparação com carvão ativado:

Tabela 1: Valores teóricos para porosidade NTC. Adaptado de (SERP, CORRIAS e KALCK, 2003), (CAPOBIANCO,
COUTINHO e LUENGO, 2004).

Тіро	Porosidade (cm ³ g ⁻¹)	Área superficial (m² g⁻¹)	Resistência térmica (ºC)
NTPS	Microporos V _{micro} 0.15-0.3	400-900	~800
NTPM	Mesoporos V _{micro} 0.5-2	200-400	~650
Carvão Ativado	Microporos V _{micro} 0,4 -0,8	700-1200	~500-600

2.4 Propriedades mecânicas e estabilidade térmica

É conhecido que a resistência à tensão das fibras aumenta, quando elas são cada vez mais grafitizadas ao longo de seu eixo. Portanto, os NTPS seriam as fibras mais resistentes na natureza (ROMERO, LUENGO, *et al.*, 2002). Em teoria os nanotubos de carbono podem possuir propriedades mecânicas notáveis tais como uma resistência a tração cerca de 100 vezes maior com um peso cerca de seis vezes menor que o do aço. Foram realizadas medidas do módulo de Young de NTPS com diâmetros entre 1.0 e 1.5 nm resultando com um valor médio do módulo de Young de 1.25 TPa, aproximadamente 1000 vezes maior que do aço (ROMERO, LUENGO, *et al.*, 2002). Além disso, apresentam grande flexibilidade, podendo ser dobrados por diversas vezes a ângulos de até 90° sem apresentar qualquer dano a sua estrutura (SERP, CORRIAS e KALCK, 2003).

Estas predições são teóricas, na natureza os nanotubos apresentam deformações e impurezas em sua estrutura que não permitem que tais valores teóricos sejam alcançados, no entanto a resistência mecânica deste material é ainda bastante elevada. Mudanças estruturais podem ser observadas somente quando submetidos a pressões maiores que 1.5 GPa, abaixo deste valor as alterações são totalmente elásticas (SERP, CORRIAS e KALCK, 2003).

Outra característica interessante dos NTC é que sua resistência à condução elétrica ou térmica é determinada por aspectos de Mecânica Quântica e foi provado serem independentes do seu comprimento. Sua condutividade térmica é de ~ 2000 W/mK que é 5 vezes maior que a do cobre, 400 W/mK.

Estudos realizados através de análises termogravimétricas mostraram que os nanotubos de carbono são mais resistentes à oxidação que o carbono ativado,

porém menos estáveis do que grafite. Neste caso especulasse que a presença de partículas metálicas remanescentes da formação dos nanotubos pode atuar como catalisadores na gaseificação do carbono reduzindo a temperatura em que a máxima gaseificação ocorre (SERP, CORRIAS e KALCK, 2003). Valores medidos para NTPS foram de 800°C para uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com uma concentração de metal maior que 1%. Já para os NTPM os valores obtidos foram de 650°C para uma taxa de aquecimento de 1 °C/min, com uma concentração de metal maior que 7,5% (SERP, CORRIAS e KALCK, 2003).

3. Metodologia experimental

3.1. Síntese dos Nanotubos

O Método do Arco fornece um modo simples para se gerar altas temperaturas necessárias para a sublimação de átomos de Carbono em um plasma. Condições típicas de operação para a síntese de NTC incluem o uso de eletrodos de grafite de 5-20 mm de diâmetro separados por poucos milímetros com uma diferença de potencial de 22-25 V entre os eletrodos e uma corrente contínua de 80-100 A entre os mesmos. O Arco Elétrico é operado tipicamente em uma atmosfera de Hélio, este gás é utilizado devido a elevada condutividade térmica. Experimentos mostram que variando a pressão observa-se um aumento na produção de nanotubos, mas isto ocorre até aproximadamente a faixa de 66.661,18 pascals, a partir deste ponto o aumento da pressão não melhora o rendimento. Na figura 10 é apresentado um diagrama esquemático do interior do reator a Arco Elétrico.



Figura 10: Imagem do reator de arco elétrico (MAESTRO, 2005).

O aparato experimental utilizado é apresentado na figuras 11 e 12. Em primeiro plano na figura 11 são mostrados o suporte do reator acoplado à rede de gás hélio e vácuo, bombas mecânica e difusora, além de conexões elétricas e de resfriamento liquido do reator. No topo do reator há um motor de passo que controla a distância dos eletrodos durante a síntese. Com a formação de NTC, o comprimento do eletrodo positivo (ânodo) diminui, e um depósito se forma sobre o eletrodo negativo (cátodo).

À medida que o anodo diminui aumenta o espaço entre os eletrodos e consequentemente a resistência, portanto há uma diminuição na corrente. O sistema computadorizado detecta estas alterações e ativa um motor de passo localizado no topo do reator de forma a manter a distância entre os eletrodos, e consequentemente a corrente e as condições de síntese estáveis.

Em segundo plano, ainda na figura 11, está a UPC (Unidade de Potencia e Controle, PI0803439-7) e as terminações do PLC Programmable Logical Controller.



Figura 11: Reato	r automatizado	para síntese	de NTC do GCA.
------------------	----------------	--------------	----------------

A figura 12 mostra a UPC aberta onde pode ser visto o transformador de corrente, o conversor de comunicação de analógico para digital, a unidade de interface homem máquina e o PLC. Este PLC é conectado por rua vez, via rede ethernet, a um micro computador com a linguagem de automação Ladder de onde os parâmetros da síntese são controlados.



Figura 12: Detalhe da fonte de corrente e do PLC.

Para a síntese de NTPM, não existe a necessidade da utilização de catalisadores e os NTPM são encontrados em feixes na região interna do depósito de Carbono. Para se obter NTPS existe a necessidade da utilização de catalisadores que incluem metais de transição tal como **Co, Ni, Fe, que também possuem ação catalítica na gaseificação de bio-óleos**, ou terras raras como Ce e Y, misturas como Fe/Ni, Co/Ni e Y/Ni e compostos intermetálicos como CeNi₂, Zr(Co_{0.5}Ni_{0.5})₂, Zr(Fe_{0.5}Ni_{0.5})₂ e outros (MAESTRO, 2005), (ROMERO, LUENGO, *et al.*, 2002).

Nesta tese utilizou-se Fe:Co:Ni na razão molar (1:1:1). Inicialmente foi preparado uma mistura de catalisadores a partir de pós de Fe, Co e Ni com elevado graus de pureza. A seguir a partir de uma massa fixa estipulada para um dos metais a razão molar foi calculada e as massas dos demais catalisadores definida. Foram preparados dois lotes de aproximadamente 9 g de mistura de catalisadores. A seguir foi adicionado à mistura pó de grafite oriundo dos eletrodos. Este pó foi obtido durante o processo de perfuração do eletrodo de carbono, recolhido e adicionado à mistura de catalisadores, a mistura foi diluída em um pó de grafite na razão mássica 5:1 (Grafite/catalisador).

Quantidades da ordem de gramas de NTPS têm sido relatadas utilizando-se esta técnica. A maior concentração de NTPS está localizada em torno do cátodo, numa região que é denominada de colar e na parede superior do reator.

Apesar de a síntese de NTPS ser uma técnica razoavelmente conhecida e controlada pelos pesquisadores do GCA, foram testadas algumas variações durante o processo de síntese que são descritas na tabela 2, a seguir:

Amostras		S1	S2	S3	S4	S5
Eletrodo de grafite	Composição	UF4S	UF4S	SGL	SGL	SGL
	Diâmetro (mm)	6,35	6,35	6,35	6,35	6,35
	Comprimento (mm)	76,2	76,2	101,6	76,2	76,2
	Diâmetro do furo (mm)	3.4	3.0	3.0	3.0	3.0
	Comprimento do furo (mm)		70.0	70.0	70.0	70.0
	Massa cheio (g)	4,2416	4,6481	4,611	4,693	4,6334
	Massa vazio (g)	2,8578	3,0527	2,9998	2,9975	2,9948
Mistura Catalisadora	Massa (g)	1,3838	1,5954	1,6112	1,6955	1,6386
	Composição do	Fe-Co-	Fe-Co-	Fe-Co-	Fe-Co-	Fe-Co-
	catalisador	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni
	Razão mássica	(1:1:1)	(1:1:1)	(1:1:1)	(1:1:1)	(1:1:1)
	Razão					
	Catalizador/Grafite	5/1	5/1	5/1	5/1	5/1
Síntese de Nanotubos	Gás usado	He	He	He	He	He
	Pressão Inicial (Pa)	60.795	60.795	60.795	60.795	60.795
	Pressão Final (Pa)	75.993,75	75.993,75	75.993,75	70.927,5	70.927,5
	Corrente (A)	100	100	100	100	100
	Voltagem (V)	48 -15	28 - 24	28 - 35	26 - 30	27 - 30
	Razão Step motor (cm/s)	1,40E-02	1,40E-02	1,40E-02	1,63E-02	1,63E-02
	Data da síntese	27/2/2012	2/3/2012	5/3/2012	7/3/2012	8/3/2012

Tabela 2: Parâmetros da síntese de NTC.

Das variações testadas, a única que produziu efeitos macroscópicos perceptíveis foi à troca do eletrodo de grafite. Nas duas primeiras sínteses foram utilizados eletrodos antigos, adquiridos a mais de quinze anos e que estavam disponíveis no laboratório, do fornecedor *Carbon of America*, grade UF-4S, densidade 1.76 g/cm³, resistividade de 16 μ Ωm. As amostras obtidas a partir deste eletrodo apresentaram um comportamento marcadamente hidrofóbico, não sendo possível que fossem dissolvidas na primeira etapa da fase de purificação. Portanto as amostras S1 e S2 foram descartadas.

Com a substituição dos eletrodos por eletrodos adquiridos do fornecedor *SGL Carbon Group*, com densidade 1,83 g/cm³ e resistividade de 13 $\mu\Omega$ m, foi possível produzir amostras com comportamento hidrofílico que puderam ser utilizadas no processo de purificação.

3.2. Purificação dos Nanotubos

Como em outros métodos de síntese também no Método do Arco os NTC são encontrados misturados com outros materiais, como carbono amorfo, fulerenos, partículas de grafite, partículas metálicas, restos dos catalisadores metálicos, encapsuladas ou não em carbono. E como essas impurezas interferem nas propriedades desejadas dos NTC, depois da síntese de NTC o problema que surge é sua purificação, pois, para as aplicações se tornarem possíveis há a necessidade de ter uma grande quantidade do material puro. Basicamente as técnicas de purificação se dividem em dois tipos: separação seletiva de estrutura e separação seletiva de tamanho. A primeira tem por objetivo separar os NTC das impurezas, enquanto a segunda visa dar mais homogeneidade na distribuição de diâmetro e tamanho dos NTC. Mas a maioria das tentativas de se realizar a purificação está concentrada na separação seletiva de estruturas. Três métodos básicos têm sido utilizados com sucesso limitado para a purificação de NTC: método de fase gasosa, método de fase líguida e método de intercalação. Técnicas de química como filtragem, cromatografia e centrifugação têm sido tentadas, mas ainda não se mostraram suficientemente efetivas (HOU, LIU e CHENG, 2008).

O método em fase gasosa remove nano partículas e Carbono amorfo na presença de NTC pela oxidação, que pode ocorrer em ar, oxigênio ou dióxido de Carbono. A reação de oxidação para NTC é termicamente ativada com uma energia de 225 kJ/mol em ar. Os NTC obtidos por este método de purificação são geralmente NTPM com diâmetros na faixa de 2-20 nm e comprimentos que variam de 10-1000 nm, e os tubos de diâmetros menores tendem a ser oxidados com as nano partículas.

O método em fase líquida remove as nano partículas e outras formas de Carbono indesejáveis com algum sucesso utilizando KMnO₄, K₂Cr₂O₇ e HNO₃. Este método

tende a ser mais produtivo do que o anterior, mas resulta em NTC de comprimentos menores. A intercalação, de amostras de NTC não purificadas, com CuCl₂-KCl resulta na intercalação de nano partículas e outras espécies de Carbono, mas não os NTC. E a subsequente remoção do material intercalado pode ser realizada.

Existe uma diversidade muito grande de técnicas que foram utilizadas na tentativa de purificar os NTC, e foram alcançados diversos resultados. Muito cuidado deve ser tomado na escolha da técnica a ser utilizada, já que a sua eficácia dependerá e muito da composição e quantidade da amostra, o que poderá implicar em ajustes nas variáveis do processo, como a temperatura e o tempo, em cada caso. O que é desejado é que a técnica empregada apenas elimine o que não for NTC, sem causar efeito nenhum aos próprios NTC, porém o que se tem observado é que existe a influência dos processos (e às vezes de forma devastadora) sobre as amostras (HOU, LIU e CHENG, 2008).

Por fim, ainda é grande a possibilidade de ser necessária a utilização de uma combinação de diferentes técnicas para se obter um resultado satisfatório, mas para alcançar tal resultado, ainda é necessário desenvolver uma metodologia de síntese eficaz e reprodutível.

No caso deste experimento foi utilizada uma adaptação das técnicas desenvolvidas por Montoro e Rosolen (MONTORO e ROSOLEN, 2006) e Cho e colaboradores (CHO, KIM, *et al.*, 2009).

Montoro e Rosolen desenvolveram um processo especialmente voltado para a purificação de NTPS sintetizados a partir da técnica de arco elétrico (MONTORO e ROSOLEN, 2006). Os passos do processo são descritos pela figura a seguir:



Figura 13: Diagrama com etapas do processe de purificação NTPS (MONTORO e ROSOLEN, 2006).

Cada etapa descrita tem a finalidade de se remover um determinado tipo de produto secundário da síntese. A primeira etapa é um banho de refluxo em tolueno para remoção de fulerenos e materiais solúveis. A segunda etapa é uma oxidação em fase líquida com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em uma solução a 10%, que tem como objetivo a remoção do carbono amorfo. A terceira etapa descreve um ataque ácido feito a temperatura ambiente, nesta etapa a amostra é submetida a um banho de ultrassom diluída em uma mistura de HF (48%), HNO₃ (98%) e do surfactante SDS (Sodium Dodecyl Sulfato). Por fim a amostra é novamente diluída com ajuda de ultrassom com SDS e a fase sobrenadante é filtrada. Ao final das etapas que envolvem diluição é feita uma filtragem e lavagem da amostra com água deionizada e cetona seguida de secagem controlada a ar. O processo todo é descrito como tomando aproximadamente 20 horas para ser concluído.

Cho e colaboradores desenvolveram também um processo voltado especificamente para a purificação de NTPS sintetizados pela técnica de arco elétrico (CHO, KIM, *et al.*, 2009). De forma a reduzir o tempo de processamento, que em geral leva mais de um dia, o novo processo propõe uma inversão na

ordem normal de purificação adotada na eliminação dos produtos secundários da síntese. Assim inicialmente é proposta uma diluição da amostra em uma solução aquosa de HF a 3M, ataque ácido, à temperatura ambiente. A seguir a amostra é submetida a um único processo de filtragem durante o qual é submetida continuamente a um banho de ultrassom. O restante da amostra no filtro é então diluída em água deionizada até homogeneização e é novamente filtrada, sendo este a única etapa de lavagem e filtração em todo o processo. A seguir a amostra de oxidada em fase gasosa em um forno a 430 °C por uma hora em atmosfera de N₂ saturada de umidade. Desta forma o processo tem o seu tempo reduzido para aproximadamente 5 horas, principalmente devido à eliminação das diversas etapas de filtragem, lavagem e secagem da amostra prevista nos processos anteriores.

Neste caso em particular evitamos a fase de ataque ácido porque em geral este introduz grupos funcionais na superfície dos NTPS, o que leva a uma alteração das características eletrônicas da região e consequente enfraquecimento da estrutura dos NTPS.



Figura 14: Pesagem do material bruto para diluição.

A figura 14 mostra o início do processo com a pesagem do material bruto retirado do reator de arco elétrico. Um dos objetivos é a obtenção de NTPS com a estrutura cristalina o mais perfeito possível de forma a reter suas qualidades estruturais e de condução de carga para ação na catálise. Deste modo seguindo a ideia da etapa 02 de Monteiro e Rosolen foi feito uma oxidação em fase líquida com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em solução.



Figura 15: Aparato utilizado no processo de oxidação em fase liquida.

As figuras 15 e 16 apresentam o aparato utilizado nesta etapa. A partir de uma solução comercial de H₂O₂, Merck a 30%, foram testadas diversas diluições de amostras de fuligem de diferentes partes do reator. Em apenas um caso, amostra 6, a solução foi feita utilizando-se HCI em uma diluição 3M.



Figura 16: Vista superior banho de ultrassom com temperatura controlada.

As primeiras tentativas foram feitas com diluição inicial mediante agitação em temperatura de 70°C, seguida de banho de ultrassom. Devido à grande perda de material, que aderia às paredes do becker durante a fase de agitação, a parte da agitação térmica foi abandonada seguindo direto para o banho de ultra-som em temperatura controlada. As diversas variações do procedimento que foram testadas estão descritos na tabela 3, a seguir.

Amostra	P1	P2	P3	P4	P5
Concentração H ₂ O ₂	20 volumes	10 volumes	10 volumes	50 volumes	20 volumes
Volume H ₂ O ₂	10	10	10	50	10
Volume total (ml)	60	110	120	100	60
Massa inicial (g)	0,1039	0,1	0,1008	0,065	0,0998
Origem	Amostra N-D03 13-09-11 colar +catodo	Amostra N-D02 06-09-11 parede	Amostra N-D02 06-09- 11 parede	Amostra 21-02-12 colar + catodo	Amostra 21-02- 12 parede interna
ΔT Agitação (h)	1	1			
Temp Agitação (ºC)	60	70			
ΔT Ultrassom (h)	1	1	2	5	5
Temp Ultrassom (ºC)	ambiente	ambiente	60	70	70
Filtragem	vácuo	´vácuo			
Secagem	24h a temperatura ambiente	estufa 2 h a 120⁰C	estufa 2h a 100°C seguido de 48h a temp ambiente	48h a temp ambiente	48h a temp ambiente

Tabela 3: Parâmetros de purificação da amostra.

ΔT Calcinação	2 h	2 h	2 h	2 h	2 h
Temp Calcinação (ºC)	450°C	450°C	450°C	450°C	450°C
Massa final (g)	0,0108	0,0119	0,0092	0,0168	0,021
	P6	P7	P8	P9	P10
Concentração H2O2	HCI 3M	20 volumes	20 volumes	20 volumes	20 volumes
Volume H2O2 (ml)	50	30	30	30	30
Volume total (ml)	200	180	180	180	180
Massa inicial (g)	0,0639	0,1008	0,1011	0,1012	0,4876
Origem	Amostra 28-02- 12 parede superior	Amostra 28-02- 12 colar + catodo	Amostra 01-03-12 parede superior	Amostra 01-03-12 colar + catodo	Amostra 07-03- 12 catodo + parede superior
ΔT Agitação (h)					
Temp Agitação (ºC)					
ΔT Ultrassom (h)	2	3	2	2	2
Temp Ultrassom (ºC)	80	70	70	70	70
Filtragem	vácuo	vácuo	vácuo	vácuo	vácuo
Secagem	ao ar 24 h	ao ar 48 h	ao ar 24 h	ao ar 24 h	ao ar 24 h
ΔT Calcinação	2 h	2 h	2 h	2 h	2 h
Temp Calcinação (ºC)	450°C	450°C	450°C	450°C	450°C
Massa final (g)	0,0397	0,0194	0,0126	0,0479	0,1605

Os melhores resultados foram obtidos quando optamos por iniciar a purificação com diluição em banho de ultrassom por duas horas à temperatura de 70°C, em uma solução de H_2O_2 com água deionizada a uma diluição de 1:5. Sendo assim as amostras P5 e P7 a P10 foram combinadas para que se pudesse obter uma amostra com massa significativa. As amostras foram então filtradas com o auxílio de vácuo, e um kitasato com um filtro de papel circular da marca Whatman, gradação GF/C, de porosidade média 1,2 µm, em um funil de vidro de 7 cm de diâmetro. Devido à sua elevada razão de aspecto espera-se que os NTPS fiquem aderidos à superfície do filtro de papel, sendo filtrados os materiais carbonosos amorfos. O filtro de papel foi então removido do funil e lavado abundantemente em água deionizada. O material desta lavagem foi recolhido em placas de vidro, tipo placa de Petri, que foram deixadas para secar, em temperatura ambiente, dentro da capela por 24 horas. O pó resultante foi raspado do fundo das placas de Petri e recolhido.

A figura 17 apresenta o forno utilizado para a oxidação em fase gasosa como proposto por Cho (CHO, KIM, *et al.*, 2009).



Figura 17: Forno utilizado na oxidação em fase gasosa.

Nesta fase a amostra combinada foi calcinada a uma temperatura controlada de 450 °C, por duas horas, em uma atmosfera de Nitrogênio. Observou-se pouca ou nenhuma perda de material durante esta etapa.

Este tratamento simplificado intencionalmente visa não remover as partículas metálicas resíduos da síntese. A expectativa é que estas partículas também tenham ação catalítica na síntese de bio-óleos ficando a questão sobre a distribuição e tamanho das mesmas em aberto para ser verificada na fase de caracterização das amostras.

3.3. Caracterização das Amostras

As seguir as técnicas utilizadas para caracterização das amostras são apresentadas.

3.3.1. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica rápida e relativamente fácil de aplicar na caracterização de amostras, se baseia no espalhamento inelástico de luz monocromática devido à interação dos fótons do laser com os fônons da estrutura cristalina. No caso de NTC observam-se condições de ressonância do espectro causadas quando a densidade de estados eletrônicos (DOS) se torna alta para faixas bem estreitas de energia, estes picos são causados pelas chamadas singularidades de *van Hove*. A ressonância no espalhamento Raman ocorre quando a energia de excitação do laser utilizado é igual às energias de transições ópticas permitidas do material, ou seja, as energias entre os picos das singularidades de *van Hove*.

Cada NTC, caracterizado pelos seus vetores quirais (*n*,*m*) e pelo seu diâmetro, apresentam energias de transição ópticas únicas para as suas bandas de valência e condução e consequentemente uma assinatura única de energias de transição eletrônicas permitidas, chamadas de E_{ii}, entre as suas bandas de valência e condução (DRESSELHAUS, DRESSELHAUS, *et al.*, 2005) (JORIO, PIMENTA, *et al.*, 2003). Desta forma o NTC se comporta como uma macro molécula com níveis de energia bem definidos a cada singularidade de *van Hove* (JORIO, PIMENTA, *et al.*, 2003).

Assim, utilizando um gráfico tipo *Kataura*, como mostrado na figura 18, pode se inferir que tipo de NTPS, semicondutores ou metálicos, e quais diâmetros médios poderão ter uma resposta ressonante, dependendo da energia do laser utilizado.



Figura 18: Kataura Plot com indicação da energia do laser utilizado para caracterização (JORIO, PIMENTA, et al., 2003).

O espectro Raman é particularmente rico em informações sobre a estrutura e propriedades dos NTC (JORIO, PIMENTA, *et al.*, 2003). Dentre as regiões do espectro duas faixas apresentam particular interesse. Primeiro entre 1280 e 1330 cm⁻¹ onde se encontra a chamada banda-D que é geralmente atribuída à presença de carbonos desordenados do tipo amorfo não grafitizados e a defeitos na estrutura dos NTC. A segunda é a banda tangencial e se localiza na região entre 1500 e 1600 cm⁻¹, é a chamada banda G, em analogia com as bandas observadas no grafite com hibridização sp² (NASCIMENTO, 2011).

A banda G apresenta dois componentes diferentes, aquele relacionado com a mudança para baixa frequência e associado com as vibrações ao longo da direção da circunferência do nanotubo G⁻ e a componente associada a altas frequências G⁺ atribuídas a vibrações no sentido dos eixos dos NTC.

No caso particular de NTPS há ainda uma terceira região de interesse que fica entre 100 e 300 cm⁻¹, a chamada RBM *Radial Breathing Mode,* esta banda da conta de vibrações no sentido axial da estrutura cristalina. A figura 19 apresenta as vibrações das estruturas de NTPS para o RBM e os modos da banda G. A presença de modos radiais de vibração (RBMs) é considerada a prova da presença de NTPS em uma amostra. Características sobre o diâmetro dos tubos podem ser inferidas baseadas nas variações de frequência da banda RBM.



Figura 19: Vibrações das estruturas para o RBM e os modos da banda G (JORIO, PIMENTA, et al., 2003).

O modo RBM pode ser usado para se estudar o diâmetro dos nanotubos I através de sua frequência ω_{RBM} , e a intensidade do espectro RBM podem fornecer informações sobre a sua estrutura eletrônica (DRESSELHAUS, DRESSELHAUS, *et al.*, 2005).

A relação de dependência entre a frequência ω_{RBM} e o inverso do diâmetro é representada pela equação empírica:

$$\varpi_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \tag{12}$$

Onde A e B são constantes. Para grupos de NTPS com um diâmetro médio na faixa de d_t = $1.5 \pm 0.2 \text{ } nm$, A = $234 \text{ } cm^{-1} \text{ } nm$ e B = $10 \text{ } cm^{-1}$ foram relatados, onde B é um desvio para cima da frequência atribuído a interação tubo-a-tubo. Já para NTPS isolados em um substrato de Si os valores de A = $248 \text{ cm}^{-1} \text{ } nm$ e B = 0

foram encontrados (JORIO, PIMENTA, *et al.*, 2003). Duas observações adicionais são que os valores de A e B são obtidos através do *fitting* da curva, e que para valores do diâmetro dos nanotubos maiores que 1 *nm* e menores que 2 *nm* ambas as formulações apresentam resultados idênticos (DRESSELHAUS, DRESSELHAUS, *et al.*, 2005).

Como vários NTPS podem contribuir ao mesmo tempo para um espectro ressonante Raman a literatura afirma que para uma completa caracterização da distribuição de diâmetros de uma amostra deve se medir o modo RBM com várias linhas de laser diferentes (JORIO, PIMENTA, *et al.*, 2003).

Dentre outras possibilidades, pode se utilizar a banda G para medir o diâmetro dos NTC, embora esta medida seja menos sensível do que a realizada pela banda RBM. Neste caso a frequência do pico G^+ é praticamente independente do diâmetro do nanotubo, enquanto a frequência do pico G^- diminui de valor à medida que diminui o diâmetro do nanotubo e esta redução se torna mais pronunciada à medida que aumenta a curvatura do nanotubo, conforme a figura 20 (JORIO, PIMENTA, *et al.*, 2003).



Figura 20: Relação de dependência entre frequências dos picos G+ e G- e o diâmetro de NTPS isolados (JORIO, PIMENTA, *et al.*, 2003).

Além disso, pode-se inferir se o NTPS são metálicos ou semicondutores, simplesmente pela análise do pico da banda G⁻ (DRESSELHAUS, DRESSELHAUS, *et al.*, 2005). O pico G⁻ apresenta-se mais alargado em NTPS metálicos, este alargamento é associado à presença de elétrons livres nos NTPS de caráter metálico (JORIO, PIMENTA, *et al.*, 2003). Os valores das frequências da banda G⁻ apresentam uma correlação com o diâmetro do tubo, fato que não se observa nos picos de frequência da banda G⁺, quanto menor o diâmetro do tubo menor o valor da frequência observada na banda G⁻.

Ainda não é possível se inferir sobre a qualidade de uma amostra apenas baseado na razão entre as intensidades da banda D e banda G, ou seja, ainda não há uma correlação entre a presença da banda D e os diferentes tipos de defeitos estruturais nos nanotubos tais como heptágonos-pentágonos, kinks, impurezas, vacâncias e hetero-atomos e etc (JORIO, PIMENTA, *et al.*, 2003). A presença de um pico na banda D de intensidade próxima ao da banda G, geralmente indica a presença de carbono amorfo na amostra.

A caracterização através da espectroscopia Raman foi realizada em um sistema Jobin Yvon T6400, com um lazer azul, de λ = 487,99 *nm* (2,56 eV) com uma potência nominal de 15 mW. As medidas foram feitas no equipamento do Grupo de Propriedades ópticas e Magnéticas do DEQ Departamento de Eletrônica Quântica do IFGW/Unicamp.

Foram tomadas medidas de três pontos diferentes da amostra em janelas de frequência de 100 cm^{-1} a 300 cm^{-1} e de 1200 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} . Os dados foram tratados com o auxílio do software SciDAVis versão 0.2.4.
3.3.2. Medidas de Magnetização

O principal objetivo em se procurar determinar o comportamento magnético das partículas nano catalisadoras contidas na amostra é poder comparar estes resultados com os resultados de nano partículas metálicas já caracterizadas, de forma que seja possível extrair alguma informação sobre a composição dos nano catalisadores, notadamente a composição das ligas metálicas formadas durante o processo de síntese dos NTC.

As analises magnéticas são feitas utilizando-se um magnetômetro. Um magnetômetro que consiste de um equipamento composto basicamente por uma fonte de corrente, um eletroímã, um sensor de campo magnético e um sistema de movimentação da amostra. A fonte fornece eletricidade para as bobinas do eletroímã, este por sua vez gera um campo magnético onde a amostra é colocada. A amostra é magnetizada e ao movimentá-la um campo induzido é gerado que é detectado pelo sensor de campo que converte por sua vez as flutuações do campo em sinal elétrico. Existem vários tipos de magnetômetros, o mais sensível é o magnetômetro tipo SQUID.

Um magnetômetro *SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)* é composto por um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson. O efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica abaixo da qual uma barreira de potencial ou junção é supercondutora, a corrente crítica pode ser afetada pela temperatura ou pela presença de um campo magnético. No estado supercondutor, o circuito apresenta resistência nula, consequentemente, mesmo quando polarizado por uma corrente elétrica, a tensão verificada nos seus terminais é nula. Para um valor de corrente superior à corrente crítica, a junção transita para o estado normal, e passamos a detectar um nível de tensão não nulo. É demonstrado que no SQUID a corrente crítica é função do fluxo magnético

49

aplicado, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $\overline{2e}$,

onde *h* é a constante de Planck e *e* a carga do elétron. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo no dispositivo com alta resolução (IWAMOTO, 2011).

A figura 21 apresenta um diagrama com os principais componentes de um sistema de magnetoscopia tipo SQUID:



Figura 21: Esquema do magnetômetro SQUID contendo os seus principais componentes: 1 -Suporte de amostra; 2 -Mecanismo para girar a amostra; 3 - Mecanismo para o transporte da amostra; 4 - Visor; 5 - Sensor de nível de hélio; 6
Magneto supercondutor; 7 - Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8 - Cápsula do sensor SQUID; 9 -Gabinete do Dewar; 10 - Dewar; 11 - Impressora; 12 - Fonte do Magneto; 13 - Controlador de temperatura; 14 -Gabinete; 15 - Unidade de distribuição de potência; 16 - Controlador Geral ; 17 – Unidade de controle de fluxo de gás; 18 - Computador; 19 - Monitor. Fonte: Ref. (IWAMOTO, 2011).

A medida é realizada movendo a amostra através das bobinas de detecção supercondutoras que são localizadas fora da câmara da amostra e no centro do ímã. Quando a amostra se move através das bobinas, pela lei de Biot Savart, o momento magnético da amostra *B* induz uma corrente elétrica nas bobinas de detecção:

$$\vec{dB} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{I \vec{dl} \times \vec{r}}{r^2}$$
(13)

Onde: B é o momento magnético induzido, Id ℓ é o elemento de corrente, μ_0 é a constante de permeabilidade do vácuo e r é a distância entre a corrente e o detector.

As bobinas de detecção são por sua vez conectadas na entrada do SQUID formando um ciclo supercondutor fechado, assim qualquer mudança de fluxo magnético nas bobinas de detecção produz uma mudança na corrente persistente no circuito detector que é proporcional à mudança em fluxo magnético (IWAMOTO, 2011).

As variações de corrente nas bobinas de detecção produzem variações correspondentes na voltagem de saída do SQUID que são proporcionais ao momento magnético da amostra. A calibração do momento magnético do sistema e feita usando uma amostra padrão (Paládio) da qual se conhece sua massa e sua susceptibilidade magnética (IWAMOTO, 2011).

As medidas de magnetização foram feitas no magnetômetro SQUID da Quantum Design (±7T). O MPMS (Magnetic Property Measurement System) possui sensibilidade para medir momento magnético da ordem de (10⁻⁸ emu) e pertence ao Grupo de Propriedades ópticas e Magnéticas do DEQ Departamento de Eletrônica Quântica do IFGW/Unicamp.

3.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão - TEM

A importância da utilização da técnica de microscopia eletrônica de transmissão reside na possibilidade de se obter uma caracterização morfológica com informações sobre diâmetro, comprimento, organização e distribuição dos NTPS, bem como informações sobre a dispersão e o tamanho médio das nano partículas catalisadoras na amostra.

Em um microscópio eletrônico de transmissão um feixe de elétrons, gerado a partir de um filamento termiônico, é acelerado, pela aplicação de uma tensão ao longo do eixo do tubo, até atingir energias da ordem de 100 a 400kev. Esta energia é necessária visto que os elétrons devem atravessar a amostra e assim este valor é determinado pela composição e espessura do material a ser analisado.

Para a formação da imagem, o feixe de elétrons é colimado e focado sobre a amostra. Após atravessarem a amostra os elétrons espalhados e os diretamente transmitidos são novamente direcionados por lentes magnéticas (lente objetiva) que permite obter um padrão de difração de elétrons (DP) e uma imagem. O DP é gerado no plano focal da lente objetiva e representa uma distribuição angular de pontos de difração, onde cada ponto é formado pelas ondas eletrônicas espalhadas em ângulos específicos (satisfazendo a condição de Bragg).

A figura 22 mostra a imagem gerada no plano imagem da lente objetiva e é produzida pela interferência dos elétrons difratados e transmitidos (contraste de fase).



Figura 22: Formação de imagem no TEM (PETER, BUSECK, et al., 1988).

Posteriormente, cada um desses planos pode ser projetado de forma independente sobre uma tela de fósforo ou sistema de detecção (câmara de TV, CCD) mediante lentes magnéticas (lentes intermediarias e projetoras) que podem considerar o DP (modo difração) ou a imagem (modo imagem) como objeto a ser projetado (IWAMOTO, 2011).

A resolução da imagem está diretamente ligada ao comprimento de onda de de Broglie que é dado por:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \tag{14}$$

Onde: p é momento linear do elétron; h é a constante de Planck; m é a massa dos elétrons e E é a energia calculada como o produto da carga do elétron vezes a tensão de aceleração em volts.

Quanto maior a energia, ou seja, menor o comprimento de onda de de Broglie maior o espalhamento angular dos feixes difratados, no entanto este espalhamento é limitado por razões de aberrações induzidas pelas lentes magnéticas.

A figura 23 apresenta a fotografia de um equipamento comercial de TEM, acoplada a um diagrama representado as principais partes do equipamento.



Figura 23: Diagrama de um microscópio TEM (JEM-2100 LaB6 Transmission Electron Microscope - TEM, 2010) (Microscope - The Transmission Electron Microscope).

As medidas de TEM *Transmission Electron Microscope* foram realizadas no Instituto de Química da Unicamp. As amostras foram diluídas em água e submetidas a ultrassom por 10 minutos, em seguida uma gota da solução foi colocada em grades de 300 mesh revestidas com parlódio e carbono. As grades foram examinadas em microscópio Zeiss Libra 120, com tensão em 120 kV com câmera CCD Cantega 2k da Olympus e plataforma de aquisição iTEM.

3.3.4. Medidas de área superficial (BET) e distribuição de tamanho de poro (BJH)

A área superficial é tida como o parâmetro da maior importância na atividade catalítica. A técnica mais utilizada para se estimar a área superficial é o método BET (Brunauer, Emmett and Teller, 1938) e o gás mais utilizado para este teste é o nitrogênio N₂ à temperatura de 77 K (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938).

O método BET parte de uma generalização da Teoria de Langmuir para a adsorção em camadas uni - molecular (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). Na Teoria de Langmuir a superfície de um substrato é considerada como um arranjo de N_S sites de adsorção idênticos onde não mais de um átomo pode ocupar cada site e, onde as interações entre átomos são desprezadas. Assim, as moléculas são adsorvidas de maneira randômica nesta superfície e a função de partição para cada *site* pode ser descrita como:

$$E_{s} = 1 + ze^{\frac{(\mu - E_{0})}{k_{B}T}}$$
(15)

Onde: E_0 é a energia de ligação da superfície, *z* é a função de partição, μ é o potencial químico da superfície. A energia livre é dada por:

$$\Omega = -k_B T \ln E = k_B T N_S \ln E_S \tag{16}$$

Para temperatura constante, o valor médio de partículas deve satisfazer:

$$N = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{\frac{1}{k_B T}}$$
(17)

E a ocupação parcial é então dada por:

$$\theta = \frac{N}{N_s} = \frac{p}{\left(p + p_L\right)} \tag{18}$$

Que é a isoterma de Langmuir. A isoterma de Langmuir mostra que a cobertura da superfície cresce linearmente para um p pequeno e satura para $p >> p_L$.

A escala característica de pressão é dada por:

$$p_L = \frac{k_B T g}{z \lambda^3} e^{\frac{E_0}{k_B T}}$$
(19)

Onde:

 $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{k_B T m}}$ é o comprimento de onda termal de de Broglie e g é a degeneração de spin do átomo.

No caso do método BET o modelo permite que partículas ocupem um arranjo 3D de sites acima da superfície, ou seja, as moléculas da primeira camada formam sites para as moléculas da segunda camada e assim sucessivamente. As interações entre sites são consideradas desprezíveis e não há interações laterais entre moléculas do adsorbato, mas os sites próximos à superfície do adsorvente experimentam uma atração adicional V_1 (KENNETH, 2001). A probabilidade relativa de que exatamente N sites acima de uma dada superfície estejam ocupados é proporcional ao termo correspondente na grande função de partição:

$$E_s = 1 + c \sum_{N=1}^{\infty} z^N e^{\frac{N\mu}{k_B T}}$$
⁽²⁰⁾

$$c = e^{-\frac{V_1}{k_B T}}$$

Onde:

e *z* é a função de partição interna por site do adsorbato.

Analogamente à isoterma de Langmuir a isoterma BET pode ser obtida e é descrita como:

$$\frac{p}{p_L} \frac{N_s}{\left(1 - \frac{p}{p_L}\right)N} = \frac{1 + \frac{p}{p_L}(c - 1)}{c}$$
(21)

A partir desta isoterma, através de medidas da variação na pressão do gás, antes e depois da adsorção, é possível calcular a área superficial específica da amostra.

A distribuição e o tamanho médio dos poros do material podem ser determinados pela técnica BJH (Barret, Joyner and Halenda, 1951). Esta técnica também se baseia na análise das isotermas de adsorção de nitrogênio pelos poros do material.

Considera-se que a condensação capilar é o fenômeno responsável pelo preenchimento de mesoporos e macroporos, ou seja, poros com diâmetro maior que 2 nm, no entanto este fenômeno é precedido pela adsorção em multicamadas nas paredes dos poros. Desta forma o começo da condensação capilar é indicado por uma mudança para cima na isoterma Tipo II e termina quando um platô é alcançado em valores mais altos da razão p/p0 (KENNETH, 2001). O preenchimento de macroporos está normalmente associado a altas razões de p/p0 desta forma a presença de isotermas Tipo IV é associada à presença de mesoporos.



Figura 24: Isotermas de adsorção (SING, EVERETT, et al., 1985).

A figura 24 apresenta a forma típica das isotermas de adsorção. A isoterma Tipo I caracteriza sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. As do Tipo II representam materiais não porosos ou macroporosos. As isotermas do Tipo III não são muito comuns e representam elementos como o polietileno onde a interação entre adsorvidos é mais importante do que a interação adsorvente adsorvido. A característica mais marcante da isoterma Tipo IV é a histerese associada à condensação capilar em mesoporos. A isoterma Tipo V também e incomum e como na isoterma do tipo III é relacionada ao fato da fraca interação entre adsorvido. Por fim, a isoterma do Tipo VI é característica de superfícies uniformes e não porosas (SING, EVERETT, *et al.*, 1985).

Através de uma modificação na equação de Kelvin, para dar conta da espessura de multicamadas nas paredes dos poros, pode se avaliar a largura dos poros a partir da variação na pressão de preenchimento dos poros (KENNETH, 2001).

59

$$\ln\frac{p}{p_0} = \frac{2H\gamma V_l}{RT}$$
(22)

Onde p é a pressão de vapor, p_0 é a pressão de saturação H a curvatura média do menisco, γ é tensão superficial vapor/liquido V_I é o volume molar do liquido. Desta forma a equação fornece uma relação direta entre a razão de pressão e a curvatura H= 1/r do menisco o que por sua vez fornece a estimativa da largura do poro.

No caso de microporos métodos empíricos baseados na utilização de isotermas Tipo I e mistas Tipo I e Tipo II são empregados. Mais recentemente tem sido empregada a Teoria nLDFT (Nonlocal Density Functional Theory) na caracterização de materiais porosos. Nesta abordagem os poros de diferentes tamanhos são presumidos com a mesma forma, fendas ou cilindros, e utilizandose princípios de mecânica estatística cada poro e tratado de forma diferente. O adsorvido é tratado como um fluido inomogêneo . As interações sólido - fluido e fluido - fluido controlam o preenchimento dos poros que pode assumir a forma de preenchimento de microporo ou condensação capilar (KENNETH, 2001).

As medidas de área superficial e de distribuição de tamanhos de poros foram tomadas no equipamento do Laboratório de Materiais Carbonosos da UNIMEP - Universidade Metodista de Piracicaba, campus de Santa Barbara d' Oeste, em 15 de junho de 2012. O equipamento utilizado foi o AUTOSORB 1MP, a amostra foi degaseificada por 24 horas a 250°C.

3.3.5. Espectroscopia de Difração de Raios-X

A Espectroscopia de Difração de Raios-X é utilizada para obtenção de informações a respeito da estrutura e composição de materiais cristalinos de uma amostra. Os elétrons que compõe o arranjo de átomos, cristal da amostra, atuam como centros de difração as ondas eletromagnéticas que compõe os raios-x possuem um comprimento de onda da mesma ordem de tamanho da distância interplanar do arranjo e, ao incidir nos elétrons sofrem espalhamento circular, difração. Um arranjo regular de elétrons produz um arranjo regular de ondas esféricas difratadas. Estas ondas se cancelam por interferência destrutiva na maioria das direções, no entanto, elas interferem positivamente em poucas direções determinadas pela Lei de Bragg:

$$2dsen\theta = n\lambda \tag{23}$$

Onde *d* é o espaçamento interplanar, θ é o ângulo de incidência e λ o comprimento de onda dos raios-x. Através das diferenças entre caminhos óticos difratados por planos adjacentes podem-se obter informações a respeito da estrutura e composição de materiais cristalinos. Uma das informações mais interessantes que se pode obter é uma estimativa do tamanho de partículas pequenas a partir da medida da largura a meia altura dos picos de difração. Para tanto se utiliza a fórmula de *Scherrer* (CULLITY, 1956).

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B} \tag{24}$$

Onde λ é o comprimento de onda dos raios-X, B é a largura a meia altura do pico de difração e θ_B é o ângulo de difração.

O espalhamento dos raios-x é um espalhamento elástico, a energia dos raios-X é maior do que a energia dos elétrons da camada de valência de forma que o espalhamento é modelado pelo espalhamento Thompson, onde a interação dos raios-x se dá com o elétron livre. Neste modelo a intensidade dos raios espalhados decai com 1/m² onde m é a massa da partícula carregada que espalha os raios, desta forma o núcleo atômico contribui de forma desprezível para o espalhamento.

De maneira geral as medidas de difração são tomadas colocando-se a amostra em um goniômetro e gradualmente rodando a amostra enquanto esta é bombardeada com raios-x, produzindo um padrão de difração regularmente espaçado.

Os espectros de difração de raios-x apresentados neste trabalho foram obtidos em um Difratômetro de Raios-X – Phillips, radiação Cu K_{α} =1,5406 Å. Os espectros foram coletados um passo de 0.02° com 5.0 segundos de integração. Os valores de 2 θ utilizados na varredura foram de 0° – 90°. A amostra foi preparada, para a obtenção do espectro, em substrato de vidro.

4. Análise dos resultados

A seguir são apresentados os resultados obtidos, através das técnicas de caracterização descritas no capítulo anterior. Estes resultados são relativos às amostras P5 e P7 a P10 que foram combinadas e submetidas às etapas de purificação, obtendo-se ao final uma única amostra para caracterização.

4.1. Espectroscopia Raman

Os gráficos a seguir mostram os resultados obtidos. A figura 25 apresenta o espectro obtido do ponto de 01 da amostra, na faixa de 100 cm^{-1} a 300 cm^{-1} o tempo de aquisição foi de 15 minutos. O ajuste da curva feito através de uma função Lorentziana apresenta um pico em 160,9 cm^{-1} , uma amplitude de 49,4, com e uma largura de banda 13,6 cm^{-1} . Aplicando o valor encontrado na equação 12 e utilizando-se os valores padrão de $A = 234 cm^{-1} nm$ e $B = 10 cm^{-1}$, obtemos um diâmetro aproximado de 1,55 nm para os NTPS. Com base nesta última informação verificamos no gráfico da figura 18 onde se intercepta o valor da abscissa de 1,55 nm com a reta que representa o valor de energia do laser utilizado. Concluímos do gráfico que a resposta ressonante vem de NTPS semicondutores.



A figura 26 apresenta o espectro obtido do ponto de 02 da amostra, na faixa de $100 \ cm^{-1}$ a 300 cm^{-1} o tempo de aquisição novamente foi de 15 minutos. O ajuste da curva apresenta um pico em 160,7 cm^{-1} , uma amplitude de 22,3, com e uma largura de banda 17,4 cm^{-1} . Repetindo-se o procedimento anterior obtemos novamente um diâmetro aproximado de 1,55 *nm* para estes NTPS, e da figura 18 novamente concluímos tratar-se de NTPS semicondutores.

Vale ressaltar neste espectro que a intensidade do sinal foi bem menor do que no ponto 01 e o alargamento do pico foi maior.



Figura 26: Espectro Raman mostrando o modo de ressonância RBM da amostra, na posição 02.

A figura 27 apresenta o espectro obtido do ponto de 03 da amostra. O ajuste da curva, que não foi bom para este ponto, apresenta um pico em 152,5 cm^{-l} . Repetindo-se o procedimento anterior obtemos um diâmetro aproximado de 1,64 nm para estes NTPS, e da figura 18 concluímos serem mais NTPS do tipo semicondutor.



Figura 27: Espectro Raman mostrando o modo de ressonância RBM da amostra, na posição 03.

Assim nos três pontos testados as respostas ressonantes obtidas foram de NTPS do tipo semicondutor com um diâmetro que variou de 1,55 a 1,64 *nm*. Outras linhas de laser poderiam revelar a existência de outros tipos e diâmetros de NTC "escondidos" na amostra.



Figura 28: Espectro Raman mostrando os modos de ressonância das bandas D e G⁺ na posição 01 da amostra.

A figura 28 apresenta o espectro obtido do ponto de 01 da amostra, na faixa de 1200 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} o tempo de aquisição foi de 15 minutos. É possível distinguir claramente os picos das bandas G⁻ e G⁺, como também a diferença de intensidade entre as bandas D e G. O valor medido para o pico G⁺ foi de 1592,7 cm^{-1} enquanto o valor para o pico G⁻ foi de 1575,6 cm^{-1} , compatíveis com os valores esperados para NTPS do tipo semicondutor (JORIO, PIMENTA, *et al.*, 2003).

Além disso, a presença de um pico bem definido na banda G⁻, ao invés de um pico alargado, é mais uma confirmação de se tratar de NTPS semicondutores.

Para a banda D foi medido um pico em 1345,4 *cm*⁻¹ uma intensidade bem inferior à observada para a banda G, o que indica pequena presença de carbono amorfo na amostra.



A figura 29 apresenta o espectro obtido do ponto de 02 da amostra, na faixa de 1200 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} o tempo de aquisição novamente foi de 15 minutos. Os valores encontrados para os picos das bandas G⁺ e G⁻ foram de 1590 cm^{-1} e 1575 cm^{-1} , respectivamente.

Para a banda D foi medido um pico em 1347,8 cm^{-1} ainda mantendo uma intensidade bem inferior à observada para a banda G.



Figura 30: Espectro Raman mostrando os modos de ressonância das bandas D e G⁺ e G⁺ na posição 02 da amostra.

A figura 30 apresenta o espectro obtido do ponto de 03 da amostra. Os valores encontrados para os picos das bandas G+ e G- foram de 1590,8 cm-1 e 1572,4 cm-1, respectivamente. Pode-se observar uma aparente contradição à teoria no que diz respeito à mudança na frequência do pico da banda G-. O valor estimado para o diâmetro dos tubos ressonantes, pelo modo RBM, neste ponto foi de 1,64 nm, portanto maior do que os valores calculados para os pontos 01 e 02 que foi de 1,55 nm. De acordo com o gráfico da figura 20 era de se esperar, uma frequência mais alta da banda G- para este ponto e não o contrário.

Se os cálculos para determinação do diâmetro tivessem sido feitos pela diferença nas frequências dos picos das bandas G+ e G- poder-se-ia argumentar que este resultado só se aplica a medidas feitas em NTPS isolados e que para medidas

feitas em NTPS em *bundles* isto seria apenas uma indicação do ponto máximo da distribuição gaussiana dos diâmetros dos nanotubos na amostra, não refletindo a relação do pico da frequência da banda G⁻ com o diâmetro do tubo (JORIO, PIMENTA, *et al.*, 2003).

Como os cálculos foram feitos utilizando-se a frequência de ressonância do modo RBM este resultado mostra que os valores calculados neste trabalho para os diâmetros dos nanotubos, apenas representam uma indicação qualitativa das dimensões médias dos NTPS na amostra, visto que foram estimados baseados em resultados de apenas uma linha de laser quando, conforme já descrito, a teoria pede que diversas linhas sejam utilizadas para redução das incertezas nas medidas.

Para a banda D foi medido um pico em 1347,5 cm⁻¹ ainda mantendo uma intensidade bem inferior à observada para a banda G.

4.2. Medidas BET, BJH e nLDFT

Os resultados de adsorção de nitrogênio obtidos foram analisados a partir das isotermas de adsorção pelo método BET. A seguir a reprodução integral das análises:



Figura 31: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio a 77 K.

A amostra analisada apresentou uma isoterma de adsorção do tipo I (Figura 31), segundo classificação da IUPAC, que caracteriza materiais com presença de microporos (i.e. poros menores que 2 nm), onde o fenômeno de adsorção está mais restrito ao preenchimentos dos microporos do que pela adsorção nas superfícies internas dos poros. Observa-se também que acima de 0,9 de pressão relativa há um rápido aumento nas quantidades adsorvidas. Este comportamento indica a presença de poros de dimensões muito superiores às dos microporos, em especial na região de transição entre mesoporos e macroporos, onde ocorre o fenômeno de condensação capilar no interior dos poros.

A histerese da isoterma de adsorção, ou seja, a diferença entre o os volumes adsorvidos e dessorvidos para uma mesma pressão relativa, pode ser classificada como histerese do tipo H4, segundo IUPAC. Este tipo de histerese é outro indicativo da presença de microporos, e também indica a presença de poros com forma de fenda devido à curva de dessorção ser paralela à curva de adsorção. Aplicando os modelos de BET (Brunauer, Emmett & Teller) para estimativa da área de superfície específica, e do método gráfico t-plot para avaliar a área de superfície específica de microporo, pode-se observar que aproximadamente 66% da área total (considerada como sendo a área BET) é compreendida pela área de microporos. Contudo, observa-se que em termos volumétricos os microporos compreendem aproximadamente 18% do volume de poros total (considerado como sendo o volume medido em P/Po = 0,9871). Ou seja, o material apresenta micro, meso e macroporos, porém estes resultados indicam que o material não é composto somente por microporos, apresentando poros com dimensões entre 2 nm e 50 nm, denominados mesoporos. Os dados de área superficial são resumidos na tabela 4.

BET multiponto	175 m²/g
Área superficial de dessorção cumulativa, método BJH	83.8 m²/g
Área superficial de dessorção cumulativa, método DH	86.6 m²/g
Área da superfície externa, Método-t	59.1 m²/g
Área da superfície dos micro poros, Método-t	116 m²/g
Área superficial cumulativa, método nLDFT	181 m²/g

Tabela 4: Dados de área superficial

Foi também feita uma análise BJH para determinação da estrutura porosa do material



Figura 32: Análise da distribuição da estrutura porosa do material.

Tal indício também pode ser observado na distribuição de volume de poros da amostra (Figura 32), calculada pelos modelos de nLDFT (*non-Local Density Function Theory*) e BJH (modelo de Barret-Joyner-Halenda baseado na equação de Kelvin), onde se observa que há um pico bem definido em torno de 1,5 nm de diâmetro de poros, e com picos menores em regiões acima de 17 nm. Devido a esta característica o diâmetro médio dos poros é de 6,4 nm, mas apresenta um diâmetro de poros modal em torno de 2 nm.

Portanto pode-se concluir que a amostra analisada é um material mesoporoso com área de superfície específica de 175 m²/g, com presença de microporos na faixa de 1,5 nm. A estrutura porosa do material é composta em maior quantidade por poros de formato tipo fenda, totalizando um volume de poros de 0,281 cm³/g.

As tabelas 5 e 6 sumarizam os resultados encontrados.

Tabela 5: Dados sobre o volume dos poros

Volume total dos poros com diâmetro menor que 149.4 nm com	0.281 cc/g
P/P ₀ = 0,98710	
Volume de poro cumulativo por dessorção, método BJH	0.236 cc/g
Volume de poro cumulativo por dessorção interpolado para poros	0.236 cc/g
no intervalo de 500,0 a 0,0 nm de diâmetro	
Volume de poro cumulativo por dessorção, método DH	0.228 cc/g
Volume de micro poros, Método-t	0.050 cc/g
Volume cumulativo de poros, método nLDFT	0.224 cc/g

Tabela 6: Dados sobre o tamanho dos poros

Diâmetro médio dos poros	6.42 nm
Diâmetro dos poros por dessorção, método BJH (moda)	1.47 nm
Diâmetro dos poros por dessorção, método DH (moda)	1.47 nm
Diâmetro dos poros, método nLDFT (moda)	1.96 nm

4.3. Difração de Raios-X



A figura 33 apresenta o espectro de Raios-x obtido.

Figura 33: Espectro de difração de raios-X.

A linha de base do espectro apresenta uma espécie de corcova, principalmente para ângulos de difração menores de 2θ igual a 40°. Este comportamento, possivelmente, se deva a presença de carbono amorfo na amostra com fases cristalinas pouco definidas (WALKER, RAKSZAWSKI e AMINGTON, 1955).

Pode se observar a presença de 6 picos marcantes. Em uma primeira inspeção o pico localizado em 2θ igual a 22º não se aproxima da linha de difração esperada de nenhum material que se supõe fazer parte da amostra, como grafite, carbono amorfo, partículas metálicas e NTC. Entretanto, para realização do experimento a amostra foi depositada sobre vidro, no caso placas de Petri. Embora a composição específica desta placa não tenha sido analisada a composição mais comum de vidro envolve a presença de óxido de silício SiO₂. A literatura da conta que a linha

de difração de raios-X apresenta uma resposta intensa do SiO₂ para $\frac{sen\theta}{\lambda} = 0.12$

(WARREN, 1934).

Utilizando-se uma tabela de conversão verifica-se que este pico tem origem em 2θ igual a 22° (CULLITY, 1956). Desta forma é razoável supor que este pico seja uma resposta do substrato de vidro que suportava a amostra. Uma forma de se certificar a respeito desta possibilidade seria a realização de medidas da placa de Petri somente, no entanto estas medidas não foram feitas quando da caracterização da amostra.

O segundo pico, localizado em 20 igual a 26° é representativo da presença de carbono na amostra. A intensidade deste pico é a maior do espectro. O processo de difração de raios-X é essencialmente o espalhamento, coerente e reforçado dos raios pela estrutura cristalina do material. O espalhamento coerente ocorre quando átomos fortemente ligados são postos a oscilar quando atingidos por raios-X e reirradiam no mesmo comprimento da onda incidente. O efeito de reforço ocorre quando os raios espalhados se reforçam em certas direções e se cancelam em outras (CULLITY, 1956). Quanto mais organizada e extensa é a estrutura atingida maior o efeito de reforço. No caso do carbono, devido ao tratamento feito na amostra não se espera que haja grandes porções de grafite altamente organizadas presentes. Assim a intensidade alta observada em 20 igual a 26° é atribuída à presença de carbono altamente organizado que poder atribuído a nanotubos de carbono, de acordo com a literatura este pico é indexado ao plano representado pelo índice de Miller (002) (CHENG, ZHANG e YE, 2006).

A literatura mostra que os resultados esperados para os espectros de partículas de Fe, Co e Ni são mostrados na tabela 7:

Tabela 7: Difração de raios-X de partículas de Fe, Co e Ni (MUTHAMIZHCHELVAN, ALAGIRI e PONNUSAMY, 2011).

Fe (bcc) a	= 2.865 A	Co (fcc) a = 3.542 A		Ni (fcc) a = 3.521 A	
20	Plano	20	Plano	20	Plano

44.67°	(1 1 0)	44.2°	(1 1 1)	44.5°	(1 1 1)
65.02°	(200)	51.5°	(200)	51.8°	(200)
82.33°	(2 1 1)	75.8°	(2 2 0)	76.3°	(2 2 0)

Os picos seguintes, após 20 igual a 26°, aparentemente se devem às nano partículas metálicas presentes na amostra. Inicialmente observa-se que a presença de linhas bem definidas de difração o que indica que as partículas metálicas estão organizadas de forma cristalina. São identificáveis picos em 20 igual a 44° e outros dois bem menores em 20 igual a 51° e 76°. De acordo com a tabela 04 os picos observados praticamente coincidem com o espectro esperado de um cristal de estrutura fcc com os planos refletores indexados em (111), (200) e (220). Desta forma conclui-se que as nano partículas metálicas saíram do plasma e se solidificaram como uma *solução sólida* homogênea de Fe, Co e Ni com a estrutura fcc.

Há também um pequeno pico em 2θ igual a 54°. Uma possibilidade para a explicação de sua presença é que durante o processo de purificação, através de um processo oxidativo, um pouco do Fe da amostra venha a se combinar em forma de ferrite (Fe₃O₄) (ORTIZ e TIRADO, 2011) ou tipo *spinel ferrite*, possivelmente (CoFe₂O₄) ou (NiFe₂O₄). Algumas das composições de ferrite, se cristalizam na forma cúbica e apresentam picos de difração por volta de 2θ igual a 54°, porém não foi possível identificar qual componente exatamente seria responsável por esta assinatura.

Estimativas quanto ao tamanho das nano partículas foram feitas utilizando-se a equação 24, fórmula de Scherrer. Os resultados obtidos para 2 θ iguais a 44° e 51° foi 8 *nm* e para 2 θ igual a 76° foi de 6 *nm*.

76

4.4. Medidas de Magnetização

A figura 34 apresenta as curvas de Magnetização x Temperatura representada pelas curvas ZFC e FC.



Figura 34:Curva de magnetização dependente da temperatura (M-T).

A curva ZFC (*Zero-Field-Cooled*) representa o comportamento magnético da amostra quando a mesma é resfriada a temperaturas do Hélio liquido T < 4,2 K, sem a presença de um campo magnético. A seguir um campo de 20 Oe é aplicado e a magnetização é medida, no intervalo entre 2 K e 300 k, enquanto a temperatura é deixada aumentar. A medida que a temperatura aumenta a magnetização aumenta sem chegar a um ponto discernível de saturação, com relação ao campo e às temperaturas aplicadas. Este tipo de comportamento é típico em amostras ferromagnéticas. Em baixas temperaturas, abaixo de 150 K, pode-se observar uma magnetização negativa. Este efeito é atribuído ao alinhamento de momentos magnéticos durante o resfriamento em direção antiparalela ao campo aplicado. Amostras ferrimagnéticos possuem alinhamento de momentos magnéticos antiparalelo ao campo externo. A presença de *ferrites* na amostra, conforme sugerido na análise de difração de raios-x, pode ser a explicação para este comportamento.

Não é possível observar nenhuma descontinuidade no crescimento da magnetização. De acordo com a literatura, para o caso de nano partículas puras de Fe, Co e Ni, seria de se esperar o aparecimento de um pico de magnetização - transição de um comportamento ferromagnético para um comportamento superparamagnético - seguido de um decréscimo da mesma devido a agitação térmica dos momentos magnéticos. A temperatura em que este pico ocorre sofre a influência do tamanho das nano partículas, para partículas menores se observa que menor é a temperatura em que o pico ocorre (MUTHAMIZHCHELVAN, ALAGIRI e PONNUSAMY, 2011). Este efeito não é observado neste caso.

Para a tomada dos dados da curva FC (*Field-Cooled*), a amostra é resfriada, a temperaturas de Helio liquido (T < 4.20 K), na presença de um campo de 20 Oe. Então a temperatura é deixada aumentar na presença do mesmo campo. Neste caso os momentos magnéticos são "bloqueados" na direção preferencial do campo, indicando uma saturação de magnetização da amostra. À medida que a temperatura aumenta a saturação de magnetização diminui devido a energia térmica adquirida pela amostra que permite certo desalinhamento dos momentos magnéticos. Observa-se uma pequena perda de magnetização o que novamente leva a crer que a amostra é predominantemente ferromagnética, já que neste tipo de amostra o acoplamento entre os dipolos magnéticos adjacentes contrabalança as variações induzidas pela vibração térmica, reduzindo assim a perda de magnetização. A temperatura da amostra foi aumentada até a temperatura ambiente o que não permitiu observar a temperatura de Curie, temperatura em

78

que toda a magnetização se perde. Este teste poderia ser conclusivo quanto a presença de ferrite na amostra.

A figura 35 mostra a saturação da magnetização versus o campo aplicado. No detalhe é mostrada a curva de histerese.



Figura 35: Curva de histerese.

A curva de histerese gerada mostra um comportamento típico de amostras ferromagnéticas ou ferrimagnéticas, com simetria em relação ao ponto onde H = 0. A resistência à mudança nas paredes dos domínios magnéticos da conta da diferença de valor da magnetização M em relação ao campo aplicado H em razão da reversão na direção de aplicação do campo. Devido à pequena área dentro do loop de histerese pode se concluir que a amostra é de um tipo de material magnético "*soft*" onde há pouca perda de energia durante o ciclo de magnetização e desmagnetização. Através da relação (CALLISTER e RETHWISCH, 2010):

$$M = \chi_M H \tag{25}$$

Da figura 35, foi possível calcular a suscetibilidade magnética que é da ordem de 0,000017, coerente com matérias de magnetização tipo "*soft*". A coercitividade, estimada pelo gráfico, é de aproximadamente 500 Oe e o limite de saturação de magnetização gira em torno de 0,36 (emu).

4.5. Microscopia de transmissão - TEM

As figuras 36, 37, 38 e 39 apresentam as imagens obtidas:



Figura 36: Imagem TEM da amostra tratada (escala 200 nm).

As imagens da figura 36 apresentam micrografias na escala 200 nm da amostra final. A imagem mostra uma mistura de nano partículas metálicas, pontos mais escuros na imagem, envolvidas por estruturas longas e ordenadas que se supõe serem os nano tubos de carbono. Tanto as nano partículas metálicas quanto os

supostos nano tubos de carbono parecem estar circundados por um material carbonoso.



Figura 37: Imagem TEM com foco nas nano partículas metálicas (escala 100 nm).

As imagens da figura 37 apresentam em mais detalhes as partículas metálicas, a escala é de 100 nm. As imagens mostram uma alta concentração de partículas metálicas. Vista nesta escala as nano partículas apresentam uma distribuição de tamanhos relativamente homogêneos. A partir da imagem pode se fazer uma estimativa de que a distribuição de tamanhos estaria no intervalo de 5 a 30nm com uma predominância de partículas com tamanhos por volta de 10 nm. Isto seria coerente com estimativas feitas utilizando-se a fórmula de Scherrer durante a análise de Raios-X.



Figura 38: Imagem com detalhe do encapsulamento das nano partículas metálicas.

A figura 38 não permite identificar se o material que circunda as nano partículas é de natureza grafítica, organizado em camadas, ou é simplesmente carbono amorfo. No entanto é possível verificar que as nano partículas bem como estruturas lineares que se supõe serem NTPS estão envoltas pelo material carbonoso. Por fim pode-se observar também, na imagem a direita da mesma figura, estruturas circulares compostas exclusivamente de material carbonoso.



Figura 39: Emaranhado com nano partículas metálicas. Embora não seja realmente possível visualizar os nano tubos de carbono, na figura 39 e nas imagens precedentes, os resultados prévios, notadamente a caracterização via Raman, indicam que as estruturas longas emaranhadas com "pacotes" de nano partículas metálicas encapsuladas são nano tubos de carbono de parede simples.
5. Conclusões

O objetivo principal deste trabalho foi o de se testar uma possível rota para a produção de nano catalisadores metálicos embebidos em nanotubos de carbono de parede simples. Este objetivo baseou-se na constatação de que os catalisadores utilizados na técnica de arco elétrico para síntese de nano tubos de carbono de parede simples são os mesmos materiais catalíticos com histórico de ação catalítica conhecida na gaseificação de bio-óleos. Além disso, devido à sua elevada estabilidade térmica e características de transmissão elétrica de sua estrutura os NTC seriam um suporte ideal para os nano catalisadores durante as condições extremas de temperatura presentes no interior dos reatores de gaseificação.

No entanto, os resultados encontrados na fase de análise da amostra mostraram que este objetivo não foi alcançado, principalmente devido aos problemas encontrados no processo de purificação da amostra, além da incerteza na composição das partículas metálicas resultantes do processo. Desta forma nenhuma tentativa de se avaliar a ação catalítica da amostra na obtenção de gás de síntese a partir de bio-óleos foi tentada.

Após a síntese do NTPS em um equipamento totalmente automatizado as amostras foram purificadas de forma se extrair o máximo de carbono amorfo e material grafítico, restando somente os NTPS e as nano partículas metálicas. Para o processo de purificação optou-se por uma combinação de técnicas iniciando por um ataque oxidativo húmido baseado em H₂O₂ para redução de carbono amorfo, seguido de uma oxidação em fase gasosa para eliminação de material grafítico.

Diversas técnicas de caracterização foram utilizadas permitindo compor um mosaico da amostra obtida. A presença de NTPS foi determinada através da técnica Raman, a resposta ressonante obtida na faixa de 100 cm⁻¹ a 300 cm⁻¹,

85

modo RBM, vem de NTPS semicondutores com diâmetro estimado médio de 1,55 nm. Este resultado foi corroborado pelas medidas do espectro para a banda G onde forma encontrados valores da ordem de G^+ de 1592,7 cm⁻¹ enquanto o valor para o pico G^- foi de 1575,6 cm–1, compatíveis com os valores esperados para NTPS do tipo semicondutor. Estes resultados confirmam a presença de NTPS na amostra apesar de não ter sido possível se obter uma imagem direta nas micrografias TEM.

Outro resultado que se pode tirar observando as imagens da micrografia TEM é de que as nano partículas metálicas estão encapsuladas por carbono amorfo ou estruturas grafíticas. A presenca de carbono amorfo, mesmo após o tratamento da amostra, já havia sido confirmada pela espectroscopia Raman onde observamos que para a banda D foi medido um pico em 1345,4 cm⁻¹ uma intensidade bem inferior à observada para a banda G, o que indica pequena presença de carbono amorfo na amostra. Outra indicação da presença de carbono amorfo vem da análise BET que revelou que a amostra apresenta micro, meso e macroporos, porém estes resultados indicam que o material não é composto somente por microporos, característica prevista para os NTPS, apresentando também poros com dimensões entre 2 nm e 50 nm, denominados mesoporos. Apresenta uma área de superfície específica de 175 m²/g, bem menor do que a área superficial teórica prevista para NTPS de 400 a 900 m²/g. Isto significa que o processo de purificação não foi completamente efetivo na eliminação dos materiais de carbono indesejados e liberação da superfície das nano partículas metálicas para que pudessem atuar como catalisadores.

Não foi possível, através das técnicas de análise utilizadas, de se determinar a composição das nano partículas metálicas. Particularmente das medidas de magnetização conclui-se que as nano partículas metálicas saíram do plasma e se solidificaram como uma solução sólida homogênea de Fe, Co e Ni com a estrutura fcc. Além disso, pelo processo empregado na síntese dos nano tubos não foi possível um controle do tamanho das partículas metálicas. Pela técnica de Raios-

86

X o valor estimado para as nano partículas metálicas foi de 6 a 8 nm, o que esta coerente com o observado nas micrografias TEM, onde se inferiu um tamanho predominante de cerca de 10 nm. Dada às dimensões verificadas das nano partículas metálicas uma das vantagens de se utilizar NTPS como suporte dos catalisadores se anula, pois dos sítios de adsorção possíveis nos NTPS, dentro dos tubos (poros), nos canais intersticiais entre os tubos, na superfície externa ou nos sulcos formados pelo contato entre tubos adjacentes na parte externa do agregado. Apenas a superfície externa e nos sulcos de contato seria possível adsorver partículas destas dimensões.

6. Perspectivas

Se a técnica de purificação puder ser ajustada para liberação das nano partículas metálicas de seu encapsulamento em carbono e algum passo intermediário puder ser aplicado para controle do tamanho das mesmas, o próximo objetivo seria o de se testar a capacidade catalítica das nano partículas metálicas através do desenvolvimento de um reator de bancada. Esta pesquisa deixa clara a necessidade de que uma equipe de físicos, químicos e técnicos se dediquem em tempo integral a preparação e efetivação destes processos.

7. Bibliografia

ALEKLETT, K. et al. The Peak of the Oil Age–Analyzing the world oil production Reference Scenario in World Energy Outlook 2008. **Energy Policy**, n. 38, 2010. 1398 - 1414.

ASSUNÇÃO, F. C. R. E. A. **Química Verde no Brasil 2010 - 2030**. Brasilia - DF. 2010. (978-85-60755-31-8).

BANERJEE, S.; HEMRAJ-BENNY, T.; WONG, S. S. Covalent Surface Chemestry of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Adv. Mater**, n. 17, 2005. 17-29.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J. Am. Chem. Soc., n. 60, 1938. 309-319.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. An Introduction to Materials Science. 8º Edição. ed. [S.l.]: Wiley, 2010. ISBN 978-0-470-419997-7.

CAPOBIANCO, G.; COUTINHO, A. D. R.; LUENGO, C. A. **Preparação de Carvões Ativados com Poros de Dimensões Nanométricas.** Il Congresso Brasileiro de Carbono, 2004. Vitória - ES: [s.n.]. 2004.

CHENG, J.; ZHANG, X.; YE, Y. Synthesis of nickel nanoparticles and carbon encapsulated nickel nanoparticles supported on carbon nanotubes. **Journal of Solid State Chemistry**, n. 179, 2006. 91 - 95.

CHO, H. G. et al. A simple and highly effective process for the purification of single-walled carbon nanotubes synthesized with arc-discharge. **Carbon**, n. pp. 3544 - 3549, 2009.

CULLITY, B. D. Elements of X-Ray diffraction. Reading, Massachusetts: Addison - Wesley, 1956. ISBN 56-10137.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy & Fuel**, n. 18, 2004. 590 – 598.

DAYAH, M. **Dynamic Periodic Table**, 1 Outubro 1997. Disponivel em: http://www.ptable.com>. Acesso em: 22 Abril 2011.

DRESSELHAUS, M. D. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, n. 409, 2005. 47-99.

ENGER, B. C.; LODENG, R.; HOLMEN, A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 2008. 1-27.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, n. 32, 2009. 1860 - 1870.

GRAHAM, U. M. E. A. Carbon nanaotube docking stations: A new concept in catalysis. **Catal. Letters**, n. 129, 2009. 39-45.

HERSAM, M. C. nature nanotechnology. **Nature.com**, 2008. ISSN doi:10.1038/nnano.2008.135. Disponivel em: http://www.nature.com/nnano/journal/v3/n7;fig_tab/nnano.2008.135_F1.html. Acesso em: novembro 2011.

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

IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, n. 354, p. 56 - 58, Novembro 1991.

IPCC INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change**. Disponivel em: http://www.ipcc.ch. Acesso em: 23 Abril 2011.

IWAMOTO, W. A. Ressonância de spin eletrônico (ESR) em sistemas de dimensões reduzidas. **Tese** (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin", 2011.

JEM-2100 LaB6 Transmission Electron Microscope - TEM. **Centre of Excellence in nanoscience and nanotechnology – Nanocenter, Ljubljana**, 2010. Disponivel em: <http://www.nanocenter.si/en/index.php?page=tem>. Acesso em: Novembro 2011.

JORIO, A. et al. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. **New Journal of Physics**, n. 5, 2003. 139.1-139.17.

KENNETH, S. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. **Colloids** and **Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2001. 187 - 188.

KODAMA, R. H. Magnetic nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, n. 200, 1999. 359 - 372.

KOLASINSKI, K. W. Surface Science, Foundations of Catalysis and Nanoscience. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., 2002. ISBN 0-471-49244 2.

MAESTRO, L. F. **Aperfeiçoamentos na obtenção de nanotubos de parede simples (NTCPS) e possíveis aplicações na estocagem de energia**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2005.

MICROSCOPE - The Transmission Electron Microscope. **Nobelprize.org**. Disponivel em: http://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes/tem/. Acesso em: Novembro 2011.

MONTORO, L. A.; ROSOLEN, J. M. A multi-step treatment to effective purification of single-walled carbon nanotubes. **Carbon**, n. pp 3293 - 3301, 2006.

MUTHAMIZHCHELVAN, C.; ALAGIRI, M.; PONNUSAMY, S. Structural and magnetic properties of iron, cobalt and nickel nanoparticles. **Synthetic Metals**, n. 161, 2011. 1776 - 1780.

NASCIMENTO, L. F. **Estudo e desenvolvimento de compósito micro-nanoestruturado a base de nanotubos de carbono como suporte catalítico em reações orgânicas**. Tese de Doutorado: Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, 2011.

ORTIZ, G. F.; TIRADO, J. L. Oxidized FeCoNi alloys as novel anode in Li-ion batteries. **Electrochemistry Communications**, n. 13, 2011. 1427 - 1430.

PETER, R. et al. **High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques**. [S.I.]: Oxford University Press, 1988.

ROMERO, J. G. V. et al. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE SIMPLES POR SUBLIMAÇÃO DE GRAFITE EM ATMOSFERA DE HÉLIO. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 59 -61, Jan/Fev 2002.

ROMERO, J. G. V. et al. Síntese de Nanotubos de Carbono de Parede Simples por Sublimação de Grafite em Atmosfera de Hélio. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 59 - 61, 2002.

SCHNORR, J. M.; SWAGER, T. M. Emerging Applications of Carbon Nanotubes. **Chemestry of Materials Review**, n. 23, p. 646 - 657, 2011.

SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. **Appl Catalysis A: General**, n. pp. 357 - 358, 2003.

SING, K. S. W. et al. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems. **Pure & App! Chem.**, 57, n. 04, 1985. 603—619.

SOMORJAI, G. A. Introduction to Surface Science Chemistry and Catalysis. New York: Willey and Sons, 1994.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de triglicerideos em combustíveis, matériais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 667 – 676, 2007.

Sumário Executivo - World Energy Outlook. International Energy Agency. Paris. 2012.

SUTTON, D.; KELLEHER, B.; ROSS, J. R. H. Review of literature on catalysts for biomass gaseification. **Fuel Processing Technology**, n. pp 155 - 173, 2001.

VAN ROSSUM, G. K. S. R. A.; VAN SWAAIJ, W. P. M. Staged Catalytic Gaseification/Steam Reforming of Pyrolysis Oil. Ind. Eng. Chem. Res., , n. 48, 2009. 5857 - 5866.

VAN ROSSUN, G.; KERSTEN, S. R. A.; VAN SWAAIJ, W. P. M. Catalytic and noncatalytic gaseification of pyrolysis oil. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 46, n. 12, 2007. 3959 - 3967.

WALKER, P. L.; RAKSZAWSKI, J. F.; AMINGTON, A. F. Determination of Graphitic and Amorphous Carbon. **ASTM Bulletin**, 208, 1955.

WARREN, B. E. The Diffraction of X-Rays in Glass. Physical Review, 45, n. 10, 1934. 657 -661.

WU, H. Q. et al. Effect of heat treatment on structure and magnetic properties of FeCoNi/CNTs nanocomposites. **Bull. Mater. Sci**, 31, n. 5, 2008. 801 - 806.

ZHANG, J. et al. Nanocarbon as Robust Catalyst: Mechanistic Insight into Carbon Mediated Catalysis. **Angew. Chimie Int.**, n. 46, 2007. 7319-23.