

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Desenvolvimento de catalisadores metálicos suportados em
nanotubos de carbono para o abatimento de efluentes da
indústria do petróleo**

GIOVANNI GARCIA SABOIA DE ALBUQUERQUE

Porto Alegre, agosto de 2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

GIOVANNI GARCIA SABOIA DE ALBUQUERQUE

**Desenvolvimento de catalisadores metálicos suportados em
nanotubos de carbono para o abatimento de efluentes da
indústria do petróleo**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Maria do Carmo Rangel Santos Varela
Orientadora

Dr. Gustavo Javier Chacón Rosales
Coorientador

Porto Alegre, agosto de 2023

CIP - Catalogação na Publicação

Albuquerque, Giovanni Garcia Saboia de
Desenvolvimento de catalisadores metálicos
suportados em nanotubos de carbono para o abatimento
de efluentes da indústria do petróleo / Giovanni
Garcia Saboia de Albuquerque. -- 2023.
134 f.
Orientador: Maria do Carmo Rangel Santos Varela.

Coorientador: Gustavo Javier Chacón Rosales.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, , Porto Alegre, BR-RS, 2023.

1. Fotocatálise. 2. Nanotubos de Carbono. 3.
Dióxido de Carbono. 4. Aquecimento Global. 5. Química
Sustentável. I. Varela, Maria do Carmo Rangel Santos,
orient. II. Rosales, Gustavo Javier Chacón, coorient.
III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Agradecimentos

A lista completa de todos que contribuíram para a conclusão desta jornada seria provavelmente mais extensa que a própria dissertação. Aceitando o risco de esquecer de agradecer a grandes colaboradores, dedico este espaço a expressar minha gratidão.

À minha amada esposa Luana por todo o amor e apoio incondicional.

Aos meus pais e à minha família pelo apoio, pela dedicação e pelos sacrifícios realizados para me permitir conquistar o que conquistei até aqui.

Às professoras Maria Inês Soares Melecchi, Cláudia Alcaraz Zini e Érica Aparecida Souza Silva pelos ensinamentos, conselhos e orientações ao longo da minha vida acadêmica.

À professora Maria do Carmo Rangel pelas incansáveis horas de orientação e discussões científicas, por abrir portas e apoiar a busca por oportunidades diferentes.

Ao meu coorientador Gustavo Chacón pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho, pelas longas jornadas de experimentos, os debates científicos e as orientações dentro e fora do laboratório.

Aos colegas do Multidisciplinary Group for Sustainable Chemistry (MSChem), especialmente à doutora Francieli Mayer e aos colegas Arthur Andrade, Mariana Kieling e Vitória Drügg pelas discussões científicas, pelas conversas do dia a dia e pelo apoio no desenvolvimento da pesquisa.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ao Instituto de Química (IQ) e ao Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ) pelo excelente ensino e por possibilitar a execução deste trabalho.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustíveis (ANP) pelo financiamento da pesquisa.

À equipe do Programa de Recursos Humanos (PRH) 50.1 pelo suporte técnico, administrativo e científico.

À equipe do Laboratório de Catálise Molecular (LAMOCA) da UFRGS, especialmente aos professores Jairton Dupont e Pedro Migowski e ao pós-doc Wellington Gonçalves, pela cessão de equipamentos necessários para os experimentos de fotocatalise e pelo esforço em mantê-los funcionando. Agradeço também pelas discussões e aconselhamentos científicos.

À equipe do Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC) da UFRGS pela cessão de uso do equipamento Micromeritics Tristar II para as análises de fisissorção de nitrogênio.

Ao Dr. Alan dos Santos da Silva do Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA) da UFRGS pelas análises de espectrometria de absorção atômica (FAAS).

Ao professor Claudio Radtke e equipe do Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies (LAMAS) da UFRGS pelas análises de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) e pelo aconselhamento na interpretação dos resultados.

Ao Dr. Lucas Bonan Gomes e equipe do Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) do Instituto de Geologia da UFRGS pelas análises de difração de raios X e pelos ensinamentos em método de Rietveld.

À equipe do Laboratório de Materiais Polimérico (LAPOL) da UFRGS pelas análises de TG e FT-IR.

À equipe do Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais (CEOMat) do Instituto de Física da UFRGS pelas análises de espectroscopia Raman.

Ao técnico Leandro Baum do Centro de Microscopia Eletrônica da PUCRS e ao M.Sc. Allan de Moraes Lisboa pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

À professora Doris Ruiz Vásquez da Universidad de Concepción (UDEC/Chile) pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Por fim, à Alexandra Elbakyan pela disponibilização de artigos e livros científicos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

O consumo de fontes não renováveis de energia resulta em drástico aumento nos gases do efeito estufa, especialmente o CO₂, e em mudanças climáticas consequentes desse efeito. A pressão social, política e econômica frente a essas mudanças tem incentivado a busca por soluções para reduzir o CO₂ atmosférico. Inspirada na natureza, a fotossíntese artificial é uma tecnologia emergente que converte CO₂ em insumos de interesse industrial. Entretanto, a reação é limitada pela recombinação de cargas geradas nos semicondutores durante o processo da fotocatalise. Diante da necessidade de mitigar a recombinação de cargas e otimizar a reação, os nanotubos de carbono (CNT) apresentam potencial para aplicação em fotocatalise devido a sua área superficial específica, condutividade eletrônica e estabilidade elevadas. Neste trabalho, foram empregados nanotubos de carbono de paredes múltiplas obtidos por deposição química a vapor sem tratamento e após funcionalização ácida, como suportes. Na preparação dos catalisadores, os óxidos metálicos de ferro, cobalto, níquel e cobre (10% m.m⁻¹) foram depositados na superfície dos CNT. Os catalisadores foram caracterizados por FAAS, Fisissorção de N₂, XRD, XPS, TGA, SEM-EDS, TEM e DRS. A funcionalização ácida aumentou a fração de grupos oxigenados na superfície do material. Obteve-se os óxidos Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO e CuO sobre os catalisadores. A área superficial específica dos catalisadores foi pouco afetada pela funcionalização ácida, mas a incorporação de óxidos metálicos aumentou essa propriedade, com exceção dos catalisadores de CuO. O intervalo de banda obtido dos catalisadores foi de 1,9 ± 0,1 eV. Os catalisadores produziram CO e CH₄ (0,9 e 0,3 μmol.g⁻¹ de catalisador, respectivamente) após 180 min. Como agente de sacrifício, o metanol não favoreceu a conversão do CO₂, mas a trietanolamina ativou a superfície do catalisador e promoveu a obtenção de H₂ (7,8 μmol.g⁻¹), CO (3,0 μmol.g⁻¹) e CH₄ (1,3 μmol.g⁻¹) após 180 min. Os óxidos de ferro e cobre foram mais bem estabilizados sobre CNT funcionalizados. O óxido de níquel tornou-se mais lábil e o óxido de cobalto não foi afetado pela funcionalização.

Palavras-chave: nanotubos de carbono, fotocatalise, dióxido de carbono, óxidos metálicos.

Abstract

The consumption of non-renewable sources of energy results in a drastic increase in greenhouse gases, especially CO₂, and in consequent climate changes due to this effect. The social, political, and economic pressure in the face of these changes has encouraged the search for solutions to reduce atmospheric CO₂. Inspired by nature, artificial photosynthesis is an emerging technology that converts CO₂ into industrial-useful inputs. However, the reaction is limited by the recombination of charges generated in semiconductors during the photocatalysis process. Given the need to mitigate charge recombination and optimize the reaction, multi-walled carbon nanotubes (CNT) show potential for application in photocatalysis due to their specific surface area, electronic conductivity, and high stability. In this work, multi-walled carbon nanotubes obtained by chemical vapor deposition without treatment and after acid functionalization were employed as supports. In the catalyst preparation, metal oxides of iron, cobalt, nickel, and copper (10% w/w) were deposited on the surface of the CNT. The catalysts were characterized by FAAS, N₂ physisorption, XRD, XPS, TGA, SEM-EDS, TEM, and DRS. Acid functionalization increased the fraction of oxygenated groups on the material's surface. Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO, and CuO oxides were obtained on the catalysts. The specific surface area of the catalysts was slightly affected by acid functionalization, but the incorporation of metallic oxides increased this property, except for CuO catalysts. The obtained band gap of the catalysts was 1.9 ± 0.1 eV. The catalysts produced CO and CH₄ (0.9 and 0.3 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ catalyst, respectively) after 180 minutes. As a sacrificial agent, methanol did not favor CO₂ conversion, but triethanolamine activated the catalyst's surface and promoted the generation of H₂ (7.8 $\mu\text{mol.g}^{-1}$), CO (3.0 $\mu\text{mol.g}^{-1}$), and CH₄ (1.3 $\mu\text{mol.g}^{-1}$) after 180 minutes. Iron and copper oxides were better stabilized on functionalized CNT. Nickel oxide became more labile, and cobalt oxide was unaffected by functionalization.

Keywords: carbon nanotubes, photocatalysis, carbon dioxide, metal oxides.

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama esquemático do processo fotocatalítico em semicondutores.	23
Figura 2. Materiais de carbono.....	24
Figura 3. Plano gráfico e a quiralidade dos nanotubos de carbono.....	28
Figura 4. Estrutura dos nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) e de paredes múltiplas (MWCNT).	29
Figura 5. Desenho esquemático dos mecanismos de crescimento de nanotubos de carbono VLS (a) e VSS (b), e dos modos de crescimento base ou tip growth (c) e perpendicular ou tangencial (d). Modificado de Yang e colaboradores ³⁹	37
Figura 6. Esquema do sistema de síntese de nanotubos de carbono empregado.	48
Figura 7. Representação esquemática do procedimento de funcionalização ácida dos nanotubos de carbono comerciais (NT).....	50
Figura 8. Esquema do arranjo experimental para redução fotocatalítica de dióxido de carbono em meio aquoso.	55
Figura 9. Difrátogramas de raios X das aluminas S1 e S2, e do padrão de difração da alfa-alumina (ICSD #609001).	57
Figura 10. Difrátogramas de raios X dos catalisadores de alumina com ferro. (◆): picos da hematita.	58
Figura 11. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores de alumina.....	60
Figura 12. Mapa químico obtido por SEM-EDS dos catalisadores de alumina.	62
Figura 13. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores 1FeA1200 (a), 1FeCPA1200 (b), 5FeA1200 (c) e 5FeCPA1200 (d).	63
Figura 14. Espectros Raman dos materiais obtidos por deposição química a vapor de metano sobre os catalisadores de alumina.	64
Figura 15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais obtidos após CVD de metano a 900 °C sobre os catalisadores de alumina.	65
Figura 16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais obtidos após CVD de metano a 700 °C sobre os catalisadores de alumina.	65
Figura 17. Fração mássica de metal nos catalisadores de óxidos metálicos suportados em nanotubos de carbono.	66

Figura 18. Isotermas de adsorção e dessorção dos nanotubos de carbono não funcionalizados, NT, e funcionalizados, nNT.....	68
Figura 19. Área superficial específica dos catalisadores de nanotubos de carbono.	68
Figura 20. Relação entre diâmetro externo, número de paredes e área superficial específica de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Fonte: Peigney e colaboradores.....	69
Figura 21. Ilustração de um agregado de nanotubos de carbono e desenho esquemático dos sítios de adsorção dos nanotubos de carbono. Fonte: Elaboração própria baseada em Stan e colaboradores.	70
Figura 22. Curvas de termogravimetria dos catalisadores de nanotubos de carbono em atmosfera inerte (a), em atmosfera oxidante (b) e em atmosfera inerte com escala ajustada (c).	71
Figura 23. Difractogramas de raios X dos catalisadores NT e nNT.	73
Figura 24. Difractogramas dos catalisadores de óxidos metálicos suportados em nanotubos de carbono.....	75
Figura 25. Espectros de FTIR obtidos para os catalisadores de nanotubos de carbono NT e nNT com atribuição das bandas de absorção.	77
Figura 26. Espectros de reflectância difusa e de absorbância obtidos dos catalisadores suportados em nanotubos de carbono.....	79
Figura 27. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de carbono comerciais não funcionalizados.....	80
Figura 28. Espectros Raman dos catalisadores NT e nNT.	82
Figura 29. Espectros Raman dos catalisadores FenNT e CoNT.....	83
Figura 30. Espectros de XPS do C 1s dos catalisadores NT e nNT com ajuste das componentes.....	85
Figura 31. Espectros de XPS do O 1s dos catalisadores NT e NinNT.	87
Figura 32. Espectros de XPS de alta resolução das regiões dos elétrons dos orbitais 2p dos metais Fe, Co, Ni e Cu presentes nos catalisadores de nanotubos de carbono.	88

Lista de Tabelas

Tabela 1. Condições experimentais para a síntese de nanotubos de carbono por deposição química a vapor.....	49
Tabela 2. Quantificação elementar os catalisadores de alumina por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).	59
Tabela 3. Área superficial específica dos catalisadores suportados em alumina..	61
Tabela 4. Quantificação elementar os catalisadores de alumina por EDS.....	62
Tabela 5. Fração mássica e molar de metais nos catalisadores de óxidos metálicos suportados em nanotubos de carbono.	67
Tabela 6. Valores de faixa de temperatura, temperatura máxima e perda de massa em cada evento térmico majoritário, perda de massa total e fração mássica de metal dos catalisadores de nanotubos de carbono.	72
Tabela 7. Valores dos parâmetros usados na Equação de Scherrer e dos diâmetros médios das partículas de óxidos metálicos suportadas em nanotubos de carbono.	76
Tabela 8. Atribuições das bandas de FT-IR.	78
Tabela 9. Intervalos de banda para transição direta permitida (TDP) e para transição indireta permitida (TIP) calculados pelo método de Tauc para os catalisadores de nanotubos de carbono.....	79
Tabela 10. Quantificação elementar os catalisadores de nanotubos de carbono por EDS.....	81
Tabela 11. Parâmetros obtidos a partir dos espectros Raman dos catalisadores de nanotubos de carbono.....	82
Tabela 12. Quantificação elementar a partir dos espectros de XPS de baixa resolução dos catalisadores de nanotubos de carbono. Fonte: Elaboração própria.	84
Tabela 13. Sumário das componentes do ajuste de picos dos espectros do C 1s dos catalisadores de nanotubos de carbono.....	86
Tabela 14. Sumário das componentes do ajuste de picos dos espectros do O 1s dos catalisadores de nanotubos de carbono.....	87

Tabela 15. Sumário das energias de ligação dos elétrons dos orbitais $2p_{3/2}$ dos metais Fe, Co, Ni e Cu nos catalisadores de nanotubos de carbono.....	90
Tabela 16. Produção de hidrogênio, monóxido de carbono e metano obtida por redução fotocatalítica de CO_2 com uso de TEOA e o catalisador Ni _n NT.	92
Tabela 17. Produção de monóxido de carbono e metano pelos catalisadores de nanotubos de carbono nas condições iniciais.	91
Tabela 18. Estudo de lixiviação dos catalisadores de nanotubos de carbono.	93

Lista de Abreviaturas e Siglas

CNT – Nanotubo de Carbono (*Carbon Nanotube*)

SWCNT – Nanotubo de Carbono de Parede Simples (*Single-Walled Carbon Nanotube*)

DWCNT – Nanotubo de Carbono de Paredes Duplas (*Double-Walled Carbon Nanotube*)

MWCNT – Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas (*Multi-Walled Carbon Nanotube*)

CVD – Deposição Química a Vapor (*Chemical Vapor Deposition*)

CB – Banda de Condução (*Conduction Band*)

VB – Banda de Valência (*Valence Band*)

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (*X-Ray Induced Photoelectron Spectroscopy*)

TGA – Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*)

ppm – partes por milhão (*parts per million*)

ICSD – Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas (*Inorganic Crystal Structure Database*)

XRD – Difração de Raios X (*X-Ray Diffraction*)

EDS – Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*)

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electron Microscopy*)

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)

HRTEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*)

IPCC – Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (*Intergovernmental Panel on Climate Change*)

ONU – Organização das Nações Unidas (*United Nations*)

BET – Brunauer – Emmett – Teller

BJH – Barrett – Joyner – Halenda

DRS – Espectroscopia de Reflectância Difusa (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*)

FT-IR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy)

FID – Detector de Ionização em Chama (Flame Ionization Detector)

TCD – Detector de Condutividade Térmica (Thermal Conductivity Detector)

GC – Cromatografia a Gás (Gas Chromatography)

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High Performance Liquid Chromatography)

FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry)

TGA – Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis)

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVO	20
2.1	OBJETIVO GERAL.....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE.....	21
3.2	CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS MATERIAIS DE CARBONO.....	24
3.3	CARBONO AMORFO.....	25
3.4	DIAMANTE.....	25
3.5	FULERENOS.....	25
3.6	GRAFITE.....	26
3.7	GRAFENO.....	26
3.8	NANOTUBOS DE CARBONO.....	26
3.8.1	<i>Estrutura dos Nanotubos de Carbono</i>	27
3.8.2	<i>Propriedades dos Nanotubos de Carbono</i>	29
3.9	NANOTUBOS DE CARBONO APLICADOS À FOTOCATÁLISE.....	31
3.10	SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	34
3.10.1	<i>Evaporação por Arco Catódico</i>	34
3.10.2	<i>Ablação por Laser</i>	35
3.10.3	<i>Deposição Química a Vapor (CVD)</i>	35
3.10.3.1	Mecanismo de Crescimento de CNT por CVD.....	36
3.10.3.2	Influência dos Parâmetros Reacionais da CVD sobre as características dos CNT.....	38
3.10.3.3	Influência das Propriedades do Catalisador nas Características dos CNT obtidos por CVD.....	41
3.11	FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1	SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR.....	44

4.1.1	<i>Síntese da Alumina</i>	44
4.1.2	<i>Preparação do Catalisador por Impregnação por via Úmida</i>	44
4.1.3	<i>Preparação dos Catalisadores por Deposição-Precipitação</i>	45
4.1.4	<i>Caracterização dos Catalisadores de Alumina para a Síntese de Nanotubos de Carbono</i>	45
4.1.4.1	Fisissorção de Nitrogênio	45
4.1.4.2	Difração de Raios X (XRD).....	46
4.1.4.3	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)	46
4.1.4.4	Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS).....	46
4.1.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	47
4.1.4.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	47
4.1.5	<i>Síntese de Nanotubos de Carbono por Deposição Química a Vapor.</i> 47	
4.1.6	<i>Caracterização dos Nanotubos de Carbono Sintetizados</i>	48
4.1.6.1	Espectroscopia Raman	49
4.1.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	49
4.2	REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CO ₂	49
4.2.1	<i>Funcionalização dos Nanotubos de Carbono</i>	50
4.2.2	<i>Impregnação por via úmida</i>	51
4.2.3	<i>Caracterização dos Catalisadores suportados em CNT para Redução Fotocatalítica de CO₂</i>	51
4.2.3.1	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)	51
4.2.3.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	52
4.2.3.3	Fisissorção de Nitrogênio	52
4.2.3.4	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	53
4.2.3.5	Difração de Raios X (XRD).....	53
4.2.3.6	Espectroscopia Raman	53
4.2.3.7	Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS).....	53
4.2.3.8	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	54
4.2.3.9	Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-visível (DRS)	54
4.2.3.10	Avaliação dos Catalisadores na Redução Fotocatalítica de CO ₂ .	54

4.2.3.11	Análise da Fase Gasosa por GC-TCD-FID	55
4.2.3.12	Análise da Fase Líquida por HPLC-UV-RI	55
4.2.3.13	Estudo de Lixiviação	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR	57
5.1.1	<i>Caracterização dos Catalisadores de Alumina</i>	<i>57</i>
5.1.1.1	Difração de Raios X	57
5.1.1.2	Espectrometria de Absorção Atômica	59
5.1.1.3	Fisissorção de Nitrogênio	59
5.1.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Dispersão em Energia (SEM-EDS).....	61
5.1.1.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	63
5.1.2	<i>Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD.....</i>	<i>63</i>
5.2	REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DO DIÓXIDO DE CARBONO.....	66
5.2.1	<i>Caracterização dos Catalisadores para Redução Fotocatalítica do CO₂</i>	<i>66</i>
5.2.1.1	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)	66
5.2.1.2	Fisissorção de Nitrogênio	67
5.2.1.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	70
5.2.1.4	Difração de Raios X (XRD).....	73
5.2.1.5	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) 77	77
5.2.1.6	Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)	78
5.2.1.7	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (SEM-EDS).....	80
5.2.1.8	Espectroscopia Raman	81
5.2.1.9	Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS).....	84
5.2.2	<i>Avaliação dos Catalisadores na Redução Fotocatalítica do CO₂</i>	<i>90</i>
5.2.2.1	Análise da Fase Gasosa	90
5.2.2.2	Análise da Fase Líquida	92
5.2.2.3	Estudo de Lixiviação	92

6	CONCLUSÕES.....	94
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96
	ANEXO A – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA SÍNTESE DE ALUMINA POR PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO DE AMÔNIO.....	115
	ANEXO B - CERTIFICADO DE ANÁLISE DOS NANOTUBOS DE CARBONO SIGMA ALDRICH CÓDIGO 901019	118
	ANEXO C – DIFRATOGRAMAS DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO SUPORTADO EM ALUMINA	119
	ANEXO D – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO	120
	ANEXO E – CURVAS DE TGA EM ATMOSFERA OXIDANTE E AS RESPECTIVAS DERIVADAS PARA CATALISADORES ÓXIDOS METÁLICOS SUPORTADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO.	122
	ANEXO F – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DOS CATALISADORES DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	124
	ANEXO G – ESTIMATIVA DE INTERVALO DE BANDA PELO MÉTODO DE TAUC DOS CATALISADORES SUPORTADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO.....	126
	ANEXO H – ESPECTROS RAMAN DOS CATALISADORES DE NANOTUBOS DE CARBONO.	128
	ANEXO I – ESPECTROS EXPLORATÓRIOS DE XPS DOS CATALISADORES DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	130
	ANEXO J – ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO C 1S DOS CATALISADORES DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	131
	ANEXO K – ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO O 1S DOS CATALISADORES DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	133

1 Introdução

O alvorecer das máquinas à vapor durante a Revolução Industrial iniciada na segunda metade do século XVIII transformou o mundo. Nesse período observou-se uma miríade de alterações sociais, econômicas e políticas. Em meio a todas as mudanças, a introdução das máquinas à vapor em substituição à força humana e animal provavelmente pode ser classificada como um dos fatores mais importantes para o desenvolvimento da sociedade moderna. Entretanto, concomitantemente ao surgimento das máquinas à vapor estava o crescimento vigoroso da demanda energética. Com a introdução dessas novas tecnologias e a forte demanda energética, as fontes antes pouco exploradas ou inexploradas entraram em cena. Os combustíveis fósseis, especificamente o carvão e posteriormente o petróleo e seus derivados, tornaram-se amplamente explorados e permitiram o acelerado progresso da sociedade. Contudo, a conversão desses combustíveis em energia causa liberação de gases do efeito estufa na atmosfera¹⁻³.

O clima resulta de um equilíbrio delicado das condições atmosféricas. A energia solar absorvida pela Terra é liberada na forma de radiação infravermelho, que é, então, absorvida pelos gases do efeito estufa e mantém o clima estável. Portanto, pode-se dizer que o efeito estufa é necessário para a sobrevivência da vida na Terra pois os seres vivos beneficiam-se da retenção de calor promovida pelos gases na atmosfera. Contudo, as tradicionais fontes de energia extensivamente consumidas levam a uma acentuada liberação de gases do efeito estufa. As quantidades excessivas de dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, organohalogenados e outros compostos vêm sendo liberadas na atmosfera de forma contínua e crescente, especialmente desde o início da Revolução Industrial. A concentração atmosférica de CO₂, um dos principais indicadores do efeito estufa, flutuava na região de 280 ppm durante o período pré-Revolução Industrial e subiu vertiginosamente até o patamar atual de cerca de 430 ppm. O significativo aumento na concentração atmosférica dos gases do efeito estufa permite maior absorção da radiação infravermelho e conseqüente retenção de calor na superfície do planeta,

ocasionando o chamado aquecimento global e promovendo as mudanças climáticas decorrentes⁴⁻⁶.

A concentração atmosférica de CO₂ e as emissões dos gases do efeito estufa tornaram-se um tema ambiental, econômico e político ao longo das últimas décadas. Isto motivou a criação de diversas iniciativas governamentais e internacionais, tal qual o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas, IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*). Estabelecido em 1988 pela Organização das Nações Unidas (ONU), o IPCC é uma organização com apoio de milhares de cientistas para prover informações acuradas e atualizadas sobre mudanças climáticas, seus impactos, riscos e outras informações relevantes para o desenvolvimento de políticas ambientais^{7,8}. Em decorrência da Convenção das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas estabelecida durante a Rio-92 e os relatórios, recomendações e guias publicados pelo IPCC, em 1997 foi assinado o Protocolo de Kyoto. Endossado por 192 países, este foi o primeiro tratado internacional versando sobre controle da emissão de gases do efeito estufa^{9,10}. Mais recentemente, a ONU estabeleceu os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS). Estes são objetivos traçados com foco na melhoria da qualidade de vida, na manutenção e recuperação do meio ambiente e no desenvolvimento técnico-industrial¹¹. Essas ações culminaram no Acordo Climático de Paris em 2015, um tratado intergovernamental para a manutenção da temperatura global em até 1,5 °C acima dos níveis pré-Revolução Industrial¹².

Desta forma, diante da pressão social, econômica e política para limitar as emissões de dióxido de carbono, diminuir a concentração atmosférica deste gás e introduzir processos ambientalmente mais corretos, a redução fotocatalítica do CO₂ tem sido apresentada como uma ferramenta para auxiliar no combate ao aquecimento global sincronamente à valorização do CO₂. Neste sentido, os nanotubos de carbono emergem como alternativa para serem empregados como suportes para catalisadores de semicondutores dadas as suas propriedades eletrônicas, estruturais e químicas.

2 Objetivo

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo principal o desenvolvimento de catalisadores de óxidos de metais de transição (ferro, cobalto, níquel ou cobre) suportados em nanotubos de carbono para a obtenção de gás de síntese, metanol e ácidos orgânicos de cadeia curta a partir da redução fotocatalítica do dióxido de carbono.

2.2 Objetivos Específicos

A fim de perfazer os propósitos deste trabalho, foram traçados os seguintes objetivos parciais:

- Sintetizar nanotubos de carbono por deposição química a vapor e estudar o efeito dos parâmetros reacionais, tais quais temperatura, fluxo e catalisador, nas características dos nanotubos de carbono.
- Desenvolver catalisadores de óxido de ferro suportado em alumina para a síntese de nanotubos de carbono.
- Avaliar a influência do método de preparação do catalisador de ferro nas características dos nanotubos de carbono obtidos por deposição química a vapor.
- Estudar as alterações nas propriedades físico-químicas dos nanotubos de carbono decorrentes de modificações superficiais por funcionalização ácida.
- Compreender o efeito da funcionalização ácida na atividade dos catalisadores de nanotubos de carbono na redução fotocatalítica de dióxido de carbono.
- Avaliar o desempenho catalítico dos óxidos dos metais de transição (Fe, Co, Ni e Cu) suportados em nanotubos de carbono na redução fotocatalítica do dióxido de carbono.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Princípios da Fotocatálise

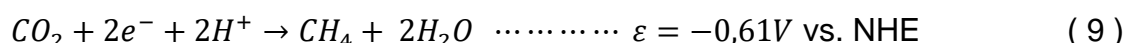
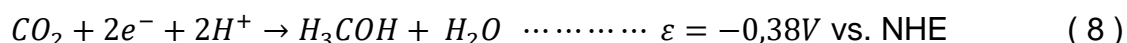
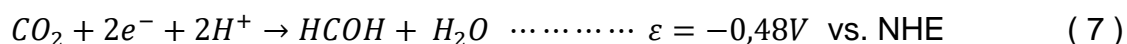
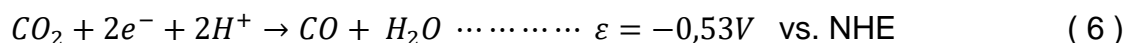
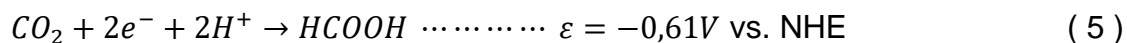
Os catalisadores são substâncias que promovem a alteração da cinética de uma reação química, pois são capazes de promover um mecanismo reacional com energia de ativação mais baixa do que o processo original¹³. A relevância deste fenômeno para o desenvolvimento da sociedade e para a economia mundial é inegável. Estima-se que atualmente a catálise esteja envolvida em 90% dos processos químicos industriais, desde a produção de combustíveis até à produção de fármacos e alimentos. Desta forma, no estudo de novos catalisadores deseja-se que eles acelerem a reação de interesse, promovendo alta conversão do reagente e seletividade aos produtos de interesse, mas sem desativação¹⁴.

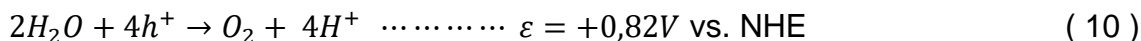
A fotocatalise é uma ramificação da catálise que tem por base o uso da luz solar, uma inexaurível fonte de energia limpa, para promover a ativação de cada processo de transformação desejado. No contexto da crise do petróleo e da corrida por fontes de energia renováveis, o despontar da fotocatalise ocorreu a partir de 1972 com o estudo pioneiro de Fujishima e Honda sobre o emprego da fotocatalise para a reação de cisão da água (*water splitting*)^{15,16}. Nesse experimento, dois eletrodos, sendo um de platina e o outro de dióxido de titânio, foram utilizados em uma célula fotoeletroquímica e irradiados com luz ($\lambda < 415 \text{ nm}$), produzindo a corrente necessária para promover a reação. O sistema mostrou-se capaz de promover a evolução de oxigênio (oxidação) no eletrodo de TiO_2 e a evolução de hidrogênio (redução) no eletrodo de platina. As equações 1 a 3 descrevem as reações ocorrendo nos eletrodos. A Equação 4 corresponde à equação global do sistema¹⁵.



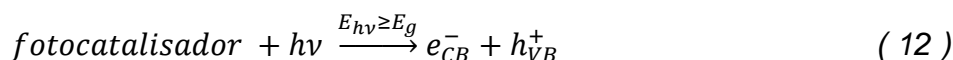
O trabalho de Fujishima e Honda abriu possibilidades para a obtenção de energias renováveis a partir da água e da luz, a reação fotocatalisada de *cisão da água*. A área da fotocatalise, abrangendo o estudo de novas reações e novos catalisadores, tornou-se, portanto, uma área de grande interesse para o desenvolvimento científico e tecnológico. Inoue e colaboradores publicaram um trabalho, em 1979, sobre a aplicação de sistemas fotoeletrocatalíticos para a redução de dióxido de carbono. No novo sistema, diferentes catalisadores de semicondutores em pó dispersos em água saturada com dióxido de carbono foram irradiados com luz. Nas condições dos experimentos observou-se a formação de compostos orgânicos de cadeia carbônica curta, tais quais ácido fórmico, metanol e metano^{17,18}.

Particularmente, o dióxido de carbono é uma molécula linear constituída por um átomo de carbono central ligado a dois átomos de oxigênio (O=C=O), não sendo possível oxidá-lo. Desta forma, faz-se necessário o uso de um co-substrato capaz de sofrer oxidação. Neste cenário, a água surge como uma opção promissora dado que a reação de oxidação da água produz oxigênio e prótons, que serão posteriormente consumidos na redução do CO₂¹⁹. Entretanto, vale observar que as ligações C=O presentes no CO₂ conferem grande estabilidade à molécula, sendo necessários cerca de 750 kJ.mol⁻¹ para a clivagem dessas ligações²⁰. Desta forma, a redução do CO₂ é termodinamicamente difícil. Ademais, as etapas de conversão do CO₂ requerem múltiplos prótons e elétrons para serem concluídas. Por exemplo, a formação do metanol a partir do dióxido de carbono requer seis elétrons e seis prótons, conforme a Equação 9. Desta forma, várias etapas devem ser percorridas e diversos intermediários são formados. As equações 5 a 11 mostram a grande variedade de produtos possíveis e a estequiometria das reações²¹.





Pela sua parte, os fotocatalisadores são materiais capazes de absorver a energia dos fótons para produzir as cargas positivas e negativas separadas. Essas cargas devem ser transportadas para a superfície do material para ali reagirem nos sítios ativos^{17,22,23}. Estes materiais apresentam um intervalo de níveis de energia proibidos entre a banda de valência (VB), onde os elétrons mais energéticos estão localizados, e a banda de condução (CB), vazia. Este intervalo é conhecido como intervalo de banda (E_g), banda proibida ou, em inglês, *bandgap*. A produção de cargas em um semiconductor intrínseco dá-se então quando os fótons (E_{hv}) de energia maior que o intervalo de banda incidem sobre o catalisador e promovem a excitação de elétrons (e^-) da VB para a CB, conforme a Equação 12^{17,19}.



Neste processo de excitação é produzida também uma deficiência eletrônica na VB, a chamada vacância (h^+). As cargas estabelecidas na VB e na CB migram para a superfície e são consumidas nas reações de redução (elétrons da CB) e oxidação (vacâncias da VB) do substrato. Caso as cargas formadas não sejam separadas e consumidas rapidamente, pode ocorrer a recombinação dessas pela

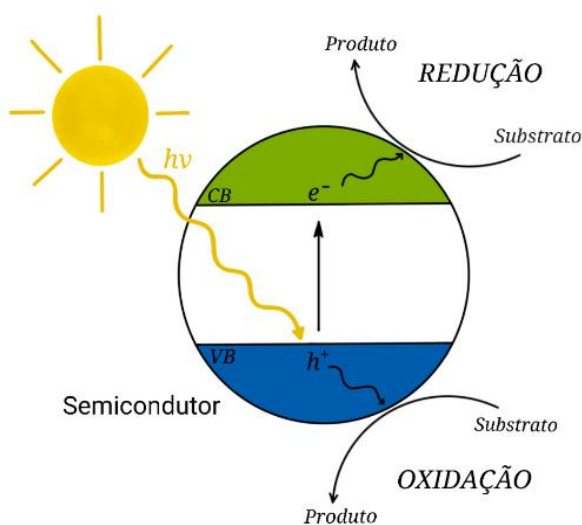


Figura 1. Diagrama esquemático do processo fotocatalítico em semicondutores.

emissão de energia pelo elétron na CB e retorno deste para a VB, eliminando a vacância^{17,19,23}. A Figura 1 ilustra o processo da fotocatalise.

3.2 Características e propriedades dos materiais de carbono

O carbono apresenta possibilidades químicas diversificadas. A formação de longas cadeias de átomos, ciclos e ligações múltiplas entre dois átomos permite que exista uma ampla gama de materiais de carbono com propriedades físico-químicas bastantes distintas. Entre as formas comuns do carbono encontram-se o carbono amorfo e os alótropos diamante e grafite. Uma série de descobertas nas últimas décadas introduziram os nano alótropos do carbono, tais como os fulerenos e os nanotubos de carbono. A Figura 2 ilustra algumas das formas do carbono²⁴.

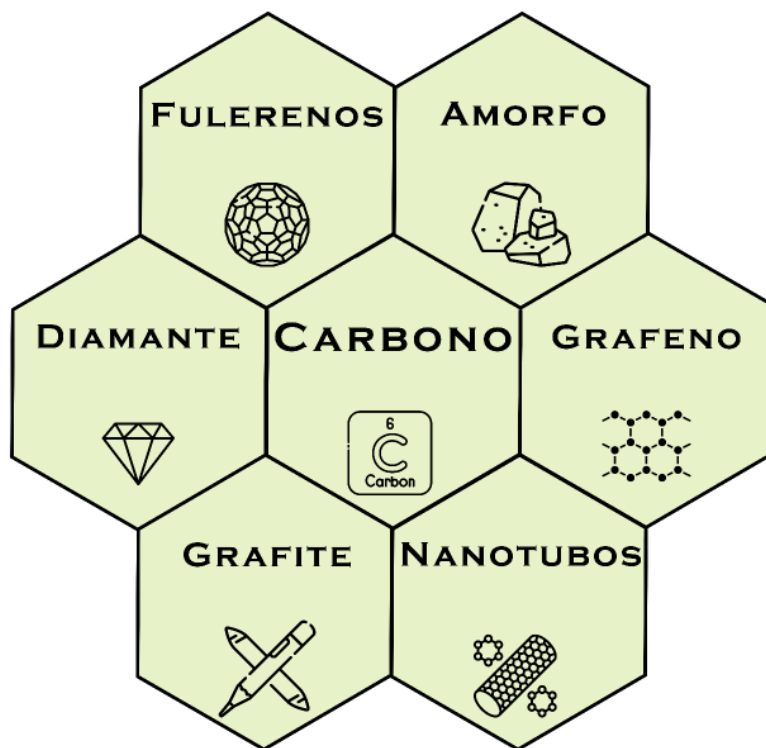


Figura 2. Materiais de carbono.

3.3 Carbono Amorfo

O carbono amorfo não apresenta estrutura cristalina, sendo constituído de uma rede desordenada de átomos de carbono com hibridizações sp^2 e sp^3 . Essa forma de carbono constitui materiais como o carvão e o negro de fumo, além de ser um contaminante frequente em estruturas cristalinas do carbono, tais como o grafeno e os nanotubos de carbono. O carbono amorfo é frequentemente utilizado em aplicações ambientais, para a remoção de contaminantes, em catálise, como suporte para catalisadores, e em energia, como eletrodo^{25,26}.

3.4 Diamante

O diamante é um alótropo de carbono de alto interesse social, científico e industrial que apresenta átomos com hibridização sp^3 em arranjo tetraédrico. A beleza e o elevado valor comercial conferem percepção de magnânimo status social em joias e outros itens de luxo. Pelas perspectivas científicas e industrial, esse alótropo de carbono é um material de extremos, apresentando propriedades em seu limite superior, tal qual sua dureza, e no limite inferior, como demonstrado pelo baixo coeficiente de expansão térmica. Ademais, o diamante é conhecido também por ser quimicamente inerte, resistente a desgastes, apresentar alta condutividade térmica, mas baixa condutividade elétrica, e ser transparente desde a região da radiação eletromagnética no ultravioleta até o infravermelho distante^{24,27}.

3.5 Fullerenos

Descobertos em 1985 por Kroto e colaboradores e razão central do prêmio Nobel de Química de 1996, os fullerenos são estruturas de carbono quase esféricas formadas usualmente por anéis de cinco e seis membros. O fullereno mais conhecido é o C₆₀, formado por 12 pentágonos e 20 hexágonos em um arranjo icosaédrico. O arranjo dos anéis destes alótropos remete às cúpulas geodésicas concebidas pelo arquiteto Richard Buckminster Fuller, do qual deriva o nome dado a esse grupo de moléculas. Os fullerenos são aplicáveis em várias áreas, desde a

medicina até a eletrônica, dadas suas propriedades de alta estabilidade, condutividade elétrica e reatividade química variada^{24,28,29}.

3.6 Grafite

O grafite é uma forma de carbono que consiste em um empilhamento de camadas bidimensionais de átomos de carbono sp^2 interligadas por forças de Van der Waals. A estrutura do grafite lhe confere alta estabilidade térmica, baixa densidade, baixa reatividade química e elevada condutividade elétrica e térmica. Diante dessas características, o grafite se apresenta como um importante material para diversas aplicações, sendo empregado como lubrificante, eletrodo de baterias, materiais refratários, cadinhos para fundição e claro, no lápis de escrever^{24,30}.

3.7 Grafeno

O grafeno pode ser entendido como uma única camada do grafite. Isto é, sua estrutura é apenas uma rede hexagonal plana com somente um átomo de espessura e constituída por átomos de carbono ligados covalentemente. Esse material apresenta propriedades notáveis, tais quais a alta condutividade elétrica, a alta resistência mecânica, a leveza e a flexibilidade. O grafeno tornou-se muito popular a partir da metade da década de 2000 e despertou uma corrida na busca por aplicações. Atualmente o emprego deste material está difundido em áreas da eletrônica, com a produção de componentes e circuitos, de energia, em baterias e placas solares, de materiais compósitos, em polímeros e cerâmicas, biomedicina, usado em sensores e engenharia de tecidos, além de muitas outras aplicações^{24,31,32}.

3.8 Nanotubos de Carbono

Em 1991, o físico japonês Sumio Iijima descreveu na revista acadêmica *Nature* a descoberta experimental da formação de diversos tubos coaxiais de carbono pelo método de Evaporação por Arco Voltaico. Esses tubos, formados por uma rede de hexágonos de carbono similar ao grafeno, foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão e apresentavam diâmetro na ordem de

alguns nanômetros e comprimentos de até algumas centenas de nanômetros. Este material, à época chamado por Iijima de agulhas de carbono grafítico (*graphitic carbon needles*), veio a ser logo conhecido por nanotubos de carbono^{24,33}.

A descoberta dos nanotubos de carbono é comumente atribuída à Sumio Iijima, negligenciando os pesquisadores do passado e tornando este um tema controverso. Conforme indicado por Monthieux e Kuznetsov, alguns trabalhos antecedendo o de Sumio Iijima permitiram a visualização de materiais similares, que apresentaram descrições compatíveis com nanotubos de carbono³⁴.

Em 1952, os pesquisadores russos Radushkevich e Lukyanovich observaram a formação de estruturas tubulares ocas de carbono. As imagens obtidas à época revelaram tubos com diâmetro de aproximadamente 50 nm e constituídos provavelmente de múltiplas camadas de grafeno^{34,35}. Entretanto, o artigo foi publicado em russo durante a Guerra Fria, tendo ficado oculto do resto da comunidade científica. Duas décadas depois, em 1976, os cientistas japoneses Oberlin, Endo e Koyama relataram também a observação de filamentos ocas de carbono formados a temperaturas elevadas. Os autores descreveram a estrutura do material como folhas concêntricas de carbono e compararam com os anéis de idade de árvores^{34,36}.

Embora essas observações anteriores e outras tenham ocorrido, a inequívoca elucidação trazida por Sumio Iijima em seu artigo de 1991, bem como o alcance da revista *Nature*, foram fundamentais para a compreensão do material e o despertar do interesse científico nos nanotubos de carbono³⁴. De qualquer forma, fica o questionamento feito por Monthieux e Kuznetsov: “Por que a comunidade científica parece ter descoberto os nanotubos de carbono apenas em 1991 quando, na realidade, eles eram conhecidos há pelo menos quarenta anos³⁴.”

3.8.1 Estrutura dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono são alótropos cilíndricos de átomos de carbono com hibridização sp^2 organizados em uma rede hexagonal. A estrutura dos CNT pode ser analogicamente visualizada como camadas de grafeno enroladas na forma

de cilindros ocos com diâmetro na ordem de alguns nanômetros e comprimento na ordem de centenas ou milhares de nanômetros^{37,38}. Além disso, sua estrutura pode ser descrita em função do seu diâmetro e sua quiralidade. Isto é, o vetor quiral \vec{C} indica a direção de enrolamento, i.e., a helicidade, de uma folha de grafeno para formação do nanotubo de carbono e é dado pela Equação 13^{37,39}, sendo “n” e “m” os índices relativos aos vetores perpendiculares a_1 e a_2 do plano grafítico.

$$\vec{C} = na_1 + ma_2 \quad (12)$$

Um nanotubo de carbono é, portanto, classificado conforme estes índices dentro de três tipos. Quando o índice n for igual ao índice m, o nanotubo é do tipo braço de cadeira, *armchair*. Se o índice “m” for nulo, a classificação do nanotubo é chamada *zigue-zague*, *zigzag*. Caso $0 < m < n$, o nanotubo formado será classificado quiral, *chiral*^{37,39}. A Figura 3 ilustra o plano grafítico e as possibilidades de quiralidade.

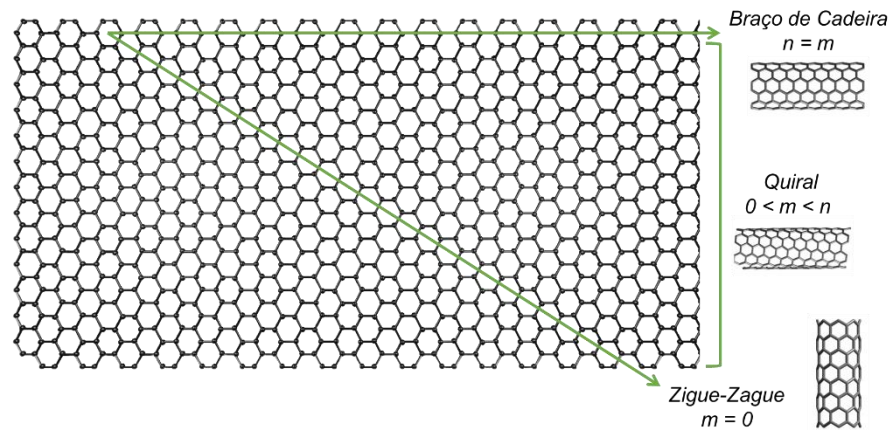


Figura 3. Plano grafítico e a quiralidade dos nanotubos de carbono.

Ademais, os CNT podem ser compostos de apenas um tubo, sendo chamados nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT – single wall carbon nanotube), ou múltiplos tubos concêntricos, chamados nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT – multi wall carbon nanotube)³⁸. A Figura 4 ilustra os nanotubos de parede simples e de paredes múltiplas.

O arranjo concêntrico de dois ou mais nanotubos de carbono dá origem então aos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). Neste caso, os nanotubos são independentes, podendo apresentar qualquer quiralidade. A distância interplanar entre dois nanotubos consecutivos em MWCNT é de aproximadamente 3,4 Å, sutilmente superior àquela do grafite, 3,35 Å. A combinação de diferentes CNT produz, portanto, MWCNT com propriedades distintas^{33,38}.

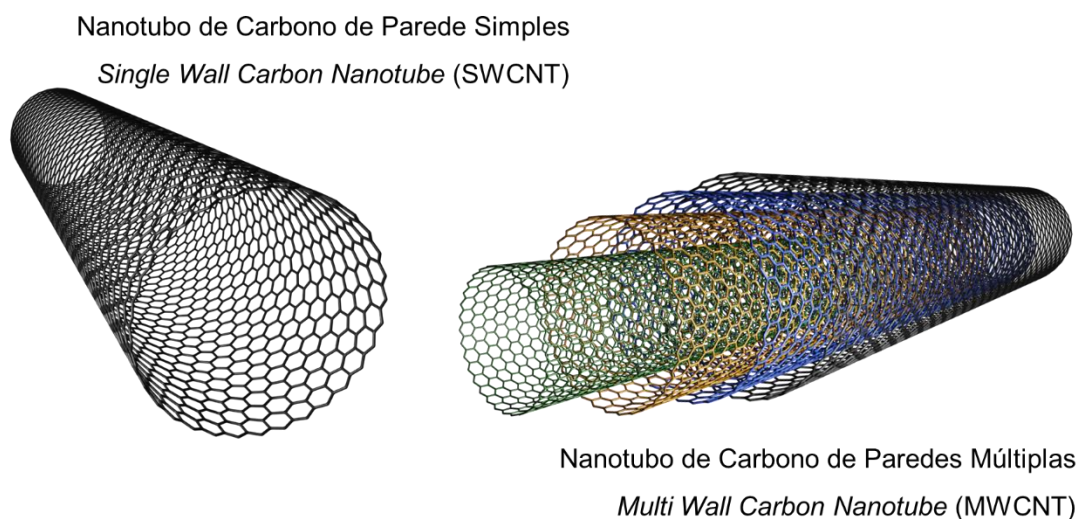


Figura 4. Estrutura dos nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) e de paredes múltiplas (MWCNT).

3.8.2 Propriedades dos Nanotubos de Carbono

As notáveis propriedades mecânicas, químicas, térmicas e eletrônicas dos nanotubos de carbono são um ponto focal da atratividade destes materiais⁴⁰. A resistência mecânica destes materiais está relacionada com sua estrutura atômica e eletrônica. As fortes ligações covalentes entre os átomos em arranjo hexagonal e a alta simetria do sistema provêm a coesão estrutural e a estabilidade do material. Em comparação com os materiais mais tradicionais, tal como o aço, os nanotubos de carbono apresentam resistência mecânica muitas vezes superior e com densidade inferior⁴⁰⁻⁴².

A estrutura hexagonal dos átomos de carbono sp^2 fortemente ligados entre si contribui para a estabilidade química dos CNT. Além disso, os orbitais π perpendiculares à estrutura constituem uma nuvem eletrônica capaz de blindar os átomos de carbono do ataque de moléculas. A propriedade de estabilidade química pode, portanto, ser aproveitada para o preparo de materiais e catalisadores capazes de suportar o ataque de espécies químicas⁴³.

Em termos de estabilidade térmica, os CNT também se destacam em relação a outros materiais. A estabilidade térmica é uma relevante característica para aplicações como termocatálise, materiais cerâmicos e nanoaquecedores (*nanoheaters*), onde os CNT apresentam elevada performance. Os experimentos realizados com MWCNT mostraram que estes são capazes de suportar temperaturas superiores a 3400 K sob vácuo⁴⁴. Os SWCNT apresentam estabilidade térmica inferior, mas ainda suportando temperaturas de aproximadamente 1500 K antes de coalescerem com nanotubos próximos⁴⁵. Também foi mostrado que CNT com dupla parede (DWCNT) apresentam estabilidade térmica intermediária entre a observada para os SWCNT e os MWCNT⁴⁶.

A condutividade térmica dos nanotubos de carbono depende de sua estrutura. A alta condutividade térmica, na ordem de alguns milhares de $W.m^{-1}.K^{-1}$, pode ser observada em SWCNT isolados, ao mesmo tempo que agregados de MWCNT apresentam grande capacidade de isolamento térmico, com valores de condutividade térmica na ordem de $0,1 W.m^{-1}.K^{-1}$. A condutividade térmica em CNT é explicada pelo mecanismo de oscilação vibracional da rede de átomos de carbono (*phonon conduction mechanism*). Isto é, a propagação da vibração dos átomos de carbono é responsável pela condução da energia térmica. Entretanto, se observa a perda de condutividade é observada devido aos defeitos na rede gráfica e às contaminações por outras formas de carbono ou por catalisador presentes nos nanotubos de carbono. Ademais, o fato de os CNT estarem apenas aglomerados, e não propriamente conectados um ao outro, diminui a capacidade de condução térmica do material⁴⁷.

A condutividade elétrica dos nanotubos de carbono também supera significativamente as alternativas tradicionais. Em comparação com o cobre, observa-se ganhos de até mil vezes na condutividade quando empregados os CNT. A vantagem dos nanotubos de carbono é atribuída ao livre deslocamento de elétrons em sua superfície. Essa mobilidade decorre da existência de orbitais π não hibridizados ao longo do eixo dos nanotubos, permitindo a rápida movimentação dos elétrons. Dependendo das características estruturais, isto é, da quiralidade, do diâmetro e no número de paredes, os nanotubos de carbono serão classificados como metálicos, semicondutores ou quase-metálicos⁴⁸.

Essas variadas propriedades dos nanotubos de carbono vêm despertando o interesse de pesquisadores com foco em diversas aplicações. O uso destes materiais tem sido estudado para materiais compósitos, baterias, remediação ambiental, biossensores e engenharia de tecidos⁴⁹. Além disso, as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono, bem como sua estrutura e suas propriedades texturais, provocam curiosidade sobre as aplicações dos CNT em reações fotocatalíticas^{50,51}.

3.9 Nanotubos de Carbono aplicados à Fotocatálise

As aplicações dos CNT na fotocatalise estão amparadas na possibilidade de otimização de sistema fotocatalíticos heterogêneos pela obtenção de separação de cargas geradas durante o processo fotocatalítico, isto é, do fotoelétron (e^-) e da vacância (h^+). A geometria unidimensional e as propriedades eletrônicas dos CNT permitem rápido fluxo de elétrons. Neste cenário, os CNT atuam, portanto, como escoadouro de elétrons (*electron sinks*), recebendo os elétrons produzidos no semicondutor, e como pontes eletrônicas (*electron bridges*), facilitando o deslocamento dos elétrons nos fotocatalisadores^{51,52}. Ademais, a elevada área superficial específica e os grupos funcionais na superfície dos CNT fornecem maior quantidade de sítios para a dispersão do semicondutor e a adsorção do substrato a ser convertido por fotocatalise⁵¹.

A aplicação de materiais com nanotubos de carbono na fotocatalise é concentrada em remediação ambiental. Fotocatalisadores de CNT demonstraram seu desempenho na degradação de fenol^{53,54}, antibióticos^{55,56} e corantes^{57,58} em meio aquoso. Além dessas, a produção fotocatalítica de hidrogênio^{59,60} e a redução de CO₂ também são temas que vêm sendo explorados⁵¹.

Especificamente na redução de dióxido de carbono, os nanotubos de carbono foram combinados com diversos semicondutores. Asi e colaboradores produziram nanocompósitos de Ag e AgBr suportados em nanotubos de carbono e empregaram os materiais na redução fotocatalítica do CO₂. As análises da fase gasosa e líquida mostraram a produção de CO, metano, metanol e etanol. Como esperado, pela sua natureza, os CNT atuaram como aceptores de elétrons do material, prevenindo a recombinação das cargas. Ademais, o comprimento dos CNT contribuiu para o transporte de carga. Isto é, quanto maior o comprimento do CNT, maior foi a capacidade de transporte⁶¹.

Os compósitos binários e ternários de CNT, NiO e Fe₂O₃ foram estudados por Lashgari e Soodi para a obtenção de metanol a partir de CO₂ em condições fotocatalíticas. O metanol foi seletivamente produzido e a reação teve o rendimento aumentado pelo emprego do compósito ternário. Ademais, foi mostrado que a redução do CO₂ não é imediatamente extinta após cessar a irradiação. Isto foi atribuído à capacidade dos CNT de adsorverem hidrogênio e prosseguir brevemente com a reação⁶². Esses pesquisadores também investigaram a performance do compósito ternário de ZnO/CuO/CNT na conversão fotocatalítica do CO₂ e compararam com o composto binário ZnO/CuO. O rendimento da reação foi positivamente influenciado pela incorporação dos nanotubos de carbono ao composto binário, sendo o ganho de desempenho atribuído à área superficial específica mais elevada, à presença de mais sítios de reação, à capacidade de retenção de hidrogênio, à absorção de fótons aumentada e à facilitação da separação de cargas⁶³.

A performance do CNT e óxido de grafeno reduzido (rGO) modificados com fosfeto de cobalto (CoP) foi avaliada por Fu e colaboradores na redução

fotocatalítica de CO₂ em água na presença de acetonitrila, um fotossensibilizador de Ru e um doador de elétrons. O sistema empregado foi capaz de produzir gás de síntese, isto é, CO e H₂. O rendimento de CO obtido empregando catalisador de CNT foi inferior ao rendimento do rGO. Entretanto, a seletividade para produção de CO foi superior nos catalisadores de nanotubos de carbono. A vantagem no uso de CNT foi associada à facilitação do transporte de elétrons e à estabilização das nanopartículas de CoP, obtendo partículas com tamanho inferior a 10 nm⁶⁴.

Fang e colaboradores realizaram um estudo comparativo da atividade fotocatalítica de nanocompósitos de AgBr suportados em MWCNT, grafite em pó (GP), grafite expandido (EG) e carvão ativado (AC) na redução fotocatalítica do CO₂. Os autores constataram que os nanocompósitos Ag/CNT e Ag/GP apresentaram maior rendimento de metano, metanol, etanol e monóxido de carbono do que os demais catalisadores avaliados. Esse melhor rendimento foi atribuído à melhor transferência de cargas da banda de condução do AgBr para a estrutura hexagonal gráfitica dos CNT e do GP. Ainda, em comparação com compósitos de AgBr em TiO₂ e em zeólita, os catalisadores de CNT e GP também apresentaram rendimentos superiores. A influência do pH da solução também foi estudada e os autores observaram o pH 8,5 como ótimo para otimizar o rendimento da redução fotocatalítica do CO₂. Isso foi atribuído à capacidade da hidroxila de agir como sumidouro de vacâncias, reduzindo a recombinação de cargas e favorecendo a reação de redução. O pH levemente alcalino ainda resulta em aumento da solubilidade do CO₂, pela formação do ânion bicarbonato, e na maior adsorção do CO₂ sobre o catalisador⁶⁵.

Os compósitos de pontos quânticos de perovskitas tais como CsPbBr₃ e MWCNT funcionalizados foram estudados como catalisadores para a fotorredução do CO₂. Acetonitrila foi empregada como solvente em combinação com água para auxiliar na estabilização da perovskita e na solvatação do dióxido de carbono. Os autores encontraram que o sistema foi seletivo para a formação de CH₄ e CO, sem que outras espécies tenham sido obtidas. Os autores observaram que a adição de 4% de MWCNT aos pontos quânticos foi suficiente para maximizar o rendimento,

sendo esse ganho atribuído à capacidade dos nanotubos de carbono de realizar a separação das cargas e evitar a recombinação dessas. Entretanto, o excesso de MWCNT (7%) mostrou-se prejudicial ao rendimento ao reduzir a exposição da perovskita à luz e competir pela absorção dos fótons incidentes. Os autores ainda mostraram que o catalisador pode ser utilizado em até três ciclos sem perdas ou degradação⁶⁶.

Ishii e colaboradores avaliaram o compósito ternário de Cu/SWCNT/TiO₂ como catalisador na redução fotocatalítica do CO₂. Em relação ao TiO₂ puro e aos compósitos binários de TiO₂ com MWCNT ou Cu, o compósito ternário apresentou rendimento superior e seletivo a CO. O tamanho de partícula do cobre e o espaçamento interpartículas entre essas é um fator direcionador da seletividade do catalisador. Nanopartículas de cobre pequenas e espaçadas entre si, como observadas nos materiais obtidos, favorecem a formação de CO e reduzem a produção de CH₄⁶⁷.

3.10 Síntese de Nanotubos de Carbono

Dada a relevância e as aplicações potenciais, a produção de CNT de alta qualidade estrutural e pureza de forma escalável tem sido desejada. Entre os inúmeros métodos para a síntese de nanotubos de carbono propostos destaca-se a Evaporação por Arco Catódico, a Ablação por Laser e a Deposição Química a Vapor.

3.10.1 Evaporação por Arco Catódico

A Evaporação por Arco Catódico foi o método utilizado por Sumio Iijima na síntese de nanotubos de carbono em 1991³³. Nessa técnica, um arco voltaico de corrente contínua é estabelecido entre dois eletrodos de grafite em atmosfera inerte. A alta corrente elétrica entre os dois eletrodos é suficiente para promover a formação de um plasma de alta temperatura, superior a 3000 °C, com consequente vaporização do cátodo. A condensação do carbono leva então à formação de nanotubos e de outras formas de carbono. Os CNT obtidos usualmente apresentam alta qualidade estrutural e poucos defeitos. Contudo, são necessários tratamentos

químicos posteriores para a purificação do material, removendo carbono amorfo e outros alótropos de carbono^{38,68}.

3.10.2 Ablação por Laser

A técnica de Ablação por Laser emprega um laser de alta energia para aquecer o alvo de carbono em atmosfera inerte e sublimá-lo. A formação dos nanotubos de carbono ocorre pela condensação do carbono, com qualidade estrutural similar àquela obtida pelo método anterior. Entretanto, também são produzidas outras formas de carbono como impurezas e a escalabilidade deste método é prejudicada pelo alto custo dos alvos de carbono e dos lasers de alta potência^{38,68}.

3.10.3 Deposição Química a Vapor (CVD)

Por último, a Deposição Química a Vapor (CVD) é um método no qual promove-se a decomposição termocatalítica de um composto orgânico sobre um catalisador no qual ocorrerá o crescimento dos nanotubos de carbono. Experimentalmente a técnica consiste em injetar um fluxo de precursor de carbono em um reator de quartzo aquecido a altas temperaturas (400 a 1200 °C) contendo um catalisador. Dentro do reator sucede a decomposição termocatalítica do precursor e a formação dos nanotubos sobre o catalisador. Apesar dos métodos por Arco Catódico e Ablação a Laser produzirem nanotubos de carbono mais cristalinos, i.e., com menos defeitos, a CVD é mais seletiva na produção de CNT e mais facilmente escalável. Além disso, quando comparada com os demais métodos citados, a CVD é experimentalmente mais simples e econômica, operando em condições relativamente mais brandas de temperatura e pressão. Também, a versatilidade na escolha de catalisadores, as condições reacionais e os precursores de carbono são um ponto de destaque para a CVD. Desta forma, essa técnica é considerada mais promissora para a produção em escala industrial e foi escolhida como técnica para síntese de nanotubos de carbono neste trabalho. As escolhas de precursores, condições experimentais e catalisadores influenciam no mecanismo e nas propriedades dos nanotubos de carbono obtidos^{38,68-72}.

3.10.3.1 Mecanismo de Crescimento de CNT por CVD

O mecanismo de formação dos nanotubos de carbono por CVD é um tema de debate desde a proposição deste método. Os mecanismos vapor-líquido-sólido, “*vapor – liquid – solid growth mechanism*” (VLS), e vapor-sólido-sólido, “*vapor-solid-solid growth mechanism*” (VSS), foram propostos para descrever o crescimento de nanotubos de carbono. Três fases são utilizadas para a descrição dos mecanismos de síntese dos nanotubos de carbono: i) fase de nucleação; ii) fase de crescimento; e iii) fase de término^{38,70,72,73}.

A fase de nucleação é discutida por três modelos: a) difusão interna; b) difusão superficial; e c) formação de carbetos. O modelo de difusão interna consiste na decomposição do precursor de carbono sobre o catalisador com subsequente difusão dos átomos de carbono para o interior do catalisador. A saturação do catalisador leva à precipitação do carbono na superfície do catalisador com formação da estrutura gráfica do nanotubo de carbono, dando início ao seu crescimento. De forma alternativa, a difusão superficial considera que os átomos de carbono depositados irão migrar pela superfície do catalisador até o sítio de nucleação dos CNT. Os modelos de difusão interna e superficial são associados às partículas sólidas de catalisador e, portanto, ao mecanismo VSS. A nucleação por formação de carbetos assume que ocorre a difusão dos átomos de carbono no catalisador metálico em fase líquida e subsequente formação do carbeto metálico. A supersaturação de carbono ocasiona a precipitação de carbono e a formação dos nanotubos de carbono pelo mecanismo VLS^{38,70,72–79}.

Na discussão da fase de crescimento dos nanotubos de carbono há certa consonância em aceitar os modos de crescimento *tip growth* e *base growth* como modelos explicatórios. No caso de baixa interação metal-suporte, a precipitação do carbono entre a interface metal-suporte promove a separação das nanopartículas metálicas da superfície do suporte, fazendo com que o nanotubo de carbono cresça entre a partícula metálica e o suporte. De forma antagônica, quando a interação metal-suporte é intensa, o carbono será forçado a promover o crescimento do nanotubo de carbono sobre o metal, mantendo as nanopartículas metálicas na

superfície do suporte. Ademais, esses modelos comportam ainda a possibilidade de que o crescimento se dê de forma tangencial ou perpendicular ao catalisador. Isto é, no caso do crescimento tangencial, o nanotubo de carbono crescerá tangente à nanopartícula metálica e seu diâmetro será equivalente ao diâmetro da nanopartícula. Quando o crescimento do nanotubo de carbono se dá na superfície da nanopartícula metálica, sobre a partícula, o crescimento é dito perpendicular. Neste caso, o diâmetro do nanotubo de carbono será menor que o diâmetro da nanopartícula que lhe deu origem^{38,72,73,78}. A Figura 5 ilustra os dois mecanismos propostos para descrever o crescimento de nanotubos de carbono pelo método de CVD, bem como os modos de crescimento.

Finalmente, a fase de término do crescimento dos nanotubos de carbono depende de questões relativas à desativação do catalisador. O fenômeno de

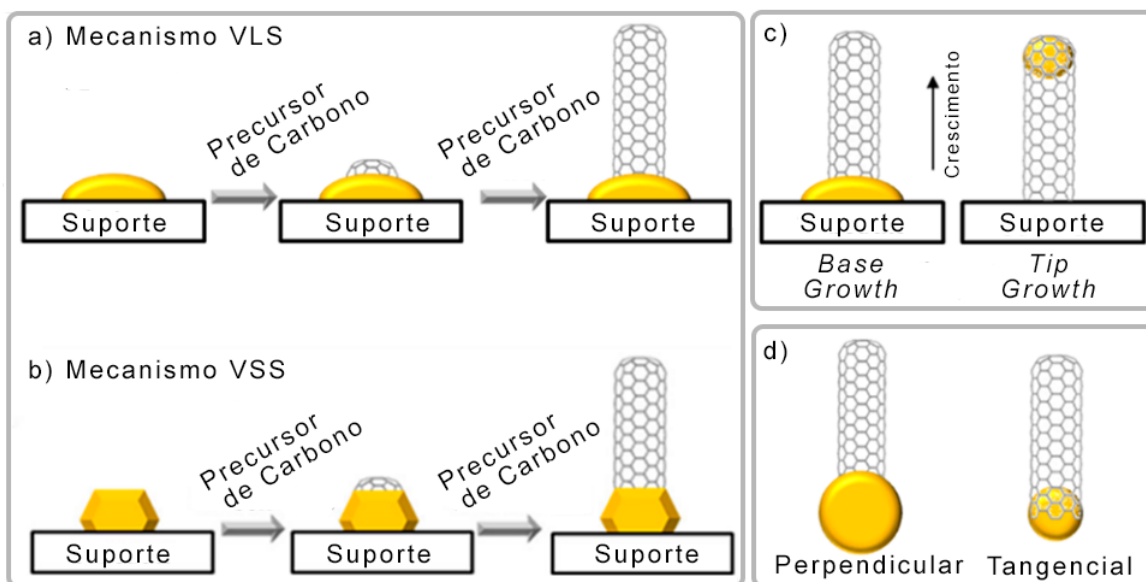


Figura 5. Desenho esquemático dos mecanismos de crescimento de nanotubos de carbono VLS (a) e VSS (b), e dos modos de crescimento base ou tip growth (c) e perpendicular ou tangencial (d). Modificado de Yang e colaboradores³⁹.

maturação de Ostwald (*Ostwald ripening*) resulta no crescimento das partículas de catalisador pela coalescência com partículas vizinhas. As novas partículas, de tamanho maior, dificultam o fornecimento de átomos de carbono para o crescimento

de nanotubos de carbono, além de resultarem em CNT de diâmetros maiores. A deposição de átomos de carbono na superfície do catalisador metálico pode também levar ao término do crescimento. O isolamento das nanopartículas metálicas pela formação de estruturas carbonáceas, tais quais os nanotubos de carbono desejados ou coque, impedem que o catalisador continue a ser abastecido com átomos de carbono e resulta na cessação do crescimento. Ademais, as nanopartículas do catalisador podem ser difundidas no suporte e dificultar o abastecimento de átomos de carbono, eventualmente provocando a perda completa de sítios de nucleação^{38,72,80,81}.

3.10.3.2 Influência dos Parâmetros Reacionais da CVD sobre as características dos CNT

Os nanotubos de carbono produzidos por CVD têm suas características, tais como número de paredes, diâmetro, comprimento e quiralidade, influenciadas pelos parâmetros reacionais utilizados durante a síntese. Entre eles, destaca-se o precursor de carbono, a temperatura de crescimento, o fluxo de gás e teor do precursor no fluxo empregado^{72,82}.

Os precursores de carbono utilizados na CVD podem vir de diversas fontes. Ao contrário da deposição por arco voltaico e da ablação a laser que empregam formas puras de carbono na obtenção de CNT, os precursores utilizados na CVD normalmente contêm hidrogênio, oxigênio ou outros elementos químicos que podem alterar as características e propriedades dos nanotubos de carbono. Dentre a imensa variedade de precursores empregados, vale destacar alguns frequentemente encontrados na literatura: metano⁸³⁻⁸⁹, etileno^{89,90}, acetileno^{91,92}, acetonitrila⁹³⁻⁹⁵, etanol^{93,94} e cânfora⁹⁶⁻⁹⁸. Além destes, o ferroceno é uma alternativa também frequentemente encontrada e que combina o papel de precursor de carbono com catalisador^{90,93,96,98-102}. A escolha do precursor afeta não apenas a configuração experimental, tal como a necessidade ou não de um saturador ou evaporador para compostos líquidos ou sólidos, mas também afeta as propriedades dos nanotubos de carbono obtidos⁷². Li e colaboradores mostraram que os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos podem formar SWCNT ou MWCNT.

Benzeno, antraceno e naftaleno foram comparados com hexano e cicloexano na síntese de nanotubos de carbono sobre Fe/MgO. Os autores observaram a preferência dos compostos alifáticos pela formação de MWCNT e dos compostos aromáticos pela formação de SWCNT¹⁰³. Ainda pode-se destacar os precursores que contêm heteroátomos, tais como acetonitrila⁹³⁻⁹⁵, imidazol¹⁰⁴, anilina^{105,106}, melamina¹⁰², dissulfeto de dimetila¹⁰⁷, trifenilfosfina¹⁰⁵ ou trietilborato¹⁰⁵. Eles permitem a incorporação dos heteroátomos diretamente na estrutura dos nanotubos de carbono, alterando suas características e especializando as propriedades dos CNT para as aplicações desejadas. Eveleens e colaboradores mostraram, por exemplo, que a presença de acetonitrila durante a síntese é capaz de promover a cinética de nucleação e favorecer a formação de SWCNT de diâmetros menores¹⁰⁸.

A temperatura é um fator chave para a síntese de nanotubos de carbono. O precursor de carbono deve ser decomposto em radicais livres de carbono na etapa inicial da síntese. O uso de temperaturas elevadas provê, portanto, a energia necessária para a decomposição do precursor de carbono e formação dos CNT por CVD. Desta forma, a seleção do precursor de carbono e da temperatura de síntese estão ligadas^{72,109,110}. A escolha por precursores termicamente mais estáveis e cuja decomposição é endotérmica, tal qual o metano, requer que também sejam consideradas temperaturas mais elevadas para a obtenção dos nanotubos de carbono. Em contra ponto, o uso de um precursor de carbono menos estável, tal qual etileno e acetileno, permite que as temperaturas de síntese sejam mais baixas. Ademais, o emprego de elevadas temperaturas de síntese está relacionado também à coalescência das nanopartículas metálicas e a consequente perda de atividade do catalisador, assim como ao aumento do diâmetro médio e diminuição da qualidade dos CNT^{72,110,111}. Sengupta e colaboradores mostraram a correlação direta entre a temperatura de síntese e a cristalinidade dos nanotubos de carbono. Isto é, o aumento da temperatura de síntese promove a obtenção de nanotubos de carbono mais cristalinos, com menor quantidade de defeitos estruturais¹¹². Essa mesma tendência foi observada por Liu e colaboradores quando compararam a qualidade estrutural de SWCNT obtidos a 600 e 900 °C por CVD de metano. Contudo, o uso de temperatura mais elevada, 1000 °C, resultou em CNT de menor

qualidade e maior diâmetro. Esse resultado foi explicado com base na segregação acentuada do carbono do interior para a superfície do catalisador em temperatura mais elevada e a consequente formação de defeitos e de carbono amorfo nos CNT¹¹³.

O rendimento da reação e o comprimento dos nanotubos de carbono são afetados pelo tempo de síntese empregados na CVD. Sendo o número de sítios de crescimento dos nanotubos de carbono constante, o aumento do tempo de reação permitirá que uma maior quantidade de carbono seja decomposta sobre os catalisadores e, conseqüentemente, os nanotubos de carbono sejam continuamente expandidos longitudinalmente^{114,115}. Zhao e colaboradores mostraram um aumento quase linear do rendimento de nanotubos de carbono quando o tempo de reação foi variado de 11 a 220 min, indicando que a atividade do catalisador se manteve estável durante a reação. Ademais, os autores observaram que os nanotubos de carbono apresentaram comprimentos maiores quando o tempo de síntese foi maior. Contudo, eles também constataram um aumento no diâmetro dos nanotubos de carbono formados após 220 min¹¹⁴. O efeito do tempo de reação também foi estudado por Dündar-Tekkaya e Karatepe¹¹⁶. Os autores constataram que o rendimento da síntese de SWCNT por CVD sobre metais de transição (Co, Fe, Fe-Co, Ni e V) suportados em MgO é diretamente relacionado ao tempo de reação, embora a escolha do metal e seu teor sejam importantes para potencializar o rendimento de SWCNT¹¹⁶. Os CNT obtidos por Lin e colaboradores em tempos de reação diferentes permitiram confirmar o efeito desse parâmetro nas características do material¹¹⁷. Os autores observaram que o rendimento da reação e as dimensões dos CNT aumentaram com o tempo. Entretanto, também foi constatado que o aumento do tempo favorece a formação de CNT com maior quantidade de carbono amorfo em sua superfície. Isso pode ser explicado pela redução na cinética de formação dos CNT e o consequente aumento na presença de átomos de carbono, resultando em excesso de carbono disponível e sua deposição como carbono amorfo¹¹⁷.

O fluxo e o teor de precursor e gás inerte na síntese são parâmetros que influenciam o rendimento e a qualidade dos nanotubos de carbono¹¹⁸. Malgas e colaboradores avaliaram o efeito do fluxo de nitrogênio em um sistema de CVD de duas zonas. Nesse sistema, cânfora e ferroceno (20:1) vaporizados na primeira zona do forno seriam carregados pelo fluxo de nitrogênio até a segunda zona, onde ocorreria a formação dos CNT. Os autores observaram que o aumento do fluxo de N₂ até 150 sccm favorece a formação de CNT, inclusive obtendo-se mais nanotubos de menores diâmetros. Contudo, após esse valor, o tempo de residência no reator não é longo o suficiente para que ocorra a decomposição do precursor e formação dos CNT¹¹⁹. O estudo dos parâmetros da CVD por Tu e colaboradores permitiu revelar que o rendimento de CNT está diretamente correlacionado com a fração de precursor de carbono na mistura de síntese. Entretanto, apesar de ser observado esse ganho, o excesso de disponibilidade de carbono favorece a formação de nanotubos de carbono de maior diâmetro e de menor qualidade, com mais impurezas e carbono amorfo¹²⁰.

3.10.3.3 Influência das Propriedades do Catalisador nas Características dos CNT obtidos por CVD

O catalisador tem um efeito acentuado nas características dos nanotubos de carbono obtidos por CVD^{121,122}. Entende-se que os catalisadores devem desempenhar quatro funções durante a CVD: i) catalisar a decomposição do precursor de carbono; ii) permitir a difusão do carbono no catalisador; iii) servir de molde para o crescimento dos CNT; e iv) manter sua atividade durante o crescimento dos CNT. A síntese de CNT por CVD tem empregado nanopartículas de metais de transição^{121,122}, tipicamente ferro¹²³, cobalto¹²⁴ ou níquel^{125–127}, suportadas em óxidos, tais quais Al₂O₃^{123,128,129}, SiO₂¹²³ e MgO^{116,125–127}. Ainda, a combinação de elementos e o efeito sinérgico entre eles é frequentemente avaliado^{128,130–132}. De forma geral, algumas propriedades das nanopartículas, tais quais o diâmetro e a interação com o suporte, têm sido identificadas como relevantes para o projeto do catalisador^{121,122}.

O tamanho da nanopartícula metálica que atuará como sítio de nucleação orienta qual será o diâmetro do nanotubo de carbono obtido. Isso se dá pois os modos de crescimento perpendicular ou tangencial direcionam para a formação de nanotubos de carbono com diâmetro similar ao das nanopartículas. Desta forma, durante o projeto do catalisador deve-se selecionar um método de deposição que produza nanopartículas de tamanho adequado. Ademais, a coalescência das nanopartículas metálicas durante as etapas de preparo do catalisador e de síntese deve ser levada em consideração. Portanto, a interação metal-suporte deve ser forte o suficiente para prevenir a coalescência das nanopartículas^{38,72,121}.

3.11 Funcionalização de Nanotubos de Carbono

O arranjo hexagonal dos átomos de carbono nos nanotubos e a escassez de grupos funcionais em sua superfície o tornam um material relativamente inerte e de difícil dispersibilidade em outras matrizes. Desta forma, a modificação da superfície dos nanotubos de carbono utilizando as técnicas de funcionalização permite que se aumente a hidrofiliabilidade do material e sua dispersibilidade em solventes, e se promove a incorporação de espécies químicas que tragam propriedades vantajosas às aplicações desejadas³⁸.

Os métodos de modificação superficial dos CNT podem ser categorizados em funcionalizações covalentes e não covalentes. Essa última envolve apenas interações de natureza física entre as moléculas e as paredes externas dos CNT. Neste tipo de funcionalização, as moléculas orgânicas, tais como polímeros, proteínas ou DNA, são adsorvidas de forma lábil sobre os nanotubos de carbono. A formação de ligações químicas entre os átomos de carbono da superfície dos nanotubos e os novos grupos funcionais ou moléculas caracteriza a funcionalização covalente³⁸.

Os métodos de funcionalização covalente permitem introduzir grupos funcionais na superfície dos nanotubos de carbono, uma técnica conhecida como processo de enxertia, do inglês *grafting*. As espécies oxigenadas (hidroxila, carboxila e carbonila) são as mais recorrentes na literatura. A superfície dos

nanotubos de carbono sofre modificações por oxidação controlada com ácidos fortes minerais (HNO_3 , H_2SO_4) ou agentes oxidantes (H_2O_2 , KMnO_4 , O_3 e etc.). A modificação superficial dos nanotubos de carbono por oxidação melhora a hidrofiliabilidade do material, facilita a dispersão de nanopartículas metálicas na superfície e fornece sítios de ancoragem para subseqüentes modificações. Estes processos de oxidação ainda promovem a remoção do carbono amorfo e das partículas de catalisador remanescentes. Apesar da possibilidade de se obter materiais com novas propriedades, deve ser considerado que a estrutura dos nanotubos de carbono pode ser danificada dependendo dos reagentes e das condições reacionais escolhidas. Os grupos funcionais oxigenados podem ainda serem empregados para a obtenção de funcionalizações distintas, tais como cloretos de acila, grupos sulfurados, grupos nitrogenados, silanos e outros. Este processo posterior é a chamada enxertia via grupos oxigenados (*grafting via oxygen-containing groups*). Alternativamente ainda, a enxertia pode ser realizada diretamente na estrutura do nanotubo de carbono, abrindo outras possibilidades de modificações superficiais e de propriedades físico-químicas a serem obtidas^{38,133}.

Outro modo de promover a modificação estrutural e funcionalização consiste em realizar na etapa de síntese a incorporação de heteroátomo na estrutura dos nanotubos de carbono. Os átomos de boro, nitrogênio, flúor ou fósforo, por exemplo, podem ser incorporados à estrutura de nanotubos de carbono. Essas modificações podem ser obtidas empregando compostos contendo o heteroátomo de interesse, tais quais boranos, amônia, aminas orgânicas, fluoreto de xenônio, flúor ou fosfinas na etapa de síntese dos nanotubos de carbono. Na presença destes compostos durante a síntese, a decomposição termocatalisada dos precursores levará à presença do heteroátomo livre no meio e a sua posterior deposição destes junto aos átomos de carbono formadores do nanotubos, produzindo nanotubos de carbono com heteroátomos incorporados na estrutura do material^{38,133,134}.

4 Materiais e Métodos

4.1 Síntese de Nanotubos de Carbono por Deposição Química a Vapor

Os nanotubos de carbono sintetizados neste trabalho foram preparados por deposição química a vapor de metano sobre catalisadores monometálicos de ferro e cobalto suportados em alumina.

4.1.1 Síntese da Alumina

A alumina utilizada como suporte do catalisador empregado na síntese de nanotubos de carbono por CVD foi preparada pelo método de precipitação com hidróxido de amônio¹³⁵. Este método consiste em reagir nitrato de alumínio [Al(NO₃)₃·9H₂O – Vetec Química] com hidróxido de amônio (NH₄OH – Química Moderna) para formar hidróxido de alumínio. Após o período de maturação, o sólido é segregado da solução por centrifugação, seco em estufa e calcinado, formando a alumina (trióxido de alumínio, Al₂O₃). A alumina apresenta, contudo, diversas fases. O interesse deste trabalho envolvia a utilização de um suporte termicamente estável durante o processo de síntese dos nanotubos de carbono e, portanto, a temperatura escolhida foi de 1200 °C por 4 horas, visando à obtenção da α -alumina. O procedimento detalhado da síntese da alumina pelo método de precipitação com hidróxido de amônio encontra-se no Anexo A. A síntese da alumina foi realizada em duas bateladas, S1 e S2, e essas foram combinadas após confirmada a sua repetibilidade.

4.1.2 Preparação do Catalisador por Impregnação por via Úmida

A deposição de nanopartículas de ferro sobre a alumina foi realizada por impregnação via úmida^{136,137} a 1% e 5% (% mássica) de ferro. Para tal, quantidades adequadas de nitrato de ferro nonahidratado [Fe(NO₃)₃·9H₂O – Vetec Química] foram pesadas e solubilizadas em 60 mL de água destilada. A solução foi adicionada à alumina previamente pesada e a mistura foi submetida a agitação magnética em banho de água a 80 °C por 1 h. A água foi posteriormente removida em evaporador rotativo e o produto foi então seco em estufa de ar estático a 100 °C por 24 horas e calcinado a 380 °C por 3 h. Os catalisadores obtidos foram nomeados

“xFeA1200” em que “A1200” indica a α -alumina preparada a 1200 °C e “x” indica a porcentagem mássica de ferro depositado.

4.1.3 Preparação dos Catalisadores por Deposição-Precipitação

A deposição de nanopartículas de ferro sobre a alumina foi também realizada por deposição-precipitação^{138,139} a 1% e 5% (% m.m⁻¹) de ferro. Quantidades adequadas de cloreto férrico (FeCl₃) e cloreto ferroso (FeCl₂) foram dissolvidas separadamente em 50 ml de água destilada. As soluções foram adicionadas à aproximadamente 3 gramas de alumina A1200. A mistura foi mantida à temperatura ambiente por 30 minutos sob agitação magnética e posteriormente foram adicionados 20 mL de hidróxido de amônio. A mistura resultante apresentou mudança de cor e foi mantida sob agitação por 60 minutos adicionais. Após este tempo, a mistura foi filtrada em filtro de papel e o material seco a 100 °C por 24 horas. As amostras foram posteriormente calcinadas a 380 °C por 3 h. Os catalisadores obtidos foram nomeados “xFeCPA1200” em que “A1200” indica a α -alumina preparada a 1200 °C, “CP” indica o processo de deposição-precipitação e “x” indica a porcentagem mássica de ferro depositado.

4.1.4 Caracterização dos Catalisadores de Alumina para a Síntese de Nanotubos de Carbono

O suporte de alumina sintetizado e os catalisadores de óxidos de ferro suportados em alumina foram caracterizados por fisissorção de nitrogênio, difração de raios X (XRD), espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de dispersão em energia (SEM - EDS).

4.1.4.1 Fisissorção de Nitrogênio

A análise de fisissorção de nitrogênio foi realizada em um equipamento Micromeritics TriStar II 3020. As amostras (250 mg) foram submetidas a pré-tratamento a 200 °C sob vácuo por 12 horas para promover a dessorção de espécies. A análise para obter as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram realizadas em temperatura controlada por banho de nitrogênio líquido (77 K).

O método de Brunauer – Emmett – Teller (BET) foi empregado para cálculo das áreas superficiais específicas.

4.1.4.2 Difração de Raios X (XRD)

A cristalinidade do suporte de alumina preparado foi avaliada por difração de raios X empregando equipamento Rigaku Ultima IV com fonte de Cu K- α ($\lambda = 1,5406$ Å). As análises foram realizadas à temperatura ambiente no intervalo angular (2θ) de $20,00^\circ$ a $90,00^\circ$ com passo de $0,05^\circ$ e com velocidade de varredura de 1 s. Os catalisadores de óxido de ferro suportados em alumina foram caracterizados em condições similares, mas empregando passo de $0,02^\circ$ com velocidade de varredura de 5 s.

4.1.4.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

A fração de ferro depositada sobre a alumina foi quantificada empregando um equipamento Perkin-Elmer AAnalyst 200 com lâmpada de cátodo oco (Lumina™ Hollow Cathode Lamp – Perkin Elmer). O método consistiu em pesar 50 mg de amostra e transferir para um frasco tipo PTFE. À amostra foram adicionados 1 mL de HCl, 1 mL de HNO₃ e 1 mL de HF concentrados. A mistura foi submetida a aquecimento em forno micro-ondas CEM MARS 6 sendo utilizada rampa de aquecimento até 120 °C em 10 min e isotérmico a 120 °C por 30 min. Após esfriar, as amostras foram transferidas e avolumadas a 30 mL com água ultrapura. As amostras foram analisadas no modo ar – acetileno nas vazões de 10 e 2,5 L.min⁻¹. A injeção foi realizada com sistema de nebulização sem espaçador e as análises foram realizadas no comprimento de onda de 302,06 nm com uso de corretor de fundo, modo AA-BG, e empregando queimador de 10 cm de comprimento. Cada catalisador foi analisado em triplicata ($n = 3$).

4.1.4.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)

Os catalisadores de alumina foram analisados por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) em ultra-alto vácuo (10^{-8} mbar) empregando equipamento Omicron Sphera com 7 channeltrons e fonte de raios X Al K α ($E = 1,467$ keV). Os espectros de alta resolução foram tomados na região

correspondente às energias dos elétrons dos orbitais C 1s, O 1s e Al 2p. O software CasaXPS foi empregado no processamento dos espectros obtidos. A linha de base utilizada foi do tipo Shirley para todos os espectros. A forma do pico utilizada foi GL(30). O pico do carbono adventício do espectro de C 1s utilizado para correção de carga em 284.8 eV^{140,141}.

4.1.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As imagens da superfície dos catalisadores, bem como a quantificação e a distribuição elementar, foram obtidas empregando microscópio eletrônico de varredura com filamento de tungstênio Philips FEI Inspect F50 equipado com detector Oxford X-Act para espectroscopia de dispersão em energia. O equipamento foi operado a 20 keV.

4.1.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

O microscópio FEI Tecnai F20 equipado com canhão de emissão de campo (*field emission gun*) operando a 200 kV foi empregado na aquisição das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos catalisadores de alumina.

4.1.5 Síntese de Nanotubos de Carbono por Deposição Química a Vapor

A síntese de nanotubos de carbono por deposição química a vapor foi realizada em reator de leito fixo de quartzo e pode ser dividida em quatro etapas. A primeira etapa consistiu em carregar o reator com o catalisador (200 mg) e realizar o aquecimento do forno até a temperatura de reação (700 – 900 °C) sob fluxo de nitrogênio (N₂) a 50 sccm. Em seguida, a redução do ferro foi realizada isotermicamente sob fluxo de nitrogênio (N₂) e hidrogênio (H₂) a 50 e 30 sccm, respectivamente. Após essa etapa, o fluxo de hidrogênio foi cessado e metano foi introduzido no reator a um fluxo de 50 sccm em combinação ao fluxo de N₂. A etapa final, apenas o fluxo de nitrogênio foi mantido e desligou-se o aquecimento, deixando o reator atingir temperatura ambiente antes de remover o produto formado. A Figura 6 ilustra o sistema experimental utilizado na síntese de nanotubos de carbono por deposição química a vapor.

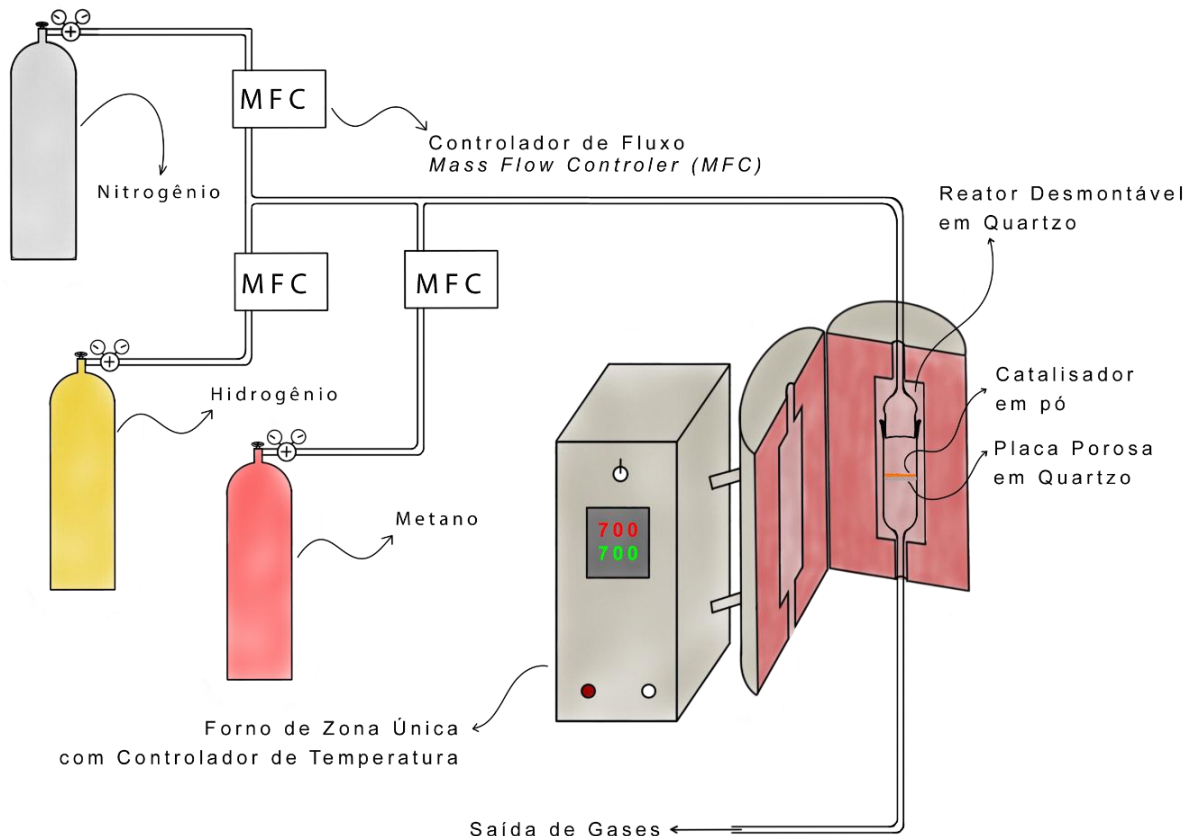


Figura 6. Esquema do sistema de síntese de nanotubos de carbono empregado.

A síntese de nanotubos de carbono por deposição química a vapor de metano sobre os catalisadores de ferro suportados em alumina foi realizada nas condições experimentais apresentadas na Tabela 1. A partir de condições reportadas na literatura, avaliou-se inicialmente a formação de CNT a 700 °C (chamadas amostras do grupo 1) e, posteriormente a 900 °C (chamadas amostras do grupo 2).

4.1.6 Caracterização dos Nanotubos de Carbono Sintetizados

Os nanotubos de carbono preparados por deposição química a vapor foram caracterizados por espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Tabela 1. Condições experimentais para a síntese de nanotubos de carbono por deposição química a vapor.

Experimento	Catalisador	Temperatura (°C)	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de H ₂ (sccm)	Fluxo de CH ₄ (sccm)
GS@NT.001	5FeA1200	700	50	30	50
GS@NT.002	1FeA1200	700	50	30	50
GS@NT.003	5FeCPA1200	700	50	30	50
GS@NT.004	1FeCPA1200	700	50	30	50
GS@NT.005	5FeA1200	900	50	30	50
GS@NT.006	1FeA1200	900	50	30	50
GS@NT.007	5FeCPA1200	900	50	30	50
GS@NT.008	1FeCPA1200	900	50	30	50

4.1.6.1 Espectroscopia Raman

Espectros Raman dos produtos obtidos por CVD de metano sobre os catalisadores de alumina foram adquiridos empregando o espectrômetro Horiba Scientific LabRAM HR Evolution com laser de 532 nm e operado a 1% da intensidade. Os espectros foram adquiridos de 1000 a 3000 cm⁻¹ com tempo de aquisição de 10 segundos e acumulação de 40 vezes utilizando a grade 300.

4.1.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de carbono sintetizados sobre os catalisadores de alumina foram obtidas empregando microscópio Philips FEI Inspect F50. O equipamento foi operado a 20 keV.

4.2 Redução Fotocatalítica de CO₂

Devido a dificuldades de infraestrutura na produção de nanotubos de carbono com características homogêneas, optou-se pelo uso de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) comerciais, na obtenção dos catalisadores. Os nanotubos de carbono foram adquiridos da Sigma Aldrich (código de produto

901019, lote MKCF3628). De acordo com o fabricante, esse material é produzido por deposição química a vapor e apresenta razão de aspecto de maior que 100, diâmetro de 50 a 90 nm, área superficial específica de $28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, razão I_D/I_G de 0,1. O certificado de análise disponibilizado pelo fabricante está disposto no Anexo B e mostra que os nanotubos de carbono do lote adquirido apresentam razão I_D/I_G de 0,08 e diâmetro médio de 73 nm. Os NT comerciais foram submetidos à funcionalização ácida e à impregnação de óxidos metálicos. Catalisadores não funcionalizados também foram preparados a fim de avaliar o efeito dos grupos funcionais na redução do CO_2 .

4.2.1 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

A fim de melhorar a dispersibilidade e introduzir grupos oxigenados na superfície dos nanotubos de carbono, os NT comerciais foram submetidos a modificações superficiais utilizando método de funcionalização com oxidante ácido^{142–145}. Neste método, ilustrado na Figura 7, ácido nítrico 65% ($14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (Química Moderna) foi diluído 1:1 com água destilada, misturado com 6,3 g de NT em um balão de fundo redondo e colocado sob refluxo por 6 h. Após esfriar à temperatura ambiente, procedeu-se com a filtração do material e lavagem com água destilada até obter-se pH 6. O material foi então seco a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 96 h em estufa

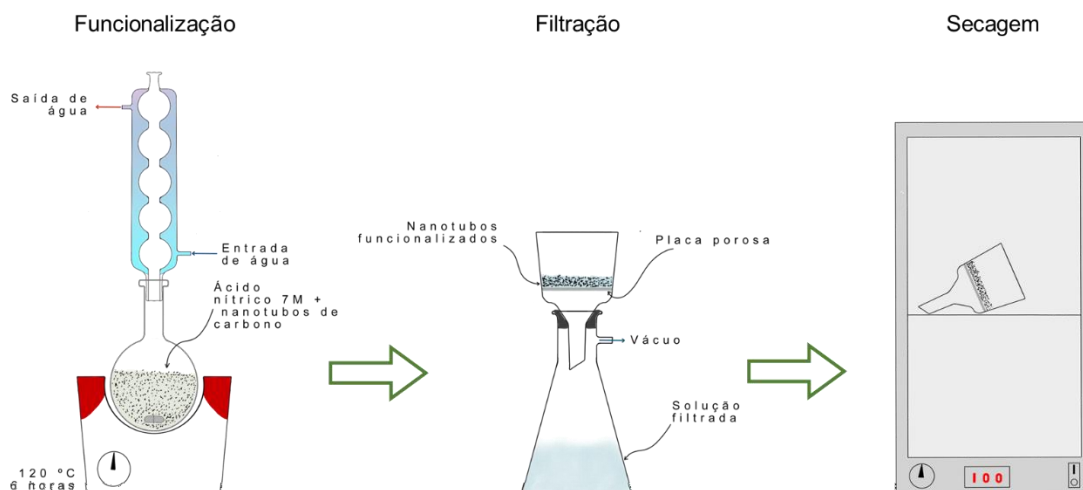


Figura 7. Representação esquemática do procedimento de funcionalização ácida dos nanotubos de carbono comerciais (NT).

de ar estático. Os nanotubos de carbono funcionalizados com ácido nítrico foram denominados nNT.

4.2.2 Impregnação por via úmida

Os catalisadores de metal suportado em nanotubos de carbono foram preparados por impregnação por via úmida a partir de métodos modificados da literatura^{136,137}. No método utilizado, nitrato de ferro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, de cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, foram utilizados como precursores das nanopartículas metálicas a serem depositadas sobre os nanotubos de carbono. No processo de impregnação, aproximadamente 500 mg de nanotubos de carbono foram misturados com 100 mL de solução $0,013 \text{ mol.L}^{-1}$ do precursor em álcool etílico. A mistura foi submetida a banho ultrassônico por 30 min e, após isso, levada para agitação em banho de água a $80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ até secagem do solvente. Após, o material foi submetido a aquecimento a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 16 h para completa secagem e então calcinado a $280 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Os catalisadores de níquel e ferro foram posteriormente calcinados a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 90 min. As amostras obtidas foram nomeadas MMNT ou MMnNT sendo que MM representa o metal (Fe, Co, Ni e Cu).

4.2.3 Caracterização dos Catalisadores suportados em CNT para Redução Fotocatalítica de CO_2

Os catalisadores de nanotubos de carbono foram caracterizados por fisissorção de nitrogênio, difração de raios X (XRD), espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de dispersão em energia (SEM - EDS), espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS), espectroscopia de reflectância difusa (DRS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e análise termogravimétrica (TGA).

4.2.3.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

A fração mássica dos metais suportados em nanotubos de carbono foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (Flame Atomic

Absorption Spectrometry - FAAS) empregando um equipamento Perkin-Elmer AAnalyst 200 com lâmpada de cátodo oco (Lumina™ Hollow Cathode Lamp – Perkin Elmer). O preparo das amostras consistiu em realizar a digestão de 50 mg de catalisador em 3 mL de água régia e 2 mL de água ultrapurificada sob aquecimento em forno micro-ondas MARS 6 empregando rampa de aquecimento até 120 °C por 10 min e tratamento isotérmico a 120 °C por 30 min. Após digestão as amostras foram avolumadas a 30 mL e analisadas. As análises ocorreram no modo ar – acetileno nas vazões de 10 e 2,5 L.min⁻¹. A injeção foi realizada com sistema de nebulização sem espaçador. Os catalisadores contendo Fe, Co ou Cu foram analisadas com uso de corretor de fundo, modo AA-BG. As amostras contendo níquel não utilizaram corretor de fundo. Todas as medidas utilizaram queimador de 10 cm de comprimento. As quantificações elementares foram realizadas nos comprimentos de onda 302,06 nm, 243,58 nm, 341,48 nm e 327,40 nm para os elementos ferro, cobalto, níquel e cobre, respectivamente. Cada catalisador foi analisado em replicata (n = 2).

4.2.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os catalisadores foram submetidos à análise termogravimétrica (TGA) em equipamento TA Instruments Q50. Os experimentos foram conduzidos sob fluxo de atmosfera inerte de nitrogênio e de atmosfera oxidante de ar sintético com rampa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ a partir da temperatura ambiente até 900 °C com isoterma final de 1 min.

4.2.3.3 Fisissorção de Nitrogênio

A análise textural por fisissorção de nitrogênio foi realizada em equipamento Micromeritics TriStar II 3020. Aproximadamente 100 mg de catalisador foram pesados e submetidos a tratamento térmico a 200 °C sob vácuo por 12 h. As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas a 77 K sob nitrogênio líquido.

4.2.3.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) empregando um equipamento Perkin-Elmer Spectrum Two. As análises foram realizadas pelo método da pastilha de KBr na faixa de 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e taxa de escaneamento de 4 scans.s^{-1} .

4.2.3.5 Difração de Raios X (XRD)

A identificação e quantificação das fases cristalinas presentes nos catalisadores de metais suportados em nanotubos de carbono foram realizadas por difração de raios X empregando equipamento Siemens D5000 com fonte de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$). As análises foram realizadas a temperatura ambiente no intervalo angular (2θ) de $10,00^\circ$ a $80,00^\circ$ com passo de $0,02^\circ/15\text{s}$. As fases cristalinas foram tentativamente identificadas por comparação com fichas cristalográficas obtidas no Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas (ICSD – Inorganic Crystal Structure Database).

4.2.3.6 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos empregando equipamento Horiba Scientific LabRAM HR Evolution com laser de 532 nm e grade de difração de 300 linhas/mm. O laser foi operado a 10% da intensidade máxima e os espectros foram adquiridos de 100 a 3100 cm^{-1} com tempo de aquisição de 10 s e acumulação de 25 vezes.

4.2.3.7 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)

A superfície dos catalisadores foi analisada em ultra-alto vácuo (10^{-8} mbar) por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) em um equipamento Omicron Sphera com 7 channeltrons e fonte de raios X $\text{Al K}\alpha$ ($E = 1,467\text{ keV}$). Os espectros de alta resolução foram obtidos na região correspondente às energias dos elétrons dos orbitais C 1s, O 1s e 2p dos metais (Fe, Co, Ni e Cu). O *software* CasaXPS foi empregado no processamento dos espectros obtidos. A linha de base

utilizada foi do tipo Shirley em todos os espectros. As formas dos picos utilizadas foram LA (1.2, 2.5, 5) no pico C=C no espectro do C 1s e GL(30) nos demais picos. O pico do C 1s atribuído aos carbonos das ligações C=C da estrutura gráfica foi utilizado para a correção de carga em 284,5 eV^{140,141}. Na suavização dos espectros empregou-se o método de Savitzky-Golay linear com largura de alisamento de 25.

4.2.3.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores de nanotubos de carbono foram obtidas em microscópio FEI Tecnai F20 equipado com canhão de emissão de campo (*field emission gun*) operado a 200 kV.

4.2.3.9 Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-visível (DRS)

A espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível foi realizada em equipamento Shimadzu UV2450PC acoplado a Esfera Integradora ISR-2200. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente na faixa espectral de 300 a 800 nm e a linha de base obtida a partir do sulfato de bário (BaSO₄). Os espectros de reflectância difusa foram posteriormente tratados para a obtenção dos espectros de absorbância e o cálculo dos intervalos de banda dos catalisadores pelo método de Tauc¹⁴⁶.

4.2.3.10 Avaliação dos Catalisadores na Redução Fotocatalítica de CO₂

A reação de redução fotocatalítica do dióxido de carbono foi realizada em um reator de quartzo encamisado com circulação de água para manter a temperatura em 25 °C. Neste reator, 10 mg de catalisador foram misturados com 10 mL de água ultrapura (Milli-Q) e submetidos a um banho ultrassônico por cerca de 10 s para promover a dispersão do catalisador. Após, dióxido de carbono foi borbulhado por 20 min para assegurar a purga dos demais gases e saturação do CO₂. O reator foi então irradiado com lâmpada de xenônio de 300W (Perkin-Elmer Cermex-PE300) por 180 minutos¹⁴⁷. A Figura 8 ilustra o sistema experimental utilizado para a redução fotocatalítica do dióxido de carbono.

4.2.3.11 Análise da Fase Gasosa por GC-TCD-FID

No tempo zero e a cada 30 min, foram coletadas alíquotas do *headspace* do reator utilizando uma seringa Hamilton Gastight SampleLock 1700 Series de 0,10 mL. A quantificação do dióxido de carbono e dos produtos da reação (H_2 , CO , CH_4) foi realizada por cromatografia gasosa (GC) com detector de ionização por chama (FID) e detector de condutividade térmica (TCD) empregando-se um cromatógrafo Agilent 6820 com coluna empacotada Agilent Porapak Q (6 ft/ 1,83 m, 1/8 in OD, 2 mm ID, mesh size 80/100). O método cromatográfico consistiu no uso de uma rampa de aquecimento de 35 a 150 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e tratamento isotérmico a 150 °C por 0,1 min para purgar a coluna¹⁴⁷.

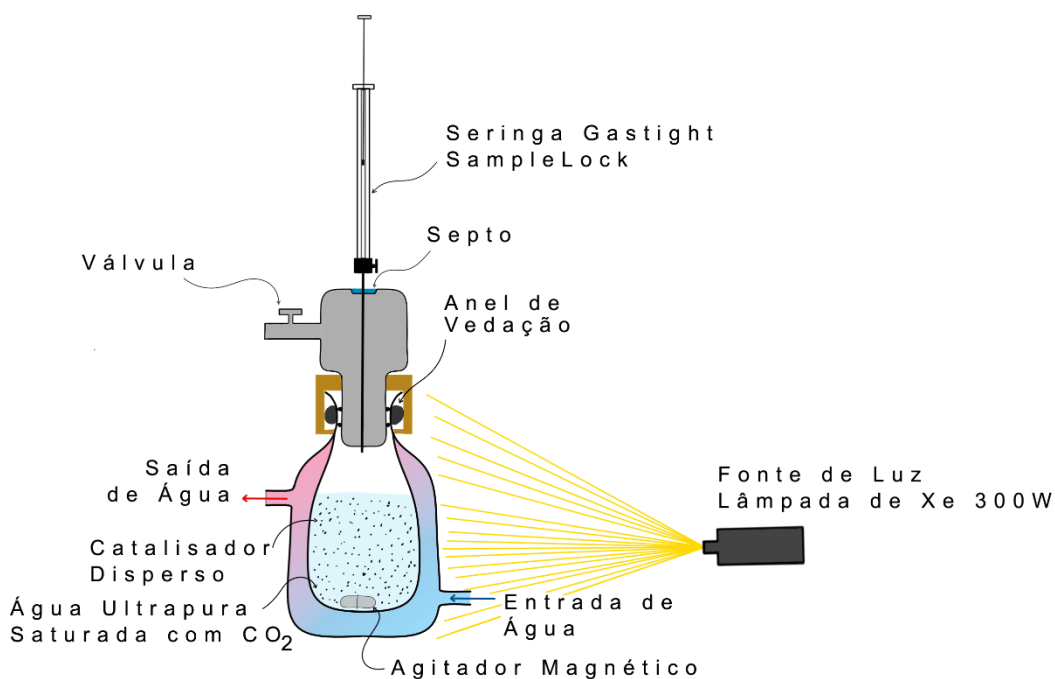


Figura 8. Esquema do arranjo experimental para redução fotocatalítica de dióxido de carbono em meio aquoso.

4.2.3.12 Análise da Fase Líquida por HPLC-UV-RI

Após finalizada a reação, a fase líquida foi isolada do catalisador e submetida à análise por cromatografia líquida de alta eficiência empregando um equipamento HPLC Waters 600 com coluna Agilent Hi-Plex H (300 x 7,7 mm). Os produtos em fase líquida (metanol, ácido fórmico, ácido acético e ácido oxálico) formados na

reação de fotocatalise foram identificados e quantificados utilizando detectores de ultravioleta-visível (UV) Waters 2489 e de índice de refração (RI) Waters 2414. A preparação da amostra para análise por HPLC consistiu em uma etapa inicial de centrifugação da fase líquida a 3500 rpm por 10 min, a fim de promover a segregação da fase líquida e do catalisador sólido. Após centrifugação foi realizada a filtração do sobrenadante com filtro de seringa em PTFE hidrofílico com pré-filtro com tamanho de poro de 0,22 μm . A solução filtrada (100 μL) foi injetada no HPLC¹⁴⁷.

4.2.3.13 Estudo de Lixiviação

A lixiviação dos óxidos metálicos dos catalisadores de nanotubos de carbono para a fase líquida do sistema reacional foi avaliada por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry - FAAS) empregando um equipamento Perkin-Elmer AAnalyst 200 com lâmpada de cátodo oco (Lumina™ Hollow Cathode Lamp – Perkin Elmer). O preparo das amostras consistiu em separar a fase líquida da reação por centrifugação a 3500 rpm. Após transferir a solução para outro frasco Falcon, essa foi centrifugada novamente a 3500 rpm por 60 min. As amostras foram analisadas no modo ar – acetileno com vazões de 10 e 2,5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente, e introduzidas empregando um sistema nebulizador. O uso de corretor de fundo no modo AA-BG foi empregado para as amostras contendo ferro, cobalto e cobre. Na análise das amostras contendo níquel não se utilizou um corretor de fundo. As medidas utilizaram queimador de 10 cm de comprimento e as quantificações elementares foram realizadas nos comprimentos de onda 302,06 nm, 243,58 nm, 341,48 nm e 327,40 nm na análise dos elementos ferro, cobalto, níquel e cobre, respectivamente.

5 Resultados e Discussão

5.1 Síntese de Nanotubos de Carbono por Deposição Química a Vapor

5.1.1 Caracterização dos Catalisadores de Alumina

5.1.1.1 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X das aluminas S1 e S2, bem como do padrão ICSD #609001 estão apresentados na Figura 9. Nas amostras S1 e S2 foi identificada apenas a fase alfa-alumina. Considerando a similaridade entre os materiais obtidos, as aluminas S1 e S2 foram misturadas e renomeadas A1200, sendo A referente à alumina e 1200 à temperatura de calcinação empregada.

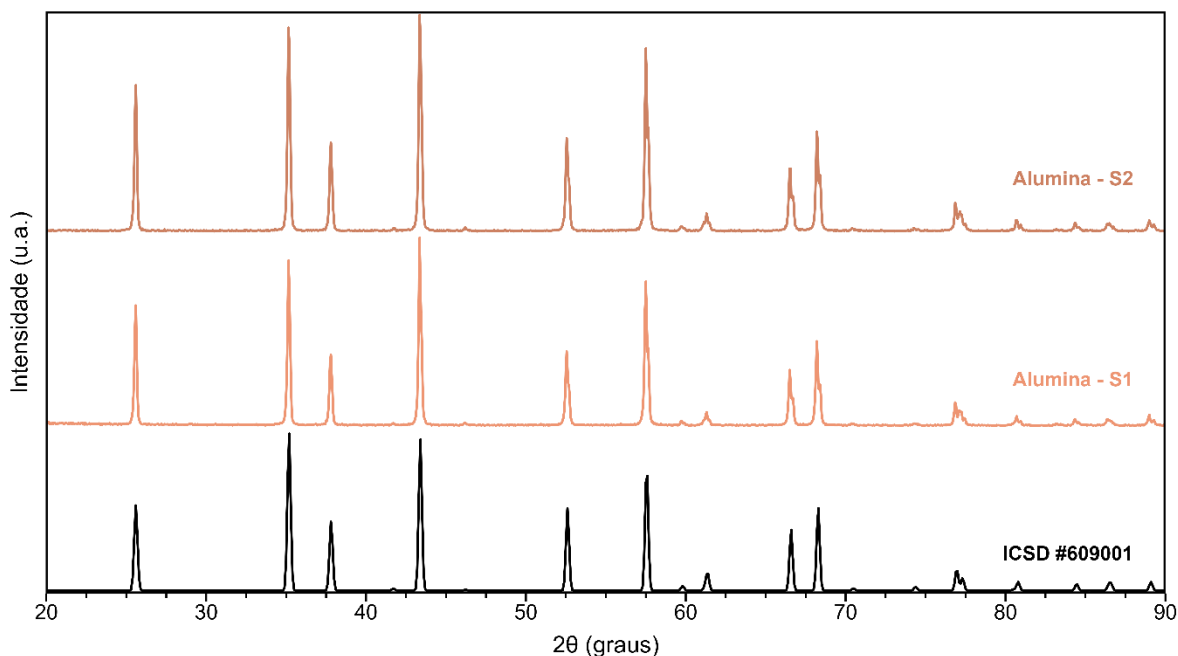


Figura 9. Difratogramas de raios X das aluminas S1 e S2, e do padrão de difração da alfa-alumina (ICSD #609001).

A Figura 10 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores de alumina impregnados com óxido de ferro com ampliação dos picos de baixa intensidade. Os difratogramas sem ampliação estão dispostos no Anexo C. Apenas o difratograma de raios X do catalisador de alumina com ferro a 5% por impregnação via úmida (5FeA1200) apresentou os picos relativos à hematita, cujas posições estão

destacadas na Figura 10. Os difratogramas dos demais catalisadores não revelaram picos de óxidos de ferro de forma distinguível do ruído experimental. Essa dificuldade deve estar relacionada ao alargamento dos picos em decorrência do pequeno tamanho de partícula do óxido de ferro depositado, ao uso de radiação de cobre e à ocorrência de fluorescência durante a análise¹⁴⁸. Além disso, a fração de ferro depositada nos catalisadores é de 1% ou 5% em massa. Estes valores estão próximos dos limites de detecção esperados para a técnica de difração de raios X¹⁴⁹. Desta forma, questões experimentais ou da natureza da amostra prejudicaram a obtenção dos difratogramas.

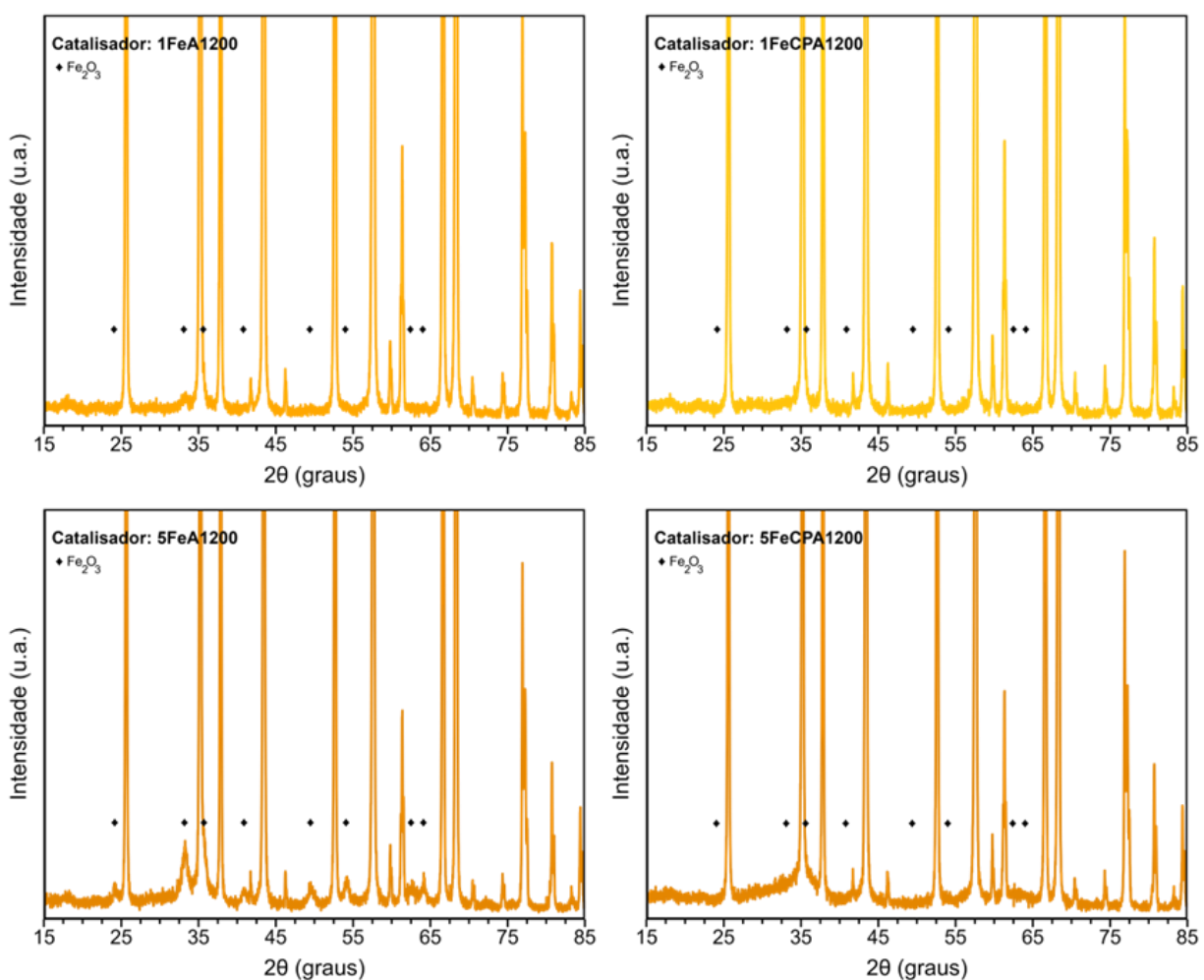


Figura 10. Difratogramas de raios X dos catalisadores de alumina com ferro. (◆): picos da hematita.

5.1.1.2 Espectrometria de Absorção Atômica

A quantificação do ferro impregnado sobre a alumina, expressa em porcentagem mássica (% m.m⁻¹), está apresentada na Tabela 2. Os catalisadores apresentam frações mássicas de ferro próximas ao esperado. O ferro está presente em aproximadamente 1% nos catalisadores 1FeA1200 e 1FeCPA1200, conforme esperado. Os catalisadores 5FeA1200 e 5FeCPA1200 contêm 4,36% e 4,07% (m.m⁻¹) de ferro, valores abaixo dos 5% esperados. Os métodos empregados na deposição, impregnação via úmida e deposição-precipitação, não apresentaram tendência por incorporar mais ou menos ferro no suporte, embora o resultado em 5% em ambos os métodos tenha sido inferior ao esperado. Isto pode ser relacionado à lixiviação do ferro durante a etapa de lavagem após a deposição.

Tabela 2. Quantificação elementar os catalisadores de alumina por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).

Catalisador	Teor Nominal (% m.m ⁻¹)	Teor Experimental (% m.m ⁻¹)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
1FeA1200	1	0,93	0,03	3,2
5FeA1200	5	4,36	0,07	6,0
1FeCPA1200	1	1,18	0,13	3,0
5FeCPA1200	5	4,07	0,06	1,5

5.1.1.3 Fisissorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores de alumina estão apresentados na Figura 11. A isoterma da alumina A1200 é do tipo II sem histerese, que é compatível com sólidos não porosos ou macroporosos¹⁵⁰. Os catalisadores impregnados com 1% de ferro apresentam o mesmo perfil da A1200. Entretanto, o aumento da fração de ferro para 5% ocasiona o aparecimento de histerese na região de pressão relativa elevada.

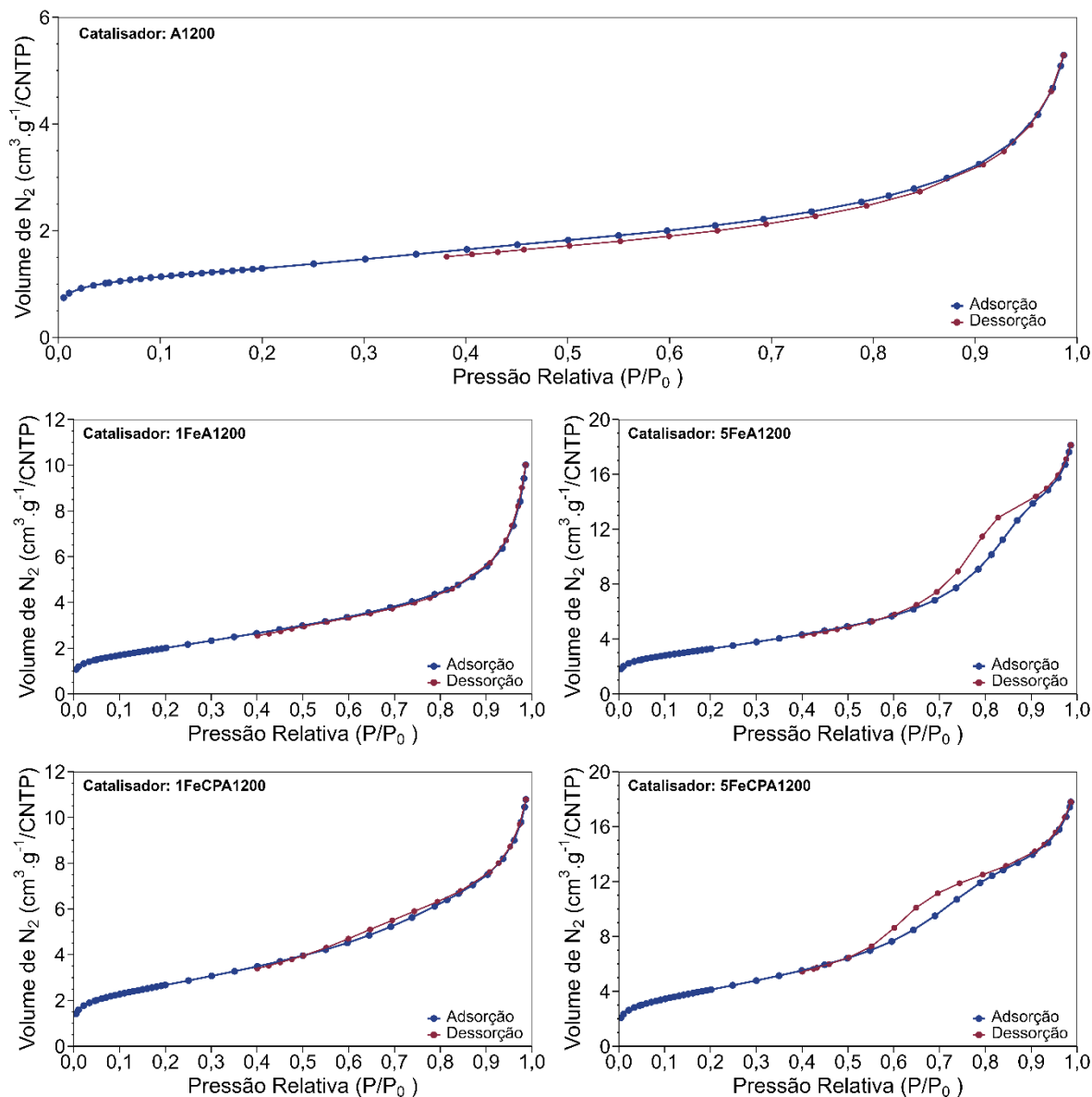


Figura 11. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores de alumina.

As características texturais dos catalisadores de alumina são mostradas na Tabela 3. A alumina A1200 apresenta área superficial específica baixa, $4,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, compatível com o esperado para alfa-alumina^{151–153}. O aumento da área superficial específica após a deposição de ferro sobre a alumina decorre da contribuição das partículas de óxido de ferro formadas sobre a superfície da alumina. A diferença de S_g entre os catalisadores preparados via impregnação por deposição-precipitação e via impregnação por via úmida está relacionada com o tamanho das partículas de

óxido de ferro obtidas sobre a alumina. A formação de partículas menores sobre a superfície dos catalisadores preparados por deposição-precipitação resulta em maior área superficial específica nestes catalisadores. Ademais, o aumento no teor de óxido de ferro ocasiona elevação da área superficial específica dos catalisadores. Isso indica que o aumento da concentração de ferro de 1% para 5% não resulta em partículas de óxido de ferro com diâmetros maiores, mas sim na existência de maior quantidade de partículas pequenas dispersas sobre a alumina.

Tabela 3. Área superficial específica dos catalisadores suportados em alumina.

Catalisador	S_g ($m^2.g^{-1}$)
A1200	4,6
1FeA1200	7,1
5FeA1200	12
1FeCPA1200	9,5
5FeCPA1200	15

5.1.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Dispersão em Energia (SEM-EDS)

A quantificação elementar dos catalisadores de alumina por espectroscopia de dispersão em energia mostra que os valores obtidos estão próximos do valor esperado (Tabela 4). Ademais, a quantificação por EDS indica maior quantidade de ferro nas amostras preparadas por deposição-precipitação. Isto provavelmente está relacionado à heterogeneidade da amostra, bem como ao caráter semi-quantitativo da técnica. A Figura 12 apresenta o mapeamento elementar obtido por SEM - EDS dos catalisadores de alumina. Os elementos alumínio, oxigênio e ferro encontram-se dispersos homogeneamente sobre os catalisadores. Entretanto, são encontrados aglomerados de partículas de ferro nos catalisadores contendo 5% de ferro. Embora

não tenha sido possível quantificar a concentração de ferro no catalisador 1FeA1200, o mapa químico mostra a distribuição desse elemento no material.

Tabela 4. Quantificação elemental dos catalisadores de alumina por EDS.

Catalisador	Al (% m.m ⁻¹)	O (% m.m ⁻¹)	Fe (% m.m ⁻¹)	Fe Esperado (% m.m ⁻¹)
A1200	57,27	42,73	ND	0
1FeA1200	54,64	45,36	ND	1
5FeA1200	49,61	46,20	4,19	5
1FeCPA1200	49,30	48,39	2,31	1
5FeCPA1200	52,16	42,12	5,72	5

ND - Não detectado

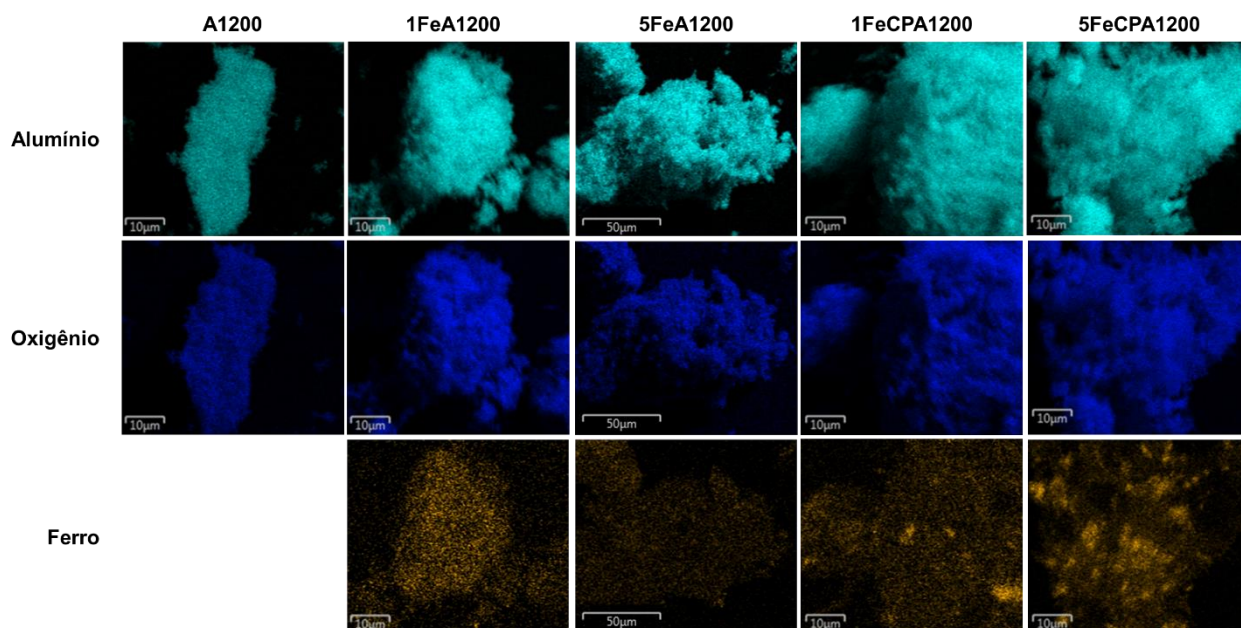


Figura 12. Mapa químico obtido por SEM-EDS dos catalisadores de alumina.

5.1.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão apresentadas na Figura 13 mostram os catalisadores de óxido de ferro suportado em alumina, usados na preparação dos nanotubos de carbono. As nanopartículas de óxido de ferro encontram-se dispersas sobre a alumina e apresentam tamanhos de partícula heterogêneos. Essa característica resulta em heterogeneidade nas características estruturais, tal como o diâmetro, dos nanotubos de carbono obtidos sobre o catalisador.

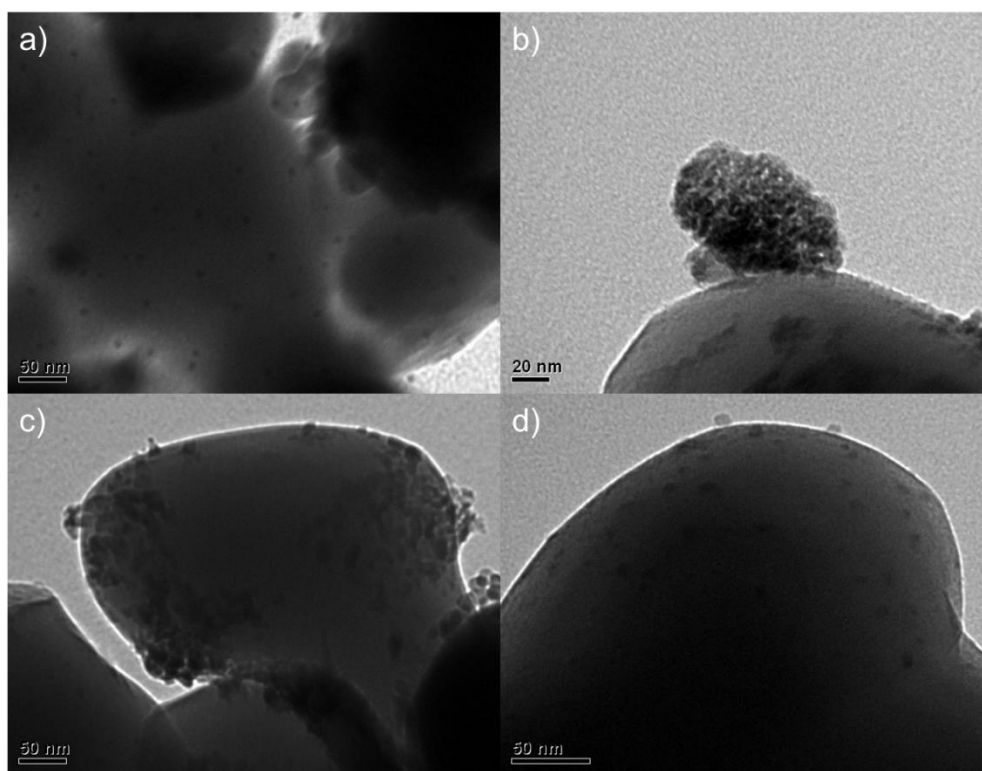


Figura 13. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores 1FeA1200 (a), 1FeCPA1200 (b), 5FeA1200 (c) e 5FeCPA1200 (d).

5.1.2 Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD

A comparação dos catalisadores antes e depois da síntese dos nanotubos de carbono nos permite observar a ocorrência de alterações nos catalisadores. Nota-se que entre as amostras do grupo 1 há grande diferença de cor após a síntese, sendo que a amostra GS@NT.001 apresenta cor cinza bastante escura,

quase preta. As demais amostras deste grupo são de tonalidades mais claras de cinza. As amostras do grupo 2, preparadas a 900 °C apresentam coloração mais próximas, sendo todas cinzas escuras.

Os espectros Raman dos materiais sintetizados estão apresentados na Figura 14. As bandas D, G e G' no espectro da amostra GS@NT.001 e nos espectros das amostras do grupo 2 (GS@NT.005 a GS@NT.008) indicam a existência de nanotubos de carbono. As demais amostras não apresentaram as bandas características de nanotubos de carbono.

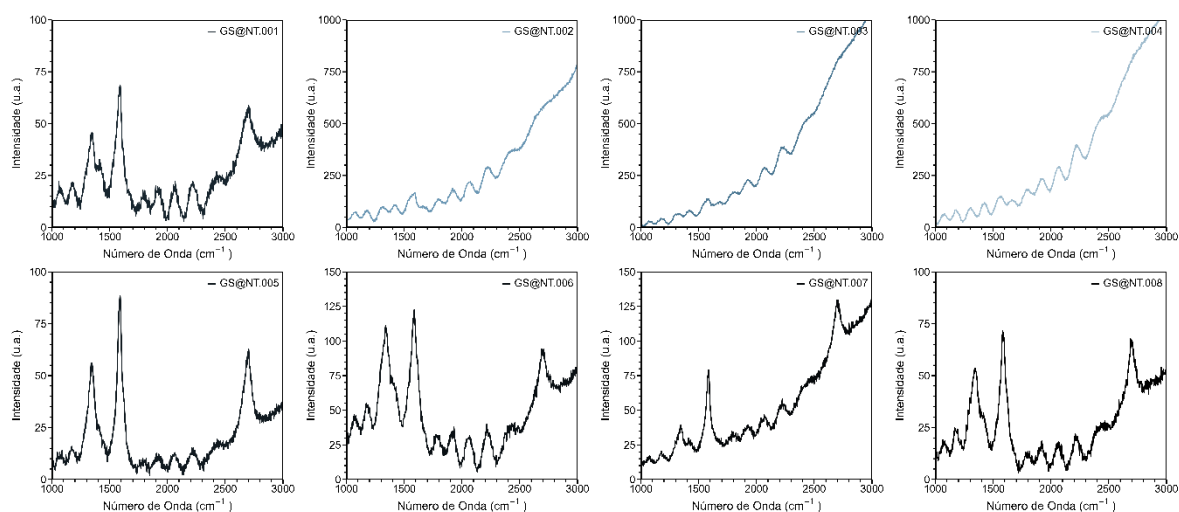


Figura 14. Espectros Raman dos materiais obtidos por deposição química a vapor de metano sobre os catalisadores de alumina.

As imagens de SEM das amostras do grupo 1 apresentadas na Figura 15 confirmam a formação de nanotubos de carbono. As amostras do grupo 1, preparada a 700 °C, apresentam a estrutura do catalisador de alumina e esparsos nanotubos de carbono.

O aumento da temperatura de síntese para 900 °C resultou em grande quantidade de nanotubos de carbono formados sobre todos os catalisadores (Figura 16). O favorecimento da síntese de CNT a 900 °C está relacionado à estabilidade elevada do CH₄ e ao fato de sua decomposição ser endotérmica^{103,110,111}.

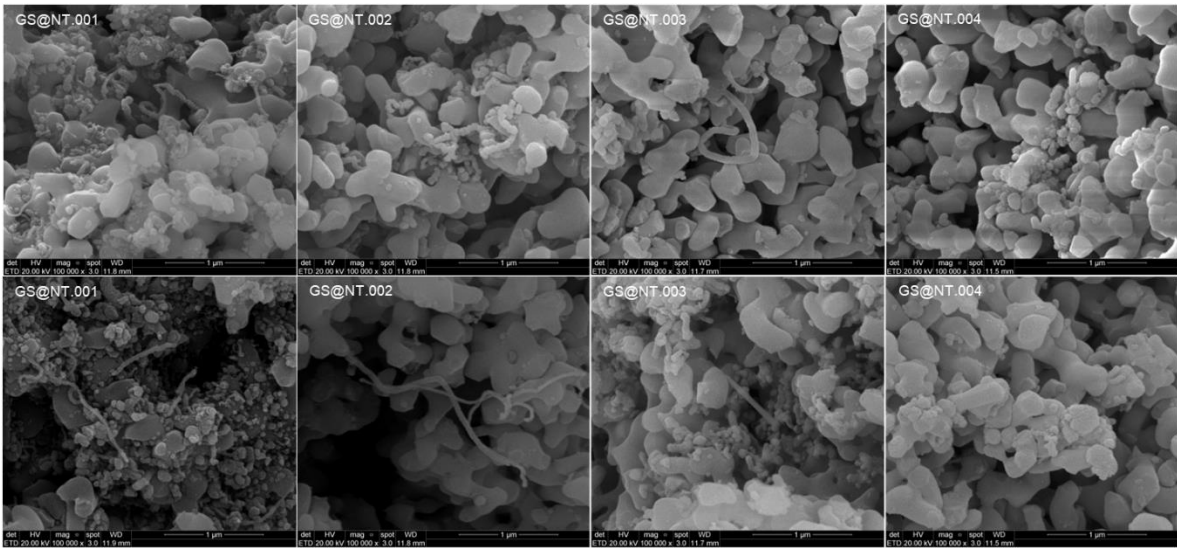


Figura 15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais obtidos após CVD de metano a 700 °C sobre os catalisadores de alumina.

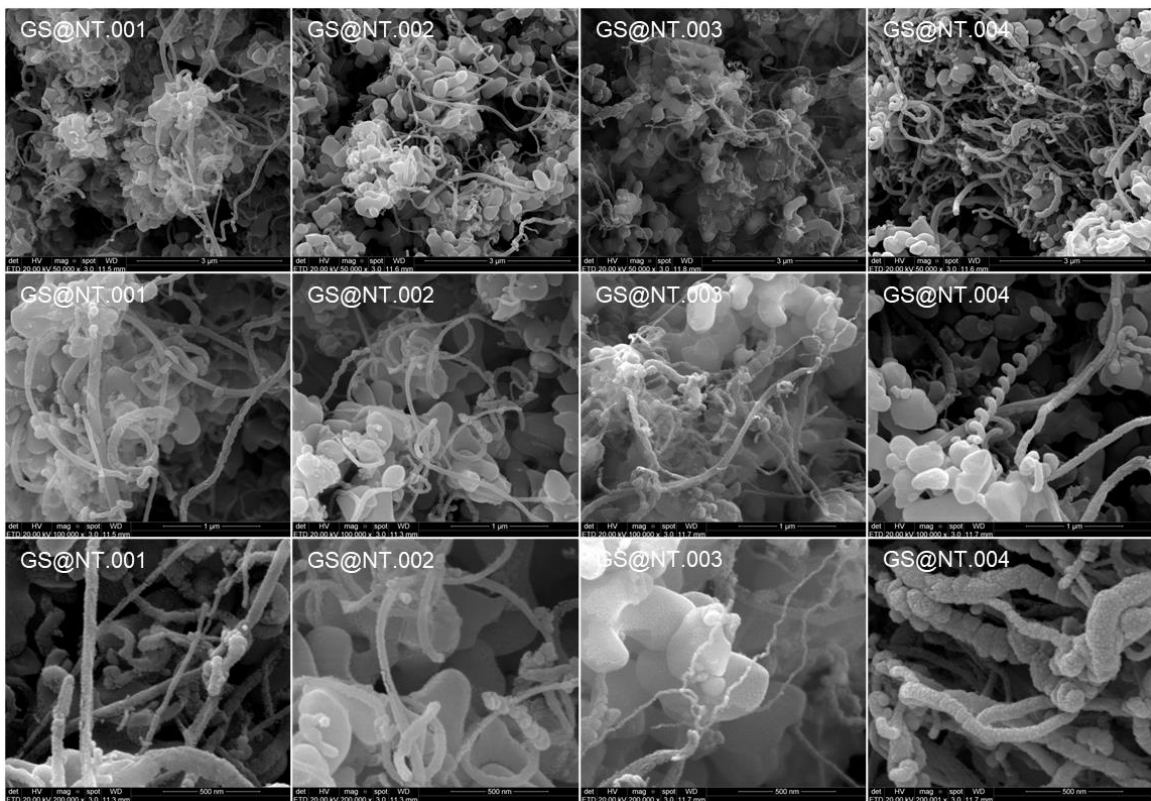


Figura 16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais obtidos após CVD de metano a 900 °C sobre os catalisadores de alumina.

5.2 Redução Fotocatalítica do Dióxido de Carbono

5.2.1 Caracterização dos Catalisadores para Redução Fotocatalítica do CO₂

5.2.1.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

A concentração dos metais, expressa em percentual mássico (% m.m⁻¹), dos catalisadores de nanotubos de carbono está apresentada na Figura 17 e os resultados completos relacionados na Tabela 5. Observa-se que os teores de metais de cada catalisador são similares, indicando a consistência no processo de impregnação via úmida. A concentração em mmol.g⁻¹ mostra que o número de átomos metálicos nos catalisadores é semelhante, permitindo que a comparação entre os resultados dependa da natureza do metal, em vez da quantidade de centros ativos.

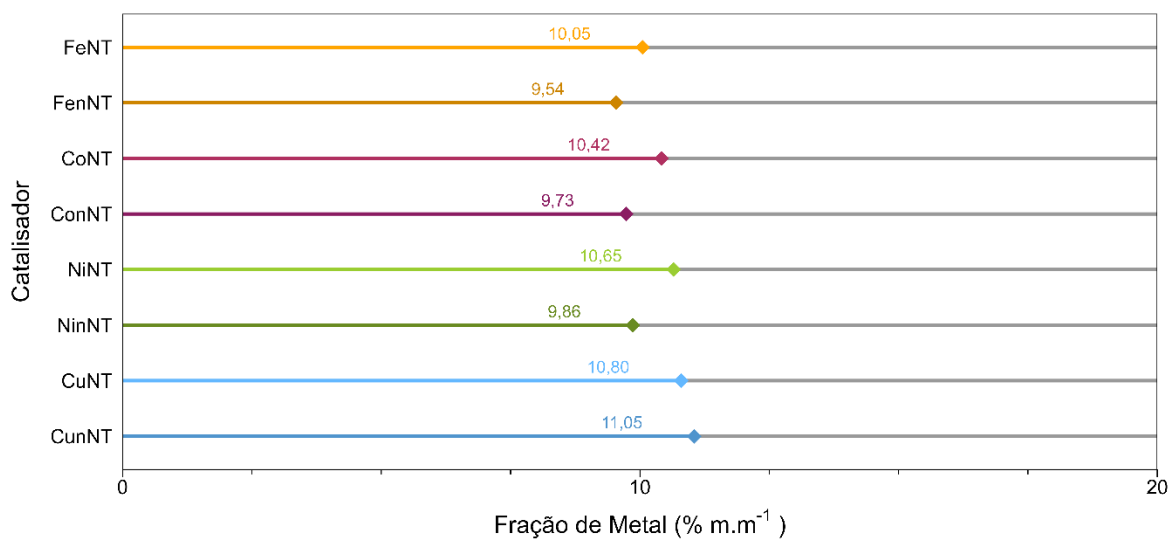


Figura 15. Fração mássica de metal nos catalisadores de óxidos metálicos suportados em nanotubos de carbono.

Tabela 5. Fração mássica e molar de metais nos catalisadores de óxidos metálicos suportados em nanotubos de carbono.

Catalisador	Teor Experimental (% m.m ⁻¹)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)	Teor Experimental (mmol.g ⁻¹)
FeNT	10,05	0,35	3,48	1,80
FenNT	9,54	0,11	1,16	1,71
CoNT	10,42	0,14	1,38	1,77
ConNT	9,73	0,34	3,53	1,65
NiNT	10,65	0,07	0,67	1,81
NinNT	9,86	0,72	7,31	1,68
CuNT	10,80	1,02	9,45	1,70
CunNT	11,05	0,13	1,17	1,74

5.2.1.2 Fisissorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos nanotubos de carbono não funcionalizados, NT, e funcionalizados, nNT, estão apresentadas na Figura 18 e dos demais catalisadores de nanotubos de carbono estão exibidas no Anexo D. Os valores de área superficial específica dos catalisadores de nanotubos de carbono estão mostrados na Figura 19. A escassa adsorção de nitrogênio em baixas pressões relativas, inferiores a 0,05, é indicativo de um sólido não microporoso. A partir deste ponto, o aumento progressivo da quantidade adsorvida é compreendido como a formação da multicamada de nitrogênio em material composto de mesoporos e macroporos ou sem poros. Finalmente, a acentuada adsorção acima da pressão relativa 0,95 indica a adsorção e condensação de nitrogênio em mesoporos e macroporos. Portanto, as isotermas obtidas dos catalisadores de nanotubos de carbono foram classificadas como tipo II sem histerese^{150,154}.

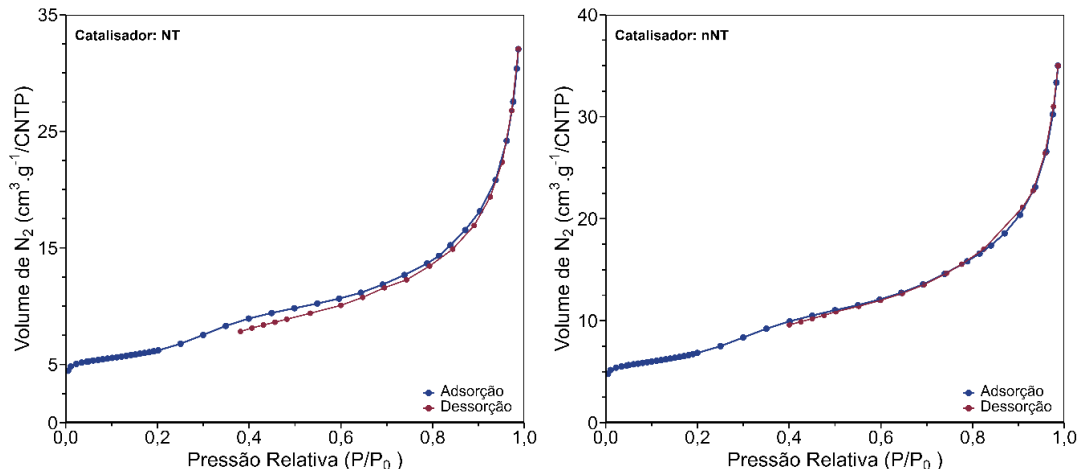


Figura 16. Isothermas de adsorção e dessorção dos nanotubos de carbono não funcionalizados, NT, e funcionalizados, nNT.

Os CNT são materiais em que se espera elevada área superficial específica, especialmente no caso de nanotubos de poucas paredes. Isto porque o aumento do número de paredes não reflete em grande acréscimo na área superficial específica, mas significativamente eleva a massa¹⁵⁵. A Figura 20 apresenta a relação entre diâmetro externo, número de paredes e a área superficial específica de MWCNT obtida por Peigney e colaboradores¹⁵⁵. Os nanotubos de carbono empregados no nosso trabalho são do tipo MWCNT com diâmetro externo de 50 a 90 nm, conforme reportado pelo fabricante. Os valores de área superficial específica estão em concordância com aqueles calculados por Peigney e colaboradores, fazendo-se a extrapolação das curvas apresentadas na Figura 21¹⁵⁵.

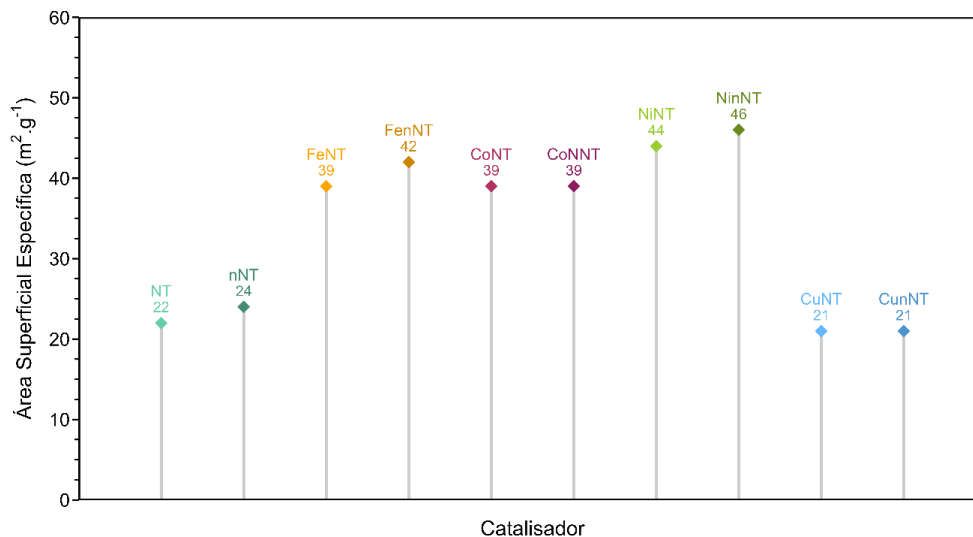


Figura 17. Área superficial específica dos catalisadores de nanotubos de carbono.

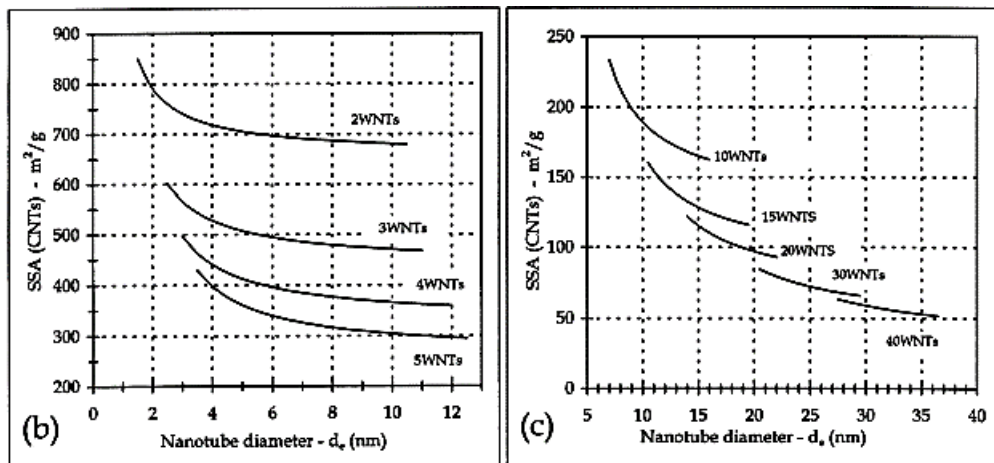


Figura 18. Relação entre diâmetro externo, número de paredes e área superficial específica de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Fonte: Peigney e colaboradores.

A adsorção em CNT pode ocorrer em três sítios: a superfície externa, a superfície interna e os canais intersticiais. Contudo, os nanotubos de carbono usualmente formam agregados de múltiplos nanotubos, resultando na perda da área superficial relativa às regiões de interação entre nanotubos de carbono vizinhos^{155,156}. A Figura 21 ilustra os agregados de nanotubos de carbono e os principais sítios de adsorção. A modificação superficial causada pela funcionalização propicia diminuição na agregação dos nanotubos de carbono e, portanto, o material expõe maior área superficial. Embora o aumento seja sutil, observa-se na Figura 19 que a área superficial específica do material funcionalizado, nNT, apresenta tendência de ser superior ao análogo não funcionalizado, NT. Essa tendência se reflete também em maior área superficial específica dos catalisadores de óxidos metálicos suportados em nanotubos de carbono funcionalizados. À exceção dos catalisadores com cobre (CuNT e CunNT), a deposição dos demais metais promoveu aumento da S_g dos materiais em relação ao nanotubo de carbono comercial, NT.

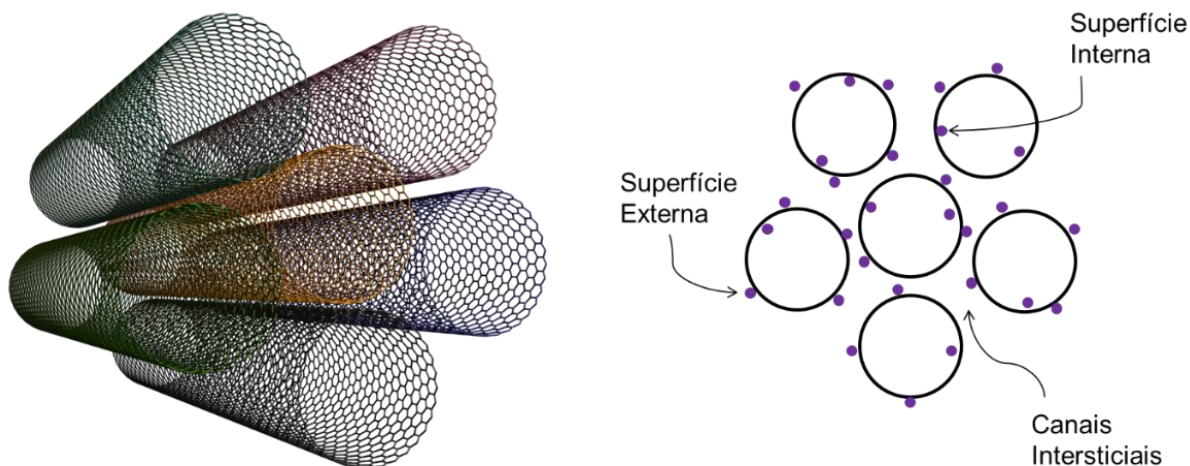


Figura 19. Ilustração de um agregado de nanotubos de carbono e desenho esquemático dos sítios de adsorção dos nanotubos de carbono. Fonte: Elaboração própria baseada em Stan e colaboradores.

5.2.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA em atmosfera inerte e oxidante dos catalisadores de nanotubos de carbono estão mostradas na Figura 22. As curvas individuais acompanhadas das curvas de DTG dos experimentos realizados em atmosfera oxidante estão mostradas no Anexo E. Os resultados mostram a elevada estabilidade térmica dos materiais em ambas as condições experimentais. Essa propriedade dos nanotubos de carbono é indicadora da pureza e da qualidade estrutural do material. Os nanotubos de carbono de alta qualidade apresentam temperaturas de degradação superiores àqueles que contém impurezas ou defeitos¹⁵⁷. As modificações na superfície dos nanotubos de carbono funcionalizados introduzem defeitos na estrutura e isto se reflete em estabilidade térmica mais baixa.

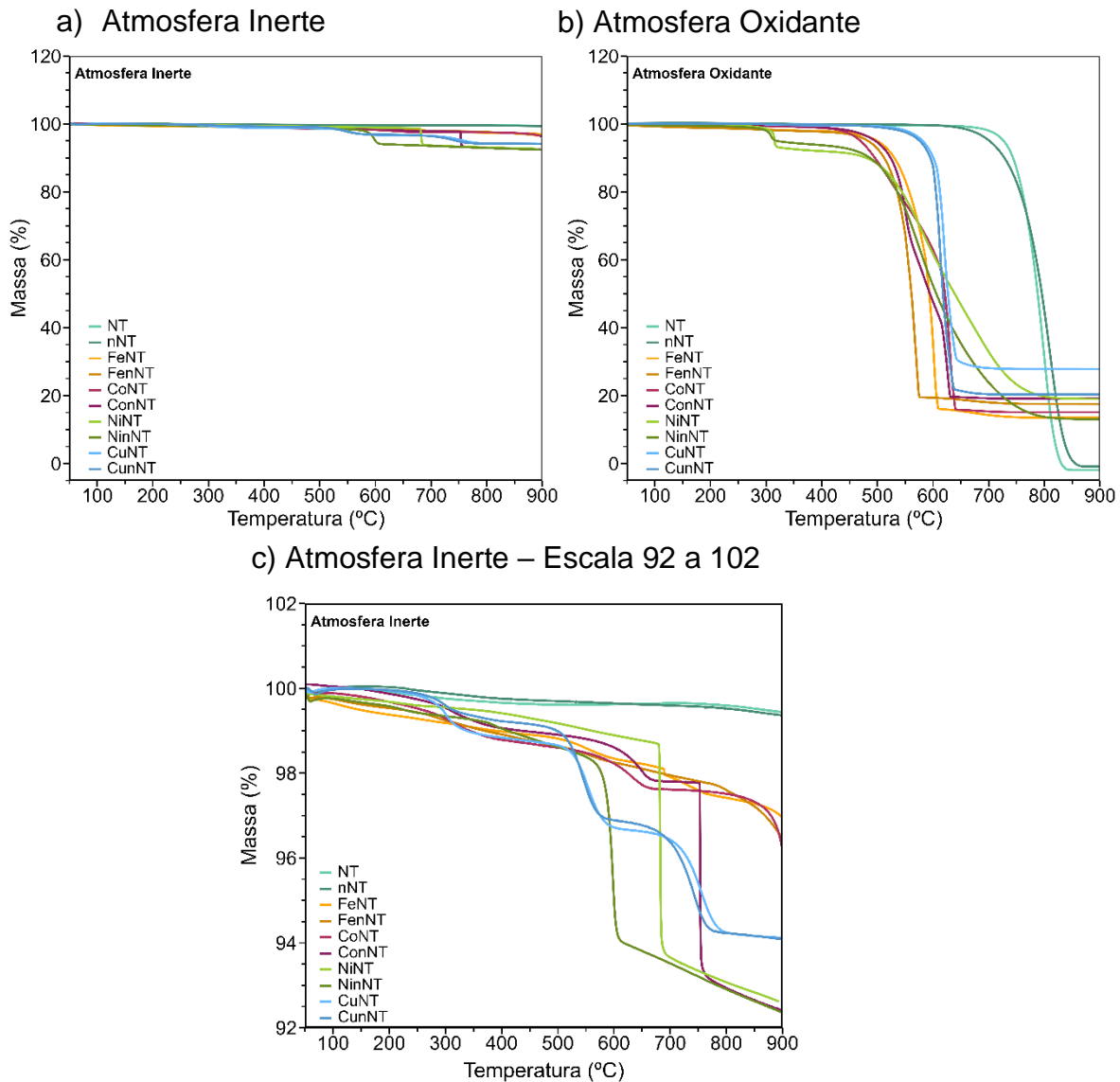


Figura 20. Curvas de termogravimetria dos catalisadores de nanotubos de carbono em atmosfera inerte (a), em atmosfera oxidante (b) e em atmosfera inerte com escala ajustada (c).

As curvas de TGA dos catalisadores com óxidos metálicos mostram que a incorporação dos óxidos aos nanotubos de carbono provoca a redução da temperatura de degradação dos catalisadores, indicando que eles se tornaram termicamente menos estáveis. Isto se deve à capacidade dos centros metálicos de catalisarem a oxidação do carbono em condições de temperatura elevadas¹⁵⁷.

Pode-se ainda observar que a estabilidade dos catalisadores suportados em nanotubos de carbono funcionalizados é inferior àquela dos catalisadores de nanotubos de carbono não funcionalizados. Em atmosfera inerte, mesmo em elevadas temperaturas, a degradação do material é pouco observada e pode ser associada à eliminação de carbono amorfo e contaminantes na superfície. Antagonicamente, em atmosfera oxidante, os eventos de degradação são mais acentuados e devem ser interpretados como a decomposição térmica dos nanotubos de carbono, para produzir óxidos de carbono.

Ademais, a massa residual da análise de TGA em atmosfera oxidante permite a quantificação indireta da composição elementar da amostra. Nesta condição, espera-se que os nanotubos de carbono sejam completamente oxidados a CO₂, que será purgado do equipamento enquanto os metais permanecem na forma de óxido. As temperaturas dos eventos térmicos majoritários e a fração mássica dos metais em cada catalisador calculada a partir da massa residual no TGA está apresentada na Tabela 6. O cálculo da fração mássica dos metais considerou a conversão completa dos metais aos óxidos Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO e CuO.

Tabela 6. Valores de faixa de temperatura, temperatura máxima e perda de massa em cada evento térmico majoritário, perda de massa total e fração mássica de metal dos catalisadores de nanotubos de carbono.

Catalisador	1º Evento			2º Evento			3º Evento			Δm_{total} (%)	m_{metal} (%)
	ΔT (°C)	T_{max} (°C)	Δm (%)	ΔT (°C)	T_{max} (°C)	Δm (%)	ΔT (°C)	T_{max} (°C)	Δm (%)		
NT	600 - 860	800	100	-	-	-	-	-	-	100	0
nNT	520 - 880	809	100	-	-	-	-	-	-	100	0
FeNT	410 - 620	600	84,3	-	-	-	-	-	-	86,5	9,4
FenNT	380 - 590	569	80,3	-	-	-	-	-	-	82,5	12,2
CoNT	360 - 555	525	23,5	555 - 655	630	60,4	-	-	-	84,9	11,1
ConNT	330 - 590	550	48,7	590 - 650	625	32,3	-	-	-	80,9	14,0
NiNT	230 - 400	315	7,2	410 - 630	580	44,9	600 - 860	690	28,3	81,0	14,9
NinNT	220 - 380	309	5,3	380 - 880	570	81	-	-	-	87,0	10,2
CuNT	480 - 715	620	71,6	-	-	-	-	-	-	72,2	22,2
CunNT	430 - 700	613	79,4	-	-	-	-	-	-	79,7	16,2

Conforme esperado, os catalisadores sem metais, NT e nNT, apresentaram as temperaturas de decomposição mais altas e foram completamente oxidados. A

funcionalização, contudo, diminuiu a estabilidade térmica dos nanotubos de carbono funcionalizados, nNT, e sua decomposição térmica iniciou-se a 520 °C, um valor mais baixo do que aquele observado com os CNT sem modificações, decompostos a partir de 600 °C. Essa tendência é também observada após a introdução dos óxidos metálicos; os catalisadores com nanotubos de carbono funcionalizados são menos estáveis que os não funcionalizados.

Os catalisadores com ferro (FeNT e FenNT) e cobre (CuNT e CunNT) apresentaram curvas com apenas um evento de decomposição térmica. Os demais catalisadores, de cobalto e de níquel, apresentaram dois eventos de decomposição, com exceção do NiNT em que foram observados três eventos de decomposição. Dada a pequena quantidade de massa perdida no primeiro evento térmico dos catalisadores de níquel, supõe-se que este evento seja referente à transição de fase de nitrato de níquel remanescentes da etapa de preparação do catalisador para óxido de níquel.

5.2.1.4 Difração de Raios X (XRD)

Os difratogramas dos nanotubos de carbono estão apresentados na Figura 23. O pico característico da estrutura hexagonal gráfica pode ser observado em aproximadamente 26,2°, referente à reflexão no plano de Miller (002). Além desse,

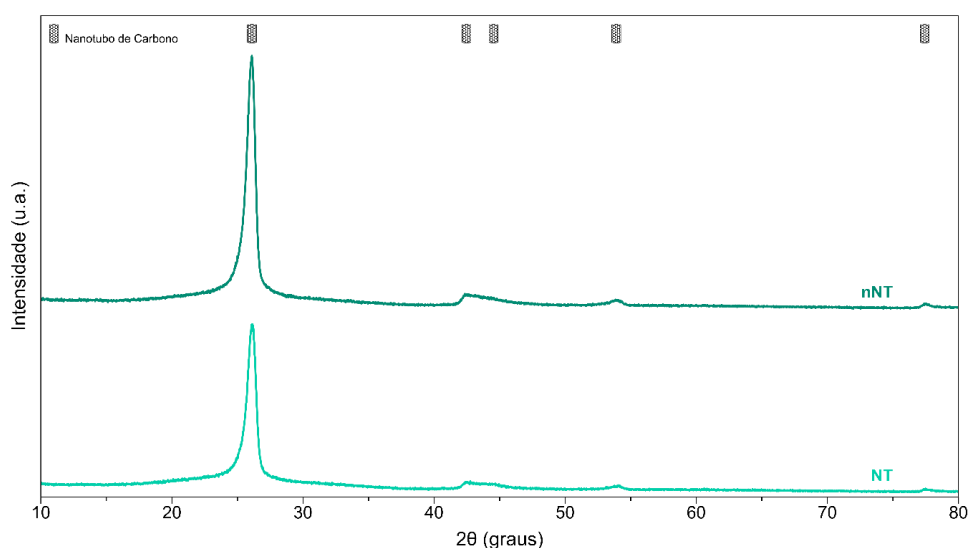


Figura 21. Difratogramas de raios X dos catalisadores NT e nNT.

os planos de Miller (100) e (101) produziram picos em $42,9^\circ$ e $44,4^\circ$, observados como um único com cauda alongada. Os picos observados em $53,8^\circ$ e $77,5^\circ$ são atribuídos às difrações ocasionadas pelos planos (004) e (110)^{158,159}. Esses picos são também observados nos difratogramas dos catalisadores com óxidos metálicos, embora a sobreposição entre picos ocorra em alguns casos, dificultando a identificação.

Foi observada a atenuação da intensidade dos picos devido ao fenômeno de fluorescência causado quando se empregou a fonte de Cu K α , principalmente nas amostras contendo ferro e cobalto. Este fenômeno decorre do espalhamento inelástico da radiação incidente, isto é, o fóton difratado pelos elétrons da amostra provoca a ejeção de um elétron da camada interna com emissão da radiação fluorescente, diminuindo a intensidade do feixe difratado que atinge o detector e ocasionando o aumento no sinal ruído pela detecção da fluorescência. Como resultado, a intensidade relativa dos picos é diminuída e as etapas de identificação e quantificação das fases ficam dificultadas¹⁴⁸.

Os difratogramas dos catalisadores de óxidos metálicos suportados em nanotubos de carbono estão dispostos na Figura 24. Os catalisadores de ferro são os mais impactados pela fluorescência e são observados alguns picos de baixa intensidade. Nas posições $33,2^\circ$; $35,6^\circ$ e $54,0^\circ$ podem ser observados picos referentes respectivamente aos planos de Miller (104), (110) e (116) da estrutura cristalina tipo coríndon da hematita. Nos catalisadores CoNT e ConNT, a comparação com as fichas cristalográficas indica a presença da fase Co₃O₄, identificada pelas reflexões em $19,0^\circ$ (111), $31,4^\circ$ (022), $37,0^\circ$ (113), $38,7^\circ$ (222), $45,0^\circ$ (004), $55,8^\circ$ (224), $59,6^\circ$ (115), $65,5^\circ$ (044) e $77,6^\circ$ (335). A presença de óxido de níquel nos catalisadores NiNT e NinNT foi identificada pela presença dos picos referentes aos planos de Miller (111), (002), (022), (113) e (222) em $37,3^\circ$; $43,4^\circ$; $63,0^\circ$; $75,6^\circ$ e $79,6^\circ$, respectivamente. Os difratogramas dos catalisadores de cobre CuNT e CunNT permitem que seja identificada a fase CuO nos catalisadores, dadas as reflexões observadas em $32,6^\circ$; $35,5^\circ$, $38,8^\circ$, $48,8^\circ$, $53,5^\circ$, $58,4^\circ$ (110) (002) (111) (20-2) (020) (202).

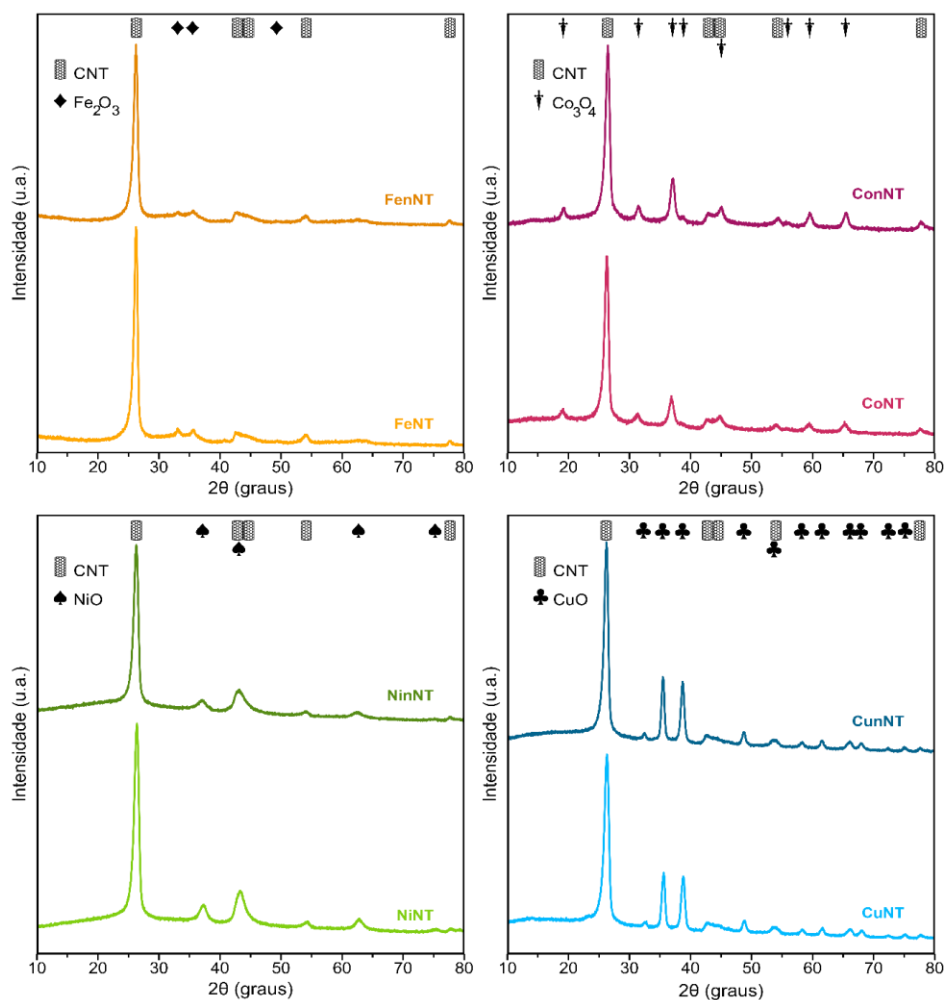


Figura 22. Difratogramas dos catalisadores de óxidos metálicos suportados em nanotubos de carbono.

A Equação de Scherrer foi aplicada para estimar os tamanhos dos cristalitos dos óxidos metálicos dos catalisadores de nanotubos de carbono. A partir da posição dos picos no difratograma e da largura à meia altura, o tamanho dos cristais pode ser calculado seguindo a Equação 14 e sendo “D” o diâmetro médio dos cristalitos, “K” a constante da forma das partículas, “λ” o comprimento de onda dos raios X, “β” a largura a meia altura do pico de difração e “θ” o ângulo de difração. A Tabela 7 apresenta os parâmetros usados nos cálculos e os diâmetros médios dos cristalitos considerando cristais esféricos (K = 0,90).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (14)$$

Tabela 7. Valores dos parâmetros usados na Equação de Scherrer e dos diâmetros médios das partículas de óxidos metálicos suportadas em nanotubos de carbono.

Catalisador	Óxido	Posição (2θ)	FWHM	Diâmetro (nm)
FeNT	Fe ₂ O ₃	35,578	1,188	7
FenNT	Fe ₂ O ₃	35,552	1,447	6
CoNT	Co ₃ O ₄	36,848	0,927	9
ConNT	Co ₃ O ₄	37,034	0,814	11
NiNT	NiO	37,184	1,463	6
NinNT	NiO	37,093	2,337	4
CuNT	CuO	35,529	0,635	14
CunNT	CuO	35,456	0,509	17

Os cristalitos de óxidos metálicos preparadas por impregnação por via úmida apresentaram valores próximos ao desejado, 10 nm. No caso dos catalisadores de ferro e de níquel, aqueles preparados com nNT formaram cristalitos com tamanhos inferiores àqueles observados com os catalisadores preparados com NT. Isto pode ser atribuído à dispersibilidade e estabilização favorecida pelos grupos funcionais oxigenados adicionais em sua superfície. Entretanto, esse fenômeno não foi observado nos catalisadores de cobalto e de cobre. Nos catalisadores de cobre, as nanopartículas maiores podem explicar a baixa área superficial específica desses catalisadores.

5.2.1.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier dos catalisadores de nanotubos de carbono NT e nNT, bem como as atribuições das bandas de absorção, estão mostrados na Figura 25.

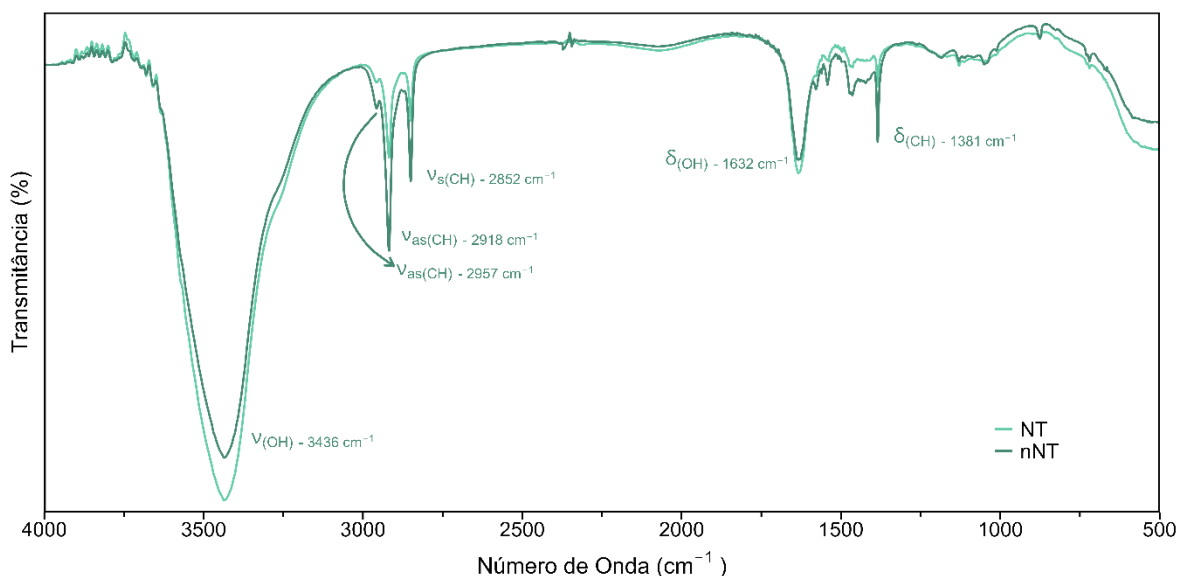


Figura 23. Espectros de FTIR obtidos para os catalisadores de nanotubos de carbono NT e nNT com atribuição das bandas de absorção.

A vibração de estiramento da hidroxila (ν_{OH}), oriunda de grupos funcionais oxigenados e de água adsorvida no material, corresponde à banda em 3436 cm^{-1} . As bandas observadas em 2957 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétricos das ligações C-H de átomos de carbono terminais (CH_3) e de grupos CH_2 respectivamente. O estiramento simétrico dessas ligações pode ser observado em 2852 cm^{-1} . A presença da banda em 2957 cm^{-1} correspondendo ao grupo CH_3 é um indício da presença de defeitos na superfície dos nanotubos de carbono. Em 1632 cm^{-1} observa-se a banda correspondente ao estiramento da carbonila. A região da impressão digital do espectro de infravermelho contém grande quantidade de picos e é de difícil atribuição. De destaque nessa região, a banda em 1384 cm^{-1} , que pode ser atribuída à deformação C-H ou ao estiramento assimétrico de espécies nitrato, provenientes dos sais precursores e/ou de contaminantes do

brometo de potássio. A Tabela 8 compila os modos vibracionais atribuídos às bandas mais intensas. Os espectros FT-IR dos catalisadores com óxidos metálicos foram similares àqueles dos nanotubos puros e são mostrados no Anexo F.

Tabela 8. Atribuições das bandas de FT-IR.

Número de Onda (cm^{-1})	Modo vibracional associado:
3430 ± 10	$\nu_{(\text{OH})}$ Estiramento do OH
2957 ± 10	$\nu_{(\text{CH})}$ Estiramento assimétrico do CH_3
2922 ± 10	$\nu_{(\text{CH})}$ Estiramento assimétrico do CH_2
2852 ± 10	$\nu_{(\text{CH})}$ Estiramento simétrico do CH_2 e CH_3
1632 ± 10	$\nu_{(\text{OH})}$ Estiramento da C=O
1381 ± 10	$\delta_{(\text{CH})}$ Deformação angular CH

5.2.1.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

A Figura 26 apresenta os espectros de reflectância difusa e de absorbância no UV-Vis dos catalisadores suportados em nanotubos de carbono não funcionalizados (A e C) e funcionalizados (B e D). Todos os catalisadores apresentam reflectância difusa máxima em aproximadamente 400 nm e acentuada diminuição na intensidade da reflectância difusa a partir de 500 nm.

O intervalo de banda estimado pelo método de Tauc das transições diretas permitidas (TDP) e indiretas permitidas (TIP) entre as bandas de valência e condução estão compilados na Tabela 9 e mostrados graficamente no Anexo G. A modificação da superfície dos nanotubos de carbono por funcionalização ácida elevou o intervalo de banda em aproximadamente 0,10 eV com relação ao nanotubo de carbono não funcionalizado. Uma diferença similar pode ser observada quando ocorre a incorporação dos óxidos metálicos, embora não aconteça ganho cumulativo decorrente da funcionalização seguida da impregnação com óxido metálico. O intervalo de banda observado com os catalisadores refere-se a um pico de absorção de região de 610 nm (TDP) a 660 nm (TIP). Ao considerar o erro

experimental de até 0,1 eV, assume-se que o intervalo de banda dos catalisadores de nanotubos de carbono são equivalentes.

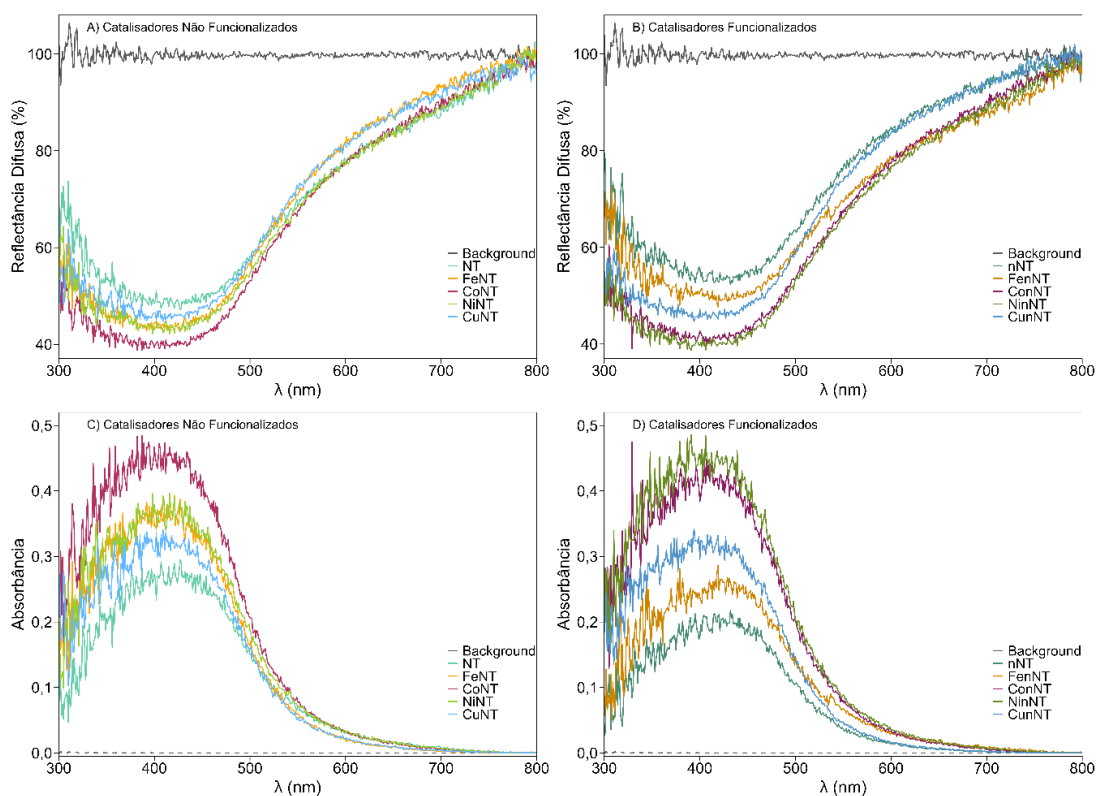


Figura 24. Espectros de refletância difusa e de absorvância obtidos dos catalisadores suportados em nanotubos de carbono.

Tabela 9. Intervalos de banda para transição direta permitida (TDP) e para transição indireta permitida (TIP) calculados pelo método de Tauc para os catalisadores de nanotubos de carbono.

Catalisador	Intervalo de Banda		Catalisador	Intervalo de Banda	
	TDP	TIP		TDP	TIP
NT	1,87 eV	2,35 eV	nNT	1,97 eV	2,45 eV
FeNT	1,98 eV	2,41 eV	FenNT	1,82 eV	2,39 eV
CoNT	1,96 eV	2,42 eV	ConNT	1,95 eV	2,44 eV
NiNT	1,95 eV	2,43 eV	NinNT	1,93 eV	2,41 eV
CuNT	2,00 eV	2,40 eV	CunNT	2,02 eV	2,42 eV

TDP - Transição Direta Permitida
TIP - Transição Indireta Permitida

5.2.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (SEM-EDS)

A Figura 27 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) correspondentes aos nanotubos de carbono comerciais não funcionalizados, NT. Verifica-se nas imagens a morfologia tubular dos nanotubos de carbono, bem como alguns agregados de formas variadas dispersos entre os nanotubos. As modificações superficiais dos CNT por funcionalização ácida e a incorporação de óxidos metálicos aos catalisadores não geraram modificações observáveis por MEV.

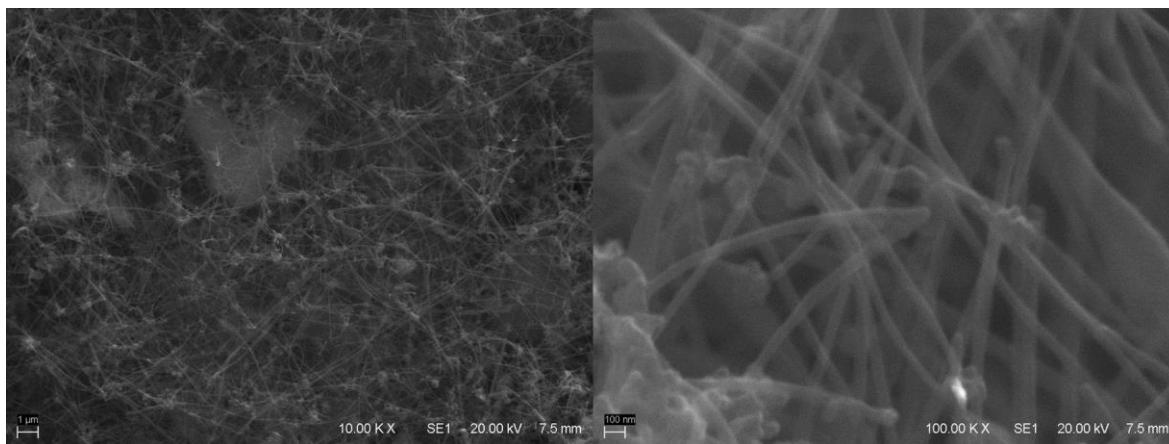


Figura 25. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de carbono comerciais não funcionalizados.

Os resultados da quantificação elemental por espectroscopia por dispersão em energia estão reportados na Tabela 10. A fração de metal observada nos catalisadores, com exceção do FeNT, está abaixo do esperado (15%) e do observado pela técnica de FAAS. Isso pode se dar pela inhomogeneidade dos materiais e pela contribuição da fita de carbono utilizada na SEM, aumentando a fração de carbono e reduzindo as demais.

Tabela 10. Quantificação elementar os catalisadores de nanotubos de carbono por EDS.

Catalisador	Teor de Carbono (%)	Teor de Oxigênio (%)	Teor de Metal (%)
FeNT	83,8%	6,5%	9,7%
FenNT	84,9%	9,7%	5,4%
CoNT	89,8%	5,8%	2,2%
ConNT	87,5%	5,0%	7,5%
NiNT	82,4%	10,1%	7,5%
NinNT	82,6%	10,5%	6,9%
CuNT	92,7%	3,0%	4,3%
CunNT	91,6%	4,7%	3,8%

5.2.1.8 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos nanotubos de carbono estão apresentados na Figura 28. São observadas duas vibrações características, a banda G, em aproximadamente 1570 cm^{-1} , e a banda D, em aproximadamente 1340 cm^{-1} . A vibração da banda G está associada à estrutura gráfica dos nanotubos de carbono, isto é, à simetria E_{2g} e ao estiramento tangencial ao plano das ligações C-C dos anéis hexagonais da estrutura gráfica. A simetria A_{1g} da vibração corresponde à expansão do anel de carbonos sp^2 , chamado modo de respiração da rede cristalina (*lattice breathing mode*), e é associada à banda D. Esse modo de respiração é, contudo, proibido em cristais ideais. Desta forma, a presença de defeitos estruturais na rede cristalina torna esse modo vibracional ativo ao Raman. Ademais, uma banda intensa, G' , é observada em aproximadamente 2680 cm^{-1} e corresponde ao segundo harmônico da banda D^{160–163}. As bandas com pouca resolução na região de $500\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao vidro da lâmina de microscopia utilizada como suporte na análise das amostras¹⁶⁴.

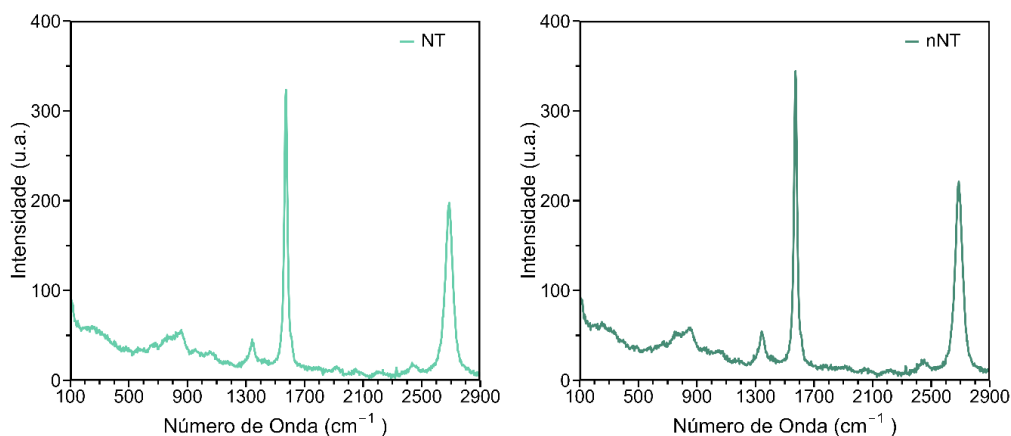


Figura 26. Espectros Raman dos catalisadores NT e nNT.

A qualidade estrutural dos nanotubos de carbono pode ser comparada a partir da razão das intensidades das bandas D e G, I_D/I_G . Este é um parâmetro que fornece uma forma de quantificar os defeitos da estrutura gráfica. Quanto maior for a razão I_D/I_G de um material gráfico, maior será a quantidade de defeitos em sua estrutura, isto é, de átomos de carbono com hibridização sp^{3162} . Os valores de posição e intensidade das bandas D, G e G', bem como da razão I_D/I_G de cada catalisador de nanotubos de carbono estão apresentados na Tabela 11. A razão I_D/I_G do catalisador NT foi de 0,234, foi muito superior à informada pela fabricante do material (Anexo B). Ademais, a incorporação dos óxidos metálicos aos

Tabela 11. Parâmetros obtidos a partir dos espectros Raman dos catalisadores de nanotubos de carbono.

Catalisador	Banda D		Banda G		I_D/I_G	Banda G'	
	Posição (cm^{-1})	I_D	Posição (cm^{-1})	I_G		Posição (cm^{-1})	$I_{G'}$
NT	1339	82,42	1570	352,83	0,234	2688	237,50
nNT	1342	89,25	1573	379,08	0,235	2688	256,08
FeNT	1352	145,50	1576	580,25	0,251	2694	408,00
FenNT	1339	166,00	1570	482,25	0,344	2683	296,67
CoNT	1346	150,75	1576	579,42	0,260	2691	418,67
ConNT	1349	141,33	1579	541,50	0,261	2694	391,83
NiNT	1349	168,50	1576	592,25	0,285	2691	416,92
NinNT	1349	168,58	1576	556,83	0,303	2694	384,25
CuNT	1352	156,25	1579	543,33	0,288	2697	409,25
CunNT	1346	127,08	1576	423,42	0,300	2694	284,25

nanotubos de carbono resultou em aumento significativo da razão I_D/I_G , evidenciando a criação de defeitos na estrutura dos nanotubos de carbono.

Além da caracterização da estrutura gráfitica dos nanotubos de carbono, a espectroscopia Raman pode também permitir a identificação da presença dos óxidos metálicos nos catalisadores. A hematita (Fe_2O_3) apresenta diversas transições ativas no Raman. As bandas em 211, 273 e 389 cm^{-1} foram observadas no espectro do catalisador FenNT¹⁶⁵. Uma banda em 685 cm^{-1} , atribuída ao modo A_{1g} do Co_3O_4 , pode ser observada nos espectros dos catalisadores CoNT e ConNT. As demais bandas desses óxidos metálicos não foram observadas nos espectros. Embora o espectro Raman do óxido de níquel (NiO) apresente bandas em 385, 559 e 1070 cm^{-1} e o óxido cúprico (CuO) em 279, 320 e 627 cm^{-1} , essas bandas não foram observadas nos espectros dos catalisadores de nanotubos de carbono¹⁶⁶. A dificuldade em observar as bandas Raman dos óxidos metálicos pode dar-se pela relativa baixa concentração dos metais nos catalisadores⁵³. A Figura 29 apresenta os espectros Raman dos catalisadores FenNT e CoNT, em que se pode observar as bandas referentes aos óxidos metálicos. Todos os espectros Raman dos catalisadores de nanotubos de carbono estão dispostos no Anexo H.

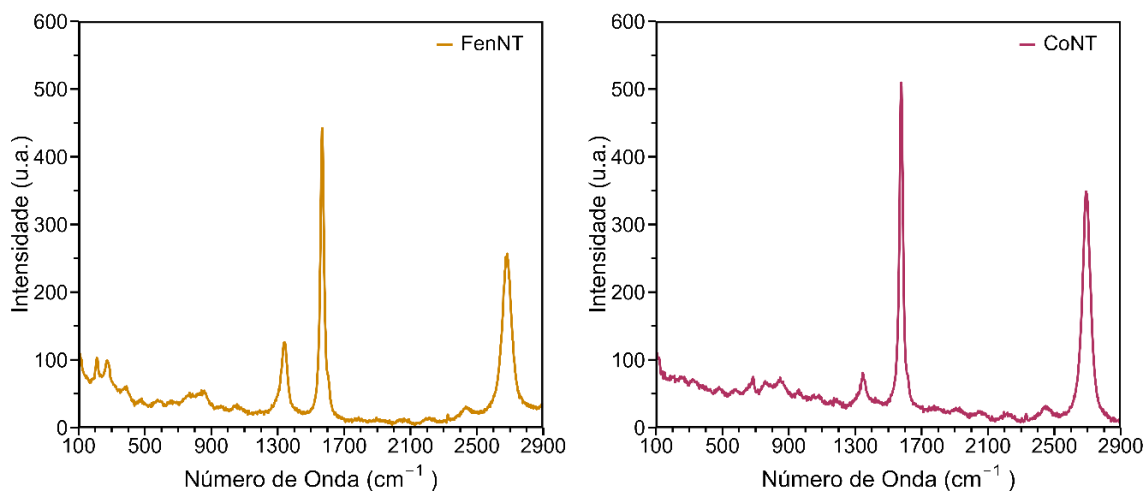


Figura 27. Espectros Raman dos catalisadores FenNT e CoNT.

5.2.1.9 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)

Os espectros exploratórios (*survey spectra*) de XPS, apresentados no Anexo I, revelam a presença dos sinais relativos ao C 1s e ao O 1s, bem como os sinais dos elétrons 2p dos respectivos metais de transição depositados. A composição elementar superficial dos catalisadores foi estimada a partir da integração das regiões dos sinais observados nos espectros e está apresentada na Tabela 12. A quantificação elementar dos catalisadores NT e nNT mostra o aumento da fração de oxigênio de 12,7% no CNT comercial (NT) para 21,7% no material após a funcionalização ácida (nNT). Essa alteração indica que, conforme esperado, o processo de funcionalização ácida foi capaz de incrementar a quantidade de grupos oxigenados na superfície dos nanotubos de carbono¹⁶⁷.

Tabela 12. Quantificação elementar a partir dos espectros de XPS de baixa resolução dos catalisadores de nanotubos de carbono. Fonte: Elaboração própria.

Catalisador	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Ferro (%)	Cobalto (%)	Níquel (%)	Cobre (%)
NT	87,0%	13,0%	-	-	-	-
nNT	78,5%	21,5%	-	-	-	-
FeNT	65,3%	24,6%	10,1%	-	-	-
FenNT	67,2%	27,3%	4,9%	-	-	-
CoNT	67,7%	25,6%	-	6,8%	-	-
ConNT	70,6%	17,5%	-	11,9%	-	-
NiNT	65,8%	23,4%	-	-	10,8%	-
NinNT	68,1%	21,8%	-	-	10,1%	-
CuNT	71,0%	19,1%	-	-	-	9,9%
CunNT	73,2%	24,0%	-	-	-	2,8%

A Tabela 11 revela também a quantificação elementar dos demais catalisadores, aqueles com os óxidos metálicos. Nesses casos, a fração de carbono detectado foi menor, haja visto que a presença dos óxidos metálicos resulta em aumento da fração de oxigênio e aparecimento da componente do metal. A quantificação dos metais nos catalisadores FeNT, ConNT, NiNT, NinNT e CuNT ficou próxima ao esperado, 10% em massa. Entretanto, os valores encontrados nos

catalisadores FenNT, CoNT e CunNT foi aquém do esperado. A quantificação elementar a partir dos espectros de baixa resolução deve ser analisada com cautela. Os valores encontrados podem destoar significativamente do esperado ou do observado por outras técnicas em decorrência ou da pouca concentração do elemento de interesse na superfície do material ou da dificuldade de realizar integração adequada quando a relação de intensidade do sinal analítico e do ruído são próximas. No presente caso, houve dificuldade em realizar a integração em alguns dos espectros.

Os espectros de alta resolução do C 1s foram utilizados para realizar a correção de carga e identificar a presença de grupos funcionais na superfície do material¹⁴⁰. O perfil assimétrico observado em todos os espectros obtidos dos catalisadores de nanotubos de carbono é característico de estruturas gráficas¹⁶⁸. O ajuste do pico considerou quatro ambientes químicos nos quais os carbonos estão inseridos: C=C, C-C, C-O/C=O e O-C=O. Estes picos são relativos à estrutura gráfica dos nanotubos de carbono, aos defeitos e à presença de grupos funcionais oxigenados^{140,141}. A Figura 30 apresenta os espectros de alta resolução do C 1s dos catalisadores NT e nNT e o ajuste das componentes.

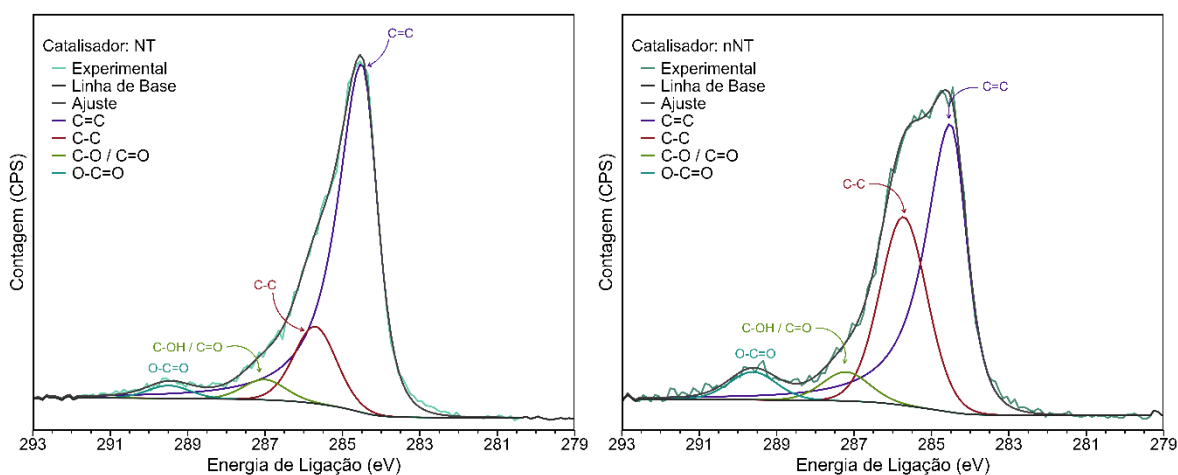


Figura 28. Espectros de XPS do C 1s dos catalisadores NT e nNT com ajuste das componentes.

A comparação dos espectros do C 1s dos catalisadores NT e nNT corrobora que a funcionalização dos nanotubos de carbono comerciais resultou em aumento das componentes associadas aos defeitos na estrutura grafítica (C-C) e aos grupos funcionais oxigenados (C-O / C=O e O-C=O). Os espectros do C 1s de todos os catalisadores de nanotubos de carbono estão dispostos no Anexo J. A quantificação da contribuição de cada componente, bem como as respectivas energias de ligação dessas, estão dispostas na Tabela 13. A introdução dos óxidos metálicos causou variações nessas componentes, dependendo da natureza do metal.

Tabela 13. Sumário das componentes do ajuste de picos dos espectros do C 1s dos catalisadores de nanotubos de carbono.

Catalisador	Componente C=C		Componente C-C		Componente C-O / C=O		Componente O-C=O	
	Energia de Ligação (eV)	Área	Energia de Ligação (eV)	Área	Energia de Ligação (eV)	Área	Energia de Ligação (eV)	Área
NT	284,5	78,6%	285,7	14,9%	287,0	4,0%	289,5	2,5%
nNT	284,5	56,1%	285,7	33,7%	287,2	5,2%	289,6	5,0%
FeNT	284,5	59,6%	285,7	32,2%	287,2	3,8%	289,6	4,4%
FenNT	284,5	51,1%	285,4	39,2%	287,0	5,2%	289,3	4,5%
CoNT	284,5	66,6%	285,7	22,3%	287,0	7,7%	289,3	3,5%
ConNT	284,5	76,4%	285,7	18,3%	287,0	2,7%	289,4	2,6%
NiNT	284,5	63,6%	285,5	28,3%	286,9	4,6%	289,3	3,6%
NinNT	284,5	66,1%	285,6	26,2%	286,9	4,2%	289,4	3,4%
CuNT	284,5	58,7%	285,6	32,2%	287,0	5,3%	289,4	3,9%
CunNT	284,5	65,1%	285,7	26,7%	286,9	5,5%	289,5	2,7%

A partir dos espectros de alta resolução do O 1s obteve-se a distinção do ambiente químico dos átomos de oxigênio dos catalisadores. Naqueles sem óxidos metálicos, os catalisadores NT e nNT, observou-se as componentes relativas a grupos funcionais oxigenados. Nos catalisadores com óxidos metálicos o ajuste de picos permitiu a diferenciação das componentes orgânicas, C-O e C=O, e inorgânica, óxido metálico¹⁶⁹. A Figura 31 apresenta os espectros do O 1s dos catalisadores NT e NinNT. Nestes espectros observa-se que a fração atribuída aos grupos funcionais orgânicos é similar em ambos os catalisadores. Contudo, o catalisador NinNT apresenta uma componente adicional em energia de ligação

inferior. Essa componente, em aproximadamente 530 eV, é típica de átomos de oxigênio da rede cristalina de óxidos metálicos^{169,170}. Os espectros de XPS do O 1s de todos os catalisadores estão dispostos no Anexo K. A Tabela 14 apresenta as componentes do espectro do O 1s dos catalisadores de nanotubos de carbono e a fração dessas no ajuste.

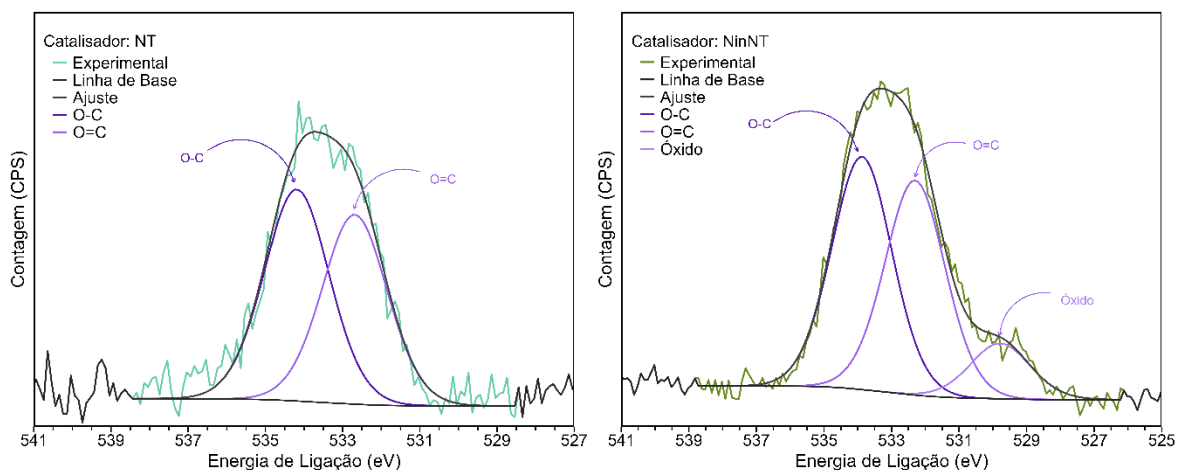


Figura 29. Espectros de XPS do O 1s dos catalisadores NT e NinNT.

Tabela 14. Sumário das componentes do ajuste de picos dos espectros do O 1s dos catalisadores de nanotubos de carbono.

Catalisador	Componente O-C		Componente O=C		Componente Óxido	
	Energia de Ligação (eV)	Área (%)	Energia de Ligação (eV)	Área (%)	Energia de Ligação (eV)	Área (%)
NT	534,2	52,8%	532,7	47,2%	-	-
nNT	534,5	45,5%	532,9	54,5%	-	-
FeNT	534,0	42,1%	532,2	42,7%	530,5	15,2%
FenNT	534,1	41,4%	532,6	44,4%	530,3	14,2%
CoNT	534,1	36,7%	532,8	45,0%	530,5	18,3%
ConNT	534,1	38,6%	532,6	47,7%	530,5	13,7%
NiNT	533,9	40,2%	532,2	43,1%	529,7	16,7%
NinNT	533,9	46,3%	532,3	42,7%	529,8	11,0%
CuNT	534,1	43,6%	532,6	47,3%	530,7	9,0%
CunNT	534,0	51,3%	532,5	42,2%	530,0	6,5%

Os espectros de alta resolução da região dos elétrons dos orbitais 2p dos metais de transição ferro, cobalto, níquel e cobre estão apresentados na Figura 32. Devido à baixa relação sinal-ruído, o espectro suavizado foi sobreposto a cada espectro original para auxiliar na visualização. A análise qualitativa dos espectros 2p dos metais de transição Fe, Co, Ni e Cu foi realizada a partir do perfil dos espectros e da energia de ligação dos picos. As energias de ligação do pico 2p_{3/2} dos metais estão relacionados na Tabela 15.

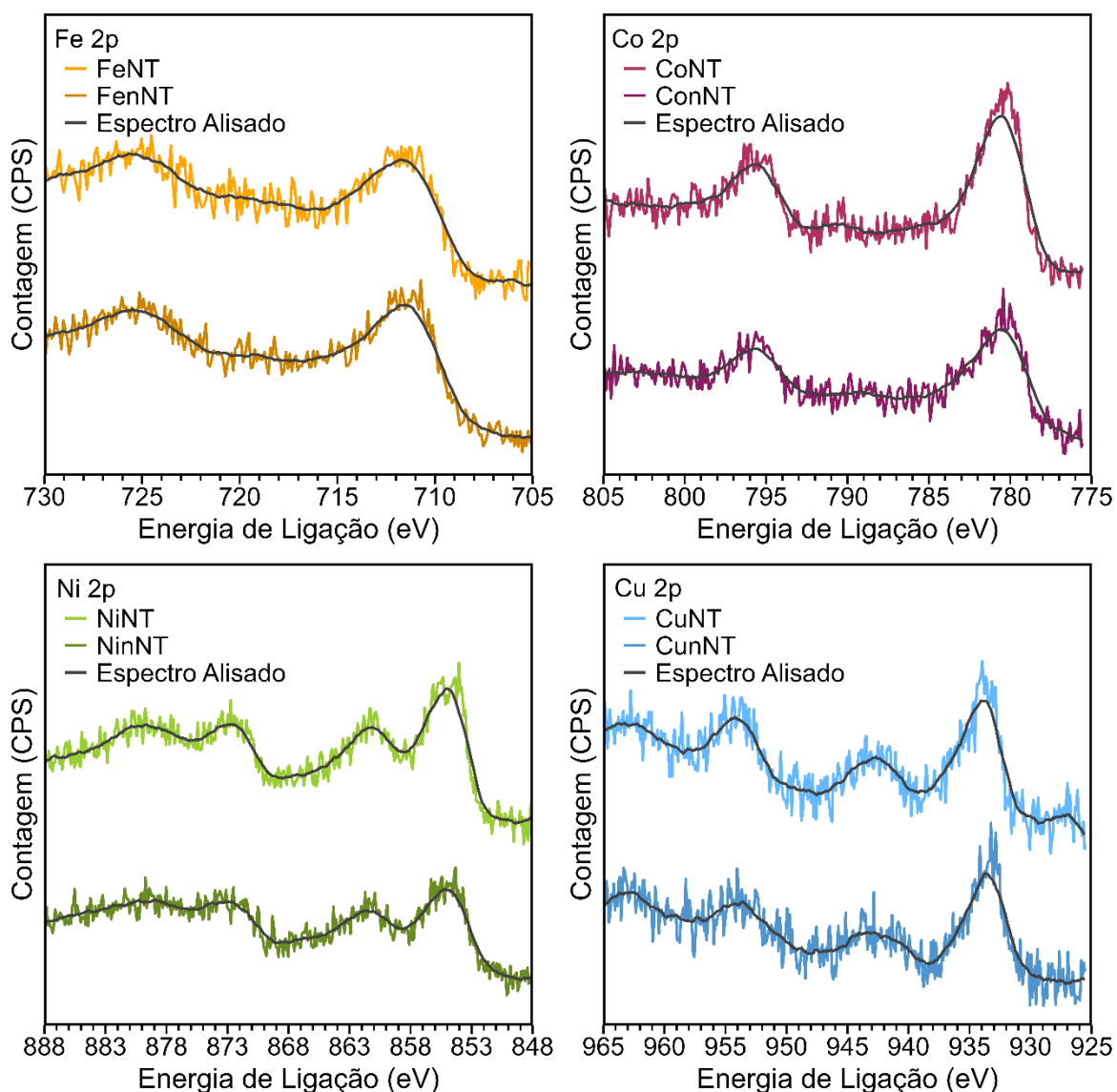


Figura 30. Espectros de XPS de alta resolução das regiões dos elétrons dos orbitais 2p dos metais Fe, Co, Ni e Cu presentes nos catalisadores de nanotubos de carbono.

O ferro depositado sobre os catalisadores FeNT e FenNT apresenta-se na forma de hematita (α -Fe₂O₃), conforme mostrado por difração de raios X. Nos espectros de XPS, observa-se a distinção do metal e dos óxidos metálicos pela posição do pico principal e dos picos satélites. A energia de ligação atribuída ao Fe 2p_{3/2} do ferro metálico (Fe⁰) é de aproximadamente 707 eV. Nos óxidos, a energia de ligação varia de 709 a 712 eV. A energia de ligação encontrada no nível Fe 2p_{3/2} nos catalisadores de nanotubos de carbono com ferro é de aproximadamente 711,7 eV, compatível com o publicado na literatura referente aos óxidos de ferro¹⁶⁹.

A energia de ligação do Co 2p_{3/2} em 780,4 eV é compatível com aquela observada com óxidos de cobalto, embora não possibilite a distinção das fases Co₃O₄ e CoO¹⁶⁹. De acordo com as análises por difração de raios X, contudo, o cobalto apresenta-se na forma de Co₃O₄. Os picos satélites decorrentes dos estados +2 e +3 podem ser observados em energia de ligação em torno de 790 eV, próximos ao pico 2p_{1/2}.

Os catalisadores NiNT e NinNT apresentaram perfis com picos compostos pela degenerescência do pico 2p em 2p_{3/2} e 2p_{1/2} acompanhados dos respectivos picos satélites em energia de ligação aproximadamente 8 eV superior. A energia de ligação do Ni 2p_{3/2} em 854,9 eV é compatível com os valores aceitos para Ni (II), desta forma indicando a presença do NiO^{171,172}.

O cobre metálico e os óxidos de cobre podem ser distinguidos com base na energia de ligação e na presença de picos satélite. O Cu(II) apresenta-se com energia de ligação de cerca de 0,5 eV maior do que a do Cu⁰, localizada em 933 eV. Além disso, os picos satélites são indicativos da presença do estado de oxidação +2¹⁷³.

Tabela 15. Sumário das energias de ligação dos elétrons dos orbitais $2p_{3/2}$ dos metais Fe, Co, Ni e Cu nos catalisadores de nanotubos de carbono.

Catalisador	Energia de Ligação (eV)	Energia de Ligação (eV)	Energia de Ligação (eV)
FeNT	711,7	NiNT	854,9
FenNT	711,6	NinNT	854,9
CoNT	780,4	CuNT	933,7
ConNT	780,4	CunNT	933,7

*Energias de ligação referentes aos elétrons do orbital $2p_{3/2}$ do metal

5.2.2 Avaliação dos Catalisadores na Redução Fotocatalítica do CO_2

5.2.2.1 Análise da Fase Gasosa

Os resultados de produção de monóxido de carbono (CO) e metano (CH_4) ao final de 180 min da reação de redução fotocatalítica do CO_2 estão apresentados na Tabela 16. Os produtos desejados foram obtidos em quantidades abaixo de $1 \mu\text{mol.g}^{-1}$ nas condições avaliadas. Os valores de rendimento foram abaixo do observado com sistemas similares relatados na literatura⁶¹⁻⁶⁷. Entretanto, essa comparação é difícil, uma vez que os trabalhos publicados utilizaram diferentes condições de reação, incluindo a quantidade de fótons fornecidos pela radiação em cada caso. No caso do presente trabalho, esse comportamento pode ser atribuído à capacidade dos CNT de absorver os fótons incidentes ou à insuficiência dos fótons fornecidos durante a reação. Desta forma, a formação dos estados excitados e a ativação do catalisador necessárias na redução do dióxido de carbono são mitigadas pelos nanotubos de carbono⁶⁶.

Diante dos resultados obtidos, foram propostas algumas alterações nas condições experimentais. A baixa disponibilidade de CO_2 em solução pode ser um fator influenciando negativamente a reação. Desta forma, a fim de deslocar o equilíbrio em direção aos produtos pelo aumento da disponibilidade de CO_2 , propôs-se a utilização de uma mistura de água e acetonitrila 1:1¹⁷⁴. Ademais, decidiu-se pelo aumento da quantidade de catalisador, de 10 mg para 30 mg, e pelo aumento

do tempo de irradiação, de 180 para 240 min. Contudo, não foi observado o aumento da conversão.

Tabela 16. Produção de monóxido de carbono e metano pelos catalisadores de nanotubos de carbono nas condições iniciais.

Catalisador	Monóxido de Carbono			Metano		
	$P_{\text{média}}$ ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo	$P_{\text{média}}$ ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo
NT	0,43	0,11	25%	0,30	0,04	13%
nNT	0,50	0,19	37%	0,26	0,02	6%
FeNT	0,53	0,08	15%	0,20	0,02	8%
FenNT	0,41	0,00	1%	0,22	0,05	22%
CoNT	0,90	0,03	3%	0,23	0,05	24%
ConNT	0,61	0,16	27%	0,22	0,10	45%
NiNT	0,52	0,00	1%	0,32	0,05	17%
NinNT	0,51	0,18	36%	0,23	0,03	13%
CuNT	0,41	0,02	5%	0,23	0,03	14%
CunNT	0,46	0,29	63%	0,24	0,00	0%

Foram também avaliados o metanol (MeOH) e a trietanolamina (TEOA) como agentes de sacrifício para favorecer a fotorredução do CO_2 . Nesse caso, foi empregada uma mistura 9:1 de água e agente de sacrifício, mantendo as demais condições iniciais inalteradas. O MeOH não foi capaz de promover a reação. A TEOA favoreceu a produção de CO e CH_4 , além de possibilitar a formação de H_2 , produto não observado sem o agente de sacrifício. A obtenção de H_2 ainda indica a competição entre a redução do CO_2 e a cisão da água (*water splitting*). Conforme indicado pelas equações 5 a 11, a obtenção de H_2 pela redução do H^+ produzido na oxidação da água pode ser mais favorável que as reações de redução do CO_2 . A Tabela 17 apresenta os resultados obtidos com o uso de TEOA.

Tabela 17. Produção de hidrogênio, monóxido de carbono e metano obtida por redução fotocatalítica de CO₂ com uso de TEOA e o catalisador NinNT.

Tempo (min)	[H ₂] (μmol.g ⁻¹)	[CO] (μmol.g ⁻¹)	[CH ₄] (μmol.g ⁻¹)
0	0,00	0,13	0,07
60	2,56	0,76	0,28
120	6,62	2,18	1,05
180	7,82	3,04	1,26

Embora a TEOA seja amplamente utilizada em reações fotocatalíticas e sua função como agente doador de elétrons e sumidouro de vacâncias seja extensivamente relatado¹⁷⁵⁻¹⁷⁸, Liu e colaboradores publicaram um estudo mostrando que a TEOA pode ter tido seu verdadeiro papel ignorado anteriormente. Os autores apresentam que o grupo hidroxila da TEOA é, na verdade, o sítio ativo da fotorredução do CO₂¹⁷⁹.

5.2.2.2 Análise da Fase Líquida

A análise da fase líquida da reação de fotorredução do dióxido de carbono por HPLC-UV-IR permite quantificar a formação de ácidos orgânicos de cadeia curta, tal como o ácido acético e o ácido oxálico, e de metanol. Entretanto, as análises químicas por essa técnica mostraram que esses produtos não foram formados.

5.2.2.3 Estudo de Lixiviação

A análise da fase líquida por espectrometria de absorção atômica permitiu avaliar a lixiviação de óxidos metálicos pelos fotocatalisadores durante a reação de redução do CO₂. A Tabela 18 apresenta os resultados da quantificação de metais na fase líquida da reação.

Os catalisadores de ferro, cobalto e cobre apresentaram baixa lixiviação. Aproximadamente 5% da massa de metal dos catalisadores foi lixiviada, com exceção do catalisador FenNT, que apresentou lixiviação de 0,36%. Nota-se também que a lixiviação dos óxidos de ferro e cobre foi menor nos catalisadores funcionalizados, indicando a melhor estabilização desses óxidos na superfície dos

nanotubos de carbono. A estabilização do óxido de cobalto parece não ser significativamente afetada pelos grupos funcionais. Ademais, observou-se maior intensidade na lixiviação dos catalisadores de níquel. O catalisador sem funcionalização NiNT perdeu 9,54% de sua massa de metal ao longo da reação. A lixiviação do níquel de 21,70% no catalisador funcionalizado mostrou que, de forma contrária ao observado como os outros metais, a incorporação de grupos funcionais não foi efetiva na estabilização do óxido de níquel na superfície dos nanotubos de carbono.

Tabela 18. Estudo de lixiviação dos catalisadores de nanotubos de carbono.

Catalisador	Teor Experimental do Catalisador (% m.m ⁻¹)	Teor em Solução (mg.L ⁻¹)	Teor Lixiviado do Catalisador (%)
FeNT	10,05	4,14	4,12%
FenNT	9,54	0,34	0,36%
CoNT	10,42	5,49	5,27%
ConNT	9,73	5,18	5,32%
NiNT	10,65	10,17	9,54%
NinNT	9,86	21,40	21,70%
CuNT	10,80	6,69	6,19%
CunNT	11,05	3,86	3,49%

6 Conclusões

- Nanotubos de carbono podem ser obtidos por deposição química a vapor de metano sobre catalisadores de óxido de ferro suportado em alumina após etapa de redução com hidrogênio nas condições de 700 °C por 30 min sob fluxo de metano em nitrogênio. O aumento da temperatura de 700 °C para 900 °C favorece a formação desses materiais.
- A funcionalização com ácido nítrico modifica a estrutura dos nanotubos de carbono comerciais, inserindo grupos funcionais oxigenados, mas não afetando a área superficial específica. O mesmo comportamento foi apresentado pelos catalisadores de óxidos de ferro, cobalto, níquel ou cobre suportado em nanotubos de carbono.
- Os catalisadores com óxidos de ferro, cobalto ou níquel suportados em nanotubos de carbono comerciais exibiram nanopartículas abaixo de 10 nm e áreas superficiais específicas superiores ao suporte. Por outro lado, as nanopartículas de óxido de cobre são maiores e a área superficial específica do catalisador não foi alterada. .
- A incorporação de óxidos metálicos (Fe, Co, Ni e Cu) na superfície dos nanotubos de carbono comerciais, funcionalizados ou não, também aumentam o intervalo de banda dos catalisadores em aproximadamente 0,1 eV. A funcionalização do suporte também produz esse efeito.
- Os catalisadores de óxidos metálicos (Fe, Co, Ni e Cu) suportados em nanotubos de carbono apresentam baixa produção de CO e CH₄ (<1 μmol.g⁻¹) na redução fotocatalítica do dióxido de carbono. Ademais, a produção de compostos orgânicos de cadeia curta em fase aquosa não foi observada.
- O uso de TEOA como agente de sacrifício promoveu a redução fotocatalítica do CO₂, possibilitando a formação de hidrogênio e o aumento na produção de CO e CH₄, em presença de catalisadores de

óxidos metálicos (Fe, Co, Ni e Cu) suportados em nanotubos de carbono

- Todos os óxidos metálicos (Fe, Co, Ni e Cu) suportados em nanotubos de carbono são lixiviados durante a redução do CO₂. Entretanto, os óxidos ferro e cobre são mais bem estabilizados sobre nanotubos de carbono funcionalizados. O óxido de níquel torna-se mais lábil e o óxido de cobalto não é afetado pela funcionalização.

7 Referências Bibliográficas

1. Landes, D. S. *The Unbound Prometheus*. (Cambridge University Press, 2003).
2. Cordes, C. Long-term developments in human labor and their political implications. *Revue de philosophie économique* **Vol. 10**, 81–108 (2009).
3. Wrigley, E. A. Energy and the English Industrial Revolution. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **371**, 20110568 (2013).
4. Hofmann, D. J., Butler, J. H. & Tans, P. P. A new look at atmospheric carbon dioxide. *Atmos Environ* **43**, 2084–2086 (2009).
5. Hashimoto, K. Global Temperature and Atmospheric Carbon Dioxide Concentration. in 5–17 (2019). doi:10.1007/978-981-13-8584-1_3.
6. Keeling, C. D. Climate change and carbon dioxide: An introduction. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **94**, 8273–8274 (1997).
7. Resolution 4 (EC-XL) - Intergovernmental Panel on Climate Change. Preprint at https://archive.ipcc.ch/docs/WMO_resolution4_on_IPCC_1988.pdf (1988).
8. UNEP GC-14 Decision IPCC 1987. Preprint at https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2019/02/UNEP_GC-14_decision_IPCC_1987.pdf (1987).
9. Kyoto Protocol. https://unfccc.int/kyoto_protocol.
10. Maamoun, N. The Kyoto protocol: Empirical evidence of a hidden success. *J Environ Econ Manage* **95**, 227–256 (2019).
11. Organização das Nações Unidas (ONU). Objetivos do Desenvolvimento Sustentável. <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>.
12. Organização das Nações Unidas (ONU). Acordo de Paris sobre o Clima. <https://brasil.un.org/pt-br/88191-acordo-de-paris-sobre-o-clima> (2015).

13. Védrine, J. C. Fundamentals of heterogeneous catalysis. in *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis* 1–41 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-12-811631-9.00001-6.
14. Vogt, C. Structure Sensitivity in Catalysis. (Universiteit Utrecht, 2020).
15. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
16. *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*. (Springer London, 2013). doi:10.1007/978-1-4471-5061-9.
17. Habisreutinger, S. N., Schmidt-Mende, L. & Stolarczyk, J. K. Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ and Other Semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition* **52**, 7372–7408 (2013).
18. Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S. & Honda, K. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature* **277**, 637–638 (1979).
19. *Heterogeneous Photocatalysis*. (Springer Berlin Heidelberg, 2016). doi:10.1007/978-3-662-48719-8.
20. Chang, X., Wang, T. & Gong, J. CO₂ photo-reduction: insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts. *Energy Environ Sci* **9**, 2177–2196 (2016).
21. Chen, J., Tang, H., Sun, Z. & Duan, L. Recent progress and challenges in heterogeneous CO₂ catalytic activation. *Curr Opin Green Sustain Chem* **39**, 100720 (2023).
22. Herrmann, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Appl Catal B* **99**, 461–468 (2010).
23. Banerjee, S. *et al.* New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis. *J Phys Chem Lett* **5**, 2543–2554 (2014).
24. Hirsch, A. The era of carbon allotropes. *Nat Mater* **9**, 868–871 (2010).

25. Robertson, J. Amorphous carbon. *Adv Phys* **35**, 317–374 (1986).
26. Kim, I. *et al.* Amorphous Carbon Films for Electronic Applications. *Advanced Materials* 2204912 (2022) doi:10.1002/adma.202204912.
27. Schwander, M. & Partes, K. A review of diamond synthesis by CVD processes. *Diam Relat Mater* **20**, 1287–1301 (2011).
28. Hirsch, A. *The Chemistry of Fullerenes*. (Wiley-VCH, 1994).
29. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162–163 (1985).
30. Chung, D. D. L. Graphite. *J Mater Sci* **37**, 1475–1489 (2002).
31. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat Mater* **6**, 183–191 (2007).
32. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (1979)* **306**, 666–669 (2004).
33. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
34. Monthieux, M. & Kuznetsov, V. L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon N Y* **44**, 1621–1623 (2006).
35. Radushkevich, L. V. & Lukyanovich, V. M. O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zurn. Fisic. Chim.* **26**, 88–95 (1952).
36. Oberlin, A., Endo, M. & Koyama, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J Cryst Growth* **32**, 335–349 (1976).
37. Zhou, W., Bai, X., Wang, E. & Xie, S. Synthesis, Structure, and Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Advanced Materials* **21**, 4565–4583 (2009).
38. Yan, Y. *et al.* Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications. *Chem Soc Rev* **44**, 3295–3346 (2015).

39. Yang, F. *et al.* Chirality Pure Carbon Nanotubes: Growth, Sorting, and Characterization. *Chem Rev* **120**, 2693–2758 (2020).
40. Baughman, R. H., Zakhidov, A. A. & de Heer, W. A. Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. *Science (1979)* **297**, 787–792 (2002).
41. Abdalla, S., Al-Marzouki, F., Al-Ghamdi, A. A. & Abdel-Daiem, A. Different Technical Applications of Carbon Nanotubes. *Nanoscale Res Lett* **10**, 358 (2015).
42. Kumar, A., Sharma, K. & Dixit, A. R. A review on the mechanical properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene. *Carbon Letters* **31**, 149–165 (2021).
43. Andreas Hirsch. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angewandte Chemie* **41**, 1853–1859 (2002).
44. Wei, X., Wang, M.-S., Bando, Y. & Golberg, D. Thermal stability of carbon nanotubes probed by anchored tungsten nanoparticles. *Sci Technol Adv Mater* **12**, 044605 (2011).
45. Sun, C. Q., Bai, H. L., Tay, B. K., Li, S. & Jiang, E. Y. Dimension, Strength, and Chemical and Thermal Stability of a Single C–C Bond in Carbon Nanotubes. *J Phys Chem B* **107**, 7544–7546 (2003).
46. Kim, Y. A. *et al.* Thermal stability and structural changes of double-walled carbon nanotubes by heat treatment. *Chem Phys Lett* **398**, 87–92 (2004).
47. Kumanek, B. & Janas, D. Thermal conductivity of carbon nanotube networks: a review. *J Mater Sci* **54**, 7397–7427 (2019).
48. Gifford, B. J. Functionalized Carbon Nanotube Excited States and Optical Properties. in 181–207 (2019). doi:10.1021/bk-2019-1331.ch008.
49. Jain, N., Gupta, E. & Kanu, N. J. Plethora of Carbon Nanotubes Applications in Various Fields – A State-of-the-Art-Review. *Smart Science* **10**, 1–24 (2022).

50. Li, Q., Chen, L. & Lu, G. Visible-Light-Induced Photocatalytic Hydrogen Generation on Dye-Sensitized Multiwalled Carbon Nanotube/Pt Catalyst. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 11494–11499 (2007).
51. Zhang, J. *et al.* Recent Progress on Carbon-Nanotube-Based Materials for Photocatalytic Applications: A Review. *Solar RRL* **6**, 2200243 (2022).
52. Dillon, A. C. Carbon Nanotubes for Photoconversion and Electrical Energy Storage. *Chem Rev* **110**, 6856–6872 (2010).
53. Liao, Q., Sun, J. & Gao, L. Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe₂O₃ catalysts. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **345**, 95–100 (2009).
54. Xiong, P., Fu, Y., Wang, L. & Wang, X. Multi-walled carbon nanotubes supported nickel ferrite: A magnetically recyclable photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of phenols. *Chemical Engineering Journal* **195–196**, 149–157 (2012).
55. Al-Musawi, T. J., Rajiv, P., Mengelizadeh, N., Sadat Arghavan, F. & Balarak, D. Photocatalytic efficiency of CuNiFe₂O₄ nanoparticles loaded on multi-walled carbon nanotubes as a novel photocatalyst for ampicillin degradation. *J Mol Liq* **337**, 116470 (2021).
56. Ye, S. *et al.* Photocatalytic performance of multi-walled carbon nanotube/BiVO₄ synthesized by electro-spinning process and its degradation mechanisms on oxytetracycline. *Chemical Engineering Journal* **373**, 880–890 (2019).
57. Tariq, M. *et al.* Removal of Rhodamine B dye from aqueous solutions using photo-Fenton processes and novel Ni-Cu@MWCNTs photocatalyst. *J Mol Liq* **312**, 113399 (2020).
58. Kim, J. R. & Kan, E. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of methylene blue using CdS-carbon nanotube/TiO₂ under visible light. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **21**, 644–652 (2015).

59. Shen, R. *et al.* Carbon Nanotube-Supported Cu₃P as High-Efficiency and Low-Cost Cocatalysts for Exceptional Semiconductor-Free Photocatalytic H₂ Evolution. *ACS Sustain Chem Eng* **7**, 3243–3250 (2019).
60. Suryawanshi, A. *et al.* Doubling of photocatalytic H₂ evolution from g-C₃N₄ via its nanocomposite formation with multiwall carbon nanotubes: Electronic and morphological effects. *Int J Hydrogen Energy* **37**, 9584–9589 (2012).
61. Abou Asi, M. *et al.* Visible-light-harvesting reduction of CO₂ to chemical fuels with plasmonic Ag@AgBr/CNT nanocomposites. *Catal Today* **216**, 268–275 (2013).
62. Lashgari, M. & Soodi, S. CO₂ conversion into methanol under ambient conditions using efficient nanocomposite photocatalyst/solar-energy materials in aqueous medium. *RSC Adv* **10**, 15072–15078 (2020).
63. Lashgari, M., Soodi, S. & Zeinalkhani, P. Photocatalytic back-conversion of CO₂ into oxygenate fuels using an efficient ZnO/CuO/carbon nanotube solar-energy-material: Artificial photosynthesis. *Journal of CO₂ Utilization* **18**, 89–97 (2017).
64. Fu, Z.-C. *et al.* Highly Efficient Photocatalytic System Constructed from CoP/Carbon Nanotubes or Graphene for Visible-Light-Driven CO₂ Reduction. *Chemistry - A European Journal* **24**, 4273–4278 (2018).
65. Fang, Z. *et al.* Comparison of catalytic activity of carbon-based AgBr nanocomposites for conversion of CO₂ under visible light. *Journal of Saudi Chemical Society* **18**, 299–307 (2014).
66. Shu, M., Zhang, Z., Dong, Z. & Xu, J. CsPbBr₃ perovskite quantum dots anchored on multiwalled carbon nanotube for efficient CO₂ photoreduction. *Carbon N Y* **182**, 454–462 (2021).
67. Ishii, Y. *et al.* Ultra-fine metal particles dispersed on single-walled carbon nanotubes for energy devices. *J Mater Sci* **57**, 4300–4310 (2022).

68. Shoukat, R. & Khan, M. I. Carbon nanotubes: a review on properties, synthesis methods and applications in micro and nanotechnology. *Microsystem Technologies* **27**, 4183–4192 (2021).
69. Terranova, M. L., Sessa, V. & Rossi, M. The World of Carbon Nanotubes: An Overview of CVD Growth Methodologies. *Chemical Vapor Deposition* **12**, 315–325 (2006).
70. Kumar, M. & Ando, Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *J Nanosci Nanotechnol* **10**, 3739–3758 (2010).
71. Li, M. *et al.* Metallic Catalysts for Structure-Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Top Curr Chem* **375**, 29 (2017).
72. Lim, X.-X., Low, S.-C. & Oh, W.-D. A critical review of heterogeneous catalyst design for carbon nanotubes synthesis: Functionalities, performances, and prospects. *Fuel Processing Technology* **241**, 107624 (2023).
73. Tessonier, J.-P. & Su, D. S. Recent Progress on the Growth Mechanism of Carbon Nanotubes: A Review. *ChemSusChem* **4**, 824–847 (2011).
74. Ding, F. & Bolton, K. The importance of supersaturated carbon concentration and its distribution in catalytic particles for single-walled carbon nanotube nucleation. *Nanotechnology* **17**, 543–548 (2006).
75. Schaper, A. K., Hou, H., Greiner, A. & Phillipp, F. The role of iron carbide in multiwalled carbon nanotube growth. *J Catal* **222**, 250–254 (2004).
76. Yoshida, H., Takeda, S., Uchiyama, T., Kohno, H. & Homma, Y. Atomic-Scale In-situ Observation of Carbon Nanotube Growth from Solid State Iron Carbide Nanoparticles. *Nano Lett* **8**, 2082–2086 (2008).
77. Ding, L. P. *et al.* Why Carbon Nanotubes Grow. *J Am Chem Soc* **144**, 5606–5613 (2022).

78. Henao, W. *et al.* Selective synthesis of carbon nanotubes by catalytic decomposition of methane using Co-Cu/cellulose derived carbon catalysts: A comprehensive kinetic study. *Chemical Engineering Journal* **404**, 126103 (2021).
79. Liu, Q. *et al.* Growth mechanism and kinetics of vertically aligned carbon nanotube arrays. *EcoMat* **3**, (2021).
80. Cho, W., Schulz, M. & Shanov, V. Growth termination mechanism of vertically aligned centimeter long carbon nanotube arrays. *Carbon N Y* **69**, 609–620 (2014).
81. Qin, J. *et al.* Synthesis and growth mechanism of carbon nanotubes growing on carbon fiber surfaces with improved tensile strength. *Nanotechnology* **29**, 395602 (2018).
82. Szabó, A. *et al.* Influence of synthesis parameters on CCVD growth of vertically aligned carbon nanotubes over aluminum substrate. *Sci Rep* **7**, 9557 (2017).
83. Yuan, J. *et al.* Effect of the pore structure of coal-based activated carbon and hydrogen addition on methane decomposition for the preparation of carbon nanotubes. *Vacuum* **207**, 111584 (2023).
84. Kim, M.-J. *et al.* Fabrication of carbon nanotube with high purity and crystallinity by methane decomposition over ceria-supported catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **119**, 315–326 (2023).
85. Kong, J., Cassell, A. M. & Dai, H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. *Chem Phys Lett* **292**, 567–574 (1998).
86. Su, M., Zheng, B. & Liu, J. A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity. *Chem Phys Lett* **322**, 321–326 (2000).

87. Harutyunyan, A. R., Pradhan, B. K., Kim, U. J., Chen, G. & Eklund, P. C. CVD Synthesis of Single Wall Carbon Nanotubes under “Soft” Conditions. *Nano Lett* **2**, 525–530 (2002).
88. Allaedini, G., Aminayi, P. & Tasirin, S. M. Methane decomposition for carbon nanotube production: Optimization of the reaction parameters using response surface methodology. *Chemical Engineering Research and Design* **112**, 163–174 (2016).
89. Kim, W. *et al.* Synthesis of Ultralong and High Percentage of Semiconducting Single-walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett* **2**, 703–708 (2002).
90. Hussain, A. *et al.* Floating catalyst CVD synthesis of single walled carbon nanotubes from ethylene for high performance transparent electrodes. *Nanoscale* **10**, 9752–9759 (2018).
91. Zhang, C. *et al.* In-situ preparation of carbon nanotubes on CuO nanowire via chemical vapor deposition and their growth mechanism investigation. *Vacuum* **204**, 111337 (2022).
92. Gakis, G. P., Termine, S., Trompeta, A.-F. A., Aviziotis, I. G. & Charitidis, C. A. Unraveling the mechanisms of carbon nanotube growth by chemical vapor deposition. *Chemical Engineering Journal* **445**, 136807 (2022).
93. Ibrahim, E. M. M. *et al.* Synthesis, characterization, and electrical properties of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes with different nitrogen content. *Diam Relat Mater* **19**, 1199–1206 (2010).
94. Bepete, G. *et al.* The use of aliphatic alcohol chain length to control the nitrogen type and content in nitrogen doped carbon nanotubes. *Carbon N Y* **52**, 316–325 (2013).
95. Yang, Z., Xia, Y. & Mokaya, R. Aligned N-Doped Carbon Nanotube Bundles Prepared via CVD Using Zeolite Substrates. *Chemistry of Materials* **17**, 4502–4508 (2005).

96. Giannakopoulou, T. *et al.* Effect of processing temperature on growing bamboo-like carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Mater Today Chem* **19**, 100388 (2021).
97. Wulan, P. P. D. K., Fathony, A. & Ulfa, A. S. Utilization of camphor as an alternative carbon source for the synthesis of carbon nanotubes using floating catalyst. *J Phys Conf Ser* **1349**, 012059 (2019).
98. Asli, N. A. *et al.* Mechanism of vertically arrays of carbon nanotubes by camphor based catalysed in-situ growth. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **30**, 476–486 (2022).
99. Okotrub, A. V. *et al.* Distribution of Iron Nanoparticles in Arrays of Vertically Aligned Carbon Nanotubes Grown by Chemical Vapor Deposition. *Materials* **15**, 6639 (2022).
100. Lim, Y. D. *et al.* Enhanced Carbon Nanotubes Growth Using Nickel/Ferrocene-Hybridized Catalyst. *ACS Omega* **2**, 6063–6071 (2017).
101. Shukrullah, S., Mohamed, N. M., Naz, M. Y. & Shaharun, M. S. Synthesis and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotubes Using Ferrocene and Aluminum Oxide/Iron Nitrate Catalysts. *Anal Lett* **48**, 340–348 (2015).
102. Liu, H. *et al.* Structural and morphological control of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes. *Carbon N Y* **48**, 1498–1507 (2010).
103. Li, Q., Yan, H., Zhang, J. & Liu, Z. Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition. *Carbon N Y* **42**, 829–835 (2004).
104. Li, Y. *et al.* Sulfur–nitrogen doped multi walled carbon nanotubes composite as a cathode material for lithium sulfur batteries. *Int J Hydrogen Energy* **39**, 16073–16080 (2014).
105. Cao, Y. *et al.* Nitrogen-, phosphorous- and boron-doped carbon nanotubes as catalysts for the aerobic oxidation of cyclohexane. *Carbon N Y* **57**, 433–442 (2013).

106. Nxumalo, E. N., Nyamori, V. O. & Coville, N. J. CVD synthesis of nitrogen doped carbon nanotubes using ferrocene/aniline mixtures. *J Organomet Chem* **693**, 2942–2948 (2008).
107. Kim, J. H., Ko, Y., Kim, Y. A., Kim, K. S. & Yang, C.-M. Sulfur-doped carbon nanotubes as a conducting agent in supercapacitor electrodes. *J Alloys Compd* **855**, 157282 (2021).
108. Eveleens, C. A., Irle, S. & Page, A. J. How does acetonitrile modulate single-walled carbon nanotube diameter during CVD growth? *Carbon N Y* **146**, 535–541 (2019).
109. Ding, Y., Zeng, M. & Fu, L. Low-temperature synthesis of sp² carbon nanomaterials. *Sci Bull (Beijing)* **64**, 1817–1829 (2019).
110. Shudin, N. H. *et al.* The role of solid, liquid and gaseous hydrocarbon precursors on chemical vapor deposition grown carbon nanomaterials' growth temperature. *Synth Met* **274**, 116735 (2021).
111. Hasnan, N. S. N. *et al.* Recent developments in methane decomposition over heterogeneous catalysts: an overview. *Mater Renew Sustain Energy* **9**, 8 (2020).
112. Sengupta, J., Jana, A., Singh, N. D. P. & Jacob, C. Effect of growth temperature on the CVD grown Fe filled multi-walled carbon nanotubes using a modified photoresist. (2020) doi:10.1016/j.materresbull.2010.05.017.
113. Liu, W.-W., Aziz, A., Chai, S.-P., Mohamed, A. R. & Tye, C.-T. The effect of carbon precursors (methane, benzene and camphor) on the quality of carbon nanotubes synthesised by the chemical vapour decomposition. *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct* **43**, 1535–1542 (2011).
114. Zhao, N., He, C., Jiang, Z., Li, J. & Li, Y. Fabrication and growth mechanism of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition. *Mater Lett* **60**, 159–163 (2006).

115. Andrews, R., Jacques, D., Qian, D. & Rantell, T. Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application. *Acc Chem Res* **35**, 1008–1017 (2002).
116. Dündar-Tekkaya, E. & Karatepe, N. Effect of Reaction Time, Weight Ratio, and Type of Catalyst on the Yield of Single-Wall Carbon Nanotubes Synthesized by Chemical Vapor Deposition of Acetylene. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **23**, 535–541 (2015).
117. Lin, J. *et al.* Investigation of the parameters of carbon nanotube growth on zirconium diboride supported Ni catalyst via CVD. *Diam Relat Mater* **115**, 108347 (2021).
118. Sinha, A. K., Hwang, D. W. & Hwang, L.-P. A novel approach to bulk synthesis of carbon nanotubes filled with metal by a catalytic chemical vapor deposition method. *Chem Phys Lett* **332**, 455–460 (2000).
119. Malgas, G. F., Arendse, C. J., Cele, N. P. & Cummings, F. R. Effect of mixture ratios and nitrogen carrier gas flow rates on the morphology of carbon nanotube structures grown by CVD. *J Mater Sci* **43**, 1020–1025 (2008).
120. Tu, S., Wang, Q. & Ramachandran, C. S. Parametric investigation of in-situ synthesis of carbon nanotubes on Al₂O₃ powder by the rotary chemical vapor deposition method. *Ceram Int* **48**, 28258–28267 (2022).
121. Shah, K. A. & Tali, B. A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Mater Sci Semicond Process* **41**, 67–82 (2016).
122. Öncel, Ç. & Yürüm, Y. Carbon Nanotube Synthesis via the Catalytic CVD Method: A Review on the Effect of Reaction Parameters. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **14**, 17–37 (2006).
123. Terrado, E. *et al.* Aligned carbon nanotubes grown on alumina and quartz substrates by a simple thermal CVD process. *Diam Relat Mater* **15**, 1059–1063 (2006).

124. Wang, Y. *et al.* Precise Identification of the Active Phase of Cobalt Catalyst for Carbon Nanotube Growth by *In Situ* Transmission Electron Microscopy. *ACS Nano* **14**, 16823–16831 (2020).
125. Allaedini, G., Tasirin, S. M. & Aminayi, P. Synthesis of CNTs via chemical vapor deposition of carbon dioxide as a carbon source in the presence of NiMgO. *J Alloys Compd* **647**, 809–814 (2015).
126. Ali, I. *et al.* A new approach to the economic synthesis of multi-walled carbon nanotubes using a Ni/MgO catalyst. *Mater Chem Phys* **261**, 124234 (2021).
127. Fan, M. T., Lin, J. D., Zhang, H. B. & Liao, D. W. In situ growth of carbon nanotubes on Ni/MgO: a facile preparation of efficient catalysts for the production of synthetic natural gas from syngas. *Chemical Communications* **51**, 15720–15723 (2015).
128. Torres, D., Pinilla, J. L. & Suelves, I. Cobalt doping of α -Fe/Al₂O₃ catalysts for the production of hydrogen and high-quality carbon nanotubes by thermal decomposition of methane. *Int J Hydrogen Energy* **45**, 19313–19323 (2020).
129. Alcázar, H. E. *et al.* Production and characterization of carbon nanotubes by methane decomposition over Ni–Fe/Al₂O₃ catalyst and its application as nanofillers in polypropylene matrix. *Mater Res Express* **8**, 115001 (2021).
130. Alcázar, H. E. *et al.* Production and characterization of carbon nanotubes by methane decomposition over Ni–Fe/Al₂O₃ catalyst and its application as nanofillers in polypropylene matrix. *Mater Res Express* **8**, 115001 (2021).
131. Yahyazadeh, A. & Khoshandam, B. Carbon nanotube synthesis via the catalytic chemical vapor deposition of methane in the presence of iron, molybdenum, and iron–molybdenum alloy thin layer catalysts. *Results Phys* **7**, 3826–3837 (2017).
132. Qian, W. *et al.* Effect of adding nickel to iron–alumina catalysts on the morphology of as-grown carbon nanotubes. *Carbon N Y* **41**, 2487–2493 (2003).

133. Karousis, N., Tagmatarchis, N. & Tasis, D. Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes. *Chem Rev* **110**, 5366–5397 (2010).
134. Adamska, M. & Narkiewicz, U. Fluorination of Carbon Nanotubes – A Review. *J Fluor Chem* **200**, 179–189 (2017).
135. Martins, A. R. Desenvolvimento de Catalisadores de Platina suportada em Óxido de Alumínio e Magnésio para Reforma a Vapor do Gás Natural. (Universidade Federal da Bahia, 2010).
136. Tsoufis, T. *et al.* Controlled preparation of carbon nanotube–iron oxide nanoparticle hybrid materials by a modified wet impregnation method. *Journal of Nanoparticle Research* **15**, 1924 (2013).
137. Esteves, L. M., Oliveira, H. A., Xing, Y. & Passos, F. B. Cobalt supported on carbon nanotubes for methane chemical vapor deposition for the production of new carbon nanotubes. *New Journal of Chemistry* **45**, 14218–14226 (2021).
138. Mahmoudi Alemi, F., Mousavi Dehghani, S. A., Rashidi, A., Hosseinpour, N. & Mohammadi, S. Synthesize of MWCNT-Fe₂O₃ nanocomposite for controlling formation and growth of asphaltene particles in unstable crude oil. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **615**, 126295 (2021).
139. Lassoued, A., Dkhil, B., Gadri, A. & Ammar, S. Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. *Results Phys* **7**, 3007–3015 (2017).
140. Biesinger, M. C. Accessing the robustness of adventitious carbon for charge referencing (correction) purposes in XPS analysis: Insights from a multi-user facility data review. *Appl Surf Sci* **597**, 153681 (2022).
141. Chen, X., Wang, X. & Fang, D. A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **28**, 1048–1058 (2020).

142. Jun, L. Y. *et al.* Comparative study of acid functionalization of carbon nanotube via ultrasonic and reflux mechanism. *J Environ Chem Eng* **6**, 5889–5896 (2018).
143. Datsyuk, V. *et al.* Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon N Y* **46**, 833–840 (2008).
144. Stobinski, L. *et al.* Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. *J Alloys Compd* **501**, 77–84 (2010).
145. Saleh, T. A. The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄. *Appl Surf Sci* **257**, 7746–7751 (2011).
146. Tauc, J., Grigorovici, R. & Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *physica status solidi (b)* **15**, 627–637 (1966).
147. Chacón R, G. J. *et al.* Photocatalytic effects on Au@TiO₂ confined in BMIm.NTf₂ ionic liquid for hydrogen evolution reactions. *Int J Hydrogen Energy* (2023) doi:10.1016/j.ijhydene.2023.04.243.
148. Mos, Y. M., Vermeulen, A. C., Buisman, C. J. N. & Weijma, J. X-Ray Diffraction of Iron Containing Samples: The Importance of a Suitable Configuration. *Geomicrobiol J* **35**, 511–517 (2018).
149. Newman, J. A. *et al.* Parts per Million Powder X-ray Diffraction. *Anal Chem* **87**, 10950–10955 (2015).
150. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **87**, 1051–1069 (2015).
151. Mahamulkar, S. *et al.* α -Alumina supported doped ceria catalysts for steam gasification and oxidation of radical coke. *Chemical Engineering Research and Design* **151**, 1–9 (2019).

152. Ghelamallah, M. & Granger, P. Supported-induced effect on the catalytic properties of Rh and Pt-Rh particles deposited on La₂O₃ and mixed α -Al₂O₃-La₂O₃ in the dry reforming of methane. *Appl Catal A Gen* **485**, 172–180 (2014).
153. Alberton, A. L., Souza, M. M. V. M. & Schmal, M. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts. *Catal Today* **123**, 257–264 (2007).
154. Li, Z., Pan, Z. & Dai, S. Nitrogen adsorption characterization of aligned multiwalled carbon nanotubes and their acid modification. *J Colloid Interface Sci* **277**, 35–42 (2004).
155. Peigney, A., Laurent, Ch., Flahaut, E., Bacsa, R. R. & Rousset, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon N Y* **39**, 507–514 (2001).
156. Stan, G., Bojan, M. J., Curtarolo, S., Gatica, S. M. & Cole, M. W. Uptake of gases in bundles of carbon nanotubes. *Phys Rev B* **62**, 2173–2180 (2000).
157. Arepalli, S. *et al.* Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. *Carbon N Y* **42**, 1783–1791 (2004).
158. Singh, D. K., Iyer, P. K. & Giri, P. K. Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies. *Diam Relat Mater* **19**, 1281–1288 (2010).
159. Saleh, T. A. & Gupta, V. K. Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide. *J Colloid Interface Sci* **371**, 101–106 (2012).
160. Saito, R. *et al.* First and Second-Order Resonance Raman Process in Graphite and Single Wall Carbon Nanotubes. *Jpn J Appl Phys* **41**, 4878–4882 (2002).

161. Roy, D., Kanojia, S., Mukhopadhyay, K. & Eswara Prasad, N. Analysis of carbon-based nanomaterials using Raman spectroscopy: principles and case studies. *Bulletin of Materials Science* **44**, 31 (2021).
162. Saito, R., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Jorio, A. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv Phys* **60**, 413–550 (2011).
163. Lazzarini, A. *et al.* A comprehensive approach to investigate the structural and surface properties of activated carbons and related Pd-based catalysts. *Catal Sci Technol* **6**, 4910–4922 (2016).
164. Almeida, R. M. & Santos, L. F. Raman Spectroscopy of Glasses. in *Modern Glass Characterization* 1–33 (John Wiley & Sons, Inc., 2015). doi:10.1002/9781119051862.ch3.
165. Marshall, C. P., Dufresne, W. J. B. & Ruffledt, C. J. Polarized Raman spectra of hematite and assignment of external modes. *Journal of Raman Spectroscopy* **51**, 1522–1529 (2020).
166. Liu, Z. & Shen, Y. Synthesis of NiO-, CuO-, and Co₃O₄-Decorated Carbon Nanotubes for Electrochemical Detection and Conversion of Glucose. *ACS Appl Energy Mater* **5**, 11723–11731 (2022).
167. Wepasnick, K. A. *et al.* Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon N Y* **49**, 24–36 (2011).
168. van Attekum, P. M. Th. M. & Wertheim, G. K. Excitonic Effects in Core-Hole Screening. *Phys Rev Lett* **43**, 1896–1898 (1979).
169. Biesinger, M. C. *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl Surf Sci* **257**, 2717–2730 (2011).

170. Fu, L. *et al.* Beaded Cobalt Oxide Nanoparticles along Carbon Nanotubes: Towards More Highly Integrated Electronic Devices. *Advanced Materials* **17**, 217–221 (2005).
171. Grosvenor, A. P., Biesinger, M. C., Smart, R. St. C. & McIntyre, N. S. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surf Sci* **600**, 1771–1779 (2006).
172. Alkallas, F. H. *et al.* Catalytic performance of NiO nanoparticles decorated carbon nanotubes via one-pot laser ablation method against methyl orange dye. *Journal of Materials Research and Technology* **18**, 3336–3346 (2022).
173. Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R. & Smart, R. St. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl Surf Sci* **257**, 887–898 (2010).
174. Das, R., Chakraborty, S. & Peter, S. C. Systematic Assessment of Solvent Selection in Photocatalytic CO₂ Reduction. *ACS Energy Lett* **6**, 3270–3274 (2021).
175. Liao, W.-M. *et al.* Post-synthetic exchange (PSE) of UiO-67 frameworks with Ru/Rh half-sandwich units for visible-light-driven H₂ evolution and CO₂ reduction. *J Mater Chem A Mater* **6**, 11337–11345 (2018).
176. Chowdhury, P., Athapaththu, S., Elkamel, A. & Ray, A. K. Visible-solar-light-driven photo-reduction and removal of cadmium ion with Eosin Y-sensitized TiO₂ in aqueous solution of triethanolamine. *Sep Purif Technol* **174**, 109–115 (2017).
177. Paul, A., Connolly, D., Schulz, M., Pryce, M. T. & Vos, J. G. Effect of Water during the Quantitation of Formate in Photocatalytic Studies on CO₂ Reduction in Dimethylformamide. *Inorg Chem* **51**, 1977–1979 (2012).
178. Fu, Y. *et al.* Enhanced photocatalytic CO₂ reduction over Co-doped NH₂-MIL-125(Ti) under visible light. *RSC Adv* **7**, 42819–42825 (2017).

179. Liu, Z. *et al.* Photocatalytic conversion of carbon dioxide on triethanolamine: Unheeded catalytic performance of sacrificial agent. *Appl Catal B* **326**, 122338 (2023).

Anexo A – Procedimento Experimental para Síntese de Alumina por Precipitação com Hidróxido de Amônio

Reagentes necessários:

- Nitrato de alumínio nonahidratado P.A. - $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}]$ (45 g)
- Hidróxido de amônio 28% - $[\text{NH}_4\text{OH}]$ (60 mL)
- Água (90 mL)
- Solução de hidróxido de amônio 1% (500 mL)

Solução A: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 2 mol.L⁻¹ (45 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) em 60 mL de H_2O

Solução B: Hidróxido de Amônio 28%

Solução C: Água

Solução D: Hidróxido de Amônio 1%

Vidraria e equipamentos necessários (quantidade entre parênteses):

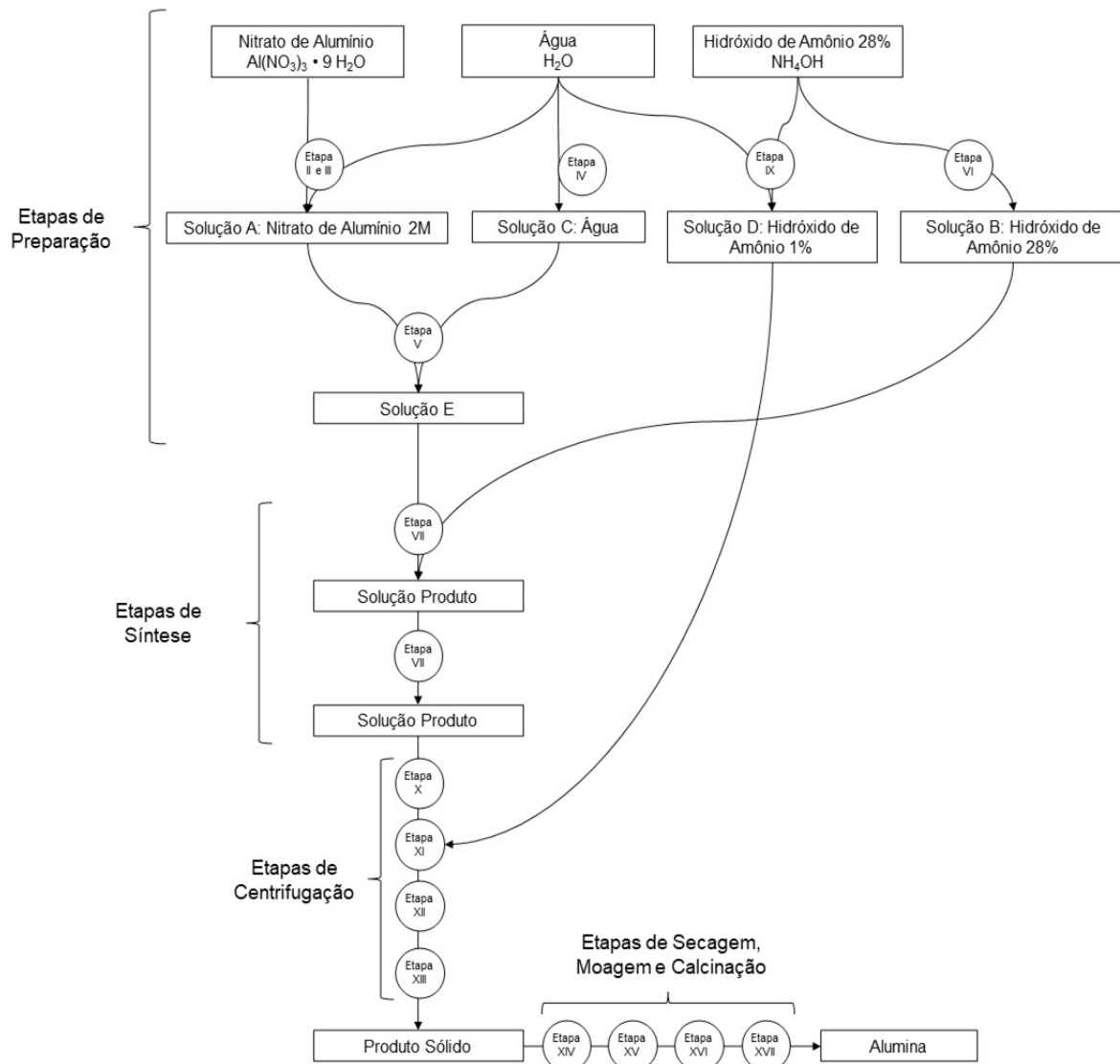
- Becker 600 mL (1)
- Becker 150 mL (2)
- Agitador magnético (1)
- Barra magnética (1)
- Proveta 100 mL (2)
- Proveta 50 mL (1)
- Bastão de vidro (1)
- Balão volumétrico 500 mL (1)
- Pipeta graduada 25 mL (1)
- Tubo “Falcon” 50 mL (5)
- Becker 1L (1)
- Centrífuga (1)
- Frasco para descarte (1)
- Estufa (1)
- Forno mufla (1)
- Almofariz e pistilo (2)
- Espátula (2)
- Funil de vidro (1)
- Suporte para funil (1)
- Balança (1)
- Vidro de relógio grande (1)
- Cápsula de evaporação (1)

Procedimento:

- I) Inicia-se realizando a separação de todos os reagentes, vidrarias e equipamentos necessários para a síntese;
- II) Para o preparo da solução A, procede-se com a pesagem do nitrato de alumínio e a medição do volume de água;
- III) Adiciona-se o nitrato de alumínio à água e agita-se brevemente com agitador magnético para completa dissolução do sólido;
- IV) Para o preparo da solução C, mede-se o volume de água e adiciona-se ao Becker de 600 mL, no qual dar-se-á a reação;
- V) Mistura-se a solução A à solução C sob agitação magnética (Solução E);
- VI) Para o preparo da solução B, mede-se o volume de hidróxido de amônio;
- VII) Adiciona-se a solução B à solução E (Mistura Produto);
- VIII) Após 30 minutos sob agitação, deixa-se maturando por 24 horas;
- IX) Separadamente, prepara-se solução de hidróxido de amônio 1% (solução D);
- X) Procede-se então com a centrifugação da mistura a 4000 rpm por 5 minutos;
- XI) Após a centrifugação, verte-se o sobrenadante no Becker de 1L e retira-se o sólido com auxílio de uma espátula, depositando-o no Becker de 600 mL;
- XII) Adiciona-se 150 mL da solução de hidróxido de amônio 1% ao Becker de 600 mL e mistura-se o sólido retirado na etapa xi à solução de hidróxido de amônio 1%;
- XIII) Repete-se a etapa XI, a etapa XII e novamente a etapa XI, mas nessa última retira-se o sólido diretamente para uma cápsula de evaporação;
- XIV) O sólido gerado é então secado em estufa a 130 °C por 24 horas;
- XV) Após a secagem realiza-se uma moagem inicial com almofariz e pistilo para desfazer sólidos aglomerados;
- XVI) Leva-se então o sólido para calcinação em forno mufla a 1200 °C por 4 horas;

- XVII) Após a calcinação, procede-se com uma etapa final de moagem a fim de obter-se alumina finamente dividida;
- XVIII) Por fim, transfere-se a alumina para um recipiente adequadamente rotulado para armazenamento.

Figura SEQ Figura 1* ARABIC 3. Fluxograma de Síntese da Alumina



Anexo B - Certificado de Análise dos Nanotubos de Carbono Sigma Aldrich código 901019

SIGMA-ALDRICH

sigmaaldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

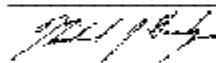
Certificate of Analysis

Product Name:

CARBON NANOTUBE, MULTI-WALLED, DIAMETERS

Product Number: 901019
Batch Number: MKCF3628
Brand: ALDRICH
CAS Number: 308068-56-6
Formula: C
Quality Release Date: 30 NOV 2017

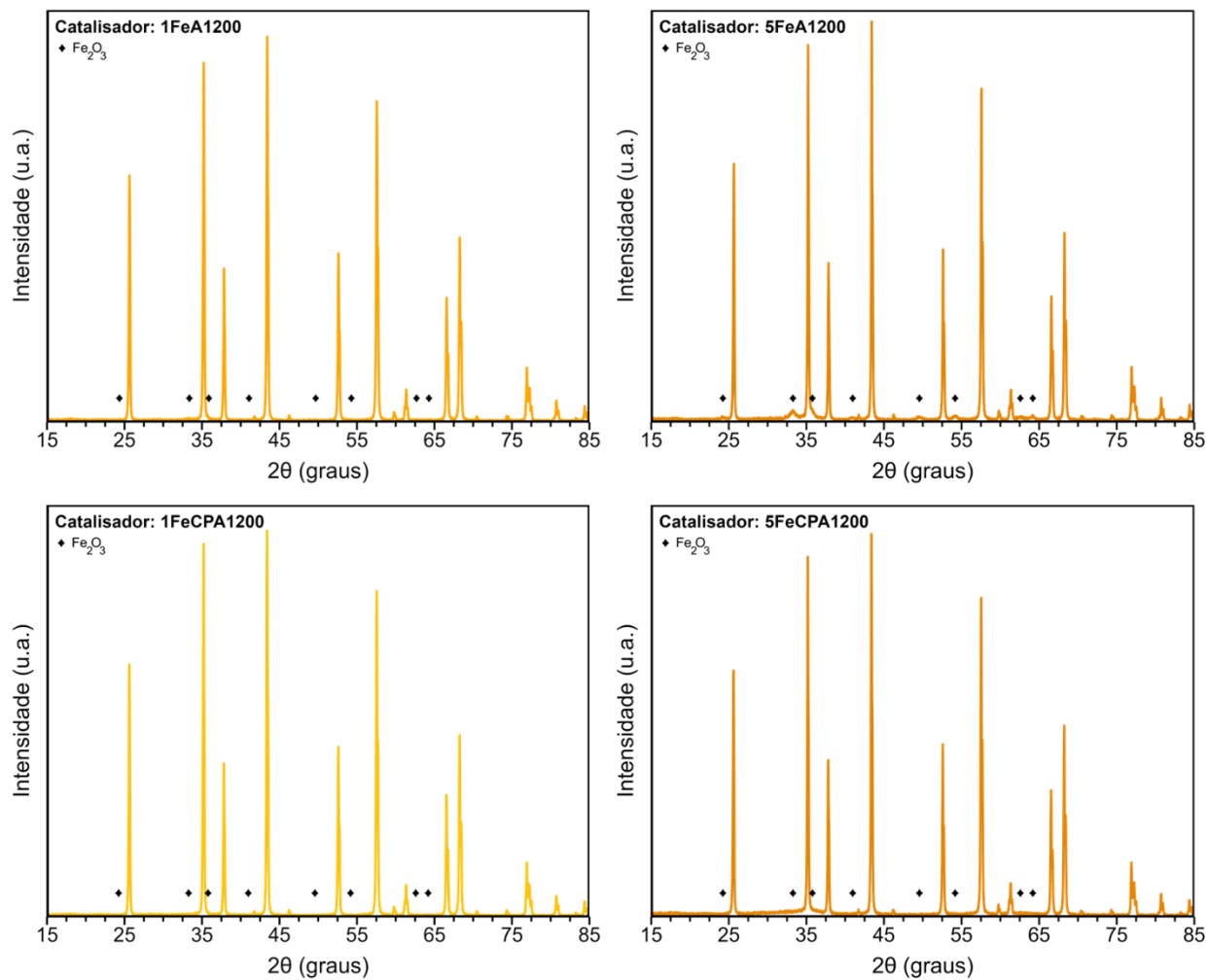
Test	Specification	Result
Appearance (Color)	Black	Black
Appearance (Form)	Powder	Powder
Diameter	50 - 90 nm	73 nm
Ratio	< 0.15	0.08
D/G		
Carbon Content	> 95.0 %	100.3 %



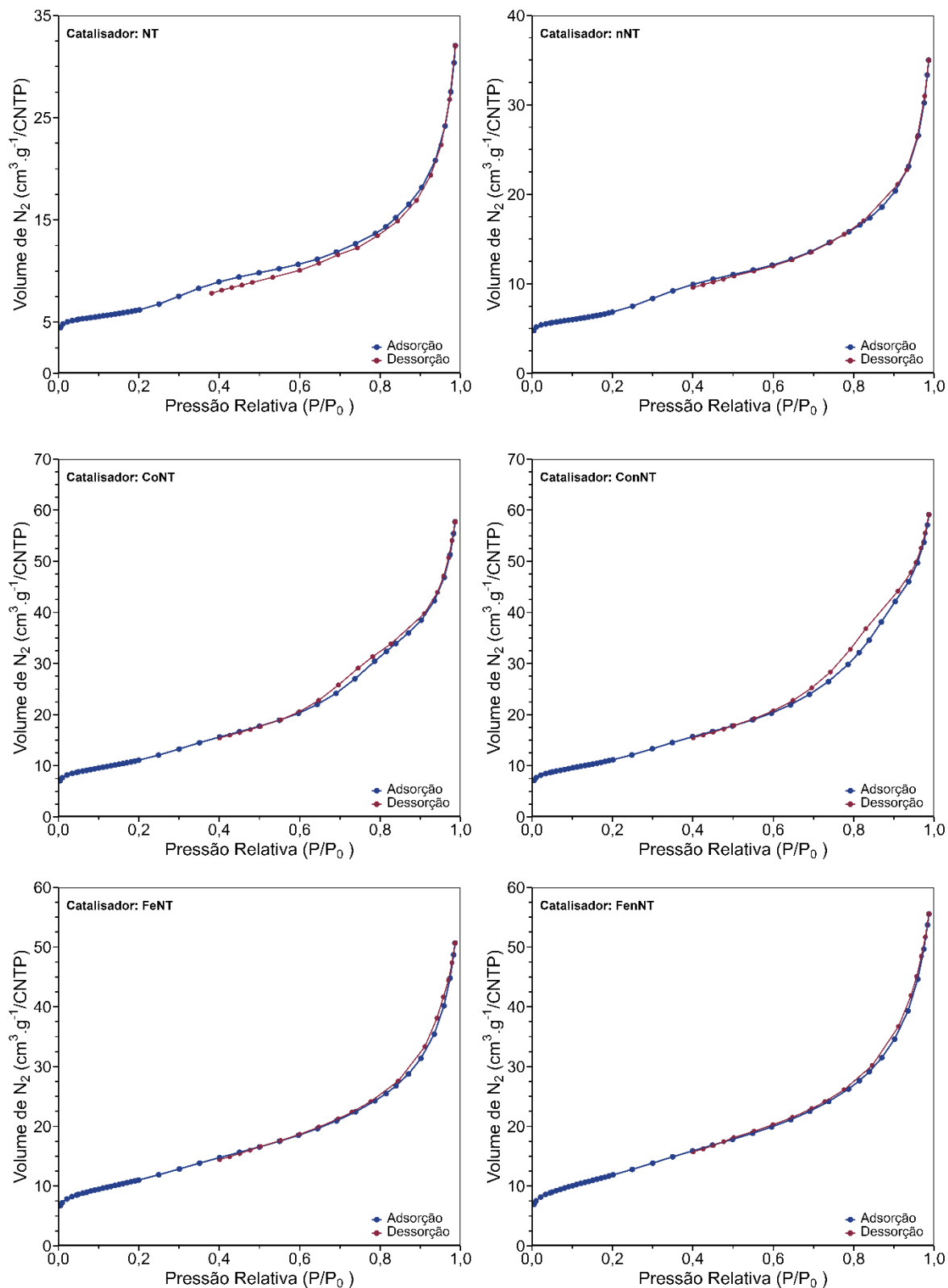
Michael Grady, Manager
Quality Control
Milwaukee, WI US

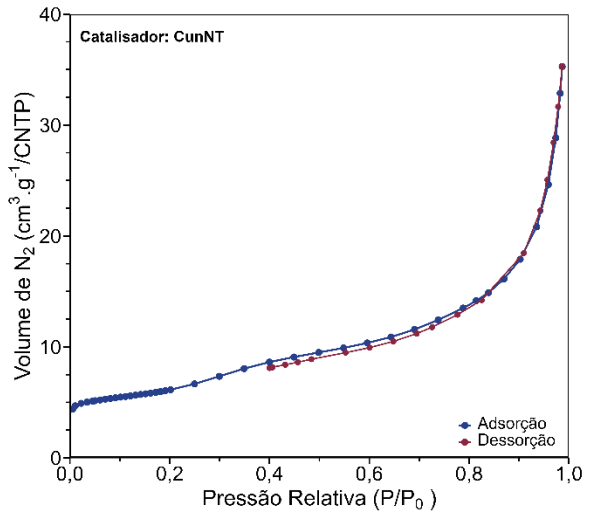
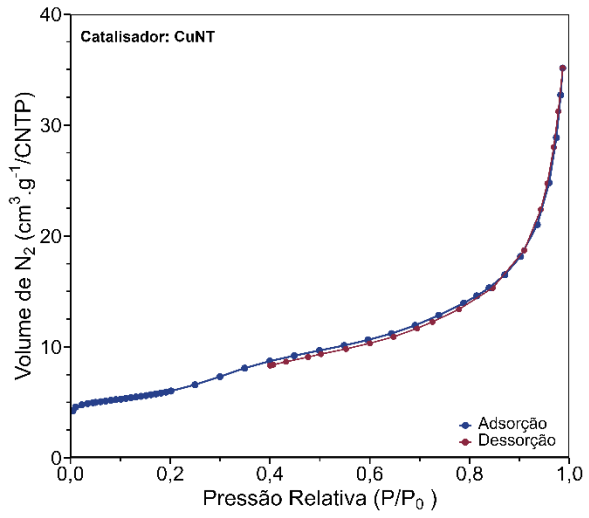
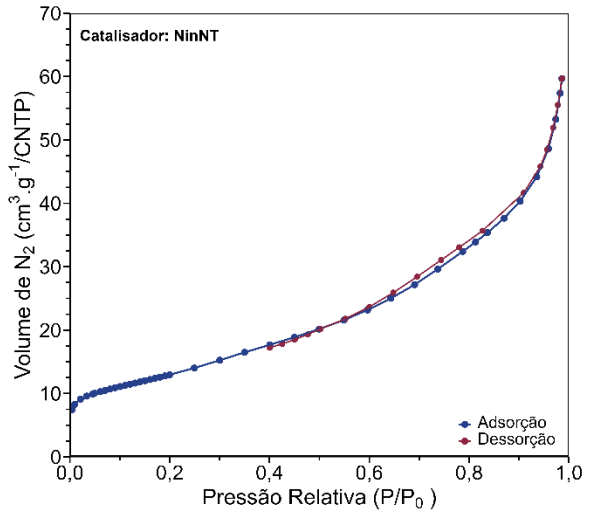
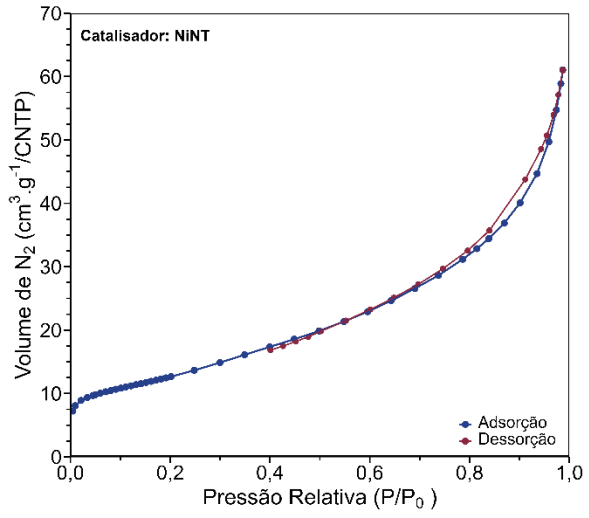
Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Anexo C – Difractogramas dos catalisadores de óxido de ferro suportado em alumina

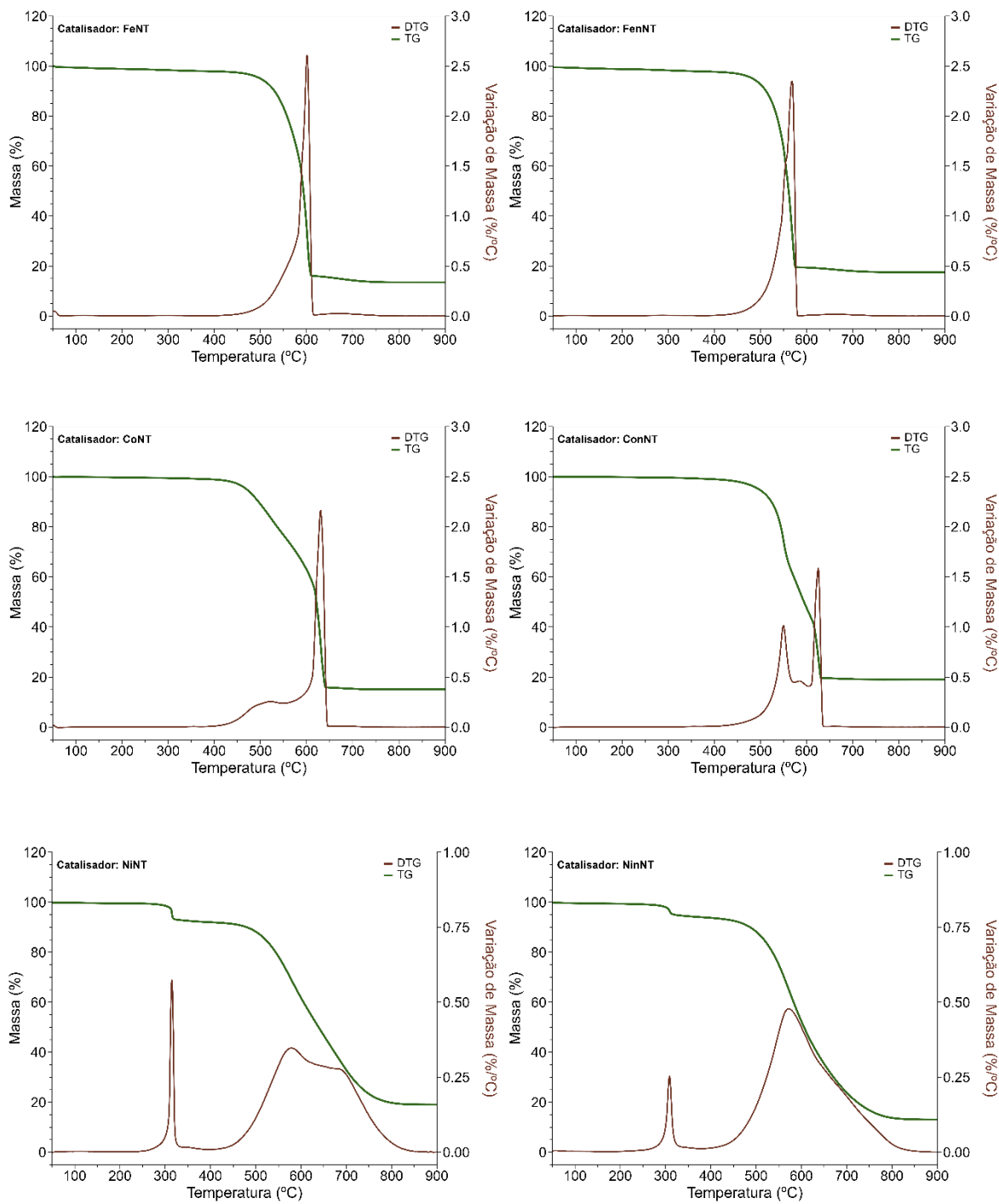


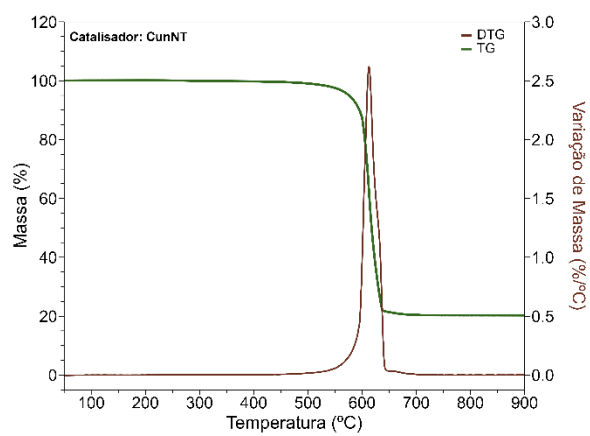
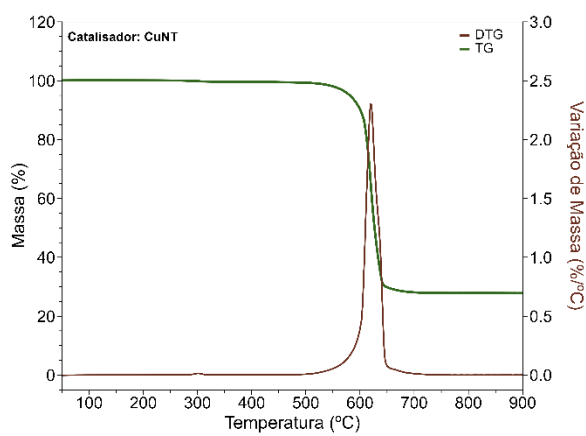
Anexo D – Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores suportados em nanotubos de carbono



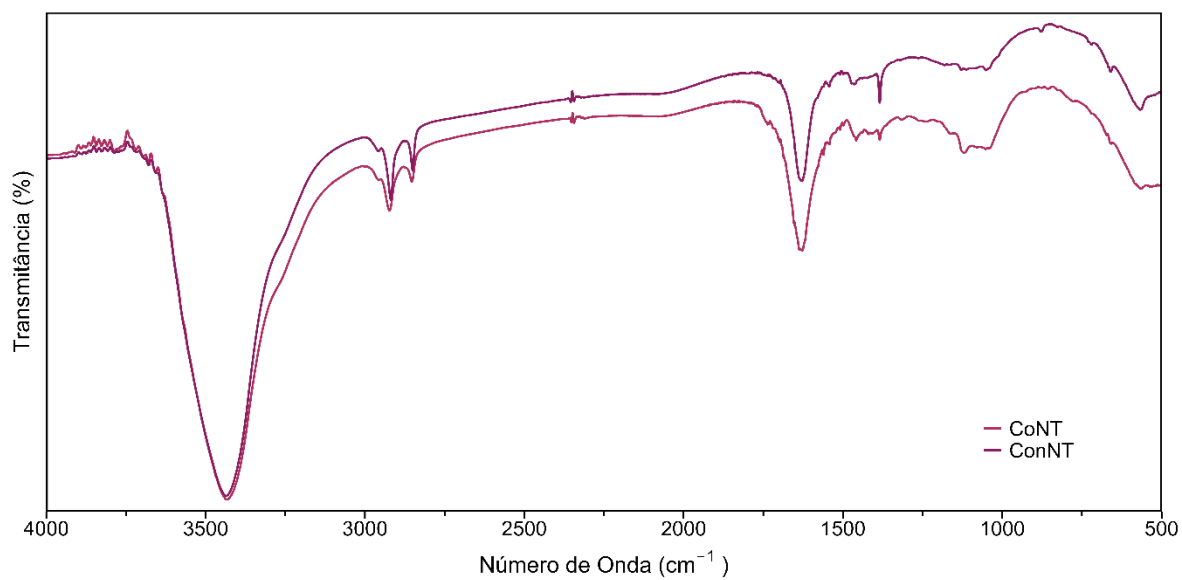
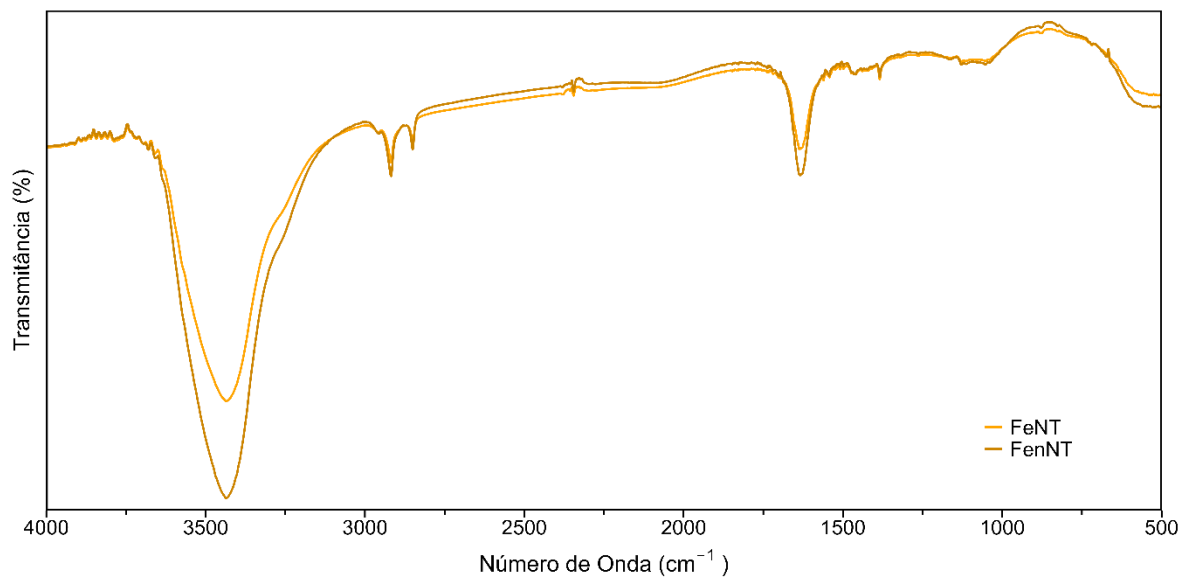


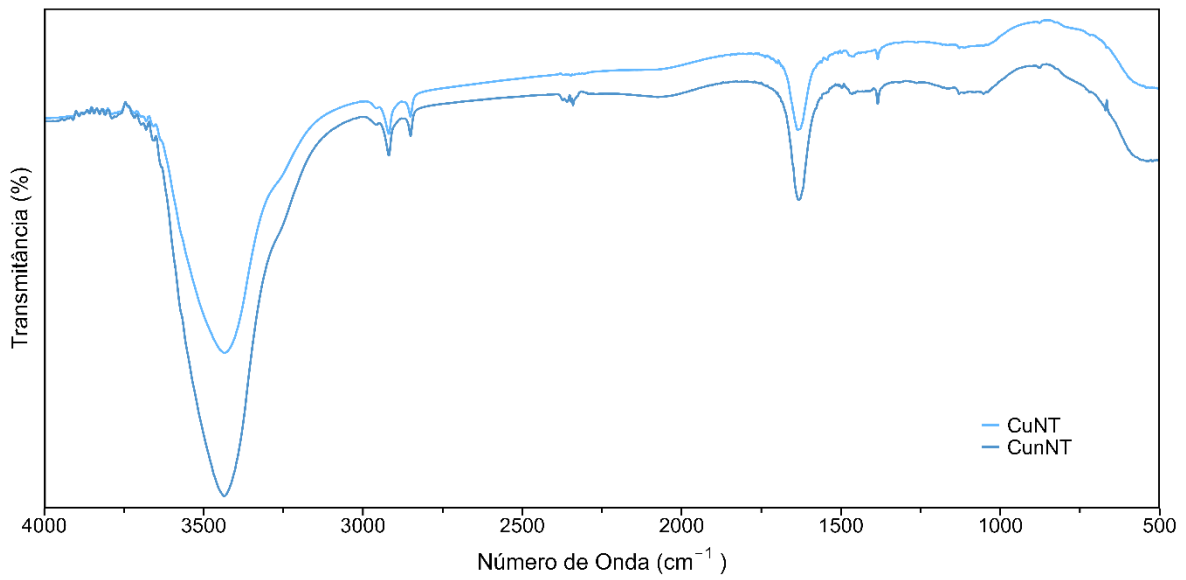
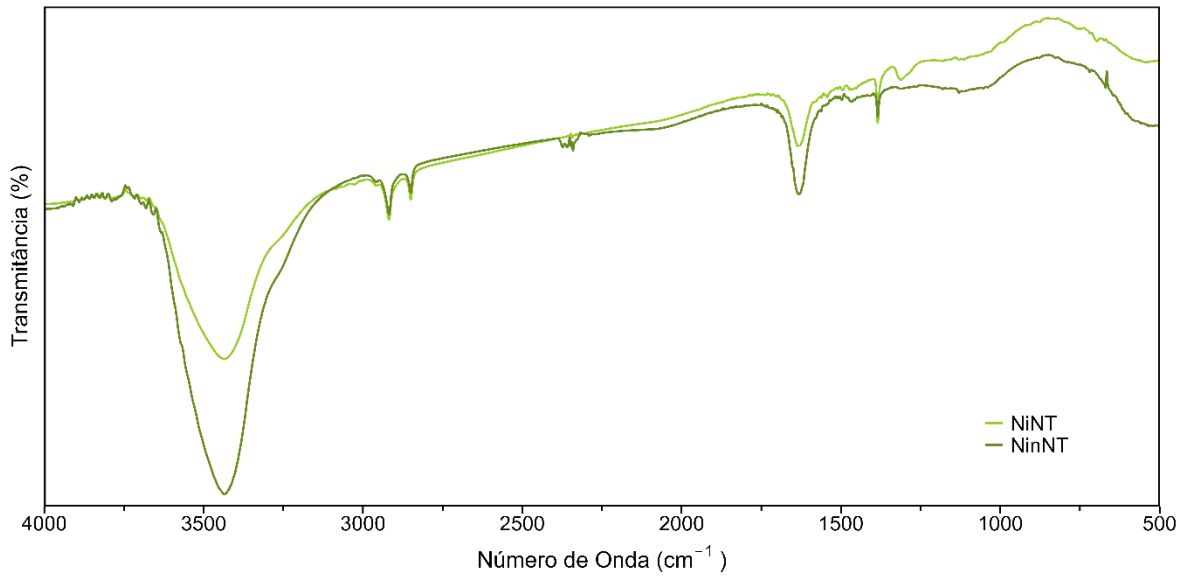
Anexo E – Curvas de TGA em atmosfera oxidante e as respectivas derivadas para catalisadores óxidos metálicos suportados em nanotubos de carbono.



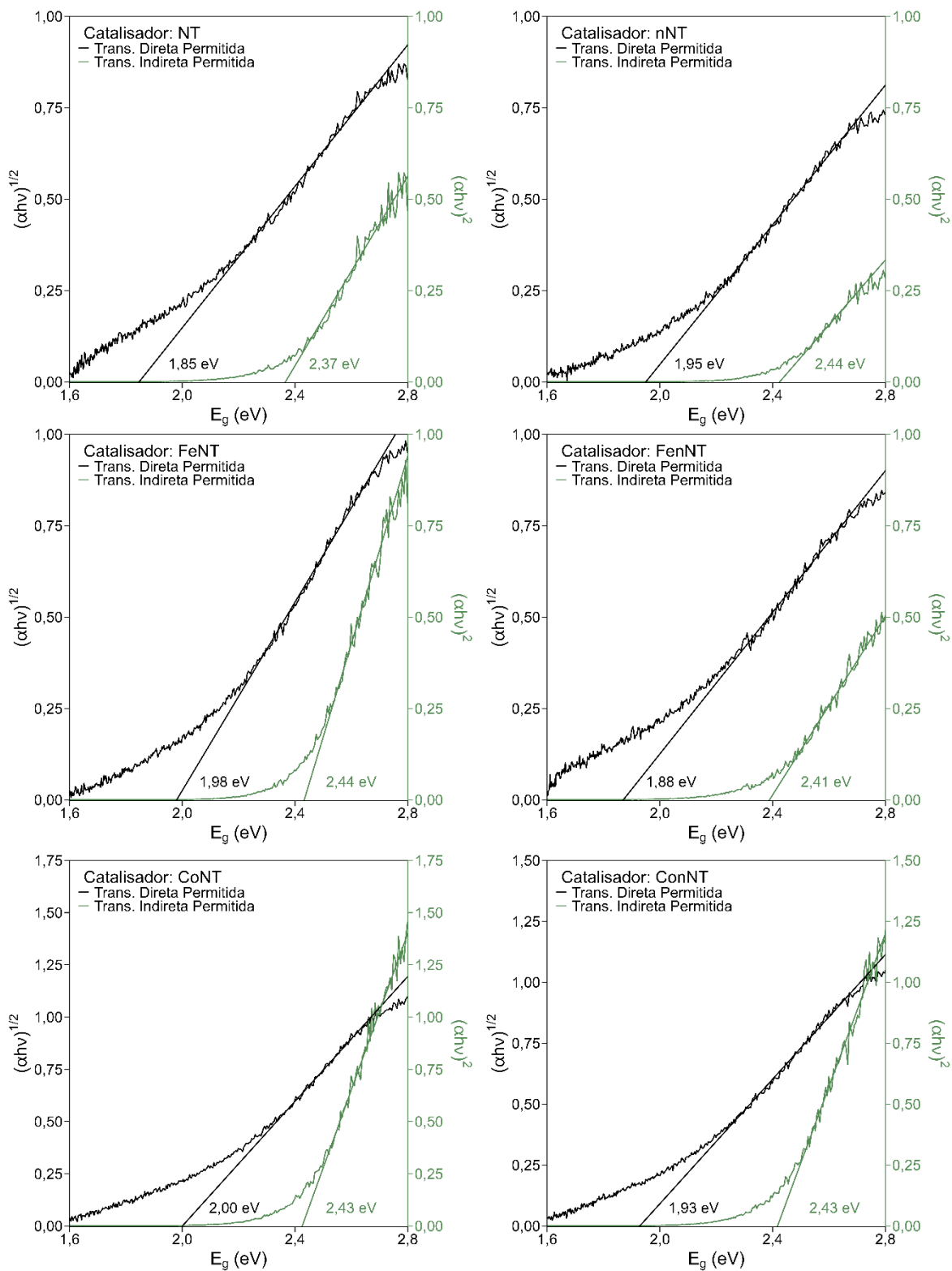


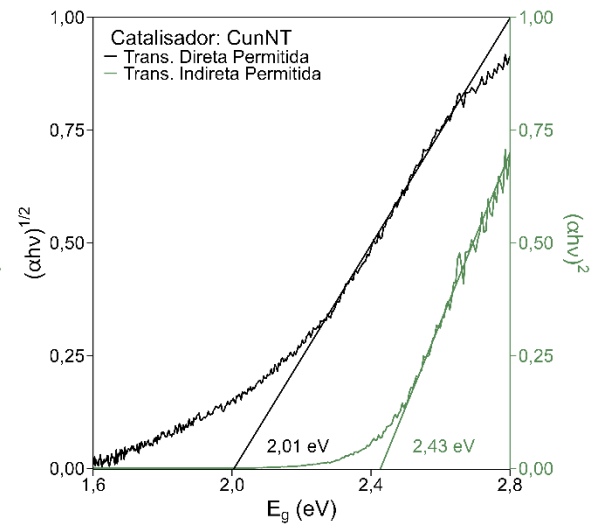
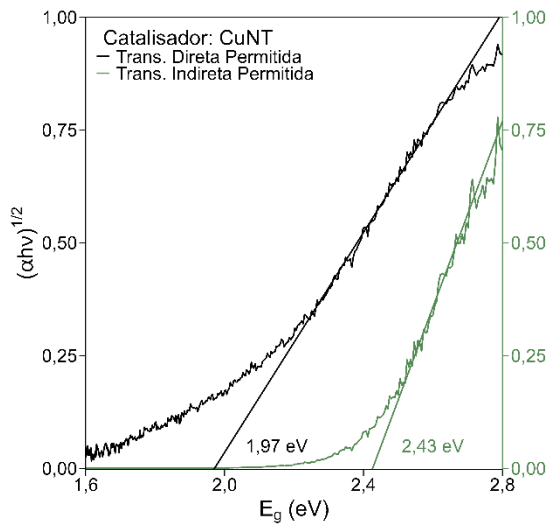
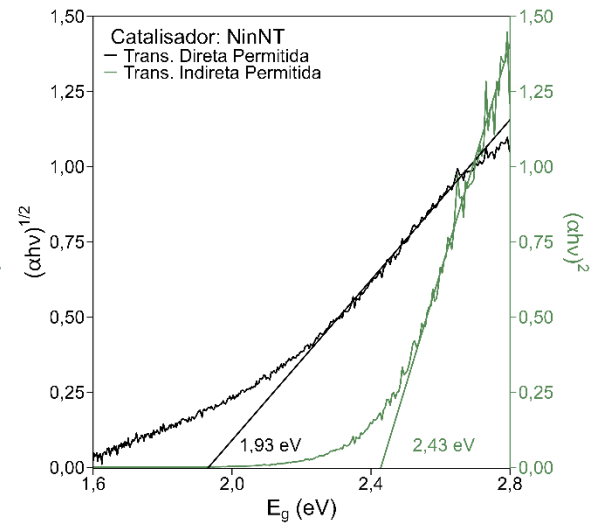
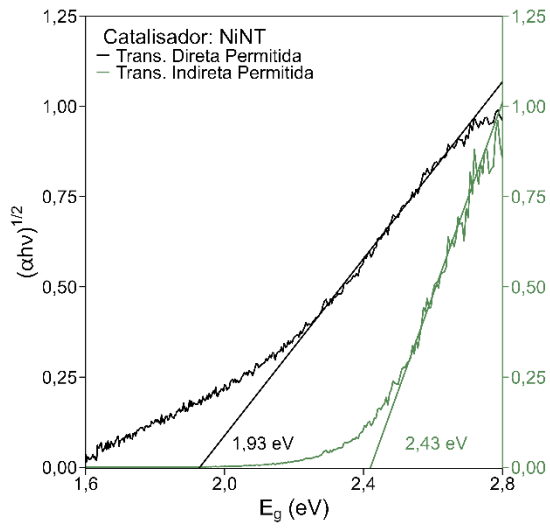
Anexo F – Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier dos catalisadores de nanotubos de carbono.



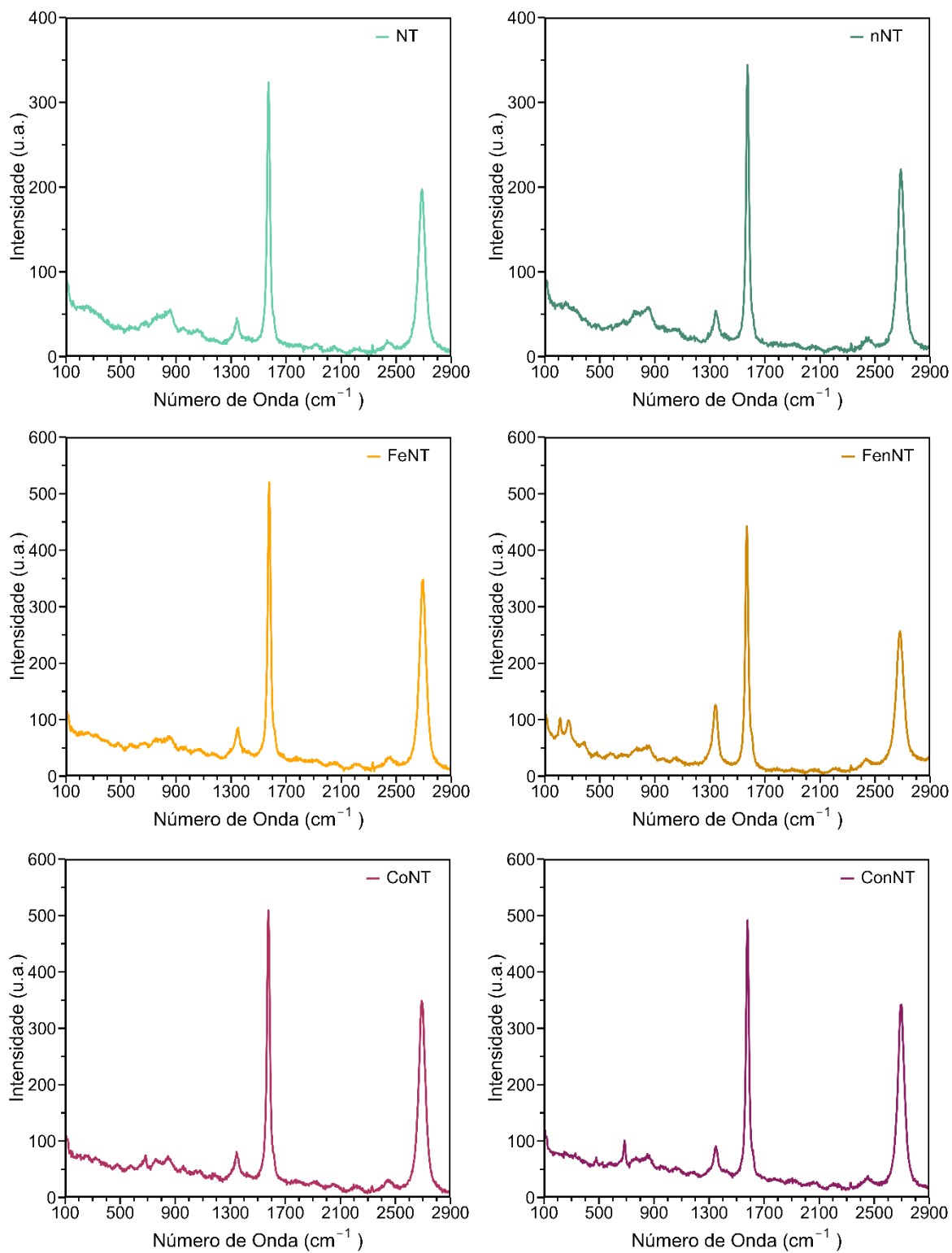


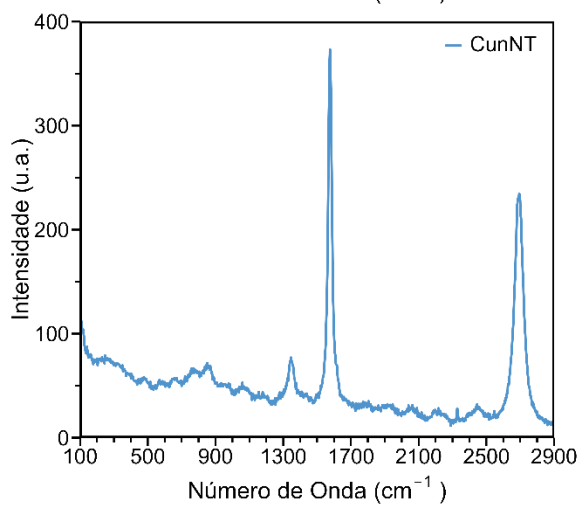
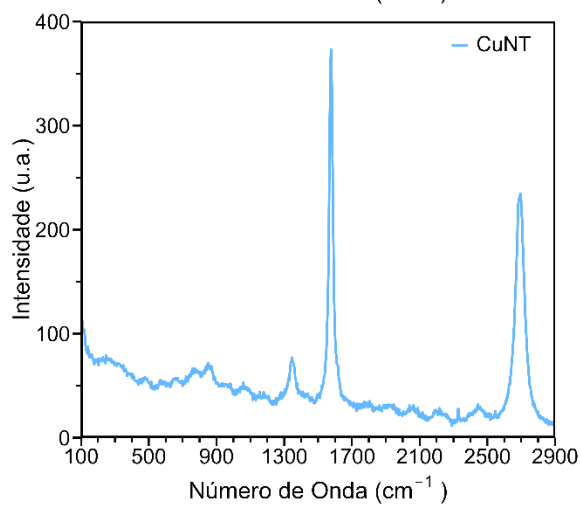
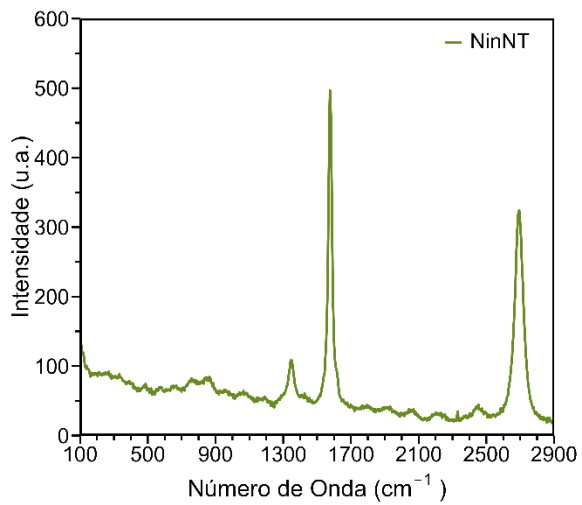
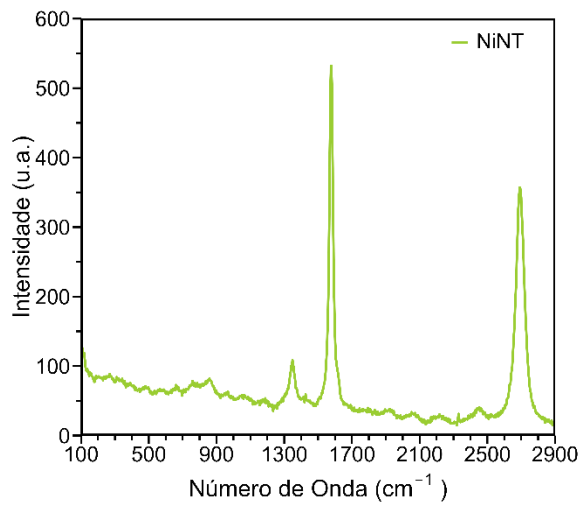
Anexo G – Estimativa de intervalo de banda pelo método de Tauc dos catalisadores suportados em nanotubos de carbono.



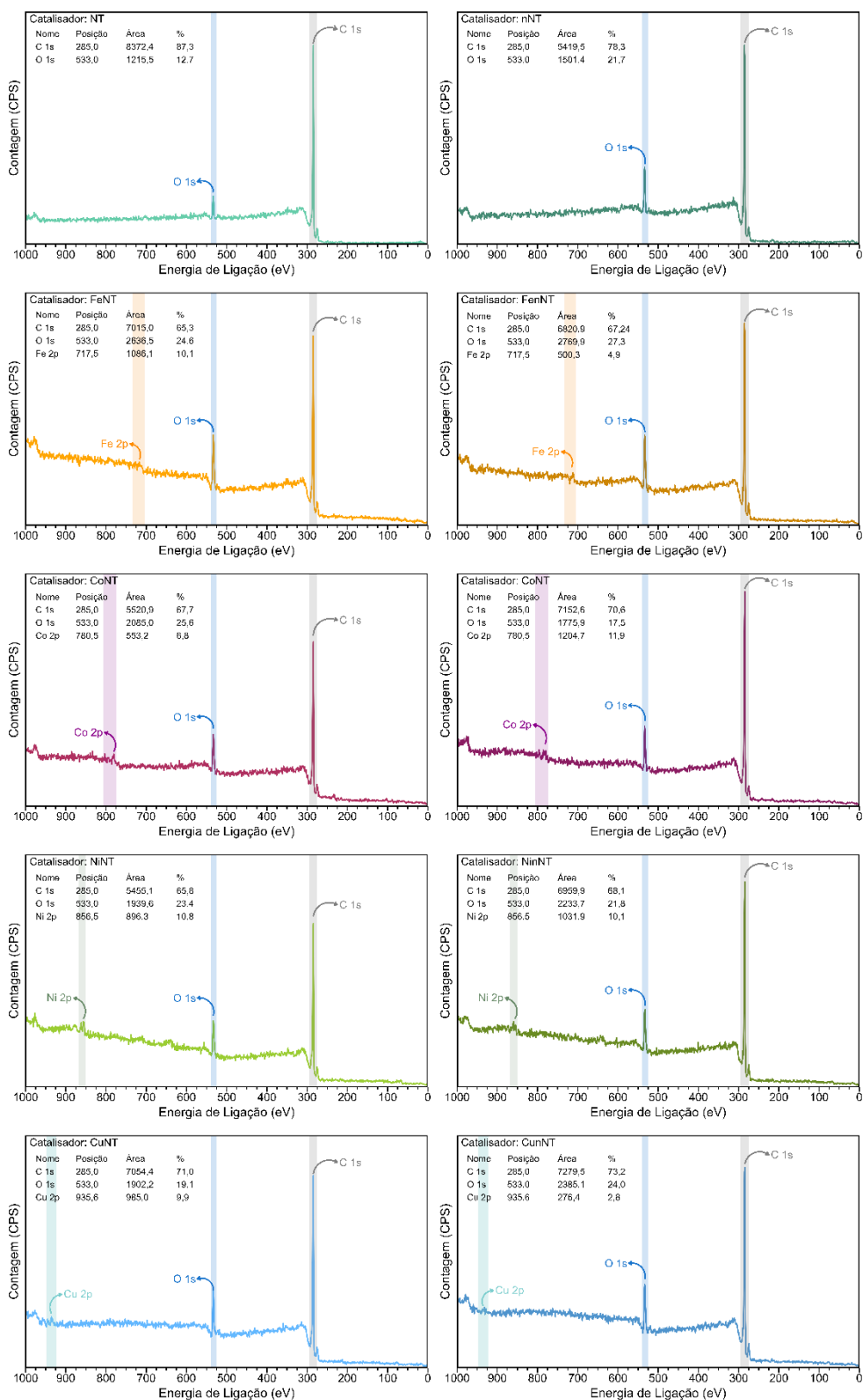


Anexo H – Espectros Raman dos catalisadores de nanotubos de carbono.

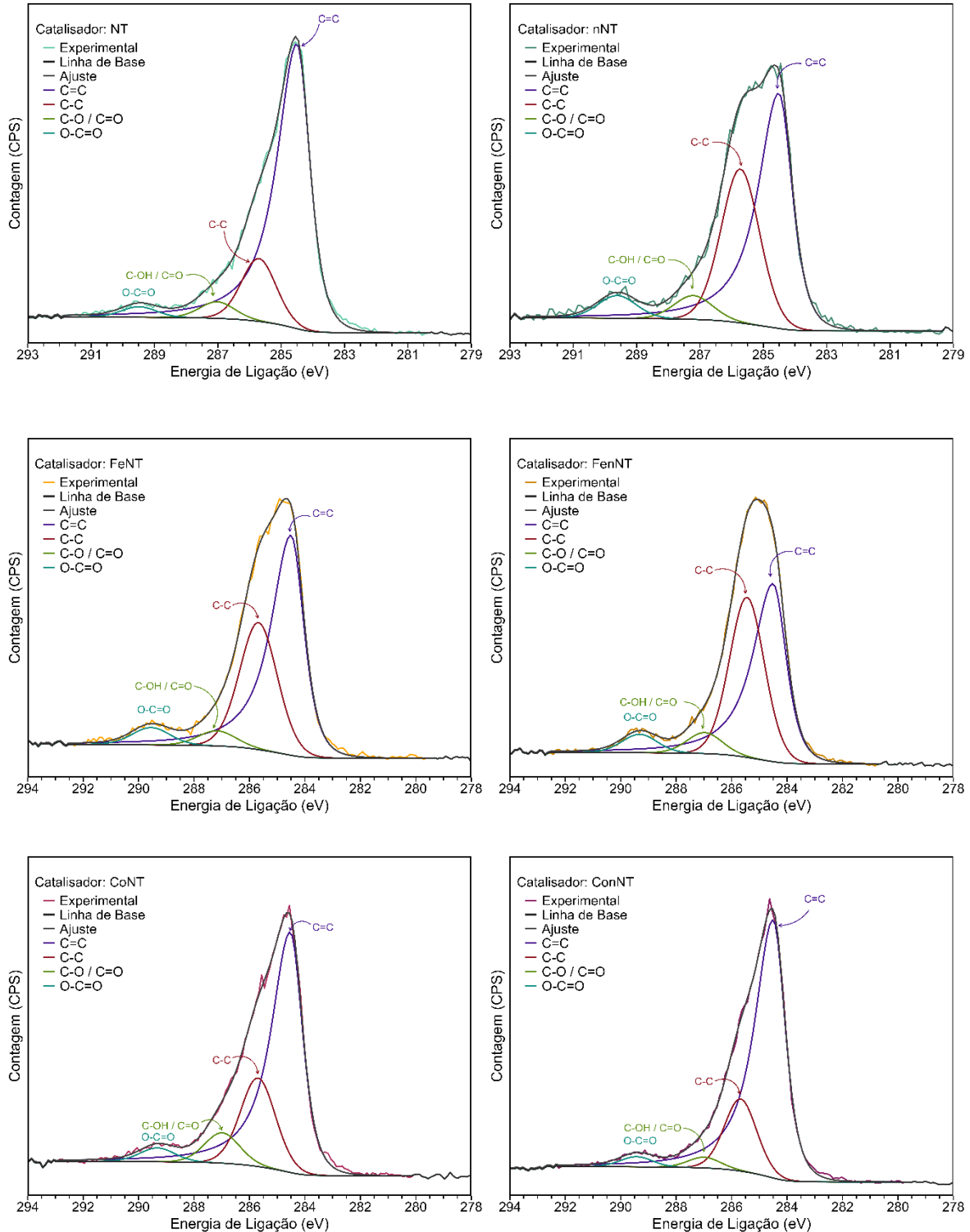


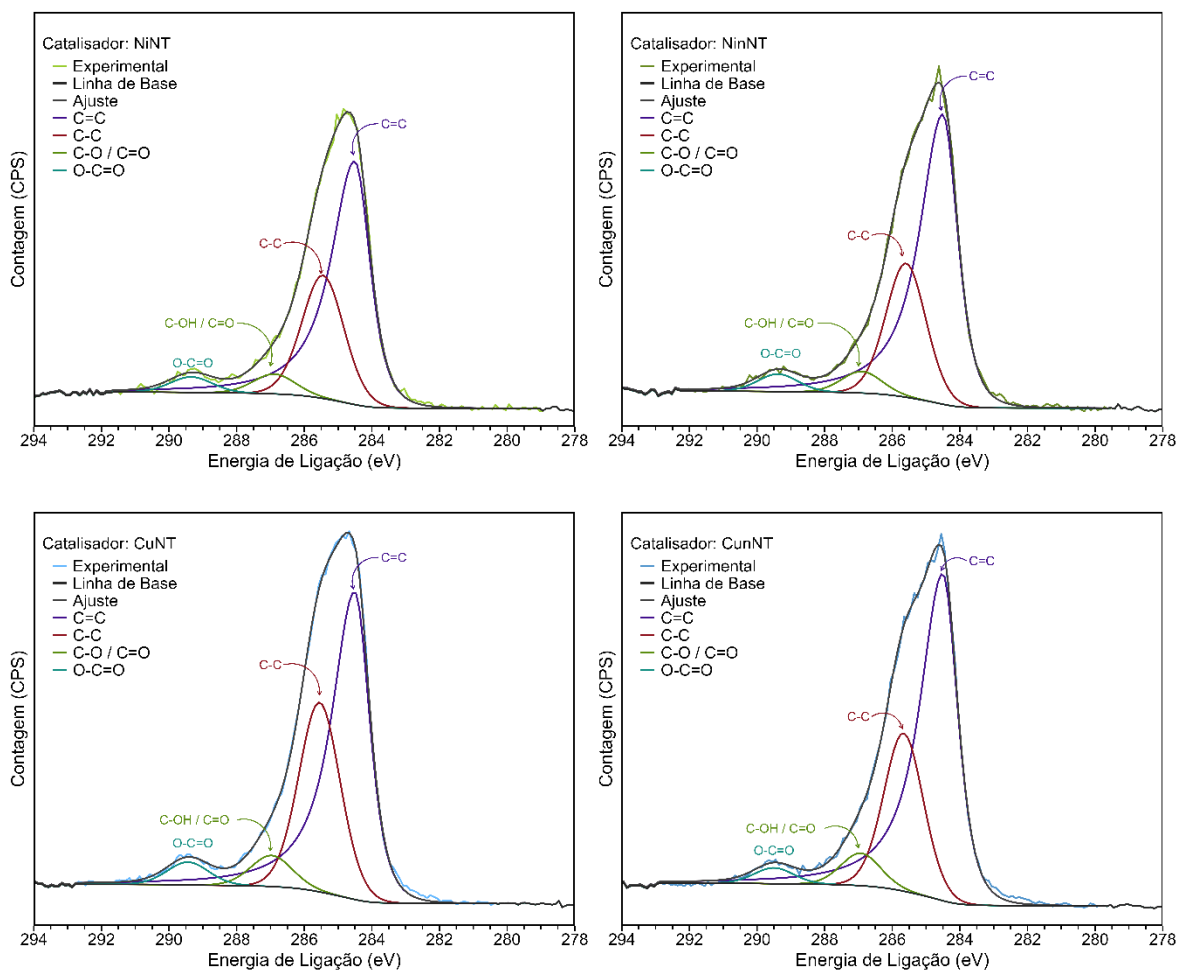


Anexo I – Espectros Exploratórios de XPS dos catalisadores de nanotubos de carbono.



Anexo J – Espectros de XPS de alta resolução do C 1s dos catalisadores de nanotubos de carbono.





Anexo K – Espectros de XPS de alta resolução do O 1s dos catalisadores de nanotubos de carbono.

