

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,**  
**METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M**

**OBTENÇÃO DE PRODUTOS CARBONÁCEOS POR**  
**ELETRÓLISE DE CARBONATO DE LÍTIO**

Marcelo Bauer Alves

Porto Alegre, RS  
2020

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,**  
**METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M**

Marcelo Bauer Alves  
Engenheiro Químico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre, RS

2020

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia no Programa de Pós-Graduação Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), na área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora.

Orientadora: Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Dra. Dirleia Lima

Dra. Tatiana Calvete

Dra. Waleska Campos Guaglianoni

Prof. Dr. Afonso Reguly  
Coordenador do PPGE3M

## **Agradecimentos**

Agradeço:

A Deus.

À minha noiva Ruth Agostini pelo apoio, carinho e amor nesse e em todos momentos da nossa vida juntos.

Aos meus pais, Silvio Francisco Alves e Ingrid Bauer, pela amor, criação e incentivo ao estudo e aos meus irmãos Alex e Ana Paula pelo crescimento comigo.

Aos meus sogros, Neli e Rudi, pelo apoio e atenção.

À Profa. Dra. Annelise Kopp Alves pela orientação, apoio e incentivo durante este trabalho.

Aos colegas e professores do PPGE3M e aos servidores da Escola de Engenharia da UFRGS que contribuíram com este trabalho.

Ao LACER pela infraestrutura fornecida para que fosse possível a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
2	Objetivos.....	4
2.1	Objetivo Geral.....	4
2.1.1	Objetivos específicos.....	4
3	Revisão Bibliográfica.....	5
3.1	Nanotubos de Carbono.....	5
3.2	Aplicação dos nanotubos de carbono.....	6
3.3	Métodos de identificação de nanotubos de carbono.....	7
3.4	Métodos de síntese de nanotubos de carbono.....	7
3.4.1	Meio sólido.....	7
3.4.2	Meio gasoso.....	7
3.4.3	Meio líquido.....	8
3.5	Nanotubos de carbono obtidos por eletrólise em sais fundidos.....	8
3.5.1	Parâmetros da síntese de nanotubos por eletrólise em sais fundidos.....	9
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	19
4.1	Síntese de estruturas de carbono nanoestruturadas.....	20
4.1.1	Preparação do eletrólito.....	20
4.1.2	Preparação dos eletrodos.....	20
4.1.3	Equipamentos usados na eletrólise.....	21
4.1.4	Temperatura, tensão e corrente aplicadas na síntese.....	22
4.1.5	Atmosfera do reator.....	23
4.1.6	Limpeza das amostras.....	23
4.2	Caracterização dos produtos.....	24
4.2.1	Qualidade das estruturas dos nanotubos de carbono.....	24
4.2.2	Pureza do produto.....	24
4.2.3	Estrutura do produto.....	24
5	Resultados e discussões.....	26
6	Conclusão.....	39
7	Sugestão para Trabalhos Futuros.....	41
8	Referências bibliográficas.....	42

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de artigos relacionados ao estudo carbonatos fundidos e captura de CO <sub>2</sub> publicados por ano. Fonte: Science Direct, 06/03/2020.....	3
Figura 2: Fluxograma das etapas de preparação dos materiais, síntese e caracterização dos produtos de carbono. Fonte: autoria própria. ....	19
Figura 3: Representação da extremidade dos eletrodos em formato de disco em vista superior (a) e disposição dos eletrodos no reator em vista frontal (b). Fonte: autoria própria. ....	21
Figura 4: Esquema da montagem do sistema usado na eletrólise do carbonato de lítio com a descrição dos seus principais componentes. Forno (a), fonte de tensão (b), cadinho de alumina (c), cátodo (d), ânodo (e), tubo interno (f), isolador elétrico de alumina (g). Fonte: autoria própria. ....	22
Figura 5: Imagens do produto catódico após a síntese e antes da lavagem. Fonte: autoria própria. ....	26
Figura 6: Espectros Raman dos produtos catódicos sintetizados em atmosfera natural identificados pela composição do eletrólito e com suas respectivas relações I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> . Fonte: autoria própria. ....	27
Figura 7: Espectros Raman dos produtos catódicos sintetizados em atmosfera natural e em sintética de composição de N <sub>2</sub> ou CO <sub>2</sub> identificados pela composição do eletrólito e com suas respectivas relações I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> . Fonte: autoria própria. ....	27
Figura 8: Curvas da fração mássica (a) e derivada primeira da fração mássica (b) em função da temperatura obtidas pela análise termogravimétrica dos produtos catódicos sintetizados em atmosfera natural identificados pela composição do eletrólito. Fonte: autoria própria.....	28
Figura 9: Curvas da fração mássica (a) e derivada primeira da fração mássica (b) em função da temperatura obtidas pela análise termogravimétrica dos produtos catódicos de cobre 5% sintetizados em atmosfera natural, de N <sub>2</sub> e de CO <sub>2</sub> . Fonte: autoria própria. ....	29
Figura 10: Difractogramas de raios X dos produtos catódicos sintetizados identificados pela composição do eletrólito: carbonato de lítio puro (a), zinco 1% (b), zinco 5% (c), cobre 1% (d), cobre 5% (e), cobre 5% com atmosfera de	

nitrogênio (f) e cobre 5% com atmosfera de dióxido de carbono (g). Fonte: autoria própria. ....	31
Figura 11: Micrografias dos produtos catódicos das amostras do eletrólito de carbonato de lítio puro sintetizadas em atmosfera natural com ampliação 2500x. ....	32
Figura 12: Micrografias dos produtos catódicos das amostras de zinco de concentração de 1% sintetizadas em atmosfera natural com ampliação 2500x. ....	32
Figura 13: Micrografias dos produtos catódicos das amostras de zinco de concentração de 5% sintetizadas em atmosfera natural com ampliação 2500x em diferentes regiões da mesma amostra (a) e (b).....	33
Figura 14: Micrografias dos produtos catódicos das amostras de nitrato de cobre de concentração de 1% sintetizadas em atmosfera natural com ampliação de 2500x (a) e 5000x (b).....	34
Figura 15: Micrografias dos produtos catódicos das amostras de nitrato de cobre de concentração de 5% sintetizadas em atmosfera natural em ampliação de 1000x (a), 2500x (b) e 10000x (c). ....	34
Figura 16: Micrografias dos produtos catódicos das amostras de nitrato de cobre de concentração de 5% em atmosfera de nitrogênio com ampliação de 1000x (a), 5000x (b).....	34
Figura 17: Micrografias dos produtos catódicos das amostras de nitrato de cobre de concentração de 5% em atmosfera de dióxido de carbono com ampliação de 1000x (a) e 5000x (b).....	35
Figura 18: Imagens de MET dos produtos catódicos das amostras de nitrato de cobre de concentração de 5% sintetizada em atmosfera natural com ampliação de 8900x (a), 35000x (b) e (c) e 130000x (d).....	36
Figura 19: Imagens de MET dos produtos catódicos das amostras de nitrato de cobre de concentração de 5% em atmosfera de nitrogênio com ampliação de 8900x (a) e (b), 35000x (c) e 130000x (d).....	37
Figura 20 Imagens de MET dos produtos catódicos das amostras de nitrato de cobre de concentração de 5% em atmosfera de dióxido de carbono com ampliação de 8900x (a) e 35000x (b).....	38

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CVD: *Carbon Vapour Deposition* (deposição química fase vapor)

DRX: Difração de Raios X

MET: Microscópio Eletrônico de Transmissão

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

NTCs: Nanotubos de Carbono

NTCPS: Nanotubos de carbono de parede simples

TGA: *Thermogravimetric Analysis* (análise termogravimétrica)

## Resumo

O dióxido de carbono é principal gás de efeito estufa que contribui para mudança climática e é inserido na atmosfera também por ação antropogênica. Contudo, é possível removê-lo do ar e usá-lo como matéria-prima para a produção de produtos carbonáceos, inclusive nanotubos de carbono. Motivado por este cenário, este trabalho investigou a influência da adição de nitrato de zinco e nitrato de cobre, em teores de 1 e 5 % em relação à massa do eletrólito  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  na síntese via eletrólise de estruturas de carbono como produto catódico. A eletrólise foi realizada nas seguintes condições: temperatura de  $770^\circ\text{C}$ , reator com atmosfera natural, pré-eletrólise de 30 minutos e corrente de 0,01 A anterior à eletrólise principal com duração de 2 h e corrente de 1 A. Com referência nos resultados do espectro Raman e micrografias, as condições de tipo e teor dos aditivos que possibilitaram a síntese da amostra de maior qualidade estrutural e mais semelhantes a fibras e tubos (5% de nitrato de cobre) foram escolhidas para avaliar a influência da atmosfera do reator em outras duas condições: dióxido de carbono e nitrogênio gasosos. Os produtos catódicos para ambos teores de nitrato de cobre foram micro e nanofibras. Nas condições de eletrólito puro e com nitrato de zinco, foram obtidas microesferas. Utilizando 5% de nitrato de zinco, foram obtidas microesferas e nanobastões. A atmosfera de nitrogênio parece ter o mesmo efeito da atmosfera natural no tipo e qualidade de estruturas obtidas nessas condições. Já o efeito da atmosfera de dióxido de carbono levou a formação de microplacas amorfas.

## ABSTRACT

Carbon dioxide is the principal greenhouse gases which contributes to climate change and is also released into atmosphere due human activities. However, it is feasibly to remove this gas from atmosphere and use it as resource in the synthesis of carbon products, including carbon nanotubes. Motivated by this scenario, this work investigated the influence of the addition of zinc nitrate and copper nitrate, 1 and 5% in relation to the mass of the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  electrolyte, in the synthesis via electrolysis of carbon structures, as a cathodic product. The electrolysis was performed under the following conditions: temperature of 770 °C, reactor with natural atmosphere, pre-electrolysis of 30 minutes and current of 0.01 A prior to the main electrolysis, with duration of 2 hours and applied current of 1 A. With reference to the results of the Raman spectrum and SEM images, the type and content of the additives that enabled the synthesis of the sample of higher structural quality and more similar to fibers and tubes (5% copper nitrate) were chosen to evaluate the influence of the reactor atmosphere in two other conditions: carbon dioxide and nitrogen gases. The cathodic products for both copper nitrate contents were micro and nanofibers. In the conditions of pure electrolyte and with zinc nitrate, microspheres were obtained. Using 5% zinc nitrate, microspheres and nanobonds were obtained. The nitrogen atmosphere seems to have the same effect as the natural atmosphere on the type and quality of structures obtained in these conditions. The effect of the carbon dioxide atmosphere led to the formation of amorphous microplates.

## 1 INTRODUÇÃO

Nanotecnologia é o estudo e o desenvolvimento de aplicações da matéria em escala nanométrica. Os materiais relacionados a esta área são classificados como nanoestruturados. Diversas áreas de pesquisas como medicina, química, física, computação e ciência dos materiais estão envolvidas na nanotecnologia.

Considera-se que um material é nanoestruturado quando seus cristalitos possuem até 100nm. Apesar dessa definição, o fator mais importante para classificar um material como nanoestruturado é avaliar o quanto que as suas propriedades físicas, químicas e biológicas de um material são influenciadas pela redução do tamanho das suas partículas. Essa relação entre tamanho de partícula e propriedades existe, porque quanto menores são as partículas, maior é a relação entre átomos de superfície (que são os mais reativos) e átomos no interior do material (*bulk*).

Entre os mais variados materiais de interesse que são pesquisados dentro do campo da nanotecnologia estão o grafeno e os nanotubos de carbono (NTCs). Grafeno é uma estrutura bidimensional, como uma folha com espessura equivalente ao diâmetro do átomo de carbono. Nanotubos de carbono são cilindros de carbono ocos, formados por folhas de grafeno. Eles podem ser classificados conforme o número de camadas:: uma camada (parede simples), duas camadas (parede dupla) e a partir de três camadas (paredes múltiplas).

Dentre as estruturas possíveis de se obter pela captura de CO<sub>2</sub> utilizando o método de eletrólise de carbonato fundido destacam-se os nanotubos de carbono (NTCs). Essas estruturas exibem propriedades mecânica, elétrica e térmica únicas. Porém, um dos obstáculos para sua ampla aplicação é o custo de síntese. A redução dos custos é um fator crucial para possibilitar o seu emprego em grande escala. A fonte de carbono e a energia empregada na síntese dos nanotubos representam a maior parte do custo total. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas são vendidos por, pelo menos, US\$ 600,000 por tonelada.

Os métodos usados para síntese de nanotubos de carbono são a deposição química em fase vapor (CVD), arco de descarga, ablação a laser e eletrólise de carbonatos.

A possibilidade de obter-se nanotubos de carbono via eletrólise a partir do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) extraído diretamente da atmosfera sem a necessidade de pré-concentração e com baixo uso de energia elétrica indica um promissor futuro para o emprego em larga escala dos nanotubos de carbono. A eletrólise é uma reação de oxirredução que ocorre com o fornecimento de corrente elétrica em meio líquido. Além de remover um dos maiores poluentes da atmosfera, obtém-se a principal matéria-prima livremente. Esse método de síntese é menos oneroso do que o de deposição química em fase vapor (CVD) que é o mais empregado atualmente na síntese de NTCs.

A Figura 1 apresenta a evolução do número de artigos científicos publicados por ano relacionados ao estudo de carbonatos fundidos e captura de  $\text{CO}_2$ , tema desta dissertação. A tendência no crescimento de artigos publicados é associada à preocupação com as mudanças climáticas, que são realçadas pela ação antropogênica.

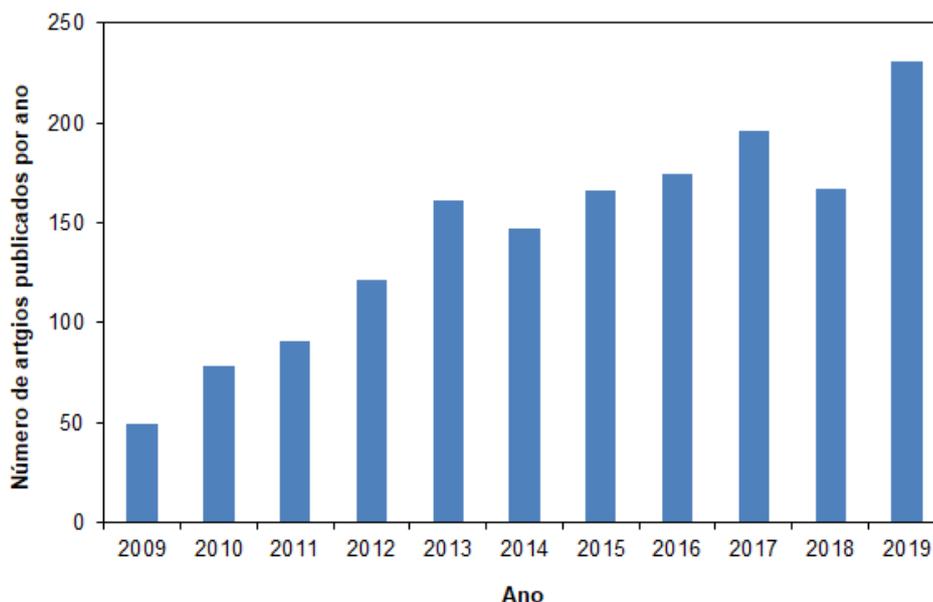


Figura 1: Número de artigos relacionados ao estudo carbonatos fundidos e captura de CO<sub>2</sub> publicados por ano. Fonte: Science Direct, 06/03/2020.

Devido ao potencial de aplicação dos nanotubos de carbono e da possibilidade de remover da atmosfera um dos gases responsáveis pela mudança climática global este trabalho investigou a influência da dosagem de catalisadores diretamente ao eletrólito e a influência da composição da atmosfera do reator nas características estruturais e morfológicas dos produtos carbonáceos sintetizados via eletrólise de carbonato de lítio.

Neste contexto, esta dissertação foi dividida de tal modo que inicia com um capítulo de introdução, seguido dos objetivos. Então é apresentado um capítulo detalhado sobre o processo de eletrólise aplicado, assim como quais os materiais empregados. Após, tem-se um capítulo em que são discutidos os resultados encontrados neste trabalho e um capítulo dedicado a apontar como estes contribuem para o estudo de síntese de estruturas carbonáceas por eletrólise bem como sugestões para trabalhos futuros.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta dissertação é investigar a formação de materiais carbonáceos a partir de uma reação de eletrólise do carbonato de lítio fundido.

#### 2.1.1 Objetivos específicos

Para atingir os objetivos gerais, estabeleceu-se os seguintes objetivos específicos:

- Investigar a síntese de estruturas carbonáceas por eletrólise do carbonato de lítio fundido;
- avaliar a influência da adição de metais (zinco e cobre) ao eletrólito puro nas características morfológicas e estruturais dos produtos carbonáceos;
- avaliar a influência da atmosfera do reator nas características morfológicas e estruturais dos produtos carbonáceos;
- caracterizar os produtos obtidos por análise termogravimétrica (ATG), espectrofotometria Raman, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbonos, também chamados de fulerenos tubulares, são estruturas de ordem de grandeza nanométrica na forma cilíndrica. Foram descobertos pela primeira vez por Iijima em 1991 pelo método evaporação por arco de descarga (IJIMA, 1991).

Nanotubos podem ser divididos em três categorias (GRADY B, 2011):

- Parede simples que podem ser concebidos como uma única folha de grafeno dobrada ao longo de seu eixo central, com diâmetro que varia entre 0,7 a 2 nm e o seu comprimento pode variar de acordo com o método de preparação;
- Parede duplas que são dois nanotubos de carbono concêntricos em que um de maior diâmetro envolve um de menor diâmetro, cujo diâmetro externo varia entre 0,7 a 4 nm e;
- *Paredes múltiplas* que são várias camadas nanotubos de carbono concêntricas. Nestes casos o diâmetro externo varia de 2 a 50 nm de acordo com o número de nanotubos. As interações entre as camadas concêntricas são regidas por força de van der Waals

As propriedades dos nanotubos são máximas apenas para um nanotubo isolado. Por exemplo, considerando a condutividade térmica, quando eles estão dispostos em uma dimensão, essa propriedade diminui uma ordem de grandeza e, quando estão dispostos em duas dimensões, ela diminui duas ordens de grandeza (HONE *et al.*, 2000). Os NTCs tem a tendência de se aglomerarem, devido às forças de van der Waals, durante a síntese. Aglomerados de NTCs apresentam propriedades algumas ordens de grandeza inferiores em relação ao nanotubo individual. Para otimizar as propriedades das estruturas formadas pelos nanotubos de carbono, é necessário melhorar a interação entre os NTCs (YILDIRIM *et al.* 2000).

### 3.2 Aplicação dos nanotubos de carbono

Embora os nanotubos de carbono sejam tóxicos, principalmente devido a sua insolubilidade em água, a sua funcionalização o torna solúvel em água e permite que esse material seja usado na aplicação de remédio de modo seguro e com o efeito desejado (BIANCO, KOSTARELOS, PRATO, 2005).

Autores (YINGHUI *et al.*, 2005) demonstraram que é possível funcionalizar nanotubos de carbono de paredes simples com boro, que é um bom capturador de nêutrons, e podem ser usados no tratamento de câncer. Esse composto funcionalizado é solúvel em água e é absorvido preferencialmente por células de tumor.

Quando NTCs são empregados em matrizes poliméricas, persiste a tendência de se aglomerarem e terem suas propriedades diminuídas. Para esse caso, devem ser empregados agentes dispersantes. Além disso, outra complicação pode ocorrer na interface dos NTCs com o outro material do compósito. Nesta interface suas propriedades diminuem drasticamente e para contornar isso é necessária elevar a sua área superficial e controlar a adesão entre os componentes (DAS *et al.*, 2008).

O emprego de nanotubos de carbono em matriz cerâmica para elevar a resistência mecânica destes compósitos, apesar de ser promissora, ainda apresenta desafios. Um deles é o elevado custo de produção dos NTCs, isso limita a fração volumétrica da carga aplicada. Provavelmente, uma quantidade relativa maior de NTCs deve resultar em melhores propriedades mecânicas, portanto a redução de custos é necessária. Outro ponto fundamental a ser desenvolvido é o controle da interface entre os nanotubos e a matriz cerâmica. (SAMAL & BAL, 2008).

Nanotubos de carbono podem ainda ser usados como transistores e possuem características únicas nesse caso. Possuem estabilidade química e mecânica, que são propriedades fundamentais. Não necessitam de dopantes, isso elimina flutuações e limite de desempenho em baixas e altas temperaturas e, como os elétrons deslocam-se apenas em uma direção, não há espalhamento (PENG, ZHANG, WANG, 2014).

### 3.3 Métodos de identificação de nanotubos de carbono

Segundo Ouyang *et al.* (2007), as bandas do espectro Raman características de materiais carbonáceos, G ( $1575\text{ cm}^{-1}$ ) e D ( $1405\text{ cm}^{-1}$ ), permitem obter informações de suas estruturas. A banda G indica ligações da mesma natureza das encontradas no grafite, de hibridização  $sp^2$ . A banda D indica desordem e assimetria das ligações químicas atribuídas à presença de defeitos. Para avaliar a qualidade dos nanotubos de carbono, é usada a relação entre as intensidades das bandas  $I_D/I_G$ . Quanto menor essa relação, maior é a qualidade estrutural dos NTCs. A banda G', assim como a banda G, é associada às ligações  $sp^2$ , referentes ao carbono grafítico e, segundo DiLeo, Landi e Raffaele (2007), pode-se substituir a banda G para avaliar a qualidade da estrutura dos nanotubos de carbono pela relação  $I_{G'}/I_D$ .

Embora não haja consenso sobre as faixas de temperatura para a oxidação das diferentes estruturas de carbono, a análise termográfica permite avaliar a qualidade das estruturas de nanotubos de carbono associados. Quanto maior a temperatura de oxidação, maior o grau de cristalinidade dos nanotubos de carbono (DUNENS, MACKENZIE E HARRIS, 2009).

### 3.4 Métodos de síntese de nanotubos de carbono

#### 3.4.1 Meio sólido

O primeiro método para sintetizar nanotubos de carbono foi o de descarga em arco, de funcionamento semelhante ao método de ablação por laser. Essas técnicas ocorrem em altas faixas de temperatura, entre  $1000^\circ\text{C}$  e  $3000^\circ\text{C}$ , e os nanotubos formam-se da sublimação de grafite sólido pela radiação emanada e permitem a obtenção de nanotubos de parede simples, contudo, eles não são puros, apresentam outras fases de carbono e resíduos dos catalisadores. (BHUSHAN, 2010)

#### 3.4.2 Meio gasoso

O método mais empregado comercialmente é a deposição química em fase vapor (CVD). A síntese ocorre em temperaturas menores do que os

métodos de meio sólido, de 600 a 1000 °C. Devido ao uso de menores temperaturas, os NTCs apresentam maiores defeitos estruturais, formam-se, preferencialmente, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e apresentam-se agregados. Nesse processo, um gás precursor (fonte de carbono) é introduzido no reator e suas moléculas são quebradas por um catalisador metálico, geralmente Ni, Fe e Co. Esses metais, também propiciam a nucleação e o crescimento dos nanotubos de carbono (BUSHAN, 2004).

### 3.4.3 Meio líquido

Uma promissora técnica de síntese nanotubos de carbono é a eletrólise ígnea de carbonatos. O carbono para a formação dos nanotubos é fornecido pelo eletrólito e, conforme for consumido, pode ser regenerado pela captura de dióxido de carbono da atmosfera ou fornecido por cilindros industriais. A temperatura de reação, como nas outras técnicas, também influencia as fases formadas e suas morfologias. A mistura de carbonatos de diferentes metais permite diminuir o ponto de fusão da massa reacional (IJIJE, LAWRENCE e CHEN, 2014).

## 3.5 Nanotubos de carbono obtidos por eletrólise em sais fundidos

A eletroquímica é o estudo de reações que envolvem a produção ou o fornecimento de corrente elétrica. Na eletrólise, uma fonte de tensão fornece a energia necessária para a reação ocorrer. A reação ocorre em dois eletrodos (cátodo e ânodo) imersos em solução iônica aquosa ou ígnea. Tradicionalmente, durante a reação, o material do ânodo se oxida e é solubilizado. No cátodo, ocorre a redução e deposição dos cátions presentes na solução. Quando o meio reacional é uma solução aquosa, os cátions vêm da dissociação dos sais e do material do ânodo solubilizado. Na eletrólise ígnea, não há água no meio reacional, e o eletrólito está fundido e apresenta-se na forma de cátions e ânions (ATKINS, 2007).

A possibilidade de obter-se nanotubos de carbono via eletrólise a partir do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) extraído diretamente da atmosfera sem a

necessidade de pré-concentração e com baixo uso de energia elétrica indica um promissor futuro para o emprego em larga escala dos nanotubos de carbono. Além de remover um dos maiores poluentes da atmosfera, obtém-se a principal matéria-prima livremente. Este método de síntese é cem vezes menos oneroso do que a deposição de carbono em fase vapor (CVD) que é o método mais empregado atualmente na síntese de NTCs (REN & LICHT, 2016).

Lau, Dey e Licht (2016) avaliaram a possibilidade de usar o dióxido de carbono oriundo de usina de geração elétrica baseada na queima de gás natural como fonte de carbono para a eletrólise. Os autores verificaram que, além de evitar a emissão dióxido de carbono na atmosfera, nanotubos de carbono podem ser produzidos. Eles destacaram que o custo energético para produzir os nanotubos é pequeno em comparação à energia gerada na planta.

### 3.5.1 Parâmetros da síntese de nanotubos por eletrólise em sais fundidos

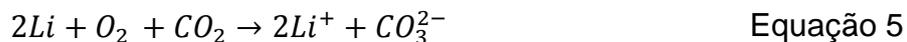
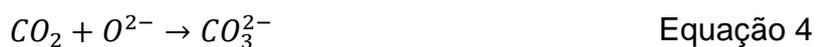
#### 3.5.1.1 Influência da atmosfera do reator na eletrólise de fundidos

Na ausência de dióxido de carbono, a única fonte de carbono durante a eletrólise é o íon carbonato oriundo do eletrólito fundido, conforme mostra a equação 1. Assim, a deposição de carbono no cátodo segue a Equação 2 (INGRAM, BARON & JANZ, 1966).

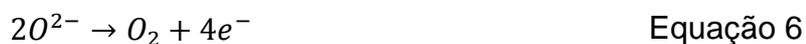


Quando a reação ocorre sob atmosfera com dióxido de carbono, o ânion oxigênio e o lítio metálico (formado segundo a Equação 3) reduzem o CO<sub>2</sub> a íon carbonato segundo, respectivamente, as Equações 4 e 5 (OTAKE *et al.*, 2013). O íon carbonato resultante dessa reação é reduzido no cátodo e deposita-se na forma de carbono segundo a Equação 2.





O excesso de  $O^{2-}$  é removido no ânodo (Equação 6).



Ijije, Lawrence e Chen (2014) afirmam que conversão eletroquímica também pode ocorrer por via direta em altas pressões de dióxido de carbono. Novoselovaa *et al.* (2016) sugeriram um mecanismo para eletrorredução direta do  $CO_2$ . Ao analisar a voltametria cíclica de um sistema com NaCl-KCl e NaCl-KCl-NaF sob pressões de 20 atm, propuseram que essa reação ocorra em três etapas, segundo as Equações 7, 8 e 9. Afirmam que o ânion oxigênio produzido na reação direta captura o dióxido de carbono e forma o íon carbonato. Assim, estariam presentes a eletrorredução direta e a indireta.



Ren e Licht (2016) verificaram que é possível converter  $CO_2$  da atmosfera em nanotubos de carbono. Os autores sintetizaram essas estruturas por eletrólise em dois sistemas diferentes: um com carbonato de lítio em atmosfera de dióxido de carbono e outro de carbonato de lítio ( $^{13}CLi_2CO_3$ ). Foi encontrado que o sistema com dióxido de carbono formou nanotubos de carbono, enquanto que no outro sistema foram produzidas nanofibras de carbono.

Um inconveniente no uso de dióxido de carbono como precursor foi apontado por Ingram, Baron e Janz (1966) que verificaram que carbono sólido reage com  $CO_2$  e forma monóxido de carbono, conforme a Equação 10. Foi observado por estes autores que a decomposição do carbono foi muito mais rápida em 700 °C (poucos minutos) do que em 600 °C (algumas horas). Esse

fato foi usado para explicar a menor eficiência da corrente elétrica na formação de carbono na atmosfera de CO<sub>2</sub> (67%) do que na de argônio (97%).



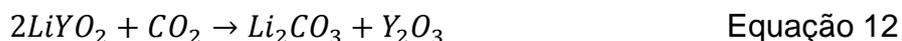
Novoselovaa *et al.* (2016) conseguiram depositar carbono no cátodo na eletrólise de diferentes eletrólitos com diferentes composições, NaCl-KCl e NaCl-KCl-CsCl, sem a presença de carbonato de lítio, quando usaram atmosfera de dióxido de carbono a pressão de 20 atm. O rendimento de volume variou de 5 até 40 % dependendo das condições de eletrólise.

Otake *et al.* (2013) observaram que quando o eletrólito é óxido de lítio, a corrente elétrica diminui com o tempo de eletrólise quando a única fonte de carbono é o CO<sub>2</sub>. Esses autores comentam algumas possíveis causas para isso. Uma delas é que como o dióxido de carbono é a única fonte do íon oxigênio, este participa da captura do CO<sub>2</sub> da atmosfera do reator e é transformado em gás oxigênio no ânodo, o que diminui a sua concentração no eletrólito e conseqüentemente diminui a captura de dióxido de carbono e, então, a corrente elétrica.

Outra interpretação é que como o eletrólito (óxido de lítio/cloreto de lítio ou óxido de cálcio/cloreto de cálcio) é fundido e depois mantido por longo período nesse estado, os metais alcalinos ali presentes reduzem termicamente o dióxido de carbono a íon carbonato. Então, os autores afirmam que antes do início da eletrólise já há uma alta concentração de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> no eletrólito. A concentração de íon oxigênio depende do CO<sub>2</sub> fornecido e da extração do íon oxigênio convertido no ânodo. Se o CO<sub>2</sub> fornecido não for suficiente, a corrente diminui ao longo da eletrólise.

Outro ponto muito importante são as condições de temperatura e atmosfera para manter a estabilidade do eletrólito. O carbonato de lítio fundido puro, quando exposto ao dióxido de carbono, é estável em temperaturas de até 950°C. Contudo, quando em contato com ar sintético (com menos de 0,5 ppm de CO<sub>2</sub>), ocorre a decomposição do eletrólito, conforme a Equação 11 que se inicia em 715°C, aumenta a taxa em 820°C e se completa antes 900°C. A presença de LiYO<sub>2</sub> no carbonato de lítio em atmosfera de CO<sub>2</sub> aumenta a absorção de dióxido de carbono do eletrólito, conforme a Equação 12, e não

emite esse gás em temperaturas de até 980 °C. O máximo de absorção é atingido em 630 °C. (YAMAUCHI *et al.*, 2006).



A presença de uma atmosfera de CO<sub>2</sub> permite que o carbonato de lítio se regenere. Se o carbonato de lítio for aquecido a 750°C e exposto a ar, com cerca de 4 x 10<sup>-4</sup> atm de CO<sub>2</sub>, ocorre perda de massa (dióxido de carbono) devido à decomposição do eletrólito, conforme a Equação 13. O contrário, ganho de massa, ocorre quando Li<sub>2</sub>O é adicionado ao eletrólito e em presença de 1 atm de CO<sub>2</sub>, pois o equilíbrio é deslocado no sentido da formação de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (REN *et al.*, 2015a).

### 3.5.1.2 Influência dos catalisadores na eletrólise de sais fundidos

Os catalisadores metálicos têm funções importantes na síntese dos NTCs, tal como facilitar a nucleação e permitir o seu crescimento. Metais de transição são comumente utilizados como catalisadores na síntese de nanotubos de carbono no processo de deposição química em fase vapor (CVD) (Kumar M. e Ando Y., 2010).

As primeiras observações de nanofilamentos de carbono vieram da análise do material depositado em certos metais durante alguns processos químicos, como no craqueamento a vapor do petróleo e a síntese de hidrogênio (*water-gas shift reaction*). Até o momento, o coque era um inconveniente nesses processos, pois desativa os catalisadores. Contudo, após investigação mais detalhada desse material, foi verificado que em certas condições de operação, com temperatura controlada e tipo de material do catalisador, eram formados filamentos de carbono de ordem de tamanho nanométrica. Nas primeiras observações, determinou-se que o interior dos filamentos era composto por material amorfo e seu exterior, por material grafítico (BAKER, 1988).

Metais de transição com o orbital *d* não totalmente preenchido, como Ni e Fe, têm uma interação mais forte com os elétrons da ligação  $\pi$  do nanotubo

de carbono. Essa interação permite o seu crescimento. Já com os metais de transição interna com o orbital *d* totalmente preenchido, essa interação não existe e não é possível sustentar o crescimento dos NTCs (DEY, 2013).

Evidências da importância do tamanho e da composição das partículas metálicas na produção de nanofilamentos de carbono foram verificadas antes mesmo desse material tornar-se massivamente estudado. NTCs foram formados por deposição térmica de hidrocarbonetos em indústria de fundição de cobre. Nesse caso, a composição desse material fundido era importante, pois apenas nas indústrias que trabalhavam com um material com 97,5% de cobre e 2,5% de impureza, inclusive zinco, foram obtidos nanotubos de carbono. O diâmetro dessas estruturas variava de 10 a 1000 nanômetros, com uma razão de aspecto (razão entre o comprimento e o diâmetro do nanotubo de carbono) de 20. Partículas de cobre-zinco foram encontradas nas pontas dos NTCs e quando apenas zinco era a partícula catalisadora, o material depositado era amorfo (BUSECK e BRADLEY, 1982).

Dey *et al.* (2016) observaram que a interação eletrônica alta, como a que ocorre no caso do níquel, pode ser tamanha que durante a síntese sejam formados carbetos ao invés de NTCs. Já o uso de zinco, cuja energia de interação com os NTCs é fraca, não possibilita a iniciação do crescimento dos NTCs. Contudo, a combinação destes dois metais, uma liga níquel-zinco, tem energia de adesão numa faixa intermediária com relação as desses metais individuais, o que possibilita o crescimento de nanotubos de carbono de maneira mais controlada.

Controlando-se os parâmetros de reação é possível favorecer a síntese de nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS). Para essa finalidade metais como Ni e Fe são utilizados por possuírem forte interação com os nanotubos de carbono, portanto são eficientes para possibilitar o seu crescimento. A ausência desses metais não possibilita a interação forte o suficiente com o nanotubo de carbono para sustentar o seu crescimento e ocorre a dissociação da partícula catalisadora. Portanto, para haver o crescimento do NTCPS, é necessária uma interação forte deste com o metal catalisador (DING *et al.*, 2008).

É possível obter filamentos de carbono de cerca de 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro e 1 mm de comprimento ao selecionar os materiais dos eletrodos. NTCs com

essas dimensões são interessantes, porque facilitam a formação de fibras. Johnson *et al.* (2017) obteve essas estruturas ao usar a liga *Monel* (níquel-cobre) como cátodo e níquel-cromo como ânodo. Os autores relataram que os nanotubos de carbono de paredes múltiplas obtidos têm comprimento 100 vezes maior do que os produzidos quando o cátodo é de aço galvanizado. Também, segundo o autor, apesar de seu diâmetro ser da ordem de tamanho micrométrica, suas propriedades físicas como condutividade elétrica distinguem-se de materiais maciços (*bulk*). A razão de aspecto obtida foi de cerca de 1000, portanto, podem ser classificados como nanotubos de carbono.

O controle da distribuição de quiralidade dos NTCs pode ser realizado ao combinar-se metais com alta e baixa energia de adesão com o nanotubo de carbono. Ainda são necessárias pesquisas para determinar que ligas favorecem a crescimento de cada quiralidade. (DING *et al.*, 2008). Catalisadores com diâmetro, composição e morfologia mais bem definidos melhoram a seletividade de quiralidade. Com esse controle, são obtidos NTCs com diâmetros pequenos. Também é possível usar sementes de nanotubos com quiralidade definida e, posteriormente, alongá-las. Um inconveniente desse processo é que ocorre a mudança da quiralidade na etapa de alongamento. Para contornar esse problema, o autor sugere que seja investigado um catalisador híbrido que ao mesmo tempo favoreça o crescimento dessas sementes de nanotubos e mantenha a sua quiralidade original (WANG, 2015).

### 3.5.1.3 Influência da composição do eletrólito na eletrólise de sais fundidos

Para a deposição de carbono no cátodo durante a eletrólise de carbonatos é essencial a presença de carbonato de lítio na mistura. Caso contrário, há apenas a deposição de metais. Isso ocorre porque a deposição do lítio do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dá-se em diferenças de potenciais maiores do que a deposição do carbono, diferentemente de outros carbonatos como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . (INGRAM, BARON e JANZ, 1966).

Ijje, Sun e Chen (2014) conseguiram depositar carbono na eletrólise de uma mistura de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  –  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (razão molar de 68/32) com uma eficiência elétrica superior a 90%. O produto obtido era, principalmente, carbono amorfo.

A vantagem de usar misturas seria reduzir os custos de operação a partir da diminuição da temperatura de trabalho (o carbonato de lítio funde a  $723^\circ\text{C}$ ) e da diminuição da diferença de potencial empregada na eletrólise. Mas a presença de carbonato de potássio impede a formação de NTCs na mistura em quantidades semelhantes ao que seria obtido em carbonato de lítio puro. Embora seja depositado carbono no cátodo com eficiência de 82% em condições otimizadas de temperatura e de potencial, apenas 15% desse carbono são NTCs. Contudo, quando o eletrólito é  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ – $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (50%-50%) e as condições adequadas são utilizadas, até 85% do carbono formado são NTCs, já a eficiência elétrica diminui com relação à mistura ternária e atinge apenas 60%. O produto apresenta-se mais emaranhado do que o obtido em lítio puro. Na eletrólise da mistura  $\text{BaCO}_3$ – $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (20%-80%, em massa), 85% do carbono depositado são NTCs, mas a eficiência elétrica também é baixa, 55%. Os nanotubos de carbono produzidos nessa mistura são maiores e apresentam uma distribuição de tamanhos maior do que a com carbonato de lítio puro (Wu *et al.*, 2016).

Tang *et al.* (2013) também avaliaram a eletrólise da mistura  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ – $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{K}_2\text{CO}_3$  e verificaram que o produto obtido foi carbono amorfo com indícios de grupos funcionais oxigenados na superfície devido à presença de oxigênio. Wu *et al.* (2016) também reportou a presença desses grupos funcionais oxigenados, mas apenas quando a amostra foi previamente lavada.

Ren *et al.* (2017) avaliou a influência da adição de  $\text{CaCO}_3$  e de  $\text{MgCO}_3$  ao eletrólito principal, carbonato de lítio. Ambos os carbonatos se decompõem na forma de óxidos ( $\text{CaO}_2$  e  $\text{MgO}_2$ , respectivamente) e interferem na morfologia e na composição do produto catódico. Quando o carbonato de cálcio é adicionado, os NTCs apresentam-se mais emaranhados em relação ao uso de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  puro. Também foi notado que as paredes desses nanotubos possuem menor espessura. Com a adição de  $\text{CaCO}_3$  e de  $\text{MgCO}_3$  o produto foi majoritariamente amorfo. Contudo, no caso do carbonato de cálcio é possível aumentar até a 70% o rendimento de NTCs no produto do cátodo com a adição de  $\text{LiBO}_2$  ao eletrólito. Esse recurso não foi tão eficaz para o eletrólito com

carbonato de magnésio, pois a quantidade de NTCs obtida no produto foi de apenas 35%.

A adição de Li<sub>2</sub>O na presença de CO<sub>2</sub> produz Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, o que aumenta a massa de eletrólito (REN *et al.*, 2015a). Contudo, o excesso desse óxido interfere na distribuição geométrica dos nanotubos de carbono e os deixam emaranhados, ao contrário do formato uniforme que é obtido quando carbonato de lítio puro é usado (REN *et al.*, 2015b).

#### 3.5.1.4 Influência da temperatura aplicada na eletrólise de sais fundidos

A temperatura de eletrólise deve ser controlada para evitar a formação de monóxido de carbono. De acordo com Licht *et al.* (2010), até 750°C praticamente só carbono sólido é formado. Em 850°C, a fração molar de CO já atinge 1/3; em 900°C 2/3 e acima de 950°C, somente monóxido de carbono é produzido.

Esses resultados são similares aos obtidos por Kaplan *et al.* (2010), que conseguiu depositar carbono grafítico no cátodo de níquel na eletrólise de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaCO<sub>3</sub>-KCO<sub>3</sub> a 1 atm de CO<sub>2</sub> na faixa de temperatura de 500-800 °C. Contudo, quando aumentaram a faixa de temperatura para 850-900 °C, esses autores notaram que alguma quantidade de monóxido de carbono foi produzida, mas logo foi consumida segundo a Equação 13. Contudo, quando o cátodo é de titânio, o produto catódico é apenas CO e a sua formação segue a Equação 14. Acima de 900 °C, não há deposição de carbono sólido nem mesmo na presença de CO<sub>2</sub>.



Segundo Novoselova *et al.* (2016), em temperaturas mais baixas, em torno de 550 °C, a deposição carbono amorfo é termodinamicamente mais favorável do que a fase grafítica. Por outro lado, acima de 700°C, como em outros métodos como o CVD, se obtém rendimento máximo de NTCs.

Tang *et al.* (2013) observaram que a temperatura e a diferença de potencial de eletrólise influenciam o tamanho e a morfologia do produto catódico. O aumento de temperatura aumenta o tamanho das partículas e diminui a sua área específica. O efeito da variação de potencial no tamanho das partículas é mais complexo, porque o seu aumento, inicialmente provoca diminuição de tamanho, mas a partir de um dado potencial, o tamanho das partículas começa a aumentar.

#### 3.5.1.5 Influência da diferença de potencial e da densidade de corrente aplicadas na eletrólise de sais fundidos

Os eletrodos são os catalisadores na síntese de nanotubos de carbono por eletrólise. Contudo, segundo Ren *et al.* (2015b), o metal catalisador precisa ser depositado na forma de pequenos pontos no cátodo a fim de possibilitar a nucleação de NTCs. Isso é possível, por exemplo, através de uma pré- eletrólise com densidade de corrente de  $5 \text{ mAcm}^{-2}$ , o que significa aplicar uma diferença de potencial menor que 1,2 V, para evitar a deposição do carbono e permitir a deposição do metal catalisador. Conforme Licht *et al.* (2010), esse é o potencial mínimo para depositar carbono no cátodo a  $750^\circ\text{C}$ . Como a concentração dos íons carbonato no eletrólito é muito maior do que a do cátion  $\text{Ni}^{2+}$ , portanto acima de 1,2 V, carbono sólido será, preferencialmente, depositado no cátodo.

De forma contrária, sem os pontos de nucleação do metal catalisador, não há formação de nanotubos de carbono com alto rendimento. A presença de partículas pequenas de níquel nas pontas dos nanotubos também evidencia a necessidade da nucleação antes da deposição do carbono. Após essa etapa, a aplicação de uma densidade de corrente alta ( $100 \text{ mAcm}^{-2}$ ) garante a formação de nanotubos de carbono no cátodo com alta eficiência de corrente e fração volumétrica com relação ao carbono depositado no cátodo.

Segundo Novoselova *et al.* (2016), a densidade de corrente usada na eletrólise também tem influência na morfologia e na composição das fases de carbono depositadas no cátodo. Os autores usaram cátodo de platina e ânodo de carbono vítreo. Em densidades de corrente abaixo de  $0,03 \text{ Acm}^{-2}$ , carbono

grafitizado é o produto obtido. Já em densidades de corrente entre 0,04 e 0,4 Acm<sup>-2</sup>, o produto é composto por uma variedade de estruturas, entre elas estão pós nanométricos, fragmentos de grafeno, tubos e fibras de carbono.

Wu *et al.* (2016) avaliou a influência na morfologia do produto obtido em diferentes densidades de corrente e temperaturas. Segundo os autores, a principal diferença entre os produtos, com relação à variação de densidade de corrente, foi que os diâmetros dos nanotubos de carbono produzidos foram menores quando foi utilizada a densidade de corrente maior (400 mAcm<sup>-2</sup>). Para os mesmos autores, com uma densidade de corrente de 200 mAcm<sup>-2</sup>, foi observado que a variação de temperatura tem efeito sobre o formato das estruturas produzidas. A 577°C são depositados no cátodo pós de carbono e estruturas semelhantes a favos de mel. Com o aumento de temperatura até 602°C, diminuiu a presença dessas últimas estruturas e surgiram micropartículas compostas por nanopartículas com variada diversidade de morfologia e de diâmetros.

Arcaro *et al.* (2019) estudaram a relação entre a corrente aplicada e os produtos obtidos na eletrólise do carbonato de lítio com cátodos de aço galvanizado ou níquel-cromo e ânodo de níquel-cromo ou aço galvanizado. Os autores avaliaram correntes aplicadas de 0,2; 0,5; 1 e 2 A por 2 h. Segundo os autores, a relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> do espectro Raman dos produtos catódicos diminuiu com o aumento de corrente até atingir o mínimo para a corrente de 1 A, mas aumentou para 2 A. Com base nesses dados, os autores concluíram que o valor ótimo de corrente aplicada na eletrólise desse sistema para obter a melhor razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, logo melhores nanotubos de carbono, é de 1 A.

Esses autores também investigaram a influência do tempo de eletrólise de 1, 2 e 4 h, sob 1 A, na qualidade do produto catódico obtido. A relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> do espectro Raman diminuiu com o aumento do tempo de eletrólise para os valores estudados. Contudo, os valores de I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> para os tempos de 2 e 4 h não são muito diferentes entre si.

Wu *et al.* (2016) também avaliou o efeito do tempo de eletrólise de 2 e de 20 h, sob 1 A, do carbonato de lítio nos produtos. Conforme os autores, os diâmetros dos nanotubos crescem com o aumento do tempo de eletrólise.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As condições de temperatura, tensão e densidade de corrente e tempo de eletrólise foram definidas previamente pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Este presente trabalho introduziu, após pesquisa na literatura, como apresentado no capítulo anterior, uma a etapa de pré-eletrólise e a dosagem de catalizadores ao eletrólito.

O procedimento experimental desta dissertação está sumarizado no fluxograma da Figura 1.

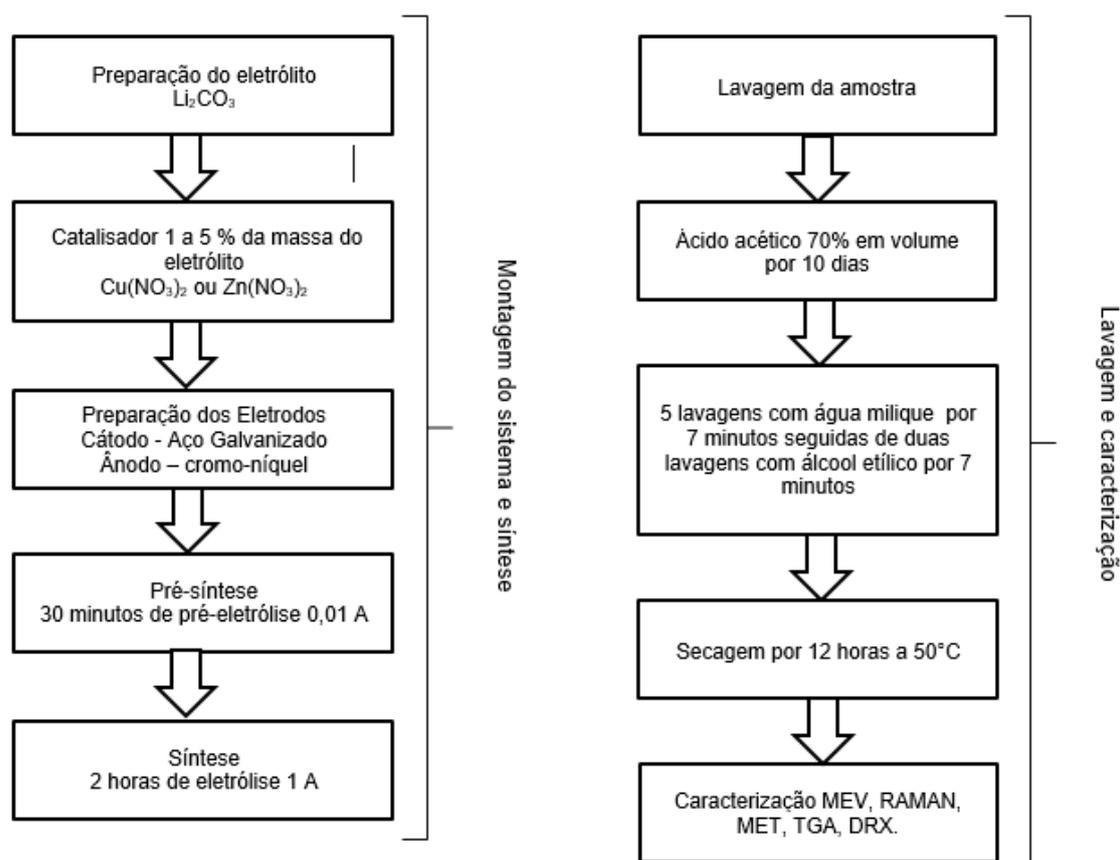


Figura 2: Fluxograma das etapas de preparação dos materiais, síntese e caracterização dos produtos de carbono. Fonte: autoria própria.

## 4.1 Síntese de estruturas de carbono nanoestruturadas

### 4.1.1 Preparação do eletrólito

O eletrólito usado nesse trabalho foi o carbonato de lítio P.A.. Foram avaliadas cinco composições diferentes de eletrólito:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  puro ou  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  com adição de 1% ou 5% de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Para cada síntese, o carbonato foi acondicionado em um cadinho de alumina de 6 cm de altura e 3,2 cm de diâmetro.

O cadinho foi totalmente preenchido, pois quando o carbonato funde, dando origem ao eletrólito líquido, o nível do líquido (cerca de 2,5 cm de altura) é muito inferior ao do pó (6 cm de altura) devido ao desaparecimento dos espaços vazios. Para que a eletrólise ocorra, é preciso que o nível seja o suficiente para manter os eletrodos submersos. O eletrólito usado não foi reaproveitado em nenhuma das sínteses, somente reagentes novos foram usados. Os cadinhos sempre foram limpos, primeiro pela remoção do eletrólito solidificado com uma furadeira de bancada e em seguida com a aplicação de ácido acético para finalizar a limpeza.

### 4.1.2 Preparação dos eletrodos

Fios de aço galvanizado e de cromo-níquel com diâmetros de 0,9 mm foram usados como cátodo e ânodo, respectivamente. Uma das extremidades dos eletrodos foi enrolada até formarem um disco com 1,2 cm de diâmetro, e cerca de  $2,26 \text{ cm}^2$  de área conforme a Figura 3. O comprimento dos eletrodos, fora a parte do disco, foi de 35 cm. No reator, o disco do ânodo foi disposto 1 cm acima do cátodo de modo que eles ficassem concêntricos.

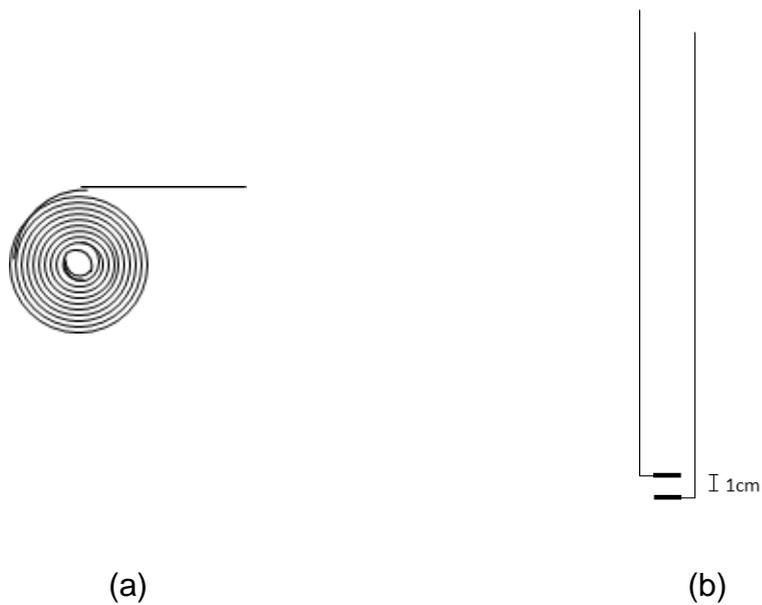


Figura 3: Representação da extremidade dos eletrodos em formato de disco em vista superior (a) e disposição dos eletrodos no reator em vista frontal (b). Fonte: autoria própria.

#### 4.1.3 Equipamentos usados na eletrólise

Utilizou-se uma fonte de tensão variável, da marca DC POWER SUPPLY modelo 3005D, e um forno tubular vertical para laboratório. A Figura 3 representa a montagem do sistema de eletrólise de carbonatos fundidos.

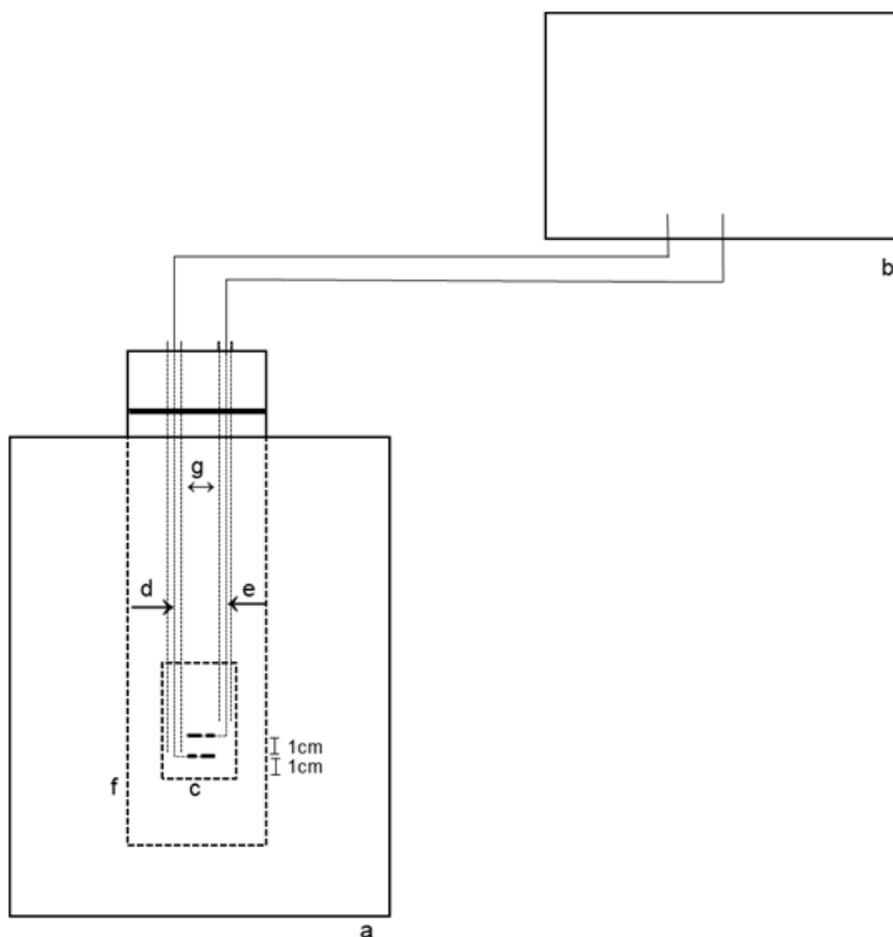


Figura 4: Esquema da montagem do sistema usado na eletrólise do carbonato de lítio com a descrição dos seus principais componentes. Forno (a), fonte de tensão (b), cadinho de alumina (c), cátodo (d), ânodo (e), tubo interno (f), isolador elétrico de alumina (g). Fonte: autoria própria.

#### 4.1.4 Temperatura, tensão e corrente aplicadas na síntese

A temperatura foi programada em um controlador para atingir 770°C em 8 horas, a partir da temperatura ambiente, em taxa constante para garantir a fusão completa do eletrólito. A aplicação de uma temperatura superior ao ponto de fusão do carbonato de lítio foi necessária para garantir que todo eletrólito fundisse, devido à disposição da fonte de energia térmica no forno. A temperatura foi então mantida a 770°C por ao menos 2 horas para proporcionar equilíbrio térmico e completa homogeneização do líquido fundido antes de a reação iniciar. Após este período, os eletrodos foram submersos no fundido e se iniciou a eletrólise. Durante toda a reação, a temperatura também foi mantida em 770°C.

Antes da eletrólise principal, para a deposição de carbono no cátodo, foi aplicada uma baixa tensão, 0,6 V, que produziu uma corrente de aproximadamente de 0,01 A e uma densidade de corrente de 0,0044 A/cm<sup>2</sup>, por 30 minutos. Após essa etapa, uma tensão inicial de 3,2 V, que produziu uma corrente de 1 A e uma densidade de corrente de 0,44 A/cm<sup>2</sup> foi mantida por 2 horas. Tanto a eletrólise principal como a pré-eletrólise ocorrem galvanostaticamente. Após a síntese, os eletrodos foram levantados e mantidos suspensos acima do cadinho e dentro do tubo do reator por 12 horas para serem resfriados naturalmente. Eles não foram retirados imediatamente do reator após a síntese para não serem submetidos a uma variação de temperatura elevada.

#### 4.1.5 Atmosfera do reator

Nas sínteses sem a presença de gás especial, o reator foi mantido aberto em sua extremidade superior.

Nas sínteses em que foram usadas atmosferas artificiais, empregou-se gases especiais de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> de 99,99% de pureza, nessas sínteses o reator foi mantido fechado. As vazões aproximadas foram de 10 L/m e aplicadas por 30 minutos.

#### 4.1.6 Limpeza das amostras

As amostras, após a secagem, foram acondicionadas em tubo de centrífuga de 50 mL, preenchidas com ácido acético 70 % para remover o carbonato de lítio aderido ao produto. O tubo foi agitado e mantido por dez dias para remoção desse carbonato e de metais.

A limpeza então, consistiu-se em sete lavagens e centrifugações por sete minutos. As cinco primeiras lavagens foram com água ultrapurificada tipo I e as duas últimas foram com álcool etílico P.A.

Após as lavagens, o material foi colocado para secar em uma estufa a 50 °C por doze horas. Concluída a secagem, o produto obtido foi colocado em um pequeno tubo cônico de centrífuga e então sua massa foi medida.

## 4.2 Caracterização dos produtos

### 4.2.1 Qualidade das estruturas dos nanotubos de carbono

A qualidade, grau de grafitação e presença de defeitos estruturais do produto obtido pode ser avaliado pela relação entre as bandas D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) e G ( $1582\text{ cm}^{-1}$ ) do espectro obtido por espectrometria Raman (Renishaw inVia Raman microscope). Utilizou-se um laser de comprimento de onda  $532\text{ nm}$  e potência nominal de  $50\text{ mW}$ . Essa análise foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS.

A análise termogravimétrica foi realizada em equipamento da marca TA Instrument, modelo SDT 600, para identificar a composição do produto quanto a massa de carbono e massa residual, identificar a região de oxidação das amostras. As análises foram realizadas com taxa de aquecimento de  $20\text{ °C/min}$  em atmosfera de ar sintético. Essa análise foi realizada na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS

### 4.2.2 Pureza do produto

A técnica de difração de raios X foi utilizada como um indicativo da pureza do produto obtido.

Utilizou-se um aparelho de difração de raios X Phillips, modelo X'Pert MDP, com radiação  $\text{Cu K}\alpha$ . Essa análise foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS.

### 4.2.3 Estrutura do produto

A microscopia eletrônica de varredura (Carl Zeiss, Evo MA10) foi utilizada para identificar o tipo de estruturas formadas. A amostra foi previamente cominuída em um moinho de ágata. Uma quantidade suficiente de amostra para cobrir  $0,5\text{ cm}^2$  de fita de carbono dupla face, colocada sob um porta-amostras de alumínio, foi utilizada para a análise. Não foi realizada metalização da superfície da amostra. Essa análise foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS.

Para observar detalhadamente a estrutura do produto, foi usada microscopia eletrônica de transmissão (FEI Company, modelo Tecnai G2 20 S-TWIN, tensão 200 kV). Essa técnica permite diferenciar fibras (maciças) de nanotubos de carbono (de paredes simples ou múltiplas). As amostras foram preparadas na forma de suspensão em acetona e gotejadas em grid de cobre de 300 mesh com filme de carbono. Essa análise foi realizada no Centro de Microscopia e Microanálises (LABCEMM) da PUC-RS.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 5 apresenta o produto catódico retirado do forno após 12 horas de resfriamento natural. Como nesse momento a amostra ainda não havia sido limpa, pode ser observada a presença de carbonato de lítio (cor mais clara na imagem junto ao metal/carbono mais escuros). Constam nessa imagem o tubo de alumina usado para isolar os eletrodos e uma parte do cátodo após ter sido cortado.



Figura 5: Imagens do produto catódico após a síntese e antes da lavagem. Fonte: autoria própria.

A Figura 6 e a Figura 7 apresentam os espectros Raman dos produtos catódicos sintetizados identificados pela composição do eletrólito e com suas respectivas relações  $I_D/I_G$ . Com exceção da amostra sintetizada em atmosfera de dióxido de carbono, as relações  $I_D/I_G$  das amostras foram superiores ou iguais a 1, o que indica elevado grau de defeitos nas superfícies das estruturas segundo Ivanova *et al.* (2012).

Em todos os espectros, as bandas são bem definidas. Essa evidência sugere que se trate de estruturas cristalinas, segundo Tallant *et al.* (1998). Pode ser observado também que a banda  $G'$ , associada ao carbono grafítico, é maior, comparada a banda  $D$ , nas amostras usando 5% de cobre em atmosfera natural e 5% de cobre em atmosfera de nitrogênio.

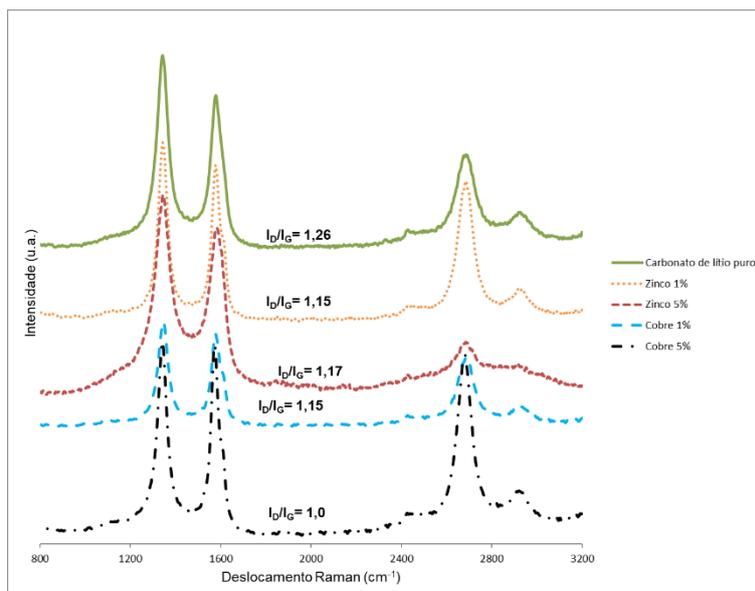


Figura 6: Espectros Raman dos produtos catódicos sintetizados em atmosfera natural identificados pela composição do eletrólito e com suas respectivas relações  $I_D/I_G$ . Fonte: autoria própria.

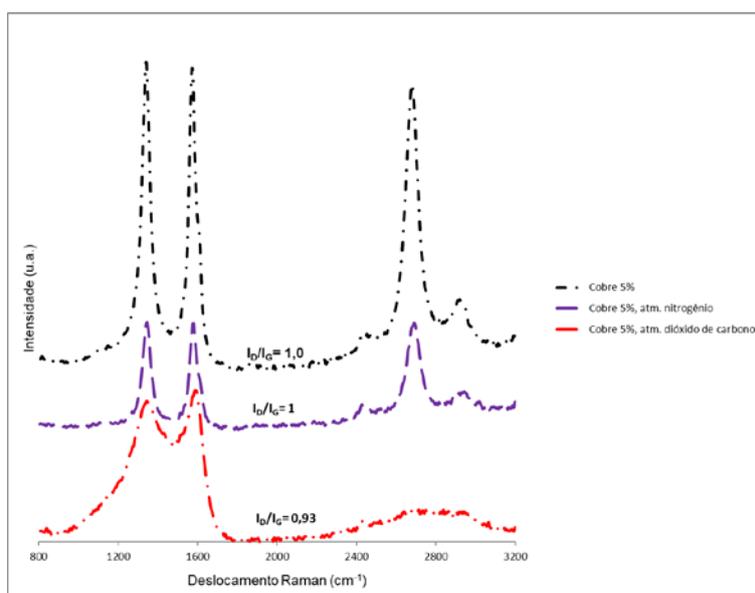


Figura 7: Espectros Raman dos produtos catódicos sintetizados em atmosfera natural e em sintética de composição de  $N_2$  ou  $CO_2$  identificados pela composição do eletrólito e com suas respectivas relações  $I_D/I_G$ . Fonte: autoria própria.

Os defeitos identificados podem ser resultantes da destruição de ligações  $sp^2$  durante a etapa de limpeza. A lavagem foi realizada com ácido acético 70% para remover o eletrólito remanescente e a maior quantidade possível de metais oriundos dos eletrodos e do eletrólito. Inicialmente, com um período de um dia, não foi possível remover os metais de forma satisfatória,

então o tempo de ação do ácido foi aumentado até chegar em dez dias, que se mostraram necessários e suficientes para remover todas as impurezas.

A amostra sintetizada em atmosfera de  $\text{CO}_2$  apresenta relação  $I_D/I_G$  menor que 1 (a menor obtida nesse trabalho). Segundo Fredriksson (2009), no ponto em que a densidade de defeitos é tão grande que a maior parte das ligações  $\text{sp}^2$  são destruídas, a banda D, característica dos defeitos, começa a diminuir, portanto, a relação  $I_D/I_G$  também diminui.

A Figura 8 e a Figura 9 apresentam o efeito da composição do eletrólito e o da atmosfera, respectivamente, nas curvas da fração mássica (a) e derivada primeira da fração mássica (b) em função da temperatura obtidas pela análise termogravimétrica dos produtos catódicos rep

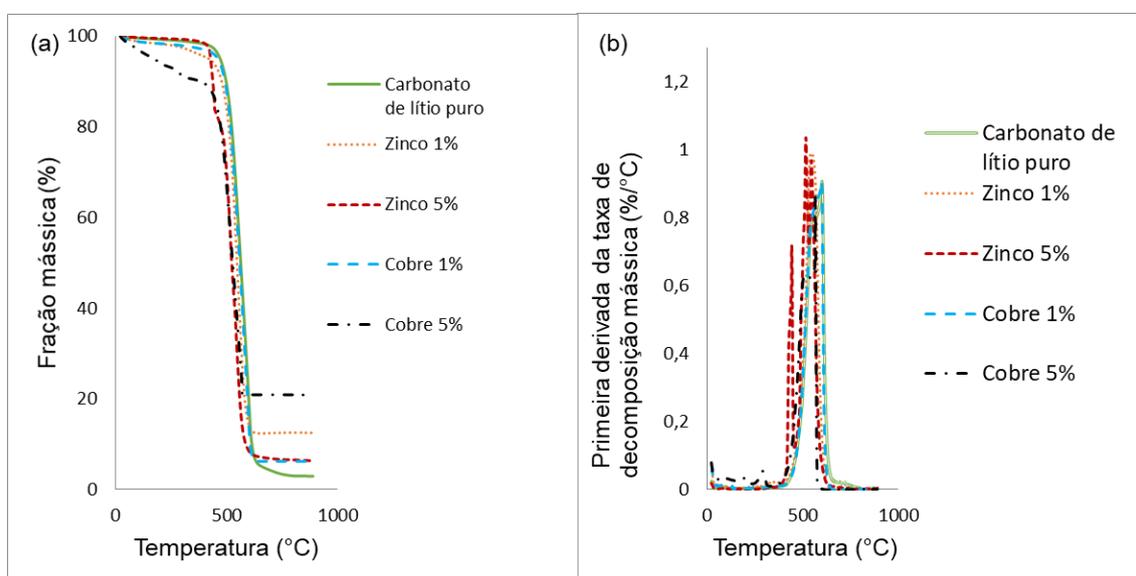


Figura 8: Curvas da fração mássica (a) e derivada primeira da fração mássica (b) em função da temperatura obtidas pela análise termogravimétrica dos produtos catódicos sintetizados em atmosfera natural identificados pela composição do eletrólito. Fonte: autoria própria.

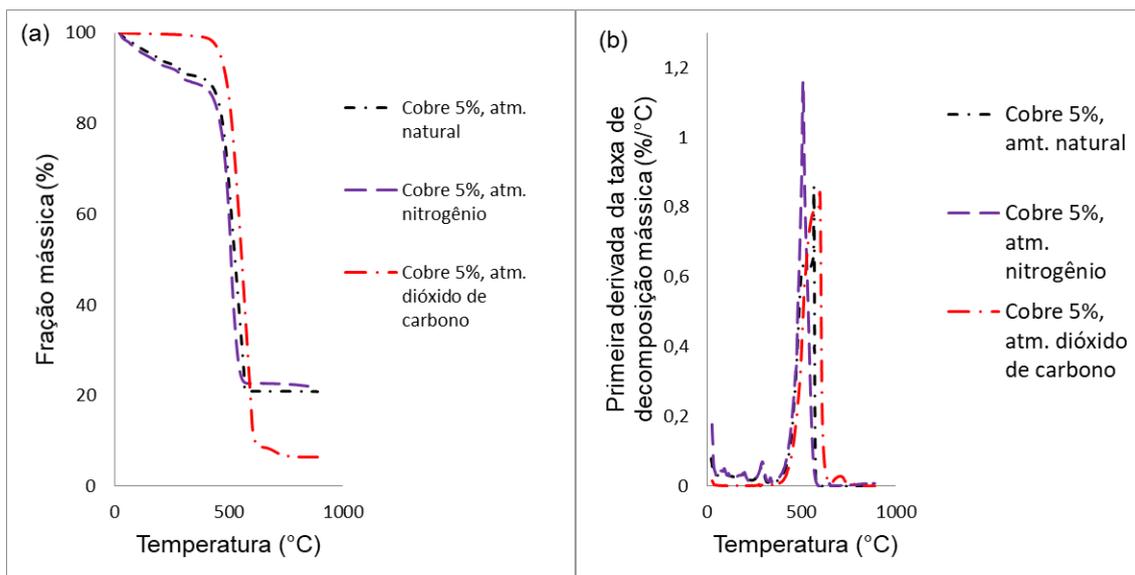


Figura 9: Curvas da fração mássica (a) e derivada primeira da fração mássica (b) em função da temperatura obtidas pela análise termogravimétrica dos produtos catódicos de cobre 5% sintetizados em atmosfera natural, de  $N_2$  e de  $CO_2$ . Fonte: autoria própria.

Como pode ser observado na Figura 9a as amostras de cobre 5% sintetizadas na atmosfera natural e na de nitrogênio começam a perder massa a partir da temperatura ambiente e apresenta um pico em torno de perda de massa ( $300^\circ C$ ), o que sugere a presença de água aprisionada e fibras com grupos funcionais de oxigênio. Esse comportamento ocorre com grafeno oxigenado, segundo McAllister, M. (2007).

Conforme mostram a Figura 8b e a Figura 9b, todos os picos de perda de massa são estreitos, o que sugere baixa distribuição de estruturas, segundo Dunens, Mackenzie e Harris (2009). Também, de acordo com esses autores, não há consenso sobre a faixa de oxidação de diferentes estruturas de carbono, mas, para nanotubos de carbono, o aumento da quantidade de defeitos diminui a temperatura de queima do carbono. Os resultados de TGA e Raman não indicam uma correlação entre quantidade de defeitos representada pela relação  $I_D/I_G$  e a temperatura de queima das estruturas de carbono nem com os picos de perda mássica. Além disso, diferentes estruturas foram obtidas em função da composição do eletrólito, o que não favorece o estabelecimento dessa correlação.

A Tabela 1 apresenta informações compiladas obtidas na análise das curvas das Figuras 8 e 9.

Tabela 1: Perda de massa, massa residual e temperatura de máxima perda de massa. Fonte: autoria própria.

Amostra	Perda de massa (%)	Massa de residual (%)	Pico de perda mássica (°C)
Carbonato de Lítio Puro	97,02	2,98	601,40
Zinco 1%	87,48	12,52	543,00
Zinco 5%	93,64	6,36	517,00
Cobre 1%	93,77	6,23	598,17
Cobre 5%	79,14	20,86	566,25
Cobre 5% (N <sub>2</sub> )	78,30	21,70	509,63
Cobre 5% (CO <sub>2</sub> )	93,55	6,45	598,55

Conforme mostra a Tabela 1, a adição de nitrato de cobre e nitrato de zinco ao eletrólito aumenta a massa residual no produto depositado no cátodo. Também se nota que a fração residual é maior quando o nitrato de cobre é adicionado ao eletrólito. O contrário ocorre para a adição de nitrato de zinco.

Esse comportamento é observado em todas as amostras com exceção da amostra sintetizada em atmosfera de dióxido de carbono. Embora tenha sido sintetizada com o mesmo teor de nitrato das amostras de cobre 5% em atmosfera natural e em atmosfera de nitrogênio (que apresentam composição química similar), apenas 6,45% de sua composição são resíduos.

A Figura 10 apresenta os difratogramas das amostras dos produtos catódicos. A análise de fases realizada com o software X'Pert HighScore Plus indicou a presença de carbono gráfico (JCPDS 00-041-1487), e ferro (JCPDS 01-089-4186) para todas as amostras. Com exceção das amostras de carbonato de lítio puro e zinco 5%, foi encontrada ferrita de níquel (JCPDS 01-074-1913). Para a amostra zinco 5%, foi encontrada liga zinco-ferro (JCPDS 03-065-3203). Para a amostra de cobre 5% sintetizada em atmosfera de dióxido de carbono, foi encontrado cobre (JCPDS 03-065-9743).

Todas as fases identificadas no difratograma tem como origem os eletrodos, o eletrólito e/ou a atmosfera. A fase de carbono é formada pela redução dos íons carbonatos, que constituem o eletrólito fundido. O ferro e as fases com níquel foram introduzidos pelo cátodo de aço galvanizado e pelo ânodo de cromo-níquel, respectivamente. A fase zinco-ferro foi introduzida pelo cátodo de aço galvanizado e pela adição de zinco ao eletrólito. Os constituintes

da fase ferrita de níquel foram introduzidos pelo ânodo de cromo-níquel, pelo cátodo de aço galvanizado e o oxigênio pode ter sido fornecido pela reação anódica.

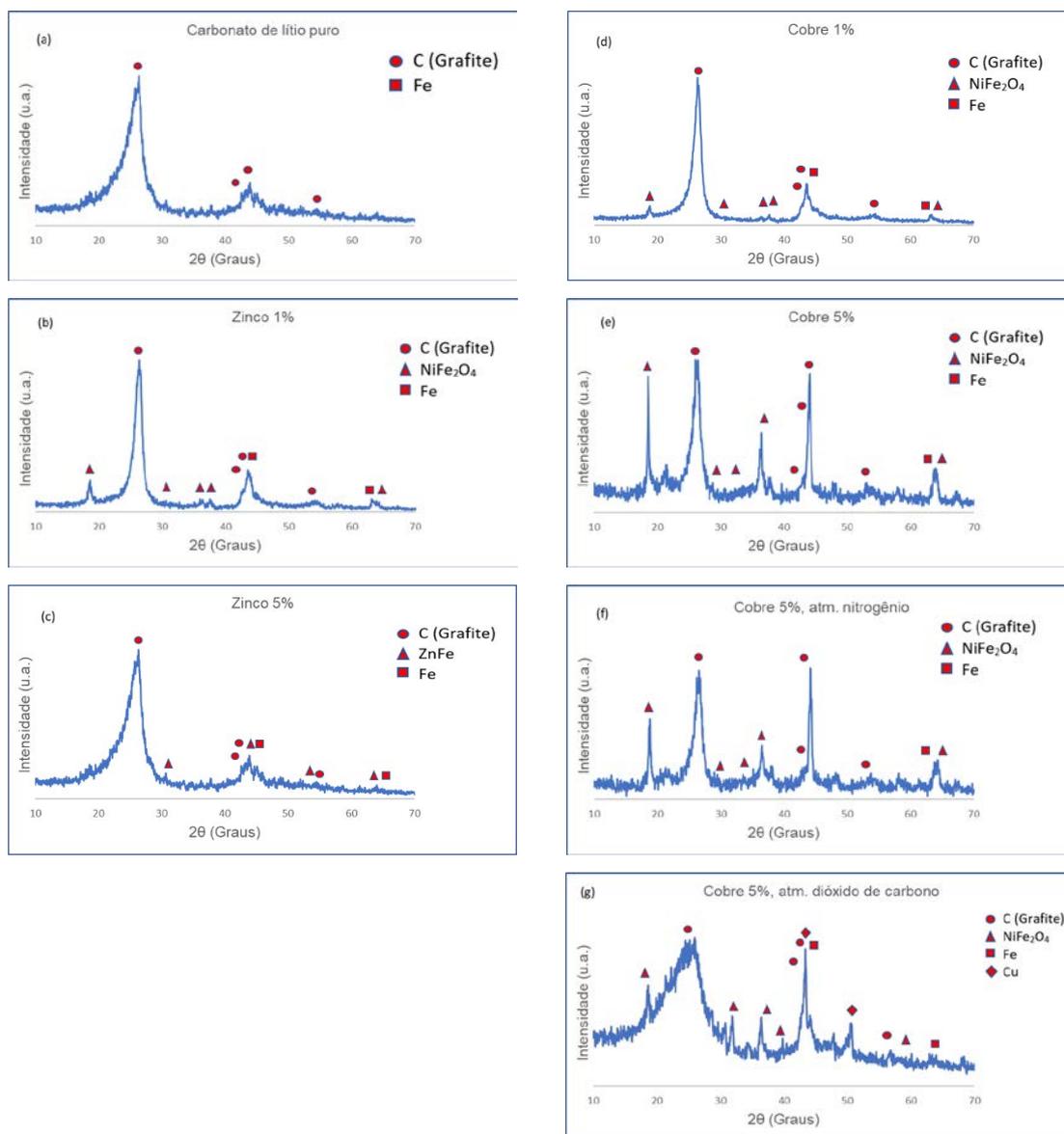


Figura 10: Difratogramas de raios X dos produtos catódicos sintetizados identificados pela composição do eletrólito: carbonato de lítio puro (a), zinco 1% (b), zinco 5% (c), cobre 1% (d), cobre 5% (e), cobre 5% com atmosfera de nitrogênio (f) e cobre 5% com atmosfera de dióxido de carbono (g). Fonte: autoria própria.

A banda de carbono alargada da amostra de cobre 5% sintetizada em atmosfera de dióxido de carbono, como mostra a Figura 10g, sugere que se trata de carbono amorfo. Isso realça a possibilidade de que, para essa amostra, a elevada quantidade de defeitos estruturais tenha diminuído a intensidade da banda D, referente aos defeitos estruturais. Os difratogramas das amostras de

nitrate de zinco 1%, Figura 10b, indica a presença de níquel na forma de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Contudo, para o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  puro, Figura 10a, ou quando quantidade de zinco adicionada é maior, como na amostra zinco 5%, Figura 10c, níquel não é mais encontrado no produto. Além disso, para esta amostra, é encontrada liga zinco-ferro.

As Figuras 11-17 apresentam as micrografias realizadas em microscópio eletrônico de varredura das amostras dos produtos catódicos.

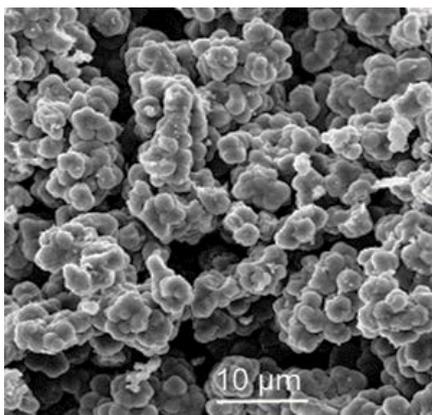


Figura 11: Micrografias dos produtos catódicos das amostras do eletrólito de carbonato de lítio puro sintetizadas em atmosfera natural com ampliação 2500x.

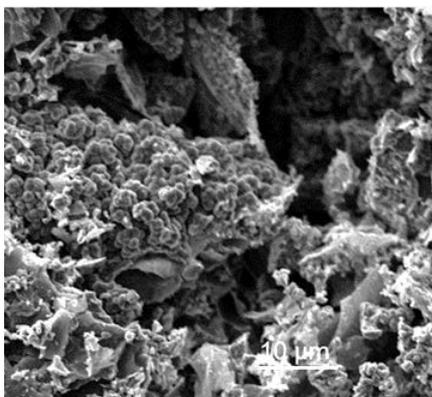


Figura 12: Micrografias dos produtos catódicos das amostras de zinco de concentração de 1% sintetizadas em atmosfera natural com ampliação 2500x.

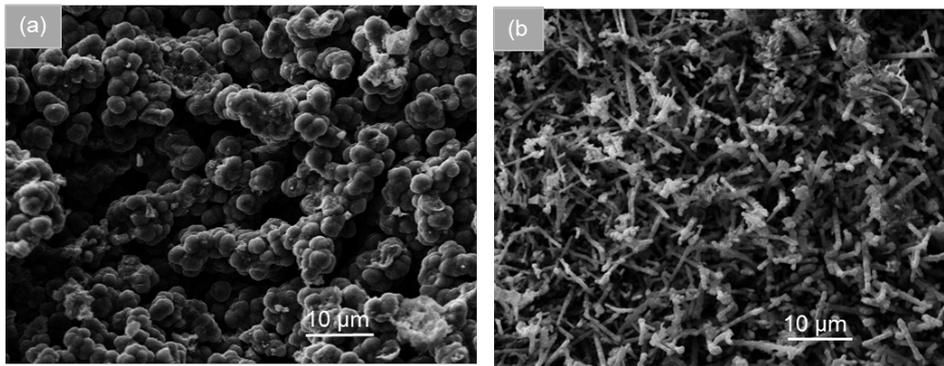


Figura 13: Micrografias dos produtos catódicos das amostras de zinco de concentração de 5% sintetizadas em atmosfera natural com ampliação 2500x em diferentes regiões da mesma amostra (a) e (b).

As estruturas resultantes da eletrólise do carbonato de lítio puro ou com a adição de nitrato de zinco, 1% ou 5% em massa em relação ao eletrólito, parecem conjuntos aglomerados de microesferas de carbono agregadas como são apresentadas nas micrografias da Figura 11, Figura 12 e Figura 13, respectivamente. Aparentemente se trata da mesma estrutura obtida por Liu *et al.* (2019), contudo, obtido por um diferente sistema, composto de ânodo de Ir/Pt e cátodo de aço galvanizado ou cobre. Segundo esses autores, a ausência de níquel foi determinante na formação desse tipo de estrutura. No presente trabalho, os materiais dos eletrodos foram aço galvanizado e níquel-cromo para, respectivamente, o cátodo e o ânodo. Portanto, como níquel está presente no ânodo, e, durante a eletrólise, solubiliza-se no eletrólito e pode depositar-se no cátodo.

Também pode ser observado nas imagens das figuras citadas que as microesferas são mais bem definidas nas das amostras de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  puro e zinco 5%, em que não são encontrados traços de níquel. Para esta amostra, também foram encontrados microbastões de carbono.

Foram encontradas microfibras e nanofibras de carbono aglomeradas nas amostras em que foi adicionado nitrato de cobre, nas concentrações de 1% e 5%, e também na amostra cobre 5% sintetizada em atmosfera de nitrogênio, conforme apresentam a Figura 14, a Figura 15 e a Figura 16, respectivamente.

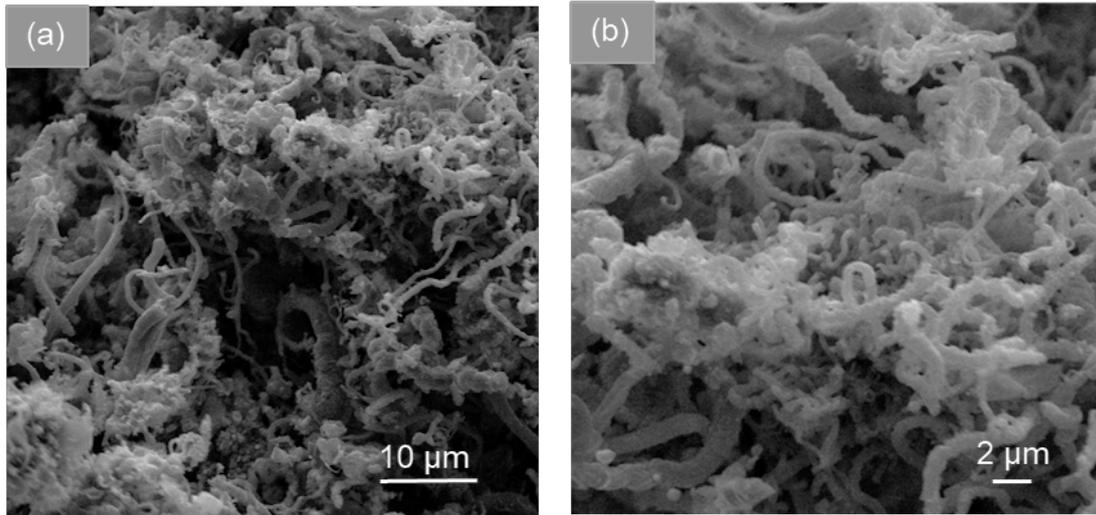


Figura 14: Micrografias dos produtos catódicos das amostras de nitrato de cobre de concentração de 1% sintetizadas em atmosfera natural com ampliação de 2500x (a) e 5000x (b).

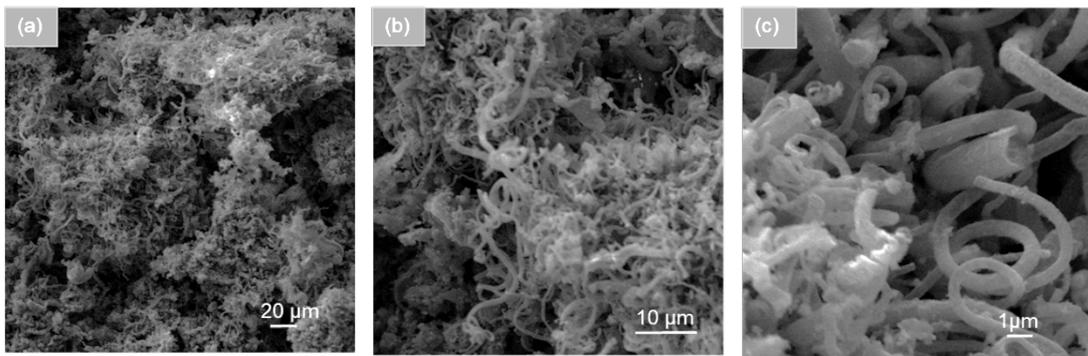


Figura 15: Micrografias dos produtos catódicos das amostras de nitrato de cobre de concentração de 5% sintetizadas em atmosfera natural em ampliação de 1000x (a), 2500x (b) e 10000x (c).

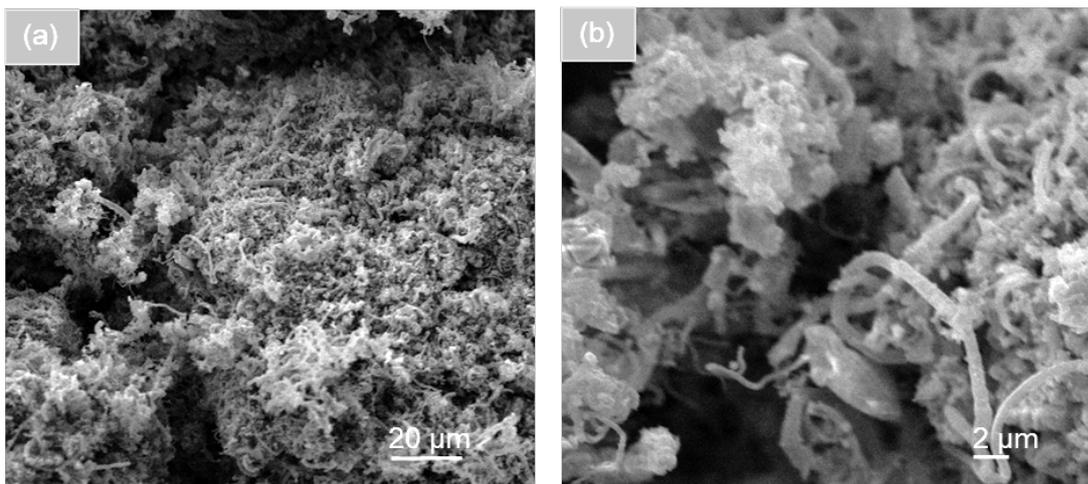


Figura 16: Micrografias dos produtos catódicos das amostras de nitrato de cobre de concentração de 5% em atmosfera de nitrogênio com ampliação de 1000x (a), 5000x (b).

Na amostra de cobre 5% sintetizada em atmosfera de dióxido de carbono, foram encontradas placas de carbono com comprimento e largura micrométricas e espessuras nanométricas, conforme são apresentadas nas micrografias da Figura 17 e nas imagens de MET da Figura 20.

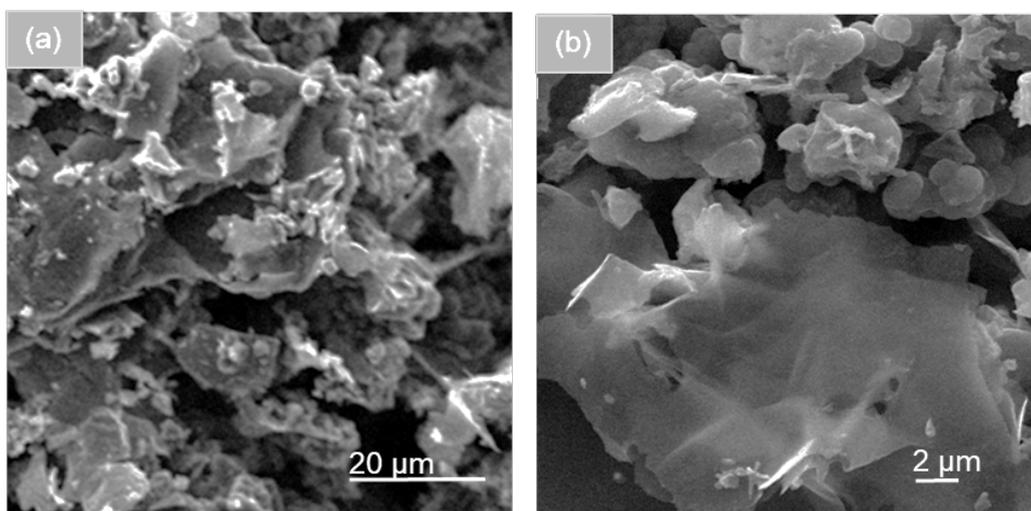


Figura 17: Micrografias dos produtos catódicos das amostras de nitrato de cobre de concentração de 5% em atmosfera de dióxido de carbono com ampliação de 1000x (a) e 5000x (b).

A Figura 18 e a Figura 19 apresentam as imagens de MET, com mais detalhes, para as amostras cobre 5% sintetizadas em atmosfera natural e de nitrogênio, respectivamente. Algumas fibras de carbono possuem segmentos de tubo oco, muitas apresentam indícios de metais (pontos mais escuros). Muitas dessas fibras apresentaram uma característica incomum, segmentos radiais em intervalos em torno de 50 nm ao longo do eixo axial da fibra. O diâmetro dessas fibras para a amostra cobre 5% parecem ser menores do que os das fibras da amostra sintetizada em atmosfera de  $N_2$ .

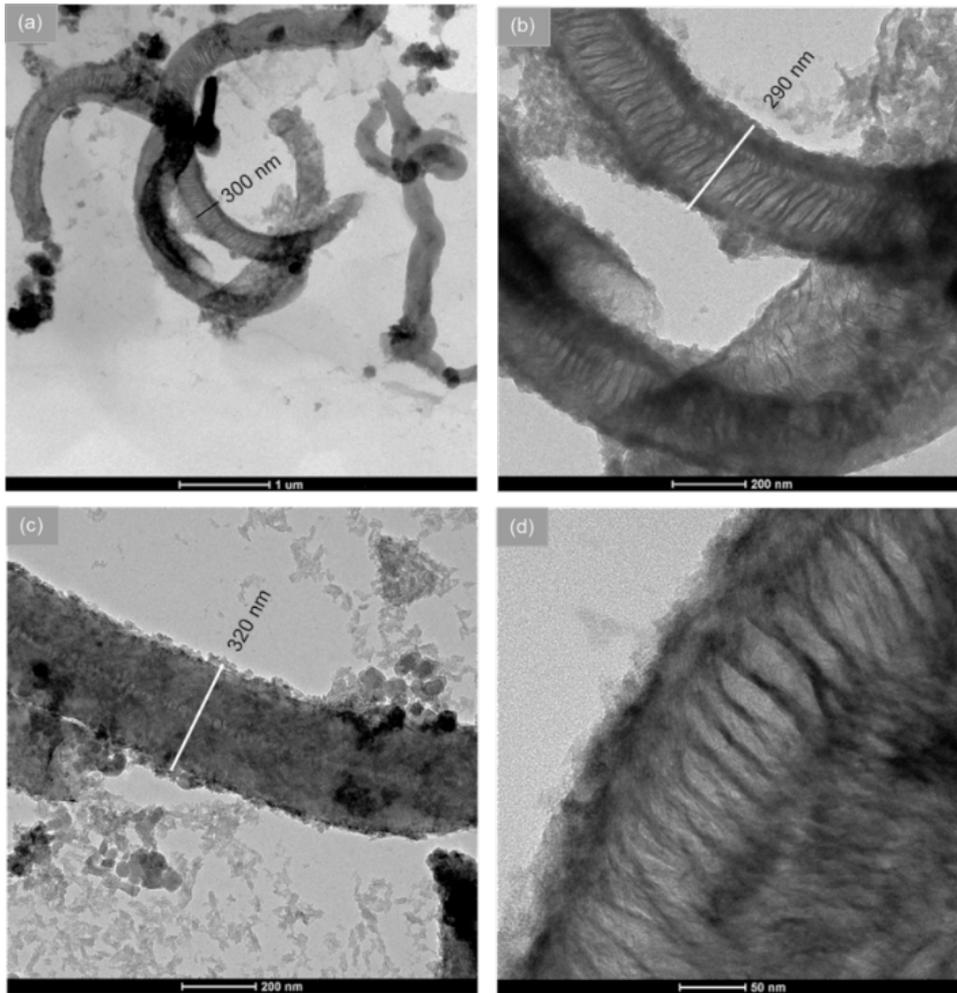


Figura 18: Imagens de MET dos produtos catódicos das amostras de nitrato de cobre de concentração de 5% sintetizada em atmosfera natural com ampliação de 8900x (a), 35000x (b) e (c) e 130000x (d).

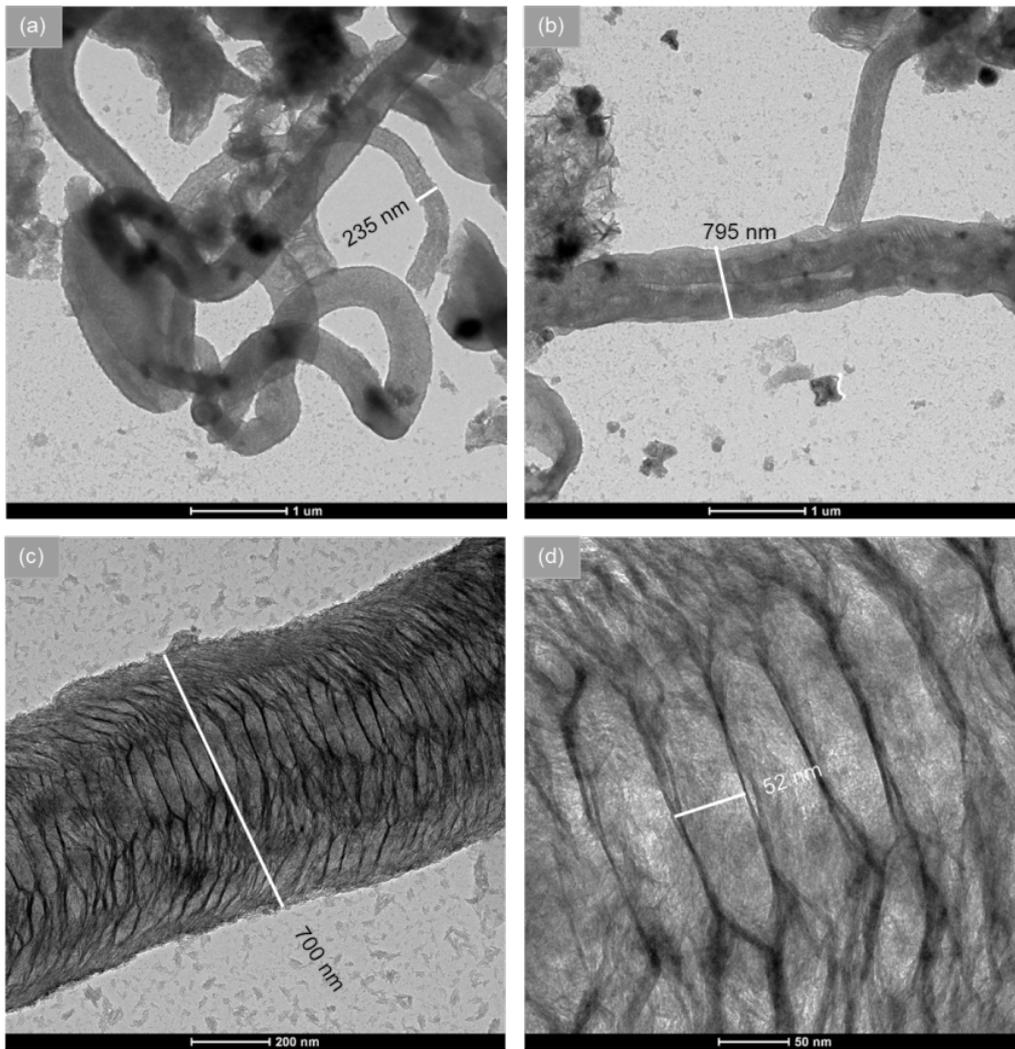


Figura 19: Imagens de MET dos produtos catódicos das amostras de nitrato de cobre de concentração de 5% em atmosfera de nitrogênio com ampliação de 8900x (a) e (b), 35000x (c) e 130000x (d).

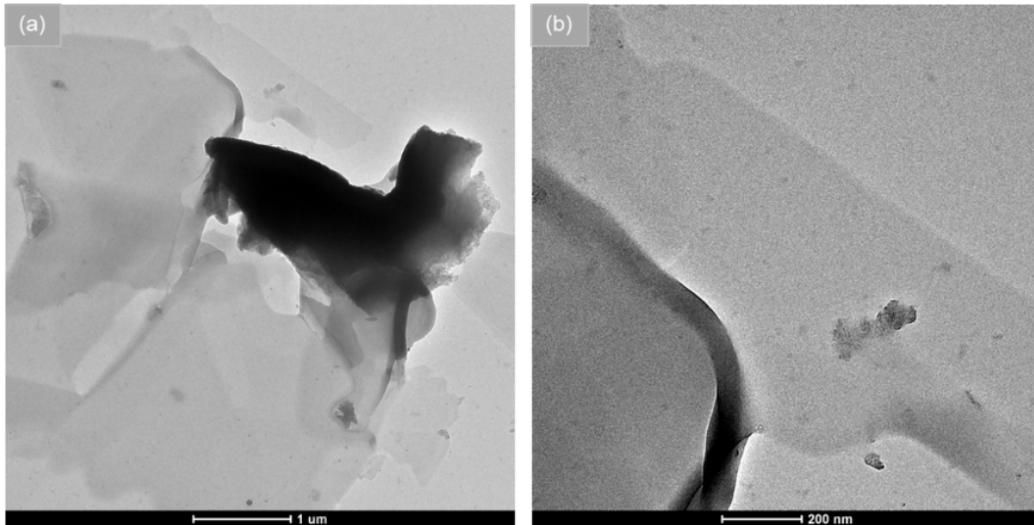


Figura 20 Imagens de MET dos produtos catódicos das amostras de nitrato de cobre de concentração de 5% em atmosfera de dióxido de carbono com ampliação de 8900x (a) e 35000x (b).

A massa residual encontrada na amostra cobre 5% sintetizada em atmosfera de dióxido de carbono é a menor deste trabalho. Isso é devido a sua estrutura que, conforme mostram a Figura 17 e a Figura 20, é constituída apenas por microplacas, que não retêm metais tão eficientemente quanto fibras ou tubos durante a limpeza com ácido. Diferentemente, as outras estruturas encontradas com teor de 5% de cobre cujas imagens da Figura 20 e da Figura 21 apresentam fibras preenchidas por metal.

Não foram encontrados nanotubos de carbono em nenhuma das amostras deste trabalho. Em trabalhos anteriores, foram obtidos nanotubos de carbono em condições similares as deste trabalho.

A pré-eletrólise em baixa corrente pode ter determinado o tipo de estruturas obtidas. A corrente aplicada era de 0,01 e a tensão aplicada para isso era de 0,6 V. Devido à baixa tensão aplicada, apenas os cátions oriundos do ânodo e do eletrólito foram depositados. Portanto, cromo, níquel, zinco e cobre foram adicionados ao cátodo de aço galvanizado e atuaram como catalisadores. A composição da superfície do eletrodo, que atua como catalisador, pode ter determinado a estrutura dos produtos.

## 6 CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi sintetizar estruturas de carbono pela eletrólise de carbonato de lítio e avaliar a influência de catalisadores metálicos introduzidos na forma de nitrato de zinco e nitrato de cobre e também avaliar a influência da atmosfera de reação.

Foi observado que o efeito da adição de cobre ao eletrólito possibilitou a formação de micro e nanofibras de carbono. As menores relações entre as bandas D e G do espectro Raman deste trabalho foram obtidas nessas condições e foi verificado que um maior teor de cobre levou a uma menor relação  $I_D/I_G$ , portanto, maior qualidade estrutural.

Foi observado que o efeito da adição de zinco ao eletrólito possibilitou a formação de micro e nanoesferas e, nanobastões de carbono e que um maior teor de zinco possibilitou a formação de uma liga Zn-Fe.

Em respeito à análise térmica, todas as amostras oxidaram-se em faixas de temperatura próximas, contudo, como foram obtidas diferentes estruturas em função da composição do eletrólito e da atmosfera empregada, não foi possível correlacionar o grau de pureza entre as amostras com a análise termogravimétrica. Porém, com a análise da derivada primeira da curva perda de massa em função da temperatura, foi possível afirmar que as amostras individuais apresentaram baixa distribuição de estruturas.

Diferentes atmosferas foram usadas para a composição contendo 5% nitrato de cobre ao eletrólito. Os produtos obtidos em atmosfera natural e de nitrogênio parecem não ter diferenças estruturais nem morfológicas. Contudo, o emprego de  $CO_2$  modificou profundamente as estruturas dos produtos. Enquanto naquelas atmosferas foram obtidas fibras de carbono, na atmosfera de dióxido de carbono, foram obtidas microplacas de carbono. O menor valor da relação  $I_D/I_G$  deste trabalho foi o da amostra de cobre 5% em atmosfera de dióxido de carbono, mas uma quantidade de defeitos estruturais elevada o bastante pode levar à diminuição da banda D, alterando a razão  $I_D/I_G$ .

Todas as amostras apresentaram elevado grau de defeitos associados aos elevados valores da relação  $I_D/I_G$ , que podem ter sido realçados pelo longo tempo de limpeza em ácido acético para a remoção do excesso de metais.

Aparentemente, o estado e a composição da superfície do cátodo, formada durante a pré-eletrólise, foi determinante no tipo de estruturas obtidas.

Baseado nos procedimentos experimentais e nos resultados obtidos deste trabalho, o preparo dos catalisadores deve ser conduzido previamente a eletrólise de modo que possam ser devidamente caracterizados quanto à sua composição e morfologia.

## **7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestões para trabalhos futuros sugerem-se:

- Avaliação dos cátodos: caracterização de sua composição química, estrutural e morfológica para serem empregados na obtenção de nanotubos de carbono;
- Determinação do efeito da pré-tensão na formação de nanotubos de carbono;
- Avaliação da substituição parcial do carbonato de lítio por outros carbonatos de menor custo;
- Utilização de outros dopantes junto ao eletrólito;
- Utilização de outros materiais como cátodo e ânodo.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARCARO, S. et al. MWCNTs produced by electrolysis of molten carbonate  
Characteristics of the cathodic products grown on galvanized steel and nickel  
chrome electrodes. **Applied Surface Science**, v. 466, p. 367-374, 2019.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. 3. ed. New York: W.H  
Freeman, 2005. 738 p.

BAKER, R. T. K. Catalytic growth of carbon filaments-f. **Carbon**, v. 27, n. 3, p.  
315-323, 1989.

BHUSHAN, B. **Springer Handbook of Nanotechnology**. 3. ed. Berlin  
Heidelberg: Springer, 2010. 1964 p.

BIANCO, A.; KOSTARELOS, K.; PRATO, M. Applications of carbon nanotubes  
in drug delivery. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 9, n. 6, p. 674-679,  
2005.

BUSECK, P. R.; BRADLEY, J. P. Electron beam studies of individual natural  
and anthropogenic microparticles: compositions, structures, and surface  
reactions. In: BUSECK, P. R.; BRADLEY, J. P. **Heterogeneous Atmospheric  
Chemistry**. [S.I.]: American Geophysical Union, 1982.

DAS, A. et al. Modified and unmodified multiwalled carbon nanotubes in high  
performance solution-styrene-butadiene and butadiene rubber blends.  
**Polymer**, v. 49, n. 24, p. 5276-5283, 2008.

DILEO, R. A.; LANDI, B. J.; RAFFAELLE, R. P. Purity assessment of  
multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. **Journal of Applied  
Physics**, v. 101, n. 6, 2007.

DIMITROV, A.T. The electrolytic deposition of carbon from molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. In:  
MICKOVSKI, JOVAN (ED.). PROCEEDINGS OF PAPERS 3 BALKAN  
METALLURGICAL CONFERENCE, 9., 2003, Macedonia, The Former Yugoslav  
Republic of: Macedonian Union of Metallurgists, 2003, p. 378.

DING, F. et al. The importance of strong carbon-metal adhesion for catalytic nucleation of single-walled carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 8, n. 2, p. 463-468, 2008.

DUNENS, O. M.; MACKENZIE, K. J.; HARRIS, A. T. Synthesis of multiwalled carbon nanotubes on fly ash derived catalysts. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 20, p. 7889-7894, 15 out. 2009.

FREDRIKSSON, H. Nanostructures of graphite and amorphous carbon : fabrication and properties. 2009. 89 f. Tese (Doutorado). Chalmers University of Technology. 2009.

GRADY, B. P. Carbon Nanotube-Polymer Composites: Manufacture, Properties, and Applications. 1. ed. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2011. 352 p.

HONE, J. et al. Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 5, p. 666-668, 2000.

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

IJIJE, H. V.; LAWRENCE, R. C.; CHEN, G. Z. Carbon electrodeposition in molten salts: Electrode reactions and applications. **RSC Advances**, v. 4, n. 67, p. 35808-35817, 2014.

IJIJE, H. V.; SUN, C.; CHEN, G. Z. Indirect electrochemical reduction of carbon dioxide to carbon nanopowders in molten alkali carbonates: Process variables and product properties. **Carbon**, v. 73, p. 163-174, 2014.

INGRAM, M. D.; BARON, B.; JANZ, G. J. The electrolytic deposition of carbon from fused carbonates\*. **Electrochimica Acta**, v. 11, p. 1629-1639, 1966.

IVANOVA, M. V. et al. Pharmaceutical characterization of solid and dispersed carbon nanotubes as nanoexcipients. **International Journal of Nanomedicine**, v. 7, p. 403-415, 2012.

JOHNSON, M. et al. Carbon nanotube wools made directly from CO<sub>2</sub> by molten electrolysis: Value driven pathways to carbon dioxide greenhouse gas mitigation. **Materials Today Energy**, v. 5, p. 230-236, 2017.

KAPLAN, V.; WACHTEL, E.; LUBOMIRSKY, I. CO<sub>2</sub> to CO electrochemical conversion in molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> is stable with respect to sulfur contamination. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 1, 2014.

KUMANEK, B.; JANAS, D. Thermal conductivity of carbon nanotube networks: a review. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 10, p. 7397-7427, 2019.

KUMAR, M.; ANDO, Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 6, p. 3739-3758, 2010.

LAU, J.; DEY, G.; LICHT, S. Thermodynamic assessment of CO<sub>2</sub> to carbon nanofiber transformation for carbon sequestration in a combined cycle gas or a coal power plant. **Energy Conversion and Management**, v. 122, p. 400-410, 15 ago. 2016.

LICHT, S. et al. A new solar carbon capture process: Solar thermal electrochemical photo (STEP) carbon capture. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 15, p. 2363-2368, 2010.

MCALLISTER, M. J. et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 18, p. 4396-4404, 4 set. 2007.

NOVOSELOVA, I. A. et al. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts. **Electrochimica Acta**, v. 211, p. 343-355, 2016.

OTAKE, K. et al. CO<sub>2</sub> gas decomposition to carbon by electro-reduction in molten salts. **Electrochimica Acta**, v. 100, p. 293-299, 2013.

OUYANG, Y. et al. Raman study on single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes with different laser excitation energies. **Physica E:**

**Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 40, n. 7, p. 2386-2389, 2008.

PENG, L. M.; ZHANG, Z.; WANG, S. Carbon nanotube electronics: Recent advances. **Materials Today**, v. 17, n. 9, p. 433-442, 2014.

REN, J. et al. One-Pot Synthesis of Carbon Nanofibers from CO<sub>2</sub>. **Nano Letters**, v. 15, n. 9, p. 6142-6148, 2015.

REN, J. et al. The Minimum Electrolytic Energy Needed to Convert Carbon Dioxide to Carbon by Electrolysis in Carbonate Melts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 41, p. 23342-23349, 2015.

REN, J. et al. Transformation of the greenhouse gas CO<sub>2</sub> by molten electrolysis into a wide controlled selection of carbon nanotubes. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 18, p. 335-344, 2017.

REN, J.; LICHT, S. Tracking airborne CO<sub>2</sub> mitigation and low cost transformation into valuable carbon nanotubes. **Scientific Reports**, v. 6, 2016.

SAMAL, S. S.; BAL, S. Carbon Nanotube Reinforced Ceramic Matrix Composites-A Review. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v. 7, n. 4, p. 355-370, 2008.

TALLANT, D. R. et al. Raman spectroscopy of amorphous carbon. Materials Research Society Symposium - Proceedings. 1997.12 p.

TANG, D. et al. Effects of applied voltage and temperature on the electrochemical production of carbon powders from CO<sub>2</sub> in molten salt with an inert anode. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 567-573, 2013.

WANG, H. et al. Catalysts for chirality selective synthesis of single-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 81, n. 1, p. 1-19, 2015.

WU, H. et al. One-pot synthesis of nanostructured carbon materials from carbon dioxide via electrolysis in molten carbonate salts. **Carbon**, v. 106, p. 208-217, 2016.

YAMAUCHI, M. et al. Lithium carbonate-metal oxide mixtures and its application for a CO<sub>2</sub> absorbent. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 114, n. 7, p. 648-650, 2006.

YILDIRIM, T. et al. Pressure-induced interlinking of carbon nanotubes. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 62, p. 648-651, 2000.

YINGHUI, Z. et al. Substituted carborane-appended water-soluble single-wall carbon nanotubes: New approach to boron neutron capture therapy drug delivery. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 27, p. 9875-9880, 2005.