

**Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química**

Eudes Lorençon

**ESTUDOS DE NANOTUBOS DE CARBONO E DE TITANATOS
E SUAS APLICAÇÕES EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO**

**BELO HORIZONTE
2012**

UFMG/ICEx/DQ.891^a

T. 388^a

Eudes Lorençon

**ESTUDOS DE NANOTUBOS DE CARBONO E DE TITANATOS
E SUAS APLICAÇÕES EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

**Belo Horizonte
2012**

Lorençon, Eudes
L868e Estudos de nanotubos de carbono e de titanatos e
2012 suas aplicações em reações de oxidação / Eudes
T Lorençon. 2012.
xi, 157 f. : il.

Orientador: Rochel Montero Lago

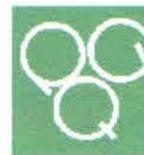
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia e apêndice.

1. Química inorgânica - Teses 2. Nanotubos de carbono - Teses 3. Nanopartículas - Teses 4. Ouro - Teses I. Lago, Rochel Montero, Orientador II. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



**"Estudos de Nanotubos de Carbono e de Titanatos e suas Aplicações em
Reações de Oxidação"**

Eudes Lorençon

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Rochel Montero Lago - Orientador
UFMG

Prof. Aldo José Gorgatti Zerbini
UFPR

Prof. Anderson Dias
UFOP

Prof. Vânia Márcia Duarte Pasa
UFMG

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFMG

Belo Horizonte, 27 de fevereiro de 2012.

Este trabalho foi desenvolvido sob a orientação do **Dr. Rochel Montero Lago** e sob a colaboração do **Dr. Luis Orlando Ladeira** e **Dr. André Santarosa Ferlauto** (Física/UFMG).

Agradecimentos

Aos meus pais Alécio e Eliane, minhas irmãs Laís e Taís pelo incentivo, ajuda nos momentos difíceis sempre apostando e confiando em mim.

Ao meu orientador Rochel M. Lago, pelos valiosos ensinamentos e contribuições, fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos professores Luiz O. Ladeira, André S. Ferlauto, Rodrigo G. Lacerda e Klaus Krambrock, por acreditarem nesse trabalho, pelo incentivo e inestimáveis contribuições.

Ao Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física que me acolheu muito bem durante todos esses anos, dando-me oportunidade para realização desse trabalho.

Aos técnicos Sérgio de Oliveira, Erick S. Ávila e Daiana Sígolo, por terem me aturado durante esses anos, pela ajuda experimental e pelo conhecimento compartilhado.

A todos os integrantes do Grupo de Tecnologias Ambientais, Laboratório de Nanomateriais e Laboratório de Ressonância Paramagnética Eletrônica, pelos grandes momentos que passamos juntos no decorrer deste curso.

Aos moradores da República Rã e ao bar do Hamilton, companheiros e amigos de todas as horas, que sempre me acolheram calorosamente.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, permitindo a realização dessa pesquisa e a todos que contribuíram direta ou indiretamente neste trabalho.

Sumário

| | |
|---|------|
| Lista de Figuras | i |
| Lista de Tabelas | vii |
| Resumo Geral..... | viii |
| Abstract | x |
| Capítulo 1. Objetivos, Motivação e Organização da Tese..... | 1 |
| 1.1. Objetivos. | 2 |
| 1.2. Motivação do trabalho. | 2 |
| 1.2.1. Nanopartículas de ouro suportadas em nanotubos de carbono. | 2 |
| 1.2.2. Nanotubos de titanato. | 3 |
| 1.3. Organização da tese. | 4 |
| 1.4. Referências bibliográficas. | 5 |
| Capítulo 2. Síntese e Purificação dos Nanotubos de Carbono e dos Nanotubos de Titanato..... | 6 |
| 2.1. Introdução. | 8 |
| 2.1.1. Nanotubos de carbono..... | 8 |
| 2.1.2. Propriedades físicas dos nanotubos de carbono..... | 11 |
| 2.1.3. Síntese de nanotubos de carbono..... | 12 |
| 2.1.4. Nanotubos de Titanato..... | 15 |
| 2.2. Parte experimental. | 21 |
| 2.2.1. Síntese e purificação dos Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (NTCPS)..... | 21 |
| 2.2.2. Síntese e purificação Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NTCPM). | 21 |
| 2.2.3 . Funcionalização dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas..... | 22 |
| 2.2.4. Síntese e purificação de partículas de carbono (PC). | 22 |
| 2.2.5 . Síntese dos nanotubos de Titanato de sódio (Na-TiNTs) e hidrogênio (H-TiNTs)..... | 22 |
| 2.3. Caracterização dos materiais produzidos. | 23 |
| 2.4. Resultados e Discussão. | 25 |
| 2.4.1. Síntese e purificação de nanotubos de carbono de paredes simples..... | 25 |
| 2.4.2. Síntese e purificação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. | 31 |
| 2.4.3. Funcionalizações do nanotubos de carbono de paredes múltiplas..... | 36 |
| 2.4.4. Síntese e purificação de partículas de carbono..... | 40 |

| | |
|---|-----|
| 2.4.5. Síntese dos nanotubos de titanato (TiNTs). | 41 |
| 2.5. Conclusões. | 46 |
| 2.6. Referências bibliográficas. | 47 |
| Capítulo 3. Decoração de Nanotubos de Carbono. | 49 |
| 3.1. Introdução. | 50 |
| 3.1.1. Nanotubos como suportes. | 50 |
| 3.1.2. Métodos de decoração de NTC com metais. | 52 |
| 3.2. Parte experimental. | 61 |
| 3.2.1. Decoração de nanotubos de carbono de paredes simples com Au via redução espontânea de ácido cloroáurico. | 61 |
| 3.2.2. Decoração de nanotubos de carbono de paredes Múltiplas com Au via redução Fotoquímica. | 62 |
| 3.2.3. Decoração de nanotubos de carbono de parede múltipla com Au via refluxo com HNO ₃ . | 62 |
| 3.2.4. Decoração de nanotubos de carbono com Au Via método do sal polieletrólito. | 62 |
| 3.2.5. Decoração de nanotubos de carbono com Pd Via método do sal polieletrólito. | 63 |
| 3.3. Caracterização dos materiais produzidos. | 63 |
| 3.4. Resultados e discussão. | 64 |
| 3.4.1. Decoração de nanotubos de carbono de paredes simples com Au via redução espontânea de ácido cloroáurico. | 64 |
| 3.4.2. Decoração de nanotubos de carbono de paredes múltiplas com Au via redução fotoquímica. | 66 |
| 3.4.3. Decoração de nanotubos de carbono de parede múltipla com Au via refluxo com HNO ₃ . | 68 |
| 3.4.4. Decoração dos materiais com Au Via método do sal polieletrólito. | 69 |
| 3.4.5. Decoração dos materiais com Pd via método do sal polieletrólito. | 73 |
| 3.5. Conclusões. | 77 |
| 3.6. Referências bibliográficas. | 77 |
| Capítulo 4. Estudo do Comportamento Térmico dos Nanotubos de Carbono Decorados. | 79 |
| 4.1. Introdução. | 80 |
| 4.2. Parte experimental. | 82 |
| 4.3. Resultados e Discussão. | 82 |
| 4.4. Conclusões. | 101 |
| 4.5. Referências bibliográficas. | 101 |

| | |
|--|-----|
| Capítulo 5. Reações de Oxidação com H ₂ O ₂ Promovidas por NTC/Au e Nanotubos de Titanato..... | 103 |
| 5.1. Introdução. | 105 |
| 5.2. Parte experimental. | 107 |
| 5.2.1. Efeito catalítico dos nanotubos de titanato na oxidação de azul de metileno. | 107 |
| 5.2.2. Efeito catalítico dos nanotubos de carbono/Au na oxidação de azul de metileno. | 107 |
| 5.2.3. Interação dos nanotubos com peróxido de hidrogênio. | 108 |
| 5.2.4. Estudos por ressonância paramagnética eletrônica (EPR) utilizando spin-trap. | 108 |
| 5.3. Caracterização dos materiais. | 109 |
| 5.4. Resultados e Discussão. | 110 |
| 5.4.1 Nanotubos de Titanato..... | 110 |
| 5.4.2. Nanotubos de Carbono decorados com Au..... | 122 |
| 5.5. Conclusões. | 131 |
| 5.6. Referências Bibliográficas. | 132 |
| Capítulo 6. Utilização de Nanotubos Decorados com Au e Nanotubos de Titanato na Remoção de Compostos Sulfurados em Matriz Simulada de Petróleo. | 133 |
| 6.1. Introdução. | 135 |
| 6.2. Parte experimental. | 137 |
| 6.2.1. Testes de adsorção..... | 137 |
| 6.2.2. Reações de dessulfurização oxidativa (ODS). | 137 |
| 6.3. Caracterização dos materiais. | 138 |
| 6.4. Resultados e Discussão. | 139 |
| 6.5. Conclusões. | 155 |
| 6.6. Referências Bibliográficas. | 156 |
| Apêndice 1. Produção Científica..... | 157 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 2.1. Representação da formação de um nanotubos de carbono de paredes simples a partir do enrolamento de uma folha de grafeno. | 8 |
| Figura 2.2. Representação de um nanotubo de paredes múltiplas (NTCPM). | 8 |
| Figura 2.3. Esquema representativo entre a simetria do NTCPM e o modo de enrolamento da folha de grafeno. | 9 |
| Figura 2.4. Diagrama de formação de um nanotubo a partir de uma folha de grafite. | 10 |
| Figura 2.5. Primeiras imagens de IJIMA dos nanotubos de parede múltiplas. | 11 |
| Figura 2.6. Ilustração de um reator do tipo descarga de arco para a produção de nanotubos de carbono. | 12 |
| Figura 2.7. Nanotubos de parede simples arranjados na forma de feixes, produzidos por descarga de arco. | 13 |
| Figura 2.8. Esquema ilustrativo de um forno de deposição química de vapor. | 14 |
| Figura 2.9. Nanotubos inorgânicos produzidos a partir de compostos ou intermediários lamelares. | 15 |
| Figura 2.10. Morfológica dos produtos durante a reação hidrotérmica de óxido de nióbio em solução de NaOH 10 M a 180 °C. | 18 |
| Figura 2.11. (a) Seqüência de empilhamento na estrutura lamelar dos titanato de sódio, (b) modo de enrolamento das camadas nos nanotubos (c) e (d) imagens MET típicas transversal e longitudinal dos TiNTs. | 19 |
| Figura 2.12. (a) Esquema representativo da síntese dos nanotubos de titanato com suas principais vantagens e (b) fotografia do aparato experimental utilizado na preparação dos TiNTs. | 20 |
| Figura 2.13. Imagens MEV dos materiais obtidos por arco elétrico após processo de purificação. | 25 |
| Figura 2.14. Espectro Raman dos materiais obtidos por arco elétrico após processo de purificação. | 26 |
| Figura 2.15. Espectro EDS da amostra de NTCPM purificada. | 27 |
| Figura 2.16. Difratoograma de raios-X da amostra de NTCPM purificada. | 27 |
| Figura 2.17. Análise termogravimétrica da amostra de NTCPM purificada efetuada em ar a 10 °C/min. | 28 |
| Figura 2.18. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K da amostra de NTCPM purificada. | 29 |
| Figura 2.19. Imagem MET da amostra de NTCPM purificada. | 31 |
| Figura 2.20. (A) e (B) imagens MEV da amostra de NTCPM purificada. | 32 |
| Figura 2.21. Espectro Raman dos NTCPM purificados. | 33 |
| Figura 2.22. Espectro EDS da amostra de NTCPM purificada. | 33 |
| Figura 2.23. Difratoograma de raios-X da amostra de NTCPM purificada. | 34 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.24. TG da amostra de NTCPM purificada efetuada em ar a 10°C/mim..... | 34 |
| Figura 2.25. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K da amostra de NTCPM purificada. | 35 |
| Figura 2.26. Imagem MET dos NTCPM purificada. | 36 |
| Figura 2.27. Esquema representativo de um NTC atacado com ácido nítrico. | 36 |
| Figura 2.28. Espectros IV para NTCPM purificados e carboxilados. | 37 |
| Figura 2.29. Análise termogravimétrica da amostra de NTCPM carboxilada efetuada em ar a 10°C/mim. | 38 |
| Figura 2.30. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K da amostra de NTCPM carboxilada. | 39 |
| Figura 2.31. Imagens MET da amostra de NTCPM Funcionalizada..... | 40 |
| Figura 2.32. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K da amostra de PC purificada..... | 41 |
| Figura 2.33. Imagens MET e MEV (anexadas) de (a) nanotubos de titanato de sódio e (b) nanotubos de titanato de hidrogênio. | 42 |
| Figura 2.34. Difratoograma de raios-X de (a) TiO ₂ anatásio, (b) H-TiNT e (c) Na-TiNT..... | 43 |
| Figura 2.35. Espectro Raman dos Na-TiNTs, H-TiNTs e TiO ₂ anatásio..... | 44 |
| Figura 2.36. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K para (a) Na-TiNT e (b) H-TiNT.. | 45 |
| Figura 3.1. Imagens MEV de NTCPs decorados com nanopartículas Ag com (a) 5, (b) 10 e (c) 20 % em peso de prata..... | 53 |
| Figura 3.2. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de NTCPs/Pt obtido pelo método do poliol. | 55 |
| Figura 3.3. Imagens MET (a) e (b) de NTCPM decorados com Ru..... | 56 |
| Figura 3.4. Imagens de microscopia de força atômica (a) NTCPs/Au (b) NTCPM/Pt (c) diagrama mostrando o nível de Fermi e o potencial de redução do Au ³⁺ e Pt ²⁺ em relação ao vácuo. | 57 |
| Figura 3.5. Etapas do processo de decoração de NTCPM por redução fotoquímica. | 58 |
| Figura 3.6. Imagem MET dos NTCPM/Au obtidos pela redução fotoquímica. | 58 |
| Figura 3.7. Imagem MET dos NTCPM/Au obtidos pelo refluxo com HNO ₃ | 59 |
| Figura 3.8. Esquema de redução dos NTC por metais alcalinos e seu uso na preparação de nanotubos decorados com metais..... | 60 |
| Figura 3.9. (a) e (b) imagens MEV dos NTCPs/Au produzidos pelo método da redução espontânea. | 64 |
| Figura 3.10. Espectro EDS da região 1 dos NTCPs/Au produzidos pelo método da redução espontânea. | 65 |
| Figura 3.11. Difratoograma de raios-X obtido da amostra de NTCPs após o processo de redução espontânea. | 65 |
| Figura 3.12. Imagem MEV dos NTCPM/Au produzidos pela metodo da redução fotoquímica. | 66 |
| Figura 3.13. Difratoograma de raios-X obtido da amostra de NTCPM após o processo de redução fotoquímica. | 67 |
| Figura 3.14. Imagem AFM da amostra de NTCPM após o processo de redução fotoquímica. | 67 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.15. Imagem (a) MEV e (b) AFM dos NTCPM após refluxo com HNO ₃ na presença de ácido cloroáurico..... | 68 |
| Figura 3.16. Imagens MEV (a) elétrons secundários, (b) elétrons transmitidos dos NTCPs/Au obtidos pelo método do sal polieletrólito. | 69 |
| Figura 3.17. Difrátogramas de raios-X para (a) NTCPs, (b) NTCPM e (c) PC decorados com Au pelo método do sal polieletrólito..... | 70 |
| Figura 3.18. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e histogramas dos tamanhos de partículas de Au para (a) NTCPs/Au, (b) NTCPM/Au e (c) NPC/Au obtidos pelo método do polieletrólito..... | 71 |
| Figura 3.19. Imagens MEV (a) elétrons secundários, (b) elétrons transmitidos dos NTCPs/Pd obtidos pelo método do sal polieletrólito. | 73 |
| Figura 3.20. Difrátogramas de raios-X para (a) NTCPs, (b) NTCPM decorados com Pd pelo método do sal polieletrólito. | 74 |
| Figura 3.21. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e histogramas dos tamanhos de partículas de Pd para (a) NTCPs/Pd, (b) NTCPM/Pd obtidos pelo método do polieletrólito..... | 75 |
| Figura 3.22. Espectro de absorção na região do visível para amostras de NTCPs/Au utilizando diferentes teores de naftaleno. | 76 |
| Figura 4.1. Intervalos de temperatura para oxidação de NTCPs em ar como base em estudos termogravimétricos, razão de aquecimento de 5 °C/min..... | 81 |
| Figura 4.2. Curvas TG/DTA efetuadas a 10 °C/min em atmosfera de ar sintético para as amostras de (a) NTCPM purificado e (b) NTCPM/Au. | 83 |
| Figura 4.3. Curvas TG/DTA efetuadas a 10°C/min em atmosfera de ar sintético para as amostras de (a) NTCPs purificado e (b) NPC purificada. | 84 |
| Figura 4.4. DTA dos materiais carbonosos decorados com Au pelo método do sal polieletrólito, taxa de aquecimento de 10°C/ min em 100 mL/min de ar. | 85 |
| Figura 4.5. DTA para as amostras de NTCPM carboxilado e decorado com Au pela redução fotoquímica de HAuCl ₄ , taxa de aquecimento de 10°C/ min em 100 mL/min de ar..... | 86 |
| Figura 4.6. Espectros Raman dos NTCPs/Au (a) antes da queima e (b) depois da queima.... | 87 |
| Figura 4.7. Espectros Raman dos NTCPM/Au (a) antes da queima e (b) depois da queima. .. | 87 |
| Figura 4.8. Imagens MET dos NTCPs/Au (a) sem tratamento térmico e (b) após oxidação a 340 °C. | 88 |
| Figura 4.9. Esquema de adsorção e liberação do naftaleno preso às partículas de Au..... | 89 |
| Figura 4.10. Relação entre a variação da temperatura de máxima perda de massa e tamanho médio das partículas de Au nos materiais estudados. | 90 |
| Figura 4.11. Comparação entre as energias de ativação dos materiais purificados e decorados com Au pelo métodos do sal polieletrólito. | 93 |
| Figura 4.12. Esquema proposto para reação de oxidação (a) dos materiais carbonosos purificados, (b) NTCPs/Au e (c) NTCPM e PC decorados com Au..... | 94 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.13. Curvas TG/DTA para (a) NTCPM purificado e (b) NTCPM/Pd obtidas a 10 °C/min em 100 mL/min de ar sintético. | 96 |
| Figura 4.14. Curvas TG/DTA para (a) NTCPs purificado e (b) NTCPs/Pd obtidas a 10°C/min em 100 mL/min de ar sintético. | 97 |
| Figura 4.15. Comportamento térmico dos materiais decorados com Pd em temperaturas inferiores a 350°C. | 98 |
| Figura 4.16. Comparação entre as energias de ativação dos materiais purificados e decorados com Pd pelo método do sal polieletrólito. | 100 |
| Figura 4.17. Esquema proposto para reação de oxidação dos materiais carbonosos decorados com nanopartículas de paládio. | 100 |
| Figura 5.1. Principais reações de oxidação de compostos orgânicos por H ₂ O ₂ | 105 |
| Figura 5.2. Cinética de oxidação de azul de metileno para (a) H-TiNT, (b) Na-TiNT e (c) na ausência de catalisador ou na presença de TiO ₂ anatásio. | 111 |
| Figura 5.3. Espectros de massas (ESI-MS) das soluções de (a) azul de metileno antes da reação e após 180 minutos de degradação com 100 mM H ₂ O ₂ na presença de (b) Na-TiNT e (c) H-TiNT como catalisadores (d) possível mecanismo de degradação. | 112 |
| Figura 5.4. Espectros de refletância difusa no UV-Vis para (a) Na-TiNTs, (b) H-TiNTs puros e tratados com 100 mM de H ₂ O ₂ | 114 |
| Figura 5.5. Espectros EPR experimentais e simulados para as espécies paramagnéticas presentes em (a) H-TiNT e (b) Na-TiNT tratados com 100 mM de H ₂ O ₂ | 115 |
| Figura 5.6. (a) Quantificação e (b) estabilidade relativa dos radicais produzidos pelo tratamento dos TiNTs com H ₂ O ₂ | 117 |
| Figura 5.7. Espectros (a) Raman e (b) dos titanatos puros e tratados com 100 mM H ₂ O ₂ | 119 |
| Figura 5.8. MET e MEV (inseridas) para as amostras de nanotubos de titanato de sódio e hidrogênio tratadas com H ₂ O ₂ | 120 |
| Figura 5.9. Difratoograma de raios-X para os nanotubos de titanatos puros e tratados com 100 mM de H ₂ O ₂ | 120 |
| Figura 5.10. Proposta para o mecanismo de formações dos radicais nos nanotubos de titanato. | 121 |
| Figura 5.11. Cinética de oxidação de azul de metileno na ausência de catalisador e na presença de NTCPM puro e decorados com Au. | 123 |
| Figura 5.12. Cinética de oxidação de azul de metileno tendo NTCPM/Au produzido pelo método do polieletrólito como catalisador, ar e H ₂ O ₂ como oxidantes. | 124 |
| Figura 5.13. Espectros de massas (ESI-MS) das soluções de (a) azul de metileno antes da reação e (b) após 120 minutos de degradação com 500 mM H ₂ O ₂ na presença de NTCPM/Au como catalisador. | 125 |
| Figura 5.14. (a) Análise termogravimétrica do NTCPM/Au puro e tratado com 500 mM H ₂ O ₂ por 120 minutos, (b) espectro visível da solução após tratamento. | 126 |
| Figura 5.15. (a) Espectro Raman e (b) infravermelho do NTCPM/Au puro e tratado com 500 mM H ₂ O ₂ por 120 minutos. | 126 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.16 Micelas formadas pelos NTCPM/Au em sistemas bifásicos água:ciclohexano (a) água:ciclohexano 1:4 _{v/v} e (b) água:ciclohexano 4:1 _{v/v} | 127 |
| Figura 5.17 Espectros de EPR das soluções de ciclohexano contendo 10 mM de PBN na presença de (a) sulfato ferroso amoniacal em micela água:ciclohexano 1:4 _{v/v} , (b) NTCPM/Au em micela água:ciclohexano 1:4 _{v/v} , (c) NTCPM/Au em micela água:ciclohexano 4:1 _{v/v} e (d) esquema de transferência de radicais em micela água/óleo. | 128 |
| Figura 5.18 Proposta para o mecanismo de formações dos radicais nos nanotubos de carbono decorados com Au. | 129 |
| Figura 5.19 Cinética de adsorção e degradação de AM com NTCPM/Au na ausência e presença de 1mM de tiocianato de sódio. | 131 |
| Figura 6.1. Oxidação catalítica e extração de moléculas que contém enxofre presentes no petróleo: a) antes de oxidação; b) durante a oxidação; c) após a oxidação com um solvente extrator polar. | 136 |
| Figura 6.2. (a) Capacidade de adsorção de DBT para os diferentes materiais e (b) esquema de interação do DBT com NTC puros e decorados com Au. | 140 |
| Figura 6.3. Espectro infravermelho de piridina adsorvida no diferentes materiais. | 141 |
| Figura 6.4. Curvas termograviméticas para dessorção de DBT nos (a) NTCPM purificados, (b) NTCPM/Au fotoquímico, (c) NTCPM/Au refluxo e (d) NTCPM/Au polieletrólito. | 142 |
| Figura 6.5. Esquema proposto para oxidação de DBT utilizando (a) NTC/Au e (b) TiNT como catalisadores. | 143 |
| Figura 6.6. (a) Emulsão produzida pelos NTCPM/Au, (b) volume de gás liberado durante o teste de dessulfurização e (c) mecanismo de envenenamento do catalisador. | 144 |
| Figura 6.7. Cinética de remoção de DBT em ciclohexano a 60 °C na ausência de catalisador e na presença de 6g/L de Na-TiNT, H-TiNT e TiO ₂ anatásio. | 145 |
| Figura 6.8. Cromatogramas da (a) solução 500 ppm de DBT em ciclohexano antes da reação (b) após 180 minutos de reação e (c) fase acetonitrila após 180 minutos de reação tendo H-TiNT como catalisador. | 145 |
| Figura 6.9. Efeito da temperatura na cinética de remoção de DBT em ciclohexano na presença de 6g/L de H-TiNT em diferentes razões O/S. | 147 |
| Figura 6.10. Cinética de remoção de DBT em ciclohexano na presença de H-TiNT a 25 °C em diferentes razões O/S e (b) espectro Raman dos H-TiNTs após reação de ODS em diferentes temperaturas de razões O/S. | 148 |
| Figura 6.11. Desempenho do catalisador recuperado. Condições: C ₀ = 500 ppm S, 25 °C, O/S = 4, 6g/L de H-TiNTs, 1 hora de reação. | 149 |
| Figura 6.12. Efeito da presença de compostos nitrogenados na cinética de remoção de enxofre. Condições: C ₀ = 500 ppmS e 500 ppmN, 25 °C, O/S = 4, O/N =4, 6g/L de H-TiNT. | 151 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.13. (a) Cinética de pseudo primeira ordem em relação ao DBT a 25 °C, 6g/L de catalisador em diferentes concentrações de H ₂ O ₂ (b) Dependência linear entre ln (z) e ln [H ₂ O ₂]. | 152 |
| Figura 6.14. (a) Cinética de pseudo primeira ordem em relação ao DBT a 25 °C, razão O/S = 4, em diferentes concentrações de catalisador (b) Dependência linear entre ln (z) e ln [cat]. | 153 |
| Figura 6.15. (a) Cinética de pseudo primeira ordem em relação ao DBT em diferentes temperaturas, razão O/S = 15, 6g/L de H-TiNTs (b) gráfico de Arrhenius para energia de ativação. | 154 |
| Figura 6.16. Mecanismo de reação para oxidação do dibenzotiofeno catalisada pelos nanotubos de titanato de hidrogênio. | 155 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|-----|
| Tabela 2.1. Resultados das perdas de massa obtidas pela análise termogravimétrica. | 29 |
| Tabela 2.2. Resultados de área superficial e porosidade para a mostra de NTCPS purificada. | 30 |
| Tabela 2.3. Resultados de área superficial e porosidade para a mostra de NTCPM purificada. | 35 |
| Tabela 2.4. Resultados de área superficial e porosidade para a mostra de NTCPM carboxilada. | 39 |
| Tabela 2.5. Resultados de área superficial e porosidade para a mostra de PC purificada. | 41 |
| Tabela 2.6. Resultados de área superficial e porosidade para as mostras de Na-TiNTs e H-TiNTs. | 45 |
| Tabela 3.1. Uso de nanotubos de carbono como suportes catalíticos. | 51 |
| Tabela 4.1. Temperaturas de máxima perda de massa em diferentes razões de aquecimento e parâmetros cinéticos calculados pelo modelo não-isotermico. | 91 |
| Tabela 4.2. Temperaturas de máxima perda de massa em diferentes razões de aquecimento e parâmetros cinéticos calculados pelo modelo não-isotermico. | 99 |
| Tabela 5.1. Parâmetros do tensor g das espécies paramagnéticas simuladas (Fig.5.4). | 115 |

Resumo Geral

Esta tese de doutorado teve como objetivo o desenvolvimento de novos catalisadores e adsorventes baseados em nanotubos de carbono decorados com ouro e nanotubos de titanato de sódio e hidrogênio, visando sua aplicação na remoção de compostos de enxofre presente no petróleo. A apresentação do trabalho está dividida em seis capítulos, sendo que o primeiro capítulo descreve os objetivos gerais, a motivação e organização do trabalho. Os capítulos seguintes contêm sua própria introdução, procedimentos, resultados e conclusões.

No capítulo 2 nanotubos de carbono e nanotubos de titanatos foram sintetizados e caracterizados. Nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) foram preparados pelo método de descarga de arco elétrico. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) foram produzidos em um sistema CVD utilizando ferroceno como precursor catalítico. A purificação desses materiais ocorreu através de oxidação térmica seguido por tratamento com ácido clorídrico. Os nanotubos inorgânicos de titanato, tanto na forma de titanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) como de titanato de hidrogênio ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) foram preparados por simples tratamento hidrotérmico alcalino de TiO_2 anatásio.

No capítulo 3 algumas estratégias sintéticas para produção de híbridos entre nanotubos de carbono e nanopartículas metálicas foram estudadas. Os resultados indicaram em todas as rotas estudadas houve formação de nanopartículas de ouro na superfície dos materiais carbonosos. Contudo, a rota desenvolvida nessa tese, baseada na formação de nanopartículas metálicas por nanotubos de carbono reduzidos com metais alcalinos mostrou melhores resultados em termos de tamanhos de partícula e monodispersão.

No capítulo 4 o comportamento térmico dos nanotubos de carbono purificados e decorados foi investigado por análise termogravimétrica e análise térmica diferencial. Os resultados indicaram que as nanopartículas metálicas de Au e Pd presentes na superfície dos nanotubos de carbono podem catalisar a oxidação do carbono. Este efeito catalítico mostrou-se fortemente dependente do tamanho médio das partículas na superfície dos materiais.

No capítulo 5 avaliou-se a atividade catalítica dos nanotubos de titanato e nanotubos de carbono decorados com ouro em reações de oxidação na

presença de peróxido de hidrogênio tendo o azul de metileno (AM) como molécula sonda. Os resultados revelaram que os nanotubos de titanato e os nanotubos de carbono, decorados com baixos tamanhos de partícula de Au (ca. 5,9 nm), são eficientes catalisadores em reações de oxidação do AM, na presença de peróxido de hidrogênio. A origem do efeito catalítico desses materiais, além das possíveis espécies de oxigênio reativas produzidas durante a reação foram investigadas em detalhes por diferentes técnicas, incluindo ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Em ambos os casos foram propostos mecanismos para os processos de oxidação.

No capítulo 6 os nanotubos de carbono decorados com ouro e os nanotubos de titanato foram aplicados na remoção de compostos de enxofre (dibenzotiofeno) em uma matriz simulada de petróleo (cicloexano). Duas formas diferentes de abordagens foram testadas, a remoção de enxofre através da adsorção e da dessulfurização oxidativa. Os estudos de adsorção revelaram que somente os NTC/Au com baixos tamanhos de partículas, produzidos pelo método do sal polieletrólito, apresentaram um aumento expressivo na capacidade de adsorção de enxofre, devido a interações específicas entre Au e dibenzotiofeno. Nas reações de dessulfurização oxidativa pode-se constatar que os nanotubos de titanato de hidrogênio mostraram excelente desempenho catalítico, mesmo sob condições suaves de reação, com elevado número de *turnover* e alta taxa de recuperação. Através dos estudos cinéticos foram propostos mecanismos de reação.

Abstract

The aim of this work was the development of new catalysts and adsorbents based on carbon nanotubes decorated with gold and titanate nanotubes toward their applications in the removal of sulfur compounds from fuels. This work is divided into six chapters, where the first chapter describes the general objectives, motivation and organization of work. The following chapters having everyone its own introduction, procedures, results and conclusions.

In the chapter 2, carbon nanotubes and titanate nanotubes were synthesized and characterized. Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) were prepared by arc discharge method. Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) were produced in a CVD system, using ferrocene as precursor. The purification of these materials occurred through thermal oxidation followed by hydrochloric acid treatment. The inorganic titanate nanotubes, both in the sodium titanate ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) and hydrogen titanate ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) forms were prepared by simple alkaline hydrothermal treatment of TiO_2 anatase.

In the chapter 3 several synthetic approaches for production of the hybrids between carbon nanotubes and metal nanoparticles were studied. The results indicated that in all routes studied there was formation of gold nanoparticles on carbonaceous surface. Nevertheless, the method developed in this work, based on the metal nanoparticles formation through reduced carbon nanotubes showed better results in terms of particle size and distribution.

In the chapter 4 the thermal behavior of the decorated and purified carbon nanotubes was investigated by thermogravimetric analysis and differential thermal analysis. The results indicated that Au and Pd nanoparticles on the carbon nanotubes surface can catalyze carbon oxidation. This catalytic effect is strongly related with the average of metal particles size.

In the chapter 5, the catalytic activity of titanate nanotubes and carbon nanotubes decorated with gold was evaluated in the oxidation of probe molecule methylene blue (MB) in the hydrogen peroxide presence. These results revealed that the titanate nanotubes and carbon nanotubes decorated with low Au particle size (ca. 5.9 nm), are efficient catalysts for the AM oxidation

in the hydrogen peroxide presence. The interaction of these materials with hydrogen peroxide was investigated in detail by various techniques, including electron paramagnetic resonance (EPR). In both cases were proposed mechanisms for the oxidation processes.

In chapter 6 the carbon nanotubes decorated with gold and titanate nanotubes were applied in the removal of sulfur compounds (dibenzotiofeno) from simulated matrix of oil (cyclohexane). Two different approaches for sulfur removal were tested, the adsorption and oxidative desulfurization. The adsorption studies revealed that only the CNT/Au with low particle size, produced by polyelectrolyte salt method, showed a significant increase in the sulfur adsorption capacity due to specific interactions between Au and dibenzotiofeno. In oxidative desulfurization can be demonstrated that the hydrogen titanate nanotubes showed excellent catalytic performance under mild conditions, with high turnover number and elevated recuperation rate. Through kinetic studies, the reaction mechanisms have been proposed.

Capítulo 1. Objetivos, Motivação e Organização da Tese

1.1. Objetivos

Esta tese de doutorado teve como objetivo o desenvolvimento de novos catalisadores e adsorventes baseados em nanopartículas de ouro suportadas em nanotubos de carbono e nanotubos de titanato, visando sua aplicação na remoção de compostos de enxofre presente no petróleo.

1.2. Motivação do Trabalho

1.2.1. Nanopartículas de ouro suportadas em nanotubos de carbono

Em contraste com ouro metálico em estado mássico (*bulk*), que é considerado um material inerte, ouro em estado nanométrico (abaixo de 10 nm) possui excepcionais propriedades catalíticas em diversas reações orgânicas, incluindo reações de redução¹, acoplamento carbono-carbono² e oxidação³.

Particularmente, a oxidação catalítica de substratos orgânicos em fase líquida por nanopartículas de ouro (NPs de Au) tem apresentado especial relevância tanto do ponto de vista ambiental como industrial, uma vez que esses processos são normalmente efetuados na presença de oxidantes limpos e de baixo custo, como o oxigênio molecular ou o peróxido de hidrogênio^{3,4}.

Embora a oxidação catalítica pelo oxigênio molecular seja desejável, somente poucos substratos orgânicos podem ser oxidados com velocidades apreciáveis em condições suaves de reação i.e. baixas temperaturas e pressões de O₂^{5,6}. Além disso, muitas reações com oxigênio exigem o uso de solventes adicionais e condições de pH favoráveis, tornando o uso do H₂O₂ uma alternativa mais viável, como reportado em diversos estudos⁷⁻⁹.

Cao et. al.¹⁰ têm estudado a atividade catalítica de NPs de Au suportadas na oxidação de uma ampla faixa de alcoóis. Os resultados sugerem que a eficiência na oxidação pode ser substancialmente aumentada quando quantidades quase estequiométricas de H₂O₂ aquoso (em relação ao substrato) são utilizadas no lugar do O₂, sem necessidade de controle de pH e ausência de solventes orgânicos. Garcia e colaboradores mostram que NPs de Au

suportadas em hidroxiapatita ¹¹ ou diamante ¹² podem ser utilizadas, de maneira eficiente, na mineralização de poluentes orgânicos quando H₂O₂ é utilizado em excesso. Esses resultados indicaram que as nanopartículas de ouro podem interagir com peróxido de hidrogênio para produzir radicais hidroxil, semelhante aos processos do tipo Fenton ¹³.

De uma maneira geral, sabe-se que a atividade catalítica do ouro depende fortemente do tamanho, formato, e da interação com o suporte ^{9, 14, 15}. Com respeito ao último fator, os nanotubos de carbono (NTC) mostram-se excelentes suportes catalíticos ¹⁶, com elevada área superficial ¹⁷, alta resistência térmica e química ¹⁸, boa condutividade elétrica ¹⁹, podendo atuar como surfactantes naturais em sistemas bifásicos ²⁰. Contudo pouca atenção tem sido direcionada aos NTC/Au na área catalítica.

Por todos os motivos descritos acima e pelo fato de que nanopartículas de ouro são originalmente ácidos moles, podendo adsorver fortemente moléculas orgânicas com grupamentos tiol ou sulfeto (bases moles) ²¹, o estudo dos nanotubos de carbono cobertos por nanopartículas de ouro torna-se promissor nos processos de adsorção e de oxidação dos compostos de enxofre presentes no petróleo.

1.2.2. Nanotubos de titanato

Nas últimas décadas, a substituição isomórfica de Si (IV) por Ti (IV) em matrizes de sílica, aluminossilicatos ou zeólitas tem levado à descoberta de inúmeros catalisadores altamente ativos em reações de oxidação com H₂O₂ ²²⁻²⁴. Os estudos indicam que os átomos de Ti (IV) nessas estruturas podem interagir com H₂O₂ produzindo espécies radicalares do tipo superóxido ou hidroperóxido ²²⁻²⁴. É interessante observar que formação dos radicais pode ser facilmente constatada pela coloração amarelada dos sólidos quando H₂O₂ é adicionado ao meio reacional ²²⁻²⁴.

Entre os materiais formados por Ti (IV), nanotubos de titanato tem se destacado por serem materiais de baixo custo, com uma combinação única de propriedades físico-químicas, ópticas, eletrônicas ^{25, 26}. Embora tenha sido reportado que a interação dos nanotubos de titanato com peróxido de hidrogênio leve à formação de sólidos amarelados ²⁷, não foram encontrados

estudos relacionados à aplicação desses materiais como catalisadores em reações de oxidação com H_2O_2 .

Por esses motivos, os nanotubos de titanato apresentam características desejáveis para o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos em uma grande variedade de reações de oxidação e, em especial, para serem empregados nos processos de dessulfurização oxidativa.

1.3. Organização da Tese

A apresentação do trabalho está dividida nos cinco capítulos seguintes, sendo que cada um contém sua própria introdução, procedimentos, resultados e conclusões.

O capítulo 2 trata da síntese, purificação e caracterização dos nanotubos de carbono e dos nanotubos de titanatos.

No capítulo 3, alguns métodos de decoração de nanotubos de carbono com nanopartículas de ouro foram explorados. Além disso, foi desenvolvido um novo método baseado na formação de nanopartículas metálicas através de uma suspensão de nanotubos de carbono reduzidos por metais alcalinos ²⁸. Este método indicou melhor eficiência na decoração de nanotubos com baixo tamanho de partículas ouro, além mostrar potencial aplicação na decoração de outras formas de carbono com diferentes metais ²⁹.

No capítulo 4 estudou-se o comportamento térmico dos nanotubos de carbono decorados. Os resultados indicaram que as nanopartículas de ouro apresentavam atividade catalítica na oxidação dos nanotubos de carbono pelo oxigênio molecular. Este efeito também se mostrou dependente do tamanho médio das nanopartículas que cobriam os nanotubos ³⁰.

No capítulo 5, investigou-se a estrutura e a reatividade dos radicais produzidos pela interação dos nanotubos de carbono decorados com ouro e dos nanotubos de titanato com H_2O_2 aquoso. O estudo da estrutura dos radicais ocorreu por diferentes técnicas, incluindo ressonância paramagnética eletrônica, enquanto que a reatividade foi monitorada através dos estudos de degradação do corante azul de metileno. Ambos os materiais apresentaram

excelentes atividades na oxidação do corante, produzindo resultados inéditos, em fase final de publicação.

No capítulo 6, os materiais estudados no capítulo anterior foram aplicados na remoção de dibenzotiofeno. A remoção do composto sulfurado ocorreu tanto por adsorção direta como pela sua oxidação catalítica na presença de H₂O₂. Todos esses resultados são relevantes e inéditos. Uma das principais contribuições deste capítulo foi o desenvolvimento de um novo catalisador, baseado em nanotubos de titanato de hidrogênio, de baixo custo, com excelente atividade na oxidação do dibenzotiofeno em condições suaves de reação ³¹.

1.4. Referências Bibliográficas

1. H. Wu, X. Huang, M. Gao, X. Liao, B. Shi, *Green Chemistry*, 2011, **13**, 651-658.
2. A. Corma, H. Garcia, *Chemical Society Reviews*, 2008, **37**, 2096-2126.
3. C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi, *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**, 350-369.
4. N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, G. J. Hutchings, *Chemical Science*, 2012, **3**, 20-44.
5. B. T. Kusema, B. C. Campo, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Appl. Catal. A.*, 2010, **386**, 101-108.
6. T. Benko, O. Geszti, R. Katona, A. Tungler, K. Frey, *Appl. Catal. A.*, 2010, **388**, 31-36.
7. M. Comotti, C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi, *Adv. Syn.Catal.*, 2006, **348**, 313-316.
8. Y. Cheneviere, V. Caps, A. Tuel, *Appl. Catal. A.*, 2010, **387**, 129-134.
9. T. Ishida, K. Kuroda, W. Minagawa, M. Haruta, *J. Coll. Inter. Sci.*, 2008, **323**, 105-111.
10. J. Ni, W. J. Yu, L. He, H. Sun, Y. Cao, H. Y. He, K. N. Fan, *Green. Chem.*, 2009, **11**, 756-759.
11. Y. F. Han, K. Ramesh, Z. Zhong, T. White, *Env.Sci. Tec.*, 2008, **42**, 908-912.
12. R. Martin, S. Navalon, J. Calvino, M. H. Garcia, *Chem. A. Euro. J.*, 2011, **17**, 9494-9502.
13. M. Titus, V. Molina, M. Banos, J. Gimenez, S. Esplugas, *Appl. Catal. B.*, 2004, **47**, 219-256.
14. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chemistry Letters*, 1987, 405-408.
15. T. Ishida, H. Watanabe, T. Bebeko, T. Akita, M. Haruta, *Appl. Catal. A.*, 2010, **377**, 42-46.
16. P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A.*, 2003, **253**, 337-358.
17. A. Jung, A. Jess, T. Schubert, W. Schutz, *Appl. Catal. A.*, 2009, **362**, 95-105.
18. V. Georgakilas, L. Pasquato, D. M. Guldi, M. Prato, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 2679-2694.
19. X. G. Hu, S. J. Dong, *Journal of Materials Chemistry*, 2008, **18**, 1279-1295.
20. H. Yi, H. Song, X. Chen, *Langmuir*, 2007, **23**, 3199-3204.
21. S. Ferdous, M. A. Ioannidis, D. Henneke, *J. Nanoparticle Research*, 2011, **13**, 6579-6589.
22. S. Heinrich, M. Plettig, E. Klemm, *Catalysis Letters*, 2011, **141**, 251-258.
23. K. L. Murphy, E. Griffiths, E. Giamello, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 4306-4316.
24. D. Srinivas, P. Manikandan, R. Kumar, P. Ratnasamy, *J. Catal.*, 2003, **217**, 160-171.
25. D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *Advanced Materials*, 2006, **18**, 2807-2824.
26. D. V. Bavykin, F. C. Walsh, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 977-997.
27. M. A. Khan, H. T. Jung, O. B. Yang, *J. Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 6626-6630.
28. E. Lorencon, A. S. Ferlauto, S. de Oliveira, D. R. Miquita, R. R. Resende, R. G. Lacerda, L. O. Ladeira, *Acs Appl. Mater. Inter.*, 2009, **1**, 2104-2106.
29. L. O. Ladeira, R. G. Lacerda, A. S. Ferlauto, E. Lorencon, S. D. Oliveira, E. E. D. Silva, S. De Oliveira, E. E. Da Silva, Univ. Federal Minas Gerais, 2009, WO2009097669-A1.
30. E. Lorencon, R. G. Lacerda, L. O. Ladeira, R. R. Resende, A. S. Ferlauto, U. Schuchardt, R. M. Lago, *J. Ther. Anal. Calorimetry*, 2011, **105**, 953-959.
31. E. Lorençon, D. S. Alves, B. A. Fernandes, F. D. Brandão, K. W. H. Krambrock, A. S. Ferlauto, L. O. Ladeira. Univ. Federal Minas Gerais, 2011, PI014110002805.

Capítulo 2. Síntese e Purificação dos Nanotubos de Carbono e dos Nanotubos de Titanato

Resumo:

Neste capítulo, nanotubos de carbono e nanotubos de titanatos foram sintetizados e caracterizados.

Amostras de nanotubos de carbono de paredes simples foram preparadas por descarga de arco elétrico e purificadas através de tratamentos com ácido clorídrico e oxidação em ar a 390°C. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman sugerem que o material purificado contém nanotubos de carbono de paredes simples com diâmetros próximos de 1,4 nm organizados na forma de feixes e presença de nanopartículas de carbono como impurezas.

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram produzidos em um sistema CVD utilizando ferroceno precursor. O material foi purificado através de uma oxidação térmica a 450°C seguido pelo tratamento com ácido clorídrico. A caracterização do produto indicou pureza de aproximadamente 90%. Esses materiais também foram submetidos ao refluxo em ácido nítrico levando a formação de funções oxigenadas em sua superfície.

Uma amostra de nanopartículas de carbono foi preparada pelo tratamento de nanotubos de carbono de paredes simples purificados a 550°C por 2 horas em ar.

Nanotubos de titanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e de hidrogênio ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) foram preparados por simples tratamento hidrotérmico alcalino de TiO_2 anatásio. Os tubos foram caracterizados por diferentes técnicas incluindo microscopia eletrônica de transmissão, varredura, difração de raios-X e espectroscopia Raman. Os resultados indicaram que esses materiais possuem elevada área superficial com textura essencialmente mesoporosa, diâmetros de ca. 10 nm e comprimentos em torno de 100 nm, sendo a maioria abertos nas duas extremidades.

2.1. Introdução

2.1.1. Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono são cilindros formados por uma rede hexagonal de átomos de carbono hibridizados em sp^2 . Eles usualmente possuem o diâmetro na faixa de alguns nanômetros (1-100 nm) e comprimentos que podem chegar a alguns centímetros¹⁻⁴. Pode-se visualizar mais facilmente sua estrutura atômica de um NTC através de uma folha de grafeno, Fig. 2.1. Quando uma folha de grafeno é enrolada de modo que os átomos das extremidades sejam superpostos, obtém-se um nanotubo de carbono de paredes simples (NTCPS).

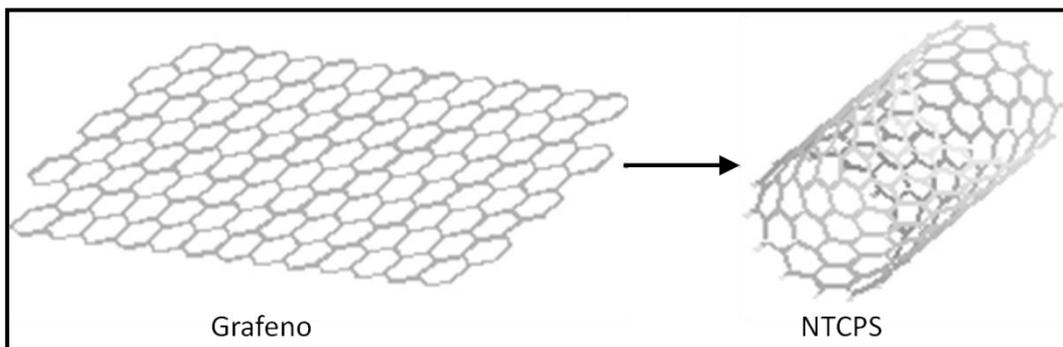


Figura 2.1. Representação da formação de um nanotubos de carbono de paredes simples a partir do enrolamento de uma folha de grafeno.

Um nanotubo de parede múltipla (NTCPM) é formado pelo enrolamento concêntrico de mais de uma folha de grafeno, Figura 2.2.

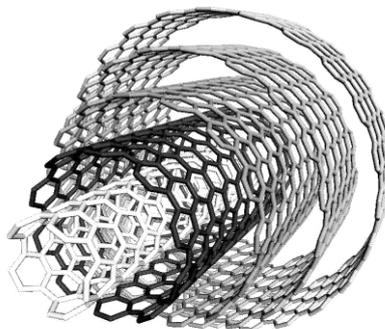


Figura 2.2. Representação de um nanotubo de paredes múltiplas (NTCPM).

Nanotubos de carbono de paredes simples

A simetria de um nanotubo, bem como seu diâmetro depende da forma que a folha de grafeno é enrolada. Na Figura 2.3 pode-se visualizar três possibilidades de simetrias para os nanotubos de carbono de parede simples, conhecidas como “armchair”, “zigzag” e quiral^{5,6}.

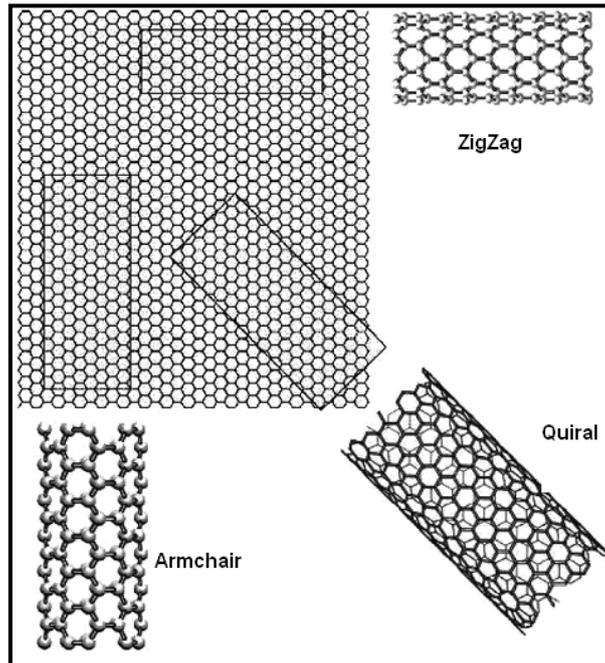


Figura 2.3. Esquema representativo entre a simetria do NTCPS e o modo de enrolamento da folha de grafeno^{5,6}.

Um dos modos de especificar a estrutura de um nanotubo de parede simples é fazer com que uma folha de grafeno seja enrolada de tal forma que dois sítios cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal coincidam⁷. O vetor **C** chamado de quiral, que define a posição relativa desses dois sítios é escrito por dois números inteiros (n,m) com base nos vetores da cela unitária da folha de grafeno **a**₁ e **a**₂ (**C** = **n****a**₁ + **m****a**₂) como mostrado na Figura 2.4.

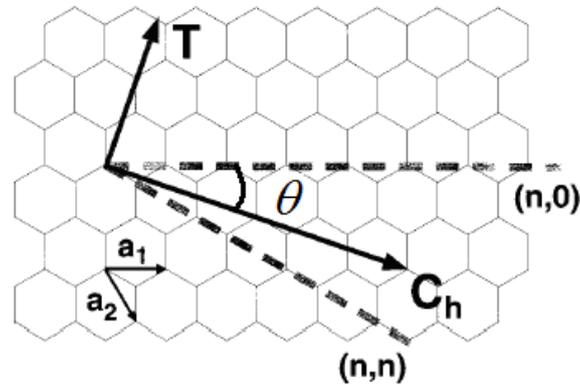


Figura 2.4. Diagrama de formação de um nanotubo a partir de uma folha de grafeno.

A Figura 2.4 mostra que o eixo de simetria do cilindro (representado pelo vetor translação T) é sempre perpendicular ao vetor C , quando $m = 0$ tem-se nanotubos da tipo “zig-zag”, e quando $n = m$ tem-se nanotubos de tipo “armchair”. Para todos os outros conjuntos de (n,m) os nanotubos são quirais ¹.

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

A estrutura dos nanotubos de parede múltipla é mais complexa em virtude desses serem formados pelo enrolamento de várias folhas de grafeno, onde cada tubo do arranjo tem uma quiralidade, em geral nem todas as combinações são possíveis ⁸⁻¹⁰. Desse modo, a caracterização da estrutura dos NTCPM se baseia na relação existente entre sucessivos cilindros, diâmetro interno e externo e número de paredes ¹¹.

Estudos experimentais indicam que os nanotubos de parede múltipla são formados por um arranjo concêntrico de nanotubos de parede simples. Cada casca é separada da outra por uma distância usualmente constante de 0,34 nm (pouco maior que a do grafite, 0,33 nm). Seu diâmetro externo depende principalmente do número de paredes que possui, variando normalmente de 2,5nm a 100 nm, e poros internos (diâmetro interno) podendo variar entre microporos e mesoporos ^{8, 12, 13}.

A Figura 2.5. mostra uma das primeiras imagens de NTCPM obtidas por Iijima ¹⁴.

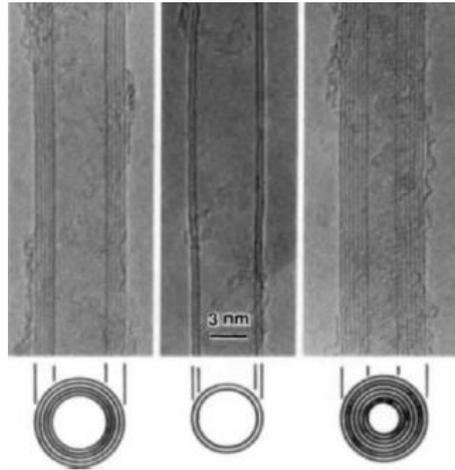


Figura 2.5. Primeiras imagens (MET) de lixíma dos nanotubos de parede múltiplas ¹⁴.

2.1.2. Propriedades físicas dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (em especial, os de paredes simples) exibem propriedades físicas e químicas bastante diferenciadas quando comparado com outras formas alotrópicas do carbono. Por apresentarem diâmetros nanométricos e elevada razão comprimento/diâmetro, esses materiais se enquadram na classe de estruturas quase-unidimensionais ^{2, 4, 15}, apresentando propriedades eletrônicas, óticas e térmicas dificilmente encontradas em materiais convencionais ¹⁵⁻¹⁸. Os nanotubos de carbono de paredes simples podem ser metálicos ou semicondutores, dependendo dos seus índices (m,n). Cálculos da estrutura de bandas mostram que o nanotubo apresenta comportamento metálico quando seus índices satisfazem a condição: $2n + m = 3q$ onde q é um número inteiro. Caso contrário o nanotubo é semicondutor. Através dessa relação verifica-se que 1/3 dos nanotubos são metálicos e 2/3 semicondutores ^{11, 18, 19}.

O transporte eletrônico nos nanotubos também é muito interessante. Os resultados sugerem que os elétrons são transportados, ao longo de um nanotubo sem defeitos, sem qualquer resistência, não dissipando energia, este fenômeno é chamado de transporte balístico ¹⁹⁻²². Os nanotubos de carbono apresentam propriedades mecânicas interessantes, como elevada resistência,

elevado módulo de elasticidade, sendo estes fatores decorrentes das fortes ligações do tipo $C\equiv C$ sp^2 presentes no material ^{23, 24}.

2.1.3. Síntese de nanotubos de carbono

Existem muitas revisões na literatura que discutem exaustivamente vários métodos de síntese de nanotubos de carbono ^{13, 25-28}. Entre esses, pode-se destacar a síntese por descarga de arco (arco elétrico), deposição química de vapor (CVD) e a ablação por laser (“*laser ablation*”).

Descarga de arco (arco elétrico)

A descarga de arco elétrico foi o primeiro método utilizado para a produção de nanotubos de carbono. Desde então, uma variedade de reatores foi desenvolvido visando aperfeiçoar a produção de nanotubos. Um exemplo é mostrado na Figura 2.6 ²⁶.

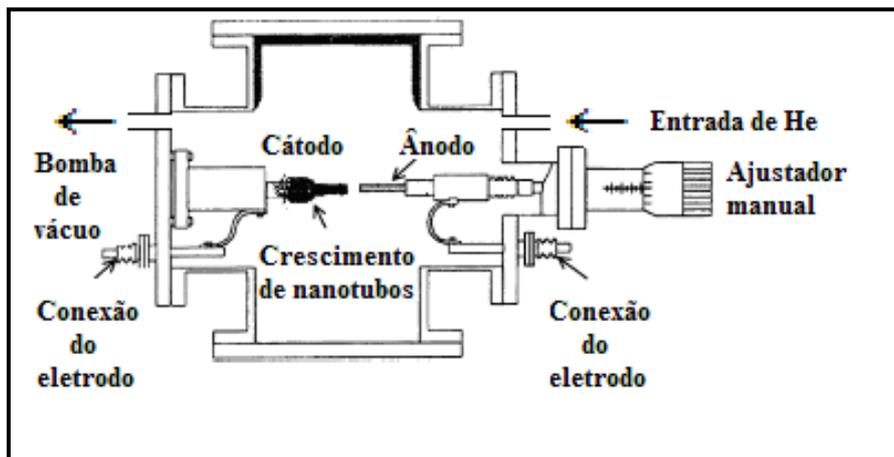


Figura 2.6. Ilustração de um reator do tipo descarga de arco para a produção de nanotubos de carbono.

Num experimento típico, um cilindro de grafite ultra puro é usado como cátodo, o ânodo normalmente pode apresentar duas constituições. A primeira sendo formado por grafite ultra puro, ou pode ter seu centro perfurado e preenchido por uma mistura de metais catalisadores e pó de grafite ^{29, 30}.

A pressão no reator é fixada (20 a 500 Torr) através da regulagem do fluxo de hélio e da bomba de vácuo. Tipicamente aplica-se uma voltagem DC

constante de 20 V entre os eletrodos. A corrente depende do diâmetro dos eletrodos, de sua separação e da pressão do gás no sistema. Usualmente a separação dos eletrodos é regulada em cerca de 1 mm ou menos, obtendo-se corrente entre 50-100 A. Sobre estas condições, o material do ânodo é evaporado e recondensado no cátodo, formando um depósito duro ^{31, 32}.

Quando o ânodo é formado apenas por grafite, observa-se que o depósito é composto por NTCPM e grades quantidades de partículas grafíticas ³³. O diâmetro interno do NTCPM varia de 1nm a 3 nm e o externo entre 2 nm a 100 nm ³⁴. Geralmente o comprimento é da ordem de 1 μ m. No segundo caso pode-se encontrar elevadas densidades de NTCPS organizados em feixes denominados “*bundles*”, que consiste em até dezenas de tubos organizados em feixes (Figura 2.7). A maioria dos tubos têm diâmetros que variam de 1,2 nm a 1,4 nm e comprimentos da ordem de micrômetros ³⁵.

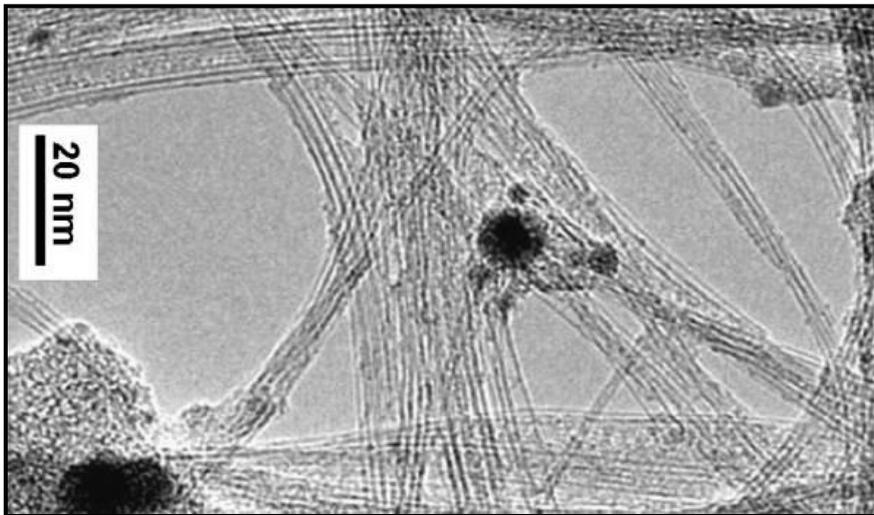


Figura 2.7. Imagem MET dos nanotubos de parede simples arranjados na forma de feixes, produzidos por descarga de arco ³⁵.

Deposição de Química de Vapor (CVD)

Esta técnica se baseia na decomposição térmica de uma fonte de carbono na presença de um catalisador metálico ^{27, 36}. Comparado com os métodos de descarga de arco e ablação por laser, o CVD é mais simples e economicamente mais viável ^{37, 38}. Por esses motivos, o método vem sendo

largamente empregado na síntese de nanotubos de carbono em escala comercial e laboratorial.

A Figura 2.8 mostra um diagrama simplificado de um sistema CVD utilizado para o crescimento de nanotubos de carbono.

O processo envolve a passagem de vapores de uma fonte de carbono por catalisador dentro de um forno tubular previamente aquecido (600-1200°C). Quando a temperatura é suficientemente alta ocorre a decomposição térmica do precursor de carbono sobre a superfície do catalisador produzindo nanotubos de carbono ³⁹.

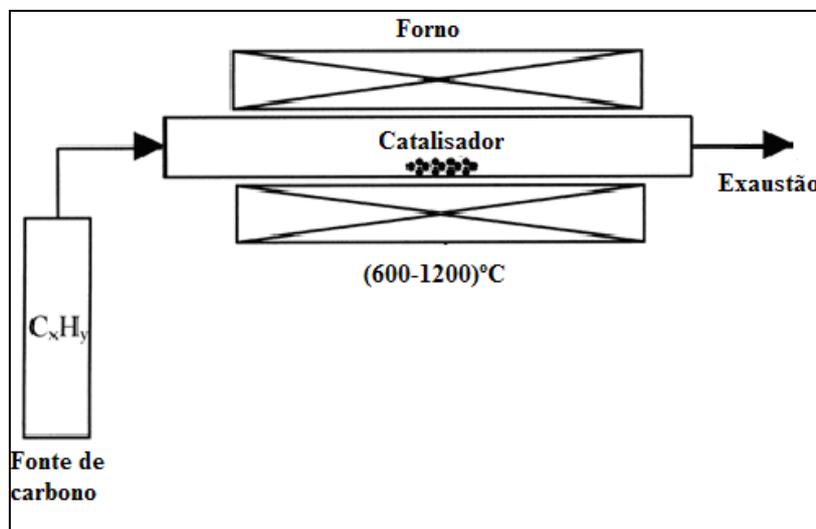


Figura 2.8. Esquema ilustrativo de um forno de deposição química de vapor.

Uma variedade de substâncias têm sido usadas como fontes de carbono, desde gases como metano, etileno e acetileno, líquidos como benzeno, xileno, e sólidos como cânfora e naftaleno ⁴⁰⁻⁴². O catalisador empregado é fundamental para a produção de nanotubos, este pode ser gerado *in situ* no processo ou ser suportado em um substrato, os mais empregados são os baseados em metais de transição do terceiro período da tabela periódica, como Fe, Ni e Co ⁴³⁻⁴⁶.

2.1.4 Nanotubos de Titanato

A descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima em 1991 despertou grande interesse da comunidade científica pela síntese e caracterização de outras estruturas unidimensionais (1D). Em 1992, foi proposto que nanopartículas de compostos lamelares, assim com grafite, são muito instáveis devido ao grande número de ligações livres (dangling bonds) e tendem a fechar-se, formando preferencialmente estruturas semelhantes aos fulerenos e nanotubos de carbono. Nos anos que se seguiram, esta hipótese foi experimentalmente comprovada por diversos estudos que reportavam a síntese de materiais inorgânicos com estruturas tubulares, preparados a partir de compostos ou intermediários lamelares. Tenne et al. descobriram que o aquecimento de filmes de tungstênio ou MoO_3 em elevadas temperatura, sob atmosfera de H_2S , resultava preferencialmente no crescimento de nanotubos de WS_2 e MoS_2 de aproximadamente 16 nm de diâmetro (Figura 2.9) ⁴⁷⁻⁴⁹. Devido à similaridade estrutural com o grafite, foram obtidos nanotubos de nitreto de boro (BN) pela descarga de arco elétrico entre eletrodos de BN/W ou através de ablação a laser de BN em atmosfera de N_2 ^{50, 51}.

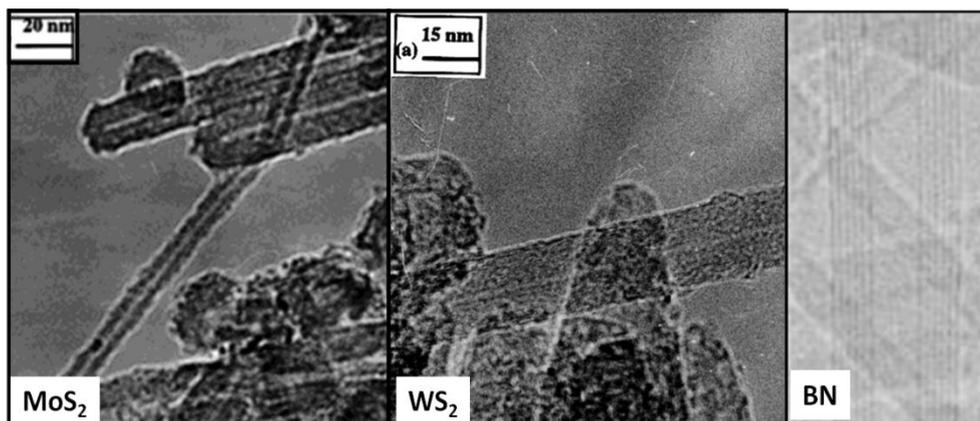


Figura 2.9. Imagens MET dos nanotubos inorgânicos produzidos a partir de compostos ou intermediários lamelares ^{47, 50}.

Embora os processos físicos de síntese tais como CVD, arco elétrico e ablação a laser tenham sido muito úteis na descoberta de muitos nanotubos

inorgânicos (NTI), o desenvolvimento de rotas sintéticas em solução pode ser considerado um dos pontos mais importantes para rápida expansão dessa área 52-55.

Nesse contexto, os processos de cristalização de materiais em solução, sem o uso de tratamento térmico em temperaturas elevadas, conhecido como método hidrotérmico (ou solvotérmico) apresentam-se como uma das estratégias sintéticas mais poderosas na preparação de nanomateriais, particularmente de nanotubos inorgânicos ⁵⁶. Em condições hidrotermais, muitas matérias-primas sofrem reações bastante inesperadas e muitas vezes acompanhadas pela formação de estruturas com morfologias nanométricas, que não são acessíveis por via clássica ^{56, 57}. Outro benefício da síntese hidrotérmica é a grande variedade de parâmetros que podem ser escolhidos e combinados. As reações podem ocorrer em amplas faixas de temperatura e pressão, concentração de precursor, pH, na presença surfactantes, dopantes, etc. Além disso, as reações hidrotérmicas são usualmente de baixo custo, rápidas e eficientes (quase 100% de conversão das matérias-primas), facilmente aplicadas em larga escala ^{58, 59}.

A Figura 2.10 mostra a evolução morfológica do niobato de sódio, quando o precursor, óxido de nióbio (Nb_2O_5), é submetido ao processo hidrotérmico em solução de NaOH 10 M a 180 °C em diferentes tempos de reação ⁶⁰. Antes da reação, o precursor Nb_2O_5 apresenta-se como um pó fino, com um tamanho de partícula de cerca de 100 nm (Figura 2.10a). Na fase inicial da reação hidrotérmica (30 minutos) esse material reage rapidamente com solução concentrada de NaOH, produzindo grãos de niobato de sódio com vários micrômetros de tamanho (Figura 2.10b), que evoluem posteriormente para fragmentos em formato de bastões (Figura 2.10c). À medida que o tempo de reação aumenta ocorre o crescimento dos bastões, como mostrado nas imagens das amostras Nb-60 e Nb-80. Quando o processo hidrotérmico atinge um tempo de 100 minutos pode-se observar a presença de alguns filamentos com comprimento de dezenas de micrômetros e uma largura de dezenas de nanômetros (Figura 2.10e). Após 120 minutos de reação percebe-se claramente a completa conversão dos bastões para nanofibras de niobato

(Figura 2.10f). Curiosamente, o aumento do tempo de reação leva a nova mudança na morfologia dos materiais. Após 140 minutos de reação observa-se a formação de cubos de niobato de sódio, como mostrado na Figura 2.10g. Com o avanço da reação a parcela dos cubos aumenta chegando à conversão total após 180 minutos de tratamento (Figura 2.10h). Esses resultados indicam claramente que podem ser obtidas partículas niobato de sódio com morfologia desejada pelo simples controle do tempo reacional.

Por outro lado, a primeira síntese de nanotubos à base de óxido de titânio via processo hidrotérmico foi reportada por Kasuga et al. em 1998 ⁶¹. Os autores observaram que o tratamento hidrotérmico do precursor $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ (80:20 em razão molar) em autoclave a 110 °C na presença de NaOH 5-10 M por 20 horas levava a formação de estruturas tubulares com diâmetros externos próximos de 8 nm e 100 nm de comprimentos, com elevada área superficial específica. No ano seguinte o mesmo grupo mostrou que o uso dos precursores TiO_2 na fase anatásio ou rutilo também induzia a formação de nanotubos de óxido de titânio pelo mesmo tratamento ⁶². Essas duas publicações foram ponto de partida para uma série de estudos mais detalhados que resultaram em um entendimento mais completo sobre a real estrutura e propriedades desses materiais, bem como significativos avanços nos procedimentos sintéticos.

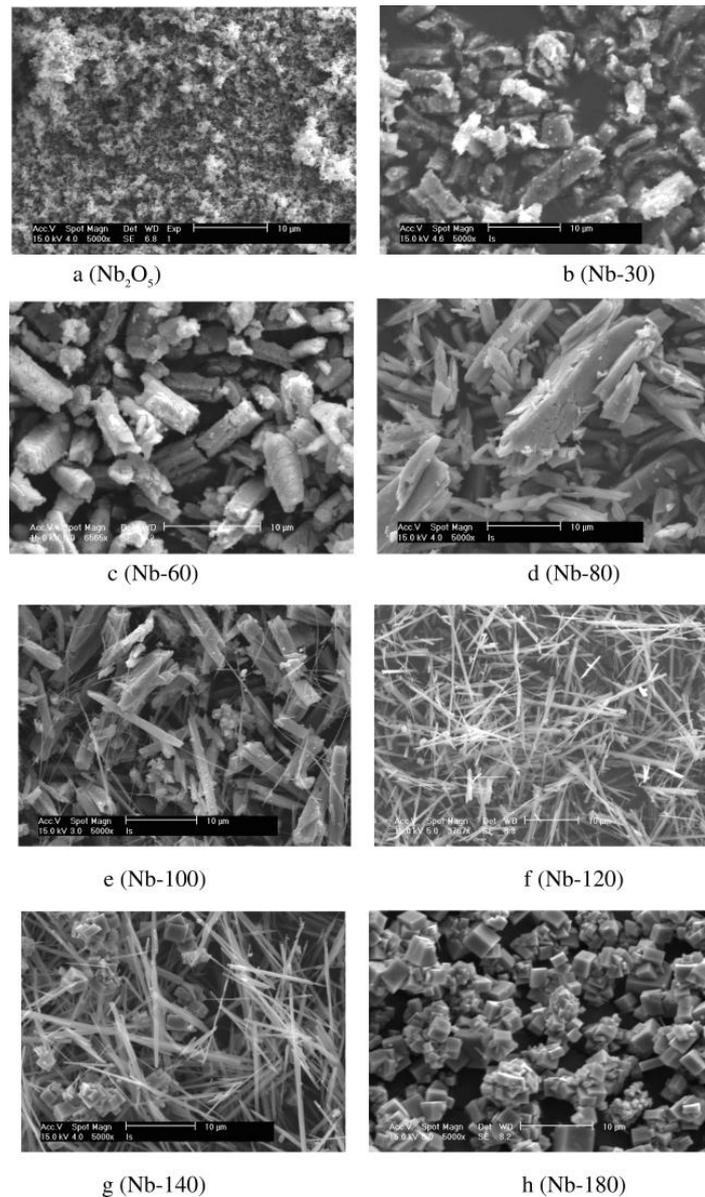


Figura 2.10. Imagens MEV dos produtos obtidos durante a reação hidrotérmica de óxido de nióbio em solução de NaOH 10 M a 180 °C ⁶⁰.

Em seu trabalho original, Kasuga et al. erroneamente caracterizam os nanotubos como sendo derivados da estrutura cristalina do TiO_2 anatásio. Desde então, a identificação da estrutura de cristalina dos nanotubos deu origem a muito debate na literatura. Nos últimos anos, várias estruturas possíveis têm sido propostas, sendo na forma de titanatos lamelares como estrutura cristalina da lepidocrocita, de fórmula aproximada $\text{Na}_{(2-x)}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $0 < x < 2$, dependendo do grau de protonação, é a mais aceita. A

Figura 2.11a mostra um esquema da estrutura lamelar proposta para o nanotubos titanato (TiNTs) ⁶³. Nota-se que esta é composta inteiramente por octaedros de $[TiO_6]$, onde existem basicamente três tipos de oxigênio, de acordo com o arranjo formado pelos octaedros: (1) oxigênios compartilhados entre as arestas de octaedros, (2) entre as laterais, (3) oxigênios terminais do tipo $Ti-O^-$ que contem Na^+ ou H^+ como contra-íons, que estão presentes tanto entre as lamelas como na superfície interna e externa dos tubos ⁶⁴. Além disso, estudos morfológicos revelaram que os tubos eram compostos de multicamadas lamelares (Fig.2.11.b-d) enroladas na forma de um pergaminho, em contraste com a distribuição de camadas perfeitamente concêntrica dos NTC de paredes múltiplas ⁶⁵.

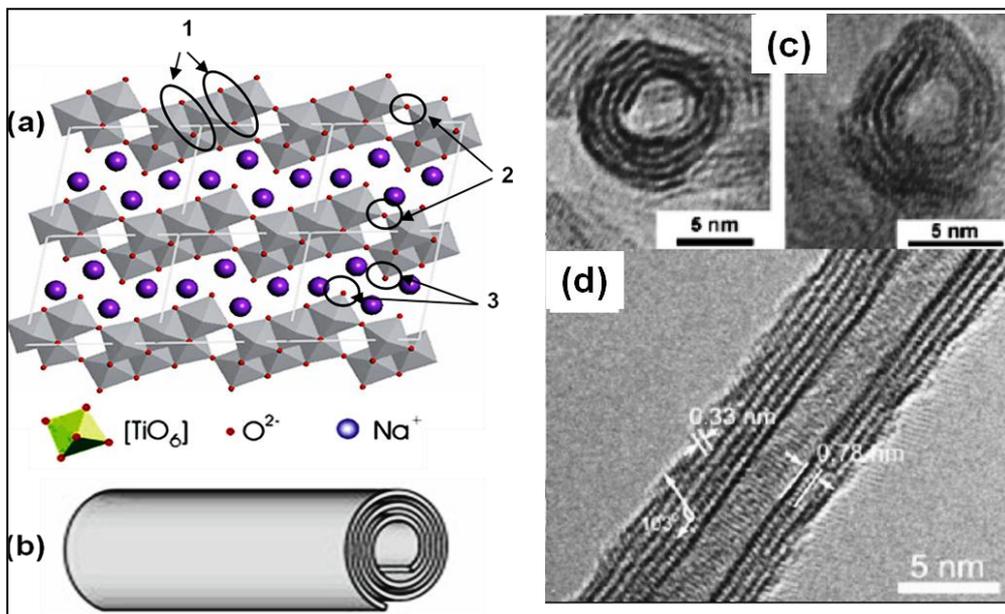


Figura 2.11. (a) Seqüência de empilhamento na estrutura lamelar dos titanato de sódio, (b) modo de enrolamento das camadas nos nanotubos (c) e (d) imagens MET típicas transversal e longitudinal dos TiNTs ⁶³⁻⁶⁵.

Também nos últimos anos, além dos avanços na elucidação da estrutura e estudo das propriedades dos TiNTs, a evolução dos métodos de síntese colocam esses materiais em lugar de destaque ⁶⁵. Nanotubos de titanato de sódio (Na-TiNTs) podem ser facilmente produzidos sem o uso de autoclave i.e. sob pressão atmosférica, através do refluxo de TiO_2 em condições alcalinas, tipicamente a 110 °C na presença de NaOH 10 M (Figura.2.12). Além disso,

nanotubos de titanato de hidrogênio (H-TiNTs) podem ser facilmente produzidos pela lavagem dos titanatos de sódio em meio ácido ⁶⁵⁻⁶⁷.

O mecanismo de formação dos nanotubos através do processo hidrotérmico ainda é alvo de intensa discussão ^{68, 69}. Uma das propostas de crescimento dos NT mais aceita se baseia nos processos de dissolução cristalização simultâneos ⁶³. Inicialmente o tratamento hidrotérmico do TiO_2 em meio alcalino leva a lenta dissolução do precursor para formação de espécies de Ti dissolvidas, que por sua vez são recristalizadas na forma de nanofolhas de titanato. Por fim, as nanofolhas geradas podem se enrolar espontaneamente para produzir nanotubos ^{65, 70}.

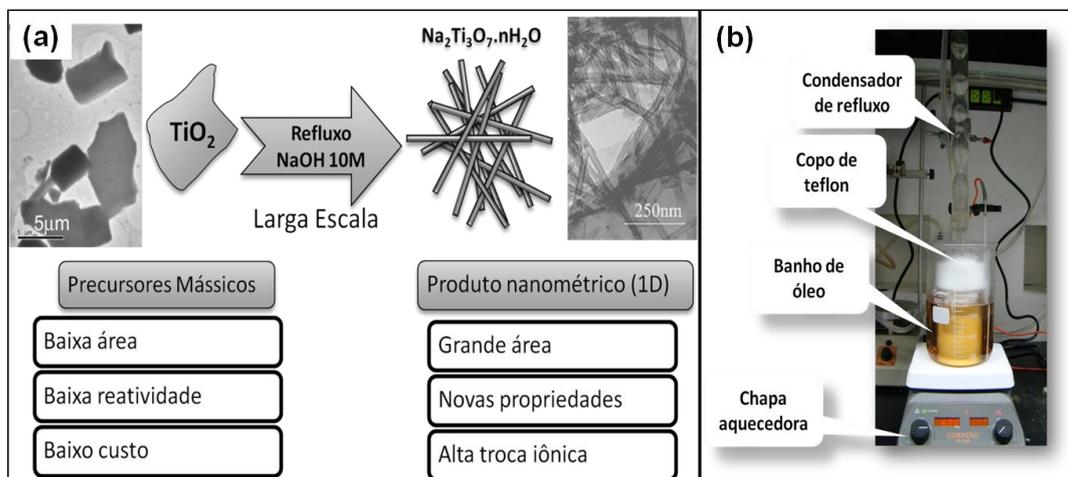


Figura 2.12. (a) Esquema representativo da síntese dos nanotubos de titanato com suas principais vantagens e (b) fotografia do aparato experimental utilizado na preparação dos TiNTs neste trabalho.

Dessa forma, os nanotubos de titanato têm se destacado, por serem novos materiais de custo relativamente baixo que possuem uma combinação única de propriedades físico-químicas que incluem: alta capacidade de troca iônica, morfologia essencialmente mesoporosa com elevada área superficial específica, pronunciada condutividade protonica, boa estabilidade termica e química ^{65, 70}.

Estes materiais mostram-se promissores em uma variedade de aplicações, incluindo sensores de hidrogênio e outros gases ^{66, 71}, em foto-células solares ⁷², em eletrodos para baterias de lítio ⁷³, como transportadores de prótons em

celulas PEM^{74, 75}. Além disso, os TiNTs são de grande interesse para a catálise e têm sido empregados principalmente como suportes catalíticos em diversas reações desde que a sua alta capacidade de troca catiônica proporciona a possibilidade de alcançar uma alta carga de catalisador ativo com uma distribuição uniforme e elevada dispersão⁷⁶. Além disso, a elevada área de superfície específica e a ausência de microporos facilita o transporte dos reagentes aos sítios ativos durante a reação catalítica⁷⁷.

2.2. Parte experimental

2.2.1. Síntese e purificação dos Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (NTCPS)

Os NTCPS foram sintetizados pelo método de descarga de arco elétrico entre eletrodos de grafite, tendo Ni, Y₂O₃ como catalisadores em razão atômica de 4:1 % em relação ao grafite. Utilizou-se 17 V e 100 A com pressão de 400 Torr de He.

Na purificação dos NTCPS, cerca 1g do material obtido por arco elétrico foi calcinado a 390 °C em atmosfera de ar por 2 horas, em seguida tratado com solução de HCl 6M por uma noite, a temperatura ambiente. O produto obtido foi filtrado e lavado em filtro de membrana porosa de teflon de 0,2 µm e posto para secar em estufa a 60 °C. Os processos de oxidação térmica e tratamento ácido foram repetidos por 3 vezes.

2.2.2. Síntese e purificação Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NTCPM)

Os NTCPMs foram produzidos pelo método CVD utilizando ferroceno como catalisador e etileno como fonte de carbono em uma temperatura de 850 °C.

A purificação do material foi efetuada através do seguinte procedimento: tipicamente 2g de NTCPM foram tratados a 450 °C por 2 horas em atmosfera de ar, em seguida o material foi refluxado em HCl 6M por uma noite. O produto

foi filtrado e lavado com água em filtro de PTFE (0,4 μm) e posto para secar em estufa a 60°C por uma noite.

2.2.3 . Funcionalização dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas

Cerca de 0,5 g de NTCPM purificado obtido no procedimento **2.2.2** foi refluxado em HNO_3 6M por 36 horas. O produto foi filtrado e lavado com água destilada em filtro de PTFE (0,4 μm), posto para secar em estufa a 60 °C por uma noite.

2.2.4. Síntese e purificação de partículas de carbono (PC)

Este material é uma impureza mais estável presente na amostra de nanotubos de paredes simples. Uma amostra de PC foi obtida através da queima dos nanotubos de carbono de paredes simples purificados a 550°C por 2 horas.

2.2.5 . Síntese dos nanotubos de Titanato de sódio (Na-TiNTs) e hidrogênio (H-TiNTs)

Para síntese dos TiNTs, 500mg de TiO_2 na fase anatásio (Sigma Aldrich) foram suspensos em 100 ml de NaOH 10 M. A mistura obtida foi transferida para um recipiente de teflon e submetida a um processo de refluxo a 110 °C durante 24 horas. Para síntese de nanotubos de titanato de sódio (Na-TiNT), o produto resultante do refluxo foi lavado com água destilada até pH neutro (pH próximo de 7). Alternativamente, nanotubos de titanato de hidrogênio (H-TiNT) foram obtidos pela lavagem do material resultante do processo de refluxo com solução de HCl 0,1 M até pH próximo de 2 e, em seguida, pela lavagem com água destilada até pH neutro. Por fim, os materiais foram secos em estufa a 60 °C por uma noite.

2.3. Caracterização dos materiais produzidos

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram adquiridas em um microscópio Fei Tecnai-G2 com 200 kV de voltagem de aceleração, no Centro de Microscopia da UFMG/MG. Para preparação das amostras, uma pequena quantidade do material de interesse foi dispersado em álcool isopropílico por 5 minutos em ultra-som, uma gota da suspensão foi adicionada a uma grade do tipo *Lacey carbon* de 300 mesh.

Microscopia eletrônica de varredura com canhão termiônico

Algumas imagens de microscopia eletrônica de varredura foram efetuadas em um equipamento JEOL modelo JKA 8900RL, operando com 15 kV, utilizando um detector de elétrons secundários no Laboratório de Microanálise do Departamento de Física/UFMG.

Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo

Algumas imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um microscópio FEI modelo Quanta, operando com 15 -30 kV de aceleração, utilizando detectores de elétrons secundários ou transmitidos, no Centro de Microscopia da UFMG/MG.

Difração de raios X

Os difratogramas de raios-X dos materiais foram obtidos em um difratômetro Rigaku D/MAX 2400 com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$) do Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG/MG, utilizou-se silício como padrão, a fim de se determinar os erros experimentais.

Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos com laser de Ar/Kr com comprimentos de onda de excitação de 512,5 nm e 785 nm, do Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG/MG.

Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram efetuados em um equipamento Nicolet-Nexus acoplado a um microscópio Centaurus, do Laboratório de Infravermelho do Departamento de Física da UFMG/MG

Microanálise por energia dispersiva de raios-X (EDS)

Para a realização das medidas, foi utilizado um equipamento JEOL LXA, modelo 89RL equipado com detector de energia dispersiva de raios X (EDS) do Laboratório de Microanálise da UFMG/CDTN.

Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Shimadzu DTG60/60H, com razão de aquecimento de 10 °C/min entre 25 °C - 800 °C em fluxo de 100 ml/min de ar sintético ultra-seco no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química de UFMG/MG.

Isoterma de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

As medidas de área superficial e volume de poros foram efetuadas pela análise das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K. Essas curvas foram obtidas em um equipamento Autosorb da Quantachrome Corporation no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química de UFMG/MG.

2.4. Resultados e Discussão

2.4.1. Síntese e purificação de nanotubos de carbono de paredes simples

Os nanotubos de carbono de paredes simples foram sintetizados pelo método de descarga de arco elétrico. Neste processo podem ser gerados diversos tipo de subprodutos como carbono amorfo, fulerenos, nanopartículas de carbono, nanotubos de carbono de paredes múltiplas, nanopartículas metálicas livres e encapsuladas com carbono ⁷⁸⁻⁸⁰. Uma das principais estratégias de purificação consiste no emprego de tratamentos térmicos e ataques ácidos sucessivos ⁸⁰. Através da queima em temperaturas inferiores a 400°C (neste trabalho utilizou-se 390°C) pode-se remover grande parte dos subprodutos carbonosos, principalmente carbono amorfo, além de expor muitas partículas metálicas presentes no interior de cápsulas de carbono. O ataque com ácido clorídrico tem a finalidade de dissolver os metais e seu óxidos sem promover reações com oxidação do carbono ⁸⁰.

Na Figura 2.13 pode-se observar imagens de microscopia eletrônica de varredura do material purificado. Pode-se notar abundância de filamentos carbonosos que apresentam morfologia característica de feixes de nanotubos de carbono de paredes simples ⁸¹⁻⁸³.

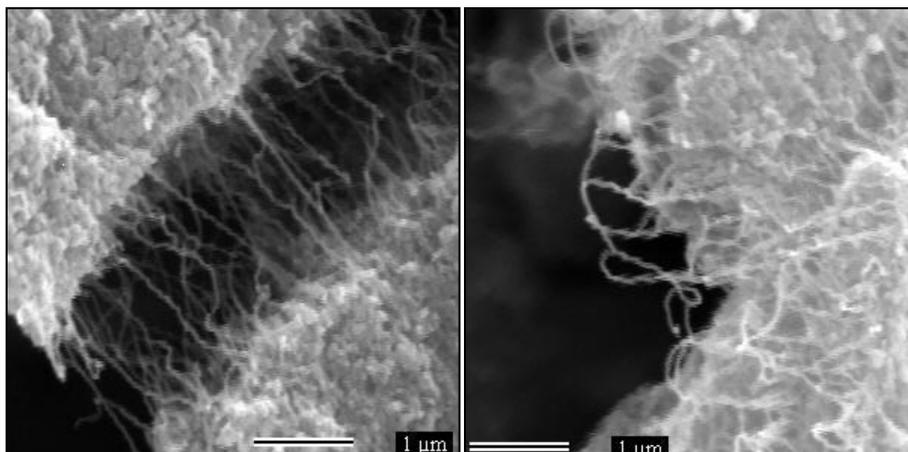


Figura 2.13. Imagens MEV dos materiais obtidos por arco elétrico após processo de purificação.

A presença de NTCPS pode ser confirmada através de espectroscopia Raman (Fig. 2.14). No espectro pode-se notar duas regiões distintas, em altas freqüências (1200 – 1750 cm^{-1}), com aparecimento de duas bandas em 1569 cm^{-1} e 1591 cm^{-1} conhecidas como bandas G^- e G^+ , respectivamente. Essas bandas podem ser atribuídas a vibrações C-C tangenciais ao eixo de simetria dos nanotubos de paredes simples ⁸⁴. Além disso, pode-se observar uma banda larga (largura a meia altura de 53 cm^{-1}) e menos intensa em 1337 cm^{-1} que está associada a vibrações C-C em redes grafíticas defeituosas, conhecida como banda D ⁸⁴. As regiões de baixa freqüência (100 e 300 cm^{-1}) estão relacionadas com modos vibracionais radiais ao eixo de simetria dos NTCPS, esses modos são conhecidos como RBM (*radial breathing mode*) e estão relacionados com o diâmetro dos nanotubos através da equação $\omega_{RBM}(\text{cm}^{-1}) = 248(\text{cm}^{-1}) / d(\text{nm})$ ⁸⁴. Desse modo, pode-se afirmar que o material purificado apresenta nanotubos de paredes simples com diâmetros de entre 0,9 a 1,6 nm.

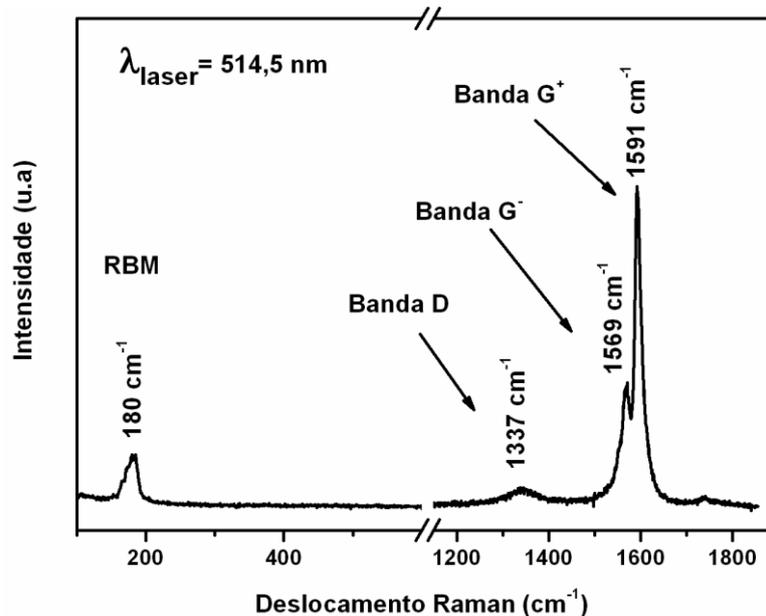


Figura 2.14. Espectro Raman dos materiais obtidos por arco elétrico após processo de purificação.

O espectro EDS da amostra de nanotubos de carbono de paredes simples purificada é mostrado na Figura 2.15. No espectro pode-se notar a presença de carbono, oxigênio e de contaminantes como silício o cálcio, é interessante

notar a ausência dos metais utilizados na síntese como níquel, ítrio e ferro, mostrando que foram removidos pelo tratamento ácido.

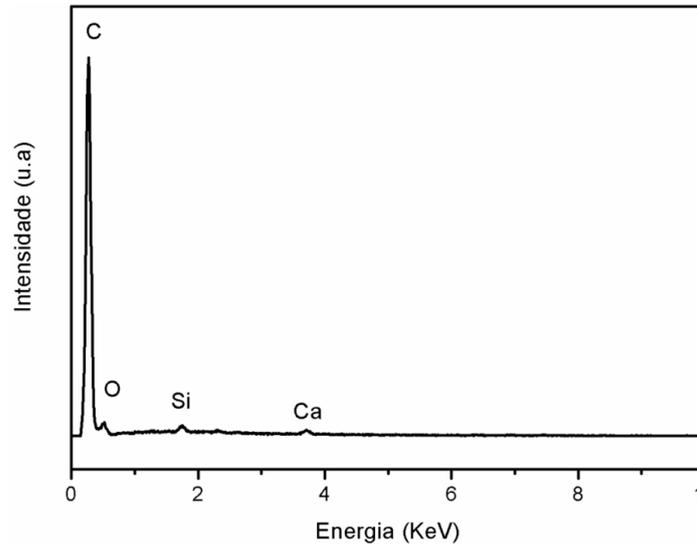


Figura 2.15. Espectro EDS da amostra de NTCPs purificada.

Embora os nanotubos de carbono de paredes simples não apresentem padrões de difração de raios-X, esta técnica pode ser utilizada na determinação de outras estruturas carbonosas e fases metálicas normalmente presentes como impurezas no material. Os resultados são mostrados na Figura 2.16. O estudo da estrutura cristalina do material purificado mostra a existência de reflexões que podem ser bem indexadas a aos padrões de difração do grafite (JCPDS N° 8-415).

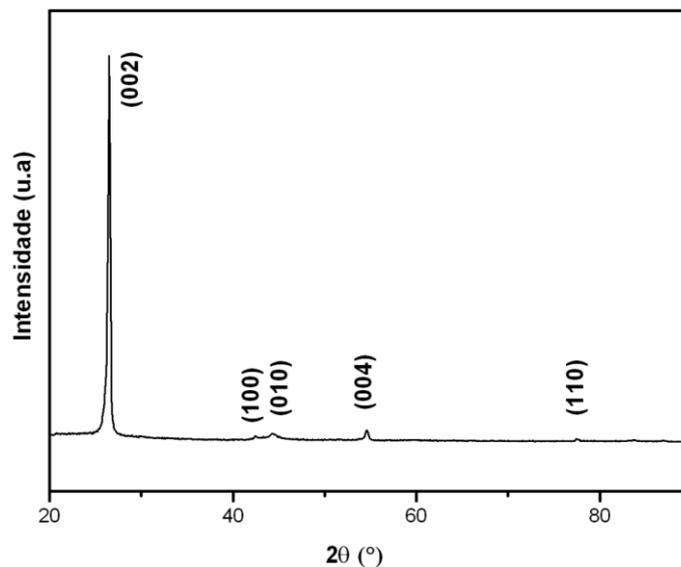


Figura 2.16. Difratograma de raios-X da amostra de NTCPs purificada.

A análise termogravimétrica é freqüentemente utilizada na caracterização de materiais carbonosos ⁸⁵. A Fig.2.17 mostra a curva termogravimétrica efetuada em atmosfera de ar sintético de 100 mL/min numa razão de aquecimento de 10°C/min para a amostra de NTCPS purificada. A curva TG representa a perda de massa da amostra em função da temperatura e apresenta-se também o oposto da derivada da perda de massa do material em função do tempo, descrita como $-DrTGA$. Nota-se na curva TG, um ganho de massa que chega a um máximo de 7,7 % até 294 °C, devido provavelmente à oxidação de metais expostos que não foram retirados no processo de purificação. Com o aumento da temperatura para valores acima de 340 °C observa-se duas perdas de massa acentuadas, centradas em 457 °C e 703 °C. O material produziu um resíduo após queima que corresponde a 13,7% da massa inicial, sendo decorrente da oxidação dos metais catalíticos presentes, que não foram revelados pelas medidas de EDS.

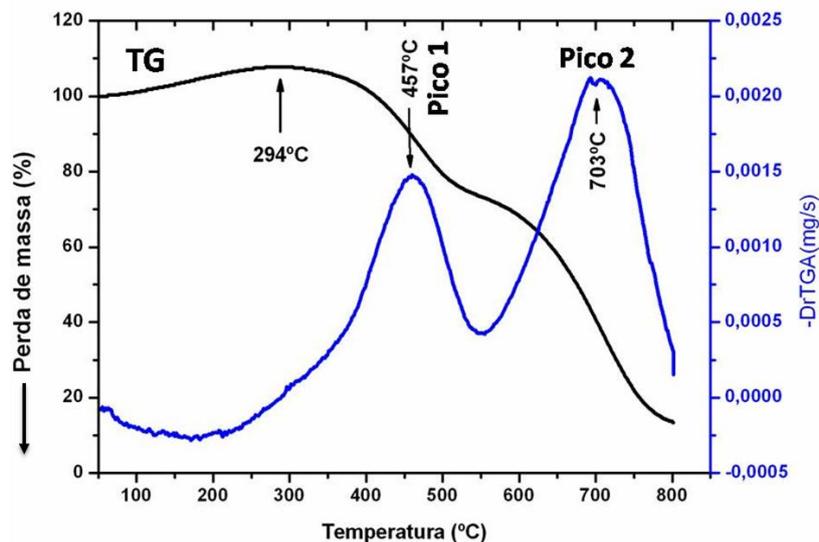


Figura 2.17. Análise termogravimétrica da amostra de NTCPS purificada efetuada em ar a 10 °C/min.

Comparando esses resultados com alguns trabalhos já publicados, pode-se dividir as perdas de massa em dois processos de oxidação de materiais carbonosos distintos. A primeira perda de massa em 457 °C é atribuída à queima de nanotubos de carbono de paredes simples e a segunda perda de massa, pico 2, está relacionada à degradação de algumas formas de carbono

mais estáveis, como partículas de carbono⁸⁶. Suas proporções relativas podem ser obtidas através das áreas relativas das gaussianas ajustadas na curva DrTGA⁸⁶. Os resultados são mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Resultados das perdas de massa obtidas pela análise termogravimétrica em atmosfera de ar.

| | Temp. máxima DrTGA (°C) | Proporção (%) |
|--------------------------|----------------------------|------------------|
| NTCPS | 457 | 32,0 |
| Outras formas de carbono | 703 | 54,3 |
| Resíduo | - | 13,7 |

O estudo da estrutura porosa, avaliando-se área superficial do material é importante para o desenvolvimento de novos catalisadores e adsorventes. A Fig.2.18 representa a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ efetuada a 77 K para a amostra de nanotubos de carbono de paredes simples purificada.

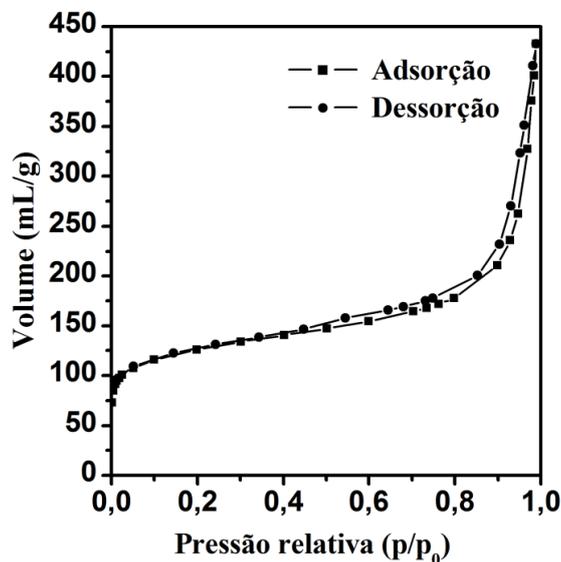


Figura 2.18. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K da amostra de NTCPS purificada.

Nota-se que este material apresenta uma mistura de características microporosa e mesoporosas. A microporosidade pode ser observada na

capacidade do material adsorver nitrogênio em regiões de ultra-baixas pressões ($p/p_0 < 0,1$), faixa onde ocorre o enchimento preferencial dos microporos, enquanto que as características mesoporosas são evidenciadas na presença de uma histerese das curvas de adsorção/dessorção em regiões de altas pressões relativas (entre 0,4 e 1,0). Segundo IUPAC^{87, 88}, a isoterma pode ser classificada como uma mistura do tipo II e tipo IV e a histerese como do tipo H1, característico na condensação capilar em mesoporos do tipo fenda com extremidade abertas^{87, 88}

A Tabela 2.2 resume algumas propriedades de área superficial e porosidade obtidas com a isoterma de adsorção/dessorção de N₂.

Tabela 2.2. Resultados de área superficial e porosidade para a mostra de NTCPS purificada.

| $A_{BET}^{(bet)}$ | $A_{microporos}^{(t)}$ | $V_{microporos}^{(t)}$ | $V_{microporos}^{(s)}$ | $V_{total}^{(p.u)}$ |
|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| 444 m ² /g | 213 m ² /g | 0,090 mL/g | 0,085 mL/g | 0,67 mL/g |

Notas: ^(bet) Área superficial calculada pelo método BET

^(t) Parâmetros calculados pelo método t, usando a espessura estatística de de Boer.

^(s) Parâmetro calculado pelo método α -s plot, tendo nanopartículas de carbono como referência.

^(p.u) Calculado pelo método do ponto único em poros menores que 170 nm.

Os resultados apresentados na tabela acima estão de acordo com os encontrados na literatura^{89, 90}. É interessante notar que a área BET obtida é relativamente grande, dificilmente encontrada em materiais do tipo óxido convencionais^{91, 92}. Além disso, pode-se notar que 13% do volume dos poros estão concentrados em microporos e 87% em mesoporos.

A Figura 2.19 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de NTCPS purificada, onde pode-se notar duas fases carbonosas distintas. Na região A e B, observa-se a presença de feixes de nanotubos de carbono de paredes simples que não apresentam carbono amorfo ou partículas metálicas em sua superfície. Na região A, a determinação da distribuição de diâmetros fica comprometida devido ao empilhamento dos tubos. Na região B encontramos NTCPS com diâmetros entre 1,5 a 2,1 nm de diâmetro. A região C representa a fase carbonosa presente como impureza na

amostra, estas estruturas tem tamanhos que podem variar de 20 a 60 nm e usualmente se encontram aderidas aos feixes de nanotubos de carbono de paredes simples. O estudo de sua estrutura cristalina através das imagens MET mostra que estes materiais apresentam planos grafíticos do tipo (002) aleatoriamente arranjados que explicam o aparecimento dessa reflexão nos resultados de difração de raios-X para a amostra. Estas estruturas são observadas com grande frequência em outras imagens TEM do material mostrando razoável acordo com a sua proporção obtida por análise termogravimétrica.

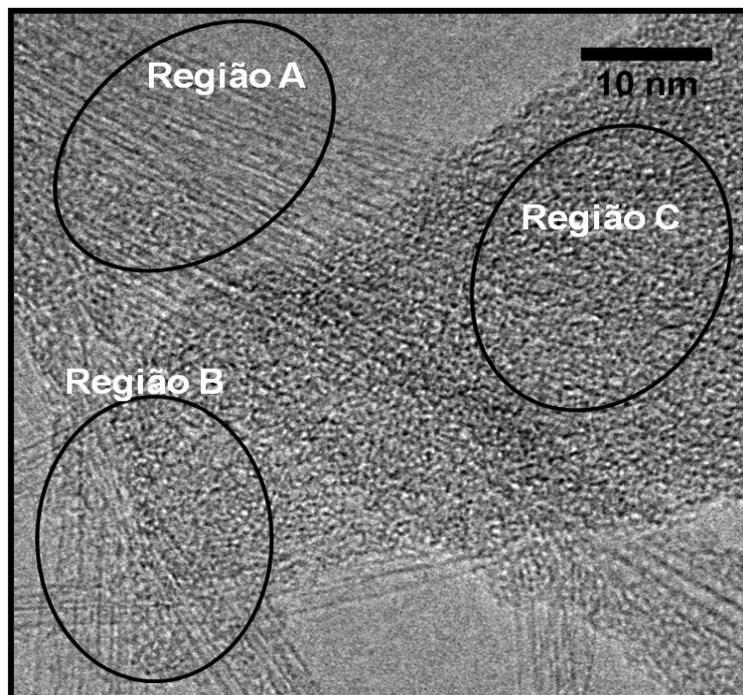


Figura 2.19. Imagem MET da amostra de NTCPs purificada.

1.4.2. Síntese e purificação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram produzidos pelo método de deposição química de vapor utilizando ferroceno como catalisador e etileno como fonte de carbono a 850 °C em um forno tubular horizontal. Neste processo, as principais impurezas presentes na amostra de NTCPM são carbono amorfo (em baixas quantidades) e nanopartículas de ferro ⁴³. A queima a 450 °C por 2 horas tem a finalidade de remover o carbono amorfo

enquanto que o tratamento com ácido clorídrico leva à dissolução de grande quantidade de ferro presente no material ⁸⁰.

As imagens MEV dos materiais após purificação estão mostradas na Figura 1.20. Pode-se observar que o material apresenta alta qualidade de filamentos carbonosos que estão aleatoriamente distribuídos na amostra. Na Fig.2.20.b fica evidente a grande distribuição de diâmetros de NTCPM na amostra. Na região 1 observam-se tubos isolados na forma de um enovelado que apresentam diâmetros menores que 50 nm, enquanto que na região 2 pode-se observar nanotubos de paredes múltiplas com cerca de 100 nm de diâmetro.

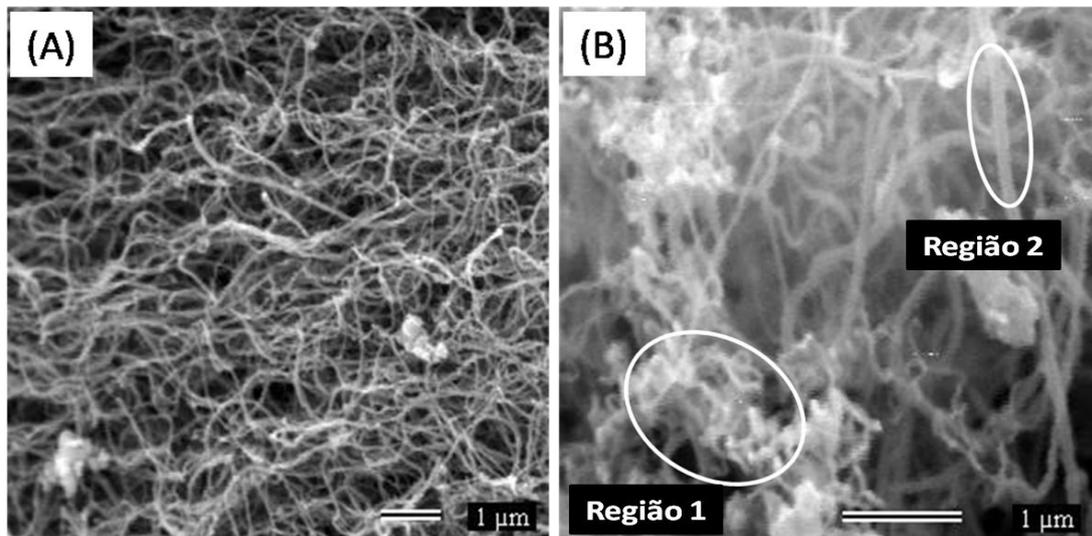


Figura 2.20. (A) e (B) imagens MEV da amostra de NTCPM purificada.

Na Figura 2.21 encontra-se o espectro Raman da amostra de NTCPM purificada, onde não se observam sinais de RBM (região de baixa frequência) devido à inexistência de NTCPs, as regiões de altas frequências apresentam bandas D e G bem definidas em 1351 e 1588 cm^{-1} , respectivamente. A banda D pode ser atribuída a vibrações carbono-carbono em redes grafíticas defeituosas e a banda G a vibrações C-C em estruturas grafitizadas, isso é, aos nanotubos de carbono de paredes múltiplas ⁸⁴.

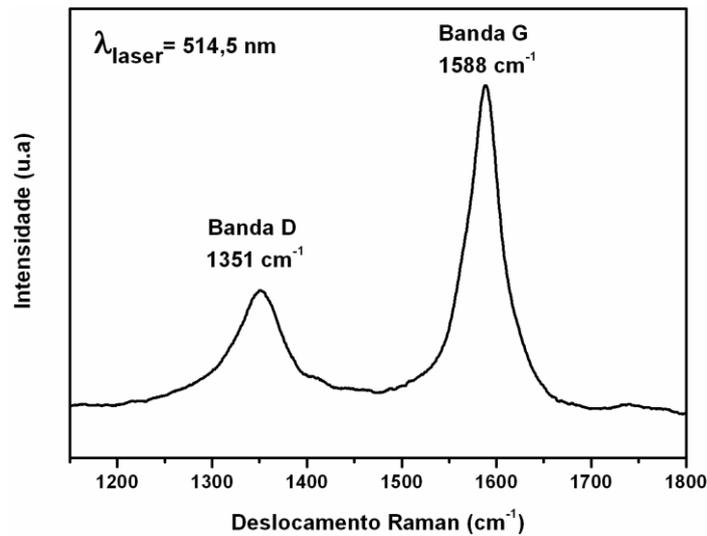


Figura 2.21. Espectro Raman dos NTCPM purificados.

A análise qualitativa do material por EDS mostra a presença de contaminantes como silício, Cálcio e também de elementos provenientes da síntese como ferro, que não foram completamente removidos na purificação, conforme a Fig. 2.22.

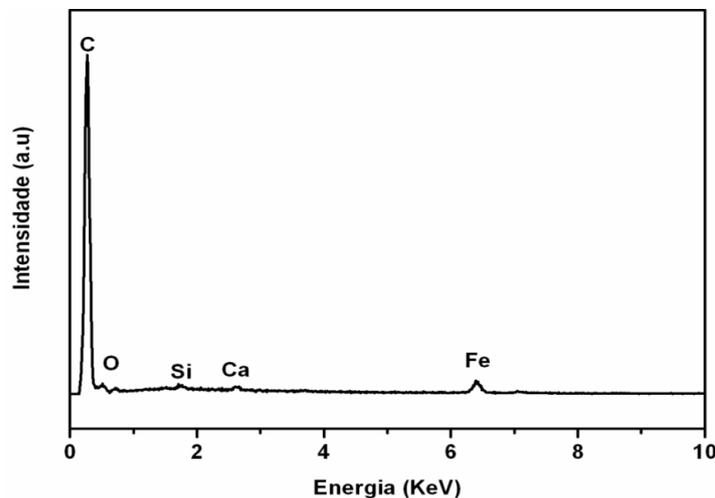


Figura 2.22. Espectro EDS da amostra de NTCPM purificada.

A Figura 2.23 mostra o difratograma da amostra de NTCPM purificada. As reflexões podem ser indexadas a presença de fases cristalinas do grafite (JCPDS N° 8-415) e ferro metálico de estrutura cúbica do tipo γ (JCPDS N° 6-696).

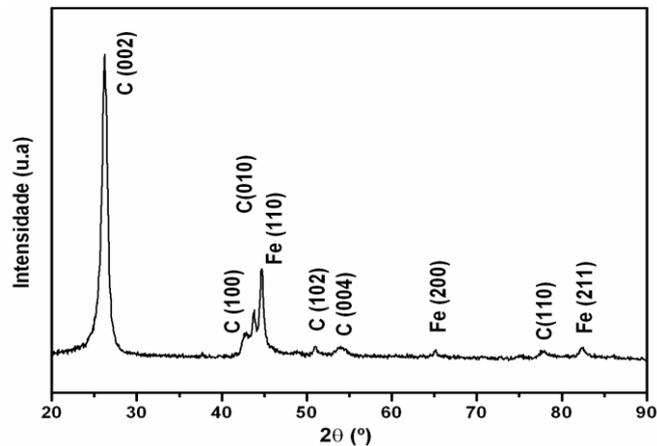


Figura 2.23. Difratoograma de raios-X da amostra de NTCPM purificada.

A análise termogravimétrica da amostra de NTCPM purificada em ar indica um único evento de perda de massa, cuja máxima taxa ocorre em 603 °C (Fig.2.24). Esta perda de massa pode ser atribuída à queima dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Os resultados também mostram que o material contém 13% de resíduo de óxido de ferro, que resulta em 9,1% de ferro metálico. Assim a amostra de nanotubos de carbono de paredes múltiplas purificada apresenta 91% de pureza.

Quando se comparam as temperaturas de máxima perda de massa para as amostras de NTCPM e NTCPM pode-se notar que os NTCPM são mais estáveis termicamente, esse comportamento pode ser explicado pelo fato dos nanotubos de paredes múltiplas apresentarem, na superfície, menores tensões de curvatura do que os NTCPM ⁸⁶.

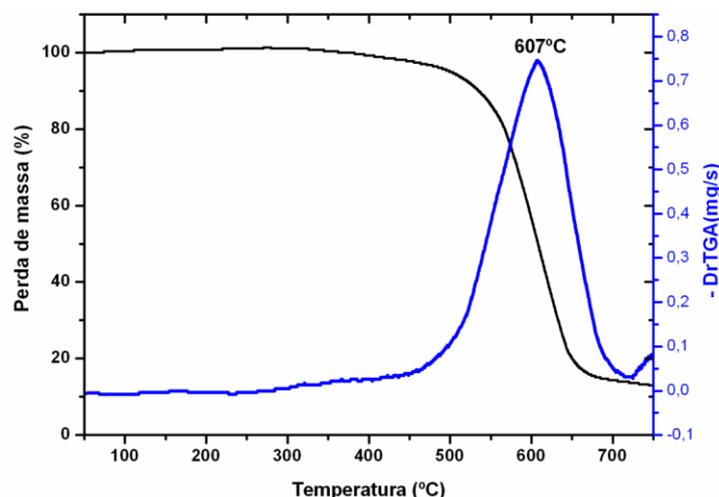


Figura 2.24. TG da amostra de NTCPM purificada efetuada em ar a 10°C/mim.

A Figura 2.25 representa a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ efetuada a 77 K para a amostra de nanotubos de carbono de paredes múltiplas purificada. Como no caso dos NTCPS, a isoterma apresenta características de um material micro e mesoporo, podendo ser classificada como uma mistura entre isothermas do tipo II e IV tendo histerese do tipo H1, segundo IUPAC^{87, 88}. A Tabela 2.3 mostra mais detalhadamente os resultados de área superficial e porosidade para este material.

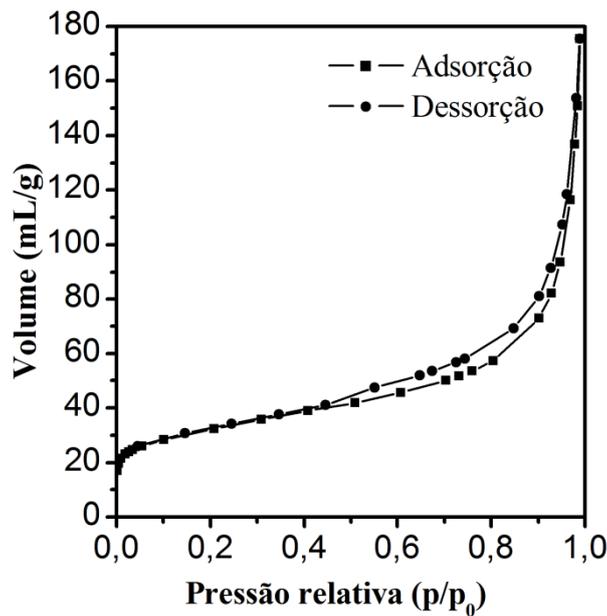


Figura 2.25. Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K da amostra de NTCPM purificada.

Tabela 2.3. Resultados de área superficial e porosidade para a mostra de NTCPM purificada.

| $A_{BET}^{(bet)}$ | $A_{microporos}^{(t)}$ | $V_{microporos}^{(t)}$ | $V_{microporos}^{(s)}$ | $V_{total}^{(p.u)}$ |
|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| 112 m ² /g | 29 m ² /g | 0,013 mL/g | 0,011 mL/g | 0,27 mL/g |

Notas: ^(bet) Área superficial calculada pelo método BET

^(t) Parâmetros calculados pelo método t, usando a espessura estatística de de Boer.

^(s) Parâmetro calculado pelo método α -s plot, tendo nanopartículas de carbono como referência.

^(p.u) Calculado pelo método do ponto único em poros menores que 180 nm.

Todos os parâmetros calculados na tabela acima estão de acordo com resultados previamente publicados⁹³. Novamente existe boa concordância

entre o volume dos microporos calculado pelo método t e α -s plot. Pode-se ressaltar que a área superficial BET para a amostra de NTCPM (112 m²/g) é somente 25% da área BET obtida para a amostra de NTCPs (444 m²/g). No entanto, os NTCPM apresentam uma contribuição menos significativa de microporos quando comparado com NTCPs, isso é, apenas 4% do volume de gás adsorvido pela amostra apresenta-se em poros menores que 2 nm.

Pode-se observar uma imagem MET representativa da amostra de nanotubos de carbono de paredes múltiplas purificada na Figura 2.26. O tubo na figura apresenta um diâmetro interno de aproximadamente 20 nm com ferro no seu interior, que fica evidente pelo contraste escuro, seu diâmetro externo tem aproximadamente 80 nm.

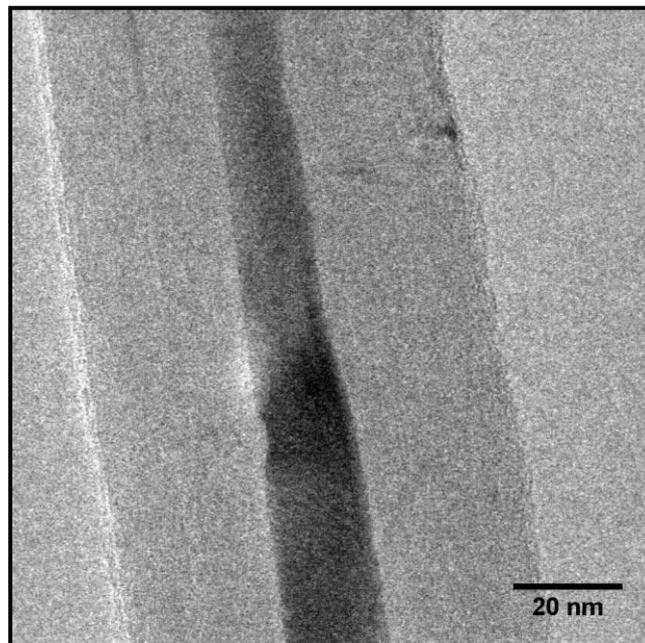


Figura 2.26. Imagem MET dos NTCPM purificada.

2.4.3. Funcionalizações do nanotubos de carbono de paredes múltiplas

É conhecido que o tratamento dos nanotubos de carbono, tanto de paredes simples como de paredes múltiplas, com ácidos fortemente oxidantes, como HNO₃, provoca a introdução de funções oxigenadas em suas paredes. Usualmente a oxidação ocorre em posições tensionadas ou defeituosas. O

ataque do ácido nítrico nas extremidades normalmente causa abertura dos tubos ^{94, 95}, como ilustrado no desenho da Figura 2.27.

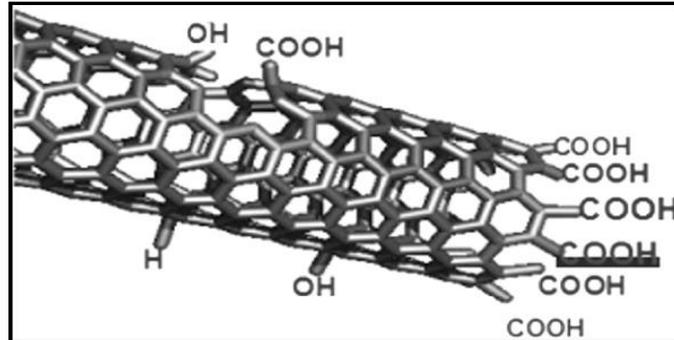


Figura 2.27. Esquema representativo de um NTC atacado com ácido nítrico.

A espectroscopia de absorção no infravermelho permite identificar a presença dos grupos funcionais no material após refluxo com HNO_3 . Na Fig. 2.28 tem-se o espectro IV dos NTCPM purificados e tratados com ácido nítrico. Os resultados mostram o material tratado com ácido nítrico possui várias bandas no IV, enquanto que a amostra de NTCPM purificada não apresenta bandas apreciáveis. As bandas presentes na amostra de NTCPM funcionalizada são atribuídas, principalmente, à presença de grupos carboxila.

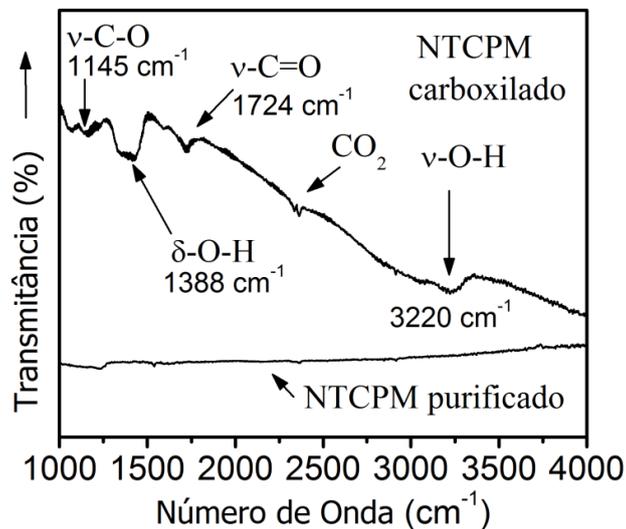


Figura 2.28. Espectros IV para NTCPM purificados e oxidados.

As duas bandas que aparecem em 1145 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} correspondem a estiramentos C=O e C-O em grupos carboxila, respectivamente ^{96, 97}, além disso, os picos em torno de 3220 cm^{-1} e 1388 cm^{-1} podem ser atribuídos a

estiramentos O-H e deformações - C-O de funções -COOH, respectivamente ⁹⁸, ⁹⁹. Todas essas observações indicam que a superfície dos NTCPM foi funcionalizada, predominando grupos carboxila, durante o tratamento com HNO₃.

A análise termogravimétrica mostrada na Figura 2.29 para a amostra de NTCPM funcionalizada indica que não houve redução significativa na temperatura de máxima perda de massa para este material, quando comparado com a amostra de NTCPM purificada. No entanto, a quantidade de resíduo metálico caiu de 13% para 1% com o segundo tratamento ácido, a grande redução do teor de metal na amostra era esperada, uma vez que este tratamento tende a abrir as extremidades dos tubos, possibilitando que os metais presentes no seu interior sejam atacados pelo ácido.

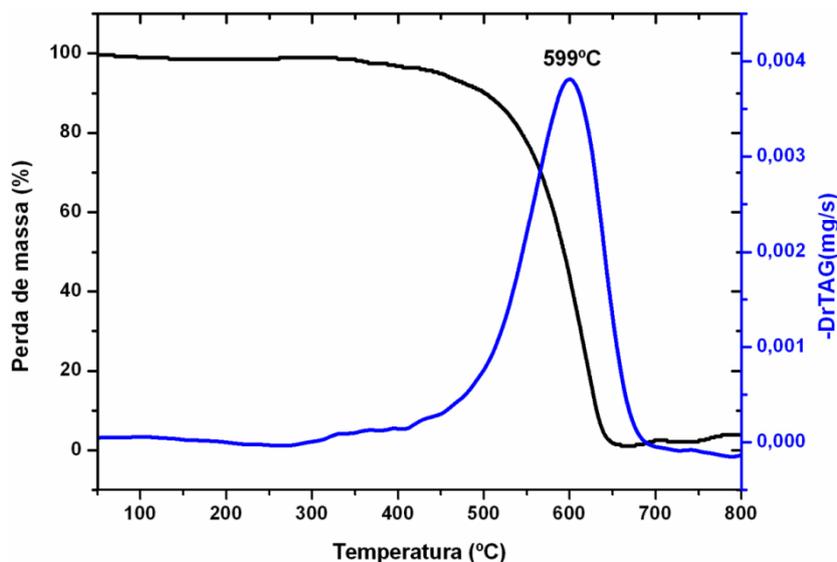


Figura 2.29. Análise termogravimétrica da amostra de NTCPM carboxilada efetuada em ar a 10°C/mim.

A funcionalização dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas provocou significativas modificações nas propriedades porosas da amostra, como pode ser observado na Figura 2.30 e na Tabela 2.4.

A isoterma de adsorção/dessorção de N₂ pode ser classificada como do tipo IV, e a histerese como do tipo H1, segundo IUPAC ⁸⁷, ⁸⁸. Os dados obtidos na tabela indicam que o material é essencialmente mesoporoso e que houve uma grande redução da área superficial calculada pelo método BET e do volume

total dos poros quando comparados com os respectivos valores na amostra de NTCPM purificada.

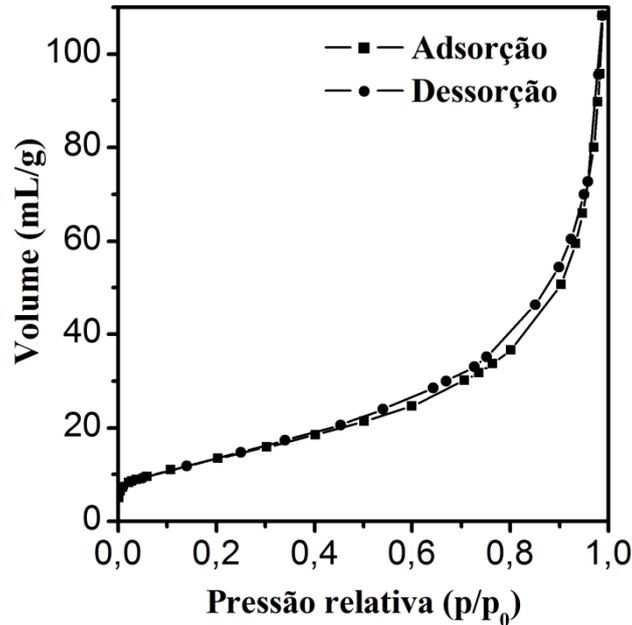


Figura 2.30. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K da amostra de NTCPM oxidada.

Tabela 2.4. Resultados de área superficial e porosidade para a mostra de NTCPM carboxilada.

| $A_{BET}^{(bet)}$ | $A_{microporos}^{(t)}$ | $V_{microporos}^{(t)}$ | $V_{microporos}^{(s)}$ | $V_{total}^{(p.u)}$ |
|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| 45 m ² /g | 0 m ² /g | 0 mL/g | 0,005 mL/g | 0,17 mL/g |

Notas: ^(bet) Área superficial calculada pelo método BET

^(t) Parâmetros calculados pelo método t, usando a espessura estatística de de Boer.

^(s) Parâmetro calculado pelo método α -s plot, tendo nanopartículas de carbono como referência.

^(p.u) Calculado pelo método do ponto único em poros menores que 170 nm.

A Figura 2.31 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão típica da amostra de nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizada. O nanotubo da figura apresenta um diâmetro interno de aproximadamente 13 nm e diâmetro externo de 26 nm. Pode-se notar o aparecimento de franjas associadas com a existência de tubos concêntricos com distância inter-tubo de 0,33 nm. Além disso, o NTC possui extremidade aberta, possivelmente devido ao processo de oxidação.

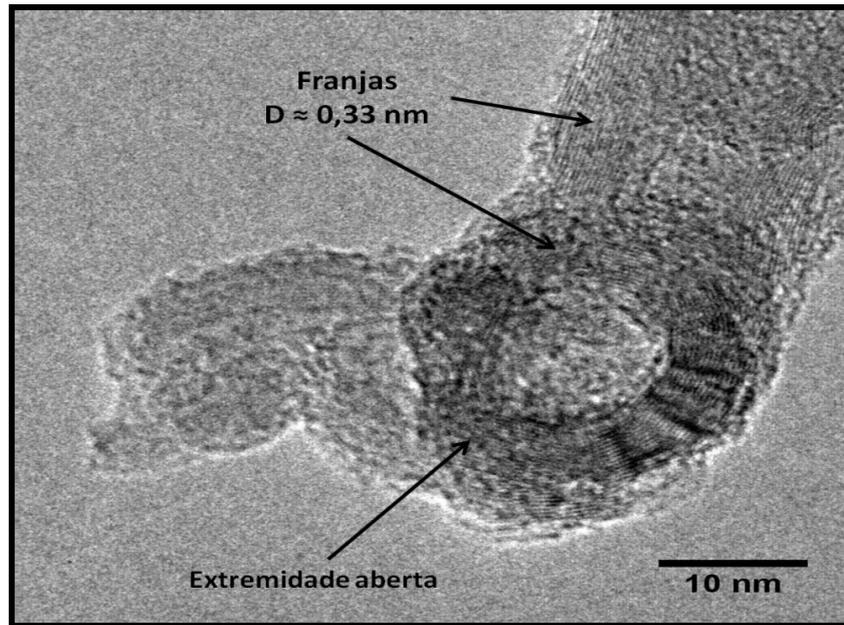


Figura 2.31. Imagens MET da amostra de NTCPM Funcionalizada.

2.4.4. Síntese e purificação das partículas de carbono

Partículas de carbono são subprodutos da síntese de nanotubos de carbono de paredes simples. Este material não é removido no processo de purificação dos NTC por ser mais estável termica e quimicamente e representa cerca de 60% da massa do material purificado. Pode-se obter uma amostra da impureza através da queima dos nanotubos de carbono de paredes simples purificados a 550 °C por 2 horas.

As características porosas dessa amostra foram estudadas através das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K. Os resultados são mostrados na Figura 2.32 e Tabela 2.5. A isoterma da Figura é muito semelhante à encontrada para a amostra de NTCPS purificada, sendo uma mistura do tipo IV e tipo II, com pequena histerese do tipo H1, segundo a classificação da IUPAC^{87, 88}. A área superficial BET encontrada de 517 m²/g, novamente houve boa concordância entre os valores do volume dos microporos calculados pelo método t e α -s plot. Comparando-se os resultados com os obtidos para a amostra de NTCPS purificada nota-se que embora a área superficial da amostra de NPC seja mais elevada do que a amostra de NTC o volume total de gás adsorvido é menor. Além disso, a amostra de PC possui maior proporção

de microporos uma vez que a razão entre o volume dos microporos pelo volume total de poros é de ca. 21 %.

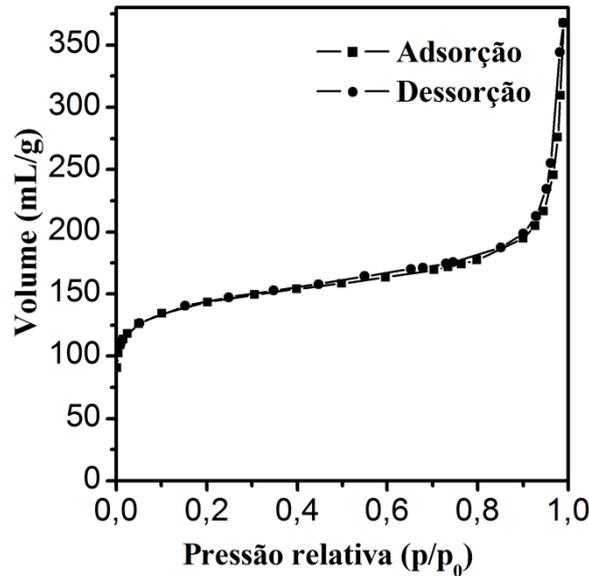


Figura 2.32. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K da amostra de PC purificada.

Tabela 2.5. Resultados de área superficial e porosidade para a amostra de PC purificada.

| $A_{BET}^{(bet)}$ | $A_{microporos}^{(t)}$ | $V_{microporos}^{(t)}$ | $V_{microporos}^{(s)}$ | $V_{total}^{(p.u)}$ |
|-------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| 517 m^2/g | 306 m^2/g | 0,12 mL/g | 0,12mL/g | 0,57 mL/g |

Notas: ^(bet) Área superficial calculada pelo método BET

^(t) Parâmetros calculados pelo método t, usando a espessura estatística de de Boer.

^(s) Parâmetro calculado pelo método α -s plot, tendo nanopartículas de carbono como referência.

^(p.u) Calculado pelo método do ponto único em poros menores que 170 nm.

1.4.5. Síntese dos nanotubos de titanato (TiNTs)

A Figura 2.33 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) típicas das amostras de nanotubos de titanato de sódio e hidrogênio produzidas ^{64,66}. Nas imagens MEV pode-se observar que os materiais obtidos pelo processo hidrotérmico apresentam morfologia formada exclusivamente por filamentos, indicando alta eficiência nas sínteses. As imagens MET revelam que, em ambos os casos, os

materiais apresentam morfologia tubular com paredes múltiplas (tipicamente 3 a 5 paredes) cujos comprimentos podem ultrapassar 100 nm. Os tubos possuem um diâmetro externo de cerca de 10 nm e diâmetro interno de ca. 6 nm, sendo a maioria abertos nas duas extremidades. Além disso, os nanotubos de titanato mostram espaçamentos interplanares característicos^{64, 66}. Nos titanatos de sódio (Fig.2.33.a), a distância entre as camadas concêntricas sucessivas é cerca de 0,80 nm enquanto que esse valor é reduzido para 0,78 nm nos titanatos de hidrogênio (Fig.2.33.b). Em ambos os casos pode-se notar a presença de planos com distância de 0,33 nm, que é próximo do valor relatado na literatura^{64, 66}.

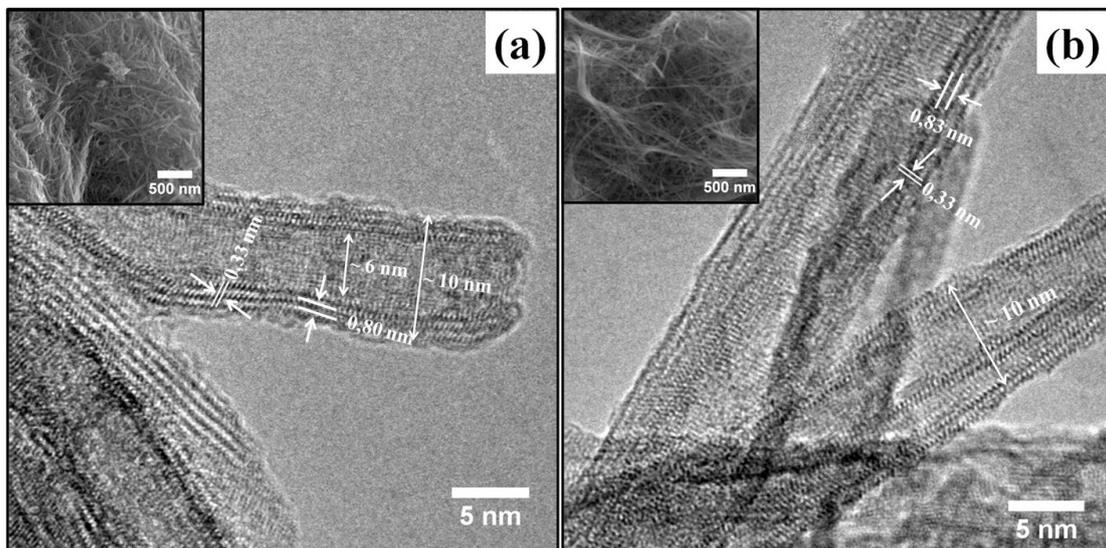


Figura 2.33. Imagens MET e MEV (anexadas) de (a) nanotubos de titanato de sódio e (b) nanotubos de titanato de hidrogênio obtidos.

A estrutura cristalina dos nanotubos de titanato foi avaliada por difração de raios-X, como mostrado na Figura 2.34. Os difratogramas dos nanotubos de titanato puros diferem completamente do seu precursor (TiO_2 anatásio). Além disso, a ausência de picos de difração do TiO_2 nos difratogramas dos TiNTs sugere que todo precursor foi efetivamente convertido durante o processo hidrotérmico. Embora os padrões de difração dos titanatos apresentem picos bastante largos, evidenciando as dimensões nanométricas desses materiais, estes podem ser indexados à estrutura lamelar do trititanato mássico $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ou $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (JCPDS N° 72-0148 ou 41-0192), como observado em outros

estudos^{65, 70}. O pico de difração em valores de 2θ próximos de 10° está associado a reflexões no plano (200) provenientes do espaçamento interplanar dos TiNTs, que têm valores de 0,95 e 0,92 nm nos Na-TiNT e H-TiNT, respectivamente. As discrepâncias entre os valores de distancia interplanar medidos por DRX e os obtidos por MET podem ser explicadas devido ao alto vácuo do microscópio, que remove moléculas de água entre as lamelas, reduzindo seu espaçamento. Além disso, a troca iônica entre íons sódio e hidrogênio nos titanatos leva a modificações nas alturas relativa dos picos de difração (110) e (211). No difratograma da amostra de Na-TiNT a intensidade do pico de difração associada ao plano (110) é maior do que para a reflexão no plano (211), contrariamente ao que ocorre nos H-TiNTs. Este efeito está de acordo com resultados previamente publicados e indica que a lavagem dos titanatos em meio ácido promove a formação de nanotubos com baixo teor de sódio devido à troca iônica entre os íons Na^+ por H^+ .

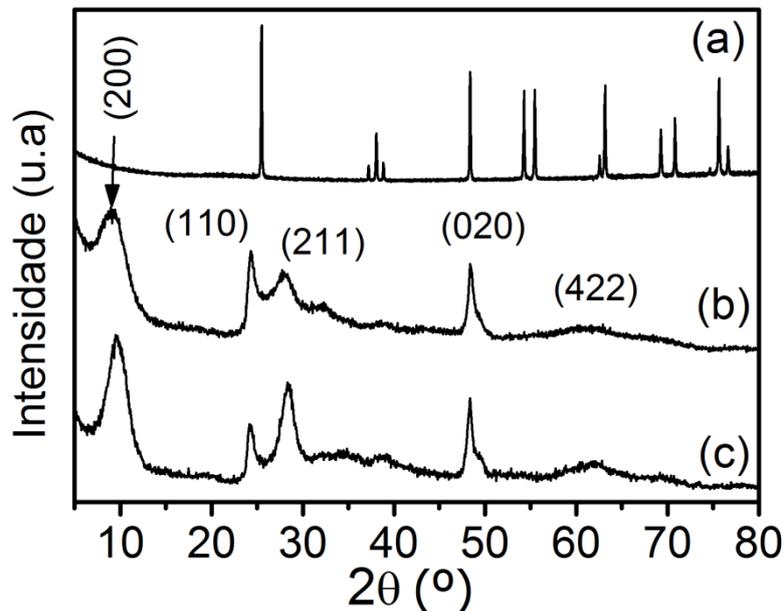


Figura 2.34. Difratograma de raios-X de (a) TiO_2 anatásio, (b) H-TiNT e (c) Na-TiNT.

Na figura 2.35 podem ser visualizados os espectros Raman dos TiNTs e TiO_2 (anatásio). De maneira similar ao observado por DRX, os espectros Raman dos titanatos diferem completamente do precursor TiO_2 indicando completa conversão. De acordo com resultados previamente publicados^{62, 64},

as bandas que aparecem em 285 cm^{-1} nos Na-TiNTs e 277 cm^{-1} nos H-TiNTs podem ser atribuídas a uma nova fase cristalina decorrente da estrutura tubular dos titanatos. Os picos em 450 e 706 cm^{-1} para Na-TiNT e 455 e 654 cm^{-1} para H-TiNT podem ser atribuídos a estiramento envolvendo as ligações Ti-O-Ti que estão posicionadas entre as arestas dos octaedros de $[\text{TiO}_6]$. Além disso, a banda em ca. 908 cm^{-1} nos titanatos de sódio representa as vibrações (estiramento) em grupos terminais do tipo Ti-O^- que contém Na^+ como contra-íons. Esta banda é muito fraca e não pode ser identificada no espectro Raman dos nanotubos de titanato de hidrogênio.

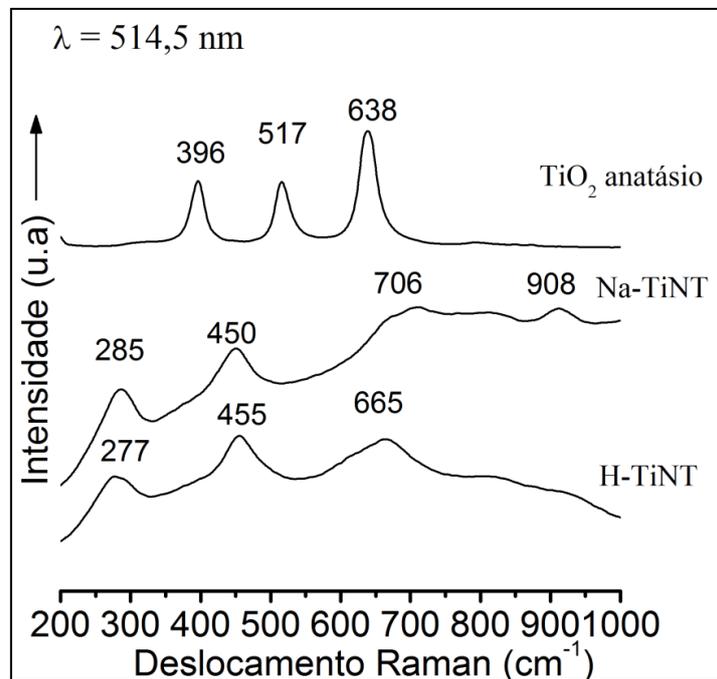


Figura 2.35. Espectro Raman dos Na-TiNTs, H-TiNTs e TiO_2 anatásio.

As estruturas porosas dos TiNTs foram avaliadas pelas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , como mostrado na Figura 2.36. As análises revelam que, em ambos os casos, tratam-se de materiais com textura essencialmente mesoporosas (isotermas do tipo IV) ^{100, 101}. A ausência de microporos também pode ser evidenciada devido à pequena fração de nitrogênio adsorvido em regiões de ultra-baixas pressões. De acordo com IUPAC, ambos os materiais possuem histerese do tipo H1¹⁰¹, característico de poros cilíndricos com extremidades abertas. Levando-se em consideração a morfologia dos materiais observada por microscopia, a histerese H1 pode ser

explicada devido a preenchimento capilar de N_2 no interior dos tubos, com diâmetros próximos de 10 nm.

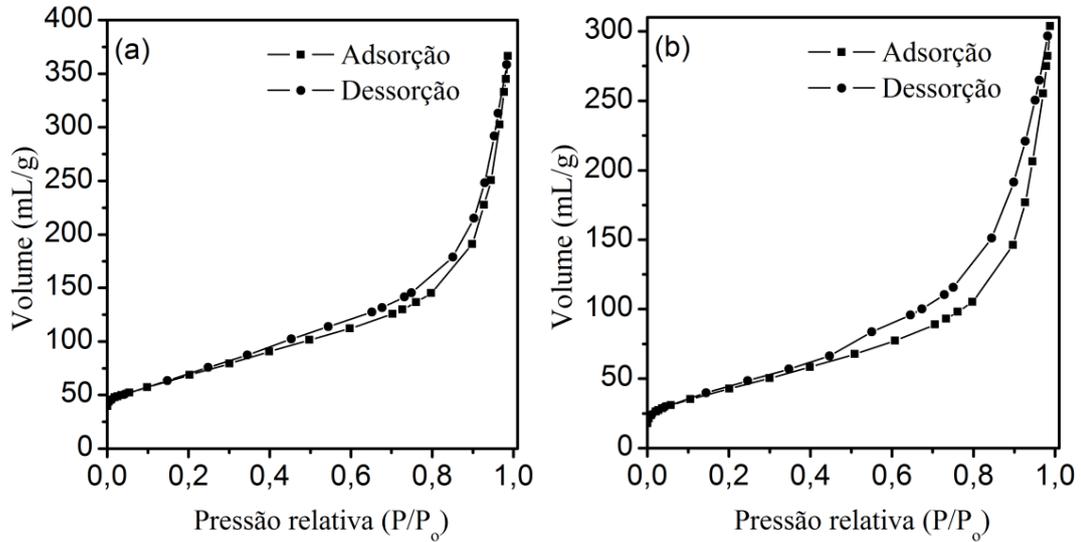


Figura 2.36. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K para (a) Na-TiNT e (b) H-TiNT.

Tabela 2.6. Resultados de área superficial e porosidade para as mostras de Na-TiNTs e H-TiNTs.

| Amostra | $A_{BET}^{(bet)}$ | $A_{microporos}^{(t)}$ | $V_{microporos}^{(t)}$ | $V_{total}^{(p.u)}$ |
|---------|-------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| Na-TiNT | 237 m^2/g | 0,40 m^2/g | 0,035 mL/g | 0,56 mL/g |
| H-TiNT | 168 m^2/g | 0 m^2/g | 0 mL/g | 0,33 mL/g |

Notas: ^(bet) Área superficial calculada pelo método BET

^(t) Parâmetros calculados pelo método t, usando a espessura estatística de de Boer.

^(p.u) Calculado pelo método do ponto único em poros menores que 150 nm.

As características mesoporosas dos materiais produzidos pelo processo hidrotérmico do TiO_2 podem ser claramente evidenciadas através dos resultados apresentados na Tabela 2.6. A área superficial BET é de 237 m^2/g para a amostra de Na-TiNT e de 168 m^2/g para H-TiNT, o que representa um aumento significativo quando comparado com a área superficial do precursor TiO_2 (ca. 10 m^2/g). Além disso, os nanotubos de titanato também mostraram bons resultados em termos de volume total de poros, cujos valores são de 5,6 mL/g e 3,3 mL/g para as amostras de Na-TiNTs e H-TiNTs, respectivamente. No entanto, área superficial e volume dos microporos obtidos pelo método t

mostram-se negligenciáveis quando comparados com as respectivas áreas BET e volumes totais dos poros nesses materiais.

2.5. Conclusões

No processo de síntese e purificação dos nanotubos de carbono de paredes simples foram obtidos materiais com elevada área superficial, baixa contribuição de microporos e pequeno teor de metal. A presença de nanotubos de carbono foi confirmada por diversas técnicas de análise, principalmente microscopia eletrônica de transmissão, varredura e espectroscopia Raman. Entretanto os resultados da análise termogravimétrica indicaram que grande parte do carbono na amostra era formada por impurezas.

A síntese e purificação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram bem sucedidas. Os resultados mostraram que o material purificado apresentava elevada pureza, com baixo teor de metal. A presença de funções oxigenadas no material carboxilado foi confirmada por espectroscopia no infravermelho.

Nanotubos inorgânicos de titanato sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e hidrogênio ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) foram preparados por simples tratamento hidrotérmico alcalino de TiO_2 anatásio. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que os tubos apresentavam tipicamente 3 a 5 paredes, um diâmetro externo de cerca de 10 nm e diâmetro interno de aproximadamente 6 nm, sendo a maioria abertos nas duas extremidades. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e espalhamento Raman permitiram inferir que o processo de síntese levou à completa conversão do precursor TiO_2 em nanotubos titanatos de elevada pureza. Os resultados de área superficial e volume de poros indicaram que ambos os materiais apresentavam texturas basicamente mesoporosas como elevada área superficial, confirmando as observações por microscopia eletrônica de transmissão.

2.6. Referências bibliográficas

1. P. M. Ajayan, *Chemical Reviews*, 1999, **99**, 1787-1799.
2. J. T. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Accounts of Chemical Research*, 1999, **32**, 435-445.
3. S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando, *Nature*, 1992, **356**, 776-778.
4. Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, B. Mayers, Y. D. Yin, F. Kim, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 353-389.
5. R. Saito, A. Jorio, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Review B*, 2001, **64**, art. no.-085312.
6. K. Sasaki, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, H. Farhat, J. Kong, *Phys. Rev. B*, 2008, **78**.
7. S. J. Tans, H. J. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker, *Nature*, 1997, **386**, 474-477.
8. Y. Ando, X. Zhao, H. Shimoyama, *Carbon*, 2001, **39**, 569-574.
9. T. Katayama, H. Araki, K. Yoshino, *Journal of Applied Physics*, 2002, **91**, 6675-6678.
10. Z. J. Liu, Q. Zhang, L. C. Qin, *Applied Physics Letters*, 2005, **86**.
11. J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature*, 1998, **391**, 59-62.
12. E. Couteau, K. Hernadi, J. W. Seo, C. Miko, R. Gaal, L. Forro, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **378**, 9-17.
13. H. J. Jeong, K. K. Kim, S. Y. Jeong, M. Park, C. W. Yang, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 17695-17698.
14. S. Iijima, *Nature*, 1991, **354**, 56-58.
15. Y. P. Sun, K. F. Fu, Y. Lin, W. J. Huang, *Accounts of Chemical Research*, 2002, **35**, 1096-1104.
16. J. P. Lu, *Physical Review Letters*, 1997, **79**, 1297-1300.
17. T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *J. Physical Chemistry B*, 2000, **104**, 2794-2809.
18. D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Rubio, P. Ordejon, *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 12678-12688.
19. M. Ouyang, J. L. Huang, C. M. Lieber, *Accounts of Chemical Research*, 2002, **35**, 1018-1025.
20. V. N. Popov, *New Journal of Physics*, 2004, **6**.
21. Y. Sato, B. Jeyadevan, R. Hatakeyama, A. Kasuya, K. Tohji, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **385**, 323-328.
22. J. X. Cao, X. H. Yan, Y. Xiao, J. W. Ding, *Chinese Physics*, 2003, **12**, 1440-1444.
23. R. S. Ruoff, D. C. Lorents, *Carbon*, 1995, **33**, 925-930.
24. J. P. Salvetat, J. M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forro, *Appl. Phys. A*, 1999, **69**, 255-260.
25. H. J. Dai, *Accounts of Chemical Research*, 2002, **35**, 1035-1044.
26. Y. Ando, X. L. Zhao, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 2006, **16**, 123-137.
27. A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, H. J. Dai, *J. Physical Chemistry B*, 1999, **103**, 6484-6492.
28. H. M. Cheng, F. Li, G. Su, L. L. He, X. Sun, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**, 3282-3284.
29. M. E. Itkis, D. E. Perea, S. Niyogi, J. Love, J. Tang, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 12770-12775.
30. R. B. Mathur, S. Seth, C. Lal, R. Rao, B. P. Singh, T. L. Dhami, A. M. Rao, *Carbon*, 2007, **45**, 132-140.
31. C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, P. Deniard, R. Lee, *Nature*, 1997, **388**, 756-758.
32. X. Lv, F. Du, Y. F. Ma, Q. Wu, Y. S. Chen, *Carbon*, 2005, **43**, 2020-2022.
33. T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature*, 1992, **358**, 220-222.
34. Y. Ando, X. L. Zhao, S. Inoue, S. Iijima, Elsevier Science Bv, 2002, pp. 1926-1930.
35. A. Mansour, M. Razafinimanana, M. Monthieux, M. Pacheco, A. Gleizes, *Carbon*, 2007, **45**, 1651-1661.
36. M. Su, B. Zheng, J. Liu, *Chemical Physics Letters*, 2000, **322**, 321-326.
37. A. C. Dupuis, *Progress in Materials Science*, 2005, **50**, 929-961.
38. W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna, D. E. Resasco, *Carbon*, 2001, **39**, 547-558.
39. M. C. Schnitzler, A. J. G. Zarbin, *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, **182**, 2867-2872.
40. W. Wasel, K. Kuwana, K. Saito, *Chemical Physics Letters*, 2006, **422**, 470-474.
41. M. Kumar, X. L. Zhao, Y. Ando, S. Iijima, M. Sharon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2002, **387**, 341-345.
42. Q. W. Li, H. Yan, J. Zhang, Z. F. Liu, *Carbon*, 2004, **42**, 829-835.
43. K. Kuwana and K. Saito, *Carbon*, 2005, **43**, 2088-2095.
44. H. Ago, K. Nakamura, S. Imamura, M. Tsuji, *Chemical Physics Letters*, 2004, **391**, 308-313.
45. H. Ago, K. Nakamura, N. Uehara, M. Tsuji, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 18908-18915.
46. B. C. Liu, S. C. Lyu, C. W. Yang, J. W. Park, C. Y. Park, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **383**, 104-108.
47. Y. Feldman, G. L. Frey, M. Homyonfer, V. Lyakhovitskaya, L. Margulis, H. Cohen, G. Hodes, J. L. Hutchison, R. Tenne, *Journal of the American Chemical Society*, 1996, **118**, 5362-5367.
48. Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, R. Tenne, *Science*, 1995, **267**, 222-225.
49. R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature*, 1992, **360**, 444-446.
50. N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Science*, 1995, **269**, 966-967.
51. D. P. Yu, X. S. Sun, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, H. D. Gu, K. M. Leung, G. W. Zhou, Z. F. Dong, *Applied Physics Letters*, 1998, **72**, 1966-1968.
52. C. N. R. Rao, M. Nath, *Dalton Transactions*, 2003, 1-24.
53. C. N. R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, *Progr. Sol. Stat. Chem.*, 2003, **31**, 5-147.

54. M. Remskar, *Advanced Materials*, 2004, **16**, 1497-1504.
55. R. Tenne, *Nature Nanotechnology*, 2006, **1**, 103-111.
56. K. Byrappa, T. Adschiri, *Progr. Cryst. Growth. Charact. Mater.*, 2007, **53**, 117-166.
57. W. N. Li, J. K. Yuan, X. F. Shen, S. Gomez-Mower, L. P. Xu, S. Sithambaram, M. Aindow, S. L. Suib, *Advanced Functional Materials*, 2006, **16**, 1247-1253.
58. V. Subramanian, H. W. Zhu, P. M. Ajayan, B. Q. Wei, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 20207-20214.
59. L. Z. Zhang, J. C. Yu, A. W. Xu, Q. Li, K. W. Kwong, L. Wu, *Chem. Comm.*, 2003, 2910-2911.
60. H. Y. Zhu, Z. F. Zheng, X. P. Gao, Y. N. Huang, Z. M. Yan, J. Zou, H. M. Yin, Q. D. Zou, S. H. Kable, J. C. Zhao, Y. F. Xi, W. N. Martens, L. Frost, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 2373-2384.
61. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*, 1998, **14**, 3160-3163.
62. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Advanced Materials*, 1999, **11**, 1307.
63. S. Zhang, Q. Chen, L. M. Peng, *Physical Review B*, 2005, **71**.
64. B. C. Viana, O. P. Ferreira, A. G. Souza, J. Mendes, O. L. Alves, *Vib. Spectr.*, 2011, **55**, 183-187.
65. D. V. Bavykin, F. C. Walsh, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 977-997.
66. D. C. B. Alves, A. M. B. Goncalves, L. C. Campos, E. S. Avila, R. G. Lacerda, A. S. Ferlauto, *Nanotechnology*, 2011, **22**.
67. M. Kitano, K. Nakajima, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6622.
68. D. V. Bavykin, A. N. Kulak, F. C. Walsh, *Cryst. Growth Design*, 2010, **10**, 4421-4427.
69. D. V. Bavykin, A. N. Kulak, F. C. Walsh, *Langmuir*, 2011, **27**, 5644-5649.
70. D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *Advanced Materials*, 2006, **18**, 2807-2824.
71. S. Bela, A. S. W. Wong, G. W. Ho, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2010, **43**.
72. A. C. Santulli, C. Koenigsmann, A. L. Tian, D. DeRosa, S. S. Wong, *Nanotechnology*, 2011, **22**.
73. S. T. Myung, N. Takahashi, S. Komaba, C. S. Yoon, Y. K. Sun, K. Amine, H. Yashiro, *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**, 3231-3241.
74. Y. S. Wei, L. B. Shen, F. H. Wang, W. D. Yang, H. Zhu, Z. Wang, *Mater. Lett.*, 2011, **65**, 1684-1687.
75. Q. Li, C. Xiao, H. N. Zhang, F. T. Chen, P. F. Fang, M. Pan, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 8250-8256.
76. M. Mendez-Cruz, J. Ramirez-Solis, R. Zanella, *Catalysis Today*, 2011, **166**, 172-179.
77. Y. Wu, J. Yu, H. M. Liu, B. Q. Xu, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, **10**, 6707-6719.
78. P. X. Hou, C. Liu, H. M. Cheng, *Carbon*, 2008, **46**, 2003-2025.
79. S. K. Pillai, S. S. Ray, M. Moodley, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007, **7**, 3011-3047.
80. A. F. Ismail, P. S. Goh, J. C. Tee, S. M. Sanip, M. Aziz, *Nano*, 2008, **3**, 127-143.
81. I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 1157-1161.
82. Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chemical Physics Letters*, 2003, **374**, 53-58.
83. T. J. Park, S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. S. Wong, *J. Materials Chemistry*, 2006, **16**, 141-154.
84. A. Jorio, M. A. Pimenta, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *New Journal of Physics*, 2003, **5**.
85. M. E. Itkis, D. E. Perea, R. Jung, S. Niyogi, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3439-3448.
86. A. W. Musumeci, G. G. Silva, W. N. Martens, E. R. Waclawik, R. L. Frost, *J. Ther. Anal. Calorimetry*, 2007, **88**, 885-891.
87. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorp. powd. porous solids: principles meth. appl.*, London, 1999.
88. S. J. Gregg, K. Sing, S. *Adsorption, surface area, and porosity*, Academic Press, New York, 1982.
89. F. X. Li, Y. Wang, D. Z. Wang, F. Wei, *Carbon*, 2004, **42**, 2375-2383.
90. K. Kaneko, C. Ishii, *Colloids and Surfaces*, 1992, **67**, 203-212.
91. A. Cabanas, E. Enciso, M. C. Carbajo, M. J. Torralvo, C. Pando, J. A. R. Renuncio, 2007, pp. 23-29.
92. S. Marcinko, R. Helmy, A. Y. Fadeev, *Langmuir*, 2003, **19**, 2752-2755.
93. Q. H. Yang, P. X. Hou, S. Bai, M. Z. Wang, H. M. Cheng, *Chemical Physics Letters*, 2001, **345**, 18-24.
94. S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. S. Wong, *Advanced Materials*, 2005, **17**, 17-29.
95. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chemical Reviews*, 2006, **106**, 1105-1136.
96. Y. B. Wang, Z. Iqbal, S. Mitra, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 95-99.
97. C. G. Salzmann, S. A. Llewellyn, G. Tobias, M. A. H. Ward, Y. Huh, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 883.
98. Z. Y. Chen, K. Kobashi, U. Rauwald, R. Booker, H. Fan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10568-10571.
99. Z. W. Wang, M. D. Shirley, S. T. Meikle, R. L. D. Whitby, S. V. Mikhalovsky, *Carbon*, 2009, **47**, 73-79.
100. D. V. Bavykin, A. A. Lapkin, P. K. Plucinski, L. Torrente-Murciano, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *Topics in Catalysis*, 2006, **39**, 151-160.
101. D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin and F. C. Walsh, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 3370-3377.

Capítulo 3. Decoração de Nanotubos de Carbono

Resumo:

Nesta etapa do trabalho os nanotubos de carbono foram utilizados como suportes para formação de nanopartículas metálicas de ouro. Foram testadas algumas rotas descritas na literatura. Os resultados indicaram que, em todas as rotas, houve formação de nanopartículas de ouro com diâmetros próximos de 30 nm. Desse modo, foi desenvolvida uma nova rota baseada na formação de nanopartículas metálicas por nanotubos de carbono reduzidos com metais alcalinos. Esta técnica mostrou melhores resultados em termos de tamanhos de partícula e monodispersão das partículas de ouro. Além disso, os resultados indicaram que o método desenvolvido é bastante geral, no sentido de que pode ser aplicado na decoração de outras formas de carbono com uma ampla faixa de metais, como demonstrado para o paládio.

3.1. Introdução

3.1.1. Nanotubos como suportes

Os nanotubos de carbono têm atraído crescente interesse como suportes catalíticos devido à suas características específicas, principalmente: (1) elevada inércia química, (2) boa estabilidade térmica, (3) elevada área superficial, (4) boa condutividade elétrica, (5) possibilidade de funcionalização da superfície. Além disso, devido sua elevada tensão de curvatura, os nanotubos de carbono se apresentam numa posição estratégica no desenvolvimento de sistemas onde as interações interfaciais são preponderantes¹⁻⁴.

Neste contexto, o recobrimento (decoreção) de nanotubos de carbono com nanopartículas (NPs) metálicas é de grande interesse, pois gera uma nova classe de nanomateriais híbridos do tipo nanopartículas/nanotubo que podem ser aplicados em diversas áreas⁵⁻⁹.

Os estudos catalíticos conduzidos com sistemas baseados em NTC/NPs têm mostrado resultados promissores em termos de atividade e seletividade.

Algumas das muitas aplicações catalíticas relevantes podem ser observadas na Tabela 3.1.

Apesar do grande número de pesquisas envolvendo catálise com nanotubos de carbono, poucos artigos buscam explicar a origem do comportamento catalítico diferenciado destes materiais.

Sapi et al. têm comparados as atividades catalíticas de NTCPM, NTCPM de pequeno comprimento, grafite e carbono amorfo decorados com níquel na hidrogenação de ciclohexeno. Os resultados mostram que os nanotubos de carbono são superiores quando comparados com grafite e carbono amorfo em termos de atividade e estabilidade. Este comportamento não é completamente explicado, podendo ser atribuído à combinação de diferenças entre interações metal-suporte e entre a estrutura porosa dos materiais ¹⁰.

Tabela 3.1. Uso de nanotubos de carbono como suportes catalíticos.

| Catalisador | Tamanho de partícula (nm) | Reação | Comentários | Referências |
|-------------|---------------------------|---|---|-------------|
| NTCPM/Ni | 4,7 -6,1 | Hidrogenação de ciclohexeno | São superiores em relação ao carbono amorfo e ao grafite tanto em seletividade quanto em estabilidade | 10 |
| NTCPM/Rh | 4,5-5,3 | Hidrogenação de arenos | Elevada conversão e seletividade em condições moderadas de reação | 11 |
| NTCPM/Rh | 1,5-2,5 | Hidrogenação de cinamaldeído | Atividade 3 vezes maior do que o correspondente C*/Rh | 12 |
| NTCPS/Pd | 5,5 | Reações de acoplamento de Heck e Suzuki | Maior atividade que o correspondente C*/Pd | 13 |
| NTCPM/Co | 4,9 | Reações Fischer-Tropsch | Maior produção de hidrocarbonetos quando comparado com Al ₂ O ₃ /Co | 14 |
| NTCPM | - | Oxidação do fenol | NTCPM com funcionalizações oxigenadas exibem alta atividade e estabilidade na oxidação do fenol | 15, 16 |
| NTCPS/Pt | 1-10 | Eletro-oxidação do metanol | NTCPS apresentam maior eficiência quando comparado com C*/Pt | 17, 18 |

Baker et al. têm feito inúmeros estudos explorando a atividade catalítica de diversos tipos de materiais como NTC, nanofibras de carbono, carbono ativado, γ -alunina contendo nanopartículas de níquel na hidrogenação de alquenos leves ¹⁹⁻²¹. Os autores relatam que a atividade e seletividade dos cristalitos de

níquel podem ser alteradas significativamente devido à interação com os suportes.

A interação de alguns metais de transição com as paredes de nanotubos de carbono também têm sido alvo de estudos teóricos^{22, 23}. Os estudos mostram que os átomos de metais de transição interagem fortemente com estruturas grafíticas, e que a introdução de curvaturas em um plano grafítico provoca significativas modificações nas interações metal-carbono, acarretando em alteração nos momentos magnéticos, direções das transferências de carga e distancias de ligação²⁴⁻²⁶.

3.1.2. Métodos de decoração de NTC com metais

Atualmente existem inúmeros métodos para decoração de nanotubos de carbono com nanopartículas metálicas. Os mais promissores se baseiam em processos químicos em que ocorrem em fase líquida^{5, 27, 28}. De maneira geral, estes métodos possuem os seguintes passos: (Etapa 1) uma solução bem dispersa de nanotubos de carbono deve ser obtida; (Etapa 2) esta solução é misturada com uma solução dos íons de metais de transição que se deseja decorar e (Etapa 3) um redutor adequado deve ser adicionado para que ocorra a formação de partículas metálicas na superfície dos tubos²⁷. Todos os métodos baseados nessas etapas estão sujeitos a alguns problemas importantes. Pelo fato dos nanotubos de carbono apresentarem baixa dispersão nos mais diversos solventes, grande tendência de formação de feixes e superfície relativamente inerte, a mistura entre os nanotubos de carbono e os íons metálicos na etapa 2 fica comprometida. Desse modo, no processo de redução da etapa 3 ocorre baixo aproveitamento da superfície dos materiais carbonosos, com elevada aglomeração de nanopartículas metálicas na superfície dos tubos e formação de grandes quantidades de nanopartículas livres (não ligadas a superfície dos nanotubos). Muitos esforços têm sido feitos para resolver estes problemas, a seguir serão discutidos alguns métodos em mais detalhes.

Decoração por simples mistura dos precursores na ausência de solvente

Lin e colaboradores ²⁹ produziram NTCPS/Ag através do tratamento térmico em nitrogênio a 350 °C de uma mistura mecânica de acetato de prata e NTCPS em proporções estequiométricas de 5,10 e 20% em peso de Ag. Pode-se observar algumas imagens MEV do material produzido na Fig.3.1. Claramente observa-se que ocorre o aumento do tamanho de partícula com o aumento de teor de metal no suporte. Em todas as imagens nota-se a existência de sistema partículas altamente polidispersas com diâmetros em torno de 35 nm, 60 nm e 100 nm nos materiais com 5, 10 e 20% de Ag, respectivamente. Os resultados exemplificam bem a ineficiência dos processos de decoração por via seca na obtenção de sistemas de nanopartículas metálicas de baixo tamanho (< 10 nm), monodispersas em grandes proporções.

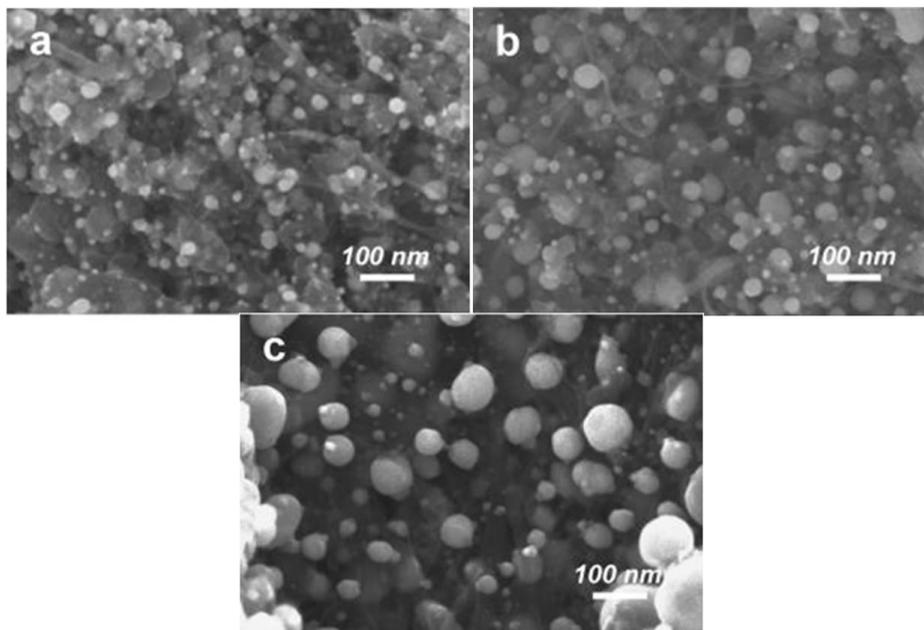


Figura 3.1. Imagens MEV de NTCPS decorados com nanopartículas Ag com (a) 5, (b) 10 e (c) 20 % em peso de prata ²⁹.

Decoração de nanotubos de carbono pelo método do poliol

O método do poliol é bastante utilizado na obtenção de nanotubos decorados com diversos tipos de nanopartículas metálicas (Pt, Au, Ag, Rh,

Ru,Pd, Ni,Cu, etc). Este método consiste na utilização de um diol ou triol como agente redutor de íons metálicos, e seu polímero correspondente como surfactante. A redução é normalmente efetuada na presença de uma suspensão de nanotubos de carbono juntamente com o íon do metal de interesse em meio básico (pH >8) em temperaturas próximas ao ponto de ebulição do álcool^{30, 31}. Lordi e co-autores³¹ tratam NTCPS com ácido nítrico diluído para criar funcionalizações oxigenadas nas paredes dos nanotubos. A superfície apresenta principalmente grupos carboxila que podem atuar como âncoras na formação e deposição de nanopartículas de Pt. Neste processo etilenoglicol é usado como diol e polietilenoglicol como surfactante. O material final contém cerca de 10 % nanopartículas de platina. A Figura 3.2 mostra uma imagem TEM do material decorado com platina. Pode-se observar que as nanopartículas de Pt (pontos escuros) não cobrem homoganeamente a superfície dos feixes de NTCPS, apesar de possuírem um diâmetro pequeno de 1-2 nm formam aglomerados que podem chegar a 20 nm.

O método apresenta algumas vantagens como ser simples e rápido, podendo ser aplicado para uma grande variedade de metais. No entanto, possui sérias limitações relacionadas à dispersão dos nanotubos de carbono. Para se obter boas dispersões de NTC devem ser utilizadas pequenas quantidades de nanotubos de carbono (cerca de 10 mg) em elevados volumes de solução (100-500 mL), uma vez que neste processo a redução dos íons de metais de transição é feita pelo etilenoglicol, existe forte competição entre a redução dos metais em solução e nas paredes dos tubos sendo que grande proporção dos metais são desperdiçados na produção de nanopartículas livre. A contaminação dos NTC com impurezas poliméricas também é um problema grave, mesmo quando o produto de síntese é lavado e filtrado várias vezes com diversos solventes.

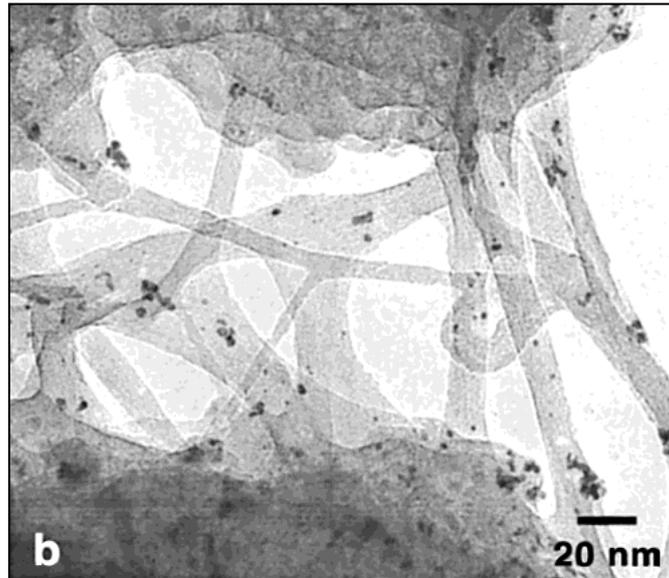


Figura 3.2. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de NTCPs/Pt obtido pelo método do poliol ³¹.

Método do CO₂ supercrítico

Jinshan et al.³² sugeriram a utilização de líquidos em condições supercríticas como solventes durante o processo de decoração de NTC. Os líquidos supercríticos possuem alta difusibilidade, tensão superficial nula e elevada capacidade de solvatação, sendo, portanto meios bastante desejáveis para dispersão de NTC. Neste processo, NTC juntamente com um sal do metal de interesse são colocados em um reator em condições supercríticas. O processo de redução ocorre pela adição de H₂ ao sistema. A Figura 3.3 mostra uma imagem TEM de NTCPM decorados com Ru. Pode-se notar que existe elevada dispersão e uniformidade das partículas de Ru, com diâmetros próximos de 5 nm. Este método produz excelentes resultados, mas é complicado e necessita de um reator supercrítico.

A seguir serão discutidos alguns métodos mais específicos para a decoração de nanotubos de carbono com ouro.

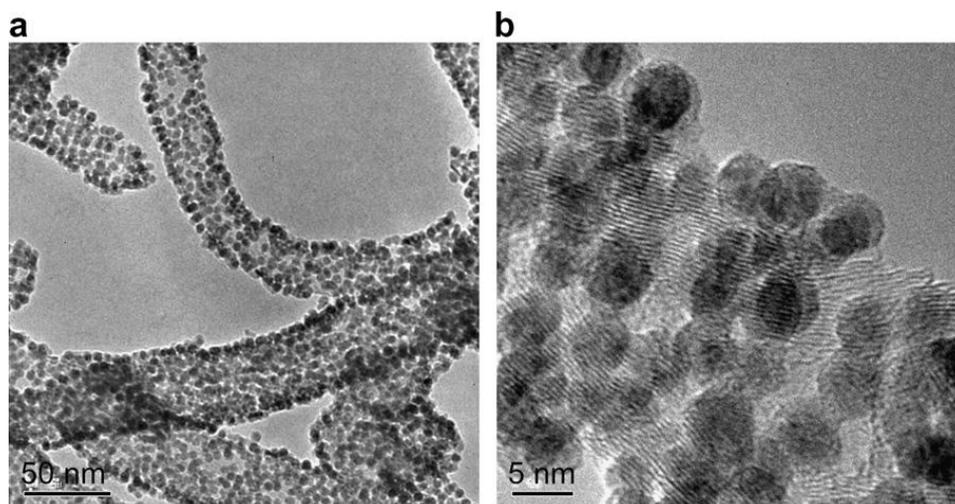


Figura 3.3. Imagens TEM (a) e (b) de NTCPM decorados com Ru ³².

Decoração de nanotubos de carbono de paredes simples pelo método da redução espontânea de H_{AuCl}₄

Choi e colaboradores observaram que NTCPs poderiam ser decorados com Au ou Pt após sua imersão em solução alcoólica de H_{AuCl}₄ (Au³⁺) ou Na₂PtCl₄ (Pt²⁺), respectivamente ³³. Nesse processo, a formação das nanopartículas ocorre de maneira seletiva apenas em NTCPs. A Figura 3.4 mostra imagens AFM de nanopartículas de Au e Pt decorando NTCPs após um tempo de imersão de 3 min. A média de tamanho das partículas de Au e Pt estimadas pela topografia são de 7 e 5 nm, respectivamente. A formação das nanopartículas é atribuída à reação de redução que ocorre diretamente entre os NTCPs e os íons, acompanhada por uma reação de oxidação do etanol pelos tubos. Neste caso, a seletividade da reação é explicada pelo fato do par redox dos íons Au³⁺ e Pt²⁺ serem mais baixos do que a energia dos elétrons no nível de Fermi dos materiais (Fig.3.4(c)). No entanto, esta reação não ocorre para o NTCPM ou outros íons metálicos.

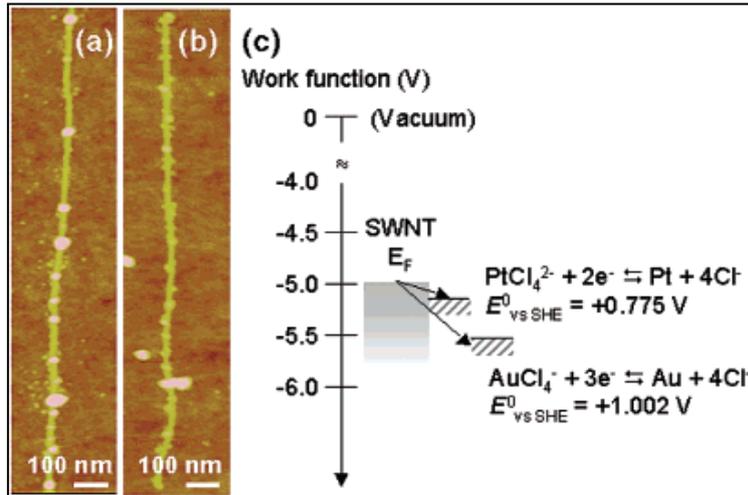


Figura 3.4. Imagens de microscopia de força atômica (a) NTCPS/Au (b) NTCPM/Pt (c) diagrama mostrando o nível de Fermi e o potencial de redução do Au^{3+} e Pt^{2+} em relação ao vácuo ³³.

Decoração de NTCPM com Au por redução fotoquímica

Recentemente, Zhang et al. obtiveram NTCPM decorados com nanopartículas de ouro através da redução fotoquímica do HAuCl_4 em acetona ³⁴. Este processo pode ser melhor explicado através da Figura 3.5. Inicialmente, uma suspensão de nanotubos de carbono de paredes múltiplas carboxilada é agitada com HAuCl_4 para formar um complexo entre Au^{+3} e os grupos carboxilato presentes nas paredes dos tubos (etapa A da Fig.3.5). Em seguida, a mistura é exposta a luz ultra-violeta na presença de acetona, ocorrendo a redução do Au^{3+} nas paredes do tubo para formar os primeiros pontos de nucleação (etapa B). Com maior tempo de exposição ocorre o crescimento os núcleos de Au^0 formando partículas maiores (etapa C). Como mostrado na imagem MET da Figura 3.6. O processo leva a formação de nanopartículas de Au de aproximadamente 25 nm.

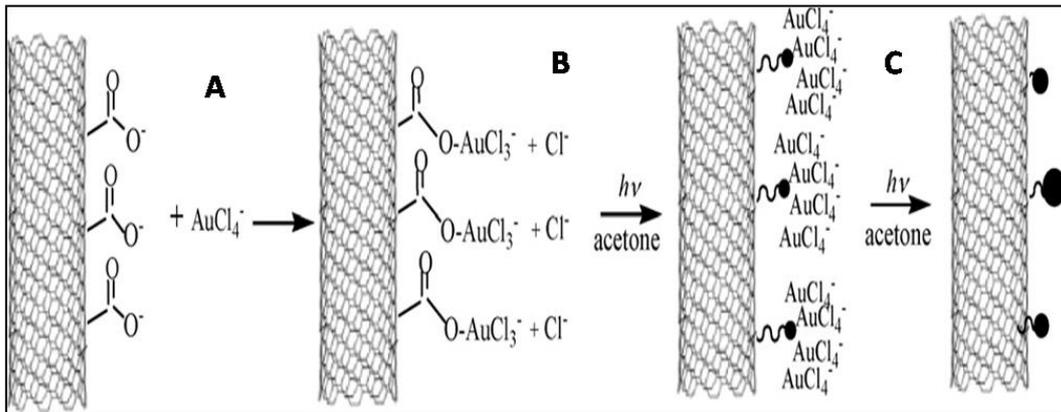


Figura 3.5. Etapas do processo de decoração de NTCPM por redução fotoquímica ³⁴.

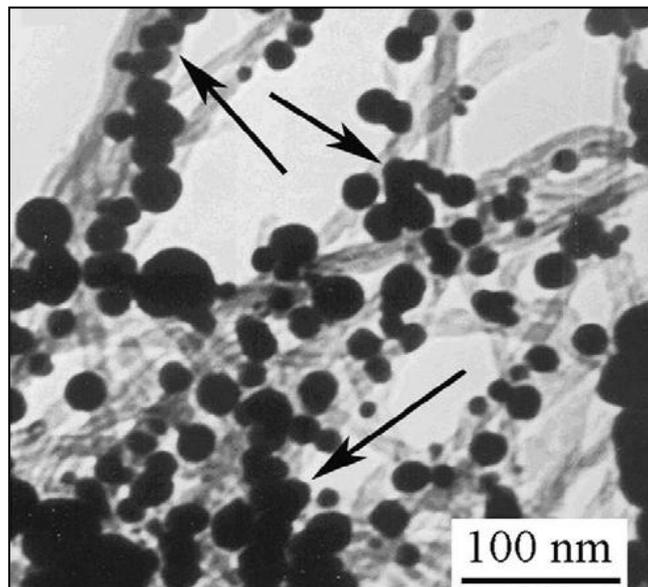


Figura 3.6. Imagem MET dos NTCPM/Au obtidos pela redução fotoquímica ³⁴.

Decoração de NTCPM com Au por Refluxo de H₂AuCl₄ com HNO₃

Este processo de decoração de NTCPM com nanopartículas de Au, foi desenvolvido por Satishkumar *et al* ³⁵. Os autores produzem NTCPM/Au através do simples refluxo de suspensão de NTCPM em HNO₃ concentrado na presença de H₂AuCl₄ por 48 horas, o mecanismo de reação não é explicado. O produto consiste em nanotubos que contém nanopartículas de Au com média de diâmetro de 5 nm bem distribuídas, mas em pequenas quantidades (Fig.3.7).

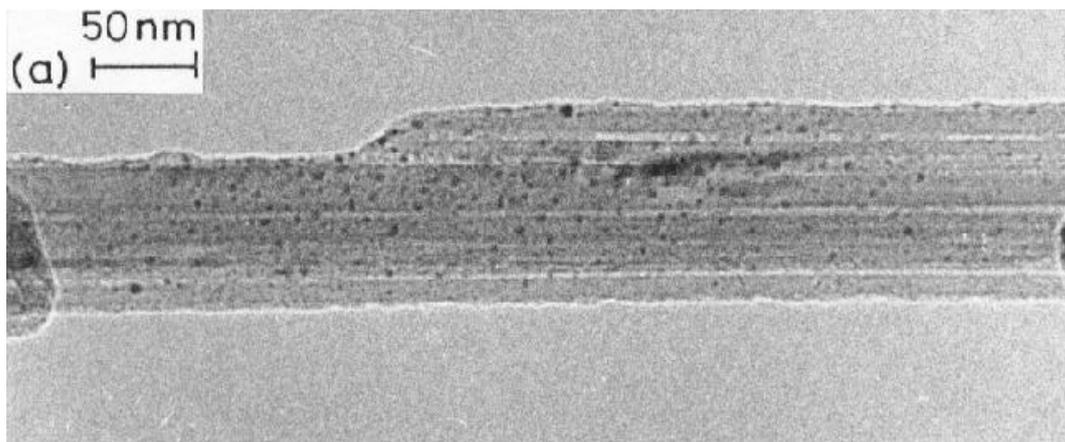


Figura 3.7. Imagem MET dos NTCPM/Au obtidos pelo refluxo com HNO₃.

Nanotubos de carbono Reduzidos por metais alcalinos

Recentemente, Penicaud *et al.* reportam que nanotubos de carbono de paredes simples podem ser eletricamente carregados de uma maneira eficiente através da redução com metais alcalino, formando uma espécie de sal polieletrólito que contém um elétron em excesso a cada 10 átomos de carbono e tendo como contra-íons, cátions do metal alcalino correspondente ³⁶. Os nanotubos na forma de sal polieletrólito apresentam elevada dispersão nos mais diversos solventes (orgânicos polares apróticos) sem necessitar de passos adicionais de sonificação, adição de surfactantes ou funcionalização ^{36, 37}. Outros estudos têm mostrado que os NTCPs negativamente carregados exibem forte caráter nucleofílico e alto potencial de redução ³⁸⁻⁴⁰. Além disso, existem evidências que NTCPM e outras formas de carbono como grafite podem ser eletricamente carregados da mesma forma ⁴¹. Este processo é mostrado esquematicamente na Figura 3.8. Inicialmente (Etapa 1) as moléculas de naftaleno recebem elétrons do sódio, formando um radical aniônico do tipo [naftaleno]⁻Na⁺, este intermediário é responsável pela transferência de elétrons do sódio para os NTC por meio de ciclos de carga/descarga onde o elétron adquirido pelo naftaleno passa para os NTC.

Na segunda etapa do processo, os elétrons adquiridos pelos NTC atuam como sítios de nucleação heterogênea para produção de nanopartículas, em outras palavras os elétrons dos NTC atuam na redução dos íons de metais de transição adicionados sobre a superfície dos tubos. Desde que o radical

aniônico [naftaleno]⁻Na⁺ está presente durante a adição dos íons de metais de transição na etapa 2, é possível ocorrer nucleação homogênea ⁴². Contudo o número de sítios de nucleação homogênea é muito menor do que os sítios de nucleação heterogênea, assim a redução dos metais diretamente pelos nanotubos de carbono é dominante ^{42, 43}.

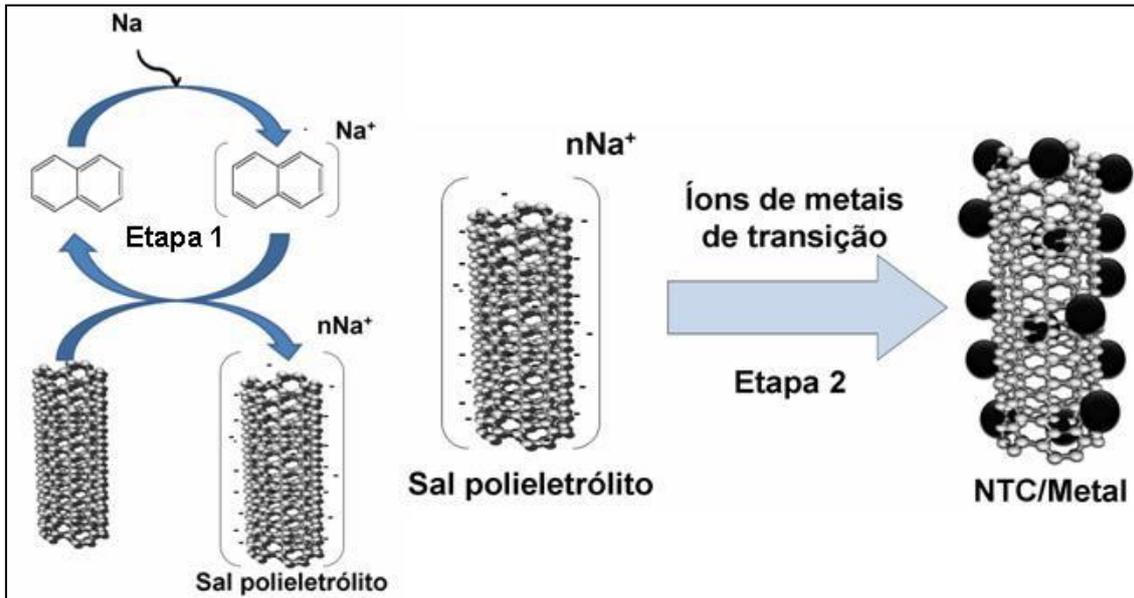


Figura 3.8. Esquema de redução dos NTC por metais alcalinos e seu uso na preparação de nanotubos decorados com metais.

A primeira vantagem evidente do uso dos sais polieletrólitos está na preparação de uma solução bem dispersa de nanotubos, uma vez que o excesso de carga provoca repulsão eletrostática inter-tubos e facilita a solvatação pelo THF. Outro fator importante está relacionado com as características redutoras desses materiais. Os nanotubos na forma de sal polieletrólito apresentam um potencial de redução igual ao do sódio metálico no equilíbrio eletroquímico ^{40, 44}, dessa forma é possível reduzir diversos tipos de metais de transição. Uma vez que o raio crítico de nucleação é inversamente proporcional ao potencial de redução do material é esperado que sejam formadas nanopartículas próximas de 1 nm ⁴³. Pelo fato do processo ocorrer pela transferência direta de elétrons a redução dos metais de transição pelos NTC é cinética ⁴⁵, esse fator pode ser interessante na decoração de nanotubos com ligas metálicas de nanopartículas com composição homogênea onde o potencial de redução dos seus constituintes é muito diferente, como Pt/Co,

Au/Cu, etc. Além disso, a capacidade de redução dos nanotubos na forma de sais polieletrólitos permite a decoração com grandes quantidades de metais, se admitirmos que 1 elétron a cada 10 carbonos pode efetivamente ser utilizado na redução de um íon metálico no sal polieletrólito, os NTC podem apresentar um teor de metal de $0,83M/n$, onde M e n são a massa molar e o Nox do metal, respectivamente. Assim é possível obter NTC/Au, NTC/Pd, com 54% e 44% em massa, respectivamente.

3.2. Parte experimental

Para decorar os nanotubos de carbono com ouro utilizaram-se os três últimos métodos encontrados na literatura e acima citados. Nesse trabalho, uma nova rota de decoração de NTC foi desenvolvida, que permite tanto a decoração de nanotubos de carbono de paredes simples como de paredes múltiplas, utilizando diversos metais, chamado neste trabalho de método do sal polieletrólito. O método do sal polieletrólito foi aplicado na produção de nanotubos de carbono decorados com Au e também foi demonstrada a possibilidade de decoração desses materiais com Pd. Abaixo pode-se encontrar a descrição detalhada dos procedimentos experimentais.

3.2.1. Decoração de nanotubos de carbono de paredes simples com Au via redução espontânea de ácido cloroáurico

50 mg de NTCPS purificado foram rapidamente dispersos (com auxílio de ultra-som) em 20 mL de uma solução 5 mmolar de HAuCl_4 , contendo 1:1 H_2O /Etanol. O sistema foi agitado por 3 min. Em seguida, os nanotubos foram separados por rápida filtração e lavagem com água destilada em filtro de membrana porosa de 0,2 μm de PTFE, postos para secar em estufa a 60°C por uma noite.

3.2.2. Decoração de nanotubos de carbono de paredes Múltiplas com Au via redução Fotoquímica

50 mg de NTCPM carboxilados foram misturados com 5 mL de acetona e 3,4 mL de solução aquosa HAuCl_4 30 mmolar. Em seguida, o volume da solução foi ajustado para 50 mL por adição de uma solução aquosa de NaOH pH 10. O sistema foi posto sob agitação magnética por 1 hora na presença de luz UV (lâmpada de mercúrio), o produto foi filtrado e lavado com água destilada em filtro de membrana de PTFE de 0,4 μm , posto para secar em estufa a 60°C por uma noite.

3.2.3. Decoração de nanotubos de carbono de parede múltipla com Au via refluxo com HNO_3

50 mg de NTCPM purificados foram refluxados com 20 mL de ácido nítrico concentrado na presença de 25 mg de HAuCl_4 por 48 horas. Por fim, o sistema foi filtrado e lavado com água destilada em filtro de membrana de PTFE de 0,4 μm , posto para secar em estufa a 60°C por uma noite.

3.2.4. Decoração de nanotubos de carbono com Au Via método do sal polieletrólito

48 mg de NTCPM ou NTCPM purificados (4 mmols de C) foram dispersos em 50 mL de THF seco, em seguida adicionaram-se 38,45 mg (0,3 mmol) de naftaleno com excesso de fios de Na (mais de 50 mg), o sistema foi posto em atmosfera inerte por uma noite. Por fim 33,9 mg de ácido cloroáurico (0,1mmols) foi dissolvido em 20 mL de THF seco e adicionado a primeira solução sob vigorosa agitação por 5 min. O solvente foi removido por evaporação à pressão reduzida a 90°C, seguido de lavagem e centrifugação com tolueno, etanol, água e acetona, e seco a vácuo por 5 horas a 90°C.

Para fins de comparação, uma amostra de nanopartículas de carbono foi decorada com nanopartículas de ouro seguindo os mesmos procedimentos descritos acima.

3.2.5. Decoração de nanotubos de carbono com Pd Via método do sal polieletrólito

48 mg de NTCPS ou de NTCPM (4 mmols de C) foram dispersos em 50 mL de TFH seco, em seguida adicionaram-se 25,63 mg (0,2 mmol) de naftaleno com excesso de Na (mais de 50 mg), o sistema foi posto em atmosfera inerte por uma noite. Por fim 30,46 mg de acetilacetato de paládio (0,1mmols) foram dissolvidos em 20 mL de THF seco e adicionado a primeira solução sob vigorosa agitação por 5 min. O solvente foi removido por evaporação à pressão reduzida a 90°C, seguido de lavagem e centrifugação com tolueno, etanol, água e acetona, e seco a vácuo por 5 horas a 90°C.

3.3. *Caracterização dos materiais produzidos*

Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens AFM foram produzidas pelo equipamento Solver pro modelo NTMDT, no modo tapping, do laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da UFMG/MG. Para a preparação da amostra, uma pequena quantidade do produto de interesse foi disperso em álcool isopropílico com o auxílio de um ultra-som. Uma gota da suspensão foi adicionada em um substrato de mica previamente limpo através de esfoliação e posto para secar por algumas horas.

As outras técnicas de análise e caracterização utilizadas neste capítulo foram às mesmas do capítulo anterior.

3.4. Resultados e discussão

3.4.1. Decoração de nanotubos de carbono de paredes simples com Au via redução espontânea de ácido cloroáurico

A morfologia do produto obtido da decoração de NTCPS com Au pelo método da redução espontânea do HAuCl_4 pode ser visualizada nas imagens MEV da Figura 3.9. Na Fig 3.9 (a) pode-se notar a presença de pontos brilhantes com diâmetros próximos de 80 nm que não foram observados nas imagens dos NTCPS purificados, na Fig.3.9 (b) também pode-se encontrar algumas partículas maiores com cerca de 500 nm de tamanho. Através da análise por EDS na região 1 nota-se que estes pontos brilhantes se devem a presença de átomos de ouro, Figura 3.10.

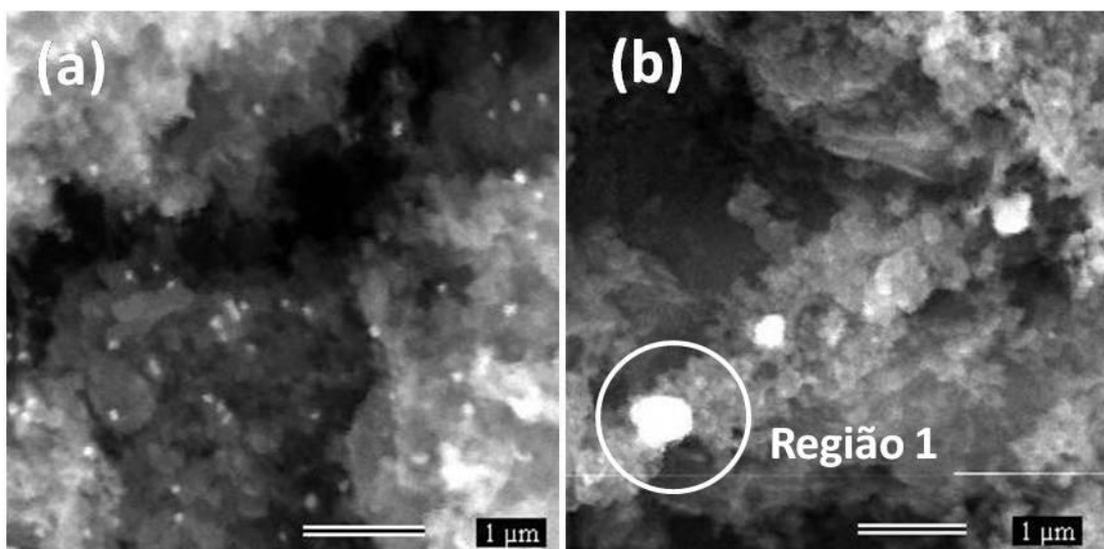


Figura 3.9. (a) e (b) imagens MEV dos NTCPS/Au produzidos pelo método da redução espontânea.

A estrutura cristalina do produto decorado foi investigada por difração de raios-X, o resultado é mostrado na Figura 3.11. No difratograma pode-se observar a presença de picos em $38,2^\circ$, $44,2^\circ$, $64,5^\circ$, $77,5^\circ$, $88,2^\circ$ relativos às reflexões de ouro metálico cristalino, de estrutura cúbica de face centrada (JCPDS 4-784). O tamanho médio dos cristalitos de Au calculados pela aplicação da equação de Scherrer ⁴⁶, com base na reflexão (111) do ouro apresentou um tamanho médio de 29 nm. Estes resultados mostram que

ocorreu redução de HAuCl_4 nas paredes dos tubos, e que existe elevada polidispersão para o sistema de partículas.

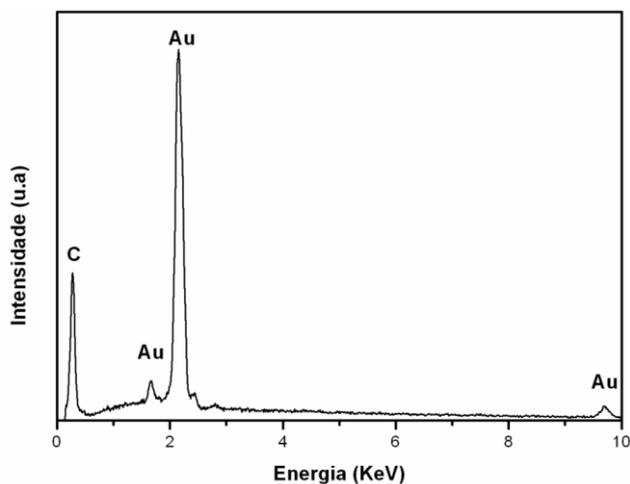


Figura 3.10. Espectro EDS da região 1 dos NTCPS/Au produzidos pelo método da redução espontânea.

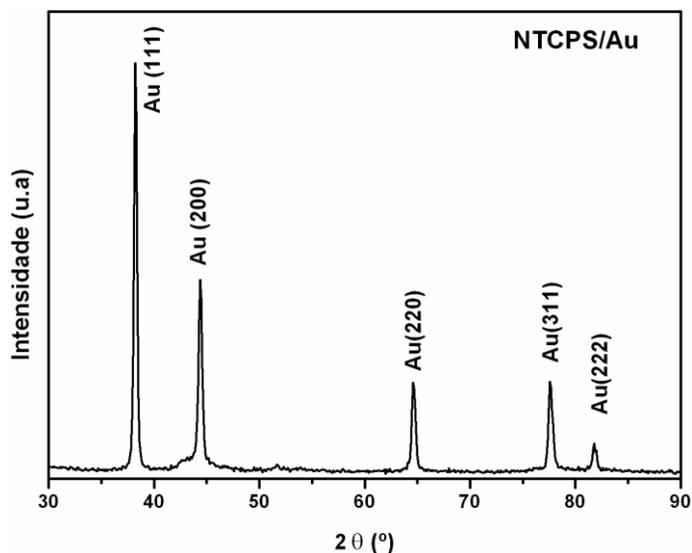


Figura 3.11. Difratoograma de raios-X obtido da amostra de NTCPS após o processo de redução espontânea.

A percentagem de ouro reduzida no material foi calculada através dos resíduos da análise térmica, com base na comparação dos resíduos finais dos materiais puros e decorados. Ela é definida como a razão entre a massa do metal adicionada e a massa do precursor carbonoso (juntamente com suas impurezas). Os resultados mostram que o material apresenta ca. de 30% em

massa de ouro. Dessa forma, 76% do precursor de ouro foi reduzido no material, uma vez que a percentagem teórica é de 39,39%.

3.4.2. Decoração de Nanotubos de Carbono de paredes Múltiplas com Au via redução Fotoquímica

A Figura 3.12 mostra uma imagem MEV representativa do material produzido pela redução fotoquímica de ácido cloroáurico em NTCPM. Na região central da imagem fica evidente a presença de um NTCPM com cerca de 7 μm de comprimento completamente coberto com Au onde os clusters metálicos chegam a 500 nm de tamanho, em regiões periféricas não observamos presença considerável de pontos brilhantes indicando grande heterogeneidade de composição.

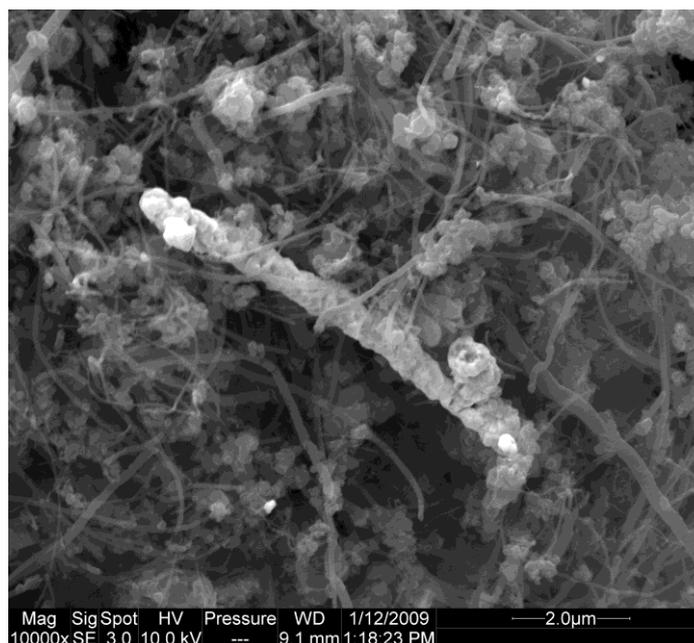


Figura 3.12. Imagem MEV dos NTCPM/Au produzidos pela metodo da redução fotoquímica.

Os resultados de difração de raios-X para este material também mostram a existência de ouro metálico cristalino, de estrutura cúbica de face centrada (JCPDS 4-784), ver Figura 3.13. O tamanho médio dos cristalitos de Au calculados dela aplicação da equação de Scherrer ⁴⁶ com base na reflexão (111) do ouro leva a um diâmetro de 31 nm para as partículas.

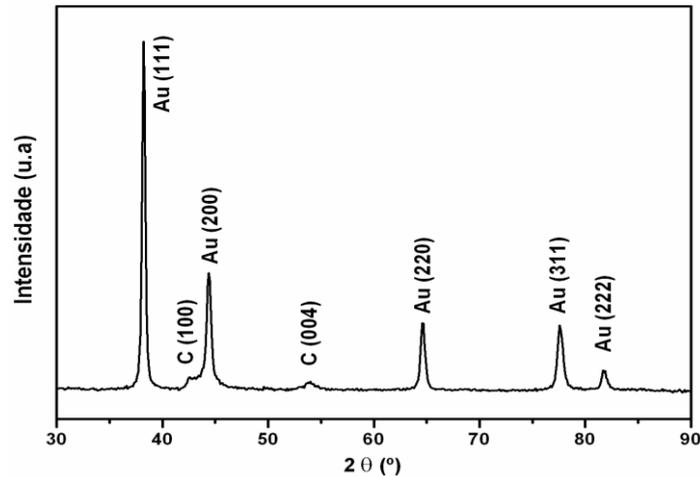


Figura 3.13. Difratoograma de raios-X obtido da amostra de NTCPM após o processo de redução fotoquímica.

A estrutura desses materiais também foi estudada com a técnica de microscopia de força atômica (AFM) como mostrado na Figura 3.14. A escala de cores da imagem foi configurada para que tons mais claros representem alturas mais elevadas em relação à base do substrato, desse modo a existência de pontos brilhantes na figura são atribuídos à presença de nanopartículas na superfície dos tubos. Uma análise mais detalhada da topografia da imagem indica que o tamanho das partículas de ouro presentes nos tubos variam de 4 a 35 nm. Além disso, os cálculos dos resíduos de análise térmica mostram que o material apresenta 23,3% de ouro em sua superfície. Uma vez que o valor teórico esperado de ouro é de 40,1%, houve deposição de aproximadamente 51% do precursor.

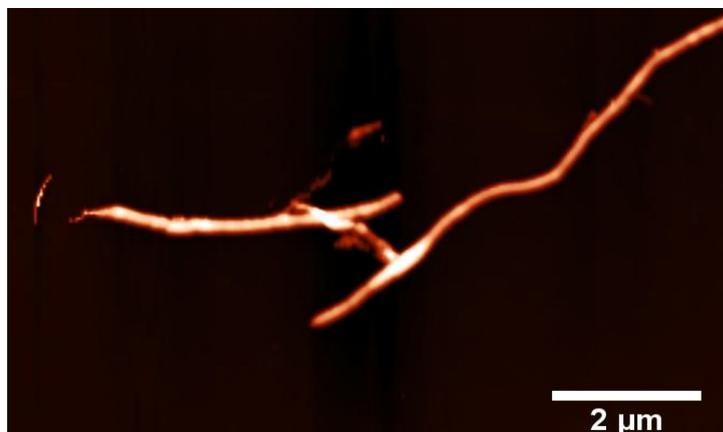


Figura 3.14. Imagem AFM da amostra de NTCPM após o processo de redução fotoquímica.

3.4.3. Decoração de nanotubos de carbono de parede múltipla com Au via refluxo com HNO_3

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram submetidos ao refluxo com ácido nítrico concentrado na presença de ácido cloroáurico. As imagens MEV não mostram formação de aglomerados de nanopartículas de ouro, como visto na Figura 3.15.a. Na imagem AFM da Fig.3.15.b pode-se perceber que existem algumas partículas na superfície dos materiais com diâmetros de 2 a 60 nm. Neste processo as partículas de ouro de maior diâmetro se localizam nas extremidades dos nanotubos de carbono, provavelmente devido ao maior número de defeitos. A imagem AFM mostra a presença de alguns nanotubos com comprimentos da ordem de 500 nm. Este fato pode indicar que o processo de refluxo causa destruição da estrutura dos materiais.

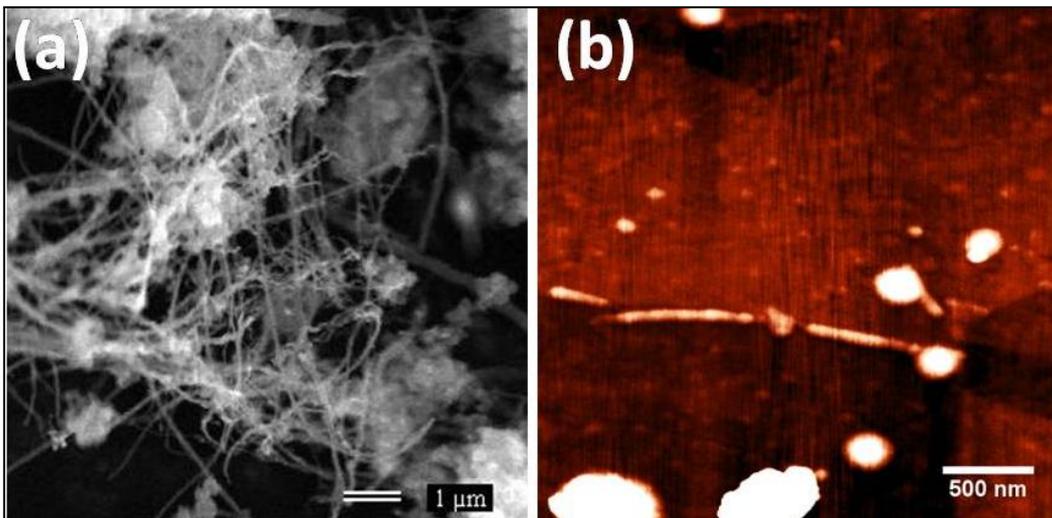


Figura 3.15. Imagem (a) MEV e (b) AFM dos NTCPM após refluxo com HNO_3 na presença de ácido cloroáurico.

Os resultados da decoração de nanotubos de carbono com nanopartículas de ouro utilizando alguns métodos simples encontrados na literatura não mostram resultados satisfatórios na obtenção de produtos decorados com tamanhos de partículas inferiores a 10 nm, com alta dispersão dos metais na superfície dos tubos e estreitas distribuições de tamanho das partículas. Objetivando alcançar esses resultados foi, necessário desenvolver um método mais eficiente, que solucionasse o problema da dispersão dos nanotubos de

carbono durante o processo de redução e que minimizasse a perda ácido cloroáurico utilizado na decoração, os detalhes do processo são descritos a seguir.

3.4.4. Decoração dos materiais com Au Via método do sal polieletrólito

A Figura 3.16 mostra imagens MEV de alta resolução obtidas da amostra de NTCPS decoradas com Au pelo método do sal polieletrólito. Na imagem da Fig.3.16.a pode-se observar que a superfície dos nanotubos de carbono apresenta contraste claro, além da existência de alguns pontos brilhantes bem distribuídos pelo material, com diâmetros próximos de 5 nm. Estas observações ficam mais evidentes na Fig.3.16.b, quando a mesma região da amostra é analisada por elétrons transmitidos. Neste caso, encontram-se diversos pontos escuros, provenientes de átomos com elevado número atômicos (nesse caso ouro), que cobrem uniformemente os feixes de NTCPS. Estas imagens representam bem a morfologia de todos os produtos da decoração com ouro pelo método do sal polieletrólito.

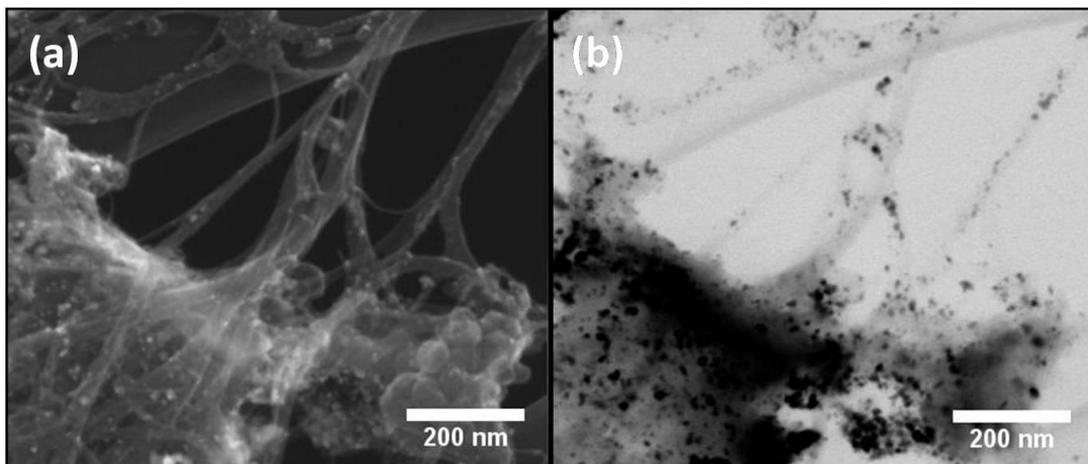


Figura 3.16. Imagens MEV (a) elétrons secundários, (b) elétrons transmitidos dos NTCPS/Au obtidos pelo método do sal polieletrólito.

Os estudos de difração de raios-X para os NTCPS, NTCPM e NPC decorados com ouro pelo método do polieletrólito são mostrados na Figura 3.17 abaixo. Os difratogramas apresentaram nitidamente uma fase associada

às reflexões de ouro metálico cristalino, de estrutura cúbica de estrutura cúbica de face centrada (JCPDS 4-784), com largos picos de reflexão, indicando que efetivamente ocorreu redução de HAuCl_4 sobre as paredes dos materiais carbonosos. O cálculo do tamanho de partícula pela equação de Scherrer ⁴⁶, tendo em vista o alargamento experimental, para as amostra de NTCPS/Au, NTCPM/Au e NPC/Au levam a diâmetros médios de 8,2 nm, 5,9 nm e 6,4 nm, respectivamente.

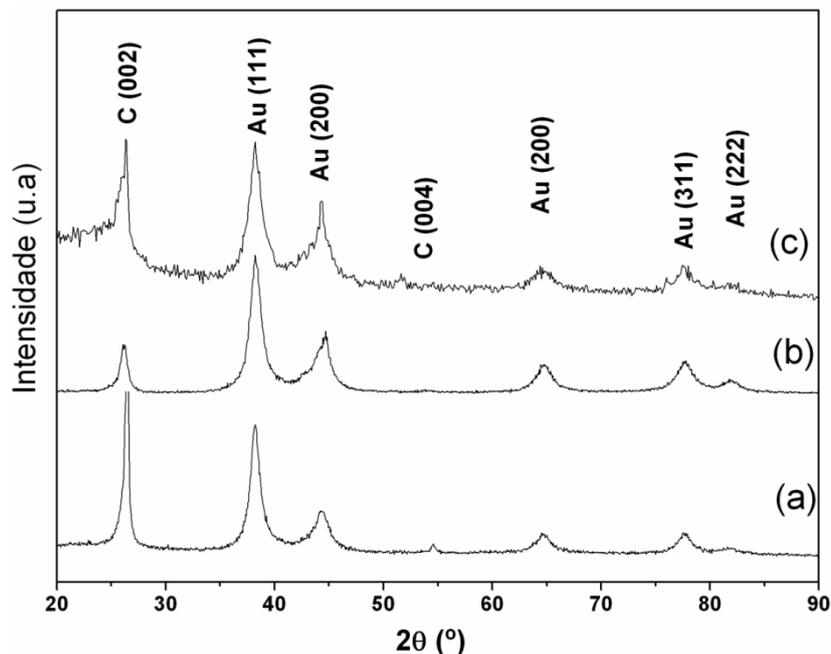


Figura 3.17. Difratogramas de raios-X para (a) NTCPS, (b) NTCPM e (c) NPC decorados com Au pelo método do sal polieletrólito.

A microestrutura dos materiais foi inspecionada mais detalhadamente por microscopia eletrônica de transmissão, a Figura 3.18 mostra algumas imagens típicas dos materiais decorados com Au, juntamente com histogramas de tamanho de partículas obtidas pela análise de diversas imagens, cada histograma foi gerado com mais de 300 contagens.

Na Fig.3.18.a apresenta uma imagem MET típica de uma amostra de NTCPS/Au, decorada pelo método do sal polieletrólito. Podem-se ser visualizados numerosos pontos escuros, devido à presença de nanopartículas de Au que cobrem a superfície de finos feixes de NTCPS. A ausência NTCPS isolados e individualmente decorados com nanopartículas indica que, durante o

processo de formação do sal polieletrólito, não ocorreu esfoliação total dos feixes.

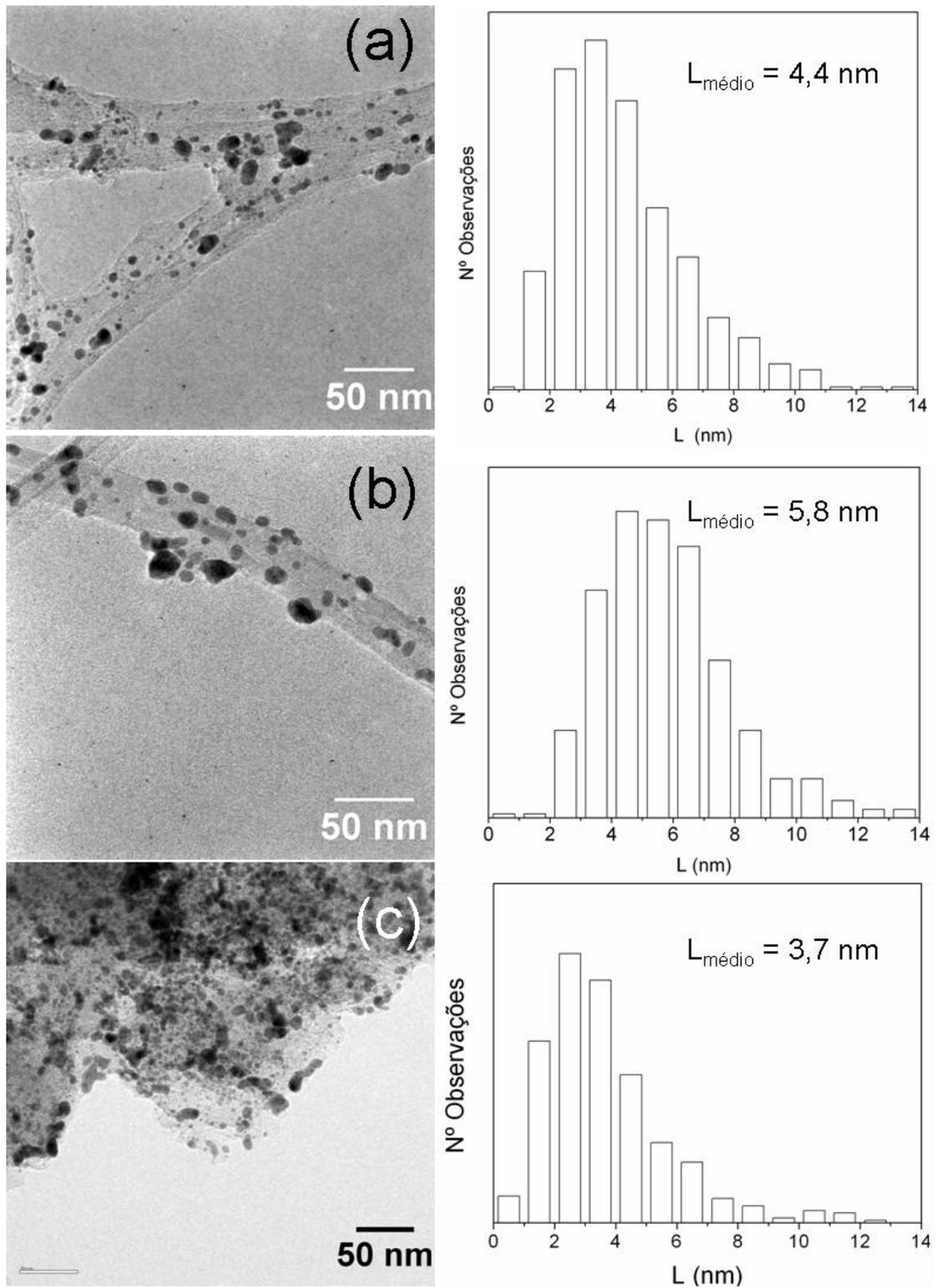


Figura 3.18. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e histogramas dos tamanhos de partículas de Au para (a) NTCPS/Au, (b) NTCPM/Au e (c) NPC/Au obtidos pelo método do polieletrólito.

O histograma ao lado da imagem permite visualizar, em detalhes, a distribuição de tamanho das partículas produzidas na decoração. Os resultados sugerem que existe uma quantidade significativa de partículas com diâmetros entre 1 a 11 nm, sendo que a maior parte das contagens encontram-se entre 3 e 4 nm. Além disso, o número de contagens acima de 14 nm é praticamente negligenciável, indicando um sistema bem disperso de nanopartículas com poucos aglomerados. O diâmetro médio encontrado através do histograma é de 4,4 nm, menor do que o obtido por DRX. Essa discordância pode ser explicada pelo fato das partículas menores que 2-3 nm serem pouco cristalinas, não contribuindo nas medidas de raios-X.

Na Figura 3.18.b tem-se uma imagem MET representativa da amostra de NTCPM/Au obtida pelo método do polieletrólito. O nanotubo possui ca. de 30 nm de diâmetro externo, estando coberto de nanopartículas de ouro. Nota-se que o tamanho das partículas de Au no NTCPM é ligeiramente maior do que nos NTCPs. O histograma ao lado da figura mostra que apenas partículas de 2 a 14 nm estão presentes significativamente, a máxima contagem de nanopartículas fica entre 4 e 5 nm e o diâmetro médio das partículas é de 5,8 nm, em bom acordo com a análise por DRX.

A Fig.3.18.c mostra uma imagem MET para amostra de nanopartículas de carbono decorada com Au pelo método do polieletrólito. Notar-se que o material está densamente decorado com partículas de ouro. Esse resultado demonstra a possibilidade de aplicação do método na decoração de outras formas de carbono. O histograma de tamanho de partícula de Au indica ausência de partículas maiores do que 13 nm, a máxima contagem de partículas fica entre 2 e 3 nm e o tamanho médio encontrado é de 3,7 nm. Novamente, a discordância com os resultados de DRX se devem a baixa cristalinidade das partículas menores que 3 nm.

Além disso, os materiais apresentaram diferenças nos tamanhos médios de partículas, e na forma geral dos histogramas, embora tenham sido produzidos com mesmas proporções de reagentes. Este fato também é encontrado na análise da percentagem de ouro por análise termogravimétrica. Espera-se um teor de ouro de 41,0% caso todo ácido cloroáurico adicionado sofra redução

completa do sobre os materiais. Entretanto, são encontrados teores de 11,2%, 37,46% e 25,5% para os NTCPs/Au, NTCPM/Au e NPC/Au, respectivamente.

3.4.5. Decoração dos materiais com Pd via método do sal polieletrólito

A Figura 3.19 mostra imagens MEV típicas das amostras de NTCPs decorados com Pd. Na imagem de elétrons secundários da Fig.3.19.a, não observa-se a presença de aglomerados de partículas de paládio, mesmo em alta resolução. Contudo, na imagem de elétrons transmitidos correspondente (Fig.3.19.b) nota-se forte contraste escuro, sugerindo que grandes quantidades de metal (Pd) estão presentes na amostra.

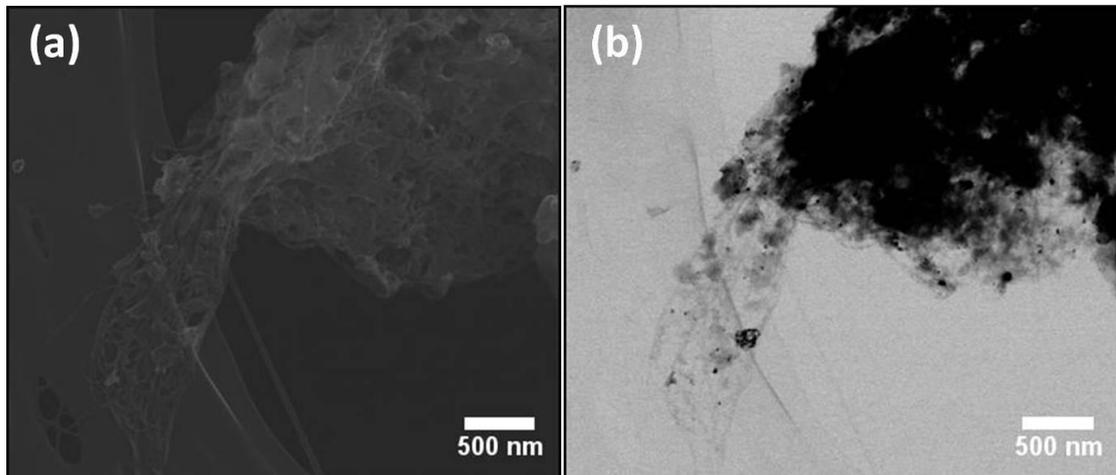


Figura 3.19. Imagens MEV (a) elétrons secundários, (b) elétrons transmitidos dos NTCPs/Pd obtidos pelo método do sal polieletrólito.

A presença de paládio metálico pode ser confirmada pelas medidas de difração de raios-X, Figura 3.20. Esses resultados relevaram largos picos de difração, que podem ser indexados à presença de paládio metálico, de estrutura cúbica (JCPDS 1-1201). O tamanho médio das partículas de paládio calculado método de Scherrer através da reflexão (111) deste metal leva a diâmetros de 5,0 nm e 3,7 nm para as amostras de NTCPs/Pd e NTCPM/Pd, respectivamente.

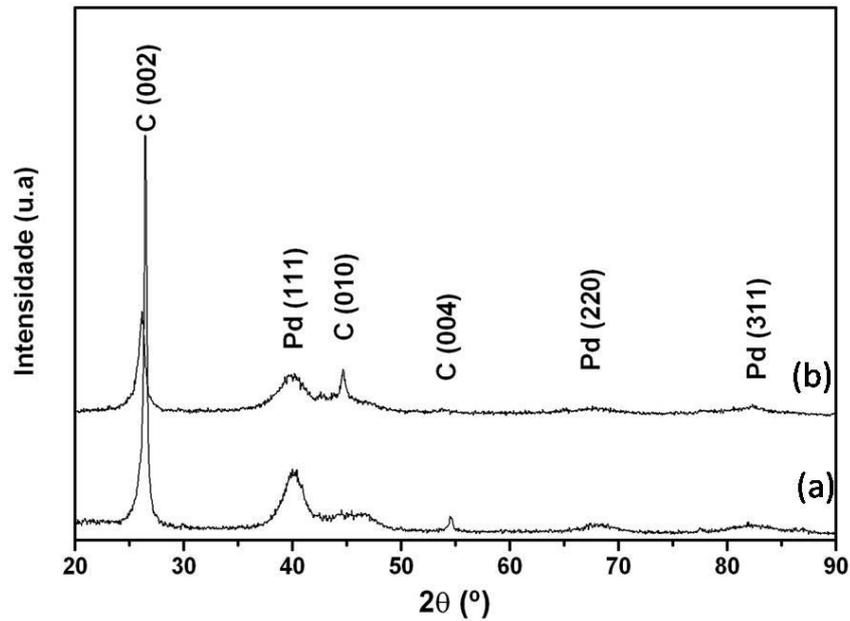


Figura 3.20. Difratogramas de raios-X para (a) NTCPS, (b) NTCPM decorados com Pd pelo método do sal polieletrólito.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão juntamente com os histogramas de tamanho de partícula para os nanotubos de carbono decorados com paládio são mostradas na Figura 3.21. Pode-se notar que os materiais carbonosos estão densamente e uniformemente decorados com nanopartículas de paládio. Os histogramas dos materiais foram obtidos através da contagem de mais de 300 partículas (de diversas imagens). Pode-se notar grande similaridade entre os histogramas apresentados, com estreita distribuição de tamanhos de partículas, indicando pequena polidispersão. Em ambos os casos não observam-se contribuições significativas de partículas maiores do que 7 nm, a máxima contagem fica entre 2 e 3 nm e o tamanho médio das partículas calculado é de 2,7 nm tanto na amostra de NTCPS como na de NTCPM. Esses resultados sugerem que o método desenvolvido pode ser aplicado na decoração dos materiais carbonosos com diversos metais.

A percentagem de paládio que presente nas amostras de nanotubos de carbono foi calculada por análise térmica. Os NTCPS/Pd e NTCPM/Pd apresentam 18,0% e 8,5% de paládio metálico, respectivamente. Esses resultados indicam que o paládio não foi completamente reduzido pelos NTC, uma vez que o valor teórico esperado é de 22,1%.

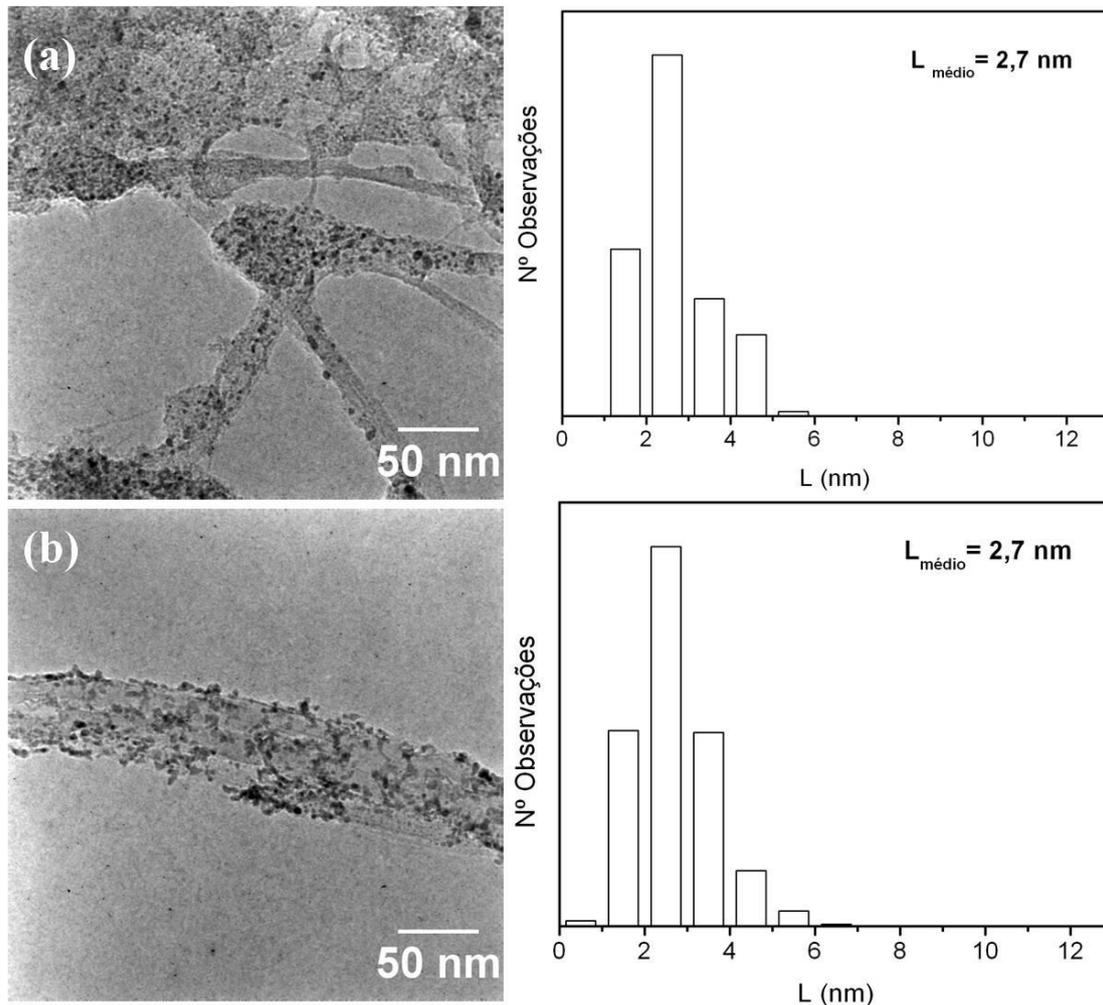


Figura 3.21. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e histogramas dos tamanhos de partículas de Pd para (a) NTCPS/Pd, (b) NTCPM/Pd obtidos pelo método do polieletrólito.

Embora nem todo o metal adicionado seja reduzido pelos materiais carbonosos, existem algumas evidências que permitem afirmar que em ambos os casos da decoração, pelo método do sal polieletrólito, não houve formação de nanopartículas livres. Primeiramente, não se observa a presença de colóides de nanopartículas no filtrado. Também não foram encontradas nanopartículas livres depositadas no filme de carbono em nenhuma imagem de microscopia de transmissão. Além disso, os colóides de ouro livres apresentam forte coloração vermelha devido à absorvância próxima de 540 nm, mas essa absorvância é suprimida quando as NPs estão conectadas os materiais

carbonosos. Medidas de absorvância na região do visível tanto para o filtrado como para dispersões dos materiais carbonosos decorados com Au não mostraram absorção nessa região do espectro. A excelente dispersão e uniformidade das partículas na superfície dos materiais não funcionalizados é a principal evidência de que o processo de redução dos íons de metais de transição ocorre através dos elétrons recebidos pelos NTC, uma vez que em um método de decoração onde o redutor está presente em solução, como no caso do método do poliol, ocorre formação de nanopartículas aglomerados em regiões defeituosas dos tubos, como em grupos oxigenados.

Alguns experimentos adicionais indicam que a razão entre o número de mols de naftaleno e carbono é um fator chave nos processos de nucleação. Quando a quantidade de naftaleno é baixa em relação à de carbono ocorre nucleação preferencialmente heterogênea (redução do ouro pelos NTC), mas quando a quantidade de naftaleno é muito elevada, maior que 10 vezes o número de mols de carbono, o processo de redução é homogêneo (redução pelo naftaleno), formando colóides de ouro livres, como pode ser visto na Figura 3.22.

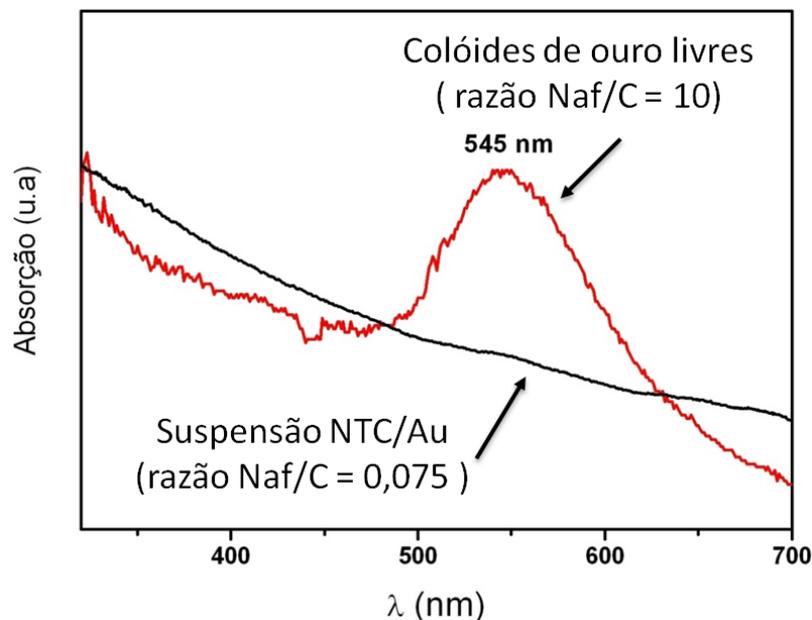


Figura 3.22. Espectro de absorção na região do visível para amostras de NTCPS/Au utilizando diferentes teores de naftaleno.

3.5. Conclusões

Na decoração de nanotubos de carbono de paredes simples pelo processo de redução espontânea de ácido cloroáurico, a difração de raios-X e as imagens MEV confirmaram a presença de cluster de ouro. No entanto os resultados indicaram formação de sistemas de nanopartículas com elevado diâmetro médio e elevada polidispersão.

Os resultados obtidos na decoração dos NTCPM pela redução fotoquímica de HAuCl_4 também não foram satisfatórios. O processo não apresentou bom controle sobre a distribuição de tamanho e sobre a homogeneidade das partículas de ouro formadas.

A decoração de NTCPM através do refluxo de ácido cloroáurico em ácido nítrico concentrado produziu sistemas de partículas polidispersas e também provocou destruição da estrutura dos materiais.

Uma nova metodologia foi desenvolvida nesse trabalho, baseada na nucleação direta (*in situ*) de íons de metais de transição por uma suspensão de nanotubos de carbono eletricamente carregados. O processo foi primeiramente aplicado na produção de nanotubos cobertos por nanopartículas de Au. As análises indicaram que esses materiais apresentaram baixos diâmetros de nanopartículas de Au i.e. dispersões entre 0-14 nm. Além disso, o método desenvolvido apresentou resultados promissores na decoração de outras formas de carbono. Por fim, NTC foram decorados com nanopartículas de paládio de aproximadamente 2,7 nm, indicando que o processo pode ser aplicado para uma ampla faixa de metais de transição.

3.6. Referências bibliográficas.

1. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science*, 2002, **297**, 787-792.
2. A. Bianco, K. Kostarelos, C. D. Partidos, M. Prato, *Chem. Comm.*, 2005, 571-577.
3. Y. P. Sun, K. F. Fu, Y. Lin, W. J. Huang, *Acc. Chem. Research.*, 2002, **35**, 1096-1104.
4. K. Balasubramanian, M. Burghard, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 3071-3083.
5. G. G. Wildgoose, C. E. Banks, R. G. Compton, *Small*, 2006, **2**, 182-193.
6. W. Q. Shen, F. E. Huggins, N. Shah, G. Jacobs, X. B. Shi, *Appl. Catal.A*, 2008, **351**, 102-110.
7. M. A. Correa-Duarte, L. M. Liz-Marzan, *Journal of Materials Chemistry*, 2006, **16**, 22-25.
8. H. S. Kim, H. Lee, K. S. Han, J. H. Kim, M. S. Song, M. S. Park, J. Y. Lee, J. K. Kang, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 8983-8986.

9. S. S. Bale, P. Asuri, S. S. Karajanagi, J. S. Dordick, R. S. Kane, *Adv.Mater.*, 2007, **19**, 3167.
10. A. Sapi, R. Remias, Z. Konya, A. Kukovecz, K. Kordas, I. Kiricsi, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2009, **96**, 379-389.
11. B. A. Kakade, S. Sahoo, S. Halligudi, V. Pillai, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 13317-13319.
12. P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A*, 2003, **253**, 337-358.
13. X. C. Chen, Y. Q. Hou, H. Wang, J. H. He, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 8172-8176.
14. A. Tavasoli, K. Sadagiani, F. Khorashe, A. A. Seifkordi, A. A. Rohaniab, A. Nakhaeipour, *Fuel Processing Technology*, 2008, **89**, 491-498.
15. S. X. Yang, W. P. Zhu, X. Li, H. B. Wang, Y. R. Zhou, *Catal. Comm.*, 2007, **8**, 2059-2063.
16. S. X. Yang, X. Li, W. P. Zhu, J. B. Wang, C. Descorme, *Carbon*, 2008, **46**, 445-452.
17. G. L. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, 1999, pp. 750-758.
18. A. Kongkanand, K. Vinodgopal, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 16185-16188.
19. C. Park, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 5168-5177.
20. C. Park, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 2453-2459.
21. F. Salman, C. Park, R. T. K. Baker, *Catalysis Today*, 1999, **53**, 385-394.
22. J. X. Zhao, Y. H. Ding, *Materials Chemistry and Physics*, 2008, **110**, 411-416.
23. J. W. G. Wildoer, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature*, 1998, **391**, 59-62.
24. M. Menon, A. N. Andriotis, G. E. Froudakis, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **320**, 425-434.
25. Y. Cho, C. Kim, H. Moon, Y. Choi, S. Park, C. Lee, S. Han, *Nano Letters*, 2008, **8**, 81-86.
26. V. N. Popov, *New Journal of Physics*, 2004, **6**.
27. V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D. M. Guldi, M. Prato, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**, 2679-2694.
28. X. G. Hu, S. J. Dong, *Journal of Materials Chemistry*, 2008, **18**, 1279-1295.
29. Y. Lin, K. A. Watson, M. J. Fallbach, S. Ghose, J. G. Smith, D. M. Delozier, W. Cao, R. E. Crooks, J. W. Connell, *Acs Nano*, 2009, **3**, 871-884.
30. J. N. Xie, N. Y. Zhang and V. K. Varadan, *Smart Materials & Structures*, 2006, **15**, S5-S8.
31. V. Lordi, N. Yao, J. Wei, *Chemistry of Materials*, 2001, **13**, 733-737.
32. J. S. Lu, *Carbon*, 2007, **45**, 1599-1605.
33. H. C. Choi, M. Shim, S. Bangsaruntip, H. J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 9058-9059.
34. R. L. Zhang, Q. F. Wang, L. Zhang, S. C. Yang, Z. M. Yang, B. J. Ding, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, **312**, 136-141.
35. B. C. Satishkumar, E. M. Vogl, C. N. R. Rao, *J. Phys. D.*, 1996, **29**, 3173-3176.
36. A. Penicaud, P. Poulin, A. Derre, E. Anglaret, P. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 8-9.
37. A. Penicaud, L. Valat, A. Derre, P. Poulin, C. Zakri, O. Roubeau, M. Maugey, P. Miaudet, E. Anglaret, P. Petit, A. Loiseau, *S. Enouz*, 2007, pp. 795-797.
38. J. Chattopadhyay, S. Chakraborty, A. Mukherjee, R. Wang, P. S. Engel, W. E. Billups, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 17928-17932.
39. A. Garcia-Gallastegui, I. Obieta, I. Bustero, G. Imbuluzqueta, J. Arbiol, J. I. Miranda, J. M. Aizpurua, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 4433-4438.
40. M. Iurlo, D. Paolucci, M. Marcaccio, F. Paolucci, *Chem. Commun.*, 2008, 4867-4874.
41. S. Pekker, J. P. Salvetat, E. Jakab, J. M. Bonard, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 7938-7943.
42. X. Y. Liu, *Journal of Chemical Physics*, 2000, **112**, 9949-9955.
43. H. Vehkamäki, A. Maattanen, A. Lauri, M. Kulmala, P. Winkler, A. Vrtala, P. E. Wagner, *Journal of Chemical Physics*, 2007, **126**.
44. P. Petit, C. Mathis, C. Journet, P. Bernier, *Chemical Physics Letters*, 1999, **305**, 370-374.
45. B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 3893-3946.
46. A. L. Patterson, *Physical Review*, 1939, **56**, 978.

Capítulo 4. Estudo do Comportamento Térmico dos Nanotubos de Carbono Decorados

Resumo:

Neste capítulo o comportamento térmico dos materiais carbonosos purificados e decorados foi estudado por análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) em atmosfera de ar. Os resultados indicaram que a presença de nanopartículas metálicas na superfície dos materiais pode catalisar a oxidação térmica do carbono. O efeito catalítico se mostrou dependente do tamanho médio das partículas. As curvas TG/DTA dos materiais decorados com ouro e paládio pelo método do sal polieletrólito apresentaram sinais adicionais em baixas temperaturas (100-340°C) que estavam associados à liberação/oxidação de naftaleno, possivelmente preso nas nanopartículas durante a síntese. As energias de ativação para oxidação dos materiais carbonosos purificados e decorados foram calculadas com base em modelos matemáticos não-isotérmicos de reação. Os resultados permitiram propor mecanismos de reação que explicassem o comportamento térmico desses materiais.

4.1. Introdução

Nos últimos anos, diversos estudos associados à oxidação e estabilidade térmica de nanotubos de carbono utilizando análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) têm sido publicados¹⁻⁵. TG e DTA também são largamente empregados na caracterização desses materiais, pois permitem identificar e quantificar a presença de impurezas carbonosas, grau de cristalinidade e percentagem de resíduo no material^{6,7}.

A temperatura de oxidação das amostras de nanotubos de carbono pode servir como uma medida da estabilidade térmica dos materiais em ar. Ela pode ser definida alternativamente como a temperatura “onset” da curva TG, ou como a temperatura de máxima perda de massa obtida pela derivada da curva TG⁶. Entretanto, a temperatura “onset” é pouco utilizada, uma vez que o início de perda de massa dos materiais ocorre gradativamente, principalmente em amostras funcionalizadas ou com carbono amorfo^{6,7}. Por outro lado, a

temperatura de máxima perda de massa pode ser definida com precisão em eventos associados à queima de nanotubos em vez de impurezas ⁸.

De maneira geral, a estabilidade térmica dos NTC depende de uma série de parâmetros. Por exemplo, NTC com menores diâmetros oxidam em temperatura mais baixas devido à maior tensão de curvatura ⁶. A presença de defeitos ou impurezas carbonosas também diminuem a estabilidade térmica dos materiais ⁹. As impurezas metálicas, usadas como catalisadores na síntese dos NTC podem ter considerável influência na estabilidade térmica dos NTC, tendo em vista que muitos desses metais catalisam a oxidação do carbono ¹⁰⁻¹³. É impossível distinguir todas as contribuições, no entanto, a estabilidade térmica é um bom parâmetro para definir a qualidade global das amostras de NTC. Sabe-se que elevadas temperaturas de oxidação estão sempre relacionadas a amostras mais puras, e materiais menos defeituosos ^{1, 14}.

Silva e colaboradores ¹³ estudaram a decomposição térmica de amostras de NTCPS usando análise termogravimétrica e microscopia eletrônica. A Figura 4.1 mostra um resumo de alguns resultados encontrados para a temperatura de máxima taxa de decomposição para amostras de nanotubos de carbono de paredes simples.

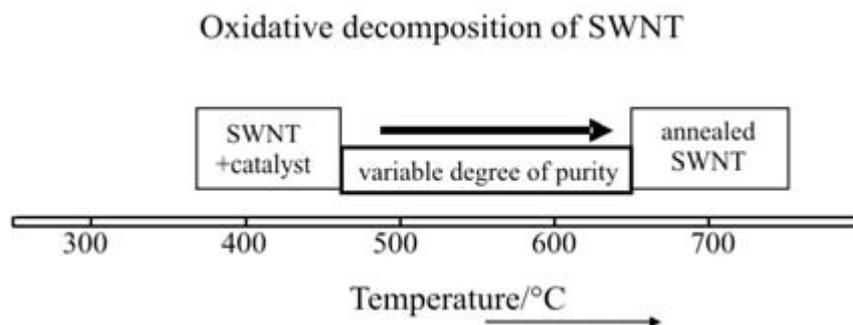


Figura 4.1. Intervalos de temperatura para oxidação de NTCPS em ar como base em estudos termogravimétricos, razão de aquecimento de 5 °C/min ¹³.

No entanto, existem poucos trabalhos publicados que se preocupam em estudar a influência de nanopartículas metálicas no comportamento térmico de NTC decorados ^{15, 16}.

Tello et al. ¹⁶ estudam as modificações morfológicas em NTCPM decorados com ouro durante aquecimento em atmosfera de N₂. Os resultados sugerem

que os híbridos são morfologicamente estáveis em temperaturas inferiores a 400°C uma vez que não ocorrem variações significativas no tamanho médio das partículas de Au que cobrem os nanotubos. No entanto, é possível identificar a formação coberturas de carbono amorfo sobre as partículas de Au durante o aquecimento devido à migração de carbono dos nanotubos para o metal. Em temperaturas superiores a 400 °C ocorre coalescência das nanopartículas metálicas levando ao aumento do diâmetro médio e da polidispersão dos clusters de Au. Por fim, em temperaturas próximas de 800 °C, o tratamento térmico causa dramáticas mudanças na estrutura dos NTC introduzindo defeitos estruturais na rede grafítica e formação de estruturas carbonosas na forma de bastões.

4.2. Parte experimental

A oxidação das diversas formas de carbono foi efetuada em uma termobalança Shimadzu DTG60/60H acoplada com DTA. Os estudos foram feitos com razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/mim em temperaturas de 50-900 °C. Foi utilizado ar sintético ultra-seco como fonte de oxigênio e nitrogênio ultra-puro como gás inerte, ambos com fluxo constante de 100 mL/min, as medidas foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química de UFMG/MG.

4.3. Resultados e Discussão

A Figura 4.1 mostra curvas TG/DTA obtidas à 10°C/min em fluxo de ar para NTCPM purificado e decorado com nanopartículas de Au através do método do sal polieletrólito. Na DTA da Fig.4.2.a, nota-se um pico exotérmico em 607 °C que pode ser atribuído à oxidação dos nanotubos de carbono e que coincide com a temperatura de máxima perda de massa para oxidação deste material. Após a decoração com Au observa-se um forte efeito na temperatura de oxidação da amostra de NTCPM (Fig.4.2.b). Na curva DTA deste material existem dois picos exotérmicos bem definidos em 298 °C e 481 °C, também

situados em posições de máxima perda de massa. Pode-se notar que os picos ocorrem em temperaturas menores do que a oxidação dos NTCPM purificado. Além disso, o evento térmico que ocorre em 298 °C está associado a uma perda de massa de 4%, enquanto que o segundo evento, em 481 °C possui uma perda de massa maior que pode ser atribuída à queima completa dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

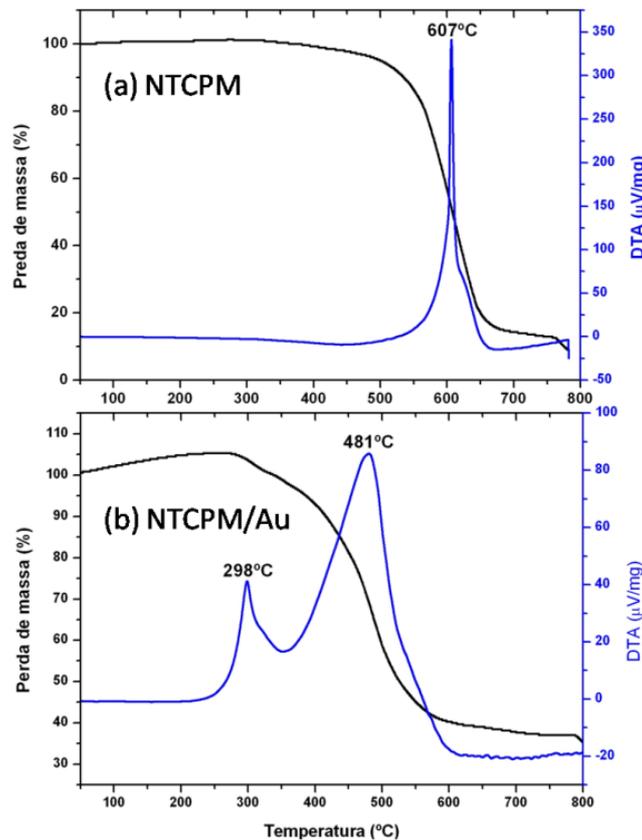


Figura 4.2. Curvas TG/DTA efetuadas a 10 °C/min em atmosfera de ar sintético para as amostras de (a) NTCPM purificado e (b) NTCPM/Au.

A redução da temperatura de oxidação dos NTC devido à presença de nanopartículas Au também foi observada por Iijima e colaboradores¹⁵. Neste trabalho, a perda de massa devido à oxidação dos NTC ocorre em 530 °C, onde a temperatura de oxidação é definida como o ponto onde ocorre a máxima perda de massa do material. Por outro lado, quando a amostra é impregnada com nanopartículas de Au de 20 nm, a temperatura de oxidação dos NTC cai para 410 °C. A redução da temperatura de máxima perda de massa dos NTC devido à presença de nanopartículas de Au é explicada pelo

efeito catalítico do metal na dissociação das moléculas de oxigênio em temperaturas próximas de 350 °C, em seguida, os átomos de oxigênio migram para superfície dos NTC promovendo oxidação do carbono em CO₂.

O comportamento térmico observado na amostra de nanotubos de paredes múltiplas é semelhante ao encontrado para os outros materiais estudados que foram sintetizados pelo método do sal polieletrólito. Os NTCPS e nanopartículas de carbono (NPC) purificados apresentam perdas de massa bem definidas, exotérmicas, em 457 °C e 580 °C, respectivamente (Figura 4.3). Entretanto, quando estes materiais apresentam-se decorados com Au, nota-se o aparecimento de dois picos de DTA exotérmicos em regiões de temperatura mais baixa do que nos materiais purificados, como mostrado na Figura 4.4. Também pode-se observar que o primeiro pico de DTA, em todos os materiais decorados, aparece entre 298-307 °C, sendo pouco dependente do suporte carbonoso utilizado.

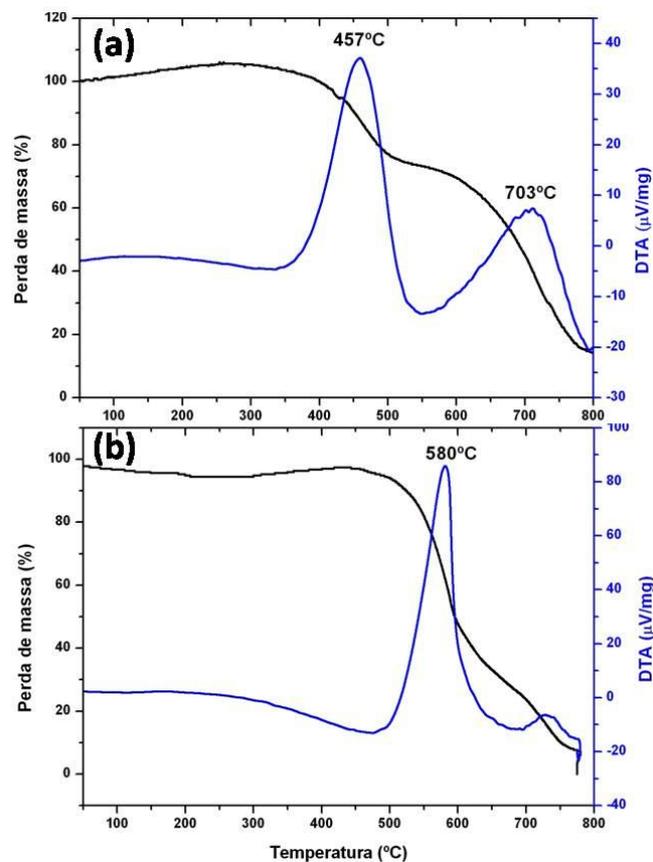


Figura 4.3. Curvas TG/DTA efetuadas a 10°C/min em atmosfera de ar sintético para as amostras de (a) NTCPS purificado e (b) NPC purificada.

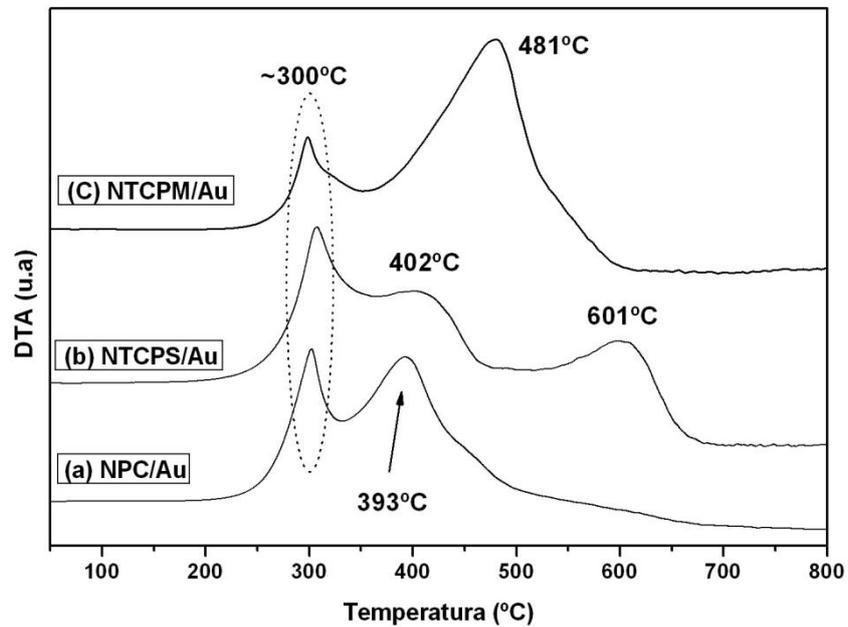


Figura 4.4. DTA dos materiais carbonosos decorados com Au pelo método do sal polieletrólito, taxa de aquecimento de 10°C/ min em 100 mL/min de ar.

Estes efeitos não são encontrados nos materiais decorados com Au produzidos pelos outros métodos. A Figura 4.5 mostra as curvas DTA para a amostra de NTCPM carboxilado e decorado com Au pelo método da redução fotoquímica. Neste caso, a decoração do material com Au não provoca uma diminuição da temperatura de máxima perda de massa do NTC, também não é possível observar a formação de picos adicionais na DTA após decoração. As amostras de NTCPS decoradas com Au através da redução espontânea do HAuCl_4 também mostram resultados equivalentes.

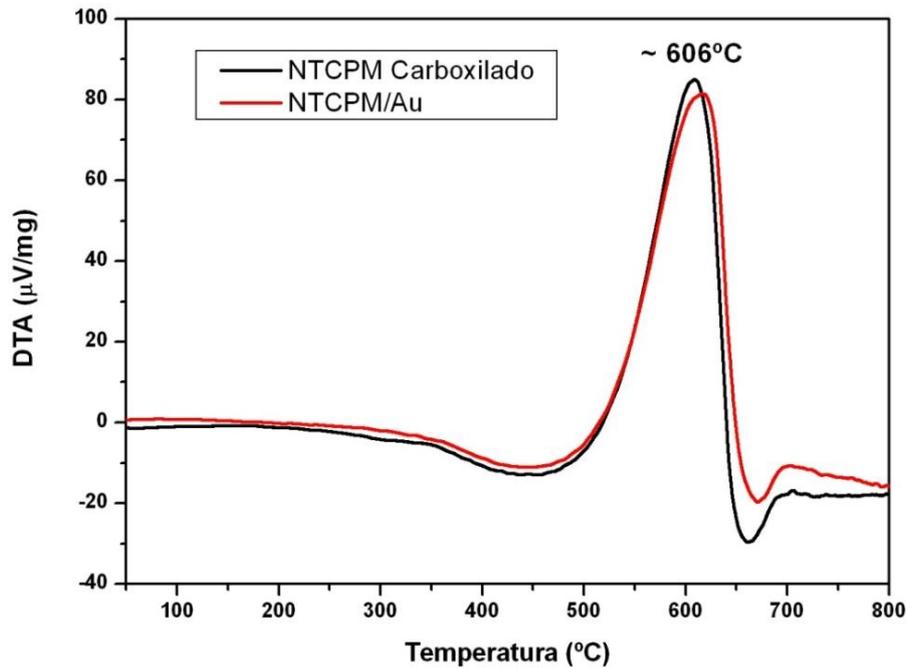


Figura 4.5. DTA para as amostras de NTCPM carboxilado e decorado com Au pela redução fotoquímica de HAuCl_4 , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em $100\text{ mL}/\text{min}$ de ar.

A primeira perda de massa nos materiais decorados com Au através do método do sal polieletrólito foi investigada. Para isso, as análises térmicas foram interrompidas próximo a 340°C e as amostras de NTC foram analisadas por espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão.

Os espectros Raman para as amostras de nanotubos de carbono de paredes simples decoradas com ouro pelo método do sal polieletrólito antes e após queima a 340°C são mostrados na Figura 4.6. Na região de alta frequência, as razões entre as intensidades das bandas D/G são de 0,03 em ambos os casos. Também pode-se observar que a posição das bandas G, D e RBM não foram modificadas durante o processo de queima da amostra.

Da mesma forma, a queima dos NTCPM/Au a 340°C não leva a alterações expressivas nas razões D/G e nas posições das bandas, como mostrado na Figura 4.7.

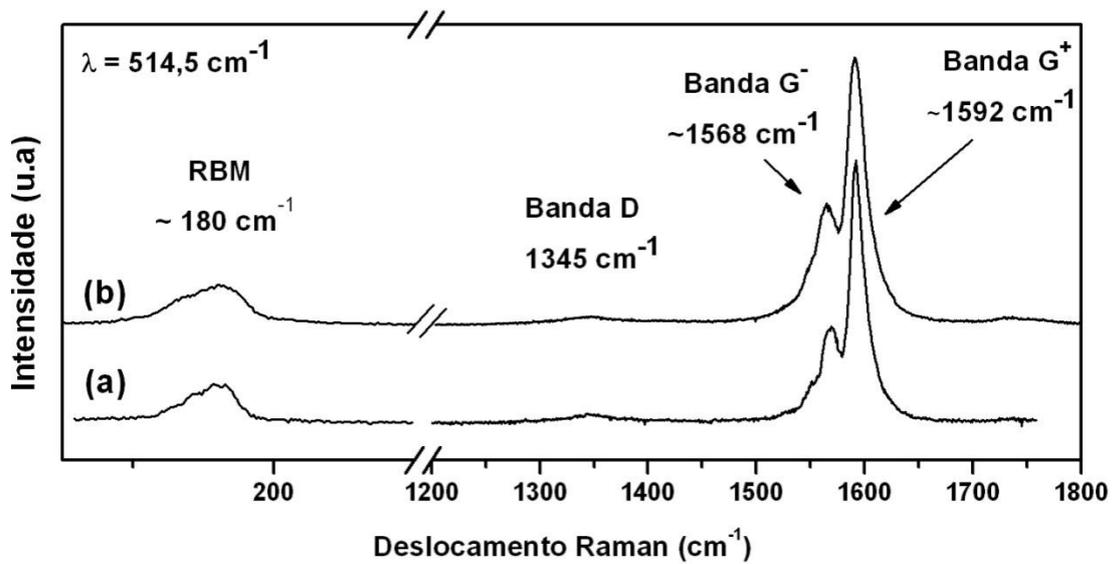


Figura 4.6. Espectros Raman dos NTCPS/Au (a) antes da queima e (b) depois da queima.

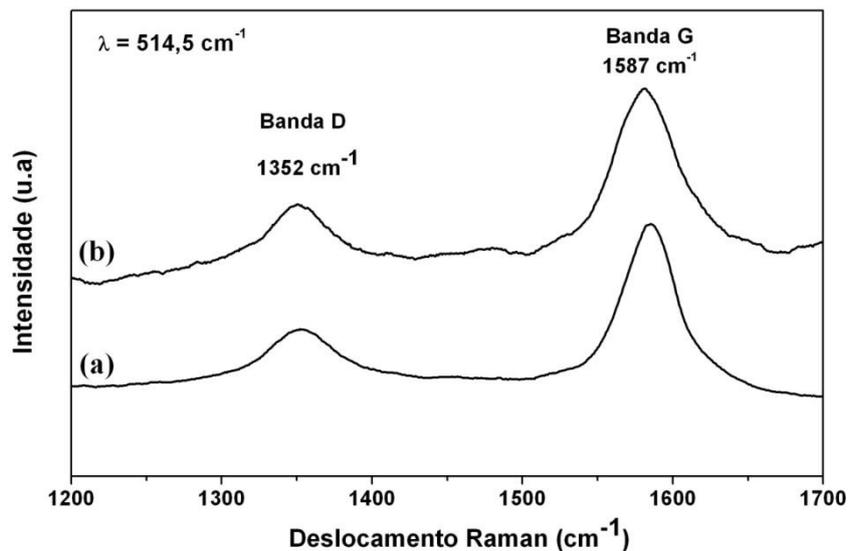


Figura 4.7. Espectros Raman dos NTCPM/Au (a) antes da queima e (b) depois da queima.

Estes resultados sugerem que a perda de massa observada em temperaturas próximas de 300 °C não altera, de forma significativa, as formas de carbono presentes na amostra ¹⁷.

A Figura 4.8 mostra imagens MET típica da amostra de NTCPS/Au sem tratamento térmico e após a perda de massa em 340 °C. Pode-se notar que o tratamento térmico leva a um aumento do tamanho médio das nanopartículas

de ouro que cobrem os materiais. Além disso, os estudos por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução indicaram que o ouro que cobre os materiais permanece em fase metálica fcc, mas com maior cristalinidade do que na amostras não tratadas termicamente.

Estes resultados sugerem que o processo exotérmico de perda de massa próximo de 300 °C parece não estar relacionado à oxidação dos suportes carbonosos, mas com a eliminação/oxidação de matéria orgânica, proveniente da síntese, contida nas partículas de ouro. A identificação dos contaminantes orgânicos foi efetuada por cromatografia gasosa. Através do aquecimento dos materiais decorados com Au a 400 °C, em atmosfera inerte, pode-se observar picos de retenção que caracterizam a presença de naftaleno nos materiais.

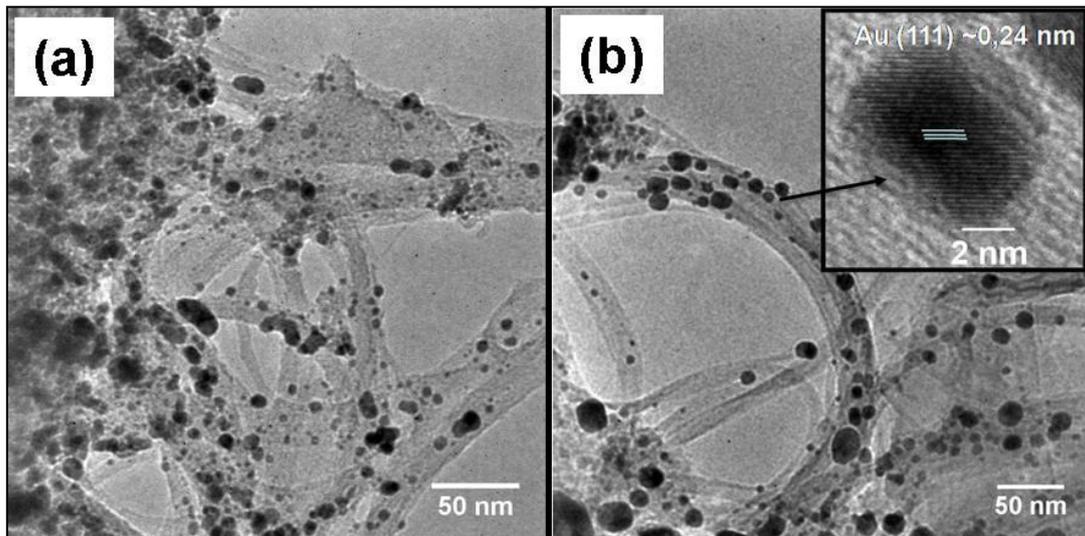


Figura 4.8. Imagens MET dos NTCPS/Au (a) sem tratamento térmico e (b) após oxidação a 340 °C.

Considerando que a decoração dos materiais ocorre na presença de naftaleno, é possível que estas moléculas fiquem presas ou adsorvidas nas partículas de ouro, como mostrado no esquema da Figura 4.9. Na Etapa 1 as moléculas de naftaleno transportam elétrons para os NTC, uma fração dessas moléculas podem ficar adsorvidas ou próximas ao suporte. Durante o processo de redução do Au^{3+} , na Etapa 2, estas moléculas também podem reduzir alguns átomos de ouro, levando a formação de nanopartículas metálicas com baixa cristalinidade, tendo naftaleno aderido/adsorvido no metal. A primeira

perda de massa exotérmica, em temperaturas próximas de 300°C, pode ser explicada com base na liberação/oxidação de naftaleno localizado nas nanopartículas de Au, como mostrado na Etapa 3.

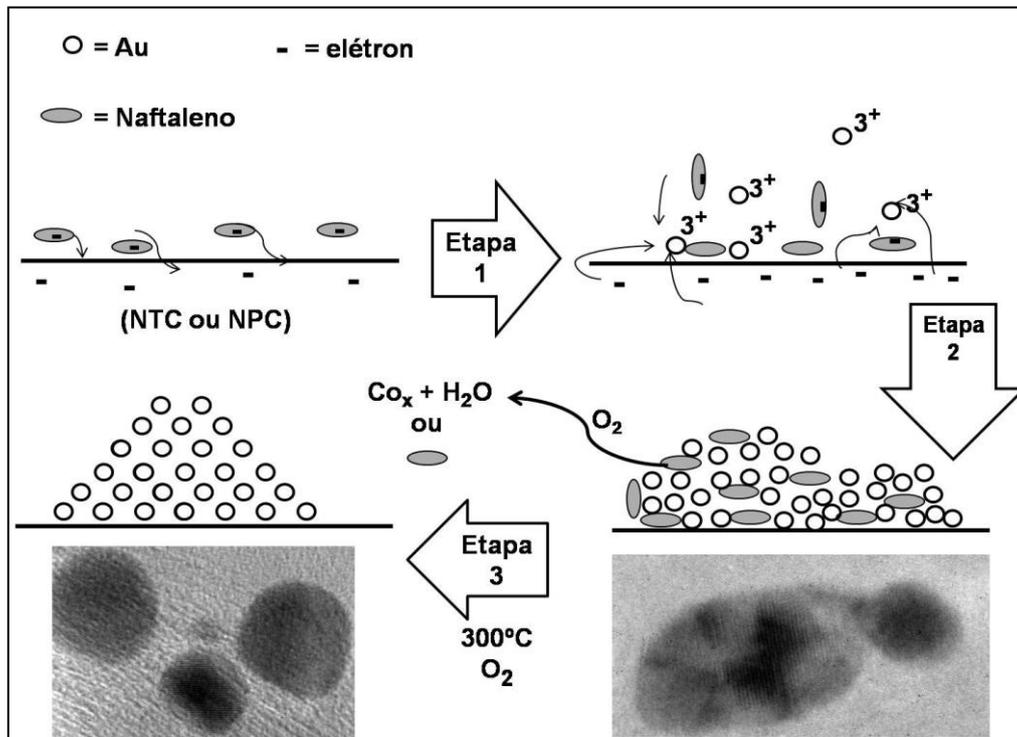


Figura 4.9. Esquema de adsorção e liberação do naftaleno preso às partículas de Au.

A partir dos resultados mostrados, fica claro que o segundo pico de DTA pode ser atribuído à liberação de calor decorrente da queima dos diferentes tipos de materiais carbonosos. Além disso, as nanopartículas de Au apresentam um efeito catalítico na queima dos materiais carbonosos, que depende, entre outros fatores, do tamanho médio das partículas, como pode ser observado na Figura 4.10. A redução na temperatura de máxima perda de massa, devido ao efeito catalítico do Au, foi observada para os materiais obtidos pelo método do sal polieletrólito (partículas menores que 10 nm), mas não foram encontradas nas amostras de NTCPs/Au decorados pelo método da redução espontânea e nos NTCPM/Au decorados pelo método da redução fotoquímica de H_{AuCl}₄ que apresentam partículas de Au com diâmetro médio de 29 e 31 nm, respectivamente.

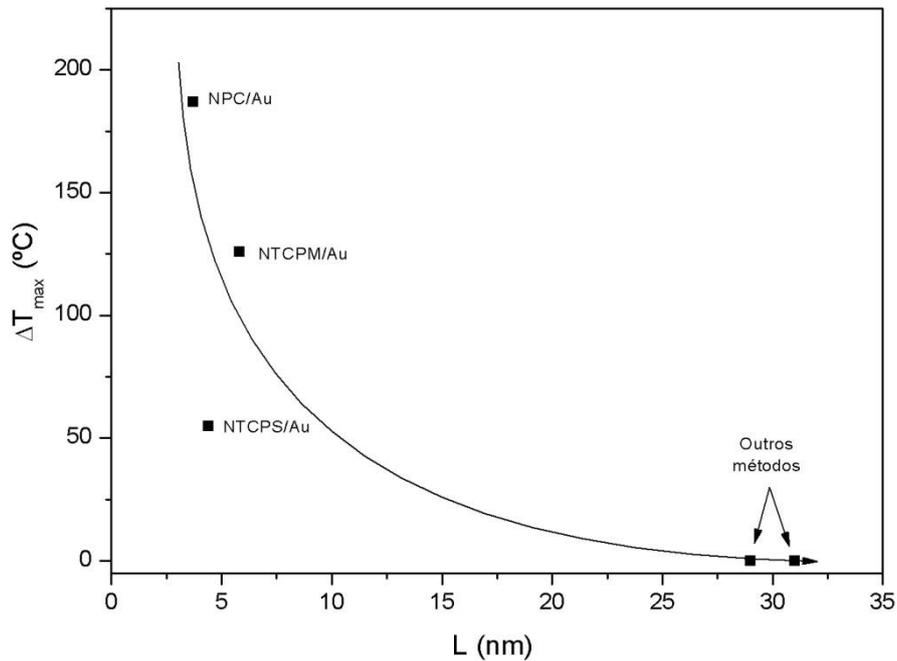


Figura 4.10. Relação entre a variação da temperatura de máxima perda de massa e tamanho médio das partículas de Au nos materiais estudados.

Modelo Cinético não-isotérmico e mecanismo de reação de oxidação dos materiais carbonosos decorados com Au

Dados termogravimétricos não isotérmicos são usados freqüentemente na determinação dos parâmetros de Arrhenius (energia de ativação e fator pré-exponencial) da combustão de diversas formas de carbono ^{2, 3}. Se admitirmos que a taxa de oxidação dos materiais ($C + O_2 \rightarrow CO_2$) seja dada pela equação:

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[CO_2]}{dt} = k[O_2]^n \quad \text{Eq. 4.1.}^{2, 18}$$

Onde $d[C]/dt$ é a taxa de perda de massa do material, $d[CO_2]/dt$ a taxa de formação de CO_2 , $[O_2]$ a concentração de oxigênio, n a ordem de reação e k é a constante de velocidade dada pela lei de Arrhenius:

$$k = A_0 \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Eq.4.2.}$$

Onde A_0 é o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, T a temperatura absoluta e R a constante universal dos gases.

Através de manipulações matemáticas nas equações acima pode-se encontrar uma expressão simples, dada pela Equação 3.3, que relaciona a temperatura de máxima perda de massa dos materiais (T_m), a razão de aquecimento utilizada (m) com a energia de ativação e o fator pré-exponencial, sendo independente da ordem de reação ^{2, 18}.

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{m}\right) = \frac{E_a}{RT_m} + \ln\left(\frac{E_a}{A_0}\right) \quad \text{Eq.4.3.}^{2, 18}$$

Assim, plotando os valores de $\ln(T_m^2/m)$ em função de $1/RT_m$ para a diversas razões de aquecimento tem-se E_a como coeficiente angular da reta média e pode-se calcular A_0 através do coeficiente linear.

As energias de ativação de oxidação dos materiais foram calculadas pela Equação 3.3, utilizando taxas aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min . A Tabela 4.1 mostra as temperaturas de máxima perda de massa encontradas em diferentes razões de aquecimento juntamente com os parâmetros cinéticos calculados.

Tabela 4.1. Temperaturas de máxima perda de massa em diferentes razões de aquecimento e parâmetros cinéticos calculados pelo modelo não-isotermico.

| | T_m em diferentes razões de aquecimento | | | E_a (kcal/mol) | A_0 |
|----------|---|----------------|----------------|---------------------|-------------------|
| | 5 (°C/min) | 10 (°C/min) | 20 (°C/min) | | |
| NTCPS | 417 | 457 | 459 | 26 | $4 \cdot 10^6$ |
| NTCPS/Au | 392 | 402 | 431 | 29 | $1 \cdot 10^8$ |
| NTCPM | 591 | 607 | 623 | 49 | $4 \cdot 10^{10}$ |
| NTCPM/Au | 462 | 481 | 528 | 20 | $1 \cdot 10^4$ |
| NPC | 570 | 580 | 621 | 36 | $5 \cdot 10^7$ |
| NPC/Au | 359 | 393 | 419 | 17 | $4 \cdot 10^5$ |

A energia de ativação calculada para a oxidação dos NTCPM purificado (49 ± 5 kcal/mol) está de acordo com os dados previamente publicados ($34 - 63$ kcal/mol)². Os NTCPs purificados apresentaram uma energia de ativação de 26 ± 9 kcal/mol, os resultados publicados variam de $28-43$ kcal/mol^{2, 3}. A energia de ativação da oxidação do Nanopartículas de carbono é de 36 ± 7 kcal/mol, que está próximo dos resultados publicados, $42-48$ kcal/mol^{2, 3}. Claramente, os nanotubos de carbono de paredes múltiplas são as formas de carbono estudadas mais estáveis. Isso se deve ao fato destes materiais serem formados por cilindros concêntricos de grafeno cujas paredes externas apresentam baixa tensão angular, tendo assim estabilidade comparável a do grafite. Os nanotubos de carbono de paredes simples, por outro lado, possuem uma elevada tensão de curvatura, tornando as ligações C-C da rede mais fracas, e conseqüentemente apresentam uma energia de ativação de oxidação menor. As energias de ativação dos produtos decorados são de 17 ± 2 kcal/mol, 20 ± 5 kcal/mol e de 29 ± 4 kcal/mol para NPC/Au, NTCPM/Au e NTPS/Au, respectivamente.

Recentemente, alguns trabalhos têm investigado a adsorção de oxigênio em superfície de ouro¹⁹⁻²¹. Os resultados indicam que a barreira de energia de dissociação do O₂ na superfície do metal, depende fortemente do tamanho das nanopartículas, do tipo de suporte usado e também dos planos cristalinos usados na adsorção. Os valores encontrados variam de 13 a 28 kcal/mol para sistemas de nanopartículas menores que 10 nm^{19, 20}.

As energias de ativação calculadas para os materiais purificados e decorados com Au juntamente com os valores da energia de ativação para dissociação do oxigênio em nanopartículas de ouro podem ser visualizadas na Figura 4.11. Pode-se notar que houve significativa diminuição das energias de ativação de oxidação dos NTCPM/Au e NPC/Au quando comparado com os respectivos materiais purificados enquanto que praticamente não ocorreu modificação na energia de ativação para a amostra de NTCPs/Au em relação à NTCPs purificado. Além disso, as energias de ativação de oxidação dos materiais decorados são comparáveis aos valores da energia de dissociação do oxigênio na superfície das nanopartículas de ouro. Estes resultados indicam

que a etapa mais lenta de oxidação térmica dos materiais decorados pode estar relacionada com a dissociação do oxigênio pelas partículas de ouro.

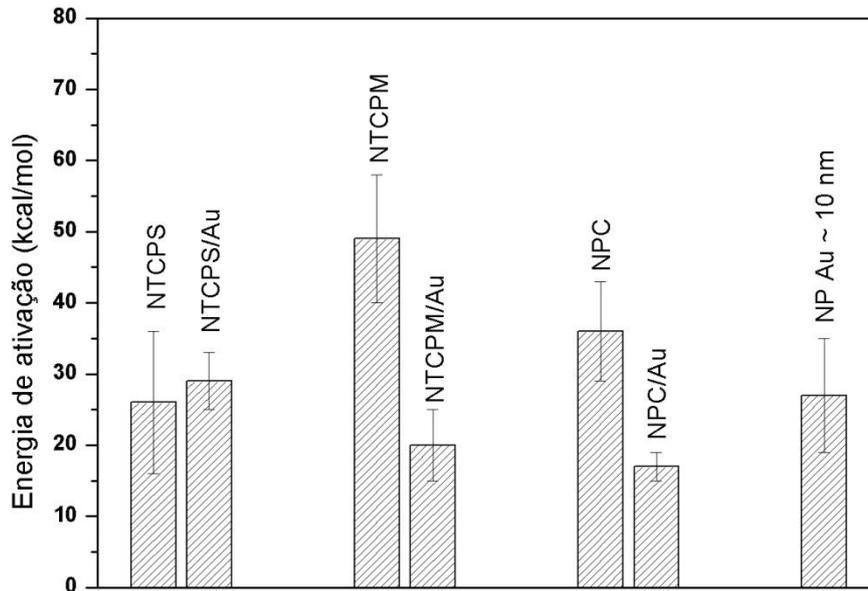


Figura 4.11. Comparação entre as energias de ativação dos materiais purificados e decorados com Au pelo métodos do sal polieletrólito.

Na Figura 4.12 pode-se observar os modelos de reação propostos para o comportamento térmico dos materiais purificados e decorados com Au através do método do sal polieletrólito. Nos materiais purificados, a oxidação do carbono ocorre pela interação direta entre as moléculas de oxigênio e o suporte (Figura 4.12.a).

Através dos resultados apresentados, a oxidação dos NTCPS/Au ocorre por dois caminhos. Tanto pela oxidação reação direta das moléculas de oxigênio com os átomos de carbono, como pela reação do oxigênio com as nanopartículas de Au (Figura 4.12.b). Nesta ultima via de reação as moléculas de O_2 interagem diretamente com a superfície das nanopartículas de Au, sofrendo clivagem de suas ligações para produzir átomos isolados (Etapa 1), está é a etapa mais lenta da reação, na segunda etapa do processo (Etapa 2), o oxigênio sofre difusão pela superfície da nanopartícula atingindo o suporte carbonoso, reagindo com o carbono para formação de CO_2 (Etapa 3). Este mecanismo de reação está de acordo com os valores da energia de ativação e fator pré-exponencial calculados para o material. Os NTCPS/Au possuem

energias de ativação comparáveis com o material purificado, que são próximas a energia de dissociação do oxigênio pelas partículas de ouro. Além disso, o aumento do fator pré-exponencial dos NTCPs/Au quando comparado com os NTCPs purificados mostra que a presença das nanopartículas de ouro leva a um aumento da frequência de colisões efetivas, possivelmente devido ao aumento do número de sítios ativos no material.

Os mecanismos de oxidação dos NTCPM/Au e NPC/Au são possivelmente semelhantes. Como mostrado na Figura 4.12.c, a oxidação do carbono é feita apenas por intermédio das nanopartículas de ouro, as etapas 1, 2 e 3 são equivalentes ao encontrado para os NTCPs/Au. Este mecanismo também pode ser explicado com base nos valores de E_a e A_0 calculados. A reação direta do oxigênio com o suporte é desfavorecida pelo fato da energia de ativação dos NTCPM/Au e NPC/Au ser muito menor do que nos respectivos materiais purificados. Além disso, pode-se notar uma forte queda do fator pré-exponencial dos materiais após decoração, sugerindo que apenas os sítios ativos do ouro são usados na reação.

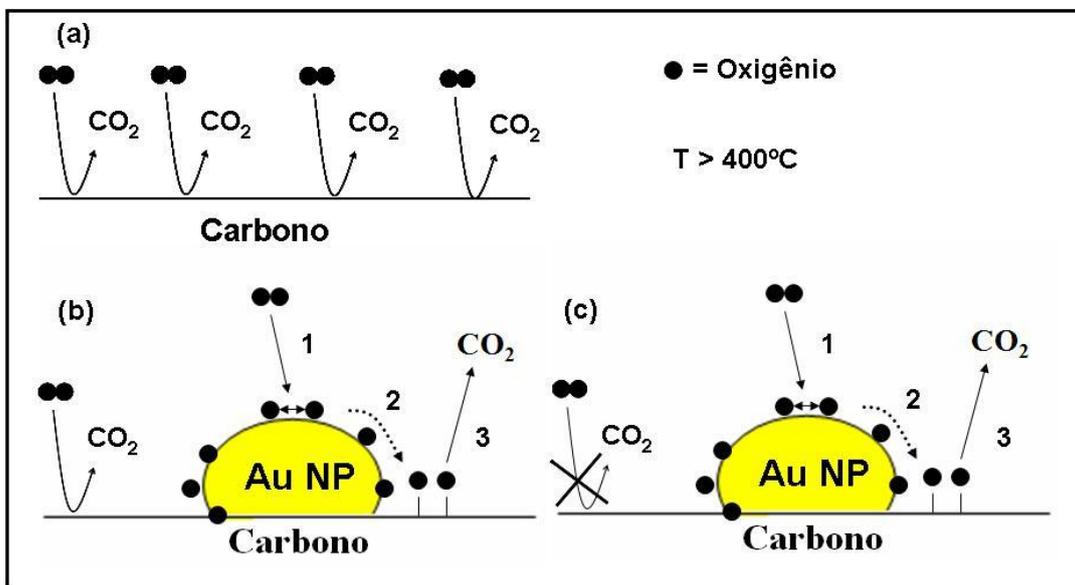


Figura 4.12. Esquema proposto para reação de oxidação (a) dos materiais carbonosos purificados, (b) NTCPs/Au e (c) NTCPM e NPC decorados com Au.

Análise térmica dos materiais decorados com paládio

A Figura 4.13 mostra as curvas TG/DTA para as amostras de nanotubos de carbono de paredes múltiplas purificado e decorado com nanopartículas de paládio. Na DTA do material decorado (Fig.4.13.b) ocorrem 4 eventos exotérmicos em temperaturas inferiores a queima do NTC purificado. Novamente, a oxidação dos NTC é catalisada pelo metal adicionado, cuja máxima taxa de perda de massa coincide com a máxima liberação de calor em 547 °C. Pode-se notar que a diminuição da temperatura de queima dos NTCPM provocada pelo o paládio é menor do que aquela encontrada para o ouro. Além disso, o material decorado apresenta um ganho de massa entre 100-190 °C, de aproximadamente 3%, que pode estar associado à oxidação parcial da superfície do metal. Este comportamento está de acordo com resultados previamente publicados ^{22, 23}. A presença de contaminantes decorrentes da decoração também foi observada pela perda de massa de 3% situada em 196 - 265 °C que se deve possivelmente à oxidação do naftaleno aderido as nanopartículas de Pd. O pico exotérmico em 282 °C está localizado em uma região onde não ocorre perda de massa, podendo ser atribuído a alguma modificação morfológica ou estrutura das nanopartículas de paládio como aumento do tamanho de partícula devido à coalescência ou aumento da cristalinidade.

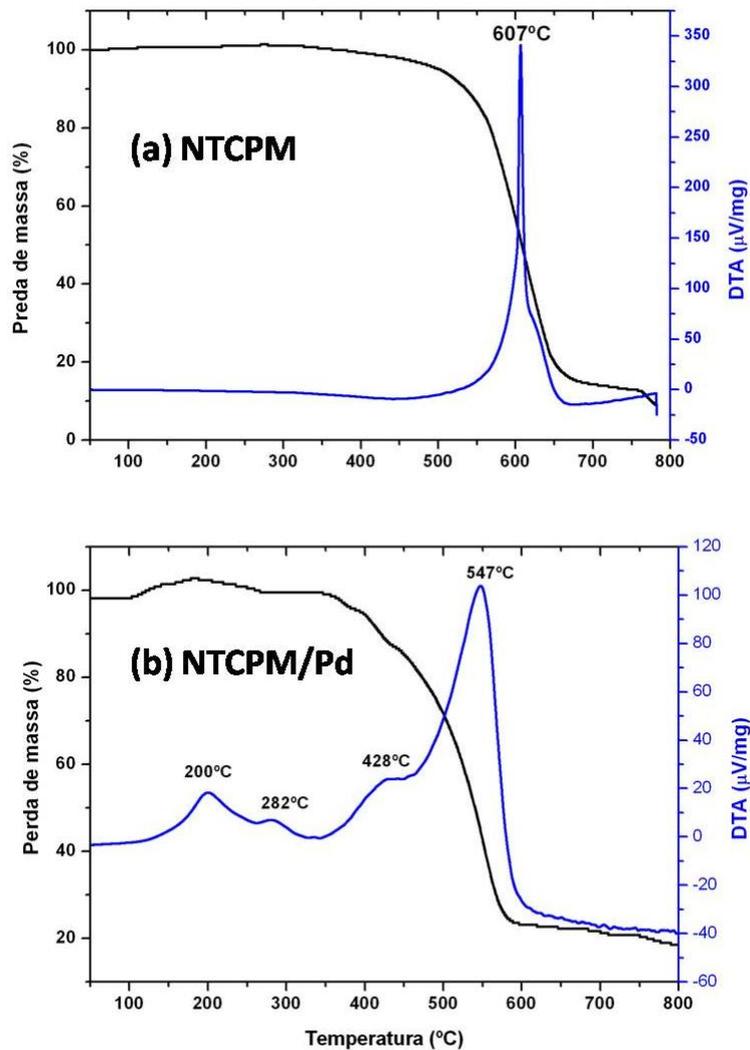


Figura 4.13. Curvas TG/DTA para (a) NTCPM purificado e (b) NTCPM/Pd obtidas a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em $100\text{ mL}/\text{min}$ de ar sintético.

As amostras de NTCPM decorados com Pd apresentaram resultados semelhantes aos encontrados para NTCPM/Pd, como mostrado na Figura 4.14. Novamente ocorre um ganho de massa de aproximadamente 3% até 190°C , devido à oxidação parcial do paládio. A DTA do material decorado apresenta 2 eventos exotérmicos, que encontram-se nas regiões de máxima perda de massa, situados em $215, 266^{\circ}\text{C}$. Esses eventos podem ser atribuídos à liberação/oxidação de naftaleno presente nas partículas de paládio, e provavelmente coalescência das partículas do metal. O evento em 406°C se deve a oxidação dos NTCPM catalisada por Pd. A perda de massa em maiores

temperaturas se deve a queima das outras formas de carbono presentes como subprodutos na amostra de NTCPS. Nos NTCPS purificado a oxidação das impurezas ocorre em temperaturas próximas de 703 °C e em 670 °C na amostra decorada.

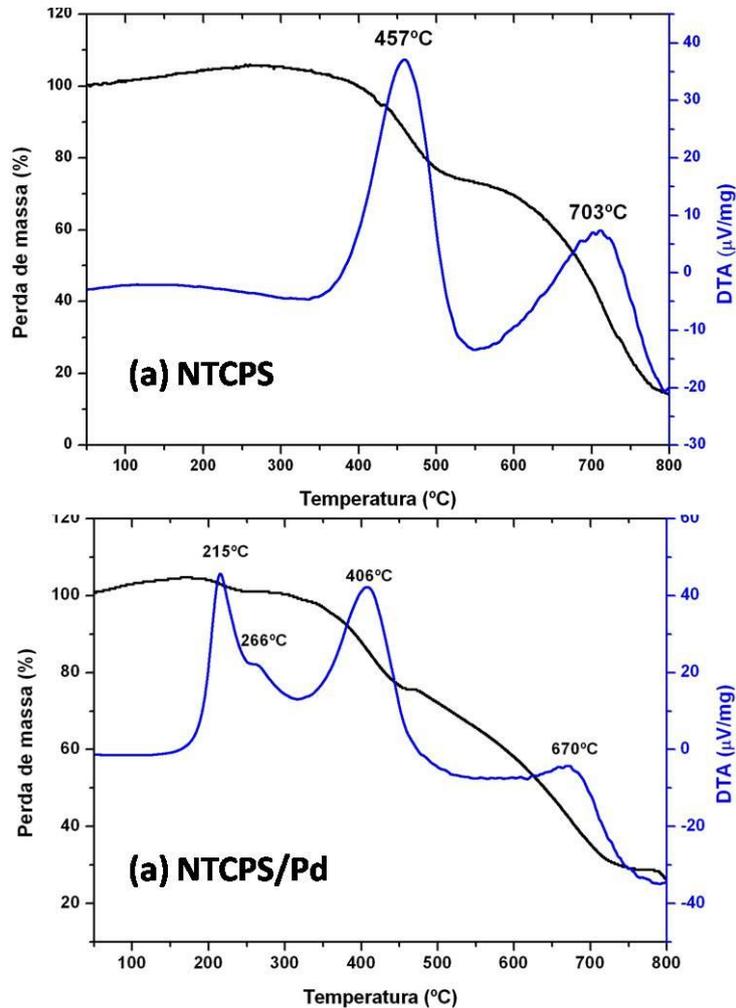


Figura 4.14. Curvas TG/DTA para (a) NTCPS purificado e (b) NTCPS/Pd obtidas a 10°C/min em 100 mL/min de ar sintético.

A Figura 4.15 mostra um esquema da liberação de naftaleno para os nanotubos decorados com paládio. Devido à síntese, o naftaleno pode ficar aderido as nanopartículas de paládio. Durante o aquecimento, em temperaturas inferiores a 200 °C, as moléculas de oxigênio são facilmente dissociadas na superfície das nanopartículas de paládio^{24, 25}, levando à oxidação parcial da superfície das partículas (Etapa 1). Em temperaturas superiores a 200 °C o naftaleno é eliminado das nanopartículas por sublimação

ou por oxidação, como mostrado na Etapa 2. Nesta etapa ocorre coalescência e aumento da cristalinidade das partículas.

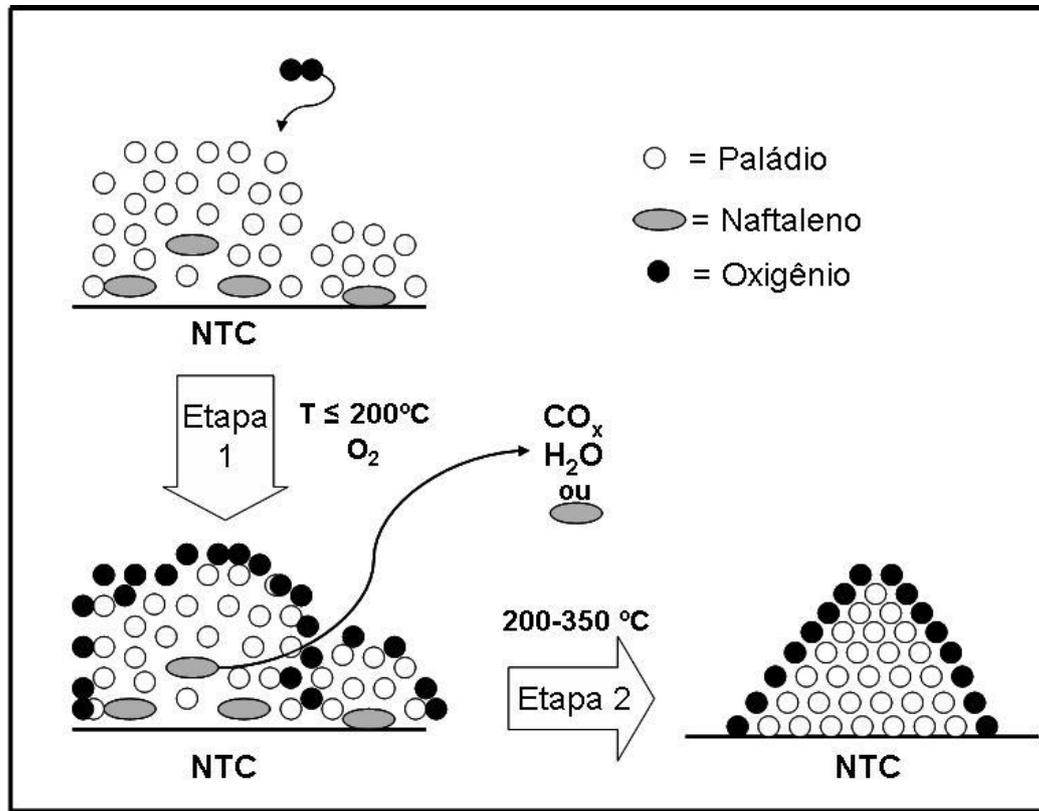


Figura 4.15. Comportamento térmico dos materiais decorados com Pd em temperaturas inferiores a 350°C.

Modelo Cinético não-isotérmico e mecanismo de reação de oxidação dos materiais carbonosos decorados com Pd

As energias de ativação no estágio de queima dos nanotubos decorados com paládio foram calculadas através do modelo não-isotérmico dado pela Equação 4.3. A energia de ativação calculada para os NTCPDS decorados com Pd ($24,2 \pm 0,2$ Kcal/mol) é menor do que a encontrada para o material purificado (26 ± 9 Kcal/mol). Não foi observada variação significativa no valor dos fatores pré-exponencial, que em ambos os casos é da ordem de 10^7 .

Os NTCPM/Pd apresentaram energia de ativação para o estágio de oxidação de 30 ± 9 Kcal/mol, menor do que no material purificado (49 ± 5 Kcal/mol), em compensação, houve diminuição do fator pré-exponencial com a

decoreção, ordem de 10^{10} nos NTCPM purificados e 10^6 para os NTCPM/Pd (Tabela 4.2).

Tabela 4.2. Temperaturas de máxima perda de massa em diferentes razões de aquecimento e parâmetros cinéticos calculados pelo modelo não-isotermico.

| | T _m em diferentes razões de aquecimento | | | E _a (Kcal/mol) | A ₀ |
|----------|--|----------------|----------------|------------------------------|-------------------|
| | 5 (°C/min) | 10 (°C/min) | 20 (°C/min) | | |
| NTCPS/Pd | 374 | 406 | 420 | 24 | 4.10 ⁷ |
| NTCPM/Pd | 511 | 547 | 560 | 30 | 6.10 ⁶ |

A interação do oxigênio com superfícies de paládio tem sido um tema muito discutido pela comunidade científica nas últimas décadas ^{24, 26-28}. Alguns trabalhos estudam a energia de ativação de dissociação e difusão do oxigênio em superfícies de paládio. Esses resultados mostram que em temperaturas superiores a 300°C a energia de ativação para dissociação do oxigênio em superfícies de Pd é de 14 Kcal/mol ^{26, 27}. Além disso, um forte decréscimo da energia de ativação de dissociação do oxigênio é observado quando o metal tem diâmetros de aproximadamente 2nm ^{24, 25}. No entanto, a energia de ativação relacionada com a migração (difusão) de átomos de oxigênio na superfície desse metal são de 24 Kcal/mol ²⁹. Como pode ser visualizado na Figura 4.16, os valores da energia de ativação de oxidação dos NTC/Pd estão de acordo com o encontrado para a difusão do oxigênio em superfícies de paládio.

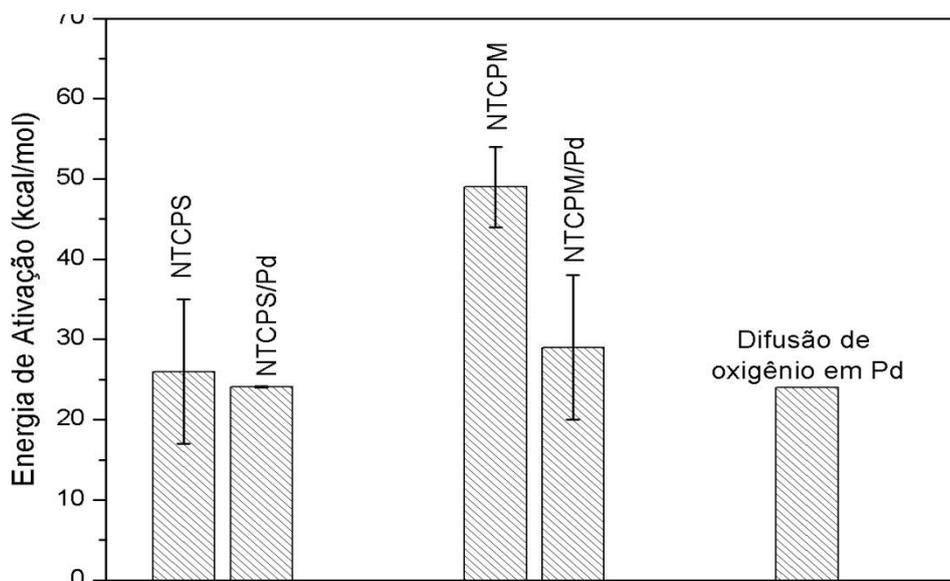


Figura 4.16. Comparação entre as energias de ativação dos materiais purificados e decorados com Pd pelo método do sal polieletrólito.

Desse modo, o mecanismo de reação para oxidação dos nanotubos decorados com paládio pode ser observado através do esquema da Figura 4.17. A oxidação dos NTC é feita por intermédio das nanopartículas de paládio. Na Etapa 1 ocorre migração de átomos de oxigênio, da superfície do metal para o suporte, esta é a etapa mais lenta da reação. Nas Etapas 2 e 3 os átomos de oxigênio interagem com o carbono produzindo CO_2 .

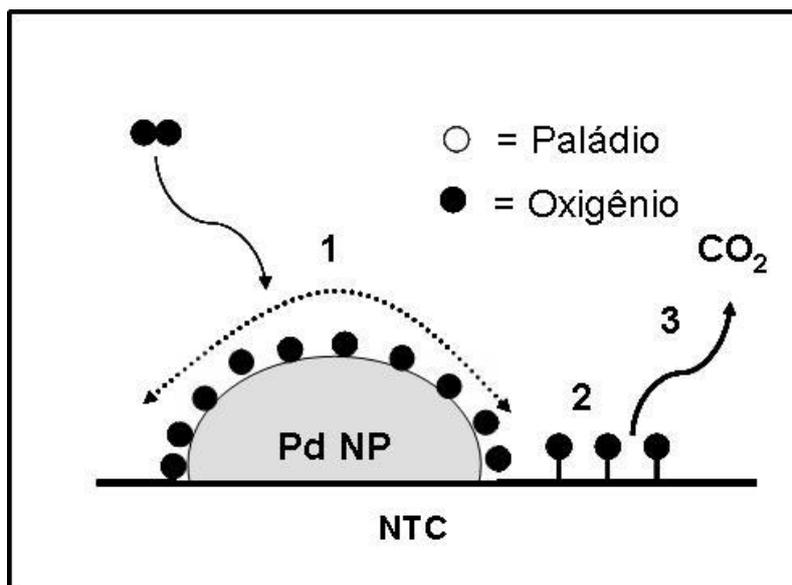


Figura 4.17. Esquema proposto para reação de oxidação dos materiais carbonosos decorados com nanopartículas de paládio.

4.4. Conclusões

Os resultados de TG/DTA para os materiais decorados, juntamente com outras técnicas de análise, possibilitaram identificar a presença de naftaleno como contaminante nas partículas de ouro e paládio sintetizadas pelo método do sal polieletrólito. Em todos os casos, a remoção do naftaleno pode ser efetuada por um simples tratamento térmico em ar.

Os resultados das análises térmicas permitiram estudar em detalhes a influência que as partículas metálicas de ouro e paládio apresentam sobre o comportamento térmico dos materiais carbonosos. Nos materiais decorados com ouro, apenas os que possuíam baixos tamanhos de partículas (~5 nm) apresentaram efeito catalítico na oxidação do suporte.

Para casos em que houve efeito catalítico, os cálculos das energias de ativação mostraram que os metais adicionados participam das reações de dissociação e difusão de oxigênio para o suporte. No caso do ouro a dissociação das moléculas de oxigênio é a etapa mais lenta da reação. Enquanto que as nanopartículas de paládio dissociam facilmente as moléculas de oxigênio e têm como passo limitante da velocidade a difusão dos átomos de oxigênio para o suporte.

4.5. Referências bibliográficas

1. H. Kajiura, S. Tsutsui, H. J. Huang, Y. Murakami, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **364**, 586-592.
2. R. Brukh, S. Mitra, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**, 619-623.
3. E. Illekova, K. Csomorova, 2005, pp. 103-108.
4. B. J. Landi, C. D. Cress, C. M. Evans, R. P. Raffaele, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 6819-6834.
5. J. D. Saxby, S. P. Chatfield, A. J. Palmisano, A. M. Vassallo, M. A. Wilson, L. S. K. Pang, *Journal of Physical Chemistry*, 1992, **96**, 17-18.
6. S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V. G. Hadjiev, H. A. Bradley, W. Holmes, B. Files, L. Yowell, *Carbon*, 2004, **42**, 1783-1791.
7. T. J. Park, S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. S. Wong, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 141-154.
8. M. E. Itkis, D. E. Perea, R. Jung, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3439-3448.
9. D. Bom, R. Andrews, D. Jacques, J. Anthony, B. L. Chen, *Nano Letters*, 2002, **2**, 615-619.
10. C. X. Wu, J. X. Xu, J. X. Li, G. F. Dong, L. H. Guan, *Phys. E.*, 2009, **41**, 1591-1595.
11. H. Ago, K. Nakamura, N. Uehara, M. Tsuji, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 18908-18915.
12. S. Scaccia, M. Carewska, P. P. Prosini, *Thermochimica Acta*, 2005, **435**, 209-212.

13. A. W. Musumeci, G. G. Silva, W. N. Martens, E. R. Waclawik, R. L. Frost, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, **88**, 885-891.
14. H. J. Jeong, K. K. Kim, S. Y. Jeong, C. Yang, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 17695-17698.
15. E. Mizoguti, F. Nihey, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Ichihashi, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **321**, 297-301.
16. A. Tello, G. Cardenas, P. Haberle, R. A. Segura, *Carbon*, 2008, **46**, 884-889.
17. A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza, M. S. Dresselhaus, *New Journal of Physics*, 2003, **5**.
18. R. Brukh, O. Sae-Khow, S. Mitra, *Chemical Physics Letters*, 2008, **459**, 149-152.
19. J. Kirn, E. Samano, B. E. Koel, *Surface Science*, 2006, **600**, 4622-4632.
20. L. K. Ono, B. R. Cuenya, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 4676-4686.
21. S. D. Puckett, J. A. Heuser, J. D. Keith, W. U. Spindel, *Talanta*, 2005, **66**, 1242-1246.
22. M. Baumer, J. Libuda, A. Sandell, H. J. Freund, G. Graw, T. Bertrams, H. Neddermeyer, *Vch Publishers Inc*, 1995, 1381-1386.
23. H. Graoui, S. Giorgio, C. R. Henry, *Surface Science*, 1998, **417**, 350-360.
24. J. Chen, Q. H. Zhang, Y. Wang, H. L. Wan, *Adv. Synth. Cata.*, 2008, **350**, 453-464.
25. T. P. Wu, W. E. Kaden, W. A. Kunkel, S. L. Anderson, *Surface Sci.*, 2009, **603**, 2764-2770.
26. I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, M. Heemeier, M. Baumer, J. Libuda, H. J. Freund, *Catalysis Letters*, 2001, **71**, 5-13.
27. O. Demoulin, M. Navez, P. Ruiz, *Appl. Catal. A.*, 2005, **295**, 59-70.
28. E. D. German, M. Sheintuch, A. M. Kuznetsov, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 15326-15336.
29. J. Gegner, G. Horz, R. Kirchheim, *Journal of Materials Science*, 2009, **44**, 2198-2205.

Capítulo 5. Reações de Oxidação com H_2O_2 Promovidas por NTC/Au e Nanotubos de Titanato

Resumo:

Neste capítulo, utilizou-se uma molécula sonda, i.e. o azul de metileno (AM), para avaliar a atividade catalítica dos nanotubos de titanato e nanotubos de carbono decorados com ouro em reações de oxidação na presença de peróxido de hidrogênio.

Os resultados revelaram que os nanotubos de titanato e os nanotubos de carbono, decorados com baixos tamanhos de partícula de Au (ca. 5,9 nm), são eficientes catalisadores em reações de oxidação do AM, na presença de peróxido de hidrogênio.

A origem do efeito catalítico desses materiais, além das possíveis espécies de oxigênio reativas produzidas durante a reação foram investigadas em detalhes por diferentes técnicas, incluindo ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Os resultados indicaram que os nanotubos de titanato podem interagir com H₂O₂ produzindo radicais superóxido (O₂^{•-}), em alta concentração, ligados aos sítios Ti (IV) de superfície. Os nanotubos de carbono decorados com ouro mostraram sinais de EPR típicos de radicais livres hidroxil ([•]OH), característico dos processos Fenton. Em ambos os casos foram propostos mecanismos para os processos de formação de radicais.

5.1. Introdução

As últimas três décadas foram caracterizadas por notáveis avanços nos processos de oxidação em fase líquida tendo H₂O₂ como agente oxidante. A Figura 5.1 ilustra algumas reações, de interesse industrial, empregadas na oxidação de substratos orgânicos, que incluem a oxidação de olefinas para produção de epóxidos¹, a oxidação da ciclohexanona², conversão de alcoóis secundários em cetonas³, oxidação de compostos sulfurados⁴ e mineralização de poluentes⁵.

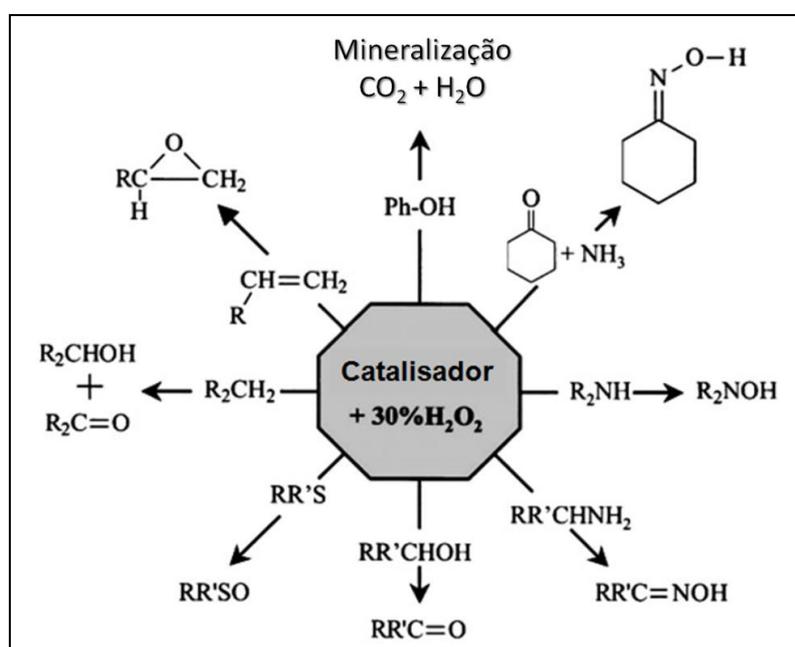


Figura 5.1. Principais reações de oxidação de compostos orgânicos por H₂O₂.

Contudo, para estes processos ocorrerem com conversões e seletividades elevadas é necessário associá-los a catalisadores adequados, freqüentemente baseados em metais de transição. Em particular, diversos catalisadores com sítios de Ti (IV) altamente reativos têm sido reportados nas últimas duas décadas⁶⁻⁸. A atividade catalítica desses materiais é atribuída, em grande parte, à capacidade de metais de transição com configuração eletrônica d⁰, como Ti (IV), de interagir com H₂O₂ produzindo espécies radicalares⁶⁻⁹.

Entre os materiais formados por Ti (IV), os nanotubos de titanato têm atraído muita atenção devido a suas excelentes propriedades físico-químicas e

morfologia incomum. No entanto, a maioria dos estudos catalíticos conduzidos com esses materiais estão focados na sua utilização como suportes para catalisadores altamente dispersos¹⁰. Poucos estudos têm aplicado diretamente nanotubos de titanato como catalisadores, enquanto que suas propriedades catalíticas na ativação do H₂O₂ ainda não foram exploradas.

Catalisadores formados por nanopartículas de ouro suportadas também têm mostrado interessantes propriedades em reações de oxidação. Nos primeiros estudos catalíticos demonstrou-se que nanopartículas de Au com diâmetro na faixa de 1-10 nm apresentam alta atividade na oxidação do CO pelo O₂, mesmo a temperaturas inferiores a 0 °C¹¹. Esta descoberta não somente estimulou o desenvolvimento de catalisadores ativos de Au, mas também levantou uma questão fundamental sobre o efeito do tamanho das partículas em catálise. Nos anos que se seguiram, esses materiais foram aplicados com sucesso na oxidação aeróbica de vários substratos orgânicos¹²⁻¹⁵.

A descoberta de que nanopartículas de ouro podem atuar como catalisadores na produção de peróxido de hidrogênio pela reação direta entre H₂ e O₂¹⁶ também direcionou muitos esforços na aplicação desses NPs em reações de oxidação na presença deste oxidante^{3, 17, 18}. Contudo, não foram encontrados estudos sobre a atividade catalítica de nanotubos de carbono decorados com ouro. Além disso, poucos trabalhos têm mostrado dados conclusivos sobre os possíveis intermediários gerados pela interação do H₂O₂ com nanopartículas de ouro.

5.2. Parte experimental

5.2.1. Efeito catalítico dos nanotubos de titanato na oxidação de azul de metileno

Os testes de adsorção/oxidação do corante azul de metileno foram realizados em um reator a temperatura ambiente, sob agitação magnética de 100 rpm. A atividade catalítica dos materiais na oxidação do corante foi monitorada indiretamente através da eficiência de descoloração da solução, medida em comprimento de onda de 665 nm. Em um experimento típico, 10 mg de nanotubos de titanato foram dispersos em 50 mL de solução de azul de metileno de concentração 50 mg L⁻¹. A mistura foi deixada sob agitação por 180 minutos a fim de ocorrer adsorção. Em seguida, a oxidação do corante teve início pela adição de 0,5 mL de H₂O₂ 10 M a mistura. Para fins de comparação da atividade catalítica dos nanotubos de titanato, o mesmo protocolo experimental foi aplicado na reação de oxidação do corante na ausência de catalisador e tendo óxido de titânio anatásio (Sigma Aldrich) como catalisador.

5.2.2. Efeito catalítico dos nanotubos de carbono/Au na oxidação de azul de metileno

Os testes de adsorção/oxidação do corante azul de metileno foram realizados em um reator a temperatura ambiente, sob agitação magnética de 100 rpm. A atividade catalítica dos materiais na oxidação do corante foi monitorada indiretamente através da eficiência de descoloração da solução, medida em comprimento de onda de 665 nm. Tipicamente, 10 mg de nanotubos de carbono decorados com nanopartículas de ouro foram dispersos em 20 mL de solução de azul de metileno de concentração 50 mg L⁻¹. A mistura foi deixada sob agitação por 180 minutos a fim de ocorrer adsorção. Em seguida, a oxidação do corante teve início pela adição de 1 mL de H₂O₂ 10 M a mistura. Para fins de comparação da atividade catalítica dos nanotubos decorados com Au, o mesmo protocolo experimental foi aplicado na reação de

oxidação do corante na ausência de catalisador e tendo nanotubos purificados como catalisador.

5.2.3. *Interação dos nanotubos com peróxido de hidrogênio*

Os nanotubos de titanato foram tratados com diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio. Tipicamente, 50 mg de nanotubos de titanato foram dispersos em 50 mL de solução aquosa de H₂O₂ 100 mmolar por 180 minutos obtendo-se um pó amarelo. Em seguida o produto foi separado por filtração e seco por duas horas a 60°C.

Para os nanotubos de carbono, cerca de 10 mg de material foi disperso em 20 mL de solução aquosa de H₂O₂ 500 mmolar por 180 minutos. Em seguida o produto foi separado por filtração e seco por duas horas a 60°C.

5.2.4. *Estudos por ressonância paramagnética eletrônica (EPR) utilizando spin- trap.*

A fim de investigar a possibilidade de formação de espécies radicalares provenientes da interação dos nanotubos de carbono/Au com peróxido de hidrogênio foram realizados estudos por EPR utilizando N_t-butil- α -fenilnitrona (PBN) como agente trapeador de radicais.

Tipicamente, 10 mg de nanotubos de carbono decorados com Au foram dispersos em 1 mL de solução aquosa contendo 500 mM de H₂O₂. A reação teve início quando 4 ml de ciclohexano contendo 10 mM de PBN foram adicionados sob vigorosa agitação. Após 10 minutos de reação, uma alíquota de 100 μ L da fase de ciclohexano (camada superior) foi rapidamente transferida para um tubo de quartzo de EPR analisada.

Para fins de comparação uma reação do tipo Fenton foi efetuada com uma solução aquosa sulfato de ferro (II) amoniacal na presença de 2% em peso de álcool polivinílico seguindo os mesmos procedimentos experimentais descritos acima.

5.3. Caracterização dos materiais

Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

Todos os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram feitos a temperatura ambiente com um espectrômetro de banda X-custom-built (9,38 GHz), utilizando uma cavidade cilíndrica comercial (Bruker), no Departamento de Física da UFMG. A calibração do campo magnético foi feito com padrão de DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) com $g = 2,0037$.

Espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS)

Para se observar a formação de possíveis intermediários durante os testes catalíticos, a degradação do corante AM foi monitorada por ESI-MS em modo positivo em um espectrômetro de massas com ionização por eletrospray Trap (Agilent-1100). As amostras foram inseridas no aparelho por infusão a um fluxo de 15 $\mu\text{L min}^{-1}$, com controle de carga no quadrupolo (ICC) ajustado para 30.000 e modo positivo. A temperatura do gás de secagem (N₂) foi de 325 °C e fluxo de 5 L min^{-1} , com potencial de extração de íons de - 3.500 V.

Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível

Os espectros de refletância difusa no UV-Vis foram obtidos em um equipamento Shimadzu UV 2101 no Laboratório de Tecnologias Ambientais Departamento de Química da UFMG.

Microscopia ótica.

As imagens de microscopia ótica foram adquiridas em um equipamento Olympus modelo BX51, no Departamento de Física da UFMG.

As outras técnicas de análise e caracterização utilizadas neste capítulo foram às mesmas dos capítulos anteriores.

5.4. Resultados e Discussão

5.4.1 Nanotubos de Titanato

Inicialmente investigaram-se as atividades catalíticas dos nanotubos de titanato (TiNTs) nas reações de oxidação do azul de metileno. A Figura 5.2 mostra a cinética de adsorção e degradações do corante para os diferentes catalisadores utilizados.

Em todos os catalisadores testados, observa-se a redução da cor da solução somente durante os primeiros 120 minutos da etapa que precede a adição de peróxido de hidrogênio, indicando que houve estabilização do processo de adsorção do corante na superfície desses materiais. Os nanotubos de titanato de sódio (Na-TiNT) mostram a maior capacidade de adsorção (160 mg_{AM}/g_{TiNT}), descolorindo aproximadamente 65% da solução em 180 minutos. Os nanotubos de titanato de hidrogênio, por sua vez, levam a uma descoloração de ca. 20%, com uma capacidade de adsorção de 50 mg_{AM}/g_{TiNT}, em bom acordo com resultados previamente publicados^{19, 20}. Além disso, pode-se constatar que o dióxido de titânio anatásio apresenta a menor capacidade de adsorção, reduzindo em apenas 5% a coloração da solução. Após adição de peróxido de hidrogênio, nota-se rápida descoloração da solução nos sistemas catalisados por nanotubos de titanato devido à degradação/oxidação do azul de metileno. Na presença de H₂O₂ 100 mM, os Na-TiNTs apresentaram uma redução de cor de 85% na solução nos primeiros 60 minutos de reação, atingindo 95% após 180 minutos. Além disso, os nanotubos de titanato de hidrogênio também mostraram bom desempenho catalítico nas mesmas condições, atingindo 77% e 88% de descoloração aos 60 e 180 minutos, respectivamente. Contudo, não se observa mudança perceptível de coloração da solução catalisada pelo TiO₂ anatásio ou pelo processo não catalisado (Fig.5.2.c). Nota-se que a velocidade de degradação do corante nos sistemas contendo TiNTs diminui a medida que concentração de H₂O₂ é reduzida de 100 mM para 10 mM, indicando que esse agente oxidante participa da reação.

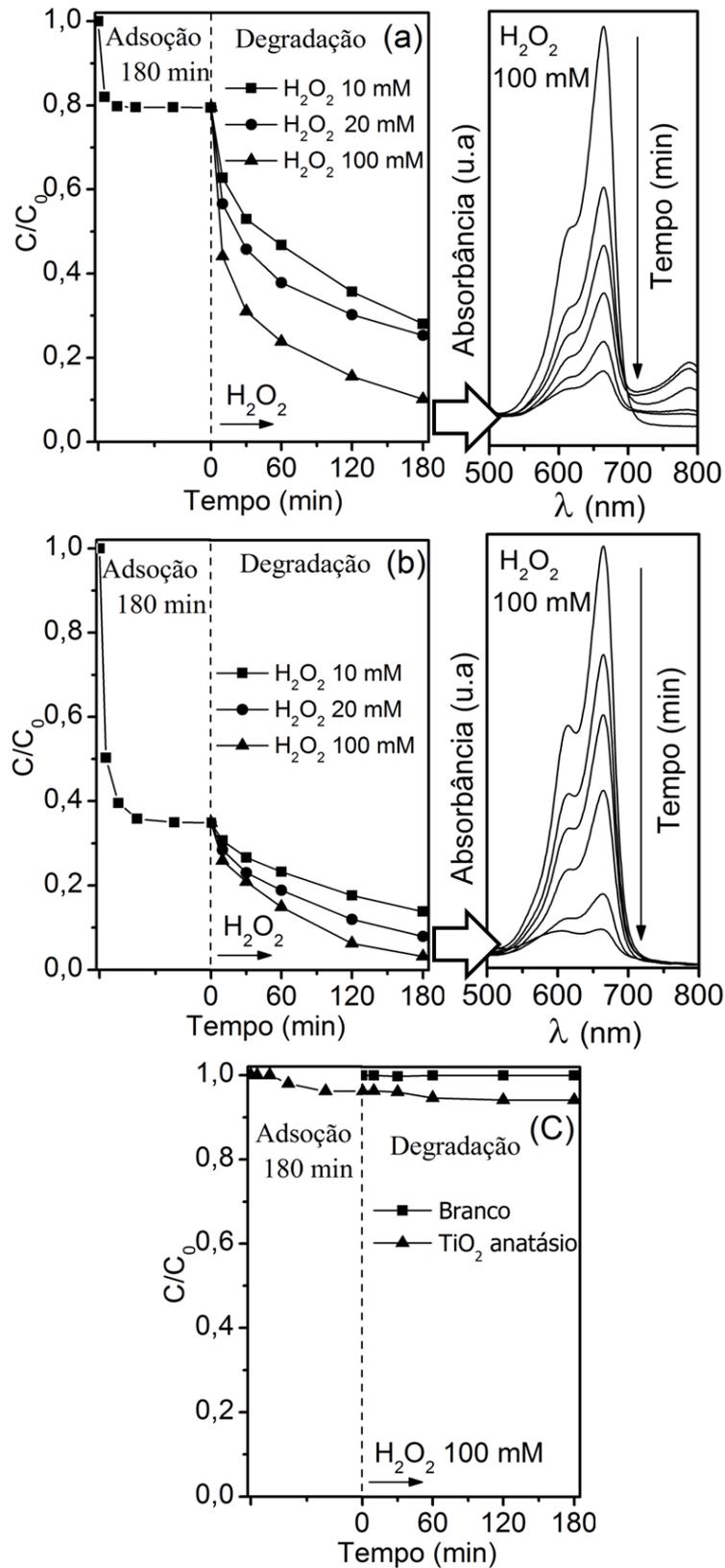


Figura 5.2. Cinética de oxidação de azul de metileno para (a)H-TiNT, (b) Na-TiNT e (c) na ausência de catalisador ou na presença de TiO₂ anatásio.

As soluções resultantes da degradação do corante catalisada pelos TiNTs na presença de 100 mM de H₂O₂ foram analisadas por espectrometria de massas, os resultados são mostrados na Fig.5.3.

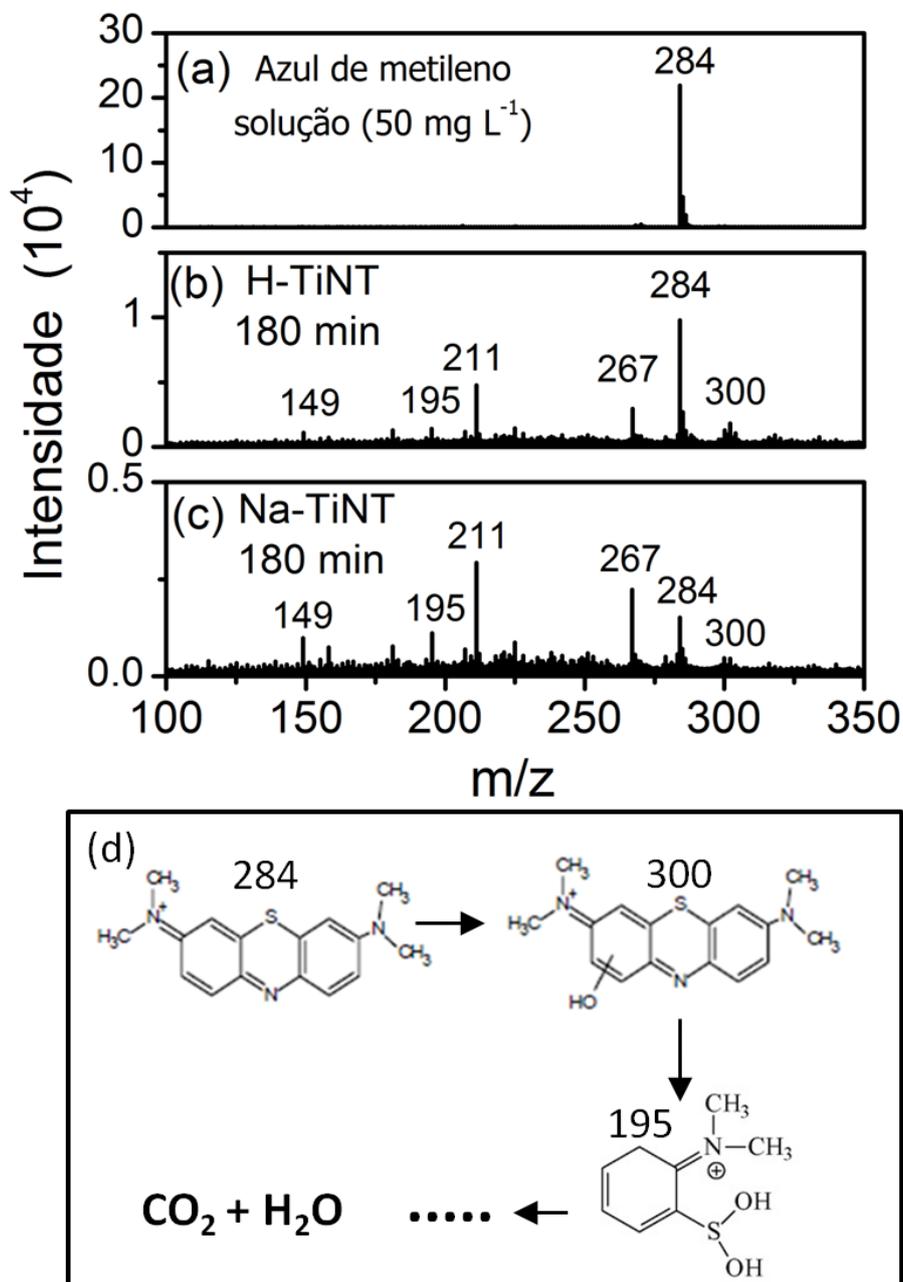


Figura 5.3. Espectros de massas (ESI-MS) das soluções de (a) azul de metileno antes da reação e após 180 minutos de degradação com 100 mM H₂O₂ na presença de (b) Na-TiNT e (c) H-TiNT como catalisadores (d) possível mecanismo de degradação.

As análises confirmam que o corante foi efetivamente oxidado/degradado pelos titanatos, e que a descoloração envolve várias etapas. O espectro da solução do corante puro (50 ppm) indica apenas um pico em $m/z = 280$ devido à sua estrutura catiônica^{21, 22}. Enquanto que o sinal relativo ao corante praticamente desaparece nos espectros das soluções catalisadas pelos titanatos. Em ambos os casos, os picos situados em posição de m/z acima do valor do AM puro, como em $m/z = 300$, sugerem que os estágios iniciais de reação ocorrem pela hidroxilação do anel aromático do corante²². À medida que a reação prossegue, podem ocorrer múltiplas oxidações dos intermediários, levando ao rompimento dos anéis aromáticos para formação de estruturas com valores de m/z menores do que o AM puro e, subseqüentemente mineralização total (Fig.5.3.d)²¹.

Estes resultados sugerem que os nanotubos de titanato atuam como catalisadores eficientes na degradação/oxidação de AM na presença de peróxido de hidrogênio e ausência de luz. Para um melhor entendimento do efeito catalítico dos TiNTs na oxidação do corante investigou-se a interação direta desses materiais com peróxido de hidrogênio.

Uma clara diferença pode ser observada entre a coloração os materiais puros e tratados com H₂O₂, como pode ser visualizado na Fig.5.4. As amostras de titanato de sódio e hidrogênio não tratadas apresentam apenas bandas de absorção na região do ultravioleta em 294 nm e 280 nm, respectivamente. Contudo, quando em contato com H₂O₂ as amostras apresentaram um sinal adicional que atinge a região do visível, dando coloração amarelada (acima de 400 nm). Este sinal pode ser deconvoluído em duas bandas largas, centradas em 370 e 380 nm nos titanatos de sódio e hidrogênio, respectivamente (Fig.5.4, curva pontilhada). Estas bandas são observadas em diversos materiais de titânio tratados com H₂O₂ e podem ser atribuídas às transições de transferência de carga entre Ti(IV) e espécies radicalares do tipo Ti(IV)-superóxido ou Ti(IV)-hidroperóxido²³.

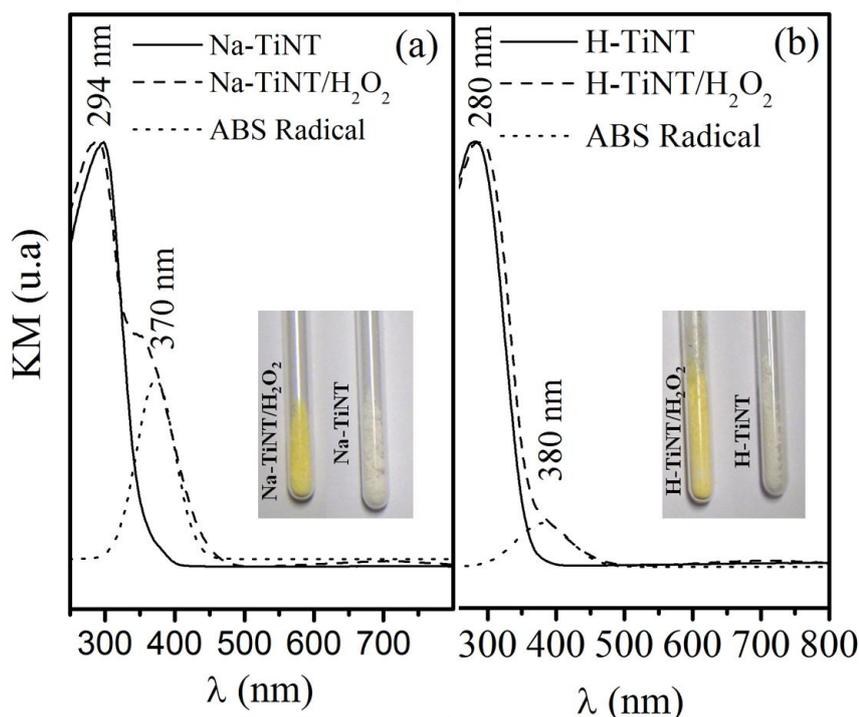


Figura 5.4. Espectros de refletância difusa no UV-Vis para (a) Na-TiNTs, (b) H-TiNTs puros e tratados com 100 mM de H₂O₂.

As espécies radiculares produzidas pelo tratamento dos nanotubos de titanato com peróxido de hidrogênio podem ser melhor investigadas através das análises de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), Fig.5.5. As amostras puras não apresentaram sinal EPR, indicando que nenhuma espécie paramagnética como Ti³⁺ ou radicais estão presentes. Após tratamento com H₂O₂, os catalisadores tornaram-se sólidos amarelos mostrando intensos sinais de EPR à temperatura ambiente. Ambos os materiais apresentaram duas espécies paramagnéticas com sinais ligeiramente distintos. Comparando os valores do tensor g (Tabela 5.1) e o formato dos espectros EPR de ambos os materiais com resultados previamente publicados pode-se inferir que esses sinais são típicos de radicais superóxido (O₂^{•-}) ligado a sítios de Ti (IV) com coordenação 6^{23, 24}. Uma vez que o componente g_{zz} é sensível ao ambiente químico associado ao radical, os resultados sugerem que podem ser gerados radicais com diferentes simetrias pela simples mudança dos cátions do material.

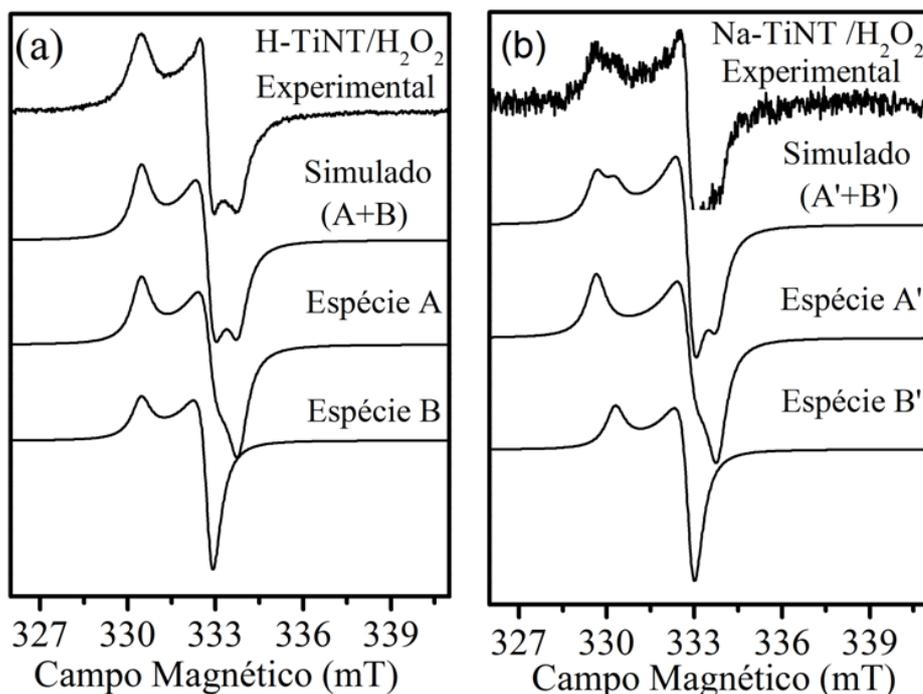


Figura 5.5. Espectros EPR experimentais e simulados para as espécies paramagnéticas presentes em (a) H-TiNT e (b) Na-TiNT tratados com 100 mM de H₂O₂.

Além disso, pode-se ressaltar que não foram observados sinais de EPR associados às espécies paramagnéticas de Ti (III), mesmo a baixas temperaturas, indicando que o mecanismo de formação dos radicais não passa por intermediários redox do tipo Ti (IV)/Ti (III).

Tabela 5.1. Parâmetros do tensor g das espécies paramagnéticas simuladas (Fig.5.4).

| Espécies radicalares | Parâmetros do tensor g | | |
|----------------------|------------------------|----------|----------|
| | g_{xx} | g_{yy} | g_{zz} |
| A | 2,005 | 2,106 | 2,025 |
| B | 2,106 | 2,106 | 2,025 |
| A' | 2.005 | 2.105 | 2.030 |
| B' | 2.009 | 2.105 | 2.026 |

A quantidade de radicais produzidos pelos nanotubos de titanato também foi avaliada por EPR. A Fig.5.6.a mostra a concentração total de radicais (spins) produzidos por grama de amostra quando os titanatos são tratados com

diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio. Em ambos os casos, a fração de radicais gerados pelos titanatos aumenta com a concentração de peróxido de hidrogênio empregada, seguindo o comportamento semelhante de tendência à saturação. Os nanotubos de titanatos de hidrogênio exibem uma capacidade de produção de radicais maior (acima de 10 ordens de grandeza) quando comparados com os titanatos de sódio nas mesmas condições experimentais. Nota-se que a concentração máxima de radicais para os titanatos de sódio é de 0,1 μmols/g enquanto que para os titanatos de hidrogênio é de 2,8 μmols/g.

Recentemente Diwald et al. têm estudado a geração de radicais em nanotubos de titanato fotoexcitados no UV a baixas temperaturas^{25, 26}. Os espectros EPR dos titanatos fotoexcitados têm formatos e valores de tensor g semelhantes aos obtidos pelo tratamento com H₂O₂. Entretanto, os titanatos de sódio fotoexcitados mostram baixas concentrações de espécies radicalares, ao contrário do que ocorre no mesmo material tratado com H₂O₂. No caso dos nanotubos de titanato de hidrogênio a máxima capacidade de produção, via fotoexcitação, é cerca de 2 μmols/g de radicais, que está próximo da máxima concentração de radicais nos TNT-H tratados com H₂O₂. A Fig.5.6b mostra a curva de estabilidade dos radicais (número total de spins) obtida com base nos espectros EPR à temperatura ambiente. Através desses dados constata-se que o tratamento dos titanatos com H₂O₂ leva à formação de radicais que podem existir por alguns dias, mostram maior estabilidade quando comparados com os titanossilicatos da família TS-1 e ETS-10^{6, 27, 28}. Além disso, o tempo de decaimento do sinal EPR para os H-TiNTs/H₂O₂ é maior do que nos Na-TiNTs/H₂O₂, possivelmente devido ao efeito de estabilização envolvendo o contra-íon.

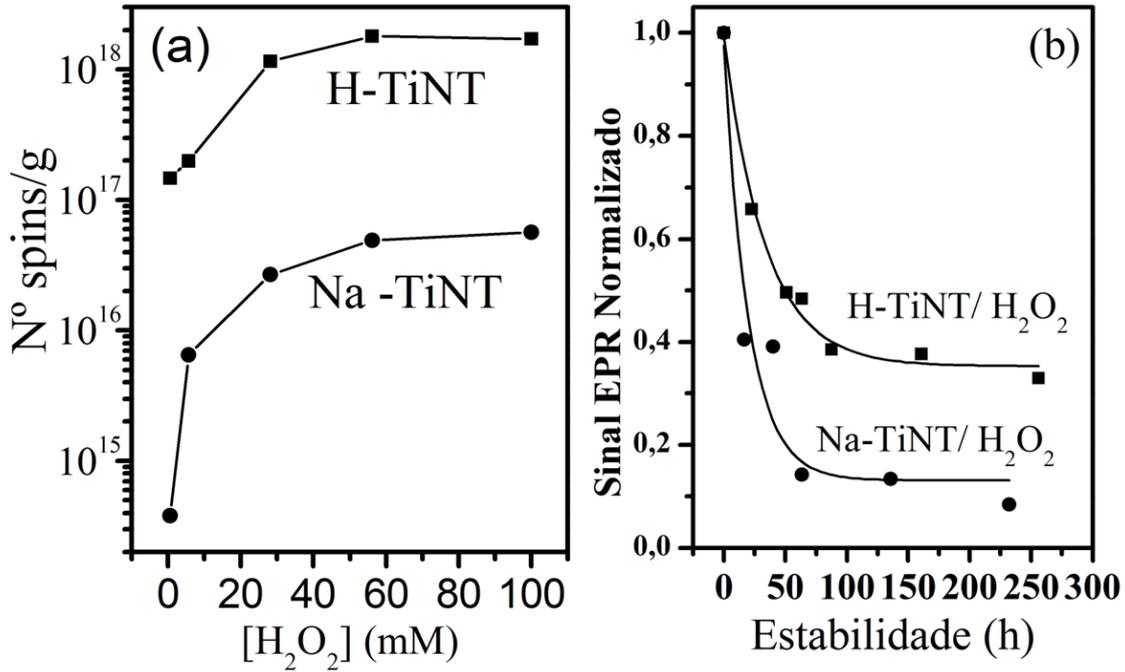


Figura 5.6. (a) Quantificação e (b) estabilidade relativa dos radicais produzidos pelo tratamento dos TiNTs com H₂O₂.

As técnicas de espectroscopia vibracional (Raman e infravermelho) podem fornecer informações sobre a estrutura dos radicais superóxido (O₂^{•-}) nos nanotubos de titanato de sódio e hidrogênio. Os espectros Raman dos materiais puros e tratados com 100 mM de H₂O₂ podem ser vistos na Figura 5.7.a. Os resultados revelaram que o tratamento dos Na-TiNTs com H₂O₂ resulta em uma modificação do modo vibracional localizado em 705 cm⁻¹ (material puro) para formação de duas bandas em ca. 615 cm⁻¹ e 688 cm⁻¹. Além disso, a banda localizada em torno de 905 cm⁻¹ no Na-TiNT puro e fortemente deslocadas para menores números de onda (ca. 880 cm⁻¹) pelo tratamento. Também observa-se que as bandas em baixa frequência (250 e 485 cm⁻¹) nos Na-TiNTs não são afetadas pelo tratamento. Similarmente ao Na-TiNT, nota-se que os modos em baixa frequência em 277, 463 cm⁻¹, nos titanatos de hidrogênio, não são afetados pelo H₂O₂, enquanto a banda centrada em 665 cm⁻¹ é deslocada para 620 cm⁻¹ com o aparecimento de uma nova banda a 880 cm⁻¹. Uma grande variedade de complexos envolvendo titânio e radicais superóxido têm sido relatados na literatura^{9, 29, 30}. De acordo com estes resultados, as bandas em 880 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao

estiramento O-O em radicais superóxido, enquanto os modos vibracionais próximo de 615 e 620 cm⁻¹ para Na-TiNT/H₂O₂ e H-TiNT/H₂O₂ correspondem ao estiramento Ti-O₂ dos complexos radicalares. Os espectros na região do infravermelho confirmam a formação de novas bandas em 880 cm⁻¹ decorrentes do tratamento dos titanatos com peróxido de hidrogênio, a banda localizada em 1630 cm⁻¹, que aparece em todos os espectros, pode ser atribuída à deformação angular H-O-H de moléculas de água intercaladas entre as lamelas dos materiais³¹⁻³³. Contudo, a banda que ocorre em 1335 cm⁻¹ nos Na-TiNTs/H₂O₂ não possui atribuição bem definida, mas já foi observada em estudos previamente publicados^{31, 32}.

Esses resultados sugerem que o desaparecimento da banda em 905 cm⁻¹ associado ao estiramento das ligações terminais Ti-O⁻ pelo tratamento com dos materiais com H₂O₂ se deve a formação de uma nova ligação do tipo Ti-O-O⁻, com estiramento em 880 cm⁻¹, em outras palavras, houve enfraquecimento das ligações envolvendo Ti-O⁻ possivelmente devido à formação de uma nova ligação proveniente do radical Ti-O-O⁻.

A Figura 5.8 apresenta imagens representativas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão dos nanotubos de titanato após tratamento com peróxido de hidrogênio 100 mM. As imagens MEV revelam que a morfologia tubular dos catalisadores não é modificada com o tratamento por H₂O₂. Entretanto, pode-se constatar que pelas imagens MET que a interação dos materiais com H₂O₂ provoca aumento da rugosidade e da desordem superficial dos catalisadores e possivelmente no número de defeitos.

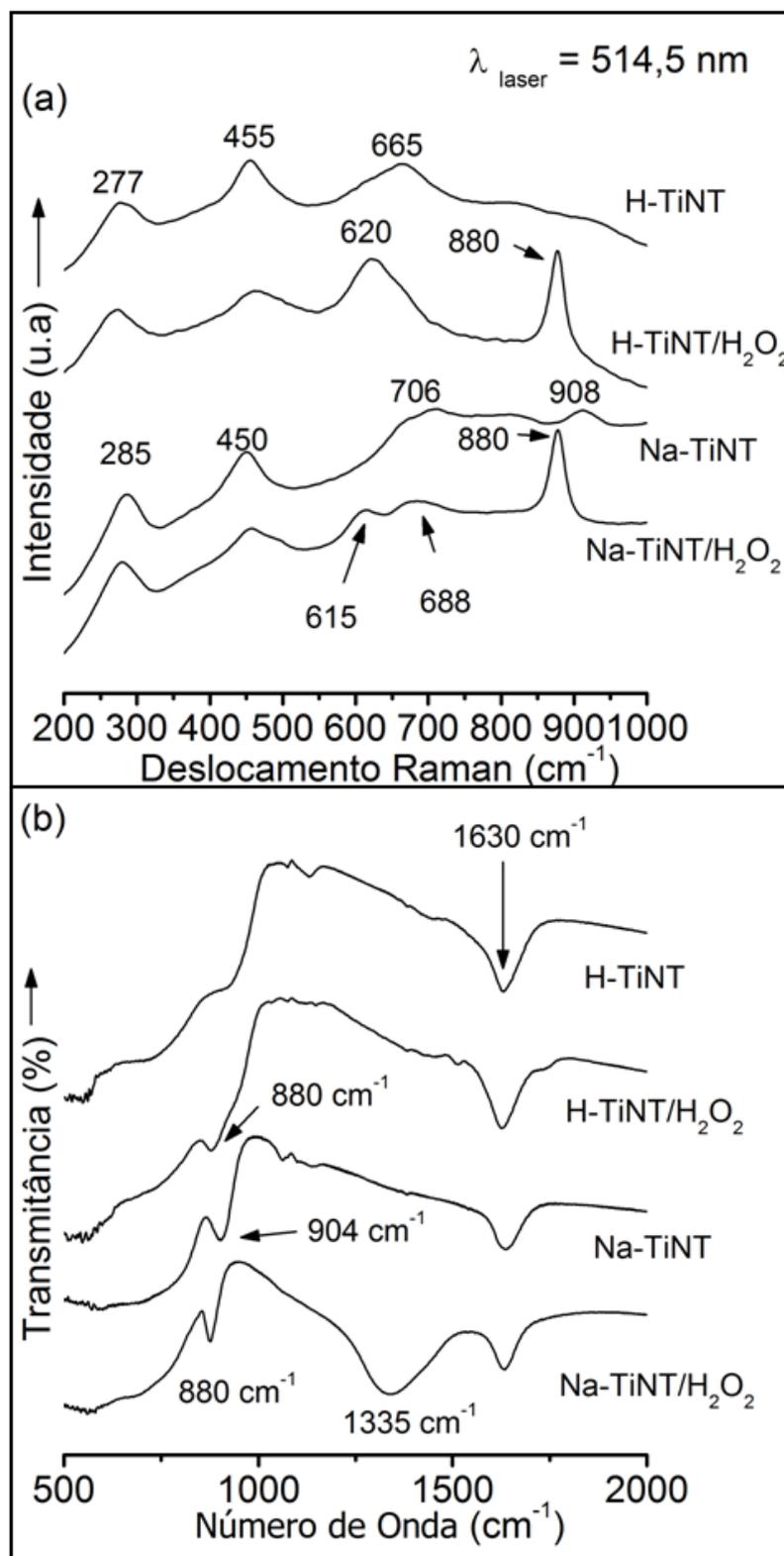


Figura 5.7. Espectros (a) Raman e (b) IV dos titanatos puros e tratados com 100 mM H_2O_2 .

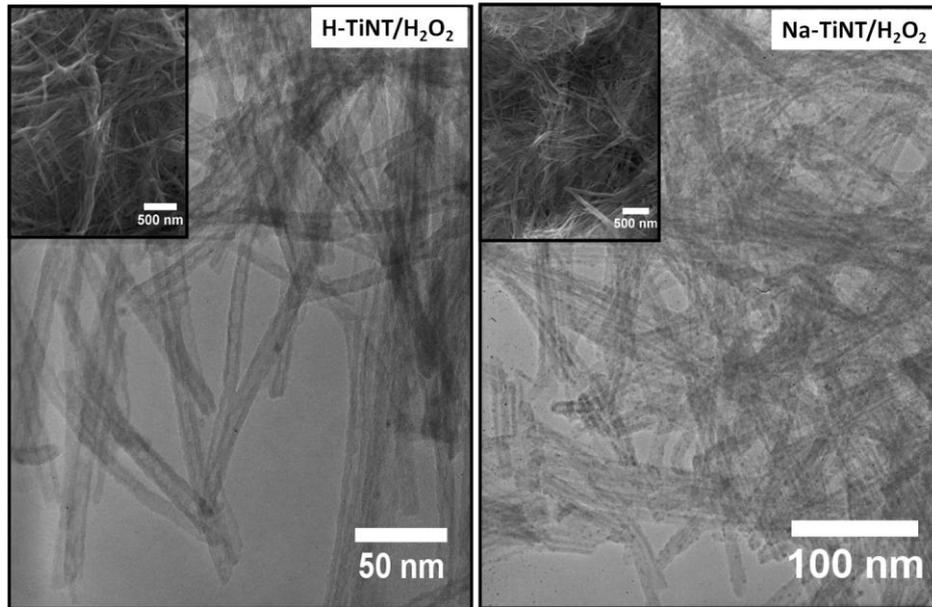


Figura 5.8. MET e MEV (inseridas) para as amostras de nanotubos de titanato de sódio e hidrogênio tratadas com H₂O₂.

A Figura 5.9 mostra os difratogramas de raios-X para os titanatos puros e tratados com 100 mM de H₂O₂. Os resultados indicam que a interação dos titanatos com peróxido de hidrogênio não leva a profundas modificações na estrutura dos nanotubos, uma vez que não são observadas variações na estrutura cristalina ou nas distâncias interplanares com o tratamento. Isso indica possivelmente que a interação do H₂O₂ ocorre predominantemente na superfície dos materiais, confirmando os resultados obtidos por microscopia eletrônica.

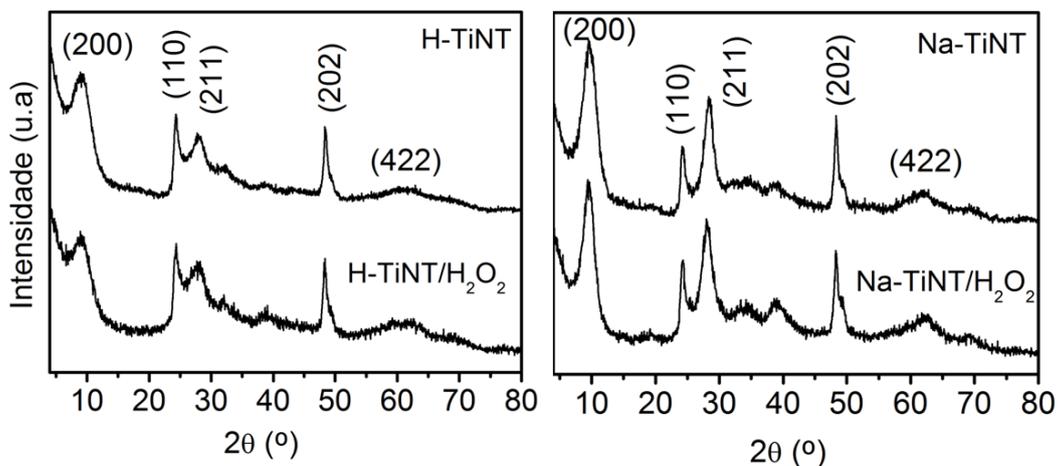


Figura 5.9. Difratograma de raios-X para os nanotubos de titanatos puros e tratados com 100 mM de H₂O₂.

De acordo com os resultados obtidos pode-se propor um mecanismo que explique a formação das espécies radiculares, como mostrado na Figura 5.10. Na superfície interna e externa dos nanotubos de titanato devem existir grupos lábeis de Ti(IV). Estes grupos localizam-se em posições defeituosas dos tubos e, por isso, estão apenas ligados parcialmente a rede. As ligações pendentes podem estar coordenadas por moléculas de água e por ligações terminais Ti-O^- , tendo Na^+ ou H^+ como contra-íons, como mostrado na etapa (1). Além disso, têm sido relatados na literatura que metais transição com configurações eletrônicas d^0 , como V^{5+} , Ti^{4+} , Mo^{6+} , W^{6+} e Nb^{5+} , podem catalisar a quebra da molécula de peróxido de hidrogênio para formações de espécies radiculares em meio aquoso³⁴, como demonstrado na etapa (2). Existe a possibilidade de formações de duas espécies de radical superóxido ligados a Ti (IV) com coordenação 6, que normalmente encontram-se em equilíbrio⁷, como mostrado na etapa (3). Por fim, os radicais superóxido podem atuar na oxidação de substratos orgânicos, fechando o ciclo catalítico, etapa (4).

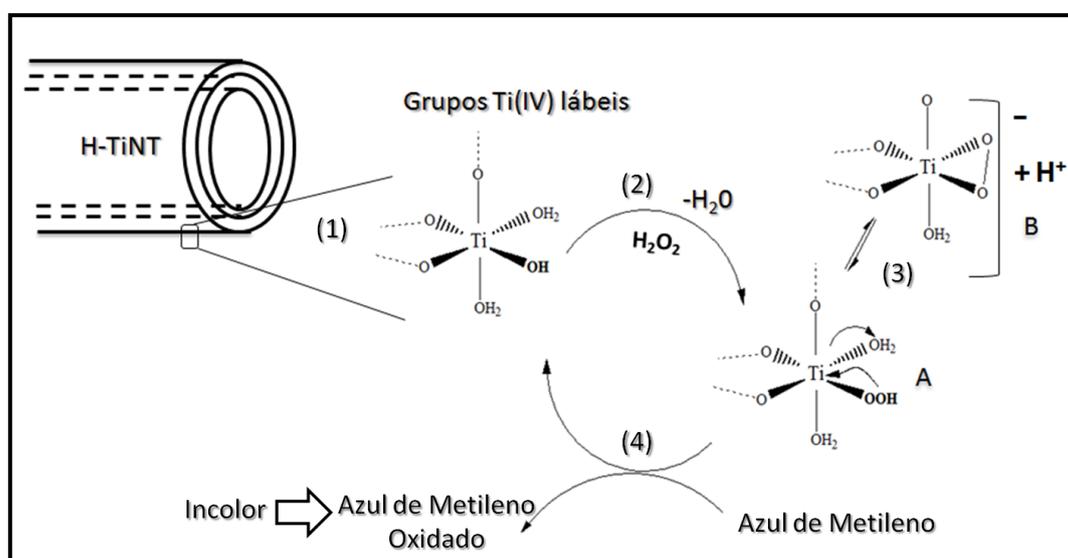


Figura 5.10. Proposta para o mecanismo de formações dos radicais nos nanotubos de titanato.

5.4.2. Nanotubos de Carbono decorados com Au

Assim como no caso dos nanotubos de titanato, a atividade dos os nanotubos de carbono (NTC) na adsorção/oxidação da molécula modelo azul de metileno foi investigada. A Figura 5.11 mostra a cinética de degradação do corante na ausência de catalisador e na presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas purificado (NTCPM) e decorados com ouro pelos diferentes métodos. Antes da adição de peróxido de hidrogênio estudaram-se os efeitos de adsorção do corante na superfície dos materiais. Nota-se que, em todos os casos, houve rápida adsorção do corante, atingindo o equilíbrio nos primeiros 30 minutos de mistura. Os NTCPM purificados apresentam uma capacidade de adsorção de 17 mg_{AM}/g_{cat}, descolorindo em 17 % da solução em 180 minutos. Os nanotubos de carbono decorados com ouro pelo método do refluxo com ácido nítrico (NTCPM/Au refluxo) e redução fotoquímica (NTCPM/Au fotoquímica) possuem capacidades de adsorção semelhantes ao NTCPM sem ouro (ca. 20 mg_{AM}/g_{cat}). Por outro lado, os NTCPM/Au produzidos pelo método do polieletrólito, apresentaram o dobro da capacidade de adsorção quando comparado com os demais materiais (ca. 40 mg_{AM}/g_{cat}). Surpreendentemente, a amostra NTCPM/Au produzido pelo método do sal polieletrólito mostra um pronunciado efeito catalítico na descoloração do azul de metileno na presença de H₂O₂, enquanto que os demais materiais decorados possuem baixas atividades, próximas da amostra sem ouro.

Esses resultados podem ser explicados com base nos diferentes tamanhos de partícula de Au na superfície dos NTC. Embora os NTCPM/Au produzidos pelo método de refluxo e fotoquímico apresentem grandes teores de Au de 18,3 % e 23,3, respectivamente, o elevado tamanho de partícula implica que apenas uma fração muito baixa (menor do que 0,01%) dos átomos do metal encontram-se superficialmente expostos, levando a um comportamento semelhante ao NTC sem ouro³⁵. Contudo, o método de decoração via sal polieletrólito permite obter materiais com elevados teores de ouro e baixos tamanhos de partícula garantindo elevada fração de átomos expostos e, por conseqüência, boa atividade catalítica, como demonstrado nos capítulos 3 e 4.

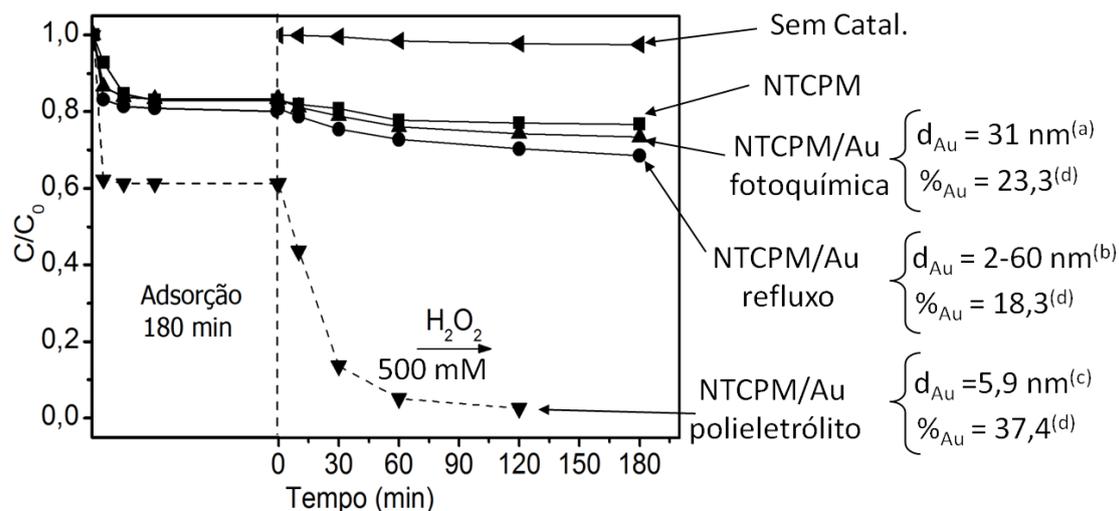


Figura 5.11. Cinética de oxidação de azul de metileno na ausência de catalisador e na presença de NTCPM puro e decorados com Au.

Notas: (a) Obtido por DRX; (b) Obtido por AFM; (c) Obtido por MET; (d) Calculado por análise termogravimétrica.

A Figura 5.12 mostra as curvas de adsorção/degradação de AM quando o catalisador NTCPM/Au (polieletrólito) foi tratado com diferentes concentrações de H₂O₂ ou tendo ar como oxidante. Claramente a cinética de degradação do corante pelos NTCPM/Au diminui com a concentração de H₂O₂ empregada. É interessante observar que os sistemas contendo 125 e 250 mM de H₂O₂ seguem uma tendência de pseudo-ordem zero (comportamento linear) após os primeiros 10 minutos de reação. Esse fator indica que a etapa limitante no processo catalítico não depende da concentração do corante, mas somente da taxa de formação da espécie oxidante, como observado para reações de formação de radicais livres, como nas reações de Fenton^{5, 18, 36}. Além disso, um experimento controle efetuado borbulhando ar na solução é um indicativo de que a oxidação do corante não ocorre indiretamente pelo oxigênio gerado devido à decomposição do peróxido.

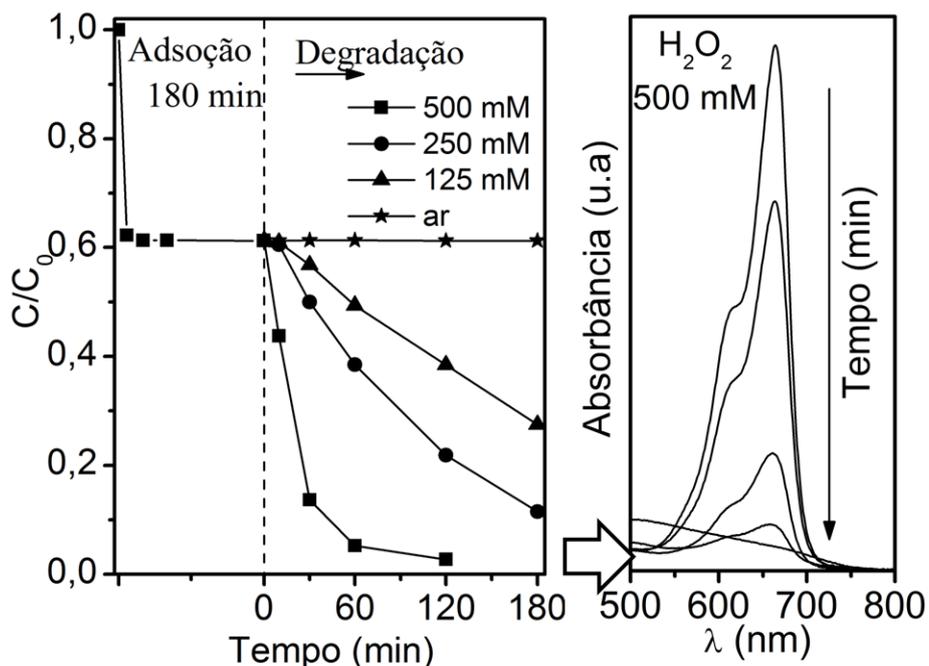


Figura 5.12. Cinética de oxidação de azul de metileno tendo NTCPM/Au produzido pelo método do polieletrólito como catalisador, ar e H₂O₂ como oxidantes.

Novamente os dados de espectrometria de massa confirmam que a estrutura do azul de metileno foi efetivamente oxidada/degradada pelos NTCPM/Au produzidos pelo método do sal polieletrólito, como mostrados na Figura 5.13. Da mesma forma que os nanotubos de titanato, o sinal relativo ao corante praticamente desaparece nos espectros das soluções catalisadas pelo NTCPM/Au. Os picos situados em posição de m/z acima do AM sugerem que os estágios iniciais de reação ocorrem oxidação do anel aromático do corante. À medida que a reação prossegue, podem ocorrer múltiplas oxidações dos intermediários, levando ao rompimento dos anéis aromáticos para formação de estruturas com valores de m/z menores do que o AM puro e, eventualmente, mineralização total.

Para um melhor entendimento da atividade catalítica do NTCPM/Au e das espécies oxidantes envolvidas nas reações de degradação do corante, estudou-se a interação desses materiais diretamente com 500 mM de H₂O₂.

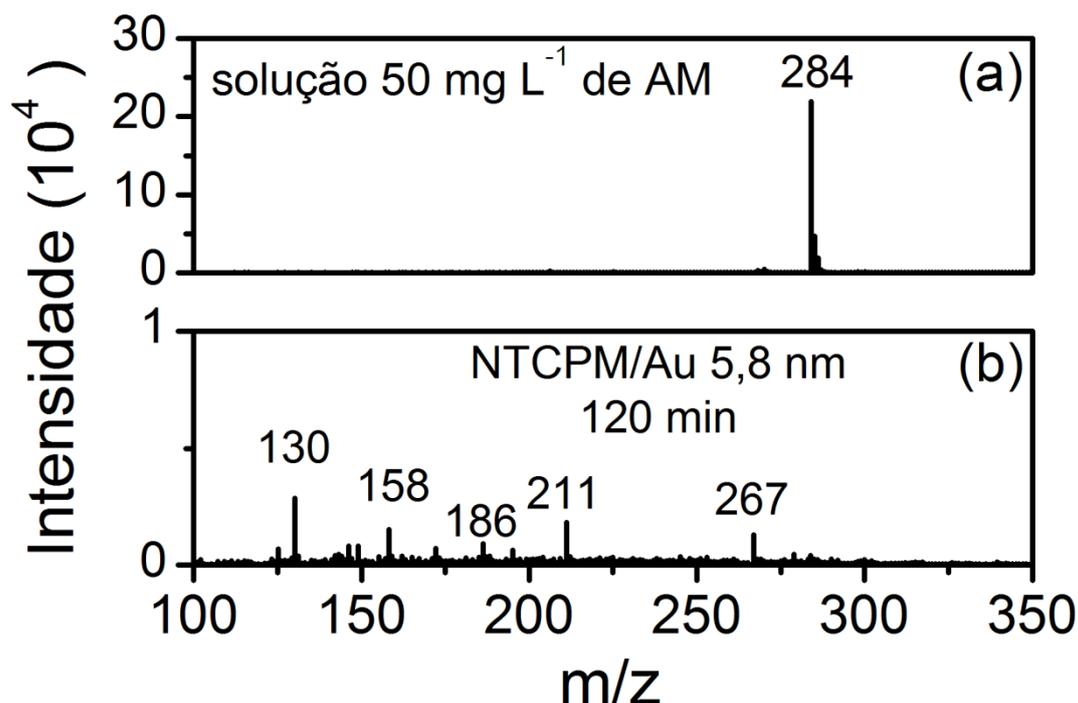


Figura 5.13. Espectros de massas (ESI-MS) das soluções de (a) azul de metileno antes da reação e (b) após 120 minutos de degradação com 500 mM H₂O₂ na presença de NTCPM/Au como catalisador.

A Figura 5.14.a mostra os resultados das análises termogravimétricas em ar do NTCPM/Au (polieletrólito) puro e após 120 minutos de reação com H₂O₂. Claramente houve decréscimo do teor de resíduo do material tratado quando comparado com o material puro. Este resultado pode ser explicado pela lixiviação de nanopartículas de ouro para solução, tendo em vista que um colóide avermelhado foi observado durante a reação. Além disso, medidas de absorvância na região do visível da solução resultante do tratamento dos NTCPM/Au em H₂O₂ (Fig.5.14.b) confirmam a presença de nanopartículas de ouro livres devido ao aparecimento de uma banda centrada em 534 nm³⁷.

Os resultados de espectroscopia Raman e IV dos NTCPM/Au puros e tratados são mostrados na Fig.5.15. Os resultados demonstram que a interação com H₂O₂ não leva a modificações profundas na estrutura dos nanotubos de carbono, pois não observa-se alterações na posição ou intensidade relativa das bandas entre os materiais puros e tratados.

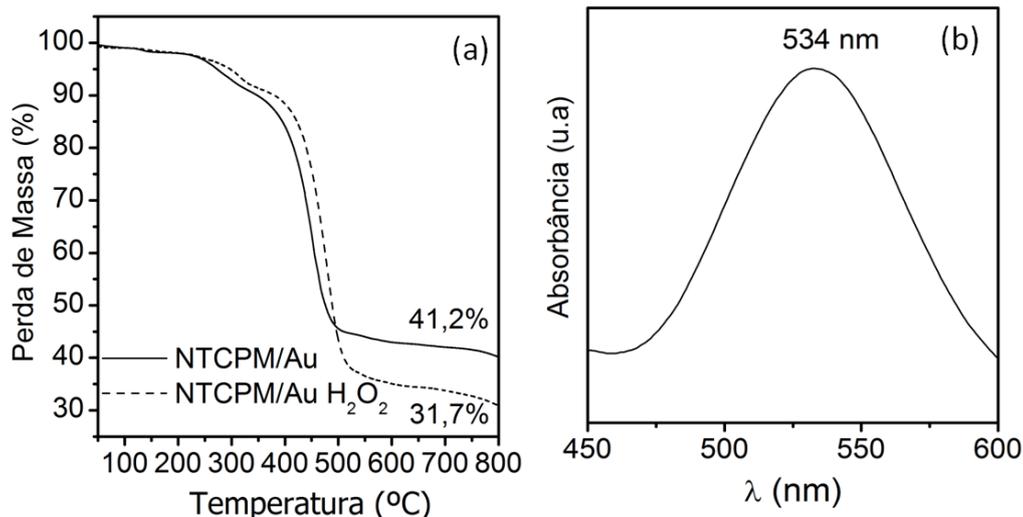


Figura. 4.14. (a) Análise termogravimétrica do NTCPM/Au puro e tratado com 500 mM H₂O₂ por 120 minutos, (b) espectro visível da solução após tratamento.

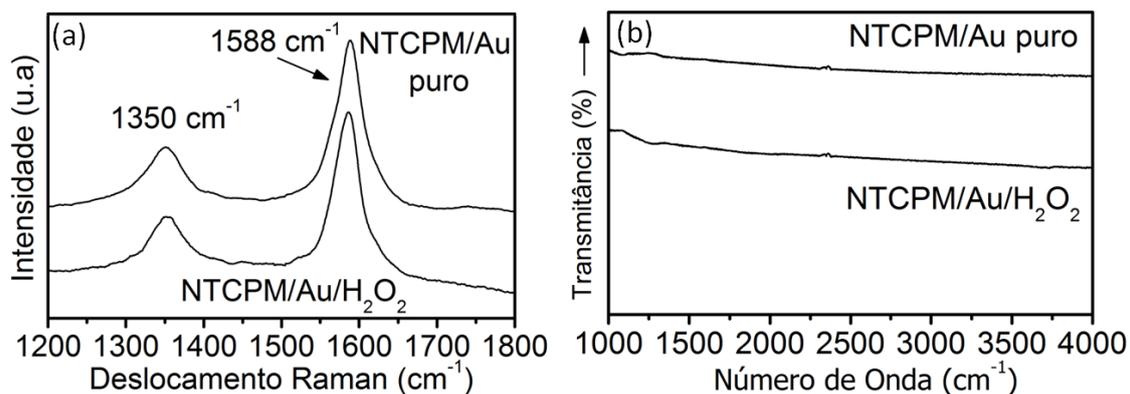


Figura 5.15. (a) Espectro Raman e (b) infravermelho do NTCPM/Au puro e tratado com 500 mM H₂O₂ por 120 minutos.

Diversos estudos têm demonstrado que materiais carbonosos, de morfologia irregular, assim como os nanotubos de carbono, podem atuar como surfactantes naturais, agindo como materiais de interface entre fluídos imiscíveis^{38, 39}. A Figura 5.16 apresenta os resultados das micelas produzidas pelos NTCPM/Au (10 mg) em sistemas bifásicos água/ciclohexano. A Fig 5.16.a mostra micelas do tipo água/ciclohexano em proporção 1:4_{v/v}. Neste caso observa-se a fase aquosa revestida por nanotubos de carbono e distribuída na forma de esferas de diâmetro médio de 48 μm pela fase orgânica. Também é possível controlar a polaridade das micelas pela modificação da fração água/óleo. A Fig.516.b mostra imagens óticas das

micelas do tipo água/ciclohexano em proporção 4:1_{v/v}. Neste caso as micelas apresentam-se invertidas i.e. tendo a fase orgânica (ciclohexano) revestida por nanotubos de carbono, com um diâmetro médio de 70 μm, dispersas na fase aquosa.

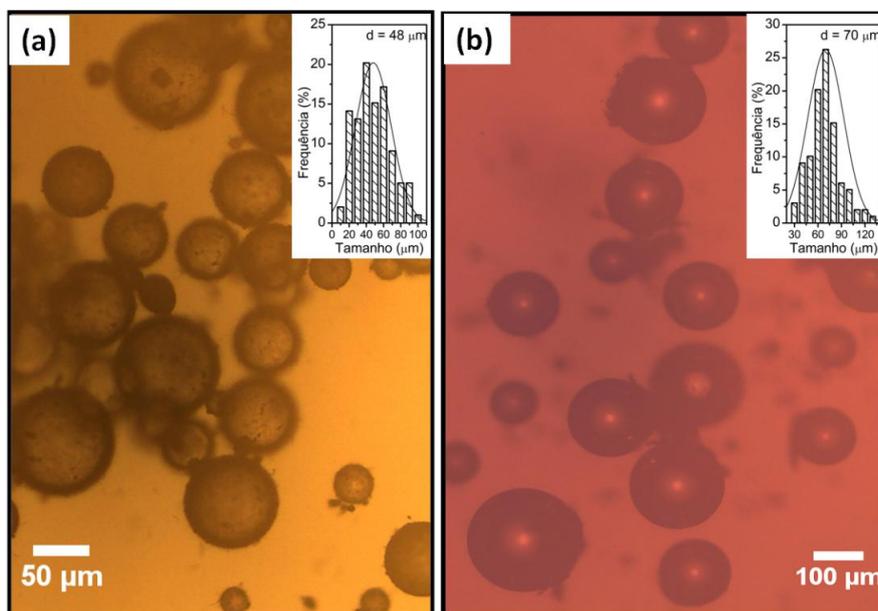


Figura 5.16 Micelas formadas pelos NTCPM/Au em sistemas bifásicos água:ciclohexano (a) água:ciclohexano 1:4_{v/v} e (b) água:ciclohexano 4:1_{v/v}.

O aumento da área de contato entre as duas fases imiscíveis, devido à formação de pequenas micelas, pode ser útil em reações interfaciais, como mencionado por diversos trabalhos³⁸. O comportamento catalítico dos NTCPM/Au em reações de oxidação em sistemas bifásicos foi avaliado nas mesmas condições experimentais das micelas mostradas na Fig.5.16. No entanto, utilizou-se uma solução de 500 mM de H₂O₂ como fase aquosa e uma solução 10 mM de PBN em ciclohexano como fase orgânica. A Figura 5.17.a,b mostra os espectros de EPR das soluções orgânicas após 10 minutos de contato entre as duas fases. Pode-se observar que tanto na micela água/óleo 1:4 (Fig.5.17.a) como na micela invertida água/óleo 4:1 (Fig.5.17.b) houve aparecimento de sinais associados a espécies paramagnéticas na solução contendo 10 mM de PBN. Estes sinais podem ser atribuídos a formação de adutos entre radicais $\cdot\text{OH}$ (hidroxil) e PBN, que atua como armadilha de spin^{18, 40, 41}. Além disso, nota-se forte similaridade entre os espectros de EPR dos sistemas catalisados por NTCPM/Au e a reação de Fenton clássica, efetuada

em sistema água/óleo 1:4 juntamente com 2% de álcool polivinílico (surfactante), Fig.5.17.c. Desse modo, os experimentos de EPR apresentam fortes evidências de que os nanotubos de carbono decorados com baixos tamanhos de partícula de Au atuam como catalisadores do tipo Fenton, além de possibilitar a transferência dos radicais para fase orgânica, devido o comportamento anfifílico, como esquematizado na Fig.4.17.d.

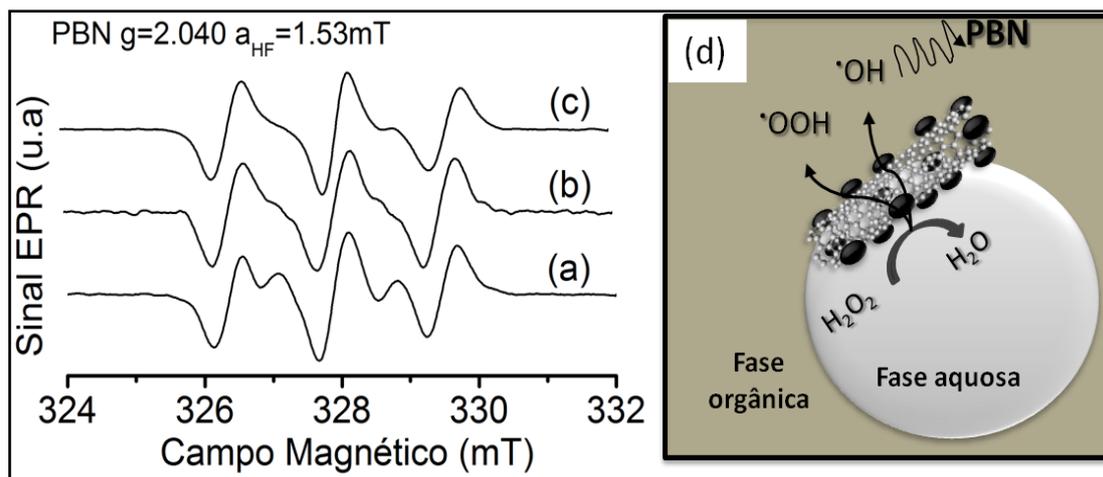


Figura 5.17 Espectros de EPR das soluções de ciclohexano contendo 10 mM de PBN na presença de (a) sulfato ferroso amoniacal em micela água:ciclohexano 1:4_{v/v}, (b) NTCPM/Au em micela água:ciclohexano 1:4_{v/v}, (c) NTCPM/Au em micela água:ciclohexano 4:1_{v/v} e (d) esquema de transferência de radicais em micela água/óleo.

Os dados apresentados acima sugerem que os NTCPM/Au são eficientes catalisadores do tipo Fenton, i.e. produção de radicais hidroxil ($\cdot OH$) pela redução do H_2O_2 . A Fig.5.18 mostra o provável mecanismo de reação. A primeira etapa do processo compreende a redução do peróxido de hidrogênio catalisada pelas nanopartículas de Au. O potencial padrão redox do par Au^{3+}/Au^0 ($E^0 = 1,8\ V$) é compatível com o mecanismo proposto. Além disso, estes radicais atuam como oxidantes fortes e poucos específicos, que reage com uma grande variedade de compostos orgânicos devido ao alto potencial padrão de redução ($E^0 = 2,8\ V$), podendo oxidar/degradar a molécula de azul de metileno. Os radicais $\cdot OH$ gerados não se apresentam ligados às nanopartículas de ouro ou aos NTCPM, mas ficam livres em solução, explicando a cinética de degradação do AM de pseudo-ordem zero e a

possibilidade de transferência de fase. Na etapa seguinte, os átomos de Au⁰ são novamente regenerados, fechando o ciclo catalítico, pela reação de oxidação do H₂O₂, levando da formação de radicais perhidroxil, e também apresenta potencial de reação positivo. É importante ressaltar que o mecanismo proposto está de acordo com algumas publicações recentes, que demonstram a possibilidade de produção de radicais hidroxil e a oxidação de substratos orgânicos pelas nanopartículas de Au em sistemas contendo H₂O₂⁵,
18, 42, 43

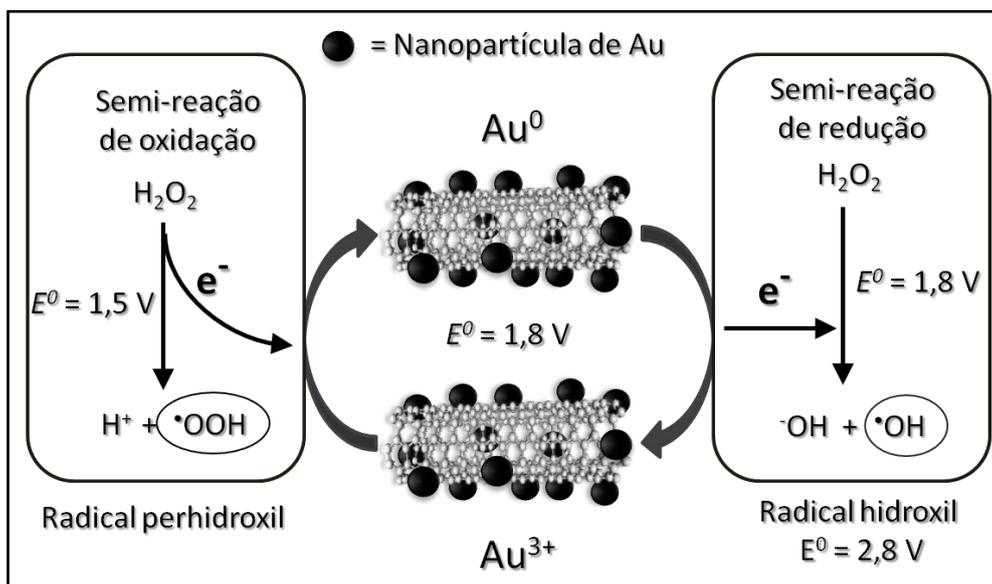


Figura 5.18 Proposta para o mecanismo de formações dos radicais nos nanotubos de carbono decorados com Au.

Tendo em vista que ouro metálico foi inicialmente considerado inativo para catálise, e que posteriormente foi demonstrado que o ouro, de tamanho nanométrico (< 10 nm), é eficiente catalisador na oxidação de CO⁴⁴, inúmeras reações de oxidação na presença de catalisadores de ouro têm sido relatadas¹². Além disso, alguns trabalhos têm se preocupado com os efeitos de envenenamento de nanopartículas de Au durante a oxidação. Tem sido relatado que, quando estão presentes moléculas que contém bases moles como tiocianato, tiouréia e cisteína, o catalisador sofre forte desativação por envenenamento⁴⁵.

Como um dos objetivos do presente trabalho visa a remoções de compostos sulfurados do petróleo, notadamente bases moles, com elevada densidade de carga negativa localizada no átomo de enxofre⁴⁶, a atividade dos

NTCPM/Au na adsorção e oxidação do corante azul de metileno foi investigada na presença de uma base mole (tiocianato), os resultados são mostrados na Fig.5.19. Percebe-se que, quando pequenas quantidade de tiocianato (1 mM) estão presente no meio reacional, ocorrem grandes modificações nos padrões de adsorção/oxidação do corante pelos NTCPM/Au. A capacidade de adsorção do corante pelos NTCPM/Au cai para ca. 22 mg_{AM}/g_{cat} na presença de tiocianato, que é próxima daquela obtida para os nanotubos sem ouro (17 mg_{AM}/g_{cat}). Esses resultados sugerem que as moléculas de tiocianato ocupam os sítios de Au que antes estavam disponíveis para a adsorção de parte das moléculas do corante. Embora tanto a molécula do corante como o tiocianato apresentam átomos de enxofre, existem diferença com relação à densidade de carga deste átomo nessas estruturas. Na molécula de AM o átomo de enxofre apresenta-se parcialmente positivo enquanto que na molécula de tiocianato o enxofre tem grande densidade de carga negativa. Assim, o átomo de enxofre no AM é uma base mais fraca do que no SCN para o Au. Além disso, nota-se que a oxidação do corante praticamente não ocorre em solução 1 mM de NaSCN e 500 mM de H₂O₂. Este efeito de envenenamento das NPs Au aparentemente pode ser explicado pelo fato das moléculas de :SCN⁻, pré-adsorvidas, bloquearem estericamente os sítios de Au, e assim impedindo reações com H₂O₂. Entretanto alguns estudos experimentais e teóricos mais detalhando têm demonstrado que, uma base mole, mesmo em pequenas quantidades, pode levar a perturbações das propriedades eletrônicas das nanopartículas de ouro, através de interações superficiais de longo alcance, que acabam tendo efeito extremamente negativo na atividade catalítica das NPs em reações de oxidação ⁴⁵.

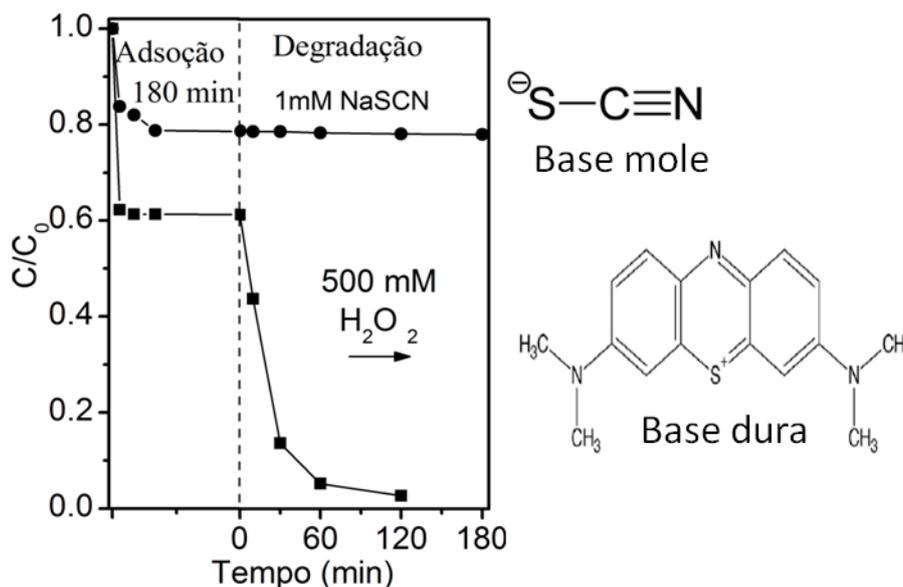


Figura 5.19 Cinética de adsorção e degradação de AM com NTC/Au na ausência e presença de 1mM de tiocianato de sódio.

Nesse contexto, os resultados apresentados indicam que os NTC/Au não podem catalisar reações de oxidação de moléculas orgânicas que contenham bases moles via reação de Fenton. Em outras palavras, esses materiais não poderão atuar como catalisadores em reações de dessulfurização oxidativa, que será melhor explorado no próximo capítulo.

5.5. Conclusões

Os estudos revelaram que, nanotubos de titanato e de carbono, decorados com partículas de Au de diâmetro próximo de 5,9 nm, podem atuar como eficientes catalisadores em reações de oxidação.

A atividade catalítica dos nanotubos de titanato foi atribuída à formação de espécies radiculares do tipo superóxido ($O_2^{\cdot-}$), originadas pela interação de H_2O_2 em sítios lábeis de Ti(IV). Para os nanotubos de carbono decorados com Au, o efeito catalítico foi explicado com base na formação de radicais livres hidroxil ($\cdot OH$), característico dos processos Fenton. Além disso, a presença de bases moles provocou um efeito fortemente negativo na atividade catalítica das NPs de Au.

5.6. Referências Bibliográficas.

1. B. P. C. Hereijgers, R. F. Parton, B. M. Weckhuysen, *Acs Catalysis*, 2011, **1**, 1183-1192.
2. H. Liu, P. Liu, K. You, H. a. Luo, *Catalysis Communications*, 2010, **11**, 887-891.
3. J. Ni, W.-J. Yu, L. He, H. Sun, Y. Cao, H.-Y. He, *Green Chemistry*, 2009, **11**, 756-759.
4. H. Song, G. Li, X. Wang, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **120**, 346-350.
5. R. Martin, S. Navalon, J. J. Delgado, J. J. Calvino, *Chem.A Eur. J.*, 2011, **17**, 9494-9502.
6. K. L. Antcliff, E. Griffiths, E. Giamello, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 4306-4316.
7. F. Bonino, A. Damin, G. Ricchiardi, M. Ricci, G. Spano, R. D'Aloisio, A. Zecchina, C. Lamberti, C. Prestipino, S. Bordiga, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 3573-3583.
8. L. Y. Kong, G. Li, X. S. Wang, *Catalysis Letters*, 2004, **92**, 163-167.
9. S. Bordiga, A. Damin, F. Bonino, G. Ricchiardi, *Angew. Chem.Int. Ed.*, 2002, **41**, 4734-4737.
10. D. V. Bavykin, A. A. Lapkin, P.K. Plucinski, L.T.Murciano, *Top. Catal.*, 2006, **39**, 151-160.
11. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chemistry Letters*, 1987, 405-408.
12. V. Caps, *Actualite Chimique*, 2010, 18-22.
13. T. Ishida, H. Watanabe, T. Bebeko, T. Akita, M. Haruta, *Appl. Catal.A*, 2010, **377**, 42-46.
14. Y. Jin, D. Zhuang, N. Yu, H. Zhao, Y. Ding, *Mico. Meso. Mater.*, 2009, **126**, 159-165.
15. C. Shang, Z. P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 9938-9947.
16. P. Landon, P. J. Collier, A. J. Papworth, C. J. Kiely, *Chem. Commun.*, 2002, 2058-2059.
17. Y. Cheneviere, V. Caps, A. Tuel, *Appl. Catal.A.*, 2010, **387**, 129-134.
18. S. Navalon, R. Martin, M. Alvaro, H. Garcia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 8403-8407.
19. L. Xiong, W. Sun, Y. Yang, C. Chen, J. Ni, *J. Coll. Int. Sci.*, 2011, **356**, 211-216.
20. K. Hu, X. Xiao, X. Cao, R. Hao, X. Zuo, X. Zhang, *J. Hazar. Mater.*, 2011, **192**, 514-520.
21. F. G. E. Nogueira, J. H. Lopes, A. C. Silva, M. Goncalves, A. S. Anastacio, K. Sapag and L. C. A. Oliveira, *Applied Clay Science*, 2009, **43**, 190-195.
22. C. S. Castro, M. C. Guerreiro, L. C. A. Oliveira, M. Goncalves, A. S. Anastacio M. Nazzarro, *Appl. Catal. A.*, 2009, **367**, 53-58.
23. V. N. Shetti, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Mol. Catal.A*, 2004, **210**, 171-178.
24. R. Bal, K. Chaudhari, D. Srinivas, S. Sivasanker, *J. Mol. Catal.A*, 2000, **162**, 199-207.
25. A. Riss, T. Berger, S. Stankic, J. Bernardi, E. Knoezinger, O. Diwald, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, **47**, 1496-1499.
26. A. Riss, M. J. Elser, J. Bernardi, O. Diwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6198-6206.
27. S. Heinrich, M. Plettig, E. Klemm, *Catalysis Letters*, 2011, **141**, 251-258.
28. D. Srinivas, P. Manikandan, R. Kumar, P. Ratnasamy, *J. Catal.*, 2003, **217**, 160-171.
29. M. Nag, S. Ghosh, R. K. Rana, S. V. Manorama, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 2881-2885.
30. G. Tozzola, M. A. Mantegazza, G. Ranghino, G. Petrini, S. Bordiga, G. Ricchiardi, C. Lamberti, R. Zulian, A. Zecchina, *Journal of Catalysis*, 1998, **179**, 64-71.
31. A. Gajovic, I. Friscic, M. Plodinec, D. Ivekovic, *J. Mol. Struc.*, 2009, **924-26**, 183-191.
32. X. M. Sun, Y. D. Li, *Chemistry-a European Journal*, 2003, **9**, 2229-2238.
33. B. C. Viana, O. P. Ferreira, J. Mendes, O. L. Alves, *Vib. Spec.*, 2011, **55**, 183-187.
34. R. Wang, F. Yu, G. Zhang, H. Zhao, *Catalysis Today*, 2010, **150**, 37-41.
35. E. Lorencon, R. G. Lacerda, L. O. Ladeira, R. R. Resende, A. S. Ferlauto, U. Schuchardt, R. M. Lago, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, **105**, 953-959.
36. F. C. C. Moura, J. D. Ardisson, J. D. Fabris, R. M. Lago, *Appl. Catal.B*, 2008, **83**, 131-139.
37. V. Amendola, M. Meneghetti, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 4277-4285.
38. H. Yi, H. Song, X. Chen, *Langmuir*, 2007, **23**, 3199-3204.
39. M. Shen, D. E. Resasco, *Langmuir*, 2009, **25**, 10843-10851.
40. R. J. Elias, A. L. Waterhouse, *J. Agricultural and Food Chemistry*, 2010, **58**, 1699-1707.
41. G. Damian, D. Petrisor, V. Miclaus, *J. Optoelec. Adv. Mater.*, 2007, **9**, 1010-1013.
42. Y.F. Han, N. Phonthammachai, K. Ramesh, Z. Zhong, *Environ.Sc.Tech.*, 2008, **42**, 908-912.
43. S. Navalon, M. Miguel, R. Martin, M. Alvaro, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2218-2226.
44. V. Bondzie, S. C. Parker, C. T. Campbell, *Catal. Lett.*, 2011, **141**, 1721-1721.
45. D. Wang, T. Dong, X. Shi, Z. Hao, *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, **28**, 148-152.
46. C. S. Song, *Catalysis Today*, 2003, **86**, 211-263.

Capítulo 6. Utilização de Nanotubos Decorados com Au e Nanotubos de Titanato na Remoção de Compostos Sulfurados em Matriz Simulada de Petróleo

Resumo:

Nesta etapa do trabalho, os nanotubos de carbono decorados com ouro (NTC/Au) e os nanotubos de titanato (TiNTs) foram aplicados na remoção de compostos de enxofre (dibenzotiofeno) em uma matriz simulada de petróleo (cicloexano). Duas formas diferentes de abordagens foram testadas, a remoção de enxofre através da adsorção e da dessulfurização oxidativa.

Os estudos de adsorção de dibenzotiofeno (DBT) mostraram que os nanotubos de carbono puros apresentavam capacidades de adsorção próximas das reportadas para os carvões convencionais, tipicamente $3 \text{ mg}_{\text{enxofre}}/\text{g}$, interagindo fracamente com as moléculas de DBT. Além disso, somente os NTC/Au com baixos tamanhos de partículas, produzidos pelo método do sal polieletrólito, apresentaram um aumento expressivo na capacidade de adsorção de enxofre, devido a interações específicas entre Au e DBT, confirmadas através de análises termogravimétricas.

Nas reações de dessulfurização oxidativa (ODS) de dibenzotiofeno pelos NTCPM/Au pode-se constatar através das medidas cromatográficas e da evolução de gás durante a reação que as moléculas de DBT envenenam os catalisadores de ouro, bloqueando a reação com H_2O_2 , que leva à produção de radicais, e possivelmente ativando mecanismo de decomposição do peróxido em H_2O e $\text{O}_{2(\text{g})}$.

As reações ODS na presença de TiNTs indicaram ausência de atividade catalítica para os Na-TiNTs. Esses resultados foram explicados com base na menor capacidade de produção de radicais e capacidade de adsorção de DBT pelos titanatos de sódio quando comparados com os de hidrogênio. Por outro lado, os H-TiNTs mostram excelente desempenho catalítico, mesmo sob condições suaves de reação, com elevado número de *turnover* e alta taxa de recuperação. Pelas análises Raman dos catalisadores após reação ODS, constatou-se a formação de uma fase TiO_2 anatásio, por sua vez atribuída aos efeitos de desativação do catalisador em altas concentração de H_2O_2 e elevadas temperaturas. Os estudos mostraram que a reação apresenta uma cinética de pseudo primeira ordem com relação ao DBT e ao catalisador, ordem negativa em relação ao H_2O_2 e uma energia de ativação de 46,2 kJ/mol.

6.1. Introdução

Nos últimos anos, a retirada de enxofre dos combustíveis líquidos (dessulfurização) tem recebido considerável atenção por parte da comunidade científica e pelas indústrias de refino de petróleo, devido às regulamentações ambientais, cada vez mais restritivas, sobre o conteúdo máximo de enxofre nos combustíveis ^{1, 2}. O enxofre presente nos combustíveis, quando queimado, é convertido em gases tóxicos, SO_x, contribuindo para formação de chuva ácida. Além disso, estes compostos reduzem acentuadamente a atividade dos catalisadores de metal nobre, notadamente os de platina e paládio, utilizados pelas indústrias de refino nos processos de reforma catalítica e isomerização, de custo muito elevado ³.

As legislações na Europa e nos EUA definiram a quantidade máxima de enxofre presente na gasolina e no diesel em 2005 em 50 ppm de enxofre (partes por milhão em peso) ⁴. Atualmente o teor de enxofre do diesel nos EUA, Europa e Japão é de cerca de 10-15 ppm ^{1, 2}. Recentemente, no Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabeleceu especificações que impõem novos limites ao teor de enxofre nos combustíveis. Espera-se que até 2014 o limite máximo de enxofre na gasolina comercial seja de 50 ppm, e que os mesmos limites sejam alcançados em relação ao diesel em 2012, o que representa uma redução significativa dos atuais 500 ppm no diesel metropolitano e 1000 ppm na gasolina ^{5, 6}.

As tecnologias atualmente utilizadas pelas indústrias de refino de petróleo para remoção dos compostos de enxofre são baseadas na hidrodessulfurização (HDS). Sendo um processo que utiliza catalisadores de elevado custo, que operam a altas pressões de hidrogênio (20-100 atm) e elevadas temperaturas (300-400 °C) ^{7, 8}. Além dos processos HDS serem bastante onerosos para a remoção de enxofre de óleos combustíveis, também mostram-se pouco eficazes na remoção de compostos de enxofre aromáticos volumosos, tais como, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno. Esses compostos de baixa reatividade representam grande fração do enxofre no petróleo, dificultando a redução dos níveis de enxofre abaixo de 50 ppm, não atingindo os níveis de combustível “ultra-limpos” (menos que 2 ppm de enxofre) ⁸⁻¹⁰.

Nesse contexto, alguns métodos complementares aos processos HDS estão sendo extensivamente estudados ¹⁰⁻¹³. Entre os mais promissores, a dessulfurização oxidativa (ODS) destaca-se por sua eficiência e baixo custo, uma vez que pode ser efetuada a temperatura e pressão ambiente ¹³⁻¹⁵. No processo ODS, os compostos refratários organosulfurados são oxidados às suas sulfonas ou sulfóxidos correspondentes, os quais são posteriormente removidos por simples extração, adsorção, destilação ou decomposição (Fig.6.1).

Um dos oxidantes investigados é o peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , devido ao seu baixo custo, compatibilidade ambiental, e disponibilidade comercial ¹⁶. Além do agente oxidante, são necessários catalisadores para promover a ativação do peróxido de hidrogênio em espécies de oxigênio reativas, aumentando a velocidade de remoção dos compostos de enxofre. Vários catalisadores podem ser empregados, tais como ácido acético, ácido fórmico ou heteropoliácidos ^{1, 17-19}. Esses catalisadores homogêneos são difíceis de separar dos produtos da reação, limitando sua capacidade de reciclagem. Como resultado, a utilização de novos catalisadores heterogêneos para a ativação de H_2O_2 , constitui o maior desafio para a viabilização do processo ODS ^{18, 19}.

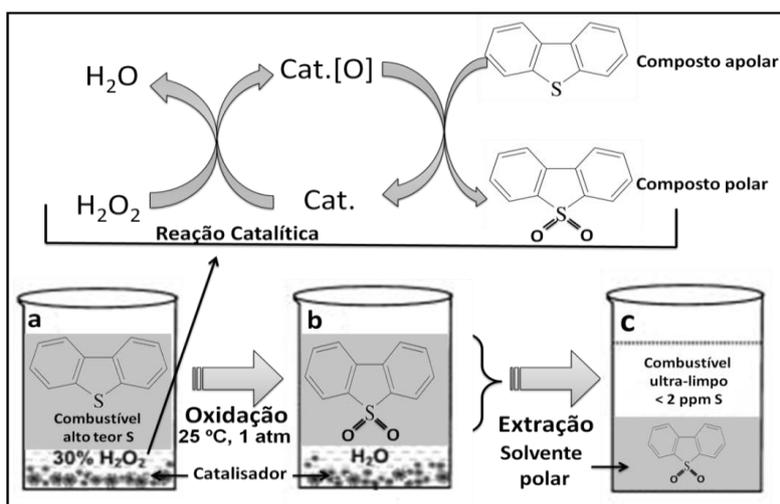


Figura 6.1. Oxidação catalítica e extração de moléculas que contêm enxofre presentes no petróleo: a) antes de oxidação; b) durante a oxidação; c) após a oxidação com um solvente extrator polar.

6.2. Parte experimental

6.2.1. Testes de adsorção

Inicialmente foi preparada uma solução de dibenzotiofeno (DBT) em ciclohexano para fornecer um teor de enxofre de 500 ppm (500 partes por milhão em peso). Os experimentos de adsorção de DBT foram realizados em sistema fechado a temperatura ambiente. Tipicamente, 50 mg de adsorvente foi deixado em equilíbrio com 5 mL (3,80 g) da solução contendo enxofre por 24 horas. Após a adsorção, a solução resultante foi separada do adsorvente por filtração e a quantidade de enxofre medida por cromatografia gasosa. Em alguns casos foram efetuadas análises termogravimétricas (TGA) dos adsorventes, que foram recuperados e secos a temperatura ambiente por uma noite antes das medidas por TGA em atmosfera de N₂ em razões de aquecimento de 10 °C/min.

Para determinação dos sítios ácidos presentes nos materiais foram realizados experimentos de adsorção de vapores de piridina e monitorados por espectroscopia no infravermelho.

6.2.2. Reações de dessulfurização oxidativa (ODS)

Uma solução de dibenzotiofeno (DBT) em ciclohexano foi usada como fração simulada de gasolina. A concentração DBT na gasolina modelo foi fixada para fornecer um teor de enxofre de 500 ppm. As reações foram realizadas em um balão de duas bocas imerso em um banho de água a temperatura controlada e equipado com um condensador de refluxo.

Para as reações de dessulfurização oxidativa utilizando nanotubos de carbono decorados com ouro, cerca de 20 mg de catalisador foram adicionados ao reator juntamente com 8 mL de gasolina modelo, a reação teve início quando 2 mL de solução 2 molar de H₂O₂ foi adicionado a mistura sob agitação. O volume de gás liberado foi monitorado periodicamente através do deslocamento de água em uma bureta. Após 5 horas de reação, a fase

orgânica contendo ciclohexano (fase superior) foi analisada por cromatográfica gasosa.

Nas reações ODS utilizando nanotubos de titanato como catalisadores, tipicamente 20 mL de gasolina modelo foram adicionadas ao reator. Nanotubos de titanato foram utilizados como catalisador numa concentração de 6 g L^{-1} de gasolina. A oxidação de dibenzotiofeno teve início quando foram adicionados ao sistema 20 mL de acetonitrila contendo H_2O_2 em uma proporção molar de 15:1 H_2O_2 /enxofre (O/S). Durante a reação, foram retiradas alíquotas da fase ciclohexano e a concentração de enxofre nessa fase foi monitorada por cromatografia gasosa. Ao final da reação, a fase contendo acetonitrila foi separada do catalisador e previamente tratada com dióxido de manganês para a decomposição do peróxido e com sulfato de sódio anidro para remover a água residual, para posterior análise cromatográfica.

Para comparação da atividade catalítica dos nanotubos de titanato, o mesmo procedimento foi efetuado na ausência de catalisador ou na presença de TiO_2 anatásio.

Em um novo experimento, efetuou-se uma estimativa do *turnover number* dos H-TiNTs na reação de oxidação do DBT. O experimento foi efetuado em 100 mL de solução de acetonitrila contendo 1500 mg L^{-1} de enxofre na forma de DBT, juntamente com 50 mg de H-TiNT a 25°C . A reação teve início quando foram adicionados $48,2\text{ }\mu\text{L H}_2\text{O}_2\text{ 10M}$ ao sistema. A mesma quantidade de H_2O_2 foi periodicamente adicionada, quando visualmente os titanatos retornavam para coloração branca. Ao fim de três dias de reação, a quantidade de DBT não oxidado foi determinada por cromatografia gasosa.

6.3. Caracterização dos materiais

Cromatografia gasosa

As análises do teor de enxofre em solução orgânica foram realizadas em um cromatografo gasoso, com detector de ionização de chama (FID), de marca Shimadzu (modelo CG 9A) no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG.

As outras técnicas de análise e caracterização utilizadas neste capítulo foram às mesmas dos capítulos anteriores.

6.4. Resultados e Discussão

Teste de adsorção

Antes dos experimentos de dessulfurização oxidativa, estudou-se os efeitos de adsorção do DBT nos diferentes materiais sintetizados. A Figura 6.2.a mostra a capacidade de adsorção de DTB para os nanotubos de carbono (NTC) puros, decorados com Au e nanotubos de titanato (TiNTs). Pode-se notar que os NTCPS e NTCPM purificados apresentam capacidades de adsorção bem semelhantes de 3,5 e 3,1 mg_S/g_{NTC}, respectivamente. Estes resultados encontram-se em bom acordo com capacidade de adsorção relatada na literatura para amostras de carvão convencionais^{20, 21}. Desse modo, as forças de adsorção do DBT em NTC possivelmente têm origem em interações fracas e pouco específicas entre a superfície grafítica dos adsorventes e os elétrons π dos anéis aromáticos do composto de enxofre, como mostrado na Fig.6.2.b.

Além disso, não observa-se um aumento expressivo na capacidade de adsorção de enxofre para os nanotubos decorados com nanopartículas de Au com elevado diâmetro, produzidos pelos métodos da redução espontânea²², refluxo²³ ou fotoquímico²⁴. Por outro lado, quando os NTC apresentam-se decorados com baixos tamanhos de partículas de Au (< 6 nm), a capacidade de adsorção de enxofre aumenta para ca. 11 mg_S/g_{NTC}. Esses resultados podem ser atribuídos a um novo efeito de adsorção, proveniente da interação ácido-base, específica, entre os átomos de S do DBT e Au⁰, como mostrado na Fig.6.2.b.

Os nanotubos de titanato, por sua vez, mostram menores capacidades de adsorção de DBT do que os NTC puros, que têm valores de 1,5 e 0,38 mg_S/g nos H-TiNTs e Na-TiNTs, respectivamente.

Para uma melhor compreensão da natureza dos sítios ácidos nos materiais efetuaram-se experimentos de adsorção de piridina, como mostrado nos espectros infravermelho da Fig.6.3.

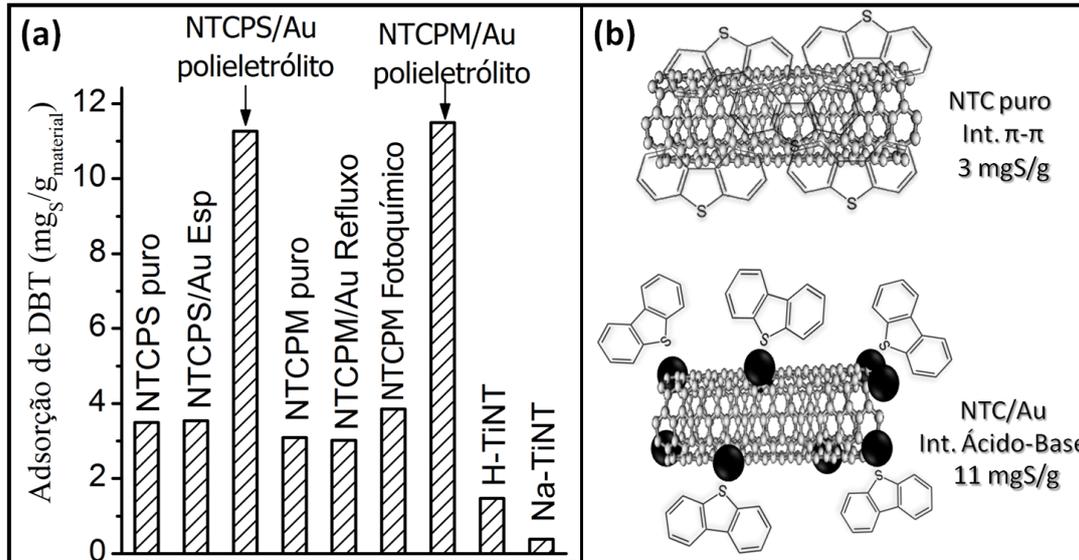


Figura 6.2. (a) Capacidade de adsorção de DBT para os diferentes materiais e (b) esquema de interação do DBT com NTC puros e decorados com Au.

De acordo com a literatura ^{25, 26}, os sinais em torno de 1540-1548 cm⁻¹ e 1440–1460 cm⁻¹ são característicos de piridina (py) adsorvida em sítios ácidos de Brønsted (py-H⁺) e Lewis (py-L), respectivamente. No espectro IV dos NTC purificados não foram observadas bandas de piridina adsorvida, indicando ausência de sítios ácidos. Contudo, no espectro IV da amostra de referência, formada apenas por nanopartículas de Au livres adsorvidas com piridina, sintetizada pelo método de Brust ²⁷, ocorre o aparecimento de uma banda larga, centrada em 1445 cm⁻¹, atribuída a sítios ácidos de Lewis, provenientes da interação da piridina com a superfície do ouro. Bandas similares podem ser encontradas nos espectros de todos os NTCPM/Au, sugerindo a existência de sítios ácidos de Lewis, superficialmente disponíveis devido ao Au em todos os materiais. Nos espectros IV dos nanotubos de titanato adsorvidos com piridina, apenas nos H-TiNTs encontram-se bandas em ca. 1444, 1490 e 1545 cm⁻¹, caracterizando sítios ácidos de Lewis, sítios de média força (B+L) e grupos ácido de Brønsted, respectivamente ²⁸. A ausência de grupos ácidos nos Na-TiNTs pode explicar a menor capacidade de adsorção de enxofre neste material, quando comparado com os H-TiNTs. Contudo os experimentos de adsorção de piridina não oferecem informações satisfatórias sobre as diferentes capacidades de adsorção dos NTCPM/Au.

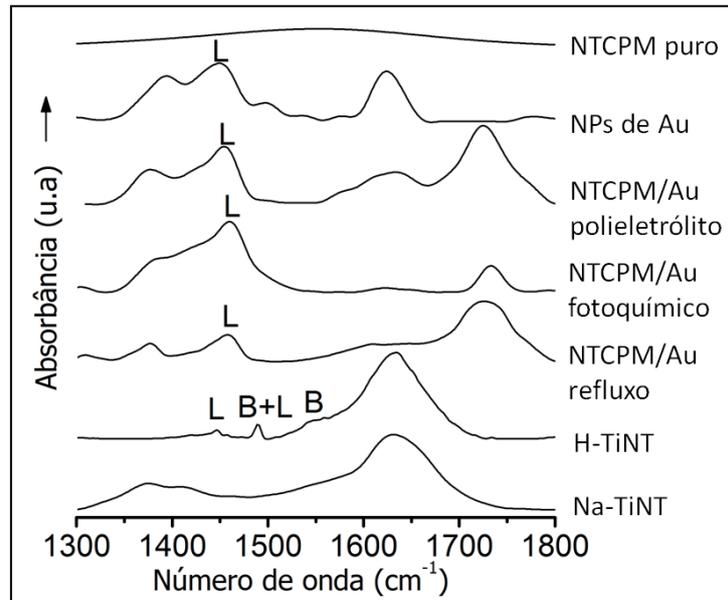


Figura 6.3. Espectro infravermelho de piridina adsorvida no diferentes materiais.

A Fig.6.4 apresenta os resultados da termodesorção de DBT nos NTCPM puros e decorados com Au pelos diferentes métodos. A termodesorção de DBT pode ser revelada através da subtração das derivadas de perda de massa entre os respectivos materiais adsorvidos e não-adsorvidos com DBT. Para os NTCPM (Fig.6.4.a) nota-se apenas um pico de desorção em torno de 152 °C. Com base no ponto de ebulição do DBT puro, obtido nas mesmas condições experimentais, que é de 240 °C, esta perda de massa deve representar a remoção desta espécie, adsorvida fracamente na superfície do carbono. No caso dos NTC decorados com Au observam-se duas regiões de perda de massa. Os sinais em temperaturas mais baixas (200-300°C) podem estar associados à termodesorção e a decomposição parcial de DBT em sítios ácidos, como o caso do Au. Em seguida, as espécies removidas em temperaturas mais altas (300-600 °C) são possivelmente os produtos das reações de superfície, fortemente quimiossorvidas nas NPs de Au ¹². Uma maior área sobre a curva, em regiões de temperatura superiores a 300 °C, claramente demonstra os NTCPM/Au, produzidos pelo método do sal polieletrólito, têm um efeito de superfície maior do que os demais materiais decorados, devido ao baixo diâmetro das NPs de Au, explicando a maior

capacidade de adsorção. Além disso, as áreas das curvas apresentam boa concordância com a porcentagem de DBT adsorvido pelos materiais.

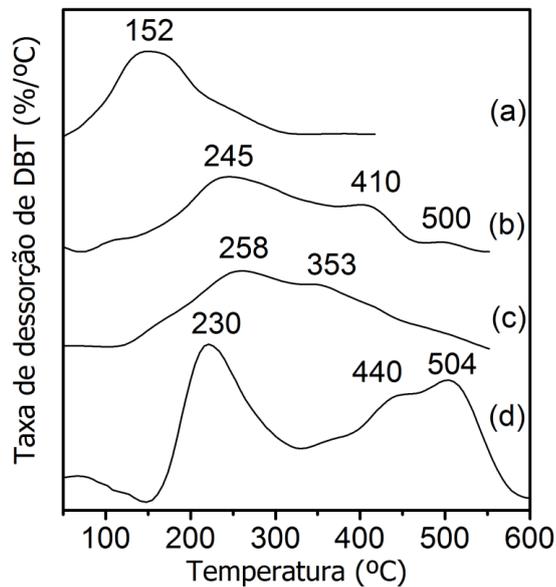


Figura 6.4. Análise térmica para dessorção de DBT nos (a) NTCPM purificados, (b) NTCPM/Au fotoquímico, (c) NTCPM/Au refluxo e (d) NTCPM/Au polieletrólito.

Reações de dessulfurização oxidativa (ODS)

No capítulo anterior foi demonstrado que os nanotubos de carbono decorados com Au (< 6 nm) e os nanotubos de titanato são eficientes catalisadores nas reações de degradação/oxidação de azul de metileno na presença de H₂O₂ como oxidante. Contudo, a utilização de peróxido de hidrogênio, na oxidação de compostos orgânicos sulfurados no petróleo, inevitavelmente envolve um sistema bifásico polar/apolar, no qual os compostos contendo enxofre estão presentes na fase de apolar e o peróxido de hidrogênio na fase polar. Se a fase polar é composta apenas de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio, o sistema catalítico apresentará forte limitação por transferência de massa, devido à baixa solubilidade dos compostos sulfurados em água ¹⁴. A abordagem mais comum para esse sistema é a utilização de catalisadores anfifílicos, onde o catalisador atua na interface entre as fases, tanto como agente emulsificante, aumentando a área interfacial, como um oxidante. Essa proposta será utilizada na oxidação do

DBT pelos nanotubos de carbono decorados com Au, como representado na Fig.6.5.a. Por outro lado, os problemas de transferência de massa entre fases imiscíveis podem ser parcialmente solucionados através da extração/oxidação simultânea, Fig.6.5.b. Nesse caso, os compostos de enxofre são inicialmente transferidos para fase polar por extração líquido-líquido. Em seguida, esses compostos podem ser convertidos em moléculas de alta polaridade, insolúveis em fase orgânica, por oxidação catalítica ¹⁹.

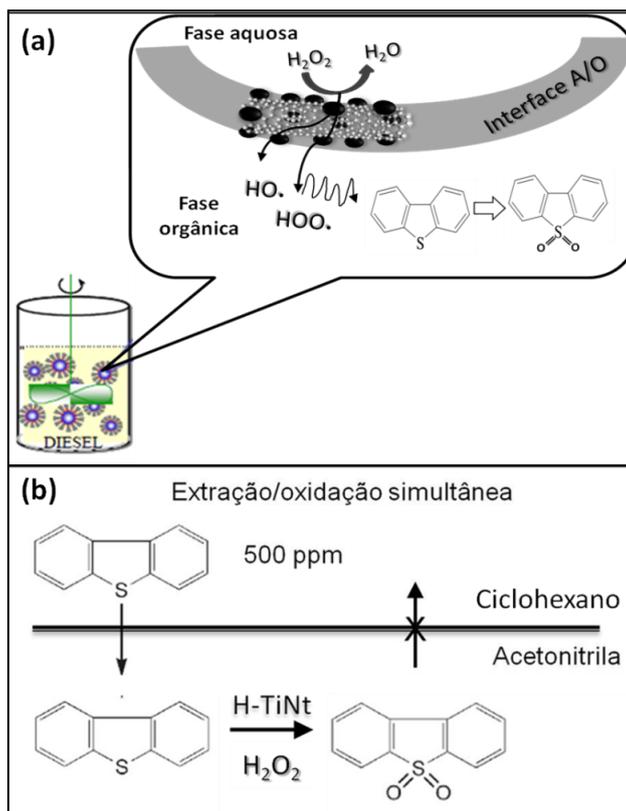


Figura 6.5. Esquema proposto para oxidação de DBT utilizando (a) NTC/Au e (b) TiNT como catalisadores.

A Figura 6.6 mostra os resultados da reação ODS utilizando-se NTCPM/Au, produzidos pelo método do sal polieletrólito, como catalisadores anfífilos. Pode-se constatar pela imagem de microscopia ótica da Fig.6.6.a que houve formação de micelas durante a reação. As micelas são compostas de uma fase aquosa (2 mL de solução 2 molar de H_2O_2), na forma de pequenas esferas, recobertas por NTCPM/Au e dispersas em 8 mL de ciclohexano com inicialmente 500 ppm de enxofre. As análises cromatográficas da solução de DBT após reação mostram uma pequena redução no teor de enxofre da

solução para aproximadamente 483 ppm. Além disso, não foi constatada a presença de sinais adicionais associados a algum intermediário oxidado nos perfis cromatográficos, indicando que a redução no teor de enxofre deve-se somente a efeitos de adsorção. A Fig.6.6.b mostra o volume de gás liberado durante a reação. É interessante notar que a evolução de gás cessa após 180 minutos de reação, atingindo aproximadamente 43,3 mL. Este valor é próximo da evolução de gás proveniente da decomposição total do peróxido de hidrogênio adicionado, segundo reação: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_{2(g)}$ (44,8 mL). Considerando os estudos de envenenamento dos NTCPM/Au por tiocianato (Capítulo 5), os resultados apresentados sugerem que os materiais decorados com Au também são envenenados pelas moléculas de DBT, e que possivelmente a interação do Au com bases moles bloqueia o mecanismo de redução do H_2O_2 para formação de radicais, mas ativa o mecanismo de decomposição do peróxido em H_2O e O_2 , como mostrado na Fig.6.6.c.

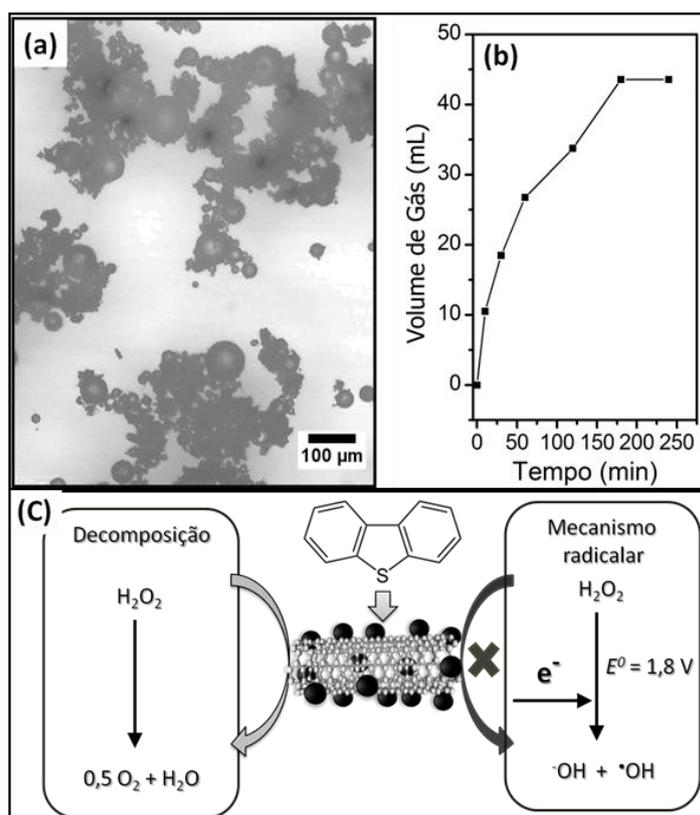


Figura 6.6. (a) Emulsão produzida pelos NTCPM/Au, (b) volume de gás liberado durante o teste de dessulfurização e (c) mecanismo de envenenamento do catalisador.

Além disso, a oxidação do DBT catalisada pelos NTCPM/Au mostrou resultados negativos mesmo em condições experimentais mais severas, como por exemplo, na reação direta entre DBT, H_2O_2 e NTCPM/Au em acetonitrila (álcool etílico, acetona, THF) mesmo em temperaturas de 60 °C ou sob aquecimento por microondas.

Apesar disso, os nanotubos de titanato mostraram resultados promissores nas reações ODS. A Figura 6.7 ilustra os resultados obtidos para dessulfurização oxidativa de dibenzotiofeno a 60 °C na ausência de catalisador, na presença nanotubos de titanato e TiO_2 anatásio em razão molar H_2O_2 /DBT 15:1 ou O/S =15. Para a reação não catalisada observa-se que a concentração de DBT na fase simulada de petróleo atinge o equilíbrio nos primeiros 10 minutos de reação, e que cerca de 50% do enxofre pode ser removido. Além disso, as curvas de remoção de enxofre na presença de Na-TiNTs ou TiO_2 anatásio mostram-se muito similares ao processos não catalisados, sob mesmas condições experimentais. Entretanto, nota-se claramente que a presença de H-TiNT tem forte efeito na queda do teor de enxofre da gasolina simulada. Com apenas 10 minutos de reação cerca de 90% dos compostos de enxofre podem ser removidos da fase de interesse, atingindo a remoção quase completa nos primeiros 60 minutos de reação.

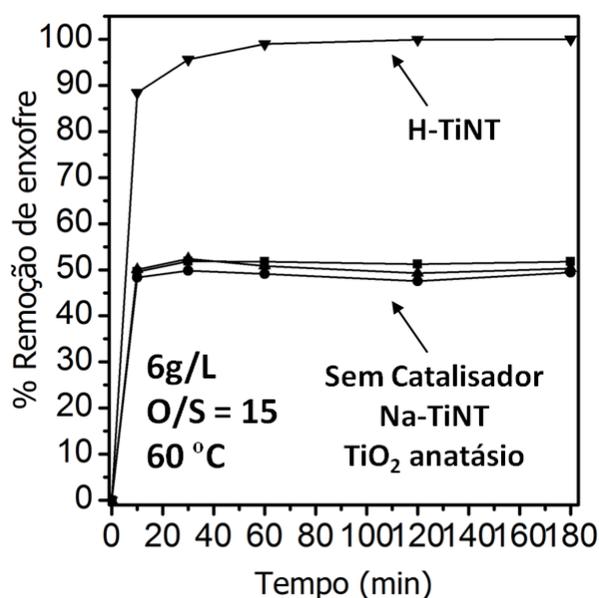


Figura 6.7. Cinética de remoção de DBT em cicloexano a 60 °C na ausência de catalisador e na presença de 6g/L de Na-TiNT, H-TiNT e TiO_2 anatásio.

Os resultados das análises cromatográficas (CG) confirmam que os nanotubos de titanato de hidrogênio atuam como catalisadores na oxidação do DBT, como pode ser visualizado na Fig.6.8. Nos cromatogramas da solução padrão de 500 ppm de S em ciclohexano (Fig.6.8.a) existem dois picos em tempos de retenção de 2,5 minutos e 5,1 minutos, relacionados com o solvente e o DBT, respectivamente. Após 180 minutos o único sinal presente no cromatograma da fração simulada da gasolina é o próprio solvente ciclohexano (Fig.6.8.b). A análise da solução contendo acetonitrila também não revela sinais da molécula original de DBT, mas um sinal adicional, em 12,5 minutos, que pode ser atribuído às moléculas de maior polaridade, i.e. sulfóxidos ou sulfonas²⁹⁻³¹. Além disso, as análises por GC indicam que não houve oxidação do DTB na ausência de catalisador e na presença de Na-TiNT ou TiO₂, e que a redução do teor de enxofre na nesses sistemas ocorreu somente através de extração líquido-líquido.

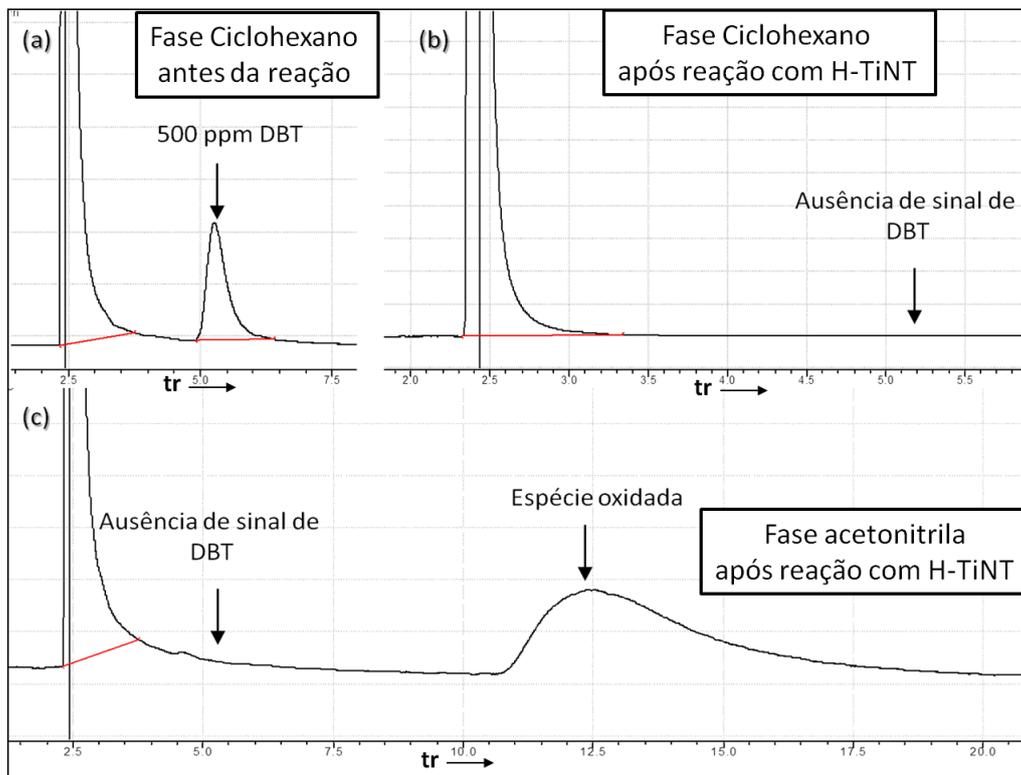


Figura 6.8. Cromatogramas da (a) solução 500 ppm de DBT em ciclohexano antes da reação (b) após 180 minutos de reação e (c) fase acetonitrila após 180 minutos de reação tendo H-TiNT como catalisador.

O fato do peróxido de hidrogênio não oxidar diretamente as moléculas de DBT foi reportado por diversos trabalhos ^{31, 32}. A ausência de atividade catalítica para o TiO₂ nas reações ODS também pode ser facilmente explicada, tendo em vista que esse material não produz espécies de oxigênio reativas pela interação com H₂O₂. No entanto, a ausência de atividade para o Na-TiNT possivelmente se deve à menor capacidade de produção de radicais e capacidade de adsorção de DBT quando comparado com o H-TiNT. A eficiência de produção de radicais nos titanatos de sódio é ca. 20 vezes menor do que nos de hidrogênio, enquanto que a capacidade de adsorção de DBT cerca de quatro vezes menor.

O efeito da temperatura na atividade catalítica dos H-TiNTs em diferentes razões O/S pode ser visualizado na Fig.6.9. Em todos os casos, o aumento da temperatura leva a um aumento da velocidade de remoção de enxofre. Contudo, é interessante observar que o efeito da temperatura torna-se menos pronunciado à medida que a razão O/S diminui. Aparentemente, o catalisador apresenta mesma a atividade catalítica quando é submetido a 60 °C em uma razão O/S = 15 ou a 25 °C numa razão O/S = 4.

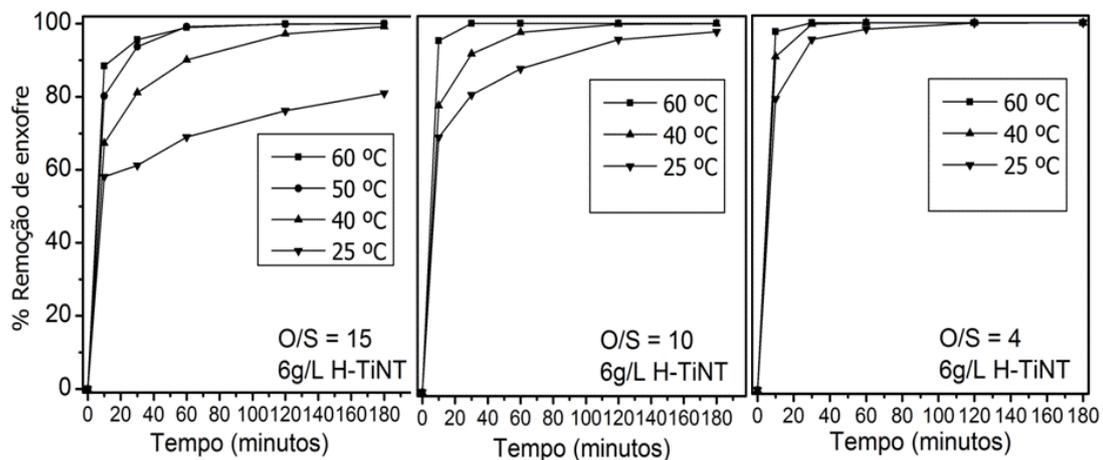


Figura 6.9. Efeito da temperatura na cinética de remoção de DBT em ciclohexano na presença de 6g/L de H-TiNT em diferentes razões O/S.

Este efeito também pode ser observado quando as atividades catalíticas dos H-TiNTs são comparadas na mesma temperatura (25 °C), mas em diferentes concentrações de H₂O₂ (O/S), Fig.6.10.a. Pode-se observar que os H-TiNTs mostram elevada atividade catalítica, a temperatura ambiente e em

concentrações mínimas de H_2O_2 ($\text{O/S} = 4$), removendo 98,2 % de enxofre em apenas 60 minutos de reação, e praticamente 100% após 120 minutos. Porém, ao contrário do que se esperava, o aumento da concentração de H_2O_2 leva a uma forte queda na atividade catalítica dos H-TiNTs. Mantendo-se a temperatura do processo e aumentando a razão O/S, pode-se notar que as reações tornam-se mais lentas, sugerindo uma desativação parcial do catalisador. Este fato pode ser explicado através das análises Raman dos catalisadores após 180 minutos de reação, Fig.6.10.b. No espectro Raman do catalisador submetido a condições suaves de reação, i.e. temperatura ambiente, razão O/S = 4, observa-se apenas bandas associadas a vibrações dos nanotubos de titanato de hidrogênio. Contudo, medida que a razão O/S aumenta de 10 para 15, a temperatura ambiente, ocorre o aparecimento gradual de picos, que podem ser atribuídos ao TiO_2 anatásio. Além disso, pode-se constatar também que as intensidades dos sinais da fase anatásio tornam-se mais pronunciados quando a temperatura aumenta (mesma razão O/S).

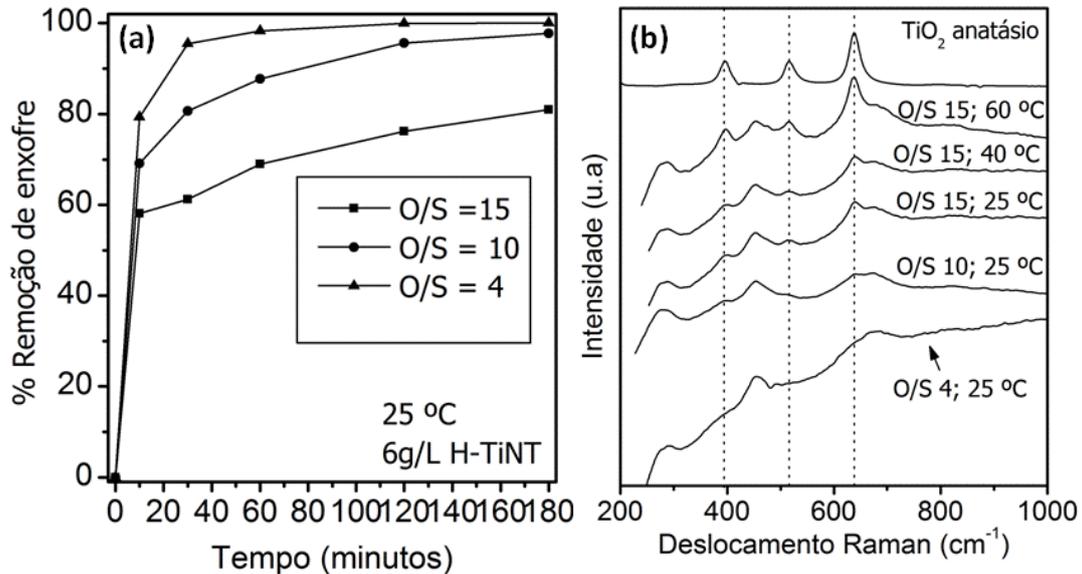


Figura 6.10. Cinética de remoção de DBT em ciclohexano na presença de H-TiNT a 25 °C em diferentes razões O/S e (b) espectro Raman dos H-TiNTs após reação de ODS em diferentes temperaturas de razões O/S.

Esses resultados claramente evidenciam que, sob elevadas concentração de H_2O_2 ou elevadas temperaturas, ocorre uma mudança na estrutura dos nanotubos de titanato para formação de uma fase TiO_2 anatásio³³, inativo na reação de oxidação do DBT.

Desse modo, escolheu-se como condição padrão de dessulfurização a reação efetuada a temperatura ambiente, razão O/S = 4, 6g/L de H-TiNT (0,7 % em peso de catalisador). Além dessas condições assegurarem baixa desativação do catalisador, são desejáveis do ponto de vista pratico, uma vez que (i) não há necessidade de aquecimento, (ii) mínimo desperdício de H_2O_2 , (iii) baixa quantidade de catalisador e (iv) dessulfurização quase completa em uma hora de reação.

A Fig.6.11 mostra o desempenho do catalisador após vários ciclos de reutilização sob condições suaves de reação. Nota-se que o catalisador demonstrar um excelente desempenho catalítico nos dois primeiros ciclos de reuso (ca. 98% de remoção de S), e somente após 3º ciclo de recuperação apresenta um ligeiro decréscimo em relação ao catalisador novo. Entre o 3º e 4º ciclos nota-se uma perda acentuada da atividade, que possivelmente está associada a perdas de material durante os processos de centrifugação.

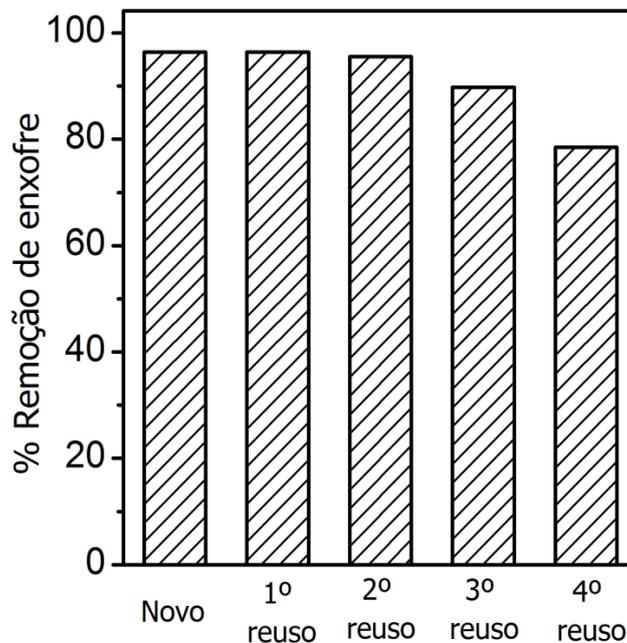


Figura 6.11. Desempenho do catalisador recuperado. Condições: $C_0 = 500$ ppm S, 25 °C, O/S = 4, 6g/L de H-TiNTs, 1 hora de reação.

Além disso, admitindo que a quantidade máxima de sítios ativos nos H-TiNTs é de 2,8 $\mu\text{mols/g}$, calculado via EPR, avaliou-se a número máximo de ciclos catalíticos que cada sítio ativo dos titanatos pode realizar, conhecido como *turnover number*. O experimento foi realizado em 100 mL acetonitrila contendo 1500 mg L^{-1} de enxofre, juntamente com 50 mg de H-TiNTs e H_2O_2 a temperatura ambiente. Pode-se constatar que 4,4 mmols de DBT foram oxidados ao fim da reação, o que leva a uma média de aproximadamente 30.000 conversões por sítio catalítico, muitas ordens de grandeza maior do que quaisquer catalisadores atualmente disponíveis.

Outro fator importante, que deve ser considerado nas reações de dessulfurização oxidativa, é a presença de compostos nitrogenados com a quinolina, que ocorrem naturalmente no petróleo. A remoção de nitrogenados tem grande importância, tendo em vista que esses compostos são potentes inibidores das reações hidrogenação durante o processo de hidrotreatamento, mesmo quando presentes em concentrações muito baixas ³⁴. A Fig.6.12 mostra a cinética de remoção enxofre e nitrogênio em uma solução contendo ambas as espécies (quinolina e DBT). Os resultados indicam que os H-TiNTs também podem atuar como catalisadores na remoção de compostos nitrogenados. Na ausência de catalisador, a remoção de nitrogênio é de aproximadamente 71 %, devido à extração da quinolina para fase contendo acetonitrila, enquanto que uma remoção de nitrogênio de 90 % pode ser alcançada em 180 minutos de reação na presença de H-TiNT. Nota-se que a adição de quinolina ao meio reacional também provoca diminuição da cinética de remoção de enxofre, tendo em vista que somente 90 % do DBT pode ser removido ao final de 180 minutos de reação. Estes resultados indicam que existe um efeito competitivo entre a quinolina e o DBT pelos sítios ativos dos titanatos, onde a menor cinética de remoção de enxofre pode estar associada a uma maior reatividade do composto de nitrogênio em relação ao de enxofre na reação de oxidação.

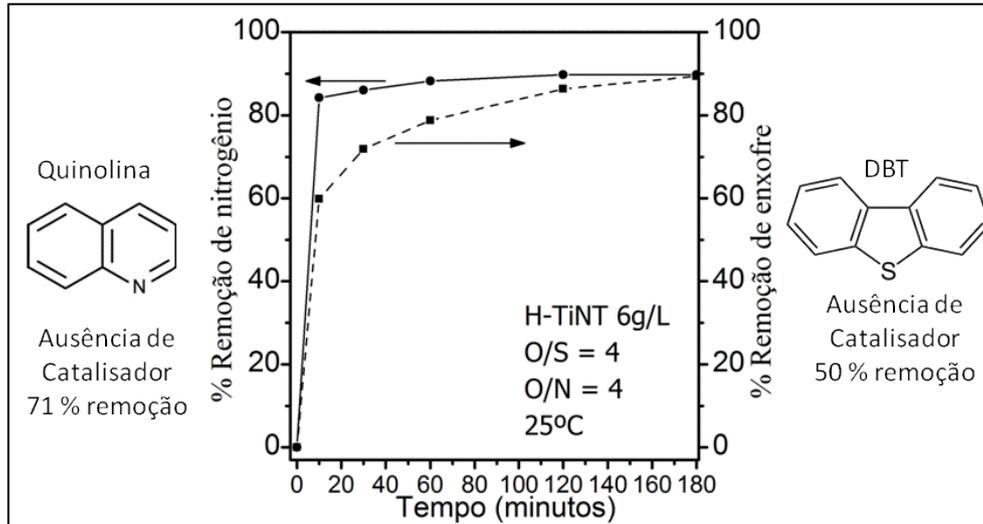


Figura 6.12. Efeito da presença de compostos nitrogenados na cinética de remoção de enxofre. Condições: $C_0 = 500$ ppmS e 500 ppmN, 25 °C, O/S = 4, O/N =4, 6g/L de H-TiNT.

Para se obter mais informação sobre o mecanismo de reação durante a dessulfurização do DBT pelos nanotubos de titanato, as leis de velocidade das reações foram avaliadas. Se assumirmos que a cinética de transferência de DBT para fase acetonitrila é rápida e que a concentração de DBT na fase orgânica possa ser escrita como:

$$\frac{d [DBT]}{dt} = -k \cdot [cat]^\alpha [H_2O_2]^\beta \cdot [DBT]^\gamma \quad \text{Eq. 6.1}$$

Onde $[DBT]$ é a concentração de DBT na solução, $[cat]$ a concentração do catalisador, $[H_2O_2]$ é a concentração de peróxido, α , β , γ são as ordens de reação e k é dado por:

$$k = A_0 e^{-E_a/RT} \quad \text{Eq. 6.2}$$

Sendo A_0 , E_a e T o fator pré-exponencial, a energia de ativação e temperatura, respectivamente.

Assumindo que a $[H_2O_2]$ e $[cat]$ sejam aproximadamente constantes durante a reação, pode-se escrever:

$$\frac{d [DBT]}{dt} = -Z \cdot [DBT]^\gamma \quad \text{Eq. 6.3}$$

$$Z = k.[cat]^{\alpha}[H_2O_2]^{\beta} \quad \text{Eq. 6.4}$$

Onde Z é uma constante, além disso, se a cinética de reação for de pseudo primeira ordem com relação ao DBT ($\gamma = 1$), pela integral da Eq.6.3 obtêm-se:

$$\ln ([DBT]/[DBT]_0) = -Z.t \quad \text{Eq. 6.5}$$

A Figura 6.13.a mostra que o modelo de cinética de pseudo primeira ordem com relação ao DBT (Eq.6.5) pode ser ajustado com razoável acordo ao conjunto de dados experimentais. Além disso, mantendo-se a concentração do catalisador e a temperatura do processo constantes, a Equação 6.4 pode ser escrita como:

$$\ln Z = \ln (k.[cat]^{\alpha}) + \beta.\ln [H_2O_2] \quad \text{Eq. 6.6}$$

Sendo o primeiro termo da equação (uma constante) o coeficiente linear do gráfico da Fig.6.13.b, enquanto β , o coeficiente angular. Os resultados indicam que $\beta \approx -1,7$. O valor negativo com relação à concentração de H_2O_2 reflete a desativação do catalisador quando a concentração de H_2O_2 aumenta.

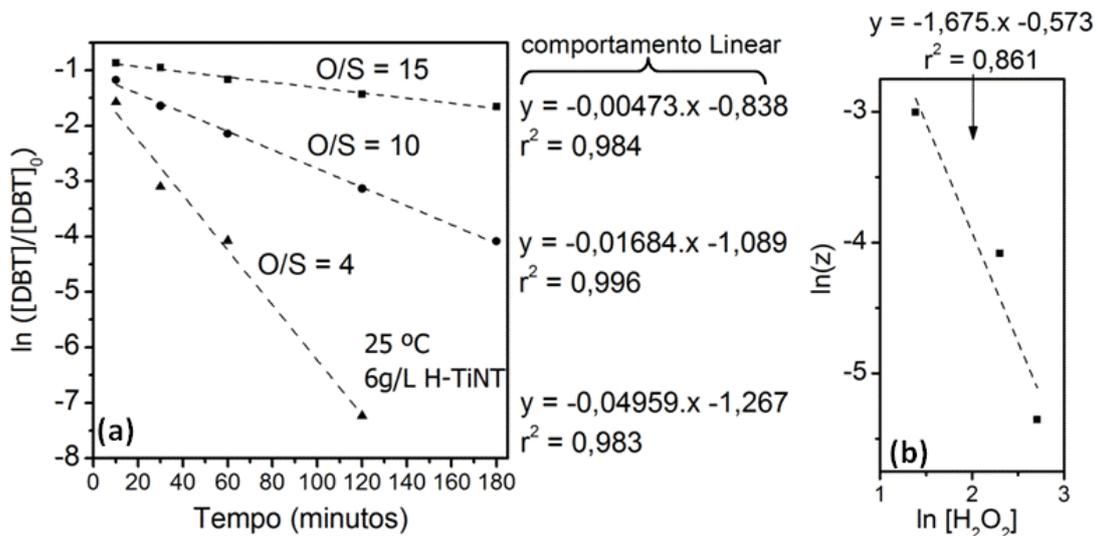


Figura 6.13. (a) Cinética de pseudo primeira ordem em relação ao DBT a 25 °C, 6g/L de catalisador em diferentes concentrações de H_2O_2 (b) Dependência linear entre $\ln(z)$ e $\ln [H_2O_2]$.

Da mesma forma é possível obter a ordem da reação com relação à concentração de catalisador pela análise das cinéticas de reação quando a temperatura e $[H_2O_2]$ forem constantes, como mostrado na Fig.6.14. Os resultados também mostram boa correlação linear para as cinéticas de pseudo primeira ordem com relação ao DBT. A regressão linear entre $\ln(z)$ e $\ln[cat]$ indica que $\alpha \approx 1$, ou seja, a cinética é de pseudo primeira ordem com relação ao catalisador.

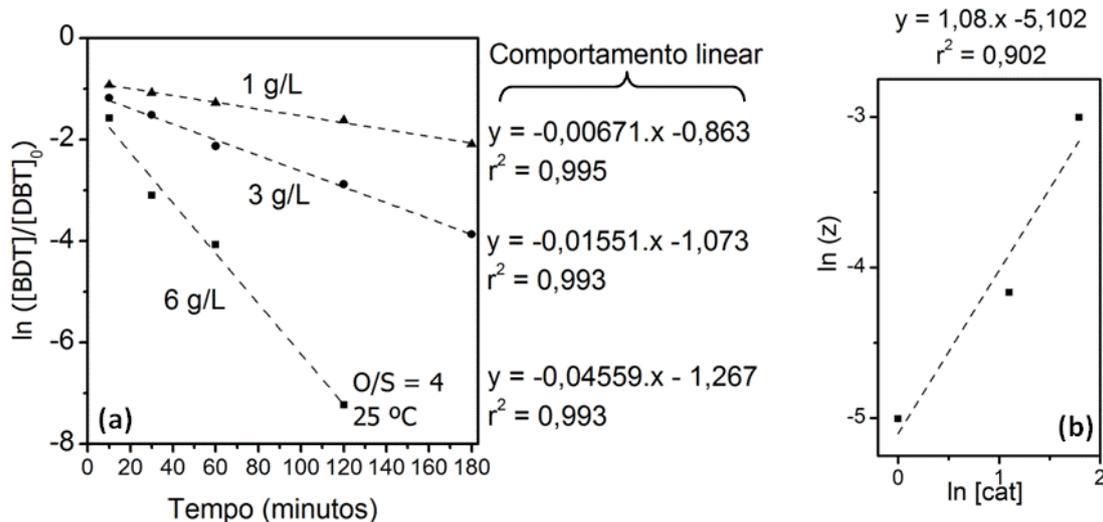


Figura 6.14. (a) Cinética de pseudo primeira ordem em relação ao DBT a 25 °C, razão O/S = 4, em diferentes concentrações de catalisador (b) Dependência linear entre $\ln(z)$ e $\ln[cat]$.

Por fim, a energia de ativação aparente da reação pode ser calculada pelas cinéticas de reação em diferentes temperaturas, mantendo-se os demais parâmetros constantes, como visualizado na Fig.6.15. A energia de ativação encontrada é de 46,2 kJ/mol. Este valor de E_a apresenta razoável acordo com da energia de ativação aparente para oxidação de DBT reportado em outros trabalhos, que varia de 32 a 52 kJ/mol^{30, 35-37}.

Com base nos valores dos coeficientes de reação e na energia de ativação é possível propor um mecanismo de reação compatível com as observações experimentais.

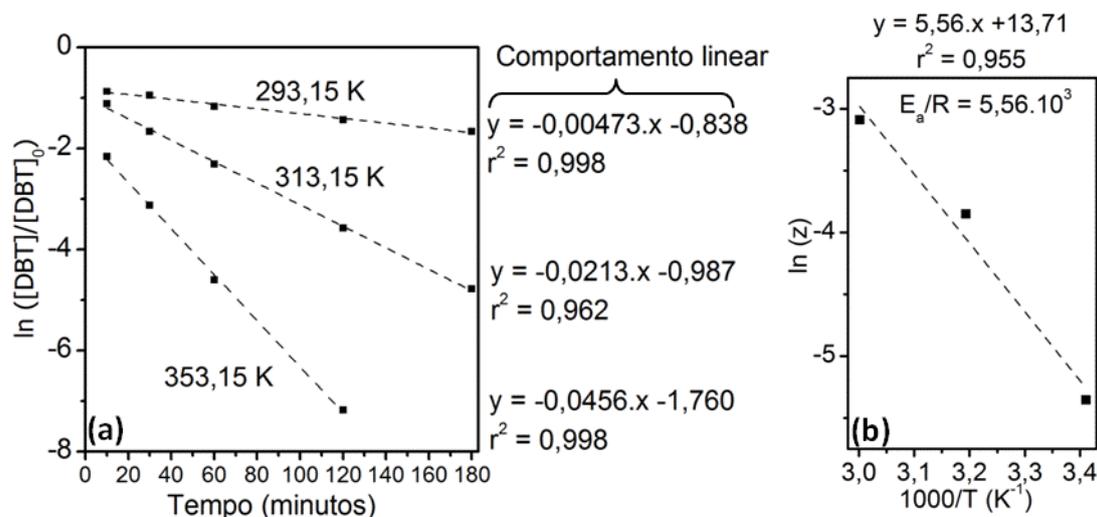


Figura 6.15. (a) Cinética de pseudo primeira ordem em relação ao DBT em diferentes temperaturas, razão O/S = 15, 6g/L de H-TiNTs (b) gráfico de Arrhenius para energia de ativação.

A Fig.6.16 mostra o mecanismo de reação proposto para oxidação catalítica do DBT pelos nanotubos de titanato de hidrogênio. O mecanismo é similar ao descrito para as reações de oxidação do azul de metileno. A reação ocorre pela extração/oxidação simultânea do dibenzotiofeno em solução de acetonitrila, onde também estão presentes o catalisador e o H_2O_2 . Na primeira etapa de reação, os sítios de Ti(IV) de superfície dos TiNTs podem reagir com H_2O_2 , levando a produção de radicais superóxido, em equilíbrio, na forma de duas espécies (Etapa 2). A etapa lenta da reação consiste na oxidação de uma molécula de DBT por um sítio ativo do catalisador, formando um sulfóxido, fechando o ciclo catalítico (Etapa 3). A presença de um complexo ativado que contenha uma molécula de DBT ligada a um sítio ativo do H-TiNT explica as cinéticas de pseudo primeira ordem com relação ao DBT e ao catalisador ($\alpha=\gamma=1$). Numa Etapa 4, as moléculas de DBT mono-oxidadas sofrem rápida oxidação pelo catalisador ou pelo próprio peróxido de hidrogênio para formação de sulfonas, esta proposta está de acordo com diversos estudo relatados na literatura^{31, 37}. Além disso, a presença de elevadas concentrações de H_2O_2 é tem efeito negativo no desempenho catalítico dos H-TiNTs, pois leva a formação grupos superficiais inativos, na forma de óxido de titânio anatásio (Etapa 5).

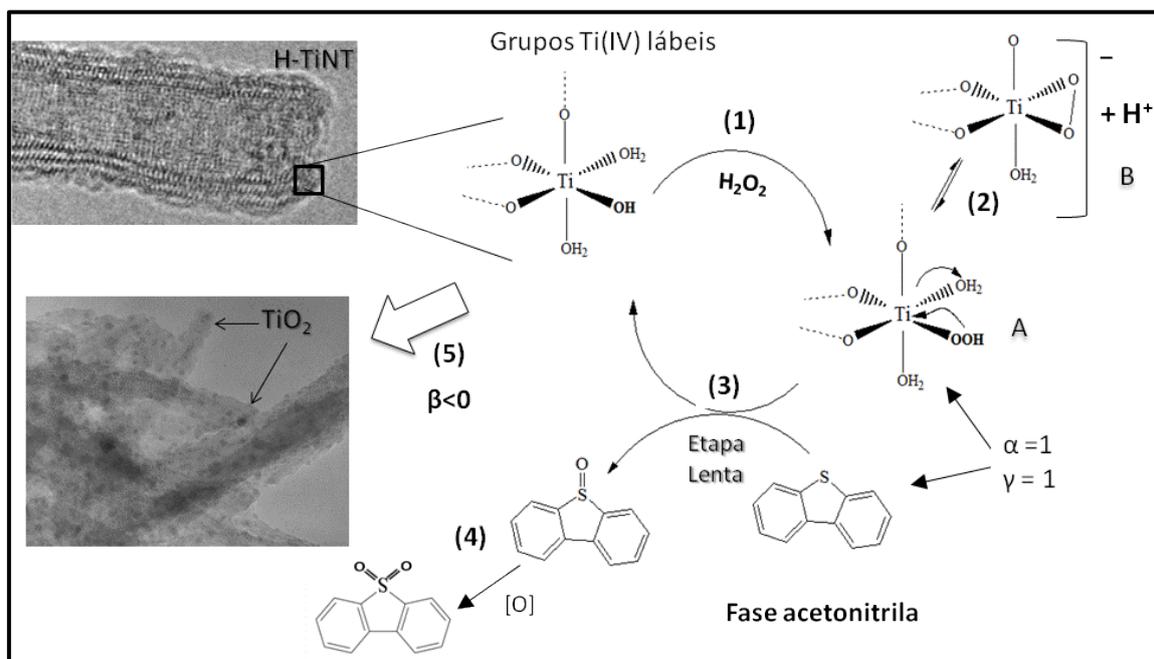


Figura 6.16. Mecanismo de reação para oxidação do dibenzotiofeno catalisada pelos nanotubos de titanato de hidrogênio.

6.5. Conclusões

Os nanotubos de carbono purificados apresentaram baixas capacidades de adsorção de enxofre. Contudo, obteve-se um aumento expressivo na capacidade de adsorção desses materiais pela decoração com nanopartículas de Au menores do que 6 nm. Este efeito foi atribuído a interações específicas entre as moléculas de DBT e os átomos de Au, com elevada área superficial.

As reações de dessulfurização oxidativa (ODS) de dibenzotiofeno pelos NTCPM/Au indicaram um forte envenenamento das nanopartículas de Au pelas moléculas de DBT, impossibilitando a oxidação do enxofre pelo H₂O₂. A análise do volume de gás liberado durante a reação sugeriu um possível mecanismo baseado na decomposição do peróxido em H₂O e O_{2(g)}.

Os nanotubos de titanato de sódio mostraram-se inativos nas reações ODS, provavelmente pela baixa capacidade de adsorção de DBT e baixa produção de radicais. Por outro lado, os H-TiNTs mostraram excelente desempenho catalítico, elevado número de *turnover*, mantendo atividade catalítica durante os três primeiros ciclos de reutilização. Além disso, esses materiais mostraram diminuição na atividade quando submetidos a altas concentrações de H₂O₂ e

elevadas temperaturas, possivelmente pela formação de uma fase TiO₂ anatase, inativa na ODS. A análise matemática dos resultados mostrou uma cinética de pseudo primeira ordem com relação ao DBT e ao catalisador, ordem negativa em relação ao H₂O₂ e uma energia de ativação de 46,2 kJ/mol para a reação.

6.6. Referências Bibliográficas

1. B. Pawelec, R. M. Navarro, J. M. C. Martin, J. L. G. Fierro, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, **1**, 23-42.
2. A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana, *Catalysis Today*, 2010, **153**, 1-68.
3. S. L. Lakhapatri, M. A. Abraham, *Appl. Catal. A*, 2009, **364**, 113-121.
4. A. Al-Barood, A. Stanislaus, *Fuel Processing Technology*, 2007, **88**, 309-315.
5. O. S. Valente, V. M. D. Pasa, C. R. Pereira Belchior, J. R. Sodre, *Fuel*, 2011, **90**, 1700-1702.
6. D. A. Castelo Branco, A. S. Szklo, R. Schaeffer, *Energy*, 2010, **35**, 158-167.
7. C. S. Song, *Catalysis Today*, 2003, **86**, 211-263.
8. M. A. Sobati, A. M. Dehkordi, M. Shahrokhi, *Fuel Process. Technol.*, 2010, **91**, 1386-1394.
9. J. Vakros, C. Papadopoulou, A. Lycourghi, C. Kordulis, *Appl. Catal. A*, 2011, **399**, 211-220.
10. M. F. Ali, A. Al-Malki, B. El-Ali, G. Martinie, M. N. Siddiqui, *Fuel*, 2006, **85**, 1354-1363.
11. I. V. Babich, J. A. Moulijn, *Fuel*, 2003, **82**, 607-631.
12. M. Seredych, E. Deliyanni, T. J. Bandosz, *Fuel*, 2010, **89**, 1499-1507.
13. C. Song and X. L. Ma, *Applied Catalysis B*, 2003, **41**, 207-238.
14. C. Li, Z. X. Jiang, J. B. Gao, Y. X. Yang, S. J. Wang, *Chem. A Euro. J.*, 2004, **10**, 2277-2280.
15. K. G. Haw, A. W. A. Bakar, R. Ali, J. F. Chong, *Fuel Process. Technol.*, 2010, **91**, 1105-1112.
16. F. G. E. Nogueira, J. H. Lopes, A. C. Silva, M. Goncalves, A. S. Anastacio, K. Sapag, L. C. A. Oliveira, *Applied Clay Science*, 2009, **43**, 190-195.
17. R. Wang, F. Yu, G. Zhang, H. Zhao, *Catalysis Today*, 2010, **150**, 37-41.
18. J. Zhang, D. Zhao, Z. Ma, Y. Wang, *Catalysis Letters*, 2010, **138**, 111-115.
19. J. M. Campos-Martin, M. C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, J. L. G. Fierro, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2010, **85**, 879-890.
20. E. Viarrasa-Garcia, A. Infantes-Molina, R. Moreno-Tost, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, C. L. Cavalcante, Jr., D. C. S. Azevedo, *Energy & Fuels*, 2010, **24**, 3436-3442.
21. M. Seredych, T. J. Bandosz, *Applied Catalysis B*, 2011, **106**, 133-141.
22. H. C. Choi, M. Shim, S. Bangsaruntip, H. J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 9058-9059.
23. B. C. Satishkumar, E. Vogl, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *J. Phys. D*, 1996, **29**, 3173-3176.
24. R. L. Zhang, Q. F. Wang, L. Zhang, S. Yang, Z. M. Yang, *Coll. Surf. A.*, 2008, **312**, 136-141.
25. M. Mhamdi, S. Khaddar-Zine, A. Ghorbel, *Appl. Catal. A*, 2009, **357**, 42-50.
26. L. K. Noda, R. M. de Almeida, N. S. Goncalves, L. F. Probst, *Catal. Today*, 2003, **85**, 69-74.
27. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *Chem. Comm.*, 1994, 801-802.
28. M. Kitano, K. Nakajima, J. Kondo, S. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6622.
29. F. M. Collins, A. R. Lucy, C. Sharp, *J. Mol. Catal. A.*, 1997, **117**, 397-403.
30. T. O. Sachdeva, K. K. Pant, *Fuel Processing Technology*, 2010, **91**, 1133-1138.
31. S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. H. Qian, A. Ishihara, T. Imai, *Ener. Fuels*, 2000, **14**, 1232-1239.
32. L. C. Caero, E. Hernandez, F. Pedraza, F. Murrieta, *Catal. Today*, 2005, **107-08**, 564-569.
33. M. A. Khan, H. T. Jung, O. B. Yang, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 6626-6630.
34. G. S. B. Bottazzi, M. L. Martinez, M. B. G. Costa, O. A. Anunziata, A. R. Beltramone, *Appl. Catal. A*, 2011, **404**, 30-38.
35. Z. E. A. Abdalla, B. S. Li, A. Tufail, *Coll. Surf. A.*, 2009, **341**, 86-92.
36. L. Y. Kong, G. Li, X. S. Wang, *Catalysis Letters*, 2004, **92**, 163-167.
37. S. Dhir, R. Uppaluri, M. K. Purkait, *J. Hazardous Materials*, 2009, **161**, 1360-1368.

Apêndice 1. Produção Científica.

1 – Artigos em Periódicos Internacionais

1. E.Lorençon, A. S. Ferlauto, S. Oliveira, D. R. Miquita, R.R. Resende, R. G. Lacerda, L.O. Ladeira. Direct Production of Carbon Nanotubes/Metal Nanoparticles Hybrids from a Redox Reaction between Metal Ions and Reduced Carbon Nanotubes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2009), 1, 2104.
2. R. R. Resende, A. Adhikari, J. L da Costa, E. Lorençon, M. S. Ladeira, S. Guatimosim, A. H. Kihara, L. O. Ladeira. Influence of spontaneous calcium events on cell-cycle progression in embryonal carcinoma and adult stem cells. *Biochimica et Biophysica Acta*. (2010), 1803, 246.
3. R. R. Resende, J. L. Costa, A. H. Kihara, A. Adhikari, E. Lorençon. Intracellular Ca²⁺ Regulation During Neuronal Differentiation of Murine Embryonal Carcinoma and Mesenchymal Stem Cells. *Stem Cells and Development*. (2010), 19, 397.
4. E. Lorençon, R.G. Lacerda, L.O. Ladeira, R.R. Resende, A. S. Ferlauto, U. Schuchardt, R. M. Lago. Thermal Behavior of Carbon Nanotubes Decorated With Gold Nanoparticles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. (2011),105, 953.
5. M. C. Pereira, E. M. Garcia, A. Cândido da Silva, E. Lorençon, J. D. Ardisson, E. Murad, J. D. Fabris, T. Matencio, T.C. Ramalho, M.V.J. Rocha. Nanostructured δ -FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting. *Journal of Materials Chemistry* (2011), 1, 10280.
6. I.S. X. Pinto, P. H. V. V. Pacheco, E. Lorençon, J. D. Ardisson, J.D. Fabris, P. P. de Souza, K. W. H. Krambrock, L.C. A. Oliveira, M.C. Pereira. Nanostructured δ -FeOOH: an efficient Fenton-like catalyst for organics oxidation in water. *Applied Catalysis B: Environmental* (submetido)
7. E. Lorençon, E. M. Garcia, A. S. Ferlauto, T. Matencio, L. O. Ladeira, R. M. Lago. Electrochemical studies of hydrogen evolution on graphite/multi-walled carbon nanotubes (MWNT) electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* (submetido)
8. E. Lorençon, D. S. Alves, B. A. Fernandes, F. D. Brandão, K. W. H. Krambrock, A. S. Ferlauto, L. O. Ladeira. R. M. Lago. Titanate Nanotubes: Highly Efficient Catalysts for Oxidation Reaction by Hydrogen Peroxide. *Chemical Communication*. (submetido)

2 – Patentes

1. E. Lorençon, L. O. Ladeira, R.G. Lacerda, A. S. Ferlauto, S. Oliveira, *Processo de síntese de sistemas nanoestruturados híbridos: nanotubos de carbono-nanopartículas metálicas*, depositada no INPI, protocolo PI0800605-9 A2.
2. L. O. Ladeira, E. Lorençon, R.G. Lacerda, A. S. Ferlauto, S. Oliveira, E. Eleto, E. Ávila, *Processo de síntese contínua e em larga escala de cimento nanoestruturado com nanotubos de carbono*, depositada no INPI, protocolo PI0802018-3 A2
3. E. Lorençon, L. O. Ladeira, R.G. Lacerda, A. S. Ferlauto, S. Oliveira, *Synthesis process of nanostructured Hybrids systems: Carbon Nanotubes-Metal Nanoparticles*, N° public.WO2009097669-A1
4. L. O. Ladeira, E. Lorençon, R.G. Lacerda, A. S. Ferlauto, S. Oliveira, E. Eleto, E. Ávila, *Process for the Continuous, Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes on Cement Clinker, and Nanostructured Products*, N° public. WO2009132407-A2
5. E. Lorençon, D. S. Alves, B. A. Fernandes, F. D. Brandão, K. W. H. Krambrock, A. S. Ferlauto, L. O. Ladeira. *Catalisadores à base de titanato nanoestruturado e oxidante, processo e uso*, depositada no INPI, protocolo PI014110002805

3 - Participações em Eventos e Congressos

1. 16º congresso Brasileiro de Catálise e 6º Congresso de Catálise do Mercosul – Campos do Jordão/SP
2. IX Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – Ouro Preto/MG
3. 5º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos e 2º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono – Fortaleza/CE
4. 15º congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul – Armação dos Búzidos/RJ
5. 4º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos e 1º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono – Niteroi/Rj
6. III Workshop da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono – Curitiba/PR.