



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e Comércio Exterior  
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) BR 10 2012 022053-9 A2

(22) Data de Depósito: 31/08/2012  
(43) Data da Publicação: 14/10/2014  
(RPI 2284)



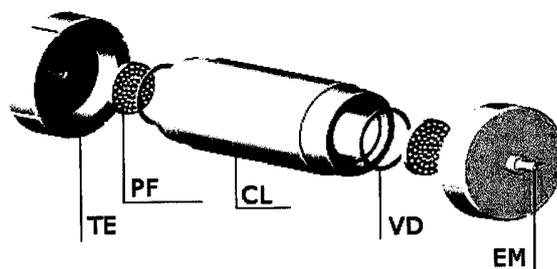
(51) Int.Cl.:  
C01B 31/02  
B82B 3/00

**(54) Título:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE NANOTUBOS E/OU NANOFIBRAS DE CARBONO A PARTIR DE MATÉRIA ORGÂNICA, DISPOSITIVO REATOR PARA A PRODUÇÃO DE NANOTUBOS E/OU NANOFIBRAS DE CARBONO, E, NANOTUBOS E/OU NANOFIBRAS NANOFIBRAS DE CARBONO OBTIDOS

**(73) Titular(es):** Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**(72) Inventor(es):** Luiz Carlos Pinto da Silva Filho, Maria da Graça Sebag Bernd, Nestor Cezar Heck

**(57) Resumo:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE NANOTUBOS E/OU NANOFIBRAS DE CARBONO A PARTIR DE MATÉRIA ORGÂNICA, DISPOSITIVO REATOR PARA A PRODUÇÃO DE NANOTUBOS E/OU NANOFIBRAS DE CARBONO, E, NANOTUBOS E/OU NANOFIBRAS NANOFIBRAS DE CARBONO OBTIDOS. A presente invenção descreve um processo de produção de nanoestruturas (nanotubos e nanofibras) de carbono (NTC), especialmente a partir da queima controlada de resíduos da indústria madeireira na presença de substâncias fixadoras, além de dispositivo reator para produção de nanotubos de carbono e nanotubos obtidos.



### **Relatório Descritivo de Patente de Invenção**

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE NANOTUBOS E/OU NANOFIBRAS DE CARBONO A PARTIR DE MATÉRIA ORGÂNICA, DISPOSITIVO REATOR PARA A PRODUÇÃO DE NANOTUBOS E/OU NANOFIBRAS DE CARBONO, E, NANOTUBOS E/OU NANOFIBRAS DE CARBONO OBTIDOS.

#### **Campo da Invenção**

A presente invenção descreve um processo de produção de nanoestruturas (nanotubos e nanofibras) de carbono (NTC), especialmente a partir da queima controlada de resíduos da indústria madeireira na presença de substâncias fixadoras, além de dispositivo reator para produção de nanotubos de carbono e nanotubos obtidos. A presente invenção se situa no campo da Engenharia de Materiais.

#### **Antecedentes da Invenção**

Nanotubos de carbono (NTC) são alótropos de carbono com uma nanoestrutura cilíndrica. Estas moléculas de carbono cilíndricas possuem propriedades incomuns, as quais são valiosas para nanotecnologia, eletrônica, óptica e outros campos de ciências e tecnologia dos materiais. Em particular, devido a sua condutividade térmica e propriedades eletromecânicas extraordinárias, nanotubos de carbono podem encontrar aplicações como aditivos a vários materiais estruturais.

Os processos existentes no mercado trazem como matéria prima para a síntese dos nanotubos de carbono, produtos orgânicos industrializados, que são hidrocarbonetos, pré-sintetizados e gás hidrogênio que é normalmente utilizado para manter o meio redutor além do uso de gases carreadores dos vapores orgânicos advindos dos hidrocarbonetos.

O presente invento descreve processo de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono com o uso de resíduos de corte de madeira como precursor, substituindo produtos químicos comumente empregados em sínteses

dos nanotubos de carbono, além de dispositivo reator para produção de nanotubos de carbono.

No âmbito patentário, foram localizados alguns documentos relevantes que serão descritos a seguir.

5 O documento US 4,663,230 revela uma das primeiras patentes relacionadas a nanotubos de carbono, onde os referidos tubos compreendem diâmetro constante, comprimento substancialmente maior que seu diâmetro, e seus átomos da região externa dispostos de forma organizada. A presente invenção difere deste documento por descrever processo de produção de  
10 nanotubos e/ou nanofibras de carbono utilizando como precursores preferencialmente, resíduos madeireiros e fixadores, por exemplo, zinco, além de dispositivo reator para produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono, fatos não citados ou sugeridos no referido documento.

O documento US 2009/0099016 revela um método e um aparato para a  
15 produção de nanotubos de carbono, no qual um substrato é contactado com uma matéria prima hidrocarbonácea contendo um metal cataliticamente efetivo para depositar a matéria prima no substrato, preferencialmente níquel ou ferro, seguido da oxidação da matéria prima depositada. O documento cita carbono proveniente de madeira comum. A presente invenção difere deste documento  
20 por descrever processo de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono utilizando como precursores preferencialmente, resíduos madeireiros e fixadores, por exemplo, zinco, além de dispositivo reator para produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono, fatos não citados ou sugeridos no referido documento.

25 O documento US 6,333,016 revela um método para produzir seletivamente nanotubos de carbono de única parede contactando, em um reator, partículas catalíticas metálicas compreendendo Co e Mo, e um gás compreendendo carbono em altas temperaturas. A presente invenção difere deste documento por descrever processo de produção de nanotubos e/ou  
30 nanofibras de carbono utilizando como precursores preferencialmente, resíduos madeireiros e fixadores, por exemplo, zinco, além de dispositivo reator para

produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono, fatos não citados ou sugeridos no referido documento.

O documento WO 2009/081362 descreve processo para reciclagem de material plástico compreendendo a pirólise do material e posterior conversão dos gases da pirólise em nanotubos de carbono através da deposição química dos vapores em gases inertes com auxílio de catalisadores organometálicos, particularmente o catalisador é o ferroceno. A presente invenção difere deste documento por descrever processo de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono utilizando como precursores preferencialmente, resíduos madeireiros e fixadores, por exemplo, zinco, além de dispositivo reator para produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono, fatos não citados ou sugeridos no referido documento.

Do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

### **Sumário da Invenção**

A presente invenção descreve um processo de produção de nanoestruturas (nanotubos e nanofibras) de carbono (NTC), especialmente a partir da queima controlada da serragem moveleira na presença de substâncias fixadoras, além de dispositivo reator para produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono. O presente invento apresenta uma série de vantagens, incluindo: uso de resíduos madeireiros como, por exemplo, serragem, preferencialmente da indústria moveleira como precursor dos nanotubos; agrega valor a um material de baixo custo, dispõe de dispositivo reator específico, entre outros.

É, portanto, um objeto da presente invenção o processo de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono (NTC) compreendendo as etapas de:

a) adicionar a matéria orgânica ao leito do reator de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono;

b) adicionar catalisador ao leito do reator de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono de a);

c) adicionar fixador ao leito do reator de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono de b);

5 d) realizar pirólise no reator de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono de c);

e) obter nanotubos e/ou nanofibras no leito do reator de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono de d).

Em uma realização preferencial, o referido fixador é a base de Zinco.

10 Em uma realização preferencial, a pirólise ocorre com a ação de um catalisador compreendendo compostos selecionados do grupo que compreende Ferro, Molibdênio, Óxido de Magnésio e/ou combinações dos mesmos.

Em uma realização preferencial, a proporção de catalisador: matéria orgânica é de 0,2:1 (p/p).

Em uma realização preferencial, a pirólise ocorre a uma temperatura entre 600 °C e 900 °C.

Em uma realização preferencial, a proporção de fixador: matéria orgânica é de 1:10 (p/p).

20 Em uma realização preferencial, a matéria orgânica é obtida de resíduos da indústria madeireira.

É um objeto adicional da presente invenção um dispositivo reator para produção nanotubos e/ou nanofibras de carbono compreendendo:

a) meios para filtragem;

25 b) meios para vedação;

c) meios para entrada e/ou saída de gases;

d) meios para retenção das emissões fugazes;

e) leito para catalisador.

Em uma realização preferencial, o referido dispositivo é composto basicamente de aço inoxidável.

30

Em uma realização preferencial, o referido dispositivo reator é utilizado para produção nanotubos e/ou nanofibras de carbono compreendendo carbono proveniente de matéria orgânica.

É um objeto adicional da presente invenção o nanotubo e/ou nanofibra  
5 de carbono compreendendo carbono proveniente de matéria orgânica.

Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

#### 10 **Breve Descrição das Figuras**

Figura 1 representa o dispositivo reator usado na produção de nanotubos de carbono, onde: (TE) tampa esmerilhada; (PF) porta-filtro; (CL) coluna; (VD) vedador; e (EM) espera mangueira.

Figura 2 representa as fases sólidas presentes durante o processo de  
15 acordo com o Exemplo 1, onde (Qf) quantidade de fases; e (T) temperatura.

Figura 3 representa a presença das fases gasosas durante o processo.

Figura 4 A, B, C, D, E, F, G, H revelam macroestruturas de carbono obtidas (*honeycomb*) pelo processo de acordo com o a realização preferencial descrita.

20

#### **Descrição Detalhada da Invenção**

Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo, sem limitar o escopo da mesma.

25 O presente invento descreve o uso de resíduos de corte de madeira como precursor dos nanotubos e/ou nanofibras de carbono substituindo produtos químicos comumente empregados em sínteses dos nanotubos de carbono.

Além disto, se propõe o uso de Zn (zinco) comercial para reduzir as  
30 emissões de CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) e CO (monóxido de carbono) ao invés de Hidrogênio gasoso para tornar o meio redutor, o que traz economia ao processo,

além de promover a diminuição das emissões gasosas responsáveis pelo efeito estufa.

Por fim, o CH<sub>4</sub> (metano) diminuído nas condições propostas condiciona a liberação de gás hidrogênio, fazendo com que se obtenha um produto nobre  
5 ao invés de liberar gases de efeito estufa.

Além de dar um destino ao resíduo gerado durante as atividades de corte de madeira, o processo de síntese de nanoestruturas de carbono gera energia limpa na forma de hidrogênio e reduz a emissão de gases de efeito estufa (CH<sub>4</sub>; CO<sub>2</sub>; CO).

10 É um processo ecoeficiente e de baixo custo para geração de nanoestruturas de carbono, que podem posteriormente serem usadas para diversos fins.

A utilização da serragem moveleira para geração de energia associada com síntese de nanotubos e/ou nanofibras de carbono oferece uma destinação  
15 final adequada e economicamente vantajosa para o resíduo sólido proveniente de corte de madeira. Cabe salientar, todavia, que a patente proposta engloba qualquer tipo de serragem natural ou artificial que contenha carbono.

O processo em pauta difere dos atualmente conhecidos pelas condições experimentais de temperatura de queima controlada da biomassa,  
20 mais baixa do que as encontradas na literatura. O uso de redutor do tipo zinco comercial para controlar o sistema CO<sub>2</sub>/CO, ao invés do uso do H<sub>2</sub> (hidrogênio) para manter o meio redutor também é salientado.

O desenvolvimento do processo particular desta patente envolveu diversas etapas, nas quais foram adotados procedimentos inovadores.

25 **Etapas 1: Definição de uma fonte de carbono de baixo impacto ambiental.**

Após estudos preliminares decidiu-se utilizar como fonte de carbono resíduos do corte da madeira, obtidos na forma de serragem moveleira, o que acrescenta um caráter ambientalmente mais sustentável ao processo. A utilização da serragem moveleira para geração de energia associada com  
30 síntese de nanotubos de carbono oferece uma destinação final adequada e economicamente vantajosa para o resíduo sólido proveniente de corte de

madeira. Cabe salientar, todavia, que a patente proposta engloba qualquer tipo de serragem natural ou artificial que contenha carbono.

#### Etapa 2: Definição do esquema de queima.

5 Depois de estudos preliminares decidiu-se que o processo de síntese dos nanotubos e/ou nanofibras de carbono, alvo desta patente poderia ser efetuado num reator, tubo ou compartimento destinado à pirólise da serragem moveleira.

10 O modelo preliminar de reator desenvolvido, mostrado na Figura 1, foi constituído por um cilindro de aço inoxidável ABNT 316L com 400mm de comprimento, diâmetro externo de 100mm, diâmetro interno de 90 mm e duas tampas metálicas nas extremidades inferiores e superiores da coluna.

O reator dispõe de dois porta-filtros de aço inoxidável 316L, com diâmetro interno de 90mm, com a presença de microfuros, dispostos na parte superior e inferior da coluna.

15 Suas funções seriam, respectivamente, o superior como leito para o KOH (hidróxido de potássio) retentor das emissões fugazes de CO<sub>2</sub> e CO na forma salina e, o inferior, como leito para o catalisador, onde os nanotubos de carbono crescem, e para permitir a passagem das fases de carbono liberadas durante a pirólise da serragem e dos vapores do zinco comercial, dispostos na tampa inferior. O suporte, com presença de furos, na forma de filtro, foi planejado para possibilitar a retenção simultânea de nanotubos de carbono, sobre o catalisador, assim como para permitir a retenção dos NTC's em frasco localizado fora do forno por resfriamento dos vapores aquecidos durante as queimas.

25 Os vedadores, com 90mm de diâmetro, serviram para impedir a fuga das fases gasosas liberadas durante a pirólise, ou possibilitar a vedação do sistema.

30 Na parte inferior da coluna foi deixado um orifício para entrada de gases ou geração de vácuo no sistema, pois o processo prevê o emprego de atmosferas diferenciadas para a otimização da produção de nanotubos.

#### Etapa 3: Definição de substâncias fixadoras.

Nesta etapa se estudaram substâncias fixadoras para auxiliar na síntese das nanoestruturas.

Após estudos preliminares foi empregado Zinco comercial como agente redutor para o sistema  $\text{CO}_2/\text{CO}$  e uma mistura de Ferro, Molibdênio e Óxido de Magnésio como catalisadores onde crescem os NTC's.

No reator preliminar empregado no estudo estas substâncias eram misturadas à serragem. Desta forma, os nanotubos de carbono crescem e ocupam a parte inferior da coluna, onde são colocados os catalisadores.

Em outros testes, o processo sofreu alteração com o uso da saída de gases na tampa superior da coluna. Assim, a fase gasosa liberada e as partículas em suspensão originárias da pirólise são canalizadas para fora do forno em um suporte que, longe dos resíduos da pirólise, resfriadas, promovem a síntese dos nanotubos de carbono.

Na tampa superior, próximo à saída dos gases, coloca-se o Hidróxido de Potássio que tem a função de reter emissões fugazes de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ , sob a forma de sal de Carbonato de Potássio, reduzindo o teor de poluição gerado.

#### Etapa 4: Definição dos parâmetros do processo de pirólise.

Nesta etapa se estudaram as condições propícias para promover o processo de pirólise de serragem visando à síntese dos nanotubos de carbono. A investigação partiu de informações obtidas por meio de simulações termodinâmicas efetuadas com auxílio do software FactSage<sup>®</sup>. A análise buscou a otimização do processo de síntese dos nanotubos de carbono dentro de uma visão de desenvolvimento sustentável. Procurou-se obter parâmetros que levassem às condições adequadas de síntese de nanoestruturas com simultânea diminuição das emissões dos gases do efeito estufa e liberação de Hidrogênio, que pode ser capturado (um processo de geração de energia limpa que está sendo alvo de outro pedido de patente).

#### Fixador

De acordo com a presente invenção, entende-se por fixador em reações de síntese de nanotubos agente redutor para o sistema  $\text{CO}_2/\text{CO}$  e uma

mistura de Ferro, Molibdênio e Óxido de Magnésio como catalisadores onde crescem os NTC's.

### Pirólise

5 A pirólise, ou queima, na presente invenção, refere-se à reação química de decomposição de matéria orgânica em altas temperaturas.

### Nanotubo e/ou nanofibras de Carbono

10 De acordo com a presente invenção, entende-se por nanotubos de carbono (NTC) como alótropos de carbono com uma nanoestrutura cilíndrica e nanofibras de carbono como alótropos de carbono com uma nanoestrutura continua.

### Realização Preferencial

15 Foram estudadas as condições experimentais de queima controlada como: temperatura ideal, quantidade de serragem, quantidade de Zinco e tipo de catalisador.

O presente invento engloba os seguintes parâmetros:

- uso de fixador à base de Zinco (comercial ou reciclado);
- mistura catalisadora: combinação de Ferro, Molibdênio e Óxido de

### Magnésio

20 A mistura catalisadora apresenta a composição padrão em massa de: 1Fe; 0,05Mo; 13MgO.

- faixa de temperatura: 680 a 800 °C;

Os parâmetros básicos do processo são admitidos como

1 g de Zinco comercial por 10 g de serragem

25 0,2 g de mistura catalisadora por grama de serragem

### Diário de Laboratório

30 Inicialmente, para definição das temperaturas de queima controlada, foi efetuada uma simulação termodinâmica com uso do software FactSage®. Esta simulação acelerou o processo de definição dos parâmetros de queima controlada necessários para a síntese dos nanotubos de carbono e permitiu economizar energia, reagentes e tempo durante o experimento. A estratégia foi

altamente proveitosa, por permitir a previsão do caminho ideal para as sínteses sem descuidar os possíveis problemas de ordem ambiental.

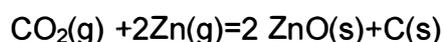
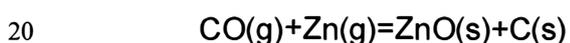
5 A Figura 2 foi um dos produtos desta fase e ilustra o potencial de crescimento de estruturas de carbono na faixa de temperaturas de 680 a 800°C.

A Figura 3 mostra o aumento da concentração de gás Hidrogênio, coincidindo com a faixa de temperaturas onde a síntese do carbono é mais provável.

10 Ficou comprovado o aumento da concentração de hidrogênio com a diminuição das emissões de CH<sub>4</sub>, que pela deve obedecer à reação:



15 Observa-se na mesma Figura que as emissões de CO<sub>2</sub> e CO durante a síntese de carbono é praticamente zero em função da temperatura. O uso do Zinco comercial como agente redutor no sistema CO<sub>2</sub>-CO, em lugar do uso do gás Hidrogênio, como indica a literatura, propiciou este comportamento inovador, que segue ilustrado nas seguintes reações:



A partir das simulações se iniciaram os testes.

25 As figuras 4 - 11 foram obtidas por meio de MEV e representam a evolução das estruturas de carbono colhidas nos testes em função da temperatura.

Os resultados obtidos demonstram a eficácia do presente processo de produção como alternativa para a fabricação de nanotubos de carbono.

Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outros variantes, abrangidos no escopo das reivindicações anexas.

### Reivindicações

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE NANOTUBOS E/OU NANOFIBRAS DE CARBONO A PARTIR DE MATÉRIA ORGÂNICA, DISPOSITIVO REATOR PARA A PRODUÇÃO DE NANOTUBOS E/OU NANOFIBRAS DE CARBONO, E,  
5 NANOTUBOS E/OU NANOFIBRAS DE CARBONO OBTIDOS.

1. Processo de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono **caracterizado por** compreendendo as etapas de:

10 a) adicionar a matéria orgânica ao leito do reator de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono;

b) adicionar catalisador ao leito do reator de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono de a);

c) adicionar fixador ao leito do reator de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono de b);

15 d) realizar pirólise no reator de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono de c);

e) obter nanotubos e/ou nanofibras no leito do reator de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono de d).

20 2. Processo de produção de nanotubos e/ou nanofibras, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** utilizar matéria orgânica.

3. Processo de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** utilizar fixador a base de Zinco.

25 4. Processo de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado pelo** catalisador de compostos ser selecionado do grupo que compreende Ferro, Molibdênio, Óxido de Magnésio e/ou combinações dos mesmos.

30 5. Processo de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado pela** proporção de catalisador/matéria orgânica ser de 0,2:1 (p/p).

6. Processo de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado pela** pirólise ocorrer em faixa de temperatura entre 600 °C e 900 °C.

5 7. Processo de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado pela** proporção de fixador/matéria orgânica ser de 1:10 (p/p).

8. Processo de produção de nanotubos e/ou nanofibras de carbono, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado pela** matéria orgânica ser obtida de resíduos da indústria madeireira.

10 9. Dispositivo reator para produção nanotubos e/ou nanofibras de carbono **caracterizado por** compreender:

- a) meios para filtragem;
- b) meios para vedação;
- c) meios para entrada e/ou saída de gases;
- 15 d) meios para retenção das emissões fugazes;
- e) leito para catalisador.

10. Nanotubo e/ou nanofibras de carbono **caracterizado por** compreender carbono proveniente de matéria orgânica.

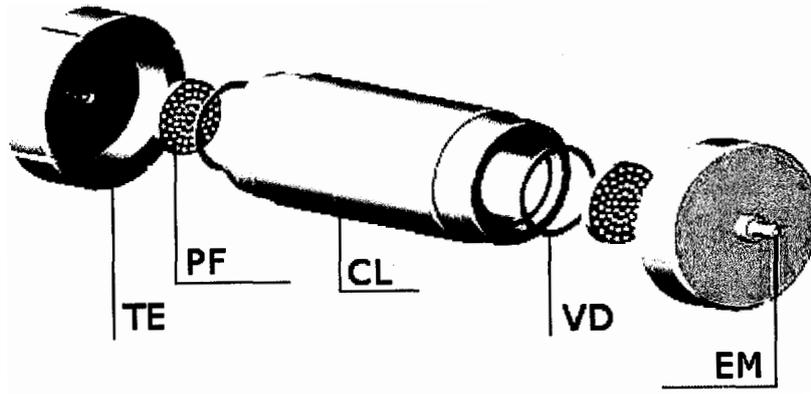
**Figuras**

Figura 1

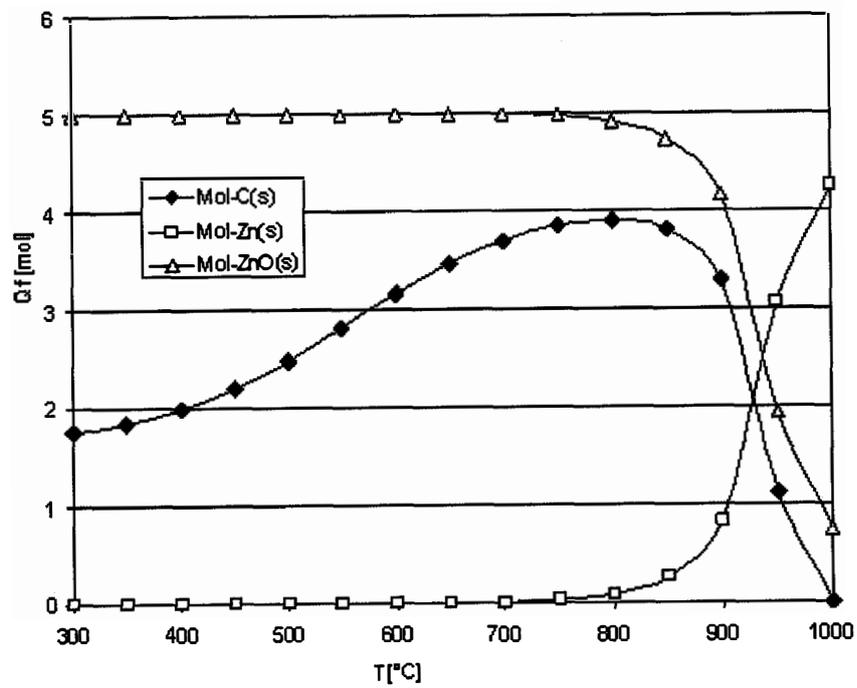


Figura 2

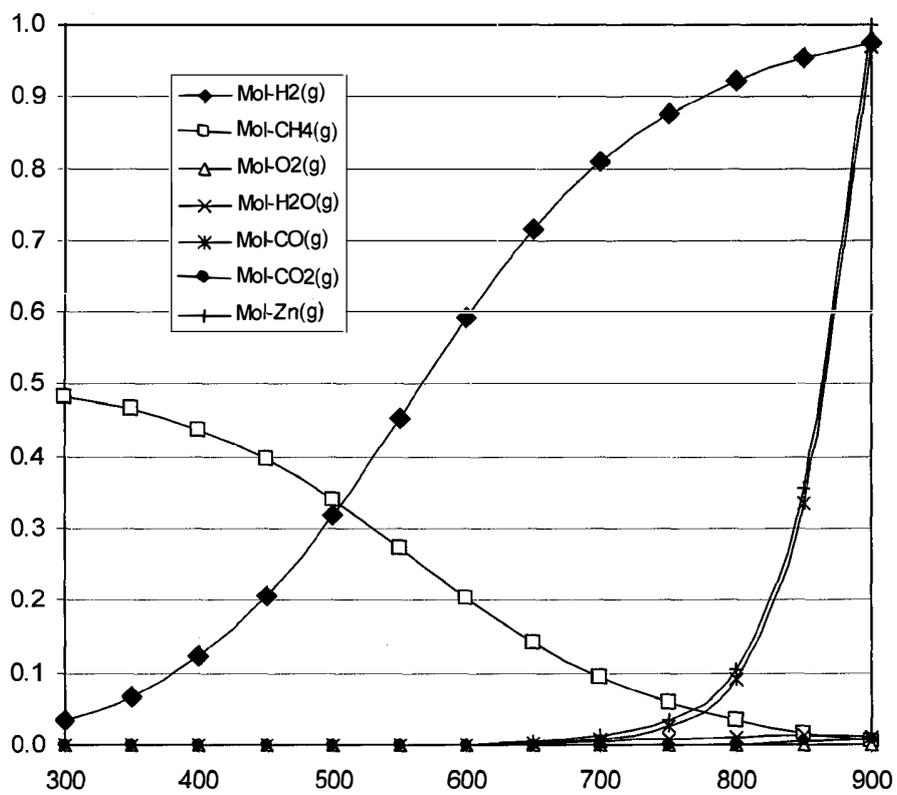
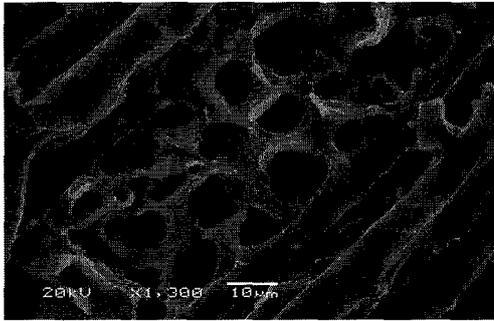
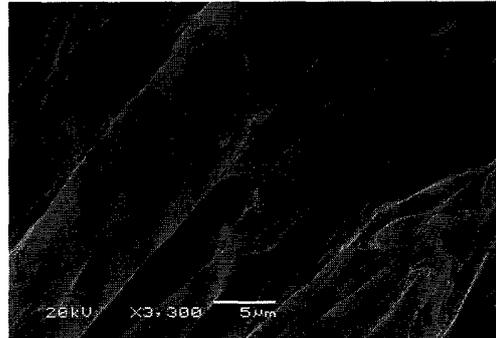


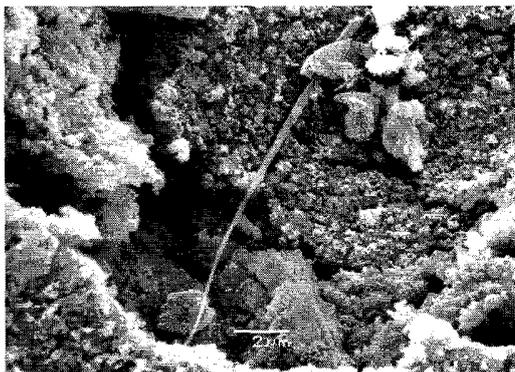
Figura 3



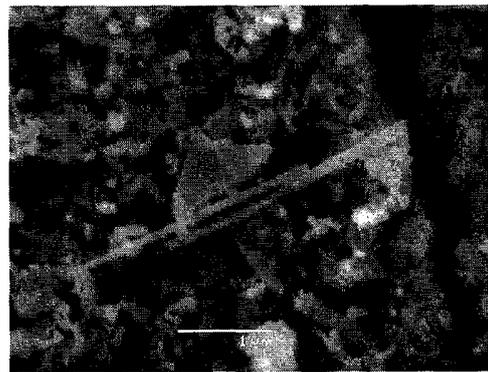
A



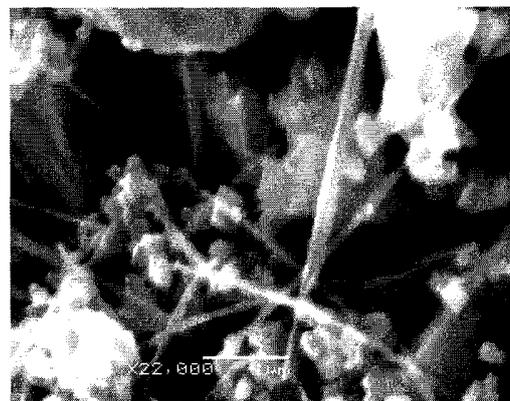
B



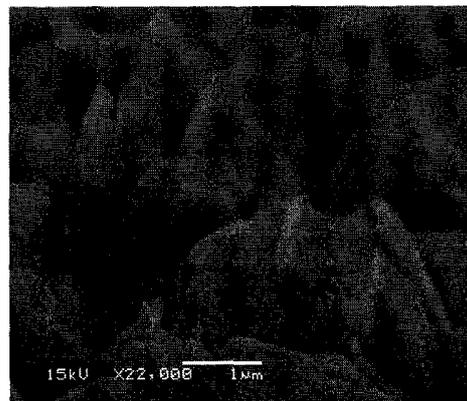
C



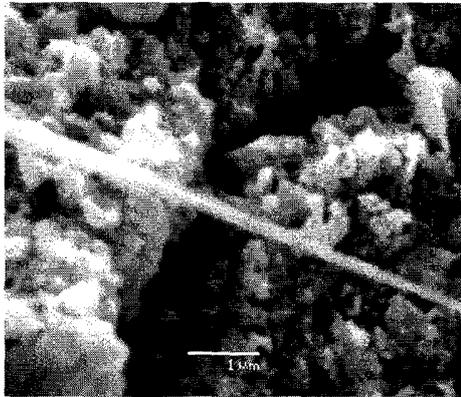
D



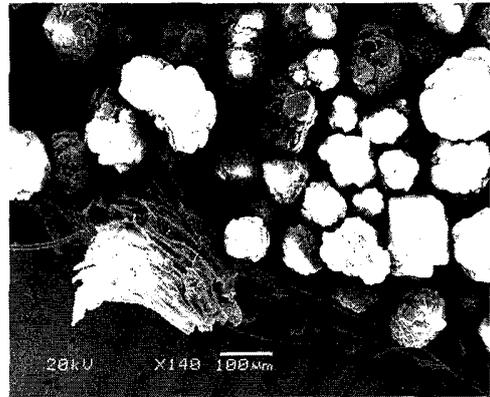
E



F



G



H

Figura 4

**Resumo**

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE NANOTUBOS E/OU NANOFIBRAS DE CARBONO A PARTIR DE MATÉRIA ORGÂNICA, DISPOSITIVO REATOR PARA A PRODUÇÃO DE NANOTUBOS E/OU NANOFIBRAS DE CARBONO, E,  
5 NANOTUBOS E/OU NANOFIBRAS DE CARBONO OBTIDOS.

A presente invenção descreve um processo de produção de nanoestruturas (nanotubos e nanofibras) de carbono (NTC), especialmente a partir da queima controlada de resíduos da indústria madeireira na presença de  
10 substâncias fixadoras, além de dispositivo reator para produção de nanotubos de carbono e nanotubos obtidos.