

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES CATALISADORES NA SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO VIA CVD

ANA GIULIA GONÇALVES 

Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha, Novo Hamburgo, RS, Brasil, 93315-010, ana_giuliag@hotmail.com

HENRIQUE HOFFMANN MORSCHEL 

Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha, Novo Hamburgo, RS, Brasil, 93340-030, henriquemorschel@gmail.com

MARIA ANGÉLICA THIELE FRACASSI 

Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha, Novo Hamburgo, RS, Brasil, 93340-120, matfracassi@gmail.com

RESUMO

Texto Esta pesquisa estudou diferentes catalisadores na produção de nanotubos de carbono (NTCs) pela técnica CVD e avaliou sua viabilidade tendo como precursor de carbono o GNV. Os NTCs apresentam propriedades diferenciadas, o que leva à sua aplicação em diversas áreas. Apesar de sua vasta gama de aplicações, os nanotubos têm custo elevado, o que restringe seu uso a pesquisas em institutos e universidades no Brasil. A pesquisa buscou viabilizar a produção de NTCs bem estruturados a partir do gás GNV que, além do custo reduzido em relação a outros gases, apresenta ampla rede de distribuição. Foram produzidos catalisadores de níquel e ferro simples e suportados. Os NTCs foram purificados com solução ácida a 100°C/1h e após tiveram suas estruturas analisadas pelas técnicas de espectroscopia Raman e MEV, que demonstraram a presença de nanotubos nas amostras produzidas. A proposta é uma alternativa promissora para a síntese dos NTCs em grande escala.

Palavras-chave: Nanotubos. Carbono. Catalisadores. GNV.



STUDY OF DIFFERENT CATALYSTS BEHAVIOR IN THE SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES BY CVD

ABSTRACT

This research studies different catalyst in the carbon nanotubes production by the CVD technique and evaluates the viability of them having the CNG as carbon precursor. This paper justifies itself because the CNTs have distinguished properties which lead to the exploration of this material in multiple areas. However, the nanotubes are still very expensive. Because of that, this research aims to enable the industrial production by using the CNG as carbon precursor, cheaper than ethylene currently used. Catalysts were produced and from them it was made the CVD technique. After the synthesis, it was made a chemical purification of the produced CNTs and then they were analyzed by the techniques Raman spectroscopy and MEV. The results have shown a strong indicative of the presence of CNTs in the produced samples. It was concluded that the accomplished synthesis shows itself a promising alternative to the CNTs synthesis in large scale.

Keywords: Carbon. Nanotubes. Catalysts. CNG.

INTRODUÇÃO

A pesquisa busca avaliar o comportamento de catalisadores para otimização do processo de produção de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *Multiple Walled Carbon Nanotube*) através da técnica de deposição química em fase vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*), tendo como precursor de carbono, o gás natural veicular (GNV). A ideia surgiu a partir da necessidade de viabilizar a produção desses nanomateriais com custo mais acessível do que atualmente há disponível no mercado. Os nanotubos de carbono (NTCs) são materiais sintéticos, de estrutura cilíndrica com diâmetros na escala nanométrica, formados por folhas de grafeno. Devido à combinação de suas dimensões em escala nanométrica, apresentam propriedades únicas, sendo classificados como de paredes simples (SWCNT, do inglês *Simple Walled Carbon Nanotube*) ou de paredes múltiplas.

De acordo com Feitosa (2009), os NTCs são considerados sistemas modelo para a nanotecnologia. Essas novas formas de carbono têm propriedades versáteis e integram-se facilmente em diferentes áreas do conhecimento, provocando grande interesse na comunidade científica, nas áreas de química, física e engenharia de materiais.



Segundo Paulo et al. (2015), quando materiais são reduzidos a dimensões nanométricas, tendem a apresentar propriedades inteiramente novas. A perspectiva de explorar essas propriedades têm levado a pesquisas e testes para inserção de nanotubos de carbono em revestimentos, impermeabilizantes, adesivos, argamassas poliméricas, selantes, solventes biodegradáveis, entre outros.

Conforme Jauris et al. (2011), houve um grande investimento na produção dos nanotubos de carbono. O aprimoramento e o desenvolvimento de técnicas demonstram a grande expectativa da indústria em relação a esse material.

Portanto, a importância desta pesquisa se mostra pelo fato de não haver, no Brasil, uma indústria de produção de nanotubos, deixando esse processo restrito, principalmente, a laboratórios que o fazem em pequena escala (JAURIS et al., 2011). Apesar de existirem estudos envolvendo o gás metano com pureza elevada, a escolha do gás GNV como precursor de carbono não foi realizada até o momento. A presente pesquisa se destaca pela possibilidade de utilização desse gás, tendo em vista que ele apresenta cerca de 92% de metano cujo custo relativamente baixo e ampla rede de distribuição no país podem viabilizar a produção de NTCs em escala industrial.

Nesse contexto, a pesquisa teve como objetivo estudar e identificar dentre diferentes sistemas catalíticos, o mais viável a ser utilizado na síntese de NTCs de paredes múltiplas através da técnica de CVD, visando diminuir os custos, obter nanotubos melhor estruturados e maior rendimento do processo.

METODOLOGIA

A presente pesquisa consiste em quatro partes distintas, as quais resumem-se em preparação dos catalisadores, realização da técnica CVD, purificação química e análise das estruturas por espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Foram preparados nove sistemas catalíticos, sendo esses mássicos ou suportados. Para a preparação dos catalisadores foram escolhidos dois metais de transição, o ferro e o níquel na forma de óxidos metálicos. Para a preparação dos catalisadores suportados, além de ferro e níquel, foram utilizados óxidos de magnésio (MgO) e alumínio (Al_2O_3). O uso desses suportes é adequado pois apresentam alta estabilidade quando submetidos a elevadas temperaturas durante a produção dos nanotubos, além de serem bons para o crescimento dos NTCs, já que possuem boa porosidade e área de contato.



CATALISADORES MÁSSICOS

Os catalisadores simples ou mássicos foram produzidos de acordo com Agrell et al. (2003). Foram preparadas duas soluções distintas de nitrato de Ferro III e de Níquel nas concentrações de 1,25M e uma mistura de 1:1 de ambas soluções. Como agente precipitante foi utilizada solução de carbonato de sódio 1,25M. Os precipitados de carbonato de cada metal, bem como da mistura, foram obtidos pela adição lenta do agente precipitante em banho-maria, a 80°C. Após resfriamento, filtração a vácuo e lavagem dos precipitados com água deionizada, esses foram secos em estufa a 100°C/12h. Ao final, os precipitados secos foram calcinados em forno mufla a 400°C/4h. Os catalisadores produzidos nessa etapa estão demonstrados na Figura 1. Catalisadores suportados

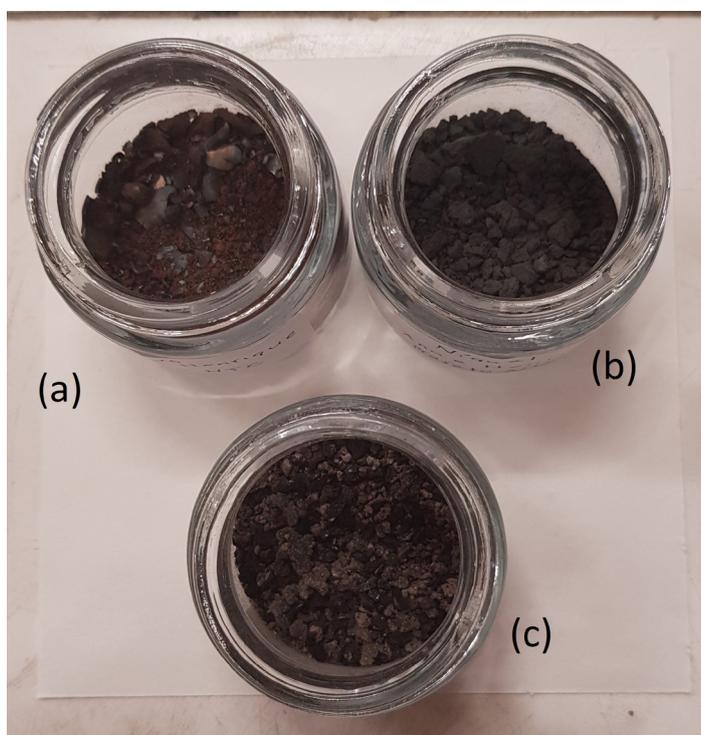


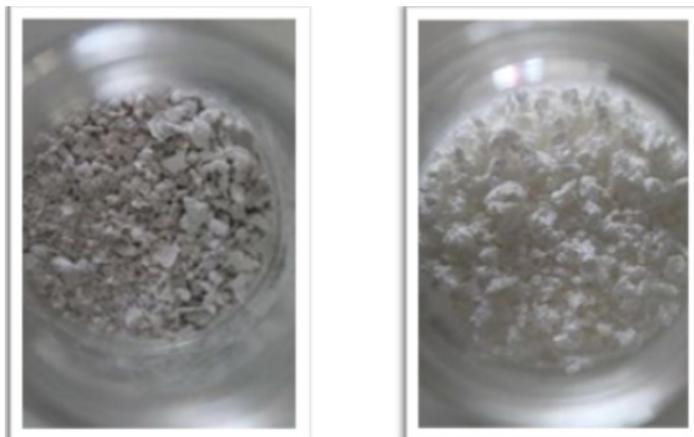
figura 1.
Catalisadores mássicos prontos, sendo: (a)- Fe_2O_3 , (b)-NiO e (c)- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$.

Para a produção dos catalisadores com suporte ou suportados foi realizada a técnica de impregnação conforme descrito em Justino (2012).

Soluções de nitrato de magnésio e nitrato de alumínio a 1,25M foram preparadas e acrescentadas de 4% de álcool polivinílico (PVA) em massa. Ambas soluções foram gotejadas lentamente em solução de hidróxido de amônio a 20% para formação de esferas de hidróxidos de magnésio e alumínio e permaneceram em repouso por 24h. Após esse período, os óxidos foram filtrados e lavados com uma solução de etanol a 30%. Em seguida, os precipitados foram secos em estufa a 100°C/3h, seguidos de calcinação em forno mufla a 650°C/2h. Os óxidos de magnésio e alumínio podem ser visualizados na Figura 2.



figura 2. Óxidos de magnésio e alumínio, respectivamente após a calcinação em forno mufla.



A incorporação dos metais aos suportes foi pela imersão dos mesmos nas soluções dos nitratos metálicos. Os óxidos permaneceram imersos nas soluções, em repouso, por 40 minutos e, após filtração simples, foram secos em estufa a 100°C/2h. Os catalisadores obtidos com suporte de Al_2O_3 e MgO podem ser visualizados nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

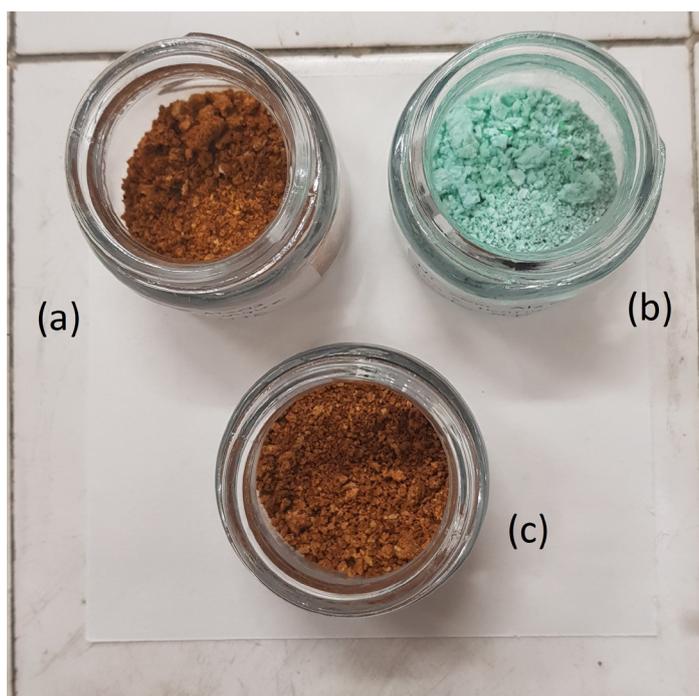


figura 3. Catalisadores suportados com Al_2O_3 . (a) Ferro; (b) Níquel; (c) Ferro e Níquel.

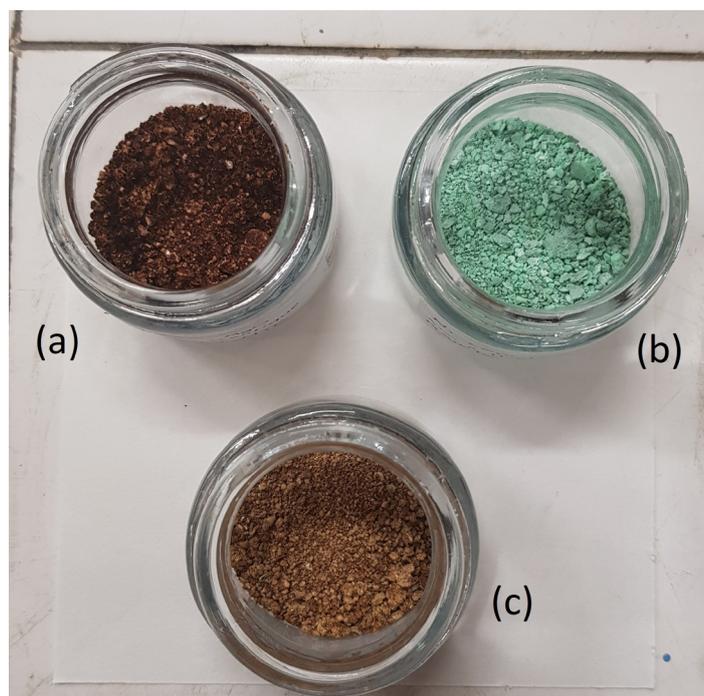


figura 4.
Catalisadores
suportados com
MgO: (a) Ferro;
(b) Níquel; (c)
Ferro e Níquel.

TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA EM FASE VAPOR

Para a realização da técnica de deposição química em fase vapor (CVD), utiliza-se um sistema catalítico, geralmente metal ou óxido metálico, e um precursor de carbono, geralmente hidrocarbonetos, sendo que na presente pesquisa o gás escolhido foi o GNV. Esse gás é composto de uma mistura de hidrocarbonetos leves e metano com teor próximo a 92%.

De acordo com Araújo (2013), a decomposição térmica de um gás ocorre geralmente entre 500°C e 1000°C, podendo produzir tanto nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT) quanto de paredes múltiplas (MWCNT). A decomposição do gás foi realizada em um forno com um tubo de porcelana presente em sua estrutura, no qual são inseridas navículas com catalisadores para que os nanotubos de carbono possam se desenvolver.

Os nanotubos foram produzidos conforme Fischer (2010) e Jauris et al. (2011) apontam, utilizando os catalisadores mássicos e suportados produzidos. As temperaturas de síntese utilizadas foram em uma faixa de 1000°C a 1200°C. Utilizou-se o Nitrogênio como gás inerte para o aquecimento e o GNV para a realização da técnica CVD. Ambos os gases foram usados com vazão entre 0,3 e 0,5L/min por um período de 30 a 40 minutos. Amostra de nanotubos de carbono produzidos pode ser visualizada na Figura 5.



figura 5. Navículas retiradas do forno CVD após a síntese dos NTCs com os catalisadores mássicos (Fe_2O_3 , NiO e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$).



PURIFICAÇÃO QUÍMICA

A produção dos nanotubos de carbono pela técnica de deposição química em fase vapor gera uma grande quantidade de impurezas. De acordo com Oliveira (2009), entre essas impurezas, é possível citar: fulerenos e carbono amorfo, além de catalisadores residuais que permaneceram após a técnica CVD.

Essa etapa de purificação, conforme Jauris et al. (2011), diz respeito a um tratamento químico. Tal tratamento separa os produtos em função de sua reatividade, favorecendo a eliminação de grande quantidade de impurezas, como o catalisador residual da produção.

A etapa de purificação química foi realizada com solução de HCl 75% e aquecimento em banho-maria.

Na sequência, os NTCs foram filtrados em cadinho filtrante, lavados com água deionizada até pH 7,0 e secos em estufa. A massa foi determinada antes e após a purificação com a finalidade de estabelecer o rendimento dessa etapa.

ESPECTROSCOPIA RAMAN

De acordo com Feitosa (2009), a Espectroscopia Raman é uma técnica muito usada na caracterização de nanotubos de carbono. Tornou-se muito importante, porque através dela é possível obter muitas informações (vibracionais, estruturais e eletrônicas) sobre o sistema em apenas um experimento.

A análise de Espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As condições de operação foram: laser de HeNe 632,8nm e laser de diodo – 532nm, no equipamento Olympus BH-2 (BHTU) Microscope.



MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A análise realizada no MEV permite visualizar a estrutura dos produtos da pesquisa e a análise de Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia (EDS), feita por equipamento acoplado ao MEV, o que permite fazer uma avaliação química qualitativa e quantitativa acerca dos componentes presentes nas amostras. O ensaio foi realizado no ITT Fuse, na Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ESPECTROSCOPIA RAMAN

A principal análise para a caracterização dos nanotubos de carbono é através da espectroscopia Raman. A partir da análise dos picos é possível obter uma série de informações. Os resultados da espectroscopia Raman foram obtidos na forma de gráficos, onde pode-se observar as bandas D, G e G', respectivamente da esquerda para a direita, apresentadas na Figura 6 e devidamente descritas abaixo.

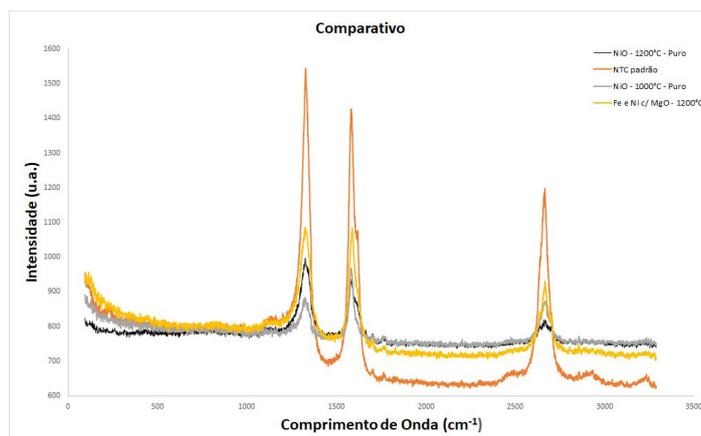


figura 6.
Comparativo entre
os espectros Raman

Banda D

Segundo Lobo et al. (2005), a partir da banda D podem ser obtidas algumas informações importantes. Primeiramente, a largura do comprimento de onda da banda D no espectro Raman pode ser utilizada para distinguir as diferentes formas alotrópicas do carbono. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) apresentam perfil similar ao das bandas de grafite cristalinas, variando em um comprimento de onda entre 30 e 60 cm^{-1} . A partir dessa informação, foram analisadas as larguras da banda D obtidas nos gráficos de cada uma das amostras analisadas. Com base nos dados obtidos, foi elaborada a Tabela 1 que indica a largura do comprimento de onda, bem como os pontos médios de cada um dos picos da banda D. Os pontos médios foram definidos como



sendo na metade da altura (intensidade) de cada banda, usados, portanto, para padronizar a medida das larguras das bandas e não como um fator de análise em si, visto que as bandas possuem larguras variáveis ao longo de seus comprimentos.

Amostra	Largura (banda D)	Ponto Médio (Intensidade – unidades arbitrárias)
A – Nanotubo (padrão)	43 cm ⁻¹	1176
B – NiO (1000°C)	44 cm ⁻¹	891
C – NiO (1000°C/purificado)	54 cm ⁻¹	830
D – NiO (1200°C/purificado)	60 cm ⁻¹	895
E – Ni (suporte MgO/1200°C)	Indeterminado	Indeterminado
F – Ni (suporte MgO/1200°C/purificado)	62 cm ⁻¹	975
G – Fe e Ni (suporte MgO/1200°C)	60 cm ⁻¹	948
H – Fe e Ni (suporte MgO/1200°C/purificado)	64 cm ⁻¹	961

tabela 1. Largura e ponto médio da banda D

A partir desses dados, comparou-se as larguras da banda D das amostras com a banda D referente ao nanotubo de carbono padrão importado da China. As amostras que ficaram fora da faixa, após a realização da purificação foram as amostras F e H. As demais amostras ficaram dentro da faixa desejada, indicando, possivelmente, a presença de MWCNT.

Banda G

Na análise de Espectroscopia Raman, os picos situados em um comprimento de onda que varia em uma faixa entre 1500 e 1600 cm⁻¹ são chamados de banda G. Esses picos dão informações sobre as estruturas grafíticas com hibridização sp² nos nanotubos. A banda G fornece dados sobre a natureza grafítica das amostras, ou seja, sua cristalinidade de arranjo dos átomos.

A partir da sobreposição dos gráficos obtidos pela espectroscopia Raman, conforme demonstrado na Figura 6, é possível observar que os picos da banda G ficaram localizados em uma mesma região do gráfico. Dessa forma, há fortes indícios que as estruturas encontradas nas amostras são de mesma natureza. Tendo em vista que as amostras produzidas pela técnica CVD foram comparadas com a amostra de nanotubos de carbono padrão, é possível afirmar que há presença de NTCs nas amostras analisadas.



Banda G'

A banda G' é de fundamental importância para detectar, com boa precisão, a presença, bem como o grau de pureza dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). Segundo a pesquisa de Dileo et al. (2007), há um deslocamento do pico da banda G' em relação ao comprimento de onda onde é possível observar a diferença do MWCNT para o grafite. Enquanto o pico para os nanotubos está localizado em uma faixa de 2715 cm^{-1} , uma maior concentração de grafite nas amostras faz com que o mesmo pico se desloque para um comprimento de onda 2738 cm^{-1} . Tendo por base essa informação, foi elaborada a Tabela 2 que traz o registro da localização dos picos da banda G' nos gráficos de Raman analisados. Em

Amostra	Comprimento de onda de G'(cm ⁻¹)
A - Nanotubo (padrão)	2662
B - NiO (1000°C)	2666
C - NiO (1000°C/purificado)	2672
D - NiO (1200°C/purificado)	2658
E - Ni (suporte MgO/1200°C)	Indeterminado
F - Ni (suporte MgO/1200°C/purificado)	2638
G - Fe e Ni (suporte MgO/1200°C)	2665
H - Fe e Ni (suporte MgO/1200°C/purificado)	2669

tabela 2.
Comprimento de
onda da banda G'

comparação com Dileo et al. (2007), os resultados obtidos se apresentaram em uma faixa de comprimento de onda um pouco distante da faixa de 2715 cm^{-1} citada no artigo. No entanto, os comprimentos de onda do pico G' das amostras analisadas ficaram localizados mais próximos de MWCNT em relação ao grafite. É possível observar que os resultados obtidos na análise dos nanotubos de carbono produzidos variam numa faixa entre 2638 cm^{-1} e 2672 cm^{-1} estando, portanto, muito próximo do valor encontrado para amostra padrão de MWCNT (2662 cm^{-1}).

Na pesquisa de Jauris et al. (2011), que também foi utilizada para a fundamentação dos resultados, o pico da banda G' ficou localizado em uma faixa de comprimento de onda próxima de 2685 cm^{-1} . Em comparação com a presente pesquisa, nota-se que os resultados se aproximam de forma considerável e, tendo em vista que na pesquisa de Jauris et al. (2011) houve a produção dos MWCNT, pode-se afirmar que os resultados apresentam confiabilidade.

Já com relação à pureza, sabe-se que o pico da banda G' diminui de intensidade à medida que aumenta a quantidade de impurezas nas amostras analisadas. A partir da análise de espectroscopia Raman, registrou-se a intensidade dos picos G' encontrados, observando os resultados na Tabela 3.



tabela 3.
Intensidade
da banda G'

Amostra	Intensidade da banda G'(u.a.)
A - Nanotubo padrão	1187
B - NiO (1000°C)	909
C - NiO (1000°C/purificado)	875
D - NiO (1200°C/purificado)	820
E - Ni (suporte MgO/1200°C)	Indeterminado
F - Ni (suporte MgO/1200°C/purificado)	799
G - Fe e Ni (suporte MgO/1200°C)	931
H - Fe e Ni (suporte MgO/1200°C/purificado)	817

Quando comparados com a pesquisa de Dileo et al. (2007), é possível observar que os resultados se mostram diferentes do esperado, uma vez que, na prática, as amostras purificadas apresentaram uma diminuição dos picos da banda G'. Nota-se que pode haver problemas relacionados à etapa de purificação ou ainda que a mesma se mostrou insuficiente.

Por último, foi feita ainda uma terceira interpretação acerca da intensidade do pico da banda G', comparando-o com as intensidades dos picos de D e G. A partir da observação dos gráficos, é possível perceber que o pico da banda G' apresenta uma intensidade bastante considerável em todas as amostras analisadas quando comparado com as demais bandas, uma vez que o menor valor registrado para a intensidade desse pico foi de 799. Tendo por base a pesquisa de Dileo et al. (2007), esse dado apresentado é um forte indicativo da presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) em boa quantidade nas amostras analisadas.

Relação das bandas D e G

Segundo Lobo et al. (2005), a espectroscopia Raman também permite obter informações sobre o grau de grafitação de uma amostra. O grau de grafitação se baseia na relação existente entre as intensidades das bandas D e G no gráfico. Essa relação reflete a proporção de nanotubos de carbono perfeitos em uma amostra. Quanto menor for a razão D/G, maior o grau de grafitação, indicando, portanto, melhor qualidade dos nanotubos formados. A partir dessa informação, calculou-se a razão entre as intensidades dos picos das bandas D e G em cada uma das amostras analisadas dos nanotubos de carbono produzidos. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 4.



Amostra	D/G
A - Nanotubo padrão	1,083
B - NiO (1000°C)	0,993
C - NiO (1000°C/purificado)	0,896
D - NiO (1200°C/purificado)	1,066
E - Ni (suporte MgO/1200°C)	1,035
F - Ni (suporte MgO/1200°C/purificado)	1,203
G - Fe e Ni (suporte MgO/1200°C)	1,002
H - Fe e Ni (suporte MgO/1200°C/purificado)	1,167

tabela 4. Relação entre D e G

A partir dessas relações, é possível observar que dentre as amostras produzidas, destaca-se a amostra C. Essa amostra apresentou o melhor valor para a relação D/G, no entanto, se mostrou um pouco diferente da relação apresentada pelos nanotubos de carbono padrão. Podemos notar que, comparando as relações obtidas com a da amostra padrão, a amostra produzida que apresentou melhor resultado foi a D.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os resultados da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foram obtidos na forma de imagens com aumento de 20.000 vezes. Foram analisadas 4 amostras, sendo 3 delas produzidas na presente pesquisa e uma sendo a amostra de nanotubo padrão para comparação. As imagens obtidas no microscópio eletrônico estão apresentadas nas Figuras 7 a 10.

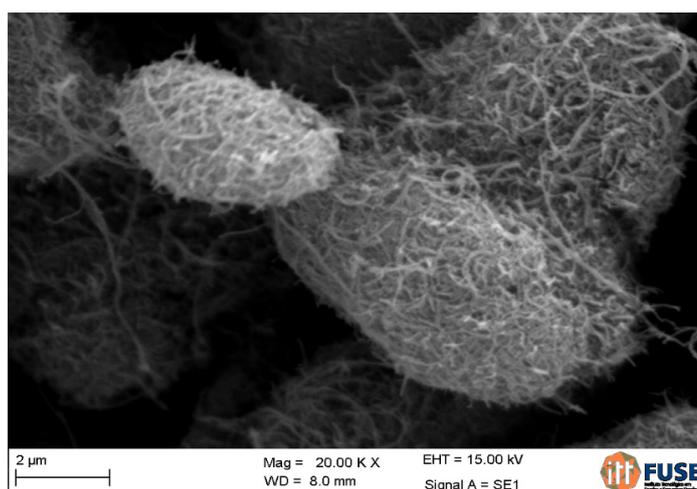


figura 7. MEV da amostra de nanotubo padrão (A). Aumento de 20.000 vezes.

FFonte: FUSE/UNISINOS.

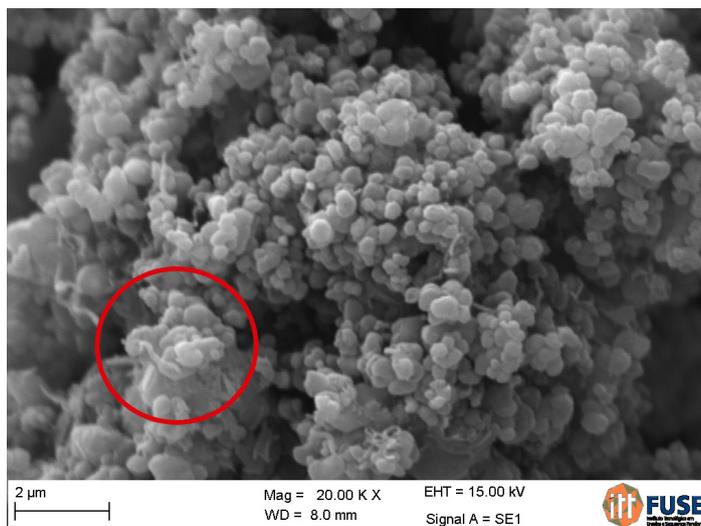


figura 8. MEV da amostra C. Aumento de 20.000 vezes.

FFonte: FUSE/UNISINOS.

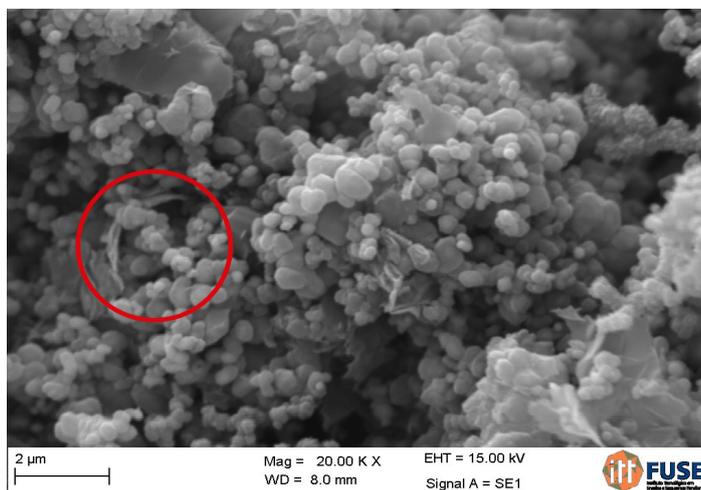


figura 9. MEV da amostra D. Aumento de 20.000 vezes.

FFonte: FUSE/UNISINOS.

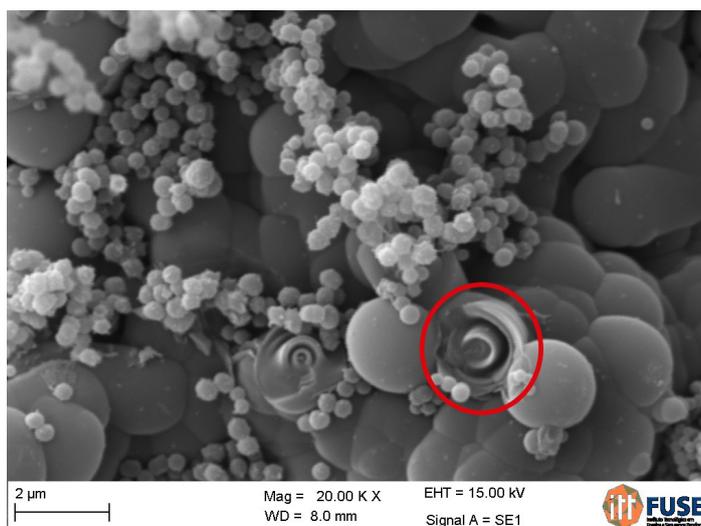


figura 9. MEV da amostra H. Aumento de 20.000 vezes.

FFonte: FUSE/UNISINOS.



Com a análise de MEV, foi possível observar que os nanotubos de carbono produzidos não estão totalmente estruturados. Em comparação com a amostra de nanotubo padrão, é possível observar que as amostras apresentam algumas estruturas em formato tubular em menor quantidade, além de estruturas cilíndricas, ambas destacadas em vermelho nas Figuras 8, 9 e 10, sendo um forte indicativo da presença dos MWCNT.

ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDS)

Junto aos resultados do MEV, foram obtidos os gráficos da análise de EDS. Essa análise apresentou dados qualitativos e semiquantitativos das amostras analisadas, na forma de gráficos e tabelas, acompanhado de um espectro de raios X. As análises de EDS foram realizadas a partir de quatro pontos específicos do espectro, sendo fornecidas as informações sobre cada um desses pontos. Foi calculada uma média a partir de todos os pontos, expressando as quantidades encontradas. As porcentagens das médias dos resultados estão expostas na tabela 5.

tabela 5.
Médias EDS

Amostras	%C	%O	%Fe	%Mg	%Ni
A - Nanotubo padrão	94,80	1,40	-	-	3,80
C - NiO (1000°C/purificado)	91,26	-	-	-	8,74
D - NiO (1200°C/purificado)	87,69	-	-	-	12,31
H - Fe e Ni (suporte MgO/1200°C/purificado)	98,53	1,19	0,20	0,080	-

A partir dessa análise, observou-se que as amostras apresentaram um alto teor de níquel e que não foi possível obtê-las inteiramente puras. Esse resultado se mostra dentro do esperado, uma vez que a amostra padrão também apresentou algumas impurezas.

As Figuras 11 e 12 apresentam os resultados da análise de EDS de um dos espectros da amostra A e da amostra H, respectivamente.

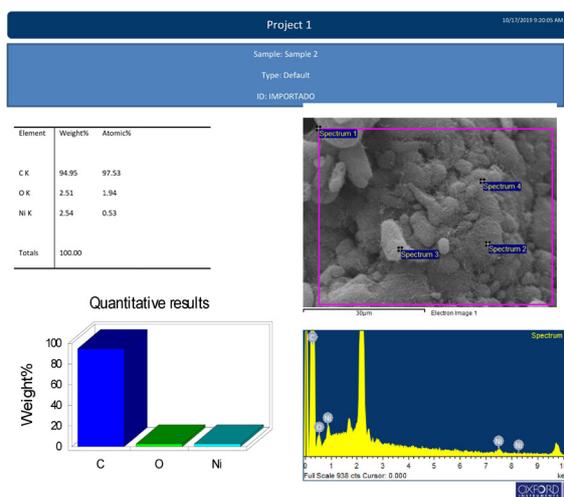


figura 11. EDS da amostra de nanotubos padrão (A)

Fonte: FUSE/UNISINOS.

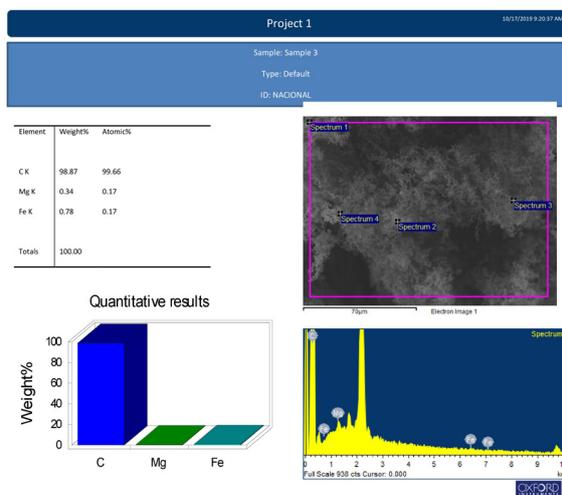


figura 12. EDS da amostra H.

Fonte: FUSE/UNISINOS.

RENDIMENTO

A partir da produção de nanotubos foi elaborado um estudo do rendimento e da eficiência da purificação feito nas amostras analisadas.

Uma vez que os catalisadores utilizados na técnica CVD não são consumidos na etapa da síntese e servem apenas como uma superfície na qual acontece a formação dos NTCs, não é possível expressar o rendimento. Neste trabalho, optou-se, portanto, pelo conceito de fator de produção, que pode mensurar a quantidade de nanotubos de carbono que cada catalisador é capaz de produzir.

Para o cálculo do fator de produção dos catalisadores foram consideradas as massas iniciais de catalisadores nas navículas em relação às massas finais com os produtos obtidos.

Foi possível perceber que possuem maior fator de produção e, portanto, melhor resultado, as amostras C e D, com valores 3,55 e 4,37.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a produção de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) tendo como precursor de carbono o gás GNV através da técnica de deposição química em fase vapor (CVD) é muito promissora. Foi possível identificar a produção de estruturas compatíveis com nanotubos de carbono nas amostras, apesar de apresentarem um alto grau de desordem estrutural.

Após a comparação com o nanotubo padrão e com pesquisas de referência na literatura, conclui-se também que as amostras produzidas e analisadas estão mais condizentes com nanotubos do que com grafite. Pela análise de Raman, foi possível concluir que há presença em boa quantidade de MWCNT nas amostras analisadas.



Pela análise de MEV, conclui-se que os nanotubos formados ainda não estão bem estruturados, sendo necessária a realização de novas sínteses, com controle de variáveis e aperfeiçoamento da técnica.

Dessa forma, as amostras produzidas apresentam estruturas semelhantes à amostra de nanotubos de carbono padrão, indicando que estamos no caminho correto para chegar a uma produção mais eficiente de NTCs.

Por último, a partir da análise de EDS, é possível concluir que a purificação realizada ainda pode ser ajustada a fim de aumentar o grau de pureza do nanotubo produzido.

Apesar de ainda serem necessários ajustes no processo realizado até o momento, esta pesquisa demonstrou que é possível produzir NTCs a partir do gás GNV, confirmando uma alternativa para a produção em grande escala dos nanotubos de carbono.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGRELL, J.; BIRGERSSON, Henrik; BOUTONNET, Magali; MELIÁN-CABRERA, I; FIERRO, J.L.G.; NAVARRO, R.M. Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO₂ and Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, v. 219, n. 2, p. 389-403, 2003.
- ARAÚJO, Luiza Rosa de. **Obtenção de nanotubos de carbono a partir da reação de decomposição catalítica do metano sobre catalisadores de ferro, cobalto e níquel suportados em alumina**. 2013. Tese (Pós-graduação em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/107631>. Acesso em: 17 mar. 2019.
- DILEO, Roberta A.; LANDI, Brian J.; RAFFAELLE, Ryne P. Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman Spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 6, p. 1-5, 2007.
- FEITOSA, Johnny Peter Macedo. **Funcionalização Covalente e não Covalente de Nanotubos de Carbono**. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10374>. Acesso em: 17 mar. 2019
- FISCHER, Marcel Vinicius Theisen. **Síntese de Nanotubos de Carbono Pela Técnica de Deposição Catalítica Química em Fase Vapor**. 2010. Dissertação (Mestrado em Nanociências) – Área de Ciências Tecnológicas, Centro Universitário Franciscano (UNIFRA), Santa Maria. Disponível em: <http://www.tede.universidadefranciscana.edu.br:8080/bitstream/UFN-BDTD/350/1/Marcel%20Vinicius%20Theisen%20Fischer.pdf>. Acesso em: 09 abr. 2019.



JOURIS, Iuri *et al.* Produção de nanotubos de carbono via técnica de deposição química de vapor. **Revista Eletrônica Disciplinarum Scientia**, v. 12, n. 1, p. 125-137, 2011. Disponível em: <https://periodicos.ufn.edu.br/index.php/disciplinarumNT/article/view/1285/1217>. Acesso em: 18 mar. 2019.

JUSTINO, Patrícia Cavalcante. **Catalisadores suportados contendo cério e zircônia aplicados na combustão catalítica do metano**. In: Feira de Iniciação à Inovação e ao Desenvolvimento Tecnológico – FINOVA, 21., 2012, out.: Porto Alegre, RS. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/106224?show=full>. Acesso em: 18 mar. 2019.

LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

OLIVEIRA, Bianca Lira de. **Síntese de Nanotubos de Carbono (NTC) por Deposição Química de Vapor Empregando Fe/CaCO₃ e Fe/NTC como Catalisador**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Disponível em: <http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/dissertacoes-de-mestrado/2009-1/175-sintese-de-nanotubos-de-carbono-ntc-por-deposicao-quimica-de-vapor-empregando-fecaco3-e-fentc-como-catalisador/file>. Acesso em: 09 abr. 2019.

PAULO, Francisco Alexandre de; CAETANO, Philippe José Maciel; GERALDO, Viviany. Aplicações da nanotecnologia na construção civil: análise experimental em argamassa expansiva com nanotubos de carbono. **Revista Pensar Engenharia**, Minas Gerais, v. 3, n. 1, jan. 2015.

ANA GIULIA GONÇALVES

Graduanda em engenharia de materiais na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Técnica em química formada pela Fundação Liberato e ensino médio concluído na mesma instituição.

HENRIQUE HOFFMANN MORSCHER

Técnico em química formado pela Fundação Liberato e ensino médio concluído na mesma instituição.

MARIA ANGÉLICA THIELE FRACASSI

Mestre em Microbiologia Agrícola e do Ambiente pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Licenciada em Ciências – Habilitação Biologia pela Universidade do Vale do Rio Sinos. Atualmente atua como educadora na Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha.



submetido
31.07.2020

reapresentado
22.04.2021

aprovado
28.05.2021

Contribuição de autoria. Ana Giulia Gonçalves, Henrique Hoffmann Morschel e Maria Angélica Thiele Fracassi participaram da elaboração do estudo, da investigação de dados, do levantamento bibliográfico e da redação do artigo. Maria Inês Führ se empenhou na viabilização do trabalho além de contribuir na revisão final e edição do artigo.

Licença de uso. Este artigo está licenciado sob a Licença Creative Commons CC-BY. Com essa licença você pode compartilhar, adaptar, criar para qualquer fim, desde que atribua a autoria da obra.