

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

HERCULANO VIEIRA DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS DE
CARBONO E SUAS APLICAÇÕES NA ADSORÇÃO
DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS E COMO ELETRODOS
EM SUPERCAPACITORES**

BELO HORIZONTE
2017

UFMG/ICEx/DQ.1192^a

D.653^a

Herculano Vieira Da Silva

Síntese e caracterização de nanomateriais de carbono e suas aplicações na adsorção de contaminantes ambientais e como eletrodos em supercapacitores

Dissertação 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 Mestre em Química – Química Inorgânica

BELO HORIZONTE
2017

Silva, Herculano Vieira da
Síntese e caracterização de nanomateriais de carbono e suas aplicações na adsorção de contaminantes ambientais e como eletrodos em supercapacitores [manuscrito] / Herculano Vieira da Silva. 2017.
[xii], 98 f. : il.

Orientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.
Coorientadora: Arilza de Oliveira Porto.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

S586s
2017
D

1. Química inorgânica - Teses 2. Nanotubos de carbono - Teses 3. Fibras de carbono - Teses 4. Eletrodos - Teses 5. Adsorção - Teses 6. Química ambiental - Teses 7. Nanotecnologia - Teses 8. Deposição química de vapor - Teses I. Teixeira, Ana Paula de Carvalho, Orientadora II. Porto, Arilza de Oliveira, Coorientadora III. Título.

CDU 043

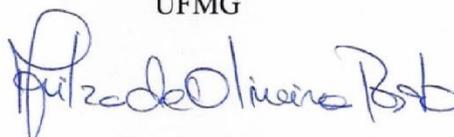
"Síntese e Caracterização de Nanomateriais de Carbono e suas Aplicações na Adsorção de Contaminantes Ambientais e como Eletrodos em Supercapacitores"

Herculano Vieira da Silva

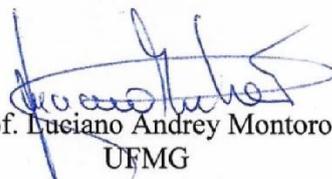
Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



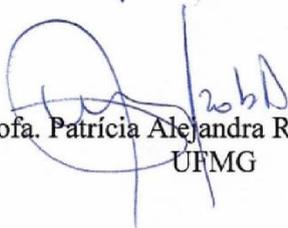
Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira - Orientadora
UFMG



Profa. Arilza de Oliveira Porto - Coorientadora
UFMG



Prof. Luciano Andrey Montoro
UFMG



Profa. Patricia Alejandra Robles -Azocar
UFMG

Belo Horizonte, 16 de fevereiro de 2017.

AGRADECIMENTOS

À Deus agradeço pelas graças e pelas oportunidades a mim oferecidas. À minha família agradeço pela minha vida, pelo cuidado comigo e pelos ensinamentos para toda a vida. Agradeço em especial à minha Mãe e ao meu Pai, pelo carinho e pela educação, e à minha Irmã, pelo companheirismo.

Agradeço também aos professores e funcionários do DQ-UFMG pelo aprendizado, dedicação e profissionalismo. De forma especial agradeço à Ana Paula Carvalho Teixeira e a Arilza de Oliveira Porto pela orientação e pelo suporte, pelas suas correções e incentivos e também todas as pessoas que fazem parte dos laboratórios GruTam e o de Matérias e Biocompósitos pelo apoio na realização deste e de outros trabalhos, e principalmente pelas horas agradáveis que passamos juntos dentro e fora do Departamento de Química. Aos que me ajudaram, me acompanharam e torceram por mim fica aqui meu agradecimento.

Resumo

Neste trabalho foram sintetizados nanomateriais de carbono utilizando o método de CVD em temperatura baixa (700 °C). No processo de síntese foram utilizadas duas classes de catalisadores, a primeira formada pelos metais ferro, níquel e cobalto suportados em uma matriz de MgO, enquanto o segundo foi formado por estes metais como centros metálicos de um complexo organometálico. Foi utilizado etanol e acetonitrila como fontes de carbono para os materiais sintetizados com o catalisador suportado e o etanol como fonte de carbono no caso dos complexos organometálicos. Para os seis materiais sintetizados usando os catalisadores suportados, foram obtidos NMC. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman mostraram que o material obtido usando catalisador de cobalto suportado e tendo o etanol como fonte de carbono foi o que produziu NTCs com melhor estrutura gráfica e melhor ordenação dos tubos. O catalisador organometálico produziu materiais com paredes gráficas empilhadas com baixa organização, conhecidos como nanofibras de carbono. Os resultados de espectroscopia Raman destes materiais mostraram que os mesmos apresentam elevado grau de defeitos em sua estrutura gráfica, o que possibilitou a sua aplicação como eletrodos em supercapacitores de dupla camada.

Todos os materiais de carbono obtidos foram caracterizados por DRX, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons, análises elementar e térmica. Os resultados de XPS mostraram que os NTCs formados a partir do etanol, apresentaram grupos funcionais em sua superfície, enquanto os NTCs formados a partir da acetonitrila apresentaram átomos dopantes de nitrogênio em sua estrutura, levando a formação de NTCs do tipo “bamboo like”. As fibras de carbono também apresentaram grupos funcionais em sua superfície, além de um alto grau de defeitos nas estruturas das paredes gráficas.

Os materiais formados com o catalisador suportado foram aplicados em testes de adsorção do contaminante 17 α -etinilestradiol e as fibras de carbono em testes eletroquímicos. Os materiais obtidos sobre a matriz de MgO apresentaram boa dispersão em soluções aquosas, o que acarretou ao material elevado potencial de remoção do contaminante. A amostra NiCN foi a que formou maior quantidade de materiais de carbono, e, portanto,

apresentou maior potencial de remoção do hormônio, enquanto o material de ferro, apresentou baixa quantidade de hormônio removido. Ao realizar o estudo da quantidade de hormônio removida, pela massa do NMC contido no sistema, os valores de remoções foram diferentes, tendo os materiais de cobalto apresentado o melhor desempenho de remoção. As fibras de foram utilizadas em testes de voltametria cíclica e mostraram bons resultados de capacitância específica, relacionados com a grande quantidade de mesoporos presentes na sua estrutura.

Palavras chave: Nanomaterial de carbono, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, 17 α -etinilestradiol, capacitância específica

Abstract

In this work, carbon nanomaterials were synthesized via CVD method at low temperature (700 ° C) using two classes of catalysts. The first one was formed by iron, nickel and cobalt supported in a MgO matrix, and the second used the same metals as centers of an organometallic complex. Ethanol and acetonitrile were used as carbon sources for the materials synthesized for the supported catalysts and ethanol as the carbon source in the case of organometallic complexes. For the six materials synthesized using the supported catalysts, NTCs were obtained in three cases. The results of transmission electron microscopy and Raman spectroscopy showed that the materials obtained using supported cobalt as catalyst and ethanol as carbon source produced NMC with better graphite structures and better tube order. The organometallic catalyst produced materials with graphite walls, known as carbon nanofibers. The Raman spectroscopy results of these materials showed that they have a high degree of defects in their graphite structures, which allowed their application as electrodes in double layer supercapacitors.

All carbon materials obtained were characterized by XRD, Raman spectroscopy, photoelectron spectroscopy, elemental and thermal analyses. The XPS results showed that NTCs formed from ethanol had functional groups on their surface, whereas NTCs formed from acetonitrile had nitrogen dopant atoms in their structures, leading to the formation of NTCs of the "bamboo like" type. The carbon nanofibers also had functional groups on their surface, as well as a high degree of defects in their graphite wall structures.

The materials formed with the supported catalyst were applied in adsorption tests of the 17 α -ethinylestradiol contaminant and the carbon nanofibers were applied in electrochemical tests. The materials obtained on the MgO matrix showed good dispersion in aqueous solutions, with high contaminant removal potential. The NiCN sample formed the largest amount of carbon materials, and therefore presented a greater potential for the removal of the hormone, while the iron material presented low hormone removal potential. While studying the amount of hormones removed by the mass of NMC contained in the system, the values of the removals were observed to be different, and the cobalt materials presented the best removal performance. Carbon nanofibers were used in cyclic voltammetry

tests and showed good specific capacitance results, due to the large amount of mesopores present in their structures.

Keywords: Carbon nanomaterial, carbon nanotubes, carbon nanofibers, 17 α -ethynylestradiol, specific capacitance

Lista de Abreviações

DRX – Difração de Raios X

MEV – Microscopia eletrônica de Varredura

MET – Microscopia eletrônica de Transmissão

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons

CVD – Deposição Química da fase vapor

BET – Isoterma de Adsorção Brunett-Emmer-Teller

UV-Vis – Ultravioleta visível

NMC – Nanomateriais de carbono

NTC – Nanotubos de carbono

FC – Fibra de carbono

FeNTC–Nanotubos de carbono obtidos com o catalisador MgO/Fe

NiNTC–Nanotubos de carbono obtidos com o catalisador MgO/Ni

CoNTC–Nanotubos de carbono obtidos com o catalisador MgO/Co

FeFC – Nanofibras de carbono obtidos a partir do Fe(DDT)₃

NiFC -Nanofibras de carbono obtidos a partir do Ni(DDT)₃

CoFC -Nanofibras de carbono obtidos a partir do Co(DDT)₃

EE – 17 α -Etinilestradiol

Lista de Figuras

FIGURA 1: REPRESENTAÇÃO A) NTC DE PAREDE SIMPLES, DA SIGLA EM INGLÊS SWNTC (SINGLE WALLED NTC) E B) NTC DE PAREDES MÚLTIPLAS DA SIGLA EM INGLÊS MWNTC (MULTI WALLED NTC) ⁸	3
FIGURA 2: IMAGENS A), B) E C) DE EXEMPLOS DO CRESCIMENTO DOS PLANOS GRAFÍTICOS, DANDO ORIGEM A DIFERENTES ESTRUTURAS DE NANOFIBRAS DE CARBONO ¹⁵	4
FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO DE NTC E AS REGIÕES ONDE PODEM OCORRER OS PROCESSOS DE ADSORÇÃO ¹²	7
FIGURA 4: ROTA QUÍMICA USADA PARA ANEXAR GRUPOS COOH EM NANOTUBOS ³⁸	9
FIGURA 5: ESQUEMA DE UM FORNO UTILIZADO PARA A SÍNTESE DE NMCs PELO MÉTODO CVD.	11
FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO DA DEFORMAÇÃO NA ESTRUTURA CARBÔNICA DOS NTC DEVIDO A DOPAGEM DOS NTCs COM NITROGÊNIO, NA IMAGENS A) O NTC APRESENTA 1,5% DE ÁTOMOS DE N E EM B) 5,2% DE ÁTOMOS DE N ⁴¹	14
FIGURA 7: A) ESTRUTURA DO FERROCENO E EM B) A ESTRUTURA DO FE-BTC (BENZENO-1,3,5-TRICARBOXILATO), ONDE OS ÁTOMOS DE COR VERMELHA REPRESENTA OS OXIGÊNIOS E OS DE COR CINZA OS ÁTOMOS DE CARBONO ⁶⁷	16
FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DOS HORMÔNIOS NATURA A) 17- β -ESTRADIOL E EM B) O HORMÔNIO SINTÉTICO 17 α -ETINILESTRADIOL.	17
FIGURA 9: IMAGEM ESQUEMÁTICA DE UM CAPACITOR DE DUPLA CAMADA OBTIDO UTILIZANDO NMC COMO ELETRODO DE UMA CAPACITOR ⁷⁶	19
FIGURA 10: ESQUEMA DA SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS, PELO PROCESSO 1, NO FORNO TUBULAR POR CVD.	24
FIGURA 11: ESQUEMA DA SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS, PELO PROCESSO 2, NO FORNO TUBULAR POR CVD PARA PRODUÇÃO DOS FC.	25
FIGURA 12: ESQUEMA DA OBTENÇÃO DOS NANOMATERIAIS DE CARBONO A PARTIR DA FONTE DE CARBONO E CATALISADOR USADO.	31
FIGURA 13: ESPECTROS EDS DOS SISTEMAS CATALISADORES A) FeMgO, B) NiMgO E C) CoMgO	32
FIGURA 14: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA MATRIZ MgO E DOS CATALISADORES A BASE DE Fe, Co E Ni	33
FIGURA 15: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS A) FeMgO, B) NiMgO E C) CoMgO.	34
FIGURA 16: IMAGENS DE EDS ACOPLADO A MEV MOSTRANDO REGIÕES NAS QUAIS SE ENCONTRAM OS CATALISADORES SOBRE A MATRIZ A) FeMgO, B) NiMgO E CoMgO.	34
FIGURA 17: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA MATERIAIS OBTIDOS USANDO ETANOL COMO FONTE DE CARBONO. A) FeEt, B) NiEt E C) CoEt.	37
FIGURA 18: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS, APÓS O PROCESSO CVD, OBTIDAS COM ETANOL COMO FONTE DE CARBONO.	39
FIGURA 19: ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS, APÓS O PROCESSO CVD, OBTIDAS COM ETANOL COMO FONTE DE CARBONO.	40
FIGURA 20: ESPECTROS RAMAN COM A DECONVOLUÇÃO DA BANDA D E G DOS MATERIAIS A) FeEt, B) NiEt E C) CoEt.	42
FIGURA 21: ESPECTROS XPS COM AS ENERGIAS DE LIGAÇÕES A) CARBONO E A MATRIZ DE MgO E B) PARA LIGAÇÕES DO CARBONO COM GRUPOS FUNCIONAIS.	43
FIGURA 22: CURVAS TG/DTG DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS UTILIZANDO ETANOL COMO FONTE DE CARBONO PARA AS AMOSTRAS A) FeEt, B) NiEt E C) CoEt.	46
FIGURA 23: IMAGENS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DAS AMOSTRAS A) FeCN, B) NiCN E C) CoCN.	49

FIGURA 24: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA OS MATERIAIS MgO, FeCN, NiCN E CoCN PARA OS PRODUTOS OBTIDOS UTILIZANDO ACETONITRILA COMO FONTE DE CARBONO.	51
FIGURA 25: ESPECTROS RAMAN DOS PRODUTOS OBTIDOS USANDO ACETONITRILA COMO FONTE DE CARBONO.	52
FIGURA 26: ESPECTROS RAMAN DECONVOLUIDO ENTRE AS REGIÕES DE 1100 A 1500 DA BANDA D E G DOS MATERIAIS A) FeCN, B) NiCN E C) CoCN.	53
FIGURA 27: ESPECTRO XPS DE VARREDURA RÁPIDA A) DE VARREDURA LENTADA N 1S ONDE SÃO APRESENTADOS OS PICOS ASSOCIADOS AOS DIFERENTES GRUPOS NITROGENADOS, B) E C).	54
FIGURA 28: CURVAS DE TG/DTG, EM AR, DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS UTILIZANDO ACETONITRILA COMO FONTE DE CARBONO, A) FeCN, B) NiCN E C) CoCN.	56
FIGURA 29: OS VALORES DE REMOÇÃO DO HORMÔNIO 17 α -ETINILESTARDIOLRM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS AMOSTRAS A) FORMADAS COM ACETONITRILA E B) FORMADAS COM ETANOL COMO FONTE DE CARBONO. 5. 1: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DOS NMC OBTIDOS COM ETANOL E ACETONITRILA COMO SOLVENTE.	61
FIGURA 30: GRÁFICO DA DISTRIBUIÇÃO BJH DO TAMANHO DE POROS AS AMOSTRAS EM QUE UTILIZOU A) ETANOL COMO FONTE DE CARBONO E B) ACETONITRILA.	62
FIGURA 31: VALORES DE REMOÇÃO DO HORMÔNIO 17 α -ETINILESTARDIOLRM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS AMOSTRAS A) FORMADAS COM ACETONITRILA E B) FORMADAS COM ETANOL COMO FONTE DE CARBONO.	64
FIGURA 32: VALORES DE REMOÇÃO DE HORMÔNIO POR QUANTIDADE DE CARBONO CONTIDA NAS AMOSTRAS.	65
FIGURA 33: ESQUEMA DE SÍNTESE DOS MATERIAIS DE CARBONO E NOME DADO AS AMOSTRAS.	67
FIGURA 34: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM AS BANDAS DE ABSORÇÃO CARACTERÍSTICAS DO LIGANTE DDT PARA OS COMPLEXOS A) FeDDT, B) NiDDT E C) CoDDT.	67
FIGURA 35: CURVAS TG/DTG DOS COMPLEXOS METÁLICOS A) FeDDT, B) NiDDT E C) CoDDT.	69
FIGURA 36: IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSIÇÃO DAS FIBRAS DE CARBONO.	71
FIGURA 37: DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS FeFC, NiFC E CoFC COM OS PICOS CARACTERÍSTICOS DE PLANOS GRAFÍTICOS.	72
FIGURA 38: ESPECTROS RAMAN PARA AS AMOSTRAS FeFC, NiFC E CoFC COM AS BANDAS D E G, CARACTERÍSTICAS.	73
FIGURA 39: COMPONENTES DAS BANDAS D E G DO ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS A) FeFC, B) NiFC E C) CoFC.	74
FIGURA 40: ESPECTROS DE XPS COM VELOCIDADE DE VARREDURA ALTA PARA A) FeFC, B) NiFC E C) CoFC.	75
FIGURA 41: ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO C 1S DECONVOLUIDO DAS AMOSTRAS A) FeFC, B) NiFC E C) CoFC.	76
FIGURA 42: CURVAS DE ANÁLISES TÉRMICAS TG E DTG DOS MATERIAIS A) FeFC, B) NiFC, C) CoFC.	78
FIGURA 43: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO BET DAS AMOSTRAS A) FeFC, B) NiFC E C) CoFC.	80
FIGURA 44: CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS DAS AMOSTRAS A) FeFC, B) NiFC E C) CoFC.	81
FIGURA 45: CURVAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA EM MEIO BÁSICO FOI REALIZADO NAS VELOCIDADES DE VARREDURAS DE 10, 50, 100 E 200MV/S PARAS DAS AMOSTRAS A) FeFC, B) NiFC, C) CoFC. E EM D) AS CAPACITÂNCIAS ESPECÍFICAS DOS MATERIAIS CALCULADAS EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA.	83
FIGURA 46: CURVAS VOLTAMETRIA CÍCLICA EM MEIO ÁCIDO FOI REALIZADO NAS VELOCIDADES DE VARREDURAS DE 10, 50, 100 E 200MV/S PARAS DAS AMOSTRAS A) FeFC, B) NiFC, C) CoFC E EM D) AS CAPACIDADES ESPECÍFICAS DOS MATERIAIS PARA DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA.	84

Lista de Tabelas

TABELA 1: RELAÇÃO ENTRE TAMANHO DE PARTÍCULA DO CATALISADOR E O MATERIAL FORMADO, ADAPTADO ⁵	14
TABELA 2: MASSA DE SAIS DE METAL E MATRIZ UTILIZADAS NA OBTENÇÃO DOS CATALISADORES.	22
TABELA 3: MASSAS DE SAL METÁLICO E LIGANTE UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS CATALISADORES.	23
TABELA 4: NOMES DAS AMOSTRAS DE ACORDO COM A FONTE DE CARBONO UTILIZADA.	24
TABELA 5: VALORES DE ENERGIAS DAS LIGAÇÕES OBTIDAS POR XPS DA AMOSTRA CoEt.	44
TABELA 6: QUANTIDADE DE CARBONO OBTIDOS POR CHN E POR TG.	47
TABELA 7: RESULTADOS DA ANÁLISE DE XPS PARA AS AMOSTRAS OBTIDAS COM ACETONITRILA.	55
TABELA 8: QUANTIDADE DE CARBONO OBTIDOS POR CHN E POR TG E QUANTIDADE NITROGÊNIO POR CHN E POR QUANTIDADE DE CARBONO FORMADO.	57
TABELA 9: VALORES DE ÁREA SUPERFICIAL PELO MÉTODO DE BET E DIÂMETRO DE PORO PELO.	62
TABELA 10: DADOS EXPERIMENTAIS DE ESTIRAMENTO DE IV PARA O LIGANTE DDT ¹⁰⁶	68
TABELA 11: PORCENTAGEM POR MASSA TOTAL DE CARBONO, NITROGÊNIO E OXIGÊNIO OBTIDO PELAS TÉCNICAS DE XPS E CHN. 75	
TABELA 12: PORCENTAGEM DOS GRUPOS FUNCIONAIS NA SUPERFÍCIE DE CADA AMOSTRA.	76
TABELA 13: QUANTIDADE DE CARBONO OBTIDO POR CHN E TEMPERATURA DE DECOMPOSIÇÃO MÁXIMA (TG).	78
TABELA 14: VALORES DE ÁREA SUPERFICIAL BET, SBET E DIÂMETRO MÉDIO DE POROS.	80
TABELA 15: OS RESULTADOS DE CAPACITÂNCIA ESPECÍFICA EM MEIO ÁCIDO E BÁSICO.	85

Sumário

1-Introdução	1
1.1-Revisão Bibliográfica	2
Nanomateriais de Carbono (NMC)	2
Processos de Adsorção	6
Funcionalização dos NTCS	8
Síntese dos nanomateriais de carbono	10
Fonte de carbono para produção dos nanomateriais de carbono.....	12
Catalisadores metálicos.....	14
Catalisador suportado	15
17 α -Ethinilestradiol	16
Capacitores	18
2-Objetivo	20
2.1 Objetivos geral do trabalho	20
Objetivos específicos	20
3-Justificativa	20
4-Metodologia	21
4.1-Materiais	21
4.2-Síntese	21
4.3-Obtenção dos catalisadores impregnados.....	21
4.4-Obtenção dos complexos de Fe, Ni e Co.....	23
4.5-Ensaio de crescimento de nanotubos de carbono por CVD.....	24
Processo 1.....	24
Processo 2.....	25
4.6-Characterização dos Materiais	26
Difração de Raios X.....	26

Espectroscopia Raman	26
Microscopia eletrônica de varredura/EDS	26
Microscopia eletrônica de transmissão.....	27
Análise térmica.....	27
Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS).....	27
BET.....	28
Análise Elementar.....	28
Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	28
Redução a Temperatura Programada – (TPR).....	28
4.7-Aplicações	29
Voltametria Cíclica.....	29
Testes de Adsorção	29
5-Resultados e Discussão–Síntese de nanomateriais de carbono suportados em MgO .	30
5.1-Resultados e Discussões.....	30
Caracterização dos catalisadores suportados	31
5.2-Characterização dos NTC.....	35
Resultados	35
NTCs obtidos utilizando Etanol como fonte de carbono.....	35
5.3-NTCs obtidos utilizando Acetonitrila como fonte de carbono.....	48
5.4-Teste de remoção do α -17-Etinilestradiol.....	59
6-Resultados e Discussão – Síntese de nanofibras de carbono utilizando complexos Dietilditiocarbamato de Fe(III, Ni (II) e Co(II)	66
6.1-Characterização dos catalisadores.....	66
6.2-Characterização das fibras de carbono	69
6.2-Aplicação	79
Desempenho eletroquímico.....	79
7-Conclusão	86
8-Bibliografia	88

1-Introdução

Desde a descoberta da estrutura do C_{60} (fulereno) por Harold Kroto¹ e colaboradores, aumentou-se o interesse pelos nanomateriais de carbono (NMC). O grande marco para essa área foi a descoberta dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas por Sumio Iijima em 1991², estes materiais apresentam propriedades mecânicas e eletrônicas muito interessantes, devido às suas dimensões nanométricas. Iniciou-se então inúmeras pesquisas direcionadas ao entendimento das propriedades dos nanomateriais de carbono, além da melhoria das mesmas.

Os primeiros NMC foram sintetizados utilizando métodos complexos e caros, como ablação a laser e a descarga de arco elétrico. Atualmente, o método mais utilizado para a síntese de NMC é o CVD (*Chemical Vapor Deposition*), feito sob baixas temperaturas e que utiliza como fonte de carbono tanto moléculas gasosas como: metano, etileno, gás carbônico, quanto solventes como: etanol e acetonitrila. A síntese dos nanomateriais de carbono pelo processo CVD é catalisada por um metal de transição que atua na decomposição da fonte de carbono e na estruturação dos nanomateriais.

As estruturas dos NMC formados pelo método de CVD podem ter grandes variações de acordo com os parâmetros utilizados. Nanotubos de carbono de parede simples ou poucas paredes são obtidos ao utilizar catalisadores com partículas de tamanhos inferiores a 5 nm. O solvente utilizado também afeta a estrutura do material formado, NTC com pequeno grau de defeitos nas paredes gráficas são formados utilizando hidrocarbonetos como fonte de carbono, enquanto NMCs formados por fontes de carbono que possuem grupos oxidantes em sua estrutura, como oxigênio e nitrogênio podem apresentar estruturas mais defeituosas.

Os defeitos estruturais dos NMC são caracterizados pela presença de átomos de carbono com hibridização sp^3 na estrutura gráfica, que é formada por carbono sp^2 . Estas deformações estruturais nos NMC afetam suas propriedades eletrônicas e mecânicas. Contudo, a presença de carbono com hibridização sp^3 possibilita a entrada de outros grupos na superfície dos NMC, aumentando sua interação com outras substâncias, melhorando a sua dispersão em solventes como a água por exemplo.

Os NMC também se caracterizam por apresentar elevada área superficial, o que permite a sua utilização em diferentes aplicações. Os nanomateriais dopados ou funcionalizados apresentam grandes vantagens que permitem a sua aplicação na adsorção de contaminantes ambientais, como o hormônio 17 α -etinilestradiol presente em efluentes aquosos.

Outra área que os NMC vêm sendo aplicados, devido às suas boas propriedades eletrônicas e elevada área superficial, é no armazenamento de carga, como em capacitores eletroquímicos.

Neste trabalho serão produzidas nanoestruturas de carbono através do processo CVD, utilizando acetonitrila e etanol como fontes de carbono. Será utilizada ainda uma série de metais de transição como catalisadores: Ferro (Fe), Níquel (Ni) e Cobalto (Co). Os catalisadores serão preparados e utilizados de duas maneiras distintas: primeiro suportados em uma matriz, e no segundo caso como o centro metálico de um complexo organometálico. Todo material de carbono sintetizado será submetido a caracterizações físico-químicas, também será avaliada a contribuição dos catalisadores na formação dos mesmos. Além disso, serão realizados testes de remoção por adsorção do contaminante ambiental 17 α -etinilestradiol e por fim, o desempenho eletroquímico dos mesmos será avaliado como eletrodos em capacitores de camada dupla.

1.1-Revisão Bibliográfica

Nanomateriais de Carbono (NMC)

Nas últimas décadas o estudo de nanopartículas têm atraído muita atenção de áreas ligadas a ciência e a tecnologia. Vale ressaltar que as nanopartículas são materiais que apresentam dimensões quase atômicas, da ordem de 10⁻⁹ metros. Por definição, um nanomaterial deve possuir pelo menos duas dimensões nanométricas, além de apresentar pelo menos uma nova propriedade, tais como: ótica, elétrica, magnética, catalítica ou o melhoramento de alguma delas. O tamanho no qual uma partícula começa a apresentar novas propriedades é conhecido como tamanho crítico da partícula, cada material apresenta um tamanho crítico diferente.

As nanopartículas de carbono começaram a ter maior visibilidade no campo científico após a descoberta dos fulerenos por Harold Kroto e colaboradores, por essa descoberta

lhes foi concedido o prêmio Nobel de química no ano de 1996¹. As pesquisas voltadas para a área de nanomateriais de carbono grafíticos aumentaram, desde então, surgindo dentro da nanociência grupos de pesquisas voltados exclusivamente para os estudos de nanomateriais de carbono. O pesquisador Sumio Iijima, publicou em 1991 a descoberta de uma estrutura com dimensões nanométricas e que cresceram na forma helicoidal formando tubos². Estas estruturas descritas por Iijima foram chamadas de nanotubos de carbono (NTCs). Com o avanço da nanociência, outros materiais de carbono foram sendo estudados, como “nanohorns” de carbono³, nanodiamantes⁴, nanofibras de carbono⁵ e grafeno⁶.

Os primeiros NTC descobertos em 1991 eram formados por múltiplas camadas grafíticas (MWNTC)², Figura 1b. No ano de 1993, Iijima sintetizou NTCs formados somente por um cilindro, ou parede única (SWNTC), Figura 1a. Os nanotubos de carbono possivelmente são as nanoestruturas de carbono mais conhecidas e estudadas, devido a sua alta aplicabilidade em diferentes áreas da ciência. Isso se deve ao fato deste material apresentar boas propriedades, tais como condutividade elétrica e magnética, alta resistência mecânica e térmica e também boas propriedades eletrônicas⁷.

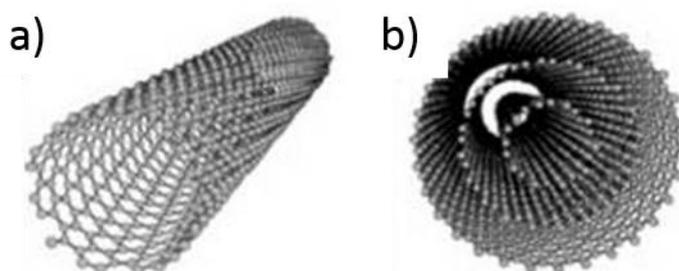


Figura 1: Representação a) NTC de parede simples, da sigla em inglês SWNTC (Single walled NTC) e b) NTC de paredes múltiplas da sigla em inglês MWNTC (Multi walled NTC)⁸

As propriedades dos NTC, principalmente eletrônicas, variam de acordo com a direção de enrolamento das folhas de grafite e do diâmetro dos tubos formados^{6;7}. Isso, porque, os nanotubos de carbono também são descritos como o produto do enrolamento de uma ou mais folhas de grafite em torno do seu próprio eixo. Além das características eletrônicas e mecânicas, os NTCs também se destacam, por apresentarem uma superfície altamente

porosa e oca^{9;10}, o que lhes garante aplicabilidade na área ambiental, por exemplo, em processos de adsorção de moléculas orgânicas e compostos inorgânicos^{11;12;13}.

Outras estruturas de NMC que apresentam boas propriedades eletroquímicas e aplicação como eletrodos em supercapacitores são as nanofibras de carbono¹⁴ (FC). Esses materiais são formados pelo empilhamento de folhas de grafeno. Essas folhas são empilhadas de diferentes formas, e nem sempre da maneira mais organizada, Figura 2. As propriedades das nanofibras de carbono, como por exemplo diâmetro, área superficial específica, distribuição de tamanho de poro e porosidade, são alterados de acordo com a organização do empilhamento das folhas que formam o material. Isso que afeta significativamente as suas propriedades eletroquímicas e do capacitor formado por esse material¹⁴.

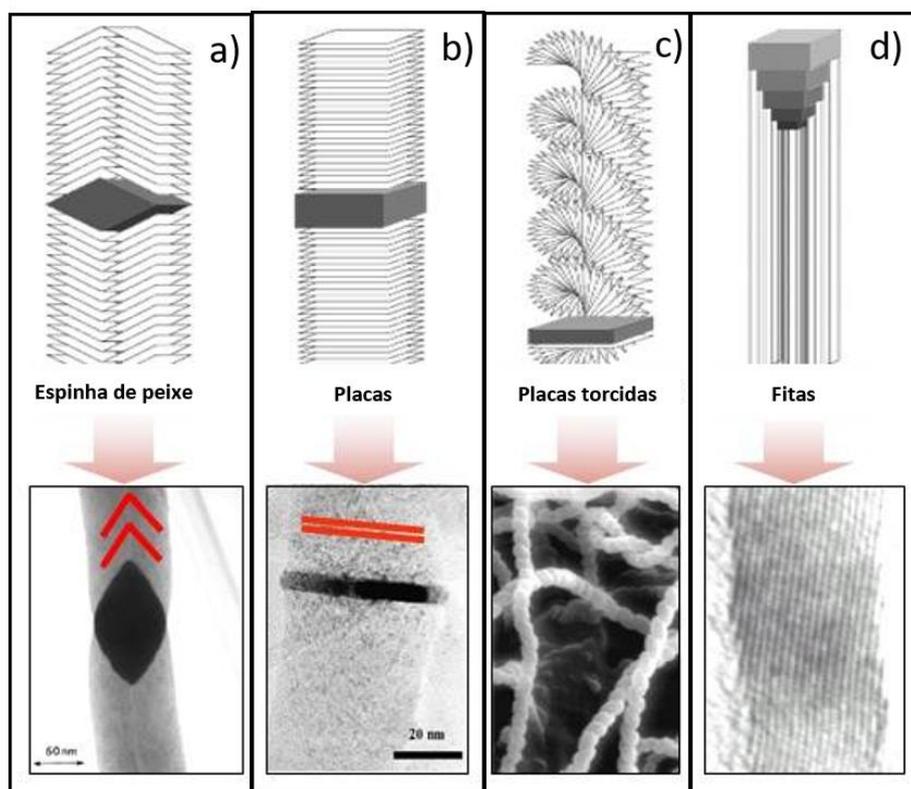


Figura 2: Imagens a), b) e c) de exemplos do crescimento dos planos gráfiticos, dando origem a diferentes estruturas de nanofibras de carbono¹⁵

Diferentes métodos são utilizados para a obtenção das FC, sendo que as estruturas obtidas muitas vezes estão diretamente relacionadas com as técnicas utilizadas na síntese. As nanofibras de carbono em forma de placas são comumente obtidas utilizando as técnicas de descarga de arco e vaporização a laser, Figura 2 b. Esses métodos são realizados em elevadas temperaturas ($> 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$)¹⁶. As altas temperaturas formam uma fase de vapor de

grafite com alta energia cinética. Desta forma os átomos de carbono possuem maior mobilidade, gerando grafite hexagonal quase perfeitos, produzindo FC planares^{16;17}. Enquanto técnicas como CVD leva a formação de nanomateriais menos estruturados, como as fibras com forma de espinha de peixe e placas torcidas, Figura 2 a e c. Isso ocorre pois os átomos de carbono na fase vapor, no método CVD, apresentam baixa mobilidade, uma vez que, geralmente, a temperatura de síntese deste método varia de 400-1000 ° C. A menor mobilidade dos átomos de carbono na fase vapor contribui para não formação de hexágonos perfeitos. Resultando em estruturas gráficas defeituosas e com menor cristalinidade¹⁶. Contudo o método de CVD apresenta vantagens perante aos outros, por permitir o fácil controle dos parâmetros de crescimento das nanofibras, além de apresentarem maior rendimento¹⁸.

Os defeitos na estrutura gráfica geram um material com estrutura de superfície concêntrica, o que permite a sua aplicação em diferentes áreas da ciência, tais como na remoção de contaminantes ambientais¹⁹, armazenamento de energia, eletroquímica²⁰, entre outros. O bom desempenho deste material nestas aplicações se deve às suas áreas superficiais, que variam de 32 a 600 m².g⁻¹. As nanofibras de carbono ainda podem ser tratadas com metais ou/e dopadas com NTC, e assim podendo apresentar áreas superficiais superiores a 1800 m².g⁻¹ ²¹ e assim podendo ser utilizadas como anodos em baterias de lítio²¹.

Materiais obtidos por técnicas como ablação a laser e *electrospinning* a altas temperaturas geram materiais mais cristalinos e com maior área superficial²². Enquanto os materiais obtidos por CVD em muitos casos apresentam estruturas menos organizadas, formadas por estruturas gráficas mais defeituosas, o que leva a uma menor área superficial²³. Devido às propriedades de área superficial, as nanofibras de carbono apresentam boa aplicabilidade como eletrodos de um supercapacitor. Os valores de capacitância específica para as nanofibras de carbono são descritos na literatura na ordem de 150 F.g⁻¹ para as fibras que apresentam poucos defeitos estruturais²⁴ e de 33 a 70 F.g⁻¹ para nanofibras de carbono menos estruturadas²³.

As nanofibras de carbono ainda têm sido usadas na produção de outros materiais, como óxido de grafeno, quando as FC em forma de placas são separadas por esfoliação ácida utilizando o método de Hummes^{14;16}. Outro material obtido utilizando as NFC são os

nanodiamantes¹⁷, esses materiais são sintetizados utilizando o método de Spark Plasma a temperatura 1500 ° C e a pressão atmosférica. Os cristais de diamante bem cristalizados são obtidos nas pontas das nanofibras. Sendo as nanofibras de carbono materiais que apresentam alta aplicabilidade em diferentes meios, principalmente por apresentar boas propriedades superficiais, como elevada área e grande volume de poros.

Desta forma, pode-se entender porque os nanomateriais de carbono despertam tanto interesse no mundo científico. Estes materiais, em especial os NTCs e as NFC de carbono, apresentam uma gama de propriedades que lhes dão grande aplicabilidade. Dentre essas, destaca-se a elevada área superficial e as propriedades eletrônicas, o que lhes garante um alto grau de adsorção de espécies orgânicas adsorptivas e elevados valores de capacitância específica. Neste trabalho foi utilizado o método de síntese de deposição química na fase vapor (CVD), que é um método simples, e de baixo custo, comparado a outros métodos de obtenção de nanomateriais de carbono descritos na literatura como descarga por arco elétrico, ablação a laser, detonação de nanodiamantes, entre outros.

Processos de Adsorção

A adsorção é uma característica de materiais sólidos porosos que apresentam elevada área superficial e elevado número de poros. Este é um processo que tem grande aplicação em remoção de contaminantes em meios aquosos. Devido à sua elevada área superficial, materiais como carvão ativo²⁵, MCM²⁶, e NTC¹¹ têm sido usados para estes fins. Mas, é importante observar que para que o material apresente boas propriedades de adsorção, o volume dos seus poros deve ter tamanho compatível com o tamanho do adsorbato (material a ser adsorvido). Por apresentar poros mais volumosos, os NTCs e MCM²⁶ são mais eficientes na remoção de contaminantes orgânicos do que os carvões ativos. Assim sendo, C. Donati e colaboradores mostram em seu trabalho que, mesmo apresentando elevadas áreas superficiais, os carvões ativados são formados por poros de volumes muito pequenos²⁵ (microporos), o que limita a aplicação dos mesmos.

O fenômeno de adsorção pode ocorrer por dois processos diferentes: físico ou químico²⁷. O mais comumente observado para materiais porosos é a adsorção física, em que há interação do tipo Van der Waals entre os materiais, que são fracas²⁷, comparadas com a força de uma ligação química.

O estudo dos processos de adsorção física na superfície dos NTCs mostra que existem quatro possíveis regiões desses materiais em que se pode haver adsorção de contaminantes¹⁰. Quando as extremidades dos NTCs se encontram abertas, ocorre a adsorção de compostos no interior dos tubos, nos sítios internos que estão representados pela região 1 evidenciada na Figura 3. Este é um local de mais difícil acesso, havendo assim a menor probabilidade de haver adsorção nesta região. A adsorção também pode ocorrer nos canais intersticiais, região 2, Figura 3, que se encontram entre os tubos. A região 3, Figura 3, localiza-se entre dois tubos, sendo uma área externa e com boa capacidade de adsorção, enquanto a região 4, Figura 3, é a mais exposta às espécies que podem ser adsorvidas, e também apresenta a maior área, apresentando alto potencial de adsorção¹². Desta forma estas duas ultimas regiões são as que provavelmente terão a maior porcentagem de materiais adsorvidos.

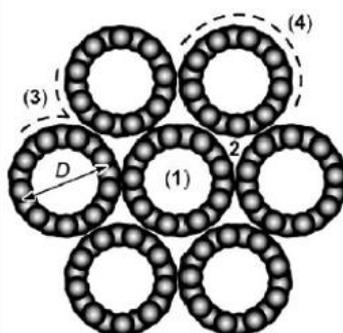


Figura 3: Representação de NTC e as regiões onde podem ocorrer os processos de adsorção¹²

Já a adsorção química ocorre quando há a formação de uma ligação química entre os materiais²⁸, apresentando maior força de interação entre o adsorvente (NTC) e o adsorbato. O processo químico tem sido usado com fins de se retirar o enxofre contido em eletrodos de pilhas²⁸ e em petróleo²⁹. A adsorção química ocorre em NMC que apresentam em sua estrutura grupos funcionais ou átomos dopantes, pois estes grupos ou átomos dopantes são os responsáveis pela interação com enxofre, formando a ligação química. Este é um método de adsorção mais específico que a adsorção física, pois deve haver grande afinidade entre os grupos funcionais e dopantes contidos nos NMC com o contaminante que se deseja adsorver.

Funcionalização dos NTCS

Os NTC puros são compostos carbônicos, apolares, altamente hidrofóbicos, ou seja, com baixa afinidade física com a água. Sendo assim, possui baixa dispersão em meios aquosos, havendo a aglomeração das partículas quando imerso em meios com alta polaridade, o que dificulta a sua aplicação em muitos processos³⁰. Para melhorar a dispersão desses materiais em meios polares^{30;31} geralmente é necessária a utilização de tensoativos³⁰. Por outro lado, os NTC funcionalizados ou dopados apresentam maior afinidade com a água e solventes polares, facilitando a sua dispersão nesses meios e aumentando a sua aplicabilidade, principalmente em processos de descontaminação ambiental³².

A funcionalização no NTC pode ser realizada por dois processos distintos, o primeiro ocorre com a adição de grupos orgânicos na superfície do material, por meio de uma ligação covalente³³, enquanto o segundo ocorre por adição física de grupos não covalentes como biomoléculas³⁴, proteínas³⁵ e surfactantes³¹, na superfície do material. A funcionalização não covalente tem sido usada principalmente para o transporte de medicamentos, por apresentar a capacidade de penetrar em células, podendo realizar o transporte intermolecular de fármacos^{36;37}.

A funcionalização covalente é um método em que se utiliza um tratamento ácido para quebrar as ligações duplas entre os átomos de carbono da estrutura gráfica, gerando defeitos estruturais nos NTCs que possibilitam a entrada de grupos orgânicos na superfície destes materiais¹⁰, Figura 4. A funcionalização ácida é realizada quando os NTCs são submetidos a um tratamento com uma solução contendo ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3), sob aquecimento e refluxo. Os grupos oxigenados, hidroxila (OH), carbonila (C=O) e carboxílico (COOH) são, geralmente, os encontrados na superfície de um material funcionalizado³³. Cadeias e grupos orgânicos maiores também tem sido adicionado à estrutura dos NTCs funcionalizados, ampliando a aplicação dos materiais, Figura 4. Este é um método interessante, pois, ao contrário do método não covalente, há a formação de ligações químicas³³ entre os NTCs e o grupo funcional, aumentando a transferência de carga entre eles.

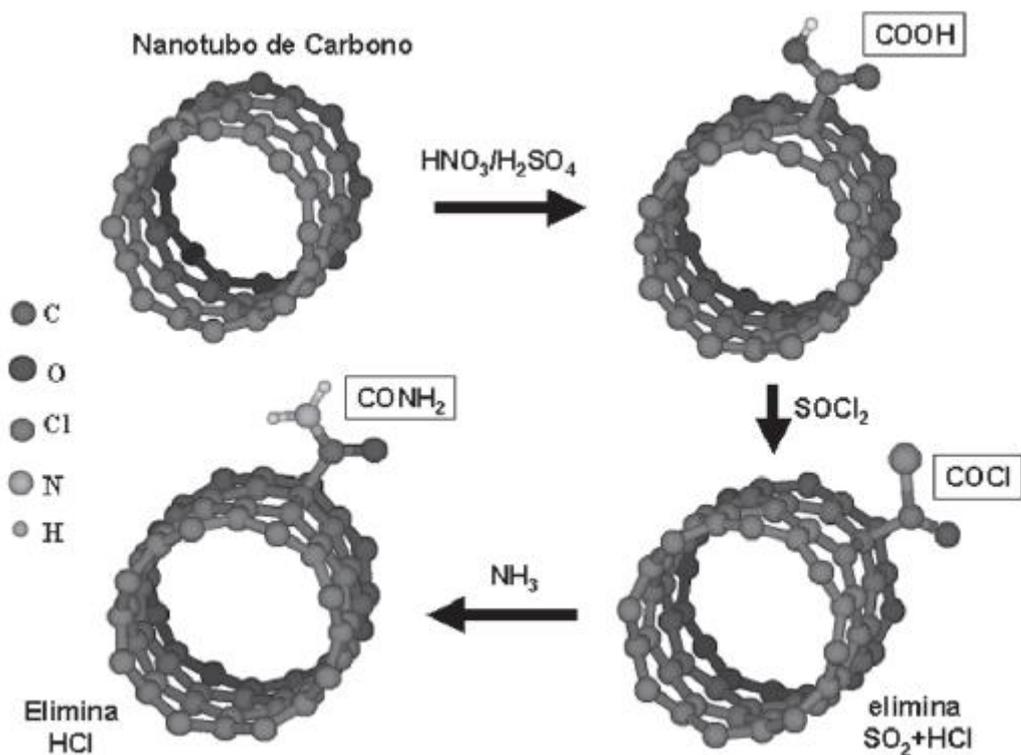


Figura 4: Rota química usada para anexar grupos COOH em nanotubos³⁸.

Outro processo também utilizado para o melhoramento das propriedades eletrônicas, de solubilidade e dispersão dos NTCs, é a adição de outros átomos diferentes do carbono na estrutura destes materiais. Os NTCs dopados com átomos de nitrogênio e boro³⁹, já estão sendo usados como semicondutores. No processo de dopagem, átomos com diferentes eletronegatividades são introduzidos na estrutura dos nanotubos^{40;41}, como por exemplo, o nitrogênio, melhorando a polaridade e as propriedades eletrônicas⁴² do material. A dopagem é realizada durante o processo de crescimento dos NTCs, e para isso são utilizados compostos voláteis contendo o átomo dopante, como acetonitrila³², amônia⁴³ e melamina⁴¹.

Síntese dos nanomateriais de carbono

Na literatura são descritos diferentes métodos de síntese de nanoestruturas de carbono. Entre esses, os três principais métodos utilizados estão descritos abaixo:

Descarga por arco elétrico

O método de descarga por arco elétrico foi utilizado para obter os primeiros MWNTC² e também os SWNTC^{44;45}. A síntese dos NTCs por descarga por arco elétrico é gerada entre dois eletrodos de grafite e em uma atmosfera inerte de gases argônio ou hélio, por fim, tudo ocorre em uma câmara de aço. Assim a corrente elétrica, ao passar entre os dois eletrodos que são mantidos em uma distância pequena um do outro, gera um plasma que possui temperatura que varia de 3000 a 4000 °C, sublimando o grafite e formando os nanomateriais de carbono. Por ser uma técnica complexa, de alto custo e com formação de impurezas, a mesma é de difícil aplicação fora da escala laboratorial.

Ablação por laser

Ablação por laser foi um dos primeiros métodos utilizados para se obter nanopartículas de carbono, e o mesmo métodos usado por Kroto para obter o fulereno¹. Este método apresenta vantagens ao ser comparado com a descarga de arco elétrico, principalmente porque forma NTCs com menor quantidade de impurezas, mas com a presença de carbono amorfo e metais residuais⁴⁶. O nanomateriais são produzidos ao se vaporizar uma barra de grafite em uma atmosfera inerte de gás hélio ou argônio, para tal, é utilizada a energia de um laser. A reação de vaporização ocorre no interior um forno tubular horizontal com temperatura próxima a 1200 °C.

Esse método, apesar de permitir a obtenção de um material com maior pureza em comparação com a descarga por arco elétrico, ainda apresenta desvantagens, principalmente em aplicabilidade de alta escala e custo de produção dos materiais⁴⁶.

Deposição química em fase vapor de carbono (*Chemical Vapor Deposition - CVD*)

A deposição química em fase vapor (CVD) é atualmente uma das técnicas mais utilizada na produção de NTC, tanto em escala laboratorial, quanto na industrial, pois é uma técnica simples e de baixo custo^{47;48}. Comparado a outros métodos, o CVD apresenta muitas vantagens: as reações ocorrem em menores temperaturas, podendo ser realizada em um forno cujo funcionamento é bastante simples, Figura 5. Além disso, diferentes fontes de carbono podem ser usadas na síntese dos materiais, além da produção dos NTCs ocorrerem em fluxo contínuo, o que possibilita a utilização desta técnica em escala industrial⁷.

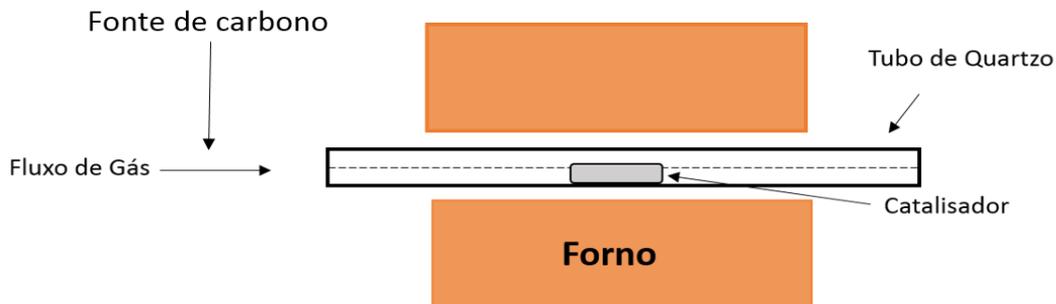


Figura 5: Esquema de um forno utilizado para a síntese de NMCs pelo método CVD.

O método de CVD é um dos mais utilizados para a produção de nanomateriais de carbono e permite a obtenção de diferentes tipos de estruturas de carbono. Por esse processo de síntese é possível controlar diferentes parâmetros que irão influenciar diretamente na qualidade e tipo de nanoestrutura de carbono formada⁴⁸. Em seus trabalhos, Huang⁴⁸, Chen⁴⁹ e Andrews⁵⁰ mostram que é possível a obtenção de nanomateriais de carbono com alta pureza e qualidade, variando principalmente a fonte de carbono, catalisador metálico usado e a temperatura da reação. Em seu trabalho Andrews obteve MWNTC altamente alinhados usando xileno como fonte de carbono e ferroceno como catalisador a uma temperatura de 650 °C⁵⁰.

A síntese, pelo processo CVD, é catalisada por um metal, normalmente é utilizado um metal da primeira série de transição, sendo os mais utilizados, o níquel, o ferro e o cobalto. Assim, o catalisador é colocado no interior de um tubo de quartzo no qual passa-se uma fonte de carbono volátil, geralmente hidrocarbonetos, tais como metano, etileno, benzeno, tolueno e ainda solventes orgânicos compostos por moléculas leves como o etanol⁵¹

e a acetonitrila³². A reação ocorre em um forno tubular, em uma atmosfera inerte de nitrogênio ou argônio em temperaturas que variam de 700 a 1200 °C.

Fonte de carbono para produção dos nanomateriais de carbono

A fonte de carbono utilizada na produção dos materiais é um parâmetro muito importante na formação dos NTC. Por exemplo, em reações utilizando o gás metano é possível a obtenção de SWNTC com alto grau de estruturação⁵². Já as reações em que utiliza-se o gás acetileno como fonte de carbono³², por CVD, são formados tubos de múltiplas camadas. Vale destacar duas importantes fontes de carbono que podem ser utilizadas para a síntese de nanomateriais, sendo elas o etanol e a acetonitrila.

Etanol

NTC funcionalizados vem sendo produzidos por rotas sintéticas que utilizam fontes de carbono que contém em sua estrutura grupos oxidantes, como oxigênio^{53;54} para gerar estes materiais em somente uma etapa. O estudo da decomposição térmica de fontes de carbono que contém átomo de oxigênio, como os álcoois, mostra que estes solventes ao se decomporem geram grupos oxidantes, como gás oxigênio e radicais hidroxila⁵⁵. Em seu trabalho, Xing, S.K. e colaboradores utilizam cálculos computacionais, usando o modelo teórico funcional da densidade (DFT)⁵⁶ para identificar os produtos formados pela decomposição térmica do etanol. Os pesquisadores mostraram que os principais produtos formados são acetaldeído, gases hidrogênio e etileno. Entretanto, as espécies oxidantes O/OH também são formadas como subproduto da decomposição do etanol, e segundo os autores estes grupos oxidantes podem atuar na quebra das ligações carbônicas dos materiais contidos no sistema.

Como mostrado por Xing⁵⁶, os grupos oxidantes atacam a superfície dos NTCs, quebrando assim as ligações duplas e se ligando à estrutura gráfica, gerando materiais com grupos funcionais oxigenados em sua superfície⁵⁴, em uma processo *in situ*. Em seu trabalho, Maruyama utiliza o método de CVD para obter SWNTC com alta pureza em baixas temperaturas⁵¹, ele utilizou etanol e metanol como fontes de carbono. O autor discute no tra-

balho a importância dos grupos oxidantes produzidos pela decomposição das fontes de carbono, principalmente os grupos hidroxilas (OH), na produção de um material com alta pureza. Ele acredita que este radical seja capaz de atacar as estruturas carbono amorfo e MWNTC, que apresentam defeitos, restando ao fim da reação somente estruturas de SWNTC.

Acetonitrila

Nanotubos de carbono dopados com átomos de nitrogênio em sua estrutura tem sido obtidos ao se utilizar uma fonte de carbono que contenha átomos de nitrogênio^{32;41;42}, ou ao adicionar uma fonte de nitrogênio extra, como o gás amônia⁴³. Entretanto, a quantidade de nitrogênio adicionada à estrutura dos NTC é maior quando se utiliza uma fonte de carbono que contenha nitrogênio em sua estrutura^{43;57}. Em seu trabalho, Mandupal, J. discute os efeitos estruturais e eletrônicos provocados pela presença de N nos NTCs⁵⁸. De acordo com o pesquisador, em materiais dopados com nitrogênio, há uma maior proximidade das bandas de condução e de valência dos mesmos, o que melhora as suas propriedades eletrônicas⁵⁸. Desta forma estes materiais também podem ser usados como semicondutores.

A adição de nitrogênio na estrutura dos NTC é mostrada em alguns estudos como a responsável pela deformação dos planos grafíticos^{41;59}, gerando as estruturas conhecidas como *bamboo like*. O fechamento dos tubos ocorre devido ao menor comprimento da ligação C-N presentes em materiais carbonáceos dopados⁵⁹, assim como a presença de estruturas pentagonais, estas deformações estruturais provocam o fechamento dos tubos dos NTCs, Figura 6. Em seu trabalho Hao Liu⁴¹ mostra o aumento da deformação e fechamento dos tubos com o aumento da porcentagem de átomos de nitrogênio dopantes na estrutura. A Figura 6a apresenta a imagem de um NTC dopado com 1,5% de átomo de N, este material apresenta tubos em que o fechamento das paredes ocorre em intervalos maiores, enquanto comparado ao NTC apresentado na Figura 6b, que apresenta dopagem de 5,2% de átomos de N e, com isso, apresentam intervalos menores para o fechamento dos tubos, produzindo um material menos organizado.

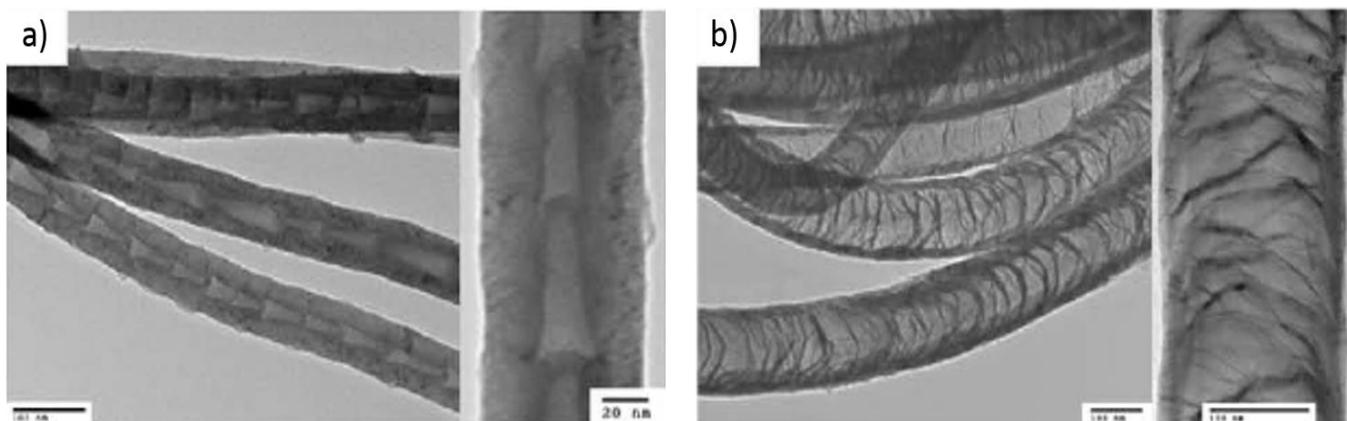


Figura 6: Representação da deformação na estrutura carbônica dos NTC devido a dopagem dos NTCs com nitrogênio, na imagens a) o NTC apresenta 1,5% de átomos de N e em b) 5,2% de átomos de N⁴¹

Assim como os materiais funcionalizados, materiais dopados também podem apresentar uma alta reatividade perante íons e moléculas carregadas, podendo ser utilizados na adsorção de metais, hormônios, corantes, entre outros.

Catalisadores metálicos

O mecanismo de formação dos NMC não é totalmente conhecido, mas muitos pesquisadores acreditam que o catalisador metálico tem atuação fundamental neste processo⁶⁰, pois ele auxiliaria a desidrogenação e decomposição das fontes de carbono, além de orientar a direção do crescimento dos nanomateriais. Em seu trabalho, Lamouroux e colaboradores⁶¹, mostram que existe uma relação entre o diâmetro da partícula catalisadora com o tipo de estrutura que será formada. Como pode ser visto na Tabela 1 o menor diâmetro da partícula catalisadora gera um NMC com menor diâmetro e melhor estrutura. Flawoo, M.F.C., em seu trabalho também mostra esta relação do diâmetro da partícula do catalisador e o grau de estrutura dos NMC formado⁵⁴.

Tabela 1: Relação entre tamanho de partícula do catalisador e o material formado, adaptado⁵

Diâmetro da Nanopartícula (nm)	3,2 (±0,8)	9,0 (±0,9)	12,6 (±1,7)	1,7 (±0,6)	4,7 (±2,6)	1,9 (±0,1)	1,0 (±0,7)	1,9 (±0,3)	3,7 (±1,1)
Diâmetro do NTC (nm)	2,6 (±0,8)	7,3 (±0,8)	11,7 (±3,2)	1,0 (±0,4)	2,9 (±1,1)	1,0 (±0,6)	1,1 (±0,5)	1,5 (±0,4)	3,0 (±0,9)
Tipo de NTC	SWCNT/ DWCNT	SWCNT/ MWCNT	MWCNT	SWCNT	SWCNT	SWCNT	SWCNT	SWCNT	SWCNT

Catalisador suportado

Outro parâmetro importante para o crescimento dos materiais é o contato eficiente entre o catalisador e o substrato. A melhoria deste contato é observada ao adicionar os catalisadores metálicos a um material cerâmico poroso e de elevada área superficial como os óxidos de silício, óxido de magnésio⁶² ou alumínio⁶³, dando origem aos catalisadores metálicos suportados em uma matriz cerâmica. Este tipo de catalisador tem sido o mais utilizado para a síntese de NMC⁶⁴. A dispersão do catalisador em materiais com elevada área superficial⁵⁰ melhora o espalhamento das partículas evitando que as mesmas se aglomerem, aumentando a sua superfície de contato com o substrato, além de em alguns casos auxiliar no alinhamento dos materiais obtidos³³.

Catalisador não suportado (Complexo)

No segundo caso, o catalisador pode ser injetado no forno durante a síntese, ou gerado pela decomposição térmica de um complexo metálico. A vantagem em utilizar um complexo metálico no método CVD, é que além de catalisar a reação, a sua fase orgânica rica em carbono pode também atuar como fonte de carbono⁶⁵

Dos catalisadores não suportados o mais utilizado e relatado na literatura para formação de NMC é o ferroceno ou outros catalisadores obtidos ao adicionar outros grupos à estrutura orgânica do ferroceno⁶⁶. O ferroceno é um composto formado por um átomo de ferro ligado por dois ciclos pentadieno, Figura 7. Acredita-se que quando o ferroceno se decompõe termicamente ele libera os grupos orgânicos, C_5H_5 , que irão atuar como fonte de carbono na produção do NMC, e o ferro que também estará em fase vapor irá atuar como catalisador homogêneo da produção dos materiais⁶⁵. Em seu experimento, Hui-Ling Zhu e colaboradores obtiveram NTCs ao realizar a pirólise do ferroceno no interior de uma autoclave a temperatura de 550 °C⁶⁵.

Outro catalisador não suportado utilizado para obter MWNTC foi o Fe-BTC (benzeno-1,3,5-tricarboxilato), uma estrutura organometálica grande e com grande quantidade de átomos de carbono e oxigênio⁶⁷, Figura 7b. Na obtenção dos NTCs com alta pureza e rendimento, utilizando o catalisador não suportado Fe-BTC, pode-se observar que esse material age tanto como fonte de carbono, quanto, como catalisador. Assim, os autores utilizaram também o gás acetileno que é uma fonte extra de carbono. Dessa forma o complexo de ferro não foi a única fonte de carbono utilizada na produção dos NTC.

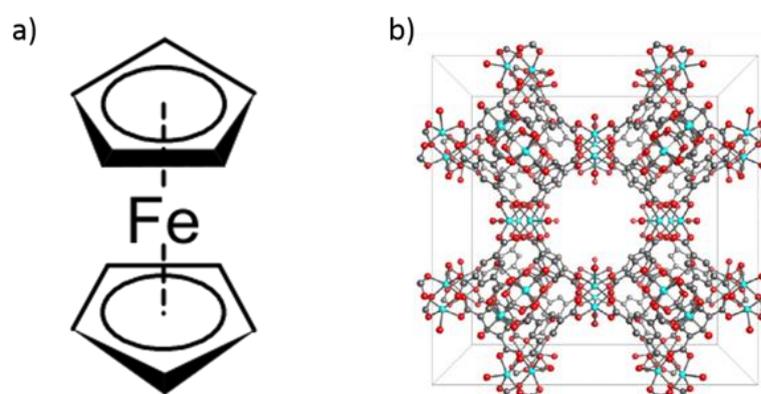


Figura 7: a) estrutura do ferroceno e em b) a estrutura do Fe-BTC (benzeno-1,3,5-tricarboxilato), onde os átomos de cor vermelha representa os oxigênios e os de cor cinza os átomos de carbono⁶⁷.

17 α -Etinilestradiol

Dentro dos problemas ambientais emergentes na atualidade, o aumento da presença de desreguladores endócrinos em rios e em cursos de água e mananciais vem se tornando uma preocupação crescente⁶⁸. O aumento da presença destes hormônios em redes potáveis de água pode estar relacionado à presença destas estruturas de um medicamento de grande consumo, como os anticoncepcionais.

Muitos anticoncepcionais possuem em sua composição o hormônio sintético 1 α - Etinilestradiol (EE), que é derivado do hormônio natural feminino 17- β -Estradiol, Figura 8. O 17 α -Etinilestradiol é um hormônio que atua no sistema endócrino, causando alterações nas atividades de glândulas, como a hipófise, que é responsável pela regulação da tireóide, um redutor do metabolismo humano. Além disso, sabe-se que níveis superiores a 1 ngL⁻¹ já

são suficientes para causar grandes danos à vida marinha⁶⁹, provocando alterações no ciclo reprodutivo de diferentes espécies

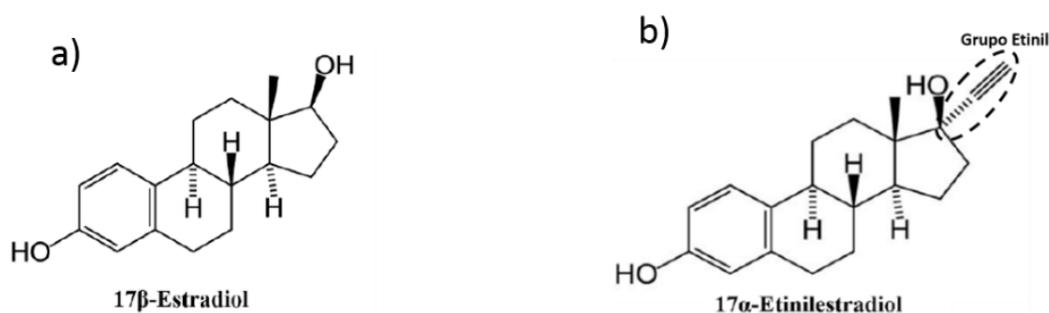


Figura 8: Representação das estruturas dos hormônios natura a) 17-β-Estradiol e em b) o hormônio sintético 17α-etinilestradiol.

Atualmente os métodos utilizados para o tratamento de águas vindas de rios e efluentes, não são eficazes para a remoção total de hormônios e antibióticos. Sendo este um problema crescente, devido ao aumento do uso destas substâncias, o que tem aumentando a concentração das mesmas despejadas todos os dias nos esgotos e acarretando o aumento destes contaminantes nas redes fluviais.

Na literatura existem vários trabalhos em que se busca desenvolver técnicas ou materiais capazes de remover estes contaminantes orgânicos. Já é notável a utilização de membranas biorreatores⁷⁰ e catalisadores heterogêneos⁷¹ na degradação desses poluentes, além de métodos de separação como osmose reversa, coagulação e membranas biológicas. Contudo, a utilização de materiais com propriedades adsortivas vêm se destacando como uma alternativa interessante na remoção desses poluentes. Materiais que apresentam elevada área superficial como poliamidas alifáticas e carvões ativados já estão sendo muito utilizados para estes fins.

Os nanomateriais de carbono são uma classe de substâncias que tem apresentado melhores resultados na remoção de traços de compostos orgânicos, pois, devido às suas dimensões nanométricas, eles apresentam grande área superficial. Estes materiais apresentam uma grande quantidade de poros, aumentando a eficiência na adsorção de contaminantes como o EE. Outra vantagem destes materiais é a possível obtenção dos mesmos por deposição química da fase vapor (CVD), que é uma rota de síntese simples e barato.

Capacitores

Com o aumento da produção de utilitários eletrônicos portáteis, aumentou também a demanda por meio de armazenar energia, sendo que estes equipamentos necessitam de fontes de energia com alta potência e densidade específica⁷². Desta forma os meios de armazenar energia se tornaram o alvo de muitas pesquisas no mundo moderno. A energia elétrica pode ser armazenada de duas formas. Da forma indireta quando produzida por um processo químico de óxido redução em uma bateria, sendo este conhecido como processo Faradico. Ou da forma direta, em um processo não faradico, onde as cargas são armazenadas entre placas de um capacitor. Sendo os capacitores dispositivos eletrônicos capazes de armazenar energia em forma de campo elétrico⁷³.

Atualmente as baterias têm sido utilizadas para este fim, entretanto por apresentarem limitações como baixo ciclo de vida, devido os processos químicos de geração de energia, busca-se novos meios de suprir estas limitações. Assim os capacitores ganharam notoriedade por apresentar vantagens superior a bateria como maior potência e alto ciclo de vida⁷⁴. Entretanto os capacitores convencionais apresentam capacitâncias da ordem de 10^{-6} Farad (F), considerada baixa para os equipamentos atuais⁷⁵.

O aumento da exigência de carga dos novos aparelhos portáteis levou ao desenvolvimento de capacitores ainda mais potentes, chamados de supercapacitores. Estes novos capacitores possuíam capacitância 10 vezes maior que uma bateria convencional, além de possuir um número maior de ciclos⁷⁴. Esses capacitores são formados por duas camadas polarizadas. No entanto, sua utilização para a substituição das baterias como dispositivos de estocagem de energia só será viável se os valores de capacitância puderem ser ainda maiores. O que foi possível ao utilizar os NMC como eletrodos, ou camadas destes capacitores.

A capacitância de um eletrodo é aumentada com o aumentar da área das placas e com a diminuir da distância entre os eletrodos. Estas propriedades são obtidas ao se utilizar um nanomaterial, que possui elevada área superficial e distância nanométrica entre suas camadas⁷⁵. Desta forma, os NMC se apresentaram com bons materiais para obtenção de supercapacitores, além de possuírem boas propriedades eletrônicas⁷⁶.

Os supercapacitores formados por NMC são compostos de dois eletrodos, que também são chamados de camadas, estes eletrodos estão imersos em um eletrólito iônico e as

camadas estão separadas por um dielétrico⁷⁶. Cada eletrodo é carregado pelos íons do eletrólito positivamente e negativamente, Figura 9. Essa separação de carga cria polo e uma diferença de potencial.

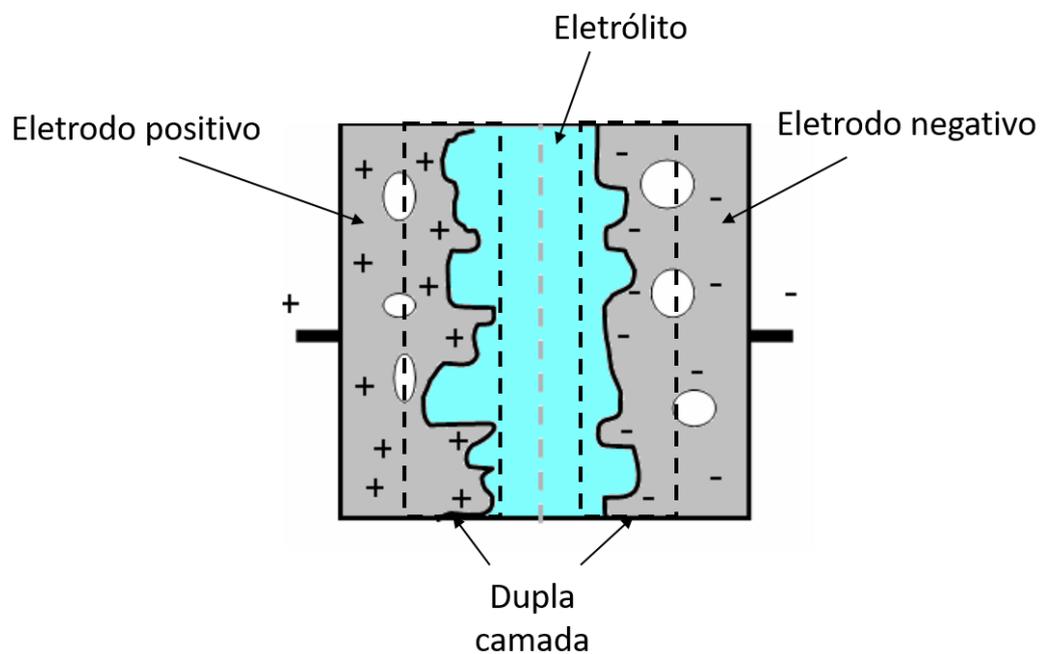


Figura 9: Imagem esquemática de um capacitor de dupla camada obtido utilizando NMC como eletrodo de uma capacitor⁷⁶.

2-Objetivo

2.1 Objetivos geral do trabalho

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de nanomateriais de carbono pelo método CVD utilizando catalisadores metálicos suportados e complexos organometálicos.

Objetivos específicos

- Sintetizar os NTC utilizando diferentes fontes de carbono, buscando realizar a funcionalização e a dopagem dos nanomateriais de carbono em um processo *in situ*.
- Caracterização físico-química e morfológica dos materiais obtidos para analisar a eficácia do processo de dopagem e funcionalização *in situ*.
- Utilização dos materiais obtidos como adsorventes de contaminantes ambientais.
- Avaliar o desempenho eletroquímico dos materiais de carbono obtidos como eletrodos em supercapacitores de dupla camada.

3-Justificativa

Materiais de carbono com modificações estruturais tais como, funcionalização e dopagem, apresentam uma melhoria nas suas propriedades eletrônicas e microestruturais, aumentando a gama de aplicação dos mesmos. Atualmente o alto grau de contaminação de efluentes e recursos hídricos, bem como a crise da escassez da água, tem mostrado a grande necessidade do desenvolvimento de materiais eficientes para processos de descontaminação. Neste contexto, os NMC funcionalizados e dopados são fortes candidatos para essas aplicações, devido a sua grande capacidade de adsorção.

Por estes materiais terem elevada área superficial eles também apresentam aplicabilidade como eletrodos em capacitores eletroquímicos. Capacitores têm sido utilizados em dispositivos eletrônicos de vários tipos, como telefones celulares, notebooks, câmeras digitais, entre outros.

4-Metodologia

4.1-Materiais

Para a síntese dos materiais foram utilizados os seguintes reagentes que não foram submetidos a nenhum tratamento prévio, são eles: nitrato de magnésio hexahidratado, $Mg(NO_3)_2(H_2O)_6$ (Sigma-Aldrich), nitrato de ferro nonahidratado, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$ (Sigma-Aldrich), acetato de cobalto (II) tetrahidratado, $Co(CH_3COO)_2(H_2O)_4$ (Vetec), acetato de níquel tetrahidratado, $Ni(CH_3COO)_2(H_2O)_4$ (Vetec), hidróxido de amônio P.A, NH_4OH (Ecibra), álcool etílico PA 99,5%, C_2H_6O (Synth), acetonitrila 99,5%, C_2H_3N (Vetec), dietilditiocarbamato de sódio, $NaS_2CN(C_2H_5)_2$ (Sigma-Aldrich).

4.2-Síntese

O procedimento de síntese dos nanomateriais de carbono foi realizado com o auxílio dos catalisadores utilizados nessas reações. Dois grupos de catalisadores foram produzidos, o primeiro no qual o metal é impregnado em uma matriz inorgânica, MgO, e o segundo onde foi utilizado um complexo organometálico. O processo de deposição química da fase vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*) foi utilizado na produção de todos os materiais e as sínteses foram catalisadas pelos metais de transição ferro (Fe), cobalto (Co) e níquel (Ni) ou complexos de dietilditiocarbamato destes metais. Os solventes etanol e acetonitrila foram utilizados como fonte de carbono.

4.3-Obtenção dos catalisadores impregnados

Foram preparados três sistemas catalisadores pelo método de impregnação, processo 1. Todos os três sistemas foram sintetizados com o objetivo de obter-se, aproximadamente, 5% (m/m) de metal impregnado em uma matriz de MgO. Os catalisadores foram obtidos em um processo de duas etapas, nas quais primeiramente sintetizou-se a matriz de MgO e em seguida a matriz foi impregnada com o metal de interesse.

A síntese da matriz de MgO foi realizada a partir de 5g de nitrato de magnésio hexahidrato, dissolvendo o mesmo em 100 mL de água deionizada. A solução foi aquecida em uma manta aquecedora até entrar em ebulição, em seguida gotejou-se, lentamente, 150

mL de hidróxido de amônio ao sistema, essa ação durou 20 minutos, com isso, houve a formação de um precipitado branco no fundo do béquer. A síntese foi realizada sob agitação constante com a ajuda de um bastão de vidro. Já a adição lenta do hidróxido de amônio (NH₄OH) foi feita por intermédio de um funil de decantação preso em um suporte. Ao fim do gotejamento a mistura permaneceu sob aquecimento por mais 20 minutos⁶².

Após o resfriamento da mistura, a separação do produto (o sólido branco citado acima) foi realizada pelo processo de filtração e contou com o uso de uma bomba de baixa pressão. Após a filtração o precipitado foi lavado com 1,5 litros de água deionizada até que o pH do meio atingisse a neutralidade (pH 7). Com o meio devidamente neutralizado, o sólido foi lavado com 100 mL de etanol P.A e transferido para um balão de fundo redondo de 200 mL que continha 100 mL de etanol P.A. O solvente foi extraído utilizando um rotaevaporador sob uma temperatura de 60°C e uma rotação de 50Hz. Finalmente a matriz foi seca em uma estufa por 30 min a 80°C.

A impregnação da matriz com os metais foi realizada da seguinte forma: em três béqueres diferentes, contendo 25 mL de etanol P.A, foram dissolvidas quantidades conhecidas dos sais metálicos, Tabela 2, com o intuito de se obter aproximadamente 5% (m/m) do metal em relação à quantidade de matriz utilizada. Em outros três béqueres, também contendo 25mL de etanol P.A, a matriz foi dispersa. Cada solução dos sais, contidas nos béqueres, foram vertidas sobre a matriz. Os três sistemas metal/matriz permaneceram sob ultrassonificação, em um equipamento modelo X-tra 30H, por 60 min.

Tabela 2: Massa de sais de metal e matriz utilizadas na obtenção dos catalisadores.

Sal do metal	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	Ni(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O
Massa matriz/g	0,1042	0,1037	0,1017
Massa do sal /g	0,040	0,029	0,027
Massa do metal/g	0,005	0,007	0,006

Resumindo, na etapa anterior, o solvente foi removido com auxílio do rotaevaporador, sob as mesmas condições utilizadas no processo de obtenção da matriz. Os materiais secos foram então pulverizados utilizando um almofariz, em seguida foram colocados em

barquinhas de cerâmica e calcinados a 500°C em um mufla por 60 min, a uma taxa de aquecimento de 2°min⁻¹. Os catalisadores foram resfriados naturalmente, sem uma taxa de resfriamento constante.

4.4-Obtenção dos complexos de Fe, Ni e Co

As sínteses dos complexos metálicos foram realizadas tendo como ligante o dietilditiocarbamato de sódio (DDT), e os sais metálicos, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para a obtenção dos catalisadores de cobalto, ferro e níquel, respectivamente. Todos os complexos foram produzidos pelo mesmo processo. As massas utilizadas estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Massas de sal metálico e ligante utilizados na síntese dos catalisadores.

Sal do metal	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Massa do ligante/g	0,205g	0,140g	0,2078g
Massa do sal /g	0,104g	0,070g	0,1027g
Massa átomo do metal/g	0,014g	0,016g	0,024g

A massa do sal e do ligante foram pesadas em vidros de relógio, separadamente, e colocadas em um béquer de 50 mL. Como solvente foi utilizada uma mistura 4:1 v/v de etanol P.A e água deionizada. O mesmo processo foi realizado para os três sais. O sistema ficou sob agitação mecânica por 60 min a temperatura ambiente. Após esse período o produto foi separado por filtração, utilizando-se um funil de buchner e filtro de papel com poros de 9 µm. O produto foi lavado com 500 mL de água destilada, 200 mL de etanol P.A e 200 mL de acetona. O complexo foi seco em estufa por 2h a 60°C.

4.5-Ensaio de crescimento de nanotubos de carbono por CVD

Processo 1

As sínteses dos nanomateriais de carbono foram realizadas utilizando etanol ou acetonitrila como fontes de carbono. Foram produzidas duas séries de materiais a partir dos catalisadores impregnados com sais de ferro, cobalto e níquel. As séries de materiais foram nomeadas de acordo com os metais catalisadores e solventes utilizados, Tabela 4.

Tabela 4: Nomes das amostras de acordo com a fonte de carbono utilizada.

Metal/ Fonte de Carbono	Etanol	Acetonitrila
Ferro	FeEt	FeCN
Cobalto	CoEt	CoCN
Níquel	NiEt	NiCN

As sínteses foram realizadas em um forno horizontal tubular de fabricante Sanchis, com três zonas de aquecimento. Para cada síntese foram pesados 50 mg dos sistemas catalisadores e os mesmos foram colocados dentro de uma barquinha de cerâmica e que na sequência foi posicionado dentro de um tubo de quartzo. O tubo foi colocado no interior do forno, Figura 10. Um *trap* de vidro com aproximadamente 1/3 da sua capacidade preenchida com a fonte de carbono (etanol ou acetonitrila) estava conectado ao forno por um tubo de cobre. Parte do solvente no interior do *trap* encontrava-se no estado de vapor, e foi então arrastado por um fluxo de gás de nitrogênio, a uma taxa de 100 mLmin^{-1} , até o interior do tubo de quartzo contido no forno tubular. A síntese foi realizada a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, por 60 minutos, utilizando-se uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

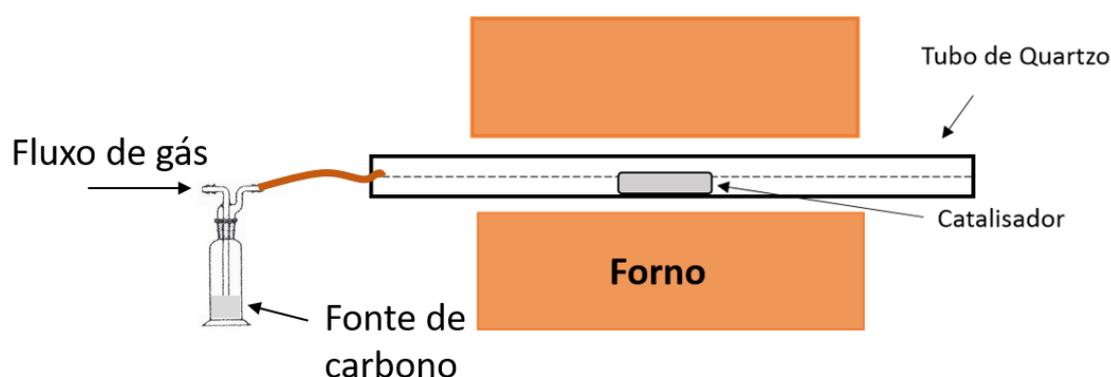


Figura 10: Esquema da síntese dos nanomateriais, pelo processo 1, no forno tubular por CVD.

Processo 2

No processo 2, os complexos de metais de transição foram utilizados como catalisadores e o etanol como fonte de carbono para a síntese de nanomateriais de carbono, que se deu pelo processo de deposição química da fase vapor. Uma solução de concentração 1 mg mL^{-1} foi preparada utilizando os complexos como soluto e o etanol como solvente, para isso solubilizou-se 25 mg de complexo em etanol P.A em um balão volumétrico de 25 mL.

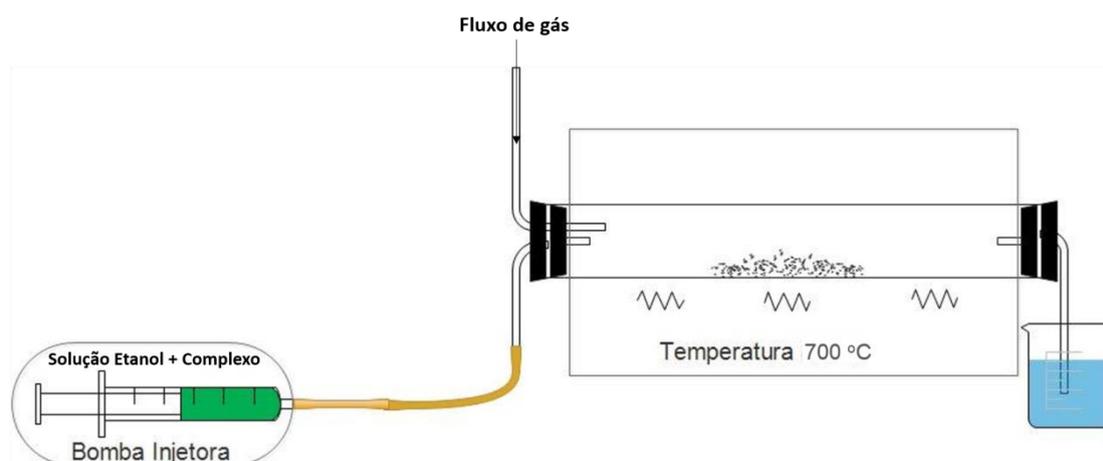


Figura 11: Esquema da síntese dos nanomateriais, pelo processo 2, no forno tubular por CVD para produção dos FC.

A solução obtida foi colocada em uma seringa acoplada a um injetor automático (Cole Parmer), que, por sua vez, foi ligado ao tubo de quartzo que estava no interior do forno horizontal, Figura 11. Após aproximadamente 12 minutos do início do aquecimento do forno iniciou-se a injeção da solução do complexo a fluxo contínuo ($0,1 \text{ mLmin}^{-1}$) no interior do tubo de quartzo. A reação foi realizada sob atmosfera inerte de N_2 (10 mL min^{-1}). O forno foi aquecido a uma taxa de $30 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, partindo da temperatura ambiente de aproximadamente 25°C até 700°C , onde permaneceu por 180 min, seguido de um resfriamento. O material obtido formou-se na parede do tubo de quartzo, sendo utilizada uma espátula de metal para a remoção do mesmo. Com isso, os materiais obtidos foram nomeados de acordo com o metal que compunha o catalisador, sendo CoFC, FeFC e NiFC, para cobalto, ferro e níquel, respectivamente.

4.6- Caracterização dos Materiais

Difração de Raios X

Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X em um aparelho Shimadzu de modelo XRD-7000 X-Ray Diffractometer, que pertence ao Departamento de Química da UFMG. As medidas foram realizadas utilizando-se um tubo de cobree uma velocidade de 40min^{-1} , na faixa de 10 a $80\ 2\theta^\circ$. Os picos característicos das amostras foram identificados utilizando o programa Search Match.

Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Sentera da Bruker, equipado com um detector CCD, no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG (GruTam). Para excitar a amostra foi utilizado um laser de comprimento de onda de 633 nm. Um microscópio ótico, OLYMPUS BX51, acoplado ao espectrômetro foi utilizado para focalizar amostra. A potência utilizada nas medidas foi de 2 mW.

As amostras foram colocadas em pequenas quantidades em uma lâmina de vidro e posteriormente prensadas com o auxílio de uma segunda lâmina, de modo que a superfície sobre a qual o feixe iria incidir fosse a mais plana possível. Para a construção de cada espectro, foram feitas 10 acumulações de 10 segundos em 5 diferentes pontos da amostra.

Microscopia eletrônica de varredura/EDS

A morfologia dos materiais foi estudada utilizando-se microscopia eletrônica de varredura. As imagens foram feitas no Centro de Microscopia da UFMG em um microscópio eletrônico de varredura FEG - Quanta 200 FEI com detector integrado Pegasus: EDS (espectrômetro de raio-x de energia dispersiva) e EBSD (difração de elétrons retroespalhados), voltagem 200 V a 30 kV, corrente do feixe $>100\ \text{nA}$, resolução 1,6 nm a 30 kV em alto vácuo e modo ESEM™, 3.5 nm a 3 kV em baixo vácuo, distância focal: 3 mm a 99 mm, aumento 12x (na distância de trabalho mais longa) a 1,000,000x em alto e baixo vácuo. As amostras na forma de pó foram preparadas sobre uma fita de dupla face de carbono, as quais foram

fixadas em um porta amostra de alumínio e as medidas foram obtidas sob alto vácuo, utilizando detectores de elétrons secundários e elétrons retroespalhados.

Microscopia eletrônica de transmissão

As estruturas nanométricas dos materiais sintetizados foram verificadas por medidas de microscopia eletrônica de transmissão. As imagens foram feitas no Centro de Microscopia da UFMG no microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV. O preparo das amostras foi realizado dispersando as mesmas em acetona P.A e gotejando a mistura sobre uma tela de carbono, *Holey carbon-200*.

Análise térmica

As curvas de termogravimetria foram obtidas em um equipamento de análise térmica, Shimadzu, 60H. Para as medidas utilizou-se 2-5 mg de cada amostra, taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, sendo as medidas realizadas até 1000 °C, sob atmosfera de ar sintético a um fluxo de 50mLmin⁻¹. O porta-amostra utilizado para todas as medidas foi um cadinho de alumina.

Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS)

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) foram realizadas numa câmara de ultra vácuo (pressão de base de 2,0 x 10⁻⁹ mbar) e utilizando uma fonte monocromática de raios X (Al K_α). A potência de saída da energia foi ajustada em 350 W e um analisador hemisférico PHOIBOS 150 MCD foi usado como analisador de energia.

Os espectros foram adquiridos usando uma corrente de emissão de injeção de 1,0 μA para uma compensação de carga. Utilizou-se varreduras com energia de 50 eV para espectros normais, e de 40 eV para os espectros de alta resolução. O programa *CasaXPS* foi usado para tratar todos os dados de XPS. As análises de XPS foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN).

BET

A análise de sorção de nitrogênio foi realizada utilizando um equipamento Autosorb iQ (Quantachrome, EUA) a -196°C na faixa de pressão relativa de $3,38 \cdot 10^{-2}$ a 1,0 atm. Antes da análise as amostras foram desgaseificadas a 200°C durante 12 horas sob condições de vácuo.

Análise Elementar

As medidas para a determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foram realizadas no Departamento de Química da UFMG, utilizando um analisador elementar Perkin-Elmer - Séries II - CHNS/O Analyzer 2400, com uma câmara de combustão com temperatura de trabalho próxima a 926°C .

Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do Infravermelho foram realizados no equipamento Perkin-Elmer FTIR GX pertencente à infraestrutura do Departamento de Química da UFMG. Para as análises produziu-se uma pastilha de KBr com aproximadamente 5mg de amostras, e então foram realizadas leituras entre as regiões de 400 a 4000 cm^{-1} .

Redução a Temperatura Programada - (TPR)

As reduções dos metais catalisadores foram realizadas no equipamento Chembet-3000 que é acoplado ao forno Chembet-3000 TPR/TPD. Os metais foram reduzidos em uma atmosfera contendo uma mistura de gases hidrogênio e nitrogênio (H_2/N_2) a um fluxo de $12\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, as amostras foram aquecidas a taxa de $10^{\circ}\text{min}^{-1}$, partindo da temperatura ambiente, próximo de 25°C até 900°C .

4.7-Aplicações

Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas no equipamento AUTOLAB PGSTAT128N, no Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, UFES. As amostras foram preparadas por dispersão de 1,0 mg dos materiais em 200 μL de etanol e 10 μL de Nafion[®] num banho de ultra-som durante 5 minutos. Após este procedimento, 10 μL da dispersão foram depositados em um eletrodo vítreo de carbono, com uma área de 0,166 cm^2 . Os voltamogramas cíclicos foram obtidos usando uma janela de tensão entre -0,5 V e 0,5 V em comparação com eletrodo de referência Hg/HgO para meio básicos e de 0,0 V a 1,0 V para meios ácidos a taxas de varredura de 10 mVs^{-1} , 50 mVs^{-1} , 100 mVs^{-1} e 200 mVs^{-1} .

As medidas foram realizadas utilizando o eletrodo Hg / HgO como referência e o grafite como contra-eletrodo numa solução aquosa de KOH (0,1 M). Os voltamogramas foram também obtidos utilizando uma solução aquosa de H₂SO₄ (1M) e o eletrodo de referência Ag / AgCl. A fim de saturar a solução com oxigênio, este gás foi introduzido nesta solução durante 5 minutos. Os valores de capacitância específica foram calculados pelo software Metrohm AUTOLAB B.V.(version 1.10).

Testes de Adsorção

17 α -etinilestradiol

Para os testes de adsorção foi preparada uma solução padrão de concentração igual a 40 ppm do hormônio 17 α -etinilestradiol. Pesou-se e adicionou-se 5 mg de cada material preparado a um tubo falcon, em seguida adicionou-se 10 mL da solução padrão do hormônio em cada um dos tubos. Os sistemas foram agitados por 24h em um *shaker*, a uma frequência de 180 rpm. Na sequência, foram realizadas leituras dos valores de absorvância das soluções de hormônio em um espectrofotômetro na região do ultravioleta-visível (Shimadzu), no comprimento de onda de 260 nm.

5-Resultados e Discussão–Síntese de nanomateriais de carbono suportados em MgO

5.1-Resultados e Discussões

Todos os nanomateriais de carbono foram obtidos pelo processo de deposição química da fase vapor, utilizando dois grupos de catalisadores diferentes. Em um deles utilizou-se a matriz de MgO como suporte para os átomos metálicos que podem ser: Fe, Ni e Co. No outro grupo os mesmos metais compõem o centro metálico de um complexo formado com o ligante dietilditiocarbamato de sódio, que levará a abreviação DDT no decorrer do texto.

Em todos os materiais o metal é o elemento que se comporta como catalisador da síntese, sendo os metais de oxidação 0 (zero) os catalisadores mais eficientes. Por isso, em muitos processos de CVD os catalisadores são reduzidos em uma etapa prévia, passando por aquecimento em uma atmosfera composta por H₂ (gás hidrogênio). Visando a otimização do processo de síntese, neste trabalho o etanol e a acetonitrila foram escolhidas como as fontes de carbono, isso porque, as mesmas ao se decomporem termicamente liberam gás hidrogênio, reduzindo assim, o metal *in situ*. O uso de fonte de carbono com propriedades redutoras como etanol e a acetonitrila garante a eliminação de uma etapa no processo de obtenção dos nanomateriais e adicionando mais esta vantagem ao método de síntese.

Nas sínteses em que foram utilizados catalisadores suportados na matriz, obteve-se um total de 6 materiais carbonáceos diferentes, Figura 12. As caracterizações dos materiais mostraram que os mesmos apresentavam potencial para serem usados em processos de adsorção e testes eletroquímicos.

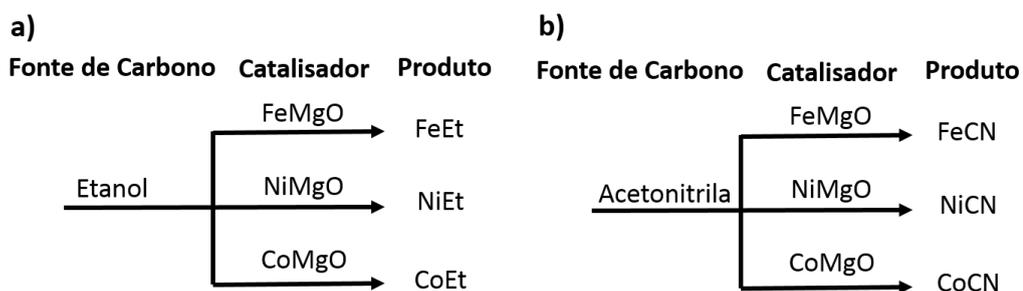


Figura 12: Esquema da obtenção dos nanomateriais de carbono a partir da fonte de carbono e catalisador usado.

Sendo assim, em uma primeira parte desse trabalho serão apresentados os resultados referentes à síntese, caracterização e aplicação dos materiais obtidos a partir dos catalisadores suportados. Em uma segunda etapa serão apresentados os resultados dos materiais obtidos a partir dos compostos de coordenação.

Caracterização dos catalisadores suportados

Os catalisadores suportados foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) com a finalidade de se identificar a presença dos metais Fe, Co e Ni na matriz MgO. Em todos os espectros foram observados picos referentes ao elemento Mg e picos característicos dos metais ferro, níquel e cobalto, respectivamente, nos materiais FeMgO, NiMgO e CoMgO, comprovando assim, a presença dos mesmos nos sistemas catalisadores, Figura 13. Mesmo não utilizando um método quantitativo, pode-se verificar a diferença de intensidade do pico associado ao Mg e dos picos associados aos metais catalisadores, o que indica a relação da proporção Mg/(Co,Fe,Ni).

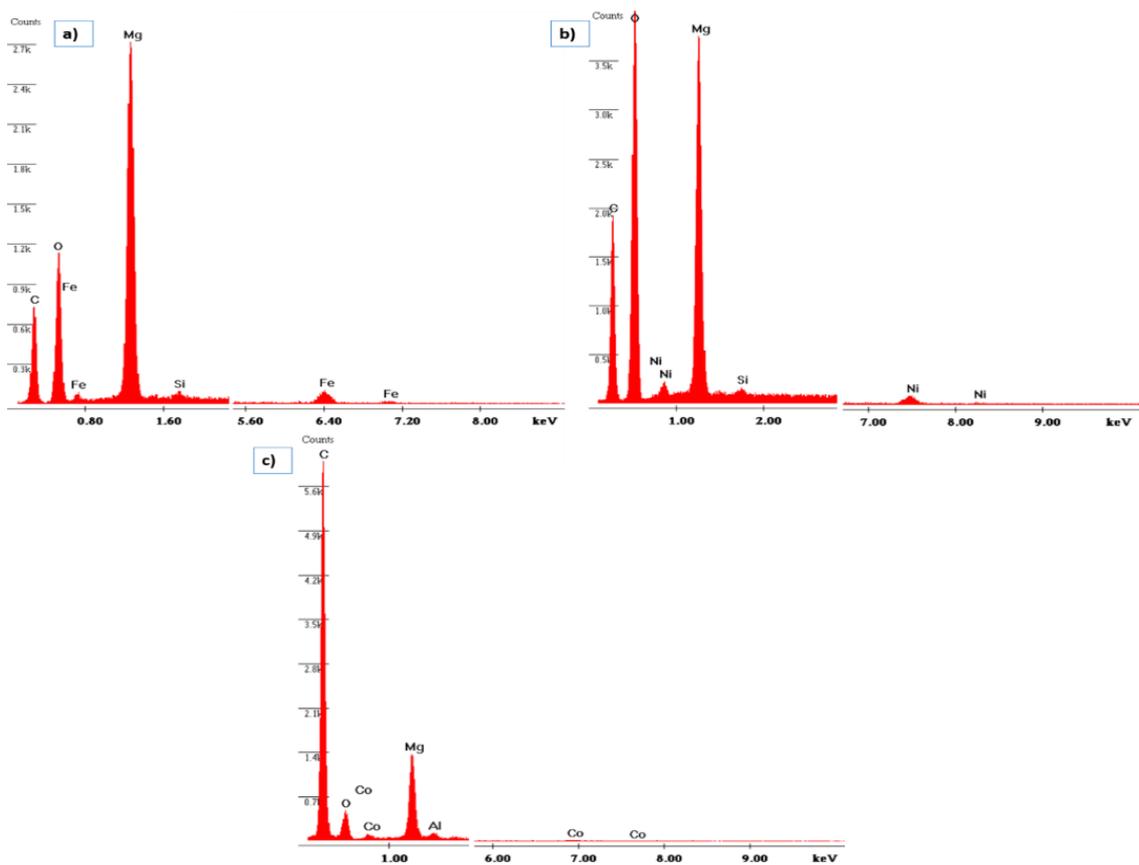


Figura 13: Espectros EDS dos sistemas catalisadores a) FeMgO, b) NiMgO e c) CoMgO.

Ainda foi verificado pelo EDS um pico muito intenso de carbono (C) e outro pico, com baixa intensidade, do oxigênio (O). O pico de carbono refere-se à fita de carbono na qual a amostra foi depositada, e o pico do oxigênio refere-se os óxidos metálicos. Os picos pouco intensos de silício (Si) podem estar relacionados com detector e o pico do alumínio (Al) associado ao porta-amostra usado durante a medida. A matriz impregnada também foi caracterizada por difração de raios X, buscando primeiramente verificar a presença dos metais que foram empregados na matriz, e depois identificar quais as fases cristalinas formadas para os óxidos. Foram consultados dados bibliográficos e o programa de identificação de estruturas cristalinas, *Search Match*, para obtenção das fases dos metais e da matriz, além dos ângulos de difração dos materiais.

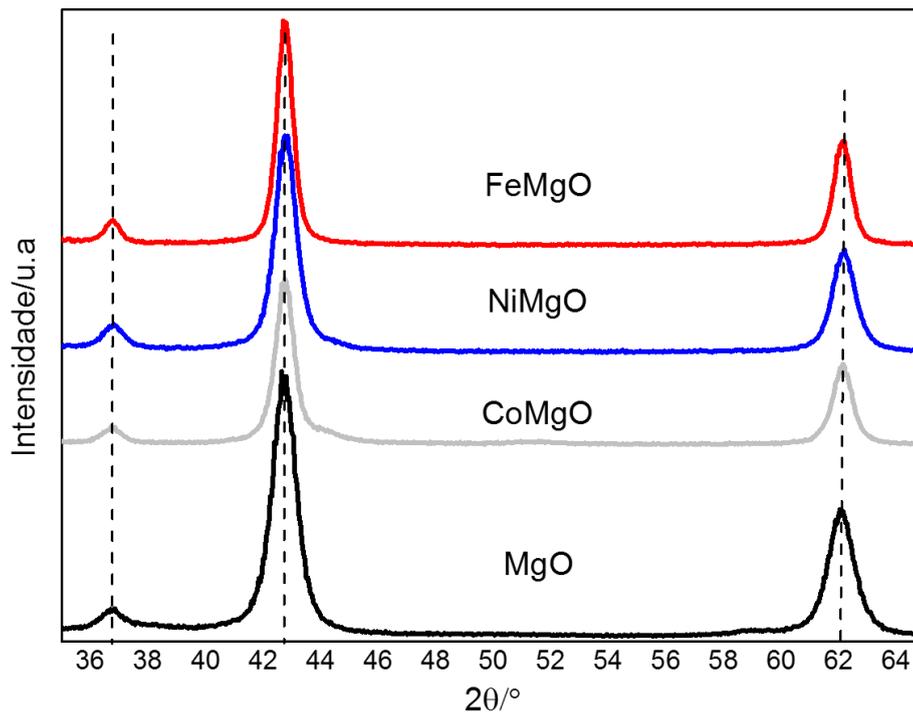


Figura 14: Difratogramas de raios X da matriz MgO e dos catalisadores a base de Fe, Co e Ni.

Os difratogramas do MgO e dos catalisadores FeMgO, CoMgO e NiMgO, Figura 14, apresentam grande semelhança, com picos nos ângulos de $36^\circ/2\theta$, $42^\circ/2\theta$ e $61^\circ/2\theta$. É mais provável que não haja alteração apreciável nos difratogramas da matriz e dos catalisadores, pois a quantidade de catalisador impregnado na matriz é muito pequena, aproximadamente 5% m/m, sendo assim as fases mais estáveis formadas dos óxidos formadas não geram picos com intensidade suficiente para serem observados.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos sistemas catalisadores mostram que os três materiais possuem tamanho de partículas similares, Figura 15, variando de $80\ \mu\text{m}$ a $180\ \mu\text{m}$. Na superfície das partículas desses materiais, principalmente nos materiais como Co e Ni, Figura 15b e 15c, são encontradas estruturas arredondadas. Além disso, as partículas menores presentes na superfície dos materiais apresentam tamanhos que variam de $8\ \mu\text{m}$ a $30\ \mu\text{m}$. Como exemplo, temos a Figura 15a, em que o catalisador de Fe suportado apresenta maior quantidade de estruturas arredondadas nas superfícies, dando origem a um aglomerado das partículas referidas.

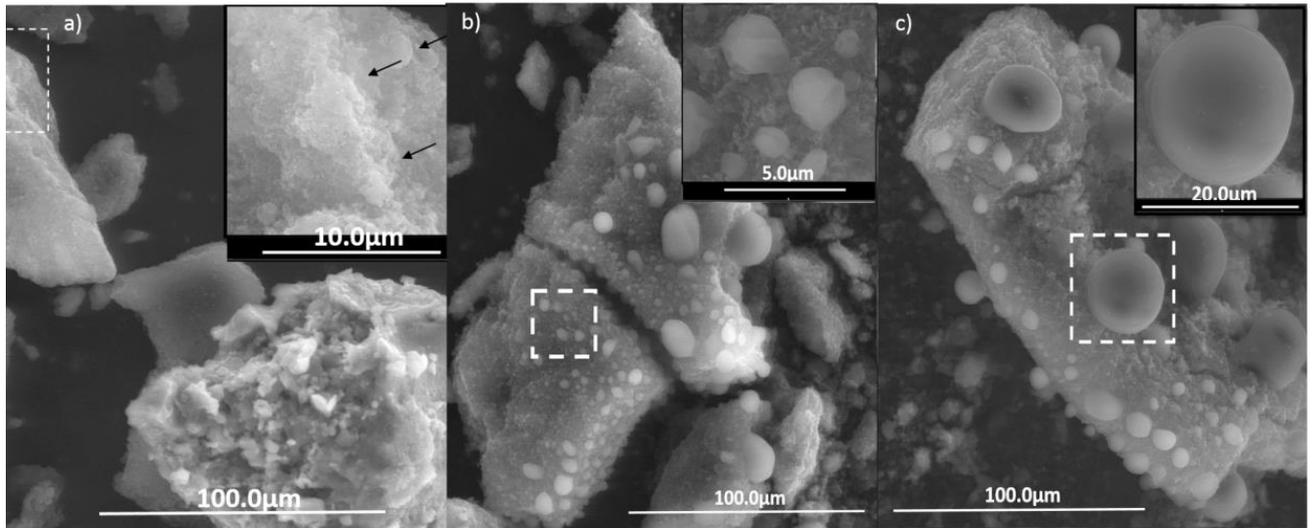


Figura 15: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras a) FeMgO, b) NiMgO e c) CoMgO.

A Figura 16 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura com a distribuição dos elementos metálicos, Fe, Ni e Co na superfície do MgO, obtida por EDS, a análise foi realizada sem que as amostras passassem por nenhum tratamento, como recobrimento por carbono ou metálico. Os átomos de Mg estão indicados de amarelo e a cor azul indica os átomos de Co, Fe e Ni, por fim, em vermelho estão os átomos de carbono que se referem à fita de carbono. É possível observar que os metais estão altamente distribuídos na superfície do MgO, aspecto interessante para o catalisador, por mostrar que o metal não impregnou na matriz na forma de aglomerados, o que os deixa mais exposto para reagir com a fonte de carbono, favorecendo com isso, o crescimento dos nanomateriais de carbono.

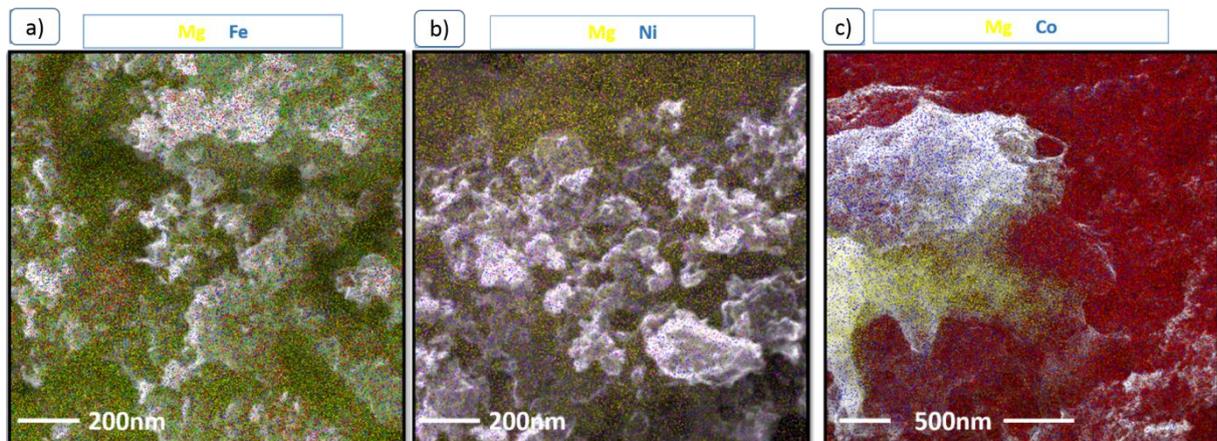


Figura 16: Imagens de EDS acoplado a MEV mostrando regiões nas quais se encontram os catalisadores sobre a matriz a) FeMgO, b) NiMgO e c) CoMgO.

Outro fator importante na distribuição mais uniforme dos metais é que haverá crescimento de materiais por toda a matriz, aumentando o rendimento dos produtos. A uniformidade da dispersão dos metais também facilita o acesso da fonte de carbono ao catalisador, possibilitando melhor orientação de crescimento dos materiais de carbono e melhorando a estrutura destes produtos, além de formar um material mais uniforme. Desta forma, a maior dispersão dos catalisadores sobre a matriz afeta diretamente a formação do material, melhorando suas propriedades físico-químicas.

5.2- Caracterização dos NTC

Resultados

Os nanomateriais suportados obtidos pelo método CVD foram separados de acordo com a fonte de carbono utilizada em sua formação, Figura 12 a e b. Tais materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons (XPS), análise térmica e análise elementar CHN.

A seguir serão descritos os resultados de caracterização dos materiais produzidos a partir dos catalisadores suportados na matriz de MgO, utilizando o etanol e a acetonitrila como fonte de carbono. Esse capítulo é finalizado com a aplicação dos materiais em testes de remoção do hormônio sintético 17- α -etinilestadiol, por processos adsorptivos.

NTCs obtidos utilizando Etanol como fonte de carbono

Na Figura 17 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos materiais. Essas imagens foram obtidas na síntese em que se usou o etanol como fonte de carbono. Para o produto formado pelo catalisador de ferro, observou-se que houve o crescimento de material ao redor das partículas de MgO e que estes materiais apresentam paredes semelhantes às de NTCs, contudo são totalmente preenchidos, Figura 17a.

As imagens de microscopia de transmissão da amostra NiEt, Figura 17b, apresentaram um material com aparência tubular, mas nas imagens de maior resolução é observado que não houve a formação de paredes características de nanotubos. O que se observa são

camadas, também similares as dos NTCs, que se fecham circularmente em estruturas conhecidas na literatura como nanofibras, devido da estrutura dos materiais, onde as paredes se entrelaçam.

Dos três produtos obtidos a partir dos catalisadores suportados na matriz de MgO, somente foi observada a formação de nanotubos na amostra CoEt, Figura 17c. As imagens deste material especificam que houve a formação de um material organizado em forma de tubos com poucas paredes, ou ainda, uma média de 8 paredes. Os NMC na forma de tubos apresentam boas propriedades mecânicas como, por exemplo, resistência, já o baixo número de paredes melhora as propriedades eletrônicas⁷ do material. É possível ainda verificar a presença de partículas metálicas que possivelmente são o metal catalisador da reação de formação dos tubos. A presença do metal no interior dos tubos é interessante por possibilitar que ao aplicar o material em processos de adsorção em meio aquosos, esse material possa ser removido por separação magnética propriedades magnéticas.

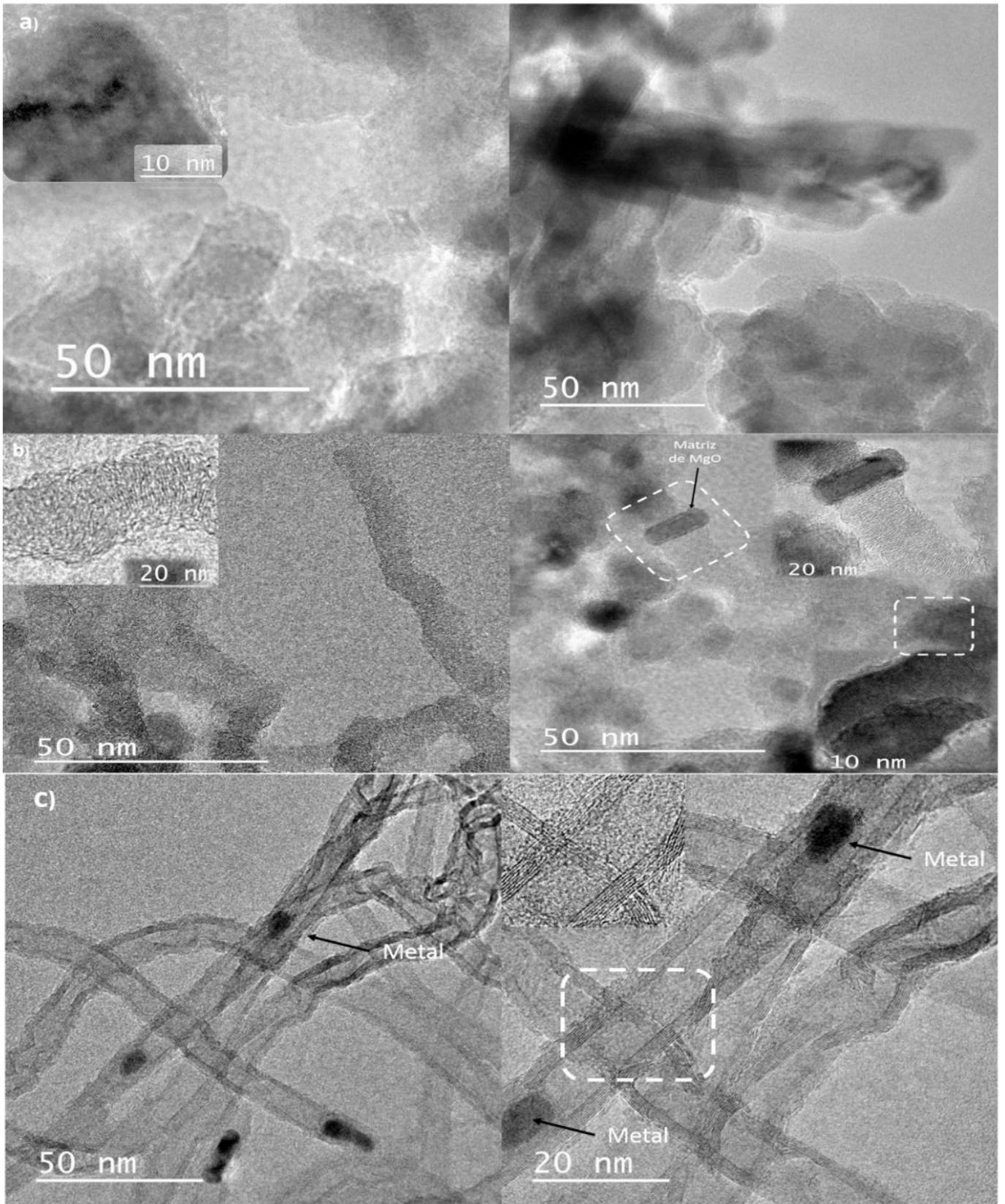


Figura 17: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para materiais obtidos usando etanol como fonte de carbono. a) FeEt, b) NiEt e c) CoEt.

O tipo de metal catalisador utilizado para a obtenção de nanomateriais de carbono influencia diretamente no tipo de estrutura formada. Sendo assim, ao estudar a influência de diferentes metais catalisadores na síntese de nanomateriais de carbono em presença de metano, Hoyos -Palacio LM e colaboradores⁷⁷, observaram que o metal cobalto leva à formação de nanotubos de carbono com menor diâmetro em relação aos catalisadores Fe e Ni⁷⁷. Por sua vez, Katok e colaboradores utilizaram MCM/41 impregnada com acetilacetato de ferro, níquel ou cobalto como sistema catalítico e acetileno para a síntese de nanoestruturas de carbono⁷⁸. Somente foram observados nanotubos de carbono para o sistema contendo cobalto. Para o sistema catalisador à base de níquel, observaram a formação de nanofios de carbono, assim como foi visto nas imagens de MET para o material formado pelo catalisador de níquel.

Yong e colaboradores, em um trabalho sobre a síntese de NMC a partir do etanol e de um catalisador de ferro, discutem que o etanol, durante o processo CVD, atua como um agente redutor para produzir nanopartículas de ferro e de carbono. De acordo com os autores, essas nanopartículas catalisadoras atuam como centro de nucleação de átomos de carbono provenientes da decomposição do etanol, o que leva à formação das nanoestruturas do mesmo. Também é válido destacar que o tipo de material formado depende diretamente do tamanho e da face da nanopartícula em que ocorre a dissolução dos átomos de carbono⁷⁹.

A Figura 18 mostra os difratogramas de raios X de pó obtidos para as amostras após o processo CVD, e para a matriz MgO. Buscou-se identificar se os materiais formados possuíam picos de difração característicos de planos grafíticos. Sabe-se que o pico de maior intensidade dos planos grafíticos encontra-se próximo de $26^\circ/2\theta$, sendo característico de materiais como NTCs, grafeno, nanofibras de carbono²⁰ e nano-onions⁸⁰.

Nos materiais analisados foram observados picos típicos do suporte cerâmico MgO, como se tem uma proporção muito grande da matriz em relação ao produto formado, os picos do MgO apareceram muito intensos no difratograma. Entretanto, pode-se constatar, na ampliação da região de 12 a 33 $2\theta/^\circ$, o aparecimento do pico característico dos planos grafíticos, que se encontram próximo a $26^\circ/2\theta$, Figura 18. Analisando a ampliação dessa região nos difratogramas, é observado que este pico é alargado. Essa característica pode

estar relacionada a duas propriedades do material analisado, sendo assim, a primeira propriedade diz respeito ao tamanho das partículas: partículas com comprimento menor que 100 nm apresentam menor quantidade de planos de difração para difratar os raios X, produzindo o alargamento do pico. Já a segunda propriedade pode representar a presença de materiais com baixa cristalinidade, como estruturas com caráter amorfo. Em seu trabalho Lin. Q⁸² mostra que o alargamento do pico na região entre 15 e 30° se relaciona com a presença do pico de estruturas de carbono amorfo (002)⁸².

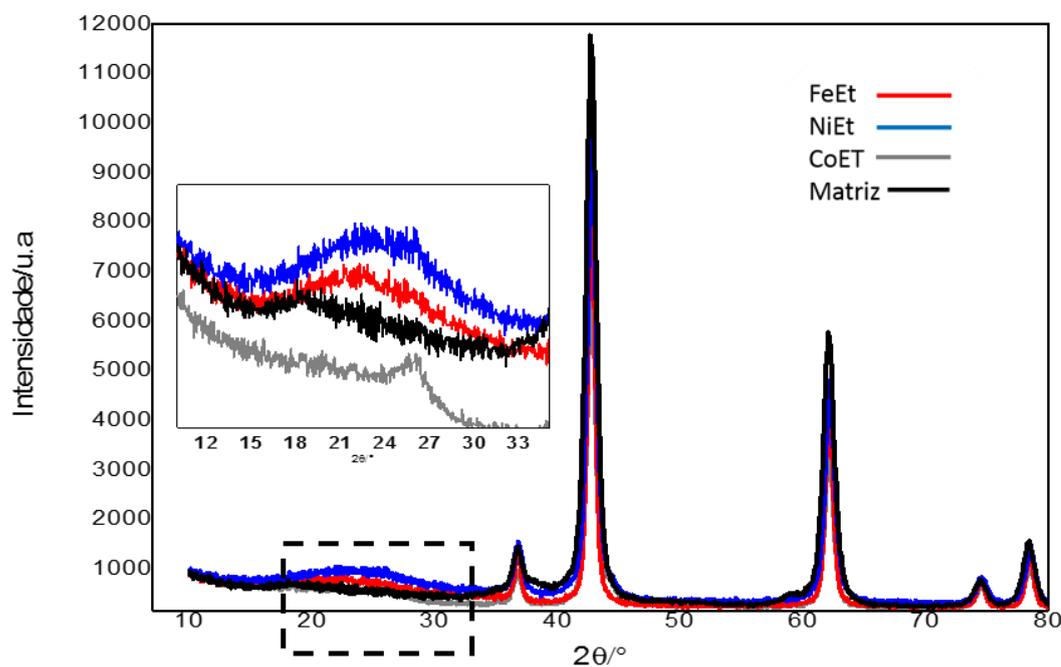


Figura 18: Difratogramas das amostras, após o processo CVD, obtidas com etanol como fonte de carbono.

Os difratogramas que apresentaram maior alargamento na região entre 12 a 33° foram as das amostras NiEt e FeET, Figura 18. O alargamento do pico observado na região de 26 é uma característica de material carbono amorfo, o que, conseqüentemente, indica a presença de estruturas amorfas nas amostras. Além disso, nas imagens de MET, Figuras 17 a e b, nota-se que estes materiais apresentam estruturas irregulares, provavelmente por possuir baixa cristalinidade. A amostra CoEt foi a que apresentou o difratograma com o pico de difração, relacionado à presença de estruturas gráficas, mais definido na região de 26°. A presença deste pico indica que houve a formação de materiais cristalinos na amostra e possivelmente se trata de planos gráficos que formam o NTCs, como foi visto nas imagens de MET, Figura 18c.

Nesse trabalho, a espectroscopia Raman foi utilizada para melhor identificar as características estruturais dos materiais carbônicos formados. Nos espectros obtidos dos materiais após o processo CVD, Figura 19, foram observadas duas bandas características de materiais carbonáceos: a banda D (entre 1300 a 1360 cm^{-1}) e a banda G (entre 1500 a 1600 cm^{-1}). A presença da banda G está relacionada às vibrações entre átomos de carbono com ligações duplas (C=C), que formam os planos gráfiticos do material. Enquanto, a presença da banda D resulta de vibrações de átomos de carbono com hibridização do tipo sp^3 , que são gerados devido à quebra da ligação dupla entre os átomos de carbono nas estruturas gráficas⁸³, ou ainda devido à presença de carbono amorfo nos materiais.

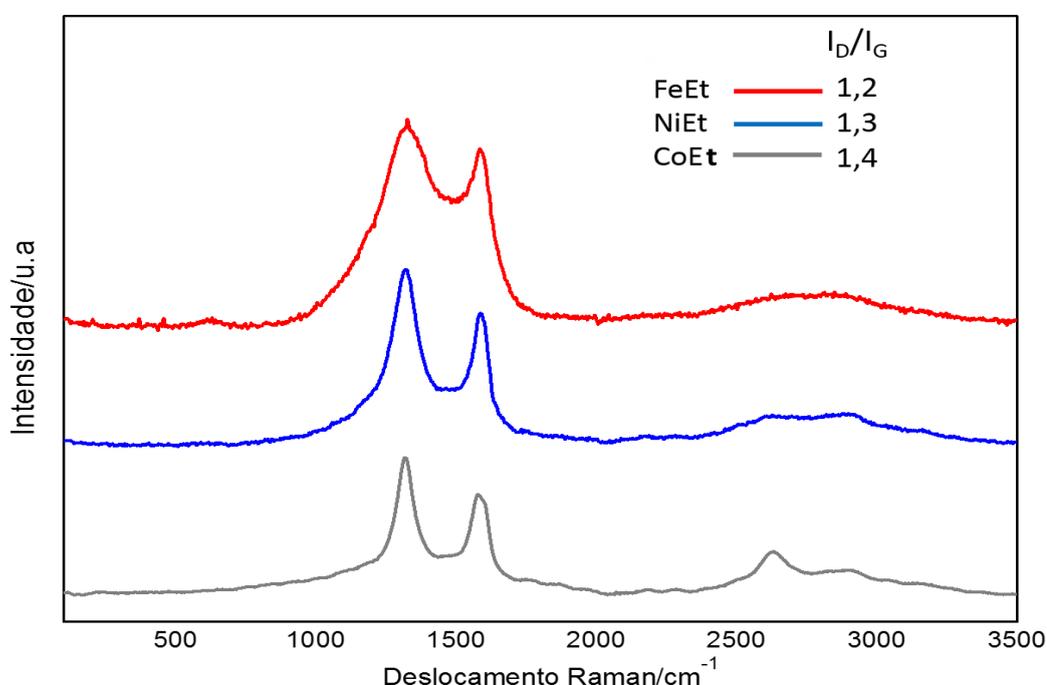


Figura 19: Espectros Raman das amostras, após o processo CVD, obtidas com etanol como fonte de carbono.

Mesmo sendo observada apenas a formação de NTCs para a amostra CoEt, os espectros Raman para as três amostras apresentaram o mesmo perfil, possuindo, em todos os casos, a banda D com mais intensidade do que a banda G^{84;85}. A relação I_D/I_G pode estar relacionada à qualidade estrutural e/ou presença de carbono amorfo nos materiais. Quanto maior essa relação, menor é a cristalinidade dos materiais formados^{86;87}. Sendo assim, todos os materiais formados apresentaram defeitos em sua estrutura e/ou presença de carbono amorfo.

A amostra CoEt apresentou bandas com melhor resolução entre os três materiais, Figura 19. Sendo está uma característica de materiais que possuem uma boa estrutura gráfica, e por isso provavelmente formou o material de melhor estrutura entre os três materiais obtidos, como foi mostrado nas imagens de microscopia.

A maior intensidade da banda D do material CoEt em relação a sua banda G pode estar relacionado a presença defeitos oriundos de carbono com hibridização sp^3 em sua estrutura gráfica, estes defeitos muitas vezes são provocados pela presença de grupos funcionais na superfície do material. Além disso, nota-se que o espectro Raman do material CoEt foi o único que apresentou banda na região de 2700 cm^{-1} , um sobretom observado que pode ser utilizado para informações sobre dopagem de materiais de carbono⁷⁵.

Estudos da literatura mostram que a posição e as componentes das bandas G^{84} e D^{83} dependem da qualidade e morfologia do tipo de material carbonáceo formado. Assim sendo, foi realizado um estudo mais detalhado das bandas situadas entre as regiões de 1300 a 1610 cm^{-1} dos materiais carbonáceos, tal estudo se deu por meio da deconvolução dessas bandas, utilizando o modelo matemático de *Voigt*, Figura 20.

A partir dos resultados obtidos pela deconvolução das bandas, buscou-se identificar as diferentes componentes da banda G. De acordo com a literatura, a banda G pode ser composta por três componentes distintos: a primeira é referente às estruturas amorfas, e fica entre os números de onda 1480 a 1520 cm^{-1} , enquanto a segunda encontra-se entre 1580 e 1590 cm^{-1} e é característica de planos gráficos; já a terceira banda, entre 1590 a 1610 cm^{-1} , está ligada ao grau de funcionalização ou defeitos de materiais de carbono.

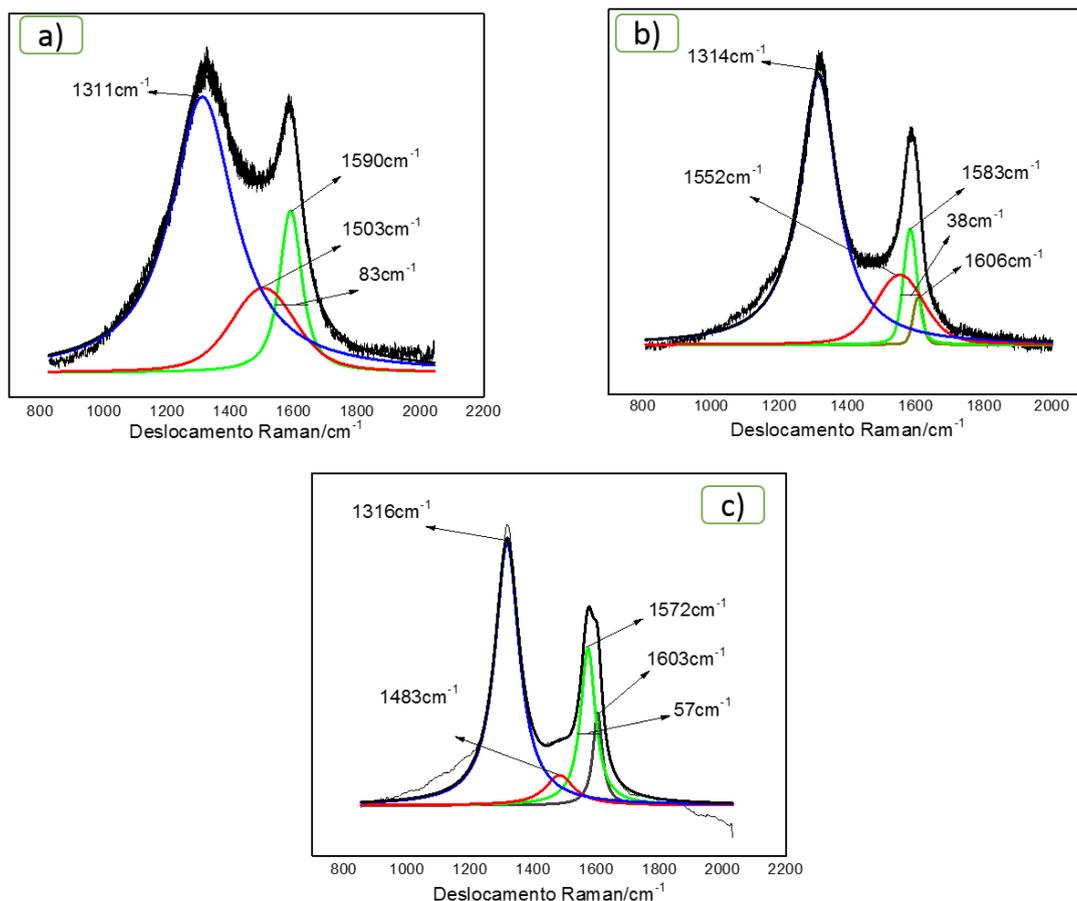


Figura 20: Espectros Raman com a deconvolução da banda D e G dos materiais a) FeEt, b) NiEt e c) CoEt.

Todos os materiais apresentaram no espectro Raman uma componente referente ao carbono grafite, com deslocamento Raman entre 1570 a 1590 cm^{-1} , como pode ser visto na Figura 20. Da mesma forma, nas imagens de microscopia, também foi detectada a existência de grande desordem nos materiais FeEt e NiEt, e esta desordem pode ser identificada pela banda de carbono amorfo, 1483 - 1552 cm^{-1} que, em comparação com o material obtido pelo catalisador de cobalto, é muito mais intensa para estes dois materiais, Figura 20a e b. A grande quantidade de carbono amorfo destes materiais explica o alargamento do pico de DRX para o mesmo. A ordem crescente da razão I_D/I_G encontrada foi FeEt(1,2)<NiEt(1,3)<CoEt(1,4).

O material CoET foi que apresentou menor intensidade da componente da banda G referente a carbono amorfo, Figura 20c. Entretanto, a informação mais importante que se obtém com a deconvolução das bandas deste material, assim como para o material NiEt é a presença de uma componente acima de 1600 cm^{-1} . Este estiramento é comum para os

grupos funcionais como hidroxilas (-OH) e carbonilas (C=O) na superfície de nanomateriais^{85;86}. Já a amostra FeEt não apresentou bandas acima de 1600 cm⁻¹, indicando que o material não foi funcionalizado ou a área funcionalizada foi muito pequena, não sendo observada no espectro Raman.

Os nanotubos de carbono obtidos com a utilização do cobalto como catalisador e do etanol como fonte de carbono também foram caracterizados por espectroscopia de fotoelétrons excitados, Figura 21. Buscou-se com esta análise identificar as energias de ligações entre átomos de carbono com hibridização sp² e sp³, além das ligações carbono-oxigênio, que são relacionadas à presença de grupos funcionais na superfície do material. De acordo com Yong e colaboradores⁷⁹, a decomposição do etanol, na presença de um óxido metálico, leva à formação de carbono elementar, gás hidrogênio e gás oxigênio. Sendo assim, a molécula de O₂ pode atuar na oxidação parcial das estruturas de carbono.

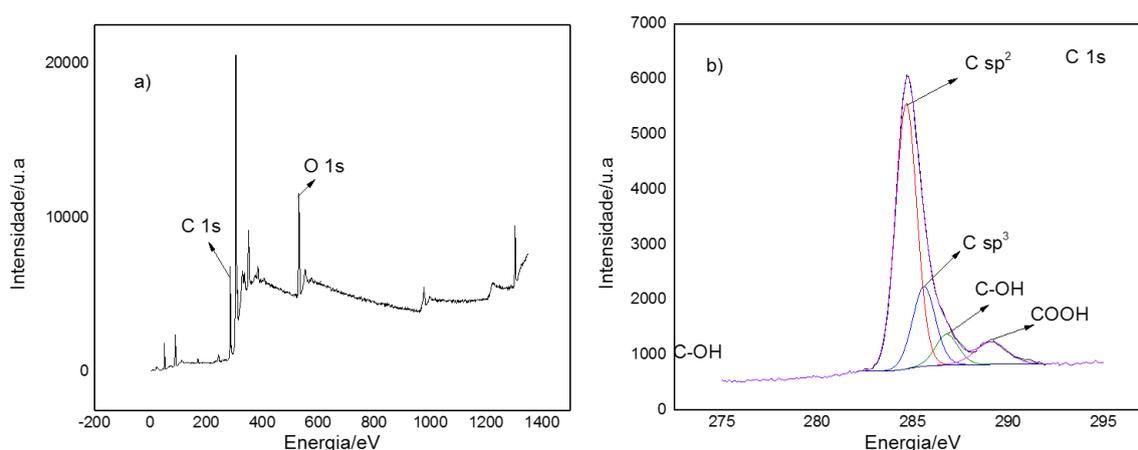


Figura 21: Espectros XPS com as energias de ligações a) carbono e a matriz de MgO e b) para ligações do carbono com grupos funcionais.

Os valores de energias das ligações de carbono são mostrados na Tabela 5. Os resultados obtidos constataam que a maior parte do carbono formado apresenta hibridização sp², conforme esperado para material grafitico. Na Figura 21 são apresentados os espectros de varredura rápida e para varredura lenta na região do C 1s. Além disso, a amostra apresentou um teor significativo de funcionalização pelos grupos hidroxila e carboxila. Uma vez que a fonte de carbono utilizada nessa síntese apresenta grupos oxigenados, os nanotubos de carbono sintetizados podem ser funcionalizados pelo mesmo.

Tabela 5: Valores de energias das ligações obtidas por XPS da amostra CoEt.

CoEt	Elemento	Componente	Posição/eV	% Conc.At
	C 1s	sp ²	284,7	63,4
		sp ³	285,6	20,5
		C-OH	286,8	7,9
		C-COOH	289,1	8,2
	O 1s	Mg-O	530,2	54,2
		O-C=O	533,6	15,4

As quantidades de grupos funcionais encontrados na amostra, de 8,2% para o grupo carboxílico (O-C=O) e 7,9% para o grupo hidroxila para energia de ligação do C1s, é da mesma ordem ou/e superior ao de materiais que são submetidos ao processo de funcionalização após a formação dos NTCs³³. Pen-Cheng Ma em seu trabalho utiliza etanol como fonte de carbono para produção de NTCs, sendo assim, as análises de XPS para estes materiais mostram que a área funcionalizada deles com grupos oxigenados, como os citados, é de aproximadamente 5%⁸⁸. Em uma segunda etapa do processo estes materiais são tratados com ácido sulfúrico (H₂SO₄) e sua área funcionalizada é aumentada para 10% de sua superfície. Mesmo passando por um processo de funcionalização após a síntese, a área funcionalizada do material citado ainda é menor que da amostra CoEt, que contem aproximadamente 16% da sua área funcionalizada com grupos oxigenados.

Os materiais obtidos após o processo CVD também foram caracterizados por análise elementar CHN e os teores de carbono encontrados foram 9,2; 26,6 e 8,6 % para os sistemas FeEt, NiEt e CoEt, respectivamente. É possível observar que, apesar da formação de nanotubos de carbono sobre o sistema catalisador Co/MgO, os mesmos materiais apresentaram baixo rendimento da síntese, em média 8,6%. Deste modo, o melhor sistema catalisador encontrado para a síntese de estruturas de carbono foi o níquel suportado em MgO.

Romero e colaboradores estudaram a influência dos metais Fe, Ni e Co suportados em zeólitas, com etileno como fonte de carbono, para a síntese de nanoestruturas de carbono, desse modo, também obtiveram rendimentos bem superiores ao se utilizar níquel como partícula catalisadora⁸⁹. De acordo com esses autores e outros dados da literatura, a solubilidade diferenciada do carbono nesses metais pode explicar essa diferença de atividade. As fontes de carbono, ao serem decompostas, liberam átomos de carbono que irão se difundir sobre as partículas catalisadoras, o que irá levar a supersaturação das mesmas⁹⁰.

Os coeficientes de difusão de carbono em ferro, níquel e cobalto metálico são $0,8 \times 10^{-7}$; $1,2 \times 10^{-7}$ e $0,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente⁸⁹. Sendo assim, quanto maior a capacidade de difusão do carbono sobre o metal, maior será a probabilidade de formação de estruturas de carbono sobre as mesmas. De fato, no presente trabalho, o rendimento da formação de estruturas de carbono seguiu a ordem crescente de difusão de carbono nos metais.

Foram realizados ensaios de decomposição térmica em atmosfera oxidante para o estudo da estabilidade oxidativa dos nanomateriais de carbono sintetizados. Na Figura 22 são apresentadas as curvas de TG e DTG para os materiais após o processo CVD. A faixa de temperatura de decomposição térmica de compostos de carbono está diretamente relacionada a estabilidade estrutural dos materiais. Em seu trabalho, Meckee utiliza a análise de TG/DTG para mostrar as temperaturas de oxidação do material grafítico, e os seus resultados constata que o grafite puro apresenta alta estabilidade térmica, superior a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁹¹. Entretanto, ao adicionar defeitos em sua estrutura, ou seja, ao adicionar átomos de carbono com hibridização sp^3 , foi observada a diminuição da estabilidade térmica dos materiais. Além disso, a presença de átomos metálicos dos catalisadores dos NTCs também foi indicada como provável motivo para a diminuição das temperaturas de decomposição dos materiais grafíticos formados pelo processo de CVD.

As curvas DTG dos três materiais, Figura 22 a, b e c, mostram dois eventos de perda de massa na região entre 400 e $510 \text{ }^\circ\text{C}$, mostrando que houve a formação de diferentes tipos de materiais carbônicos. Para uma melhor visualização dos eventos que ocorrem em regiões de temperatura próximas, foi realizado a deconvolução destes picos, lembrando que em todos os casos foi usado o modelo matemático *Voigt*. Pela deconvolução das curvas DTG foi observado que a primeira componente da região apresentou a maior intensidade, em relação à segunda, para todas as amostras, sendo o material de menor estabilidade térmica o de maior abundância nas amostras.

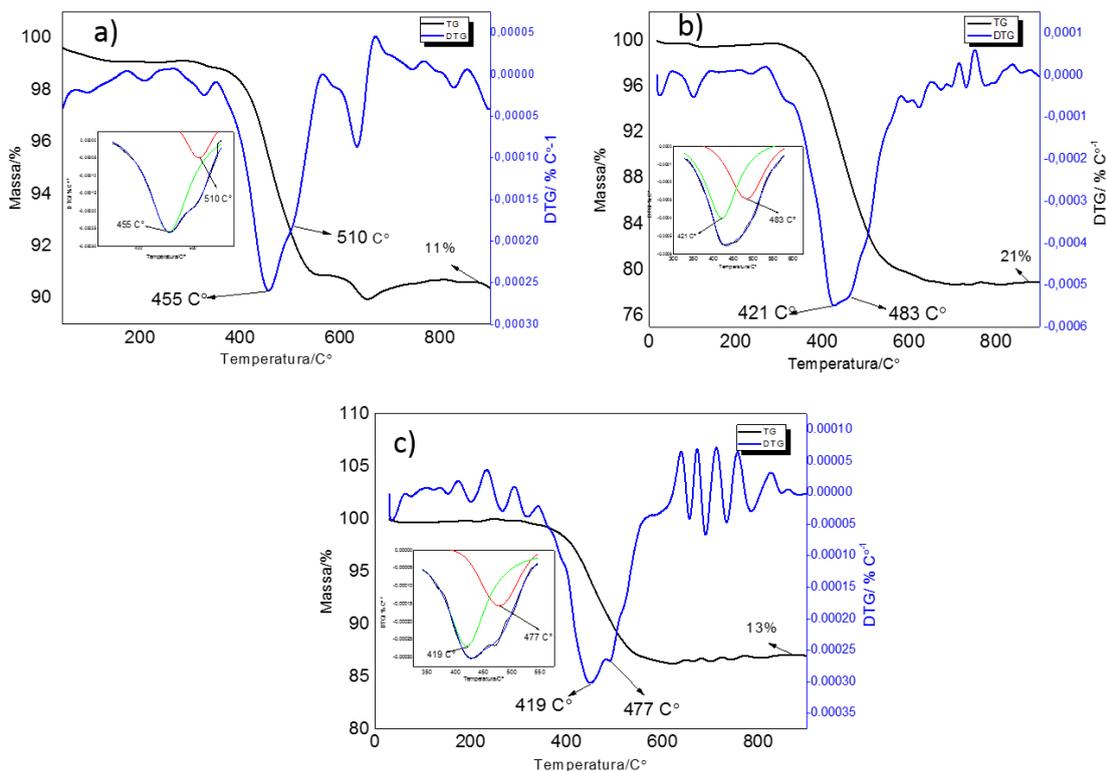


Figura 22: Curvas TG/DTG das amostras produzidas utilizando etanol como fonte de carbono para as amostras a) FeEt, b) NiEt e c) CoEt.

O FeEt foi o material que apresentou a maior temperatura máxima de decomposição, com perdas de massa maiores em 455°C e uma perda menor em 510°C, Figura 22 a, acreditando-se que a primeira perda esteja relacionada com produto majoritário da reação. Como foi observado nos espectros Raman, Figura 20 a, esse foi o material que não apresentou componente relacionada a presença de grupos funcionais na superfície do material, acima de 1600 cm^{-1} . A presença de grupos funcionais na superfície do material gera defeitos na estrutura gráfica, o que diminui a temperatura de oxidação do material carbônico. Desta forma, esse foi o material que apresentou menor organização e estrutura gráfica com menor quantidade de defeitos entre as três matérias obtidos utilizando etanol como fonte de carbono.

As derivadas das curvas de análise térmica para as amostras CoEt e NiEt mostram que as mesmas apresentaram valores de temperaturas de decomposição menores, 421 e 483, 419°C e 477°C, respectivamente. Em seu trabalho Mckee discute sobre a influência do metal catalisador na temperatura de decomposição dos NTCs formados, assim sendo, ele

mostra que NTCs formados utilizando cobalto como catalisador apresentam temperaturas de oxidação menores que os NTCs formados por catalisadores de ferro e níquel⁹¹.

De fato, a relação das bandas I_D/I_G , obtida por espectroscopia Raman, Figura 19, em que a maior razão é observada para o material CoEt relaciona-se com a maior quantidade de defeitos na estrutura gráfrica do material, o que pode estar relacionado com a maior quantidade de área funcionalizada dessa amostra. A presença de um alto grau de funcionalização no material CoEt também foi observado por XPS, Tabela 6. Como esperado, foi observado que quanto maior a razão I_D/I_G para os materiais sintetizados, menor foi a temperatura máxima de oxidação das estruturas de carbono.

As informações dos valores de perda de massa, entre 200 e 600 °C, obtidos por análise termogravimétrica de materiais de carbono em ar, podem fornecer estimativas dos teores de carbono presente nesses materiais. Os teores de carbono estimados por TG para os materiais FeEt, NiEt e CoEt foram 11, 21 e 13%, respectivamente. Os valores de perda de massa encontrados para os materiais FeEt, NiEt e CoEt foram similares àqueles obtidos por análise elementar, Tabela 6. Como visto no trabalho de Romero e colaboradores, as perdas de massa observadas pela TG também respeitaram a ordem de difusão do carbono no metal. Deste modo, o NiEt também apresentou maior quantidade de material carbônico formado entre as três amostras.

Tabela 6: Quantidade de carbono obtidos por CHN e por TG.

Amostras	Temp_{DTG}/°C	C_{CHN}/%	C_{TG}/%
FeEt	455	9,6	11
NiEt	422	26,6	21
CoEt	419	8,6	13

5.3-NTCs obtidos utilizando Acetonitrila como fonte de carbono

Os mesmos procedimentos de síntese e caracterização, utilizados para obtenção dos materiais formados com etanol como fonte de carbono, também foram usados para os materiais obtidos tendo a acetonitrila como fonte de carbono. O objetivo de se utilizar a acetonitrila, como fonte de carbono, é a obtenção de materiais carbonáceos funcionalizados e/ou dopados com grupos nitrogenados. Os materiais obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, Figura 23.

Verifica-se, pelas imagens obtidas, para o material FeCN, Figura 23a, uma estrutura semelhante àquela encontrada para a amostra FeEt. Ou seja, também foram observadas nanoestruturas de carbono totalmente preenchidas, com alguns poucos planos gráfiticos externos. Além disso, ainda observam-se estruturas, de poucas paredes, parcialmente preenchidas e com fechamentos das paredes internas dos materiais. Nanotubos de carbono que apresentam esse tipo de fechamento são conhecidos na literatura como estruturas “bamboo-like”. O nome remete a semelhança dos tubos fechados com o formato de um bambu. Relatos da literatura mostram que NTCs dopados com nitrogênio apresentam estrutura do tipo “bamboo-like”^{92;93}.

Os nanotubos de carbono do tipo “bamboo-like” mais organizados foram observados para as amostras NiCN e CoCN. Figuras 23 b e c. Essa estrutura forma-se devido à presença de nitrogênio na estrutura gráfitica, pois, como já se sabe, as ligações carbono nitrogênio nos materiais são mais curtas que as ligações carbono-carbono, o que induz a curvatura das folhas⁵⁹. Além disso, a presença de nitrogênio na estrutura carbônica favorece a formação de pentágonos, no lugar de hexágonos⁵⁸, favorecendo o fechamento dos tubos. Para esses materiais, o diâmetro médio de suas estruturas foi de, aproximadamente, 20 nm.

Wang e colaboradores obtiveram nanotubos de carbono dopados com nitrogênio do tipo “bamboo-like”⁹⁴, pela pirólise de ftalocianina de ferro na presença de amônia, em um substrato de silício. Os nanotubos obtidos apresentaram diâmetros entre 70 e 80 nm. De acordo com os autores, o tamanho dos materiais formados está diretamente relacionado com o tamanho das nanopartículas catalisadoras que atuam no crescimento dos tubos. Sendo assim, essa é uma evidência de que nesse trabalho os catalisadores formados

apresentaram dimensões nanométricas. De fato, os nanotubos de carbono formados sobre o sistema CoEt também apresentaram diâmetros menores que 20 nm, Figura 23.

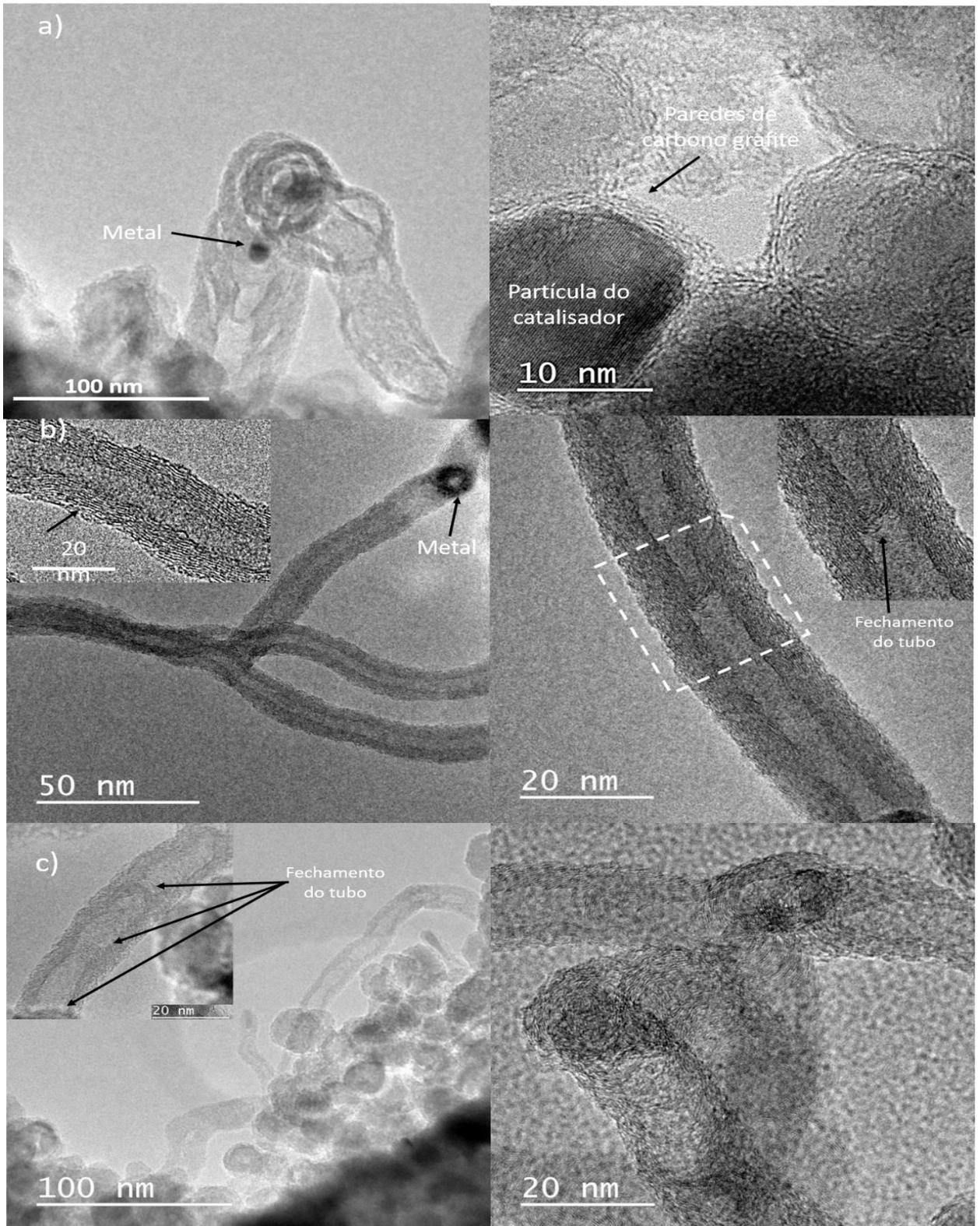


Figura 23: Imagens da microscopia eletrônica de transmissão das amostras a) FeCN, b) NiCN e c) CoCN.

Comparando-se os materiais sintetizados utilizando-se níquel e cobalto como catalisadores, observa-se uma maior quantidade de estruturas do tipo “bamboo like” para a amostra CoCN. A menor quantidade destas estruturas para a amostra NiCN pode estar relacionada com a quantidade de N que foi dopado nas estruturas gráficas de cada material. Acredita-se que a dopagem menos eficiente da amostra NiCN gerou uma estrutura de NTCs com menos defeitos, como pode ser visto pelas imagens de microscopia, Figura 23b.

Entretanto, ao comparar os NTCs formados pelas amostras CoCN e NiCN com a amostra CoEt, observa-se que os materiais que são a base de acetonitrila apresentaram regiões na qual ocorreu o fechamento dos tubos. Estes fechamentos dos tubos aumenta a hipótese de que os defeitos presentes nas estruturas dos planos gráficas têm relação com o nitrogênio incorporado na estrutura gráfica.

As amostras obtidas também foram caracterizadas por difração de raios X de pó para confirmar a presença dos picos referente aos planos gráficas, Figura 24. Na figura também está apresentado o difratograma da matriz MgO para comparação. Assim como o material obtido com etanol, o material formado com ferro e acetonitrila apresentou um pico de difração alargado, provavelmente por apresentar menor cristalinidade, como pode ser visto nas imagens de MET dos materiais.

O material NiCN apresentou o pico com melhor definição, menos alargado, na região de 26° , o pico menos alargado indica maior cristalinidade do material, relacionando bem com as imagens microscopia, Figura 23b, em que o material de níquel apresenta, pelas imagens, tubos com melhor estrutura cristalina. O material de CoCN não apresentou pico com intensidade suficiente para ser analisado.

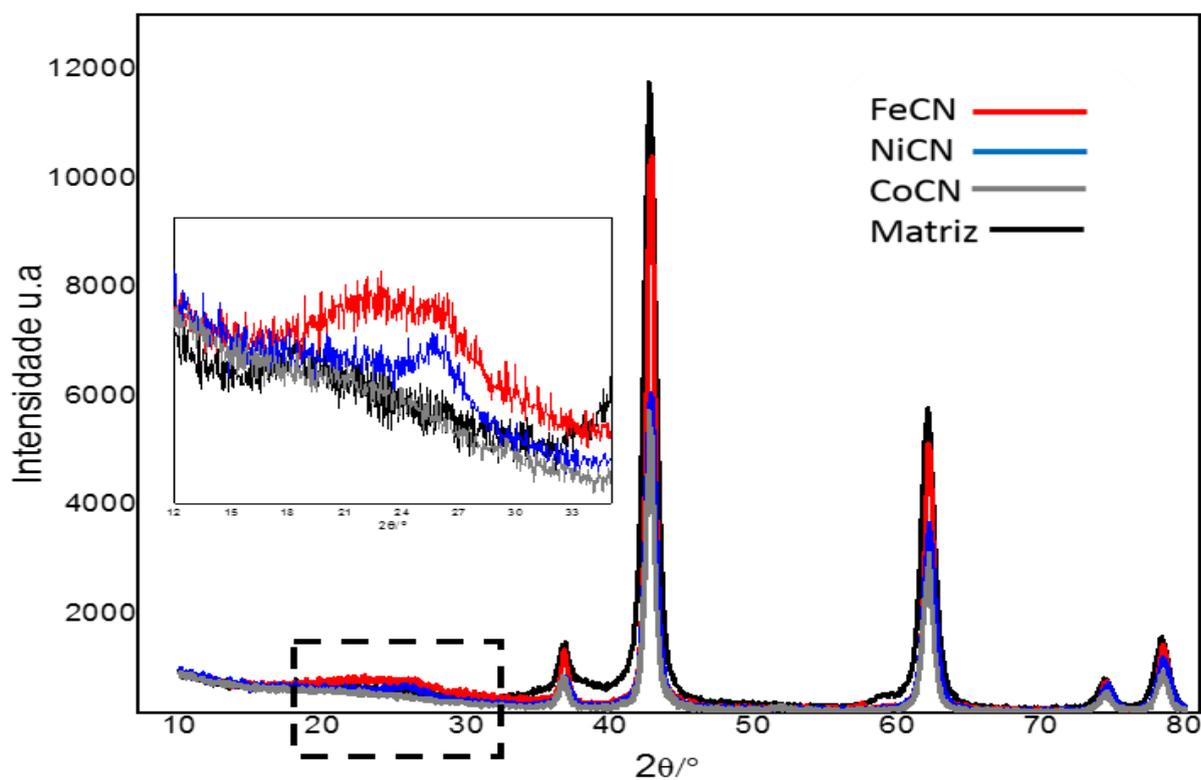


Figura 24: Difratomogramas de raios X para os materiais MgO, FeCN, NiCN e CoCN para os produtos obtidos utilizando acetona nitrila como fonte de carbono.

A espectroscopia Raman foi utilizada para realizar um estudo mais detalhado das estruturas gráficas dos materiais obtidos utilizando acetona nitrila como fonte de carbono, Figura 25, além de verificar se há alguma variação nos espectros devido a possível presença de N dopante nos NTCs. Assim como os materiais obtidos utilizando etanol, todas as amostras em que se utilizou acetona nitrila apresentaram bandas D e G, sendo a banda D ligeiramente mais intensa, típico de estruturas que apresentam defeitos na estrutura gráfica. Os defeitos estão relacionados com a má formação do material, presença de carbono amorfo e também podem ter relação com a presença de nitrogênio dopando a estrutura do material⁸⁶. Nos espectros desses materiais não foi possível observar diferenças significativas da relação I_D/I_G para as diferentes amostras.

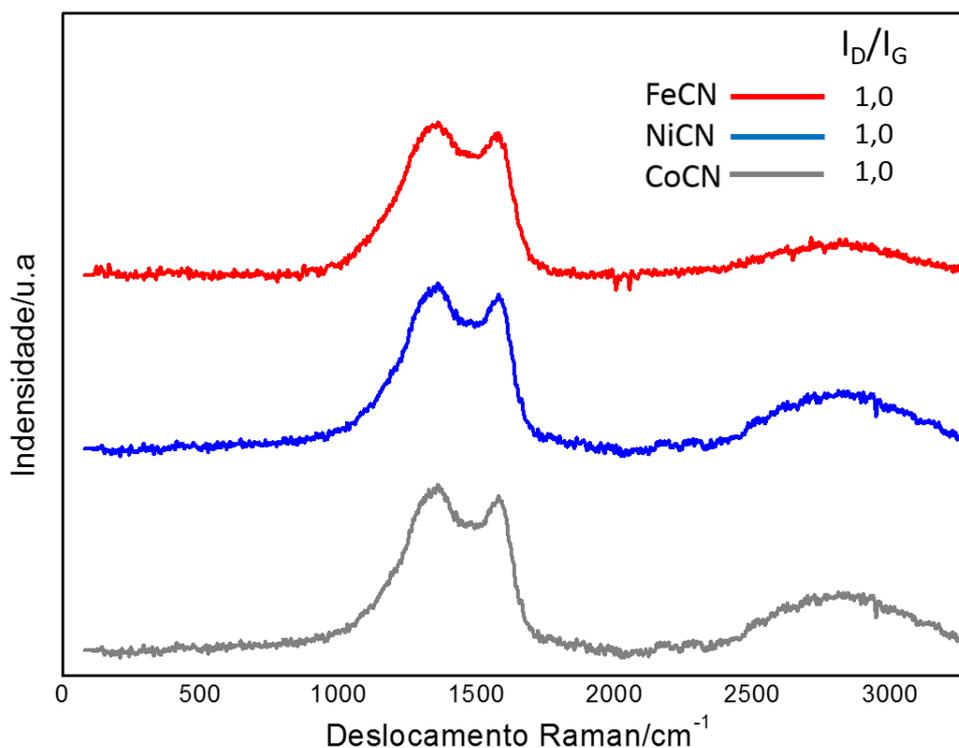


Figura 25: Espectros Raman dos produtos obtidos usando acetonitrila como fonte de carbono.

A deconvolução da região entre 1300 a 1600 cm^{-1} auxilia na identificação das componentes, principalmente, da banda G e de material carbono amorfo, Figura 26. Todos os materiais formados apresentaram bandas próximas a 1585 cm^{-1} , característica de estiramento carbono-carbono (C=C) de planos gráfiticos. Não foi observado para nenhum dos materiais banda com número de onda superior a 1590 cm^{-1} , diferentemente do que ocorreu com os materiais sintetizados por meio do etanol.

De acordo com a literatura, a presença de nitrogênio na estrutura de materiais carbonáceos pode influenciar no tamanho das ligações C-C e na estrutura eletrônica dos materiais. Os átomos de nitrogênio podem melhorar a doação de elétrons na estrutura dos nanotubos de carbono, facilitando a transferência dos mesmos entre as bandas de valência e condução do material. A consequência dessa modificação é o deslocamento da banda G do material para menores valores de número de onda⁴¹. Sendo assim, essa característica pode justificar a não observação de um componente da banda G acima de 1585 cm^{-1} , Figura 26.

Os NMC apresentam uma componente da banda G, próximo a 1500 cm^{-1} , tal componente é associada ao estiramento do carbono amorfo⁸⁷. O produto obtido utilizando o

cobalto como catalisador, foi o que apresentou banda na região de 1500 cm^{-1} com menor intensidade em relação aos outros materiais, possuindo assim provavelmente a menor quantidade desse tipo de estrutura. Já a deconvolução da banda G do material FeCN, Figura 26b, mostrou a banda próxima à 1490 cm^{-1} muito intensa, o que pode sugerir que o material FeCN tem uma elevada quantidade de carbono amorfo, o que por sua vez, também justifica o alargamento do pico de difração.

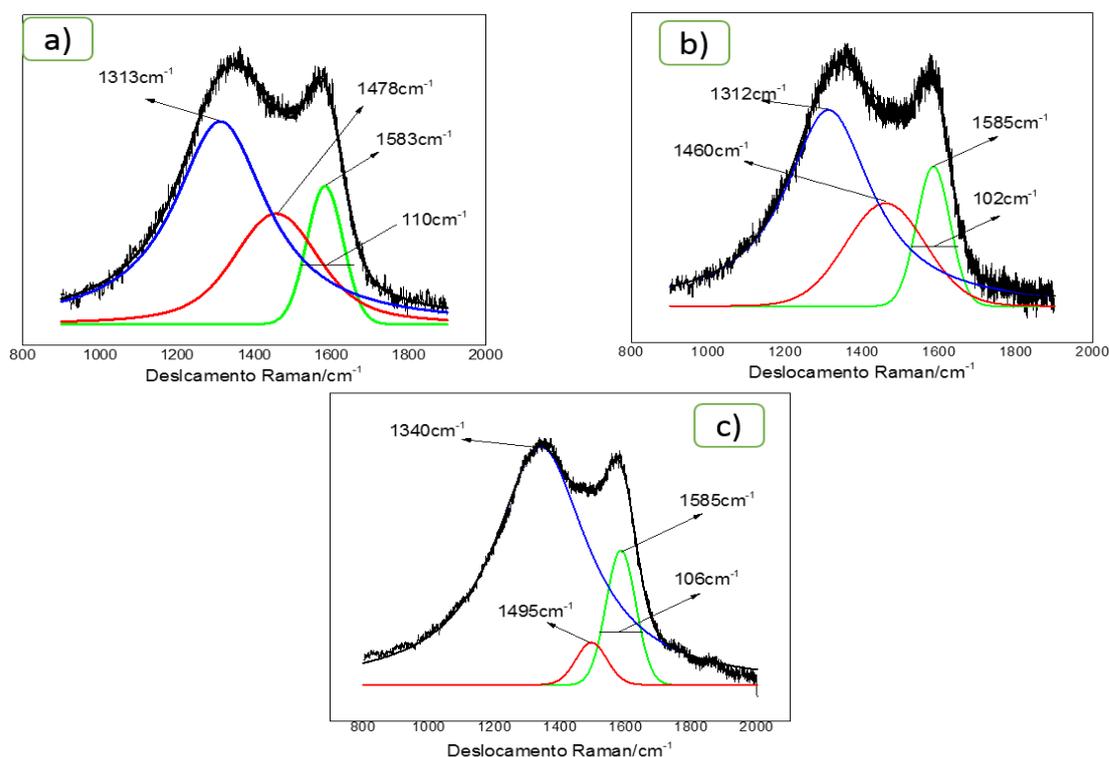


Figura 26: Espectros Raman deconvoluido entre as regiões de 1100 a 1500 da banda D e G dos materiais a) FeCN, b) NiCN e c) CoCN.

As medidas do teor de carbono e do nitrogênio presente nos nanomateriais de carbono foram realizadas por análise elementar (CHN). Assim como nos materiais obtidos utilizando o etanol como fonte de carbono, o sistema NiCN foi o que apresentou maior rendimento na formação de estruturas de carbono (23,8%). Os rendimentos dos materiais FeCN e CoCN foram muito similares entre si, 14,7 e 15,1% respectivamente. O maior teor de carbono na amostra no catalisador de níquel novamente pode ser explicado pelo fato do carbono se difundir melhor no níquel em relação aos outros metais⁸⁹.

Todos os materiais obtidos apresentaram, em sua estrutura, teores de nitrogênio entre 1,2 a 2,4%, em relação à massa total do material, confirmando assim, que a acetonitrila atua tanto como fonte de carbono, quanto como doadora de átomo de nitrogênio para a dopagem das estruturas formadas³². A quantidade de nitrogênio obtida para cada amostra foi normalizada pela quantidade de carbono obtido pela análise de CHN. Ao calcular-se o teor de nitrogênio em relação ao teor de carbono nas amostras sintetizadas, os valores obtidos são maiores, ou seja, 11,2; 10,0 e 12,0% para os materiais FeCN, NiCN e CoCN, respectivamente. Os resultados obtidos estão de acordo com os teores de nitrogênio nos nanotubos de carbono dopados relatados na literatura⁴⁰.

Maiores teores de nitrogênio são encontrados em materiais que foram sintetizados utilizando fontes de carbono que tenha em sua estrutura átomos de N ligados a carbono (C-N), como por exemplo: melamina e acetonitrila^{41;95}, em comparação com as sínteses em que se utilizam uma fonte de carbono e uma fonte de nitrogênio, por exemplo metano e amônia⁴³, respectivamente.

O material NiCN também foi caracterizado por XPS. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7. Os valores experimentais para as energias de ligação foram de 285,0 eV para as ligações entre carbono, assim como, 401,0 eV; 399,0 eV e 403,0 eV para as energias de ligação para o nitrogênio, C-N, N-H e N-O respectivamente^{35;85}, Figura 27.

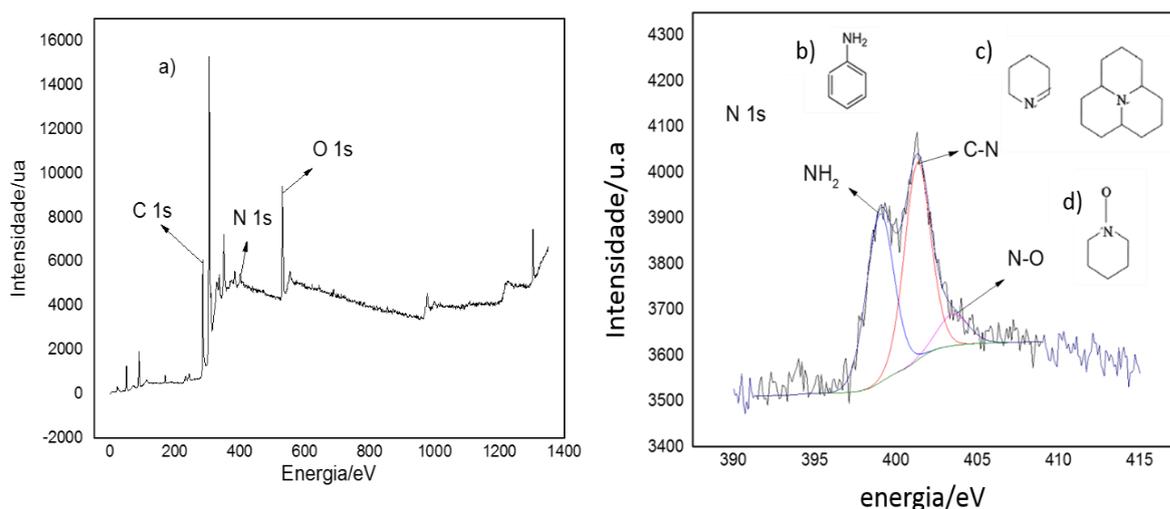


Figura 27: Espectro XPS de varredura rápida (a) de varredura lenta de N 1s onde são apresentados os picos associados aos diferentes grupos nitrogenados, b) e c).

Os resultados da XPS indicam que 3,5% do total da amostra é formada por átomos de nitrogênio. As energias de ligações mostram que estes átomos de nitrogênio estão ligados de três formas diferentes na estrutura carbônica. Dos 3,5% de nitrogênio 1,7% se encontra ligada diretamente aos átomos de carbono, dopando a estrutura, com 1,5% para ligação C-N e 0,3% para ligação N-O, Figura 27 c e d. O restante dos átomos de nitrogênio está na superfície do material, formando grupos funcionais nitrogenados, estes grupos são compostos por 1,5% de átomos de nitrogênio restante, que forma amina primária (NH₂), Figura 27b.

Tabela 7: Resultados da análise de XPS para as amostras obtidas com acetonitrila.

NiCN	Nome	Posição/eV	%Conc
	C 1s	285,0	49,4
	O1s	530,0	47,1
	N-C	401,3	1,7
	NH ₂	399,0	1,5
	N-O	403,5	0,3

Em seu trabalho Hao Liu⁴¹ e colaboradores discutem a influência da quantidade de nitrogênio na estrutura carbônica dos NTCs formados. Para isso eles doparam os NTCs com as seguintes porcentagens de nitrogênio, 1,5%; 3,1%; 5,4%; 8,0% e 8,4%. Eles observaram que ao aumentar a porcentagem de nitrogênio as estruturas *bamboo like* intensificavam-se, e a consequência disso era a diminuição da cristalinidade do material⁶³. Justin Mandum-pal e colaboradores discutem em seu trabalho a contribuição do nitrogênio na deformação da estrutura gráfica ao agir como átomo dopante. Eles mostram que o nitrogênio entra na estrutura carbônica formando anéis de cinco e seis átomos⁶², o que leva a curvatura da estrutura, gerando o fechamento dos tubos em forma de bambus.

O estudo da estabilidade térmica dos materiais é importante, pois indica se a estrutura gráfica apresenta grandes quantidades de defeitos. As curvas TG e DTG são mostradas na Figura 28, as análises termogravimétricas (TG) foram realizadas na presença de ar. Ao comparar os resultados das curvas TG e DTG dos materiais de carbono obtidos, com os dados da literatura, pode-se verificar que a faixa de temperatura de oxidação de carbono para

cada material está ligada ao teor de N presente nas estruturas carbônicas. A literatura mostra que NTCs de paredes múltiplas (MWNTC) com alto grau de grafitação apresentam temperaturas de oxidação entre 500 e 600 °C. Entretanto, ao adicionar defeitos à estrutura carbônica, por grupos funcionais ou dopagem⁹⁶, ocorre a diminuição da estabilidade estrutural, provocando a diminuição da temperatura de decomposição do material. Para NTCs dopados com nitrogênio a temperatura máxima de degradação varia entre 400 a 450 °C³². Nesse trabalho, os valores de temperatura de decomposição máxima obtidos foram entre 420 e 500 °C.

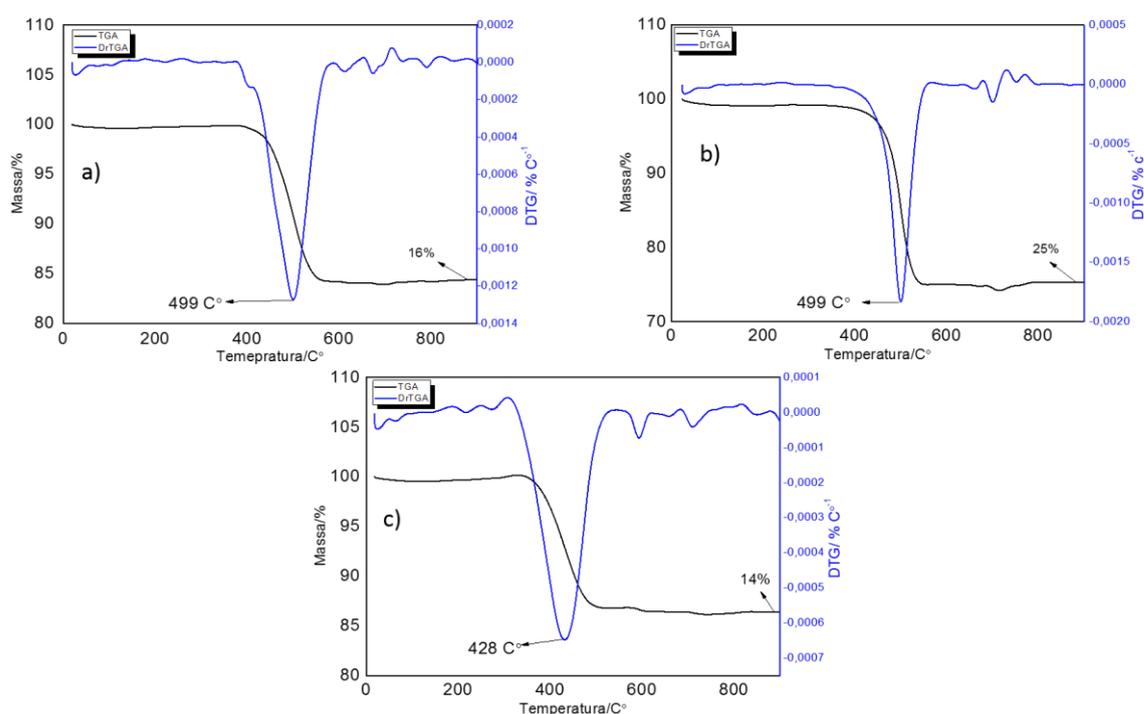


Figura 28: Curvas de TG/DTG, em ar, das amostras produzidas utilizando acetonitrila como fonte de carbono, a) FeCN, b) NiCN e c) CoCN.

A temperatura máxima de degradação, do principal evento de perda de massa, para a amostra CoCN foi a menor entre os três produtos, próxima a 420°C, Tabela 8. Enquanto as amostras de NiCN e FeCN, Tabela 8, apresentaram temperaturas de decomposição próximas a 500°C. De acordo com resultados de análise elementar e ao realizar uma normalização da quantidade de nitrogênio pela quantidade de carbono. A amostra CoCN apresentou a maior porcentagem de nitrogênio em relação à massa de carbono, em comparação com as outras amostras, com isso, provavelmente, apresenta a maior quantidade de defeitos em sua estrutura, Tabela 8.

Tabela 8: Quantidade de carbono obtidos por CHN e por TG e quantidade nitrogênio por CHN e por quantidade de carbono formado.

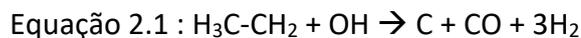
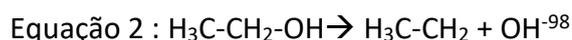
Amostras	Temp.de/°C	C _{CHN} /%	N _{CHN} /%	C _{TG} /%	N/ _{%porC}
FeCN	499	14,7	1,2	16	11,2
NiCN	499	23,8	2,4	25	10,0
CoCN	428	15,2	1,6	14	12,0

O material formado com o catalisador de Ni, assim como o material de cobalto também apresentou estruturas do tipo “bamboo like”, característica de nanotubos de carbono dopados com nitrogênio. Contudo, como pode ser observado pelas imagens de microscopia, Figuras 17 b e c, e também pelos resultados da análise elementar, este material apresentou menor quantidade de nitrogênio em sua estrutura, tendo uma estrutura gráfitica com menos defeitos, ao comparar com material de cobalto, podendo ser essa uma explicação para a sua maior estabilidade térmica. Pela Tabela 8 é possível comparar as quantidades de materiais carbônicos formados pelas técnicas de CHN e TG além de observar as quantidades de nitrogênio encontradas nas amostras pela técnica de análise elementar.

Os resultados da caracterização dos materiais obtidos utilizando acetonitrila como fonte de carbono levam a acreditar que houve a dopagem dos NTCs, sendo a amostra CoCN a que apresentou o maior teor de nitrogênio em sua estrutura, como pode ser visto nos resultados de CHN. A presença de nitrogênio, como dopante, nas amostras também explica os resultados obtidos por espectroscopia Raman, no qual se tem a banda D e G mais próximas, devido a presença da ligação carbono-nitrogênio que gera uma ligação mais curta, transladando a banda G em direção a banda D.

Até aqui foi possível constatar que dos NMC obtidos utilizando o método de deposição química em fase vapor (CVD) a 700°C como rota de síntese, houve a formação de quantidades significativas de nanotubos de carbono para três dos seis materiais produzidos. Assim sendo, dos três materiais que formaram NTCs dois deles foram obtidos ao utilizar acetonitrila como fonte de carbono. O fato de ter ocorrido a formação de NTCs na síntese com o catalisador de níquel e acetonitrila como fonte de carbono, e o mesmo não ser observado ao se utilizar etanol como fonte de carbono, indica que existe uma contribuição do solvente na formação dos NTCs.

As equações 1 e 2 trazem a decomposição térmica das fontes de carbono, onde há a formação dos radicais cianeto (CN^-) para acetonitrila e hidroxila (OH^-) para o etanol. Na literatura há trabalhos que mostram o efeito oxidativo do radical OH^- no meio reacional, afetando a estrutura dos NMC⁹⁸. Nesses trabalhos os autores indicam que a presença desse radical leva a formação de materiais com maior quantidade de defeitos na estrutura gráfica, prejudicando a formação de estrutura mais organizadas como os NTCs⁵³. Devido ao fato do radical CN^- ser menos reativo que o radical OH^- , os materiais formados utilizando acetonitrila apresentam menor grau de oxidação, diminuindo a quantidade de defeitos na estrutura do material, aumentando a probabilidade da formação dos NTCs.



Outro fato importante na formação do NMC é o estado de oxidação dos metais catalisadores da reação de formação dos NMC. Como pode ser visto pelas equações 1.1 e 2.1 as duas fontes de carbono participam da etapa de redução do metal, ao produzirem gás hidrogênio (H_2) no meio. Muitos trabalhos mostram que o metal, na sua forma reduzida, atua na desidrogenação da fonte de carbono e na orientação do crescimento dos NTCs⁴⁵. É importante conhecer a temperatura ideal para a eficiente redução dos metais usados.

A etapa de redução é tão importante que há na literatura diversos estudos específicos sobre o seu papel na formação dos NTCs⁹⁹. Para o estudo das temperaturas de redução dos catalisadores, as matrizes impregnadas com cada metal foram submetidas a um teste de redução a temperatura programada (RTP) em uma atmosfera de H_2/N_2 . Os valores de temperatura de redução máxima foram 690, 500 e 400°C para os sistemas catalisadores à base de Fe, Ni e Co, respectivamente. Nesse trabalho, os materiais de carbono foram sintetizados a 700 °C em uma atmosfera de N_2 e, o gás redutor (H_2) foi produzido pela decomposição das fontes de carbono. Desta forma, acredita-se que devido ao fato do cobalto apresentar a temperatura de formação de nanopartículas mais baixa, ele sofreu uma redução

mais eficiente, formando um melhor catalisador para a formação de nanotubos de carbono (observado para as duas fontes de carbono).

Já o ferro, apresentou uma temperatura de redução muito alta, provavelmente a temperatura em que a síntese foi realizada não proporcionou ao metal uma redução adequada, afetando a atividade do catalisador que foi ineficiente na formação do NTCs, além disso, sabe-se que o ferro puro não é um bom catalisador para a formação de NMC⁶². O catalisador de níquel apresentou uma temperatura de redução baixa, 500 °C, entretanto, só foi observada a formação de NTCs quando a acetonitrila foi usada como fonte de carbono. Acredita-se que devido ao fato da acetonitrila apresentar uma temperatura de decomposição menor que a do etanol, ela gerou uma quantidade maior de H₂, a menor temperatura, produzindo uma redução mais efetiva no níquel nessa atmosfera, em relação ao etanol.

5.4-Teste de remoção do α -17-Etinilestradiol

Nanotubos de carbono são conhecidos como bons adsorventes para a remoção de contaminantes ambientais, por exemplo, moléculas orgânicas em meios aquosos¹⁰⁰. Contudo, existem duas grandes limitações na utilização desses materiais como adsorventes, uma delas é o fato de que os nanotubos de carbono geralmente serem muito hidrofóbicos e terem tendência de se aglomerarem quando utilizados em meio aquoso³¹, o que, por sua vez, diminui a área de contato entre os mesmos e as moléculas dos contaminantes; a segunda limitação está ligada a remoção dos nanomateriais de carbono que após a adsorção do meio torna-se complicada. Para resolver essas implicações é comum utilizar processos de centrifugação, contudo, é importante ressaltar que a centrifugação não alcança os nanomateriais de pequenas dimensões.

Sendo assim, os materiais obtidos nesse trabalho foram utilizados como adsorventes para a remoção do contaminante ambiental 17 α -etinilestradiol de soluções aquosas. Acredita-se que o caráter anfifílico desses materiais, devido à presença de grupos funcionais e átomos dopantes na sua estrutura, além da presença do MgO nos compósitos, irá auxiliar na dispersão dos mesmos em meio aquoso e facilitar o processo de adsorção³². Além disso, a presença de nanopartículas metálicas nos materiais permite que os mesmos sejam removidos do meio reacional pela aproximação de um campo magnético²⁶.

O tamanho de poros de um material adsorvente é uma propriedade tão importante quanto a sua área superficial, quando aplicado na remoção de contaminantes orgânicos, como hormônio, corantes e antibióticos. Desta forma é importante que o material seja formado por poros de tamanho médio (mesoporos) ou grandes (macroporos) para que haja a remoção eficiente dos compostos orgânicos. Os poros são classificados de microporos quando apresentam poros com diâmetros menores que 2,0 nm, mesoporos quando apresentam diâmetros de 2,0 a 50 nm e poros com diâmetros superiores a 50,0 nm são considerados macroporos¹⁰¹.

Sabendo da importância da área superficial do material e de sua distribuição de tamanho de poros, no processo de adsorção, realizou-se análise de sorção de nitrogênio para todos os materiais. Na Figura 29 encontra-se as isotermas de adsorção para todos os materiais. Todos os materiais apresentaram isotermas com perfil do tipo II, Figura 29, que são característica de materiais compostas por micro e macroporos¹⁰². É possível observar ainda pelas isotermas dos materiais, que todas elas apresentaram histerese no processo de adsorção e desorção. A presença de histerese é observada quando o material possui mesoporos, indicado que mesmo em menor quantidade, todos os materiais possuem poros com diâmetro entre 2 e 50 nm.

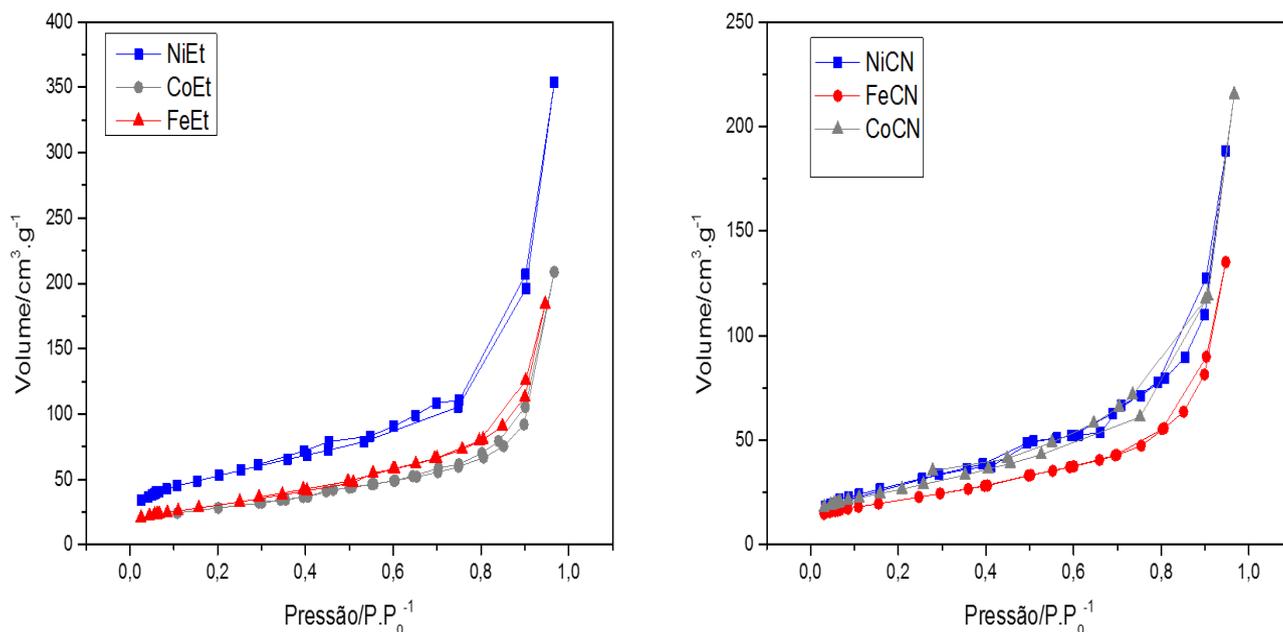


Figura 29: Os Valores de remoção do hormônio 17 α -etinilestadiolm função do tempo para as amostras a) formadas com acetonitrila e b) formadas com etanol como fonte de carbono.5. 1: Isothermas de adsorção dos NMC obtidos com etanol e acetonitrila como solvente.

As áreas superficiais dos materiais foram calculadas utilizando o método matemático BET (Brunauer, Emmett e Teller). Onde verificou-se que o NMC formado utilizando o catalisador de níquel e etanol como fonte de carbono apresentou maior área superficial, 187,3 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e o material FeEt apresentou menor área 76,3 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, Tabela 9. Os materiais formados utilizando níquel foram os que formaram maiores quantidades de materiais carbônicos e por ter maior quantidade de carbono também foram os que apresentaram maiores valores de área superficial. Foi observado para o material FeEt valores significativos de área e diâmetro de poros. Este foi um dos materiais com maior deformação estrutura, o que resultou na não formação de NTCs. Sendo assim, a grande quantidade de deformação na estrutura do FeEt pode ter levado à formação de vacâncias na mesma, estas vacâncias contribuíram para o aumento de sua área superficial e diâmetro de poros.

Tabela 9: Valores de área superficial pelo método de BET e diâmetro de poro pelo.

Amostra	Área /m ² .g ⁻¹	D/nm
FeEt	109,1	4,4
NiEt	187,3	3,1
CoEt	101,1	3,5
FeCN	76,3	3,7
NiCN	107,5	3,7
CoCN	95,8	3,1

As distribuições de tamanho de poros dos materiais foram calculadas utilizando o método matemático BJH (Barret, joyner e Halenda), Figura 30. O método BJH baseia-se na condensação capilar, onde um adsorbado forma uma camada na parede do poro, a espessura da camada é dependente da temperatura e pressão. Este método possibilita estimar o volume e diâmetro de poros do material¹⁰³.

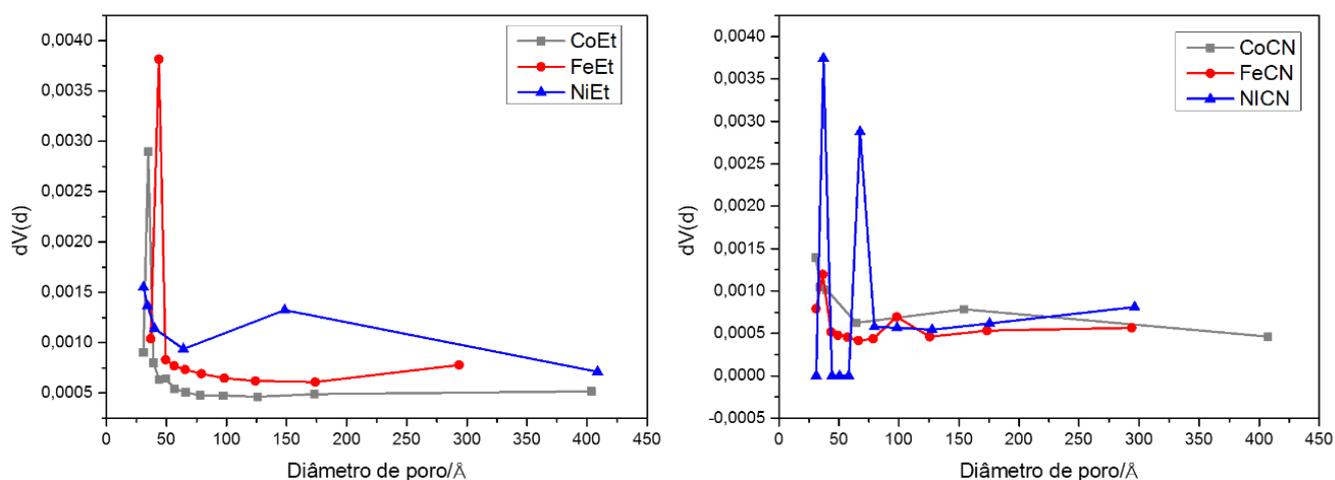


Figura 30: Gráfico da distribuição BJH do tamanho de poros as amostras em que utilizou a) etanol como fonte de carbono e b) acetonitrila.

As moléculas do hormônio 17- α -Ethinilestradiol (EE) são compostas por uma cadeia carbônica com 20 átomos de carbono, sendo uma molécula volumosa, que necessita de poros com tamanhos maiores para ser adsorvida. Sinnot e colaboradores discutem em seu trabalho a influência do diâmetro de moléculas orgânicas na difusão entre as paredes do NTCs, e que o tamanho das moléculas influencia nesta difusão, afetando os resultados de

separação¹⁰². Desta forma, a quantidade de hormônio adsorvida pelos produtos é proporcional a quantidade e diâmetro de poros. Materiais formados por microporos, como carvão ativado, não serão bons adsorventes para este hormônio ou qualquer outra molécula orgânica que apresente estas dimensões, devido a incompatibilidade de tamanhos entre o adsorbato e adsorvente.

Os testes de eficiência de remoção do EE foram realizados utilizando pequenas quantidades dos nanomateriais de carbono, aproximadamente 5 mg, em um volume de 10 mL de uma solução de 32 ppm do contaminante. Para simular o ambiente e o pH em que se espera encontrar o contaminante, a solução foi preparada utilizando água da torneira.

A utilização dos materiais sintetizados se deu através de um método simples de remoção do contaminante, no qual o produto só precisa ser colocado em contato com a solução que contém o contaminante. O material possui boa dispersão em soluções polares por ser formado por estruturas de carbono dopadas e/ou funcionalizadas, e ainda devido a presença da matriz inorgânica, dando os materiais propriedades anfífilas, que é uma propriedade na qual o material interage tanto com compostos polares quanto compostos apolares, aumentando a eficiência do material.

Observa-se que as amostras NiEt e NiCN foram as que apresentam maior remoção dos contaminantes, até o fim dos 90 minutos dos testes. Esta maior eficiência de remoção está relacionada com a maior área superficial dos materiais, juntamente com a maior quantidade de mesoporos destes compostos, Figura 31, o que favorece a adsorção do contaminante. Estes materiais apresentam também maior velocidade de adsorção nos primeiros minutos. Sendo assim, provavelmente as amostras de níquel possuem poros de adsorção mais superficiais, sendo mais favorável a adsorção nos primeiros intervalos de tempo, enquanto as outras duas amostras apresentam os sítios de adsorção mais internos levando um maior tempo para as moléculas chegarem até estes poros. Além disso, as amostras NiEt e NiCN foram as que apresentaram os maiores teores de carbono em relação aos demais materiais.

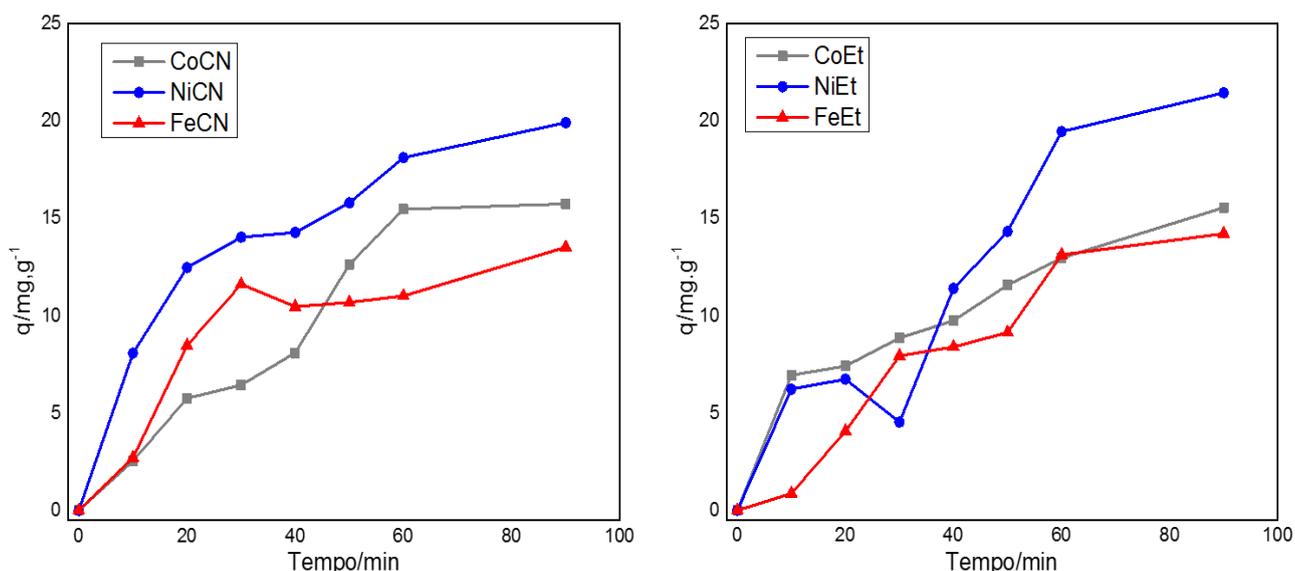


Figura 31: Valores de remoção do hormônio 17 α -etinilestardiol em função do tempo para as amostras a) formadas com acetonitrila e b) formadas com etanol como fonte de carbono.

As amostras obtidas pelo catalisador de cobalto, mesmo apresentando a menor quantidade de carbono formado, menos da metade dos materiais NiCN e NiEt, apresentaram remoção superior ao dos materiais de ferro, em especial a amostra CoCN, e não muito inferior aos materiais de níquel. Esses resultados podem estar relacionados ao elevado grau de funcionalização das estruturas carbônicas dessas amostras.

É interessante ressaltar nestes testes a quantidade de hormônio removido, após 90 minutos, tendo em vista quantidade de carbono formada em cada material. Os testes foram realizados com a massa total do compósito que é formado pela matriz, metal catalisador e o nanomaterial de carbono formado. As análises de TG e CHN mostram que as massas de carbono nestes materiais correspondem a menos de 20% da massa total dos materiais. Conhecendo-se a massa de carbono formada para cada material é possível estimar a remoção de hormônio pela quantidade de material carbônico total contido nas amostras, Figura 32.

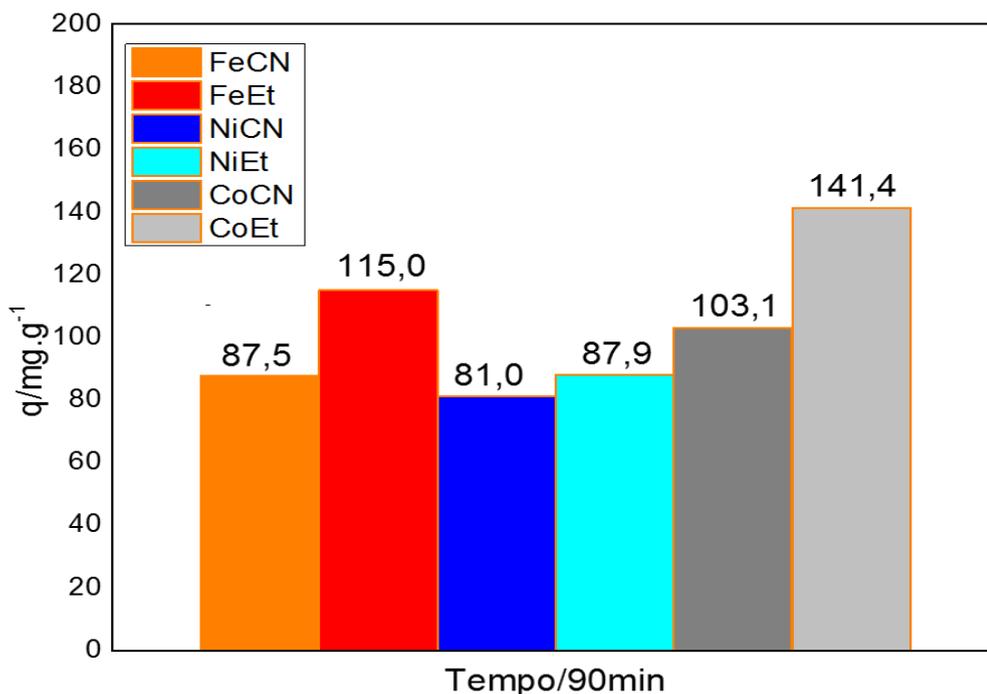


Figura 32: Valores de remoção de hormônio por quantidade de carbono contida nas amostras.

Ao normalizar a massa de carbono que atua na remoção do hormônio, para a quantidade de hormônio adsorvido por 1 g do nanomaterial de carbono formado em cada amostra, ocorreu uma inversão nos valores de remoção, Figura 32. As amostras formadas pelo catalisador de níquel foram as que apresentam menor remoção de EE por miligrama, enquanto as amostras CoEt e CoCN apresentaram remoção superior as demais. Os materiais que obtiveram os melhores resultados foram os que formaram NTC com melhor grau de estruturação, e com maior funcionalização, como pode ser visto pela caracterização dos materiais.

Os testes de remoção de EE por adsorção usando os nanomateriais de carbono sintetizados neste trabalho mostram que os materiais apresentam quantidade de remoção igual ou superior a trabalhos da literatura. Em seu trabalho, Jie Han obteve uma remoção de 24 a 36 mg.g⁻¹ de EE para teste com poliamidas alifáticas¹⁰³, valor muito inferior ao encontrado para todos os materiais deste trabalho. Em seu trabalho, Zaib utilizou nanotubos de carbono de parede simples (SWNTC) em diferentes soluções contendo EE, e a remoção do hormônio nestas soluções variou de 25 a 120 mg.g⁻¹, de acordo com o grau de dispersão dos SWNTC na solução¹⁰⁴, os valores encontrados por ele é parecido aos encontrados para

estes materiais. Entretanto, o material usado por ele contém melhor estrutura e é de difícil obtenção por métodos como CVD que é um método menos complexo e de menor custo.

Comparando os resultados de remoção do hormônio EE pelos materiais obtidos neste trabalho com resultados obtidos a partir do uso de outros materiais é possível afirmar que os materiais obtidos apresentam potencial para remoção deste hormônio em meios aquosos. A vantagem destes materiais é seu método de obtenção, CVD, que é simples e de baixo custo, o método ainda possibilita a funcionalização e dopagem do material somente com a manipulação da fonte de carbono utilizada. Vale ressaltar ainda a pequena massa de compósito que foi utilizada.

6-Resultados e Discussão – Síntese de nanofibras de carbono utilizando complexos Dieteilditiocarbamato de Fe(III, Ni (II) e Co(II)

6.1- Caracterização dos catalisadores

As sínteses dos nanomateriais de carbono apresentadas neste capítulo, assim como no primeiro, foram realizadas utilizando o método de Deposição Química em fase Vapor (CVD), tendo o etanol como fonte de carbono e as mesmas condições de temperatura e de pressão utilizadas na primeira parte dos resultados do trabalho. Entretanto, para a preparação destes materiais, usou-se um novo grupo de catalisadores, de Fe, Ni e Co com ligante N,N-dieteilditiocarbamato, $S_2CN(C_2H_5)_2$, (DDT). Estes complexos metálicos foram escolhidos devido à sua facilidade de síntese, baixo custo e também pela presença na sua estrutura de grupos metila que poderiam funcionar como fonte de carbono. Também era esperado que o átomo de nitrogênio presente na estrutura do ligante poderia agir como um átomo dopante da estrutura carbônica, assim como foi observado para os nanotubos de carbono obtidos na presença de acetonitrila. Existem também trabalhos na literatura que reportam que o enxofre pode atuar no controle do tamanho das partículas durante o processo de obtenção de nanotubos de carbono¹⁰⁵.

Os complexos metálicos de DDT obtidos foram nomeados de acordo com o metal usado e a sigla DDT do ligante, conforme pode ser visto no esquema apresentado na Figura 33. Os complexos obtidos foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG/DTG) e

espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).

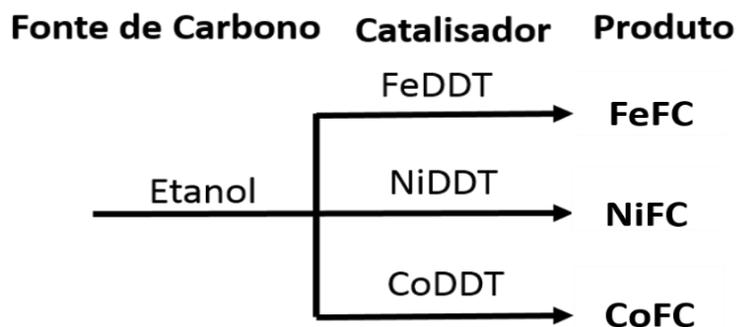


Figura 33: Esquema de síntese dos materiais de carbono e nome dado as amostras.

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram realizados buscando identificar as bandas de absorção características do ligante DDT e os resultados obtidos foram comparados com os dados da literatura¹⁰⁶. Nos espectros obtidos, Figura 34, foi observada a presença de uma banda de absorção na região próxima de 1000 cm^{-1} que foi associada ao estiramento da ligação carbono enxofre (C-S), assim como uma banda de absorção

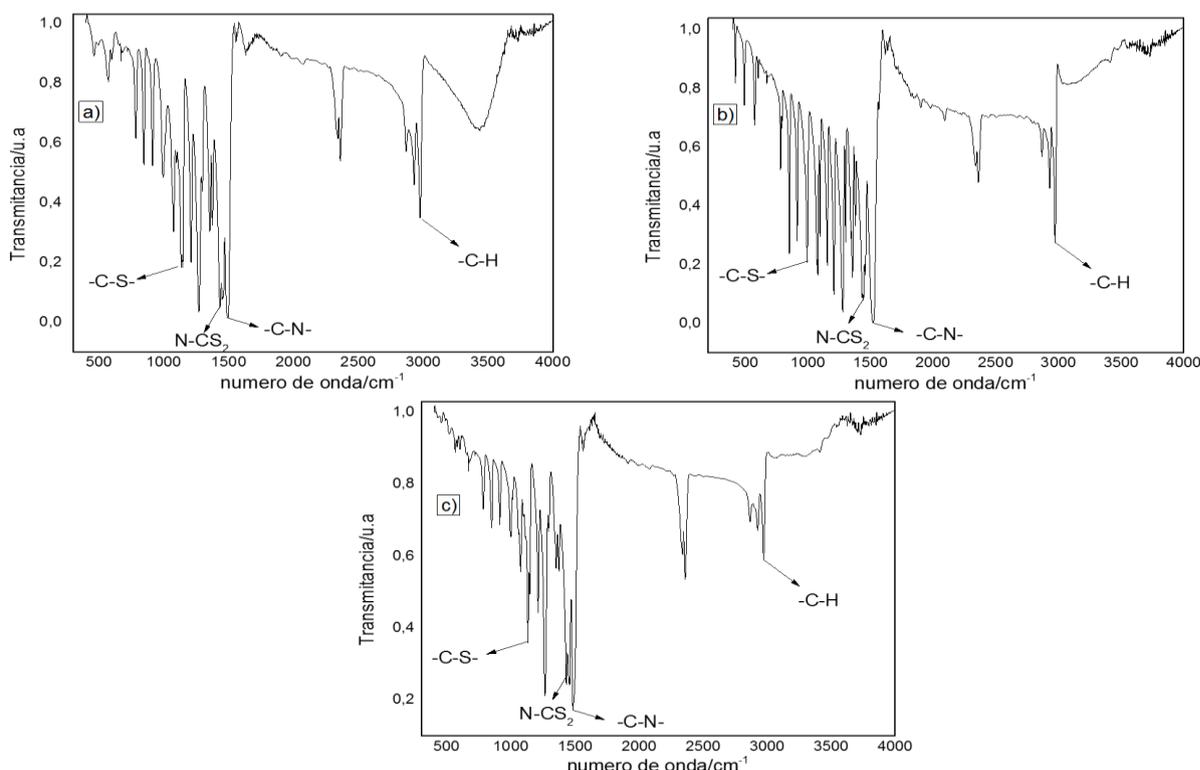


Figura 34: Espectros de absorção na região do infravermelho com as bandas de absorção características do ligante DDT para os complexos a) FeDDT, b) NiDDT e c) CoDDT.

em 1500 cm^{-1} que foi associada ao estiramento da ligação carbono nitrogênio (C-N). Os espectros de IV ainda apresentam as bandas nas regiões de 760 a 1146 cm^{-1} , 2344 e 2362 cm^{-1} e 2870 a 2980 cm^{-1} associadas aos grupos metilas do ligante. No espectro de IV do complexo FeDDT observou-se a presença de uma banda larga acima em 3000 cm^{-1} , que é comumente observada em amostras contendo H_2O^{107} .

Na Tabela 10 estão apresentadas as bandas de absorção características para os complexos metálicos obtidos, dados que foram obtidos da literatura¹⁰⁶. Os resultados de IV obtidos mostram que houve a formação dos complexos metálicos de DDT.

Tabela 10: Dados experimentais de estiramento de IV para o Ligante DDT¹⁰⁶.

Complexos	Principais freqüências / cm^{-1} – Atribuição			
	vs(C [≡] N) (C-N + (C=N))	vs (N-CS ₂)	vs(C-S)	Vs(M-S)
[Bi{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ }] ₃	1490 F	1424	986m	350f
[SnPh ₃ S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂]	1492 F	1426	998m	376f
[Ga{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ }] ₃	1502 F	1434	996m	494f
[In{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ }] ₃	1500 F	1430	990m	384f
[Zn{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ }] ₂	1508 F	1428	994m	400f

Obs: vs – modo vibracional de estiramento simétrico.

f, m e F – bandas de intensidade fraca, média e forte, respectivamente.

M - metal

As temperaturas de oxidação dos complexos metálicos foram determinadas através da análise das curvas TG/DTG, Figura 35. Através da análise da curva DTG do FeDDT, Figura 36a, foi possível observar que o mesmo apresenta a menor temperatura de decomposição dentre os três complexos metálicos obtidos, 258°C , e foi observada uma perda de massa na faixa de temperaturas de 209°C a 280°C . Os complexos NiDDT e CoDDT apresentaram temperaturas máxima de decomposição próximas a 347°C e 345°C , respectivamente, Figura 36b e 36c. Estes complexos também apresentaram perda de massa nas mesmas faixas de temperatura, começando em 300°C e terminando em 400°C .

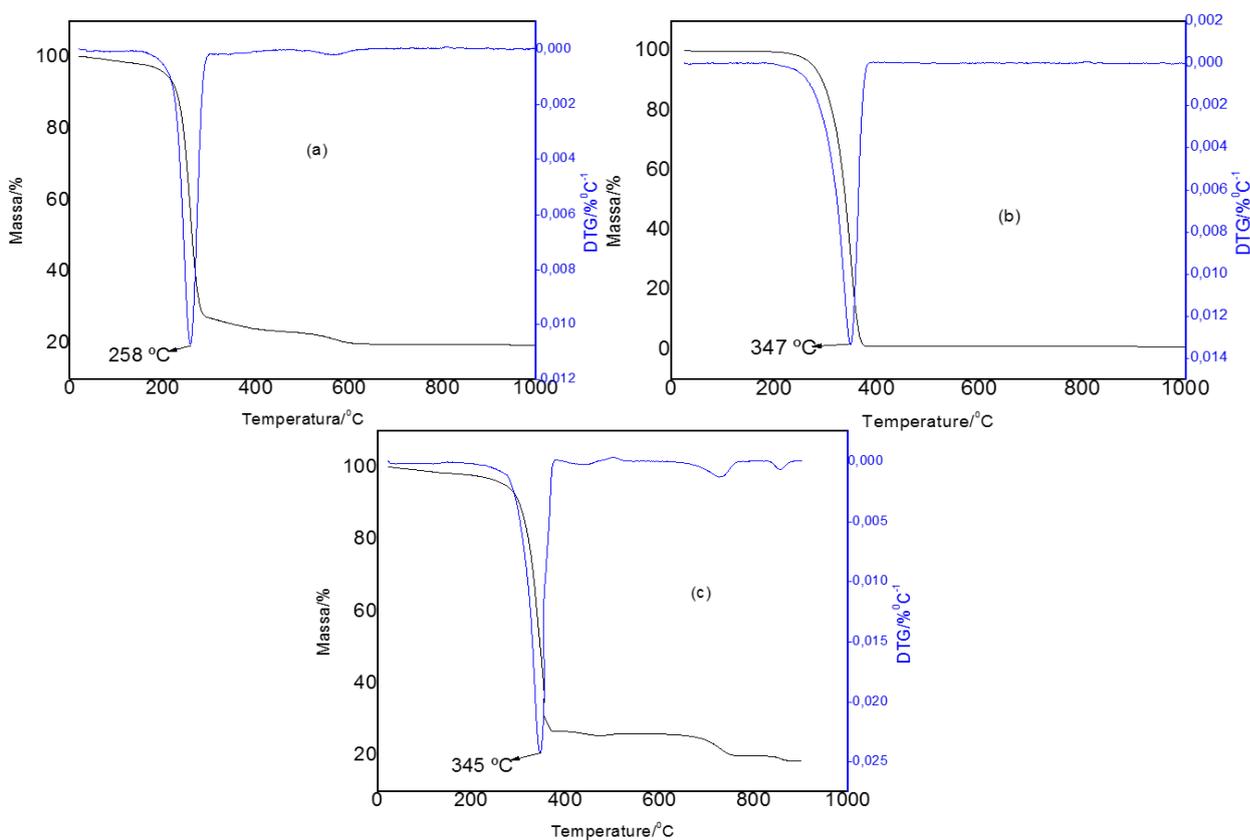


Figura 35: Curvas TG/DTG dos complexos metálicos a) FeDDT, b) NiDDT e c) CoDDT.

6.2- Caracterização das fibras de carbono

Os materiais de carbono foram obtidos pelo método de CVD e utilizando como catalisadores os complexos de FeDDT, NiDDT e CoDDT. Tal como descrito na metodologia, os materiais não foram submetidos a nenhum tratamento físico-químico de purificação, tendo sido caracterizados na forma como foram sintetizados.

Estes materiais foram investigados com a análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X de pó (DRX) e espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons (XPS). O teor de carbono contido nas amostras foi determinado utilizando as técnicas de análise elementar (CHN). A presença de grupos funcionais na superfície dos mesmos foi determinada pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons (XPS).

As imagens de MET obtidas para o FeFC, NiFC e CoFCC, Figura 36, mostram que estes três materiais apresentam morfologias muito similares, que são estruturas carbônicas em

formas concêntricas conhecidas na literatura como nanofibras de carbono. Pode-se observar nas imagens com ampliações menores que 100 nm, que estas estruturas carbônicas concêntricas se encontram bastante aglomeradas. Nas imagens obtidas foi possível observar que estes materiais apresentam microestrutura semelhante à observada para a amostra NiEt, onde as paredes gráficas vão se fechando em forma de camadas concêntricas. Nas imagens de MET obtidas para as três amostras sintetizadas não foram observadas regiões mais escuras que poderiam estar associadas a presença de metais. As regiões um pouco mais escuras observadas nas imagens MET, Figura 36, estão na verdade associadas à sobreposição de camadas do material.

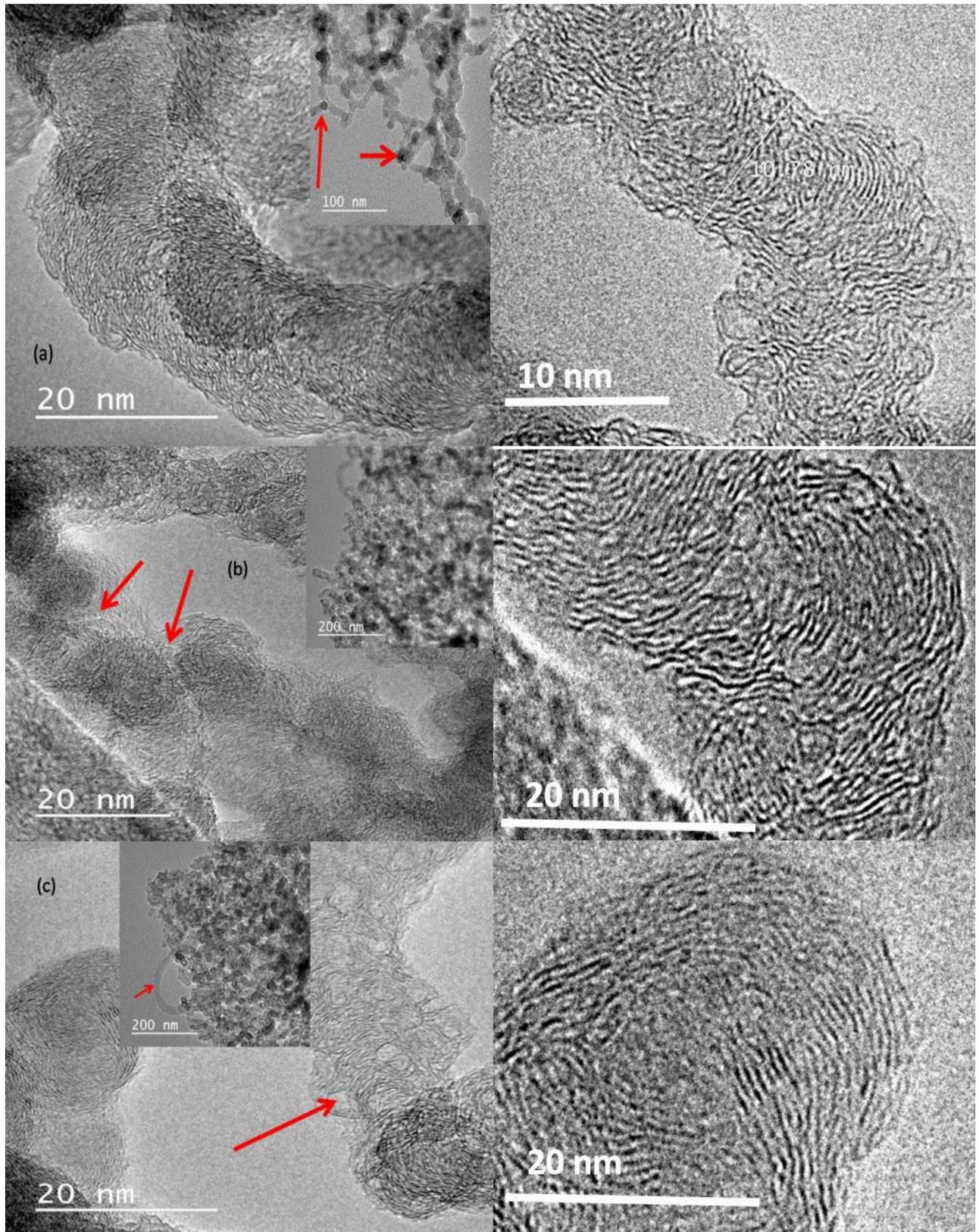


Figura 36: Imagem de microscopia eletrônica de transição das fibras de carbono.

As fibras de carbono foram estudadas das por difração de raios X, porém, por se tratar de um material de carbono no padrão de difração apenas dois picos são observados, Figura 37, em 26° e $44^\circ/2\theta$ que são atribuídos aos planos de difração do grafite (002) e (100)⁶⁹. Nos difratogramas obtidos não foram observados picos de difração de carbeto metálicos.

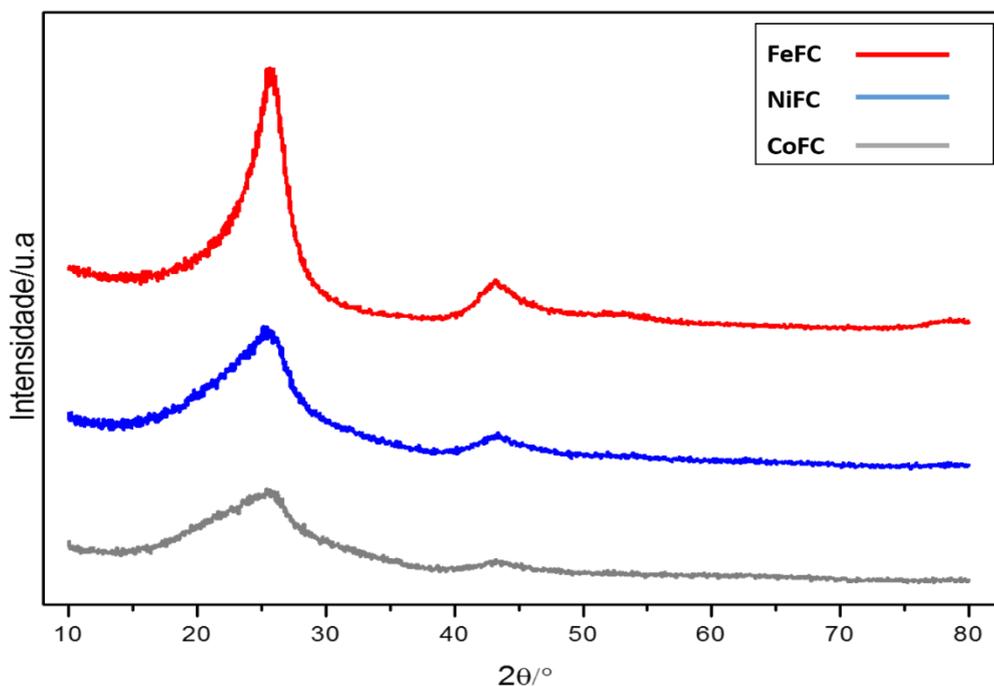


Figura 37: Difratograma das amostras FeFC, NiFC e CoFC com os picos característicos de planos gráficos.

O grau de grafitação e a presença de carbono amorfo e nanofibras obtidas foram estudados por espectroscopia Raman. Os espectros Raman das amostras obtidas, Figura 38, apresentou duas bandas intensas, uma na região de 1310 cm^{-1} a 1325 cm^{-1} e outra na região compreendida entre 1586 cm^{-1} e 1599 cm^{-1} , correspondendo as bandas D e G, respectivamente^{109;110}. Foi também observada uma banda menos intensa próxima a 2700 cm^{-1} , que corresponde ao sobretom da banda D dos materiais. Nos espectros do CoFC, e NiFC, Figura 38, foi observada uma banda em aproximadamente 500 cm^{-1} atribuída à presença de carbono amorfo¹¹¹. A presença de grupos funcionais na superfície da estrutura gráfica gera defeitos no material.

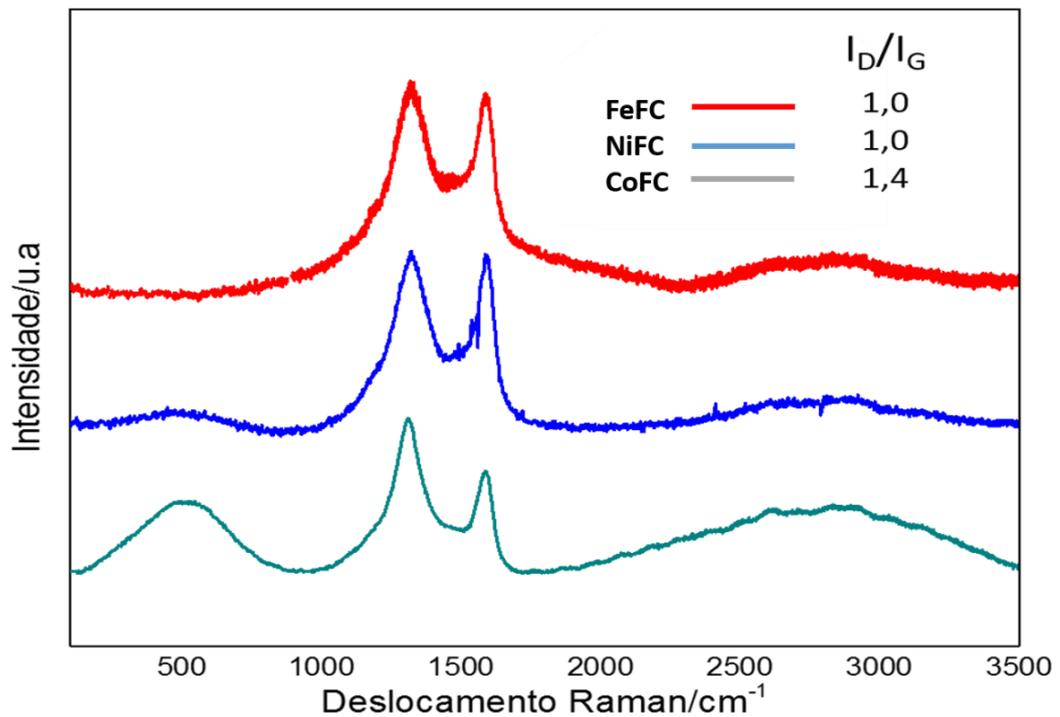


Figura 38: Espectros Raman para as amostras FeFC, NiFC e CoFC com as bandas D e G, características de materiais gráfiticos.

A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) permite estimar o grau de grafitação de materiais carbonosos. As razões I_D/I_G foram calculadas para as amostras obtidas tendo sido encontrados os valores de 1,0, 1,0 e 1,4 para o FeFC, NiFC e CoFC, respectivamente. A amostra CoFC apresentou um maior valor de I_D/I_G , 1,4, e isto indica que esta apresenta uma maior quantidade de defeitos em sua estrutura gráfitica, pois possui uma banda D mais intensa, que está associada à presença de defeitos.

A presença da banda G nos espectros Raman foram associada ao carbono com hibridização sp^2 , sendo observada em 1585 cm^{-1} . Foi relatado na literatura¹¹² que a banda G de materiais como onions de carbono localizam-se em 1572 cm^{-1} . Entretanto podem ser deslocadas para região de 1595 cm^{-1} quando a estrutura carbônica apresenta desorganização, como as estruturas que formam as nanofibras.

A amostra CoFC, Figura 39c, foi a que apresentou uma banda G de menor deslocamento Raman, este resultado mostra que esta amostra possui estrutura gráfitica com maior grau de organização, comparado às amostras FeFC e NiFC. Para estas duas últimas estruturas, a banda G apresentou intensidade muito parecida com a banda D, indicando que suas estruturas gráfiticas possuem menor quantidade de defeitos. O material formado

com catalisador de cobalto apresentou banda D com maior intensidade que a banda G, comportamento comumente observado para estruturas gráficas alto grau defeitos. Todos os materiais apresentaram uma componente na região de 1520 cm^{-1} , sendo esta componente associada a estruturas contendo carbono amorfo¹¹³.

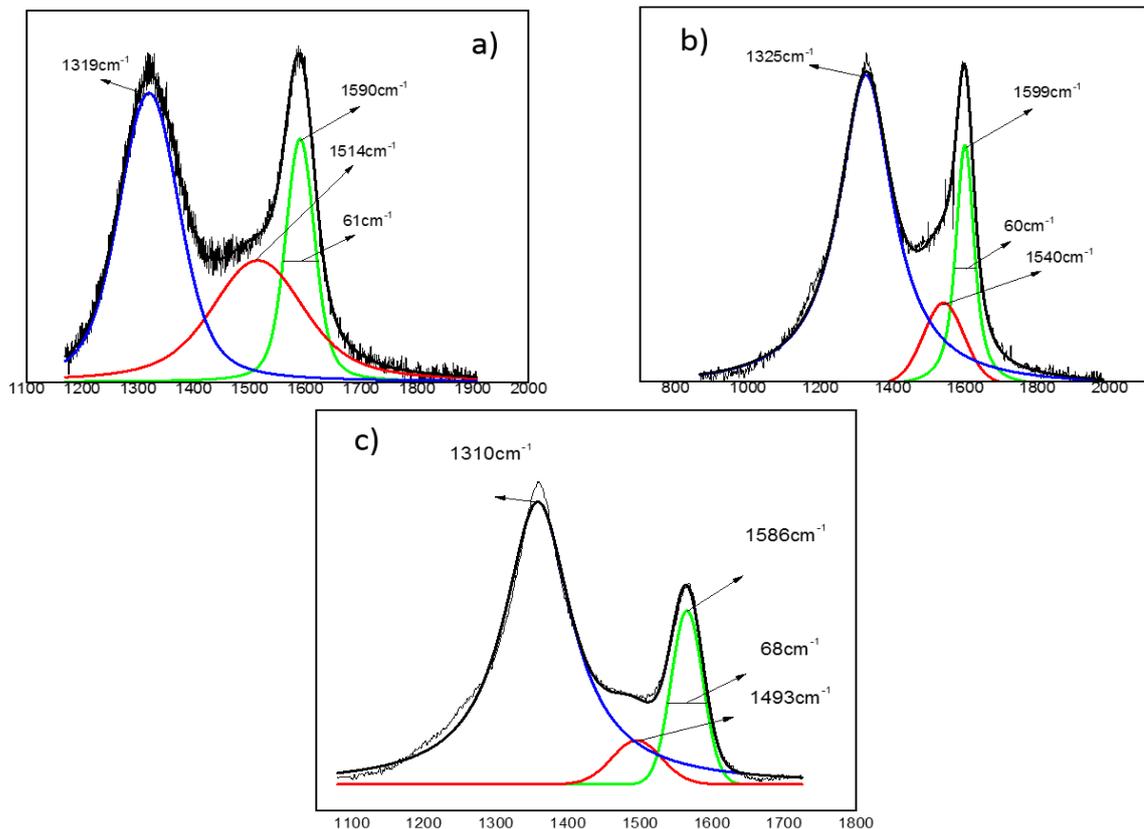


Figura 39: Componentes das bandas D e G do espectro Raman das amostras a) FeFC, b) NiFC e c) CoFC.

Para tentar identificar a presença de grupos funcionais hidroxílicos (C-OH), carbonílicos (C=O) e carboxílicos (COOH) na superfície dos nanomateriais de carbono, foram realizadas medidas de XPS. A análise de XPS também foi usada para tentar verificar a presença de metais residuais nas estruturas carbônicas, ou mesmo a presença de óxidos ou carbeto metálicos.

Tabela 11: Porcentagem por massa total de carbono, nitrogênio e oxigênio obtido pelas técnicas de XPS e CHN.

Amostras	Pico 1s	Posição/eV	Conc.atômica/%	CHN
FeFC	C	284,5	95,07	88,8
	O	532,5	3,1	-
	N	399,5	1,2	0,6
NiFC	C	284,4	97,01	89,5
	O	532,4	2,9	--
CoFC	C	284,6	95,09	89,0
	O	532,6	4,1	--

Os espectros XPS obtidos para os três materiais, Figura 40, mostraram a presença da energia de ligação do Carbono 1s. Esta energia pode estar associada a ligação carbono-carbono do NMC formado, ou ainda a ligações de carbono com outros átomos, como oxigênio. Portanto foi realizado uma varredura lenta nesta região buscando identificar em quais átomos o carbono da superfície do material está ligado. No espectro contem ainda um pico referente a energia 1s do átomo de oxigênio, quem indica a presença de grupos químicos funcionais oxigenados na superfície do material.

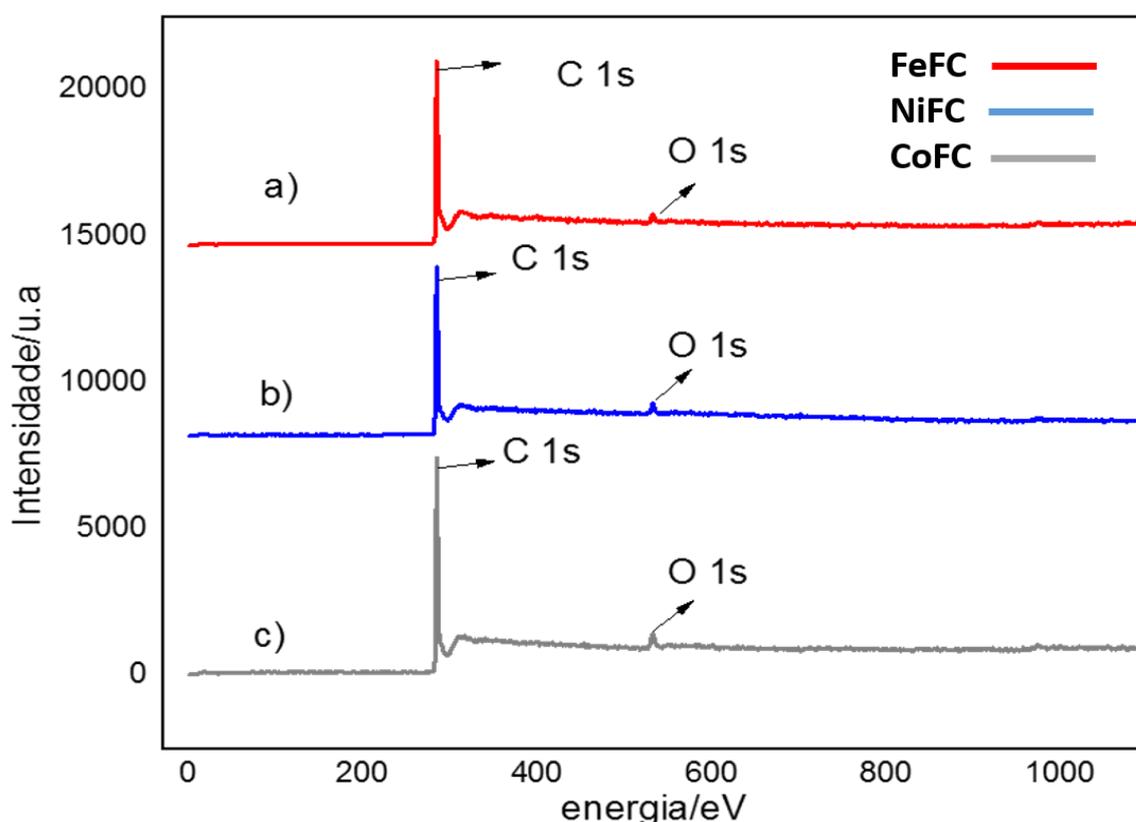


Figura 40: Espectros de XPS com velocidade de varredura alta para a) FeFC, b) NiFC e c) CoFC.

A deconvolução da verredura lenda dos espectros XPS na região da energia do C 1s, Figura 41, mostrou a presença de componentes associadas a carbono com hibridização sp^2 e sp^3 e ainda a presença de grupos carboxila (COOH), hidroxila (C-OH) e grupos carbonila (C=O). Na Tabela 12 são apresentadas para cada amostra as porcentagens dos grupos funcionais presentes na superfície destes materiais de carbono.

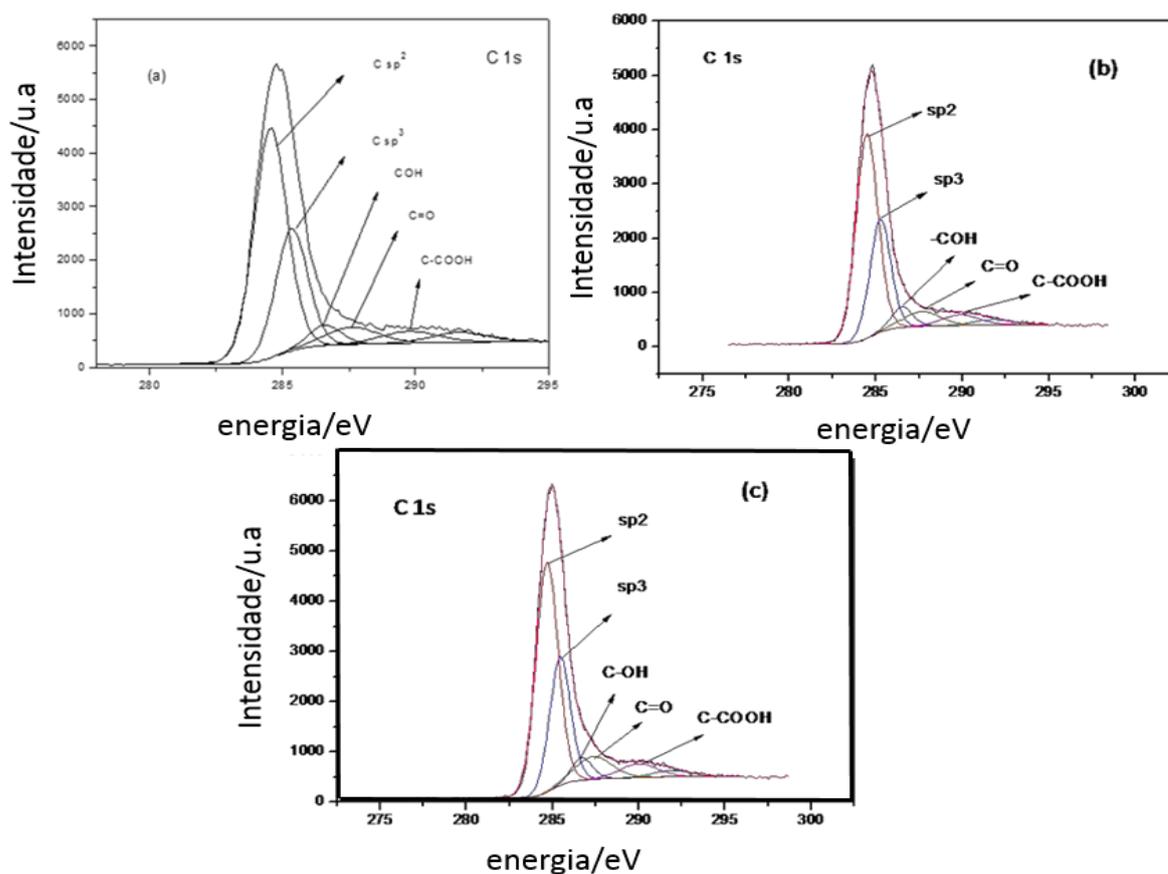


Figura 41: Espectros XPS de alta resolução do C 1s deconvoluido das amostras a) FeFC, b) NiFC e c) CoFC.

Tabela 12: Percentagem dos grupos funcionais na superfície de cada amostra.

Componentes	FeFC/%Conc.At	NiFC/%Conc.At	CoFC/%Conc.At
C-OH	4,6	5,1	4,7
C=O	6,2	6,4	8,4
C-COOH	4,6	4,6	5,2

A estabilidade térmica das nanofibras de carbono fora estudada através de análise das curvas TG/DTG, Figura 42. A temperatura de decomposição térmica foi determinada como o valor máximo da derivada primeira da curva TG, ou seja, o valor máximo da curva DTG. Geralmente os materiais de carbono que apresentam valores altos de temperatura de decomposição apresentam um alto grau de grafitação, ou seja, são termicamente mais estáveis.

Para materiais carbonosos formados por estruturas grafíticas, as perdas de massa observadas na curvas TG na região de temperatura compreendida entre 200 ° C e 400 °C são associados a oxidação de estruturas de carbono amorfo¹¹⁴.

Os resultados da análise térmica mostraram que amostra FeFC foi a que apresentou a menor temperatura de oxidação, 447⁰C, Figura 42 a, indicando que este material é o que apresenta estrutura grafítica mais instável, ou seja menos estruturada. Como foi discutido para os materiais obtidos utilizando o catalisador suportado, a redução do ferro a 700⁰C, temperatura que ocorre a síntese, é ineficiente, com isso, temos que o ferro não se torna um catalisador eficiente para a formação dos materiais grafíticos, formando um material muito defeituoso.

A amostra CoFC apresentou a maior temperatura de decomposição, próximo de 578 °C, Figura 42c. O NiFC apresentou uma temperatura de decomposição intermediária, 503 °C. Na presença do etanol, o níquel mostrou ser um catalisador menos eficiente que o cobalto, gerando um material menos estável, ou seja, com estrutura com planos grafíticos mais defeituosos. É possível verificar nas curvas TG, Figura 42, que os três materiais apresentam também uma perda de massa em temperaturas inferiores a 400 °C. Estas perdas estão associadas à oxidação de carbono amorfo¹¹⁴.

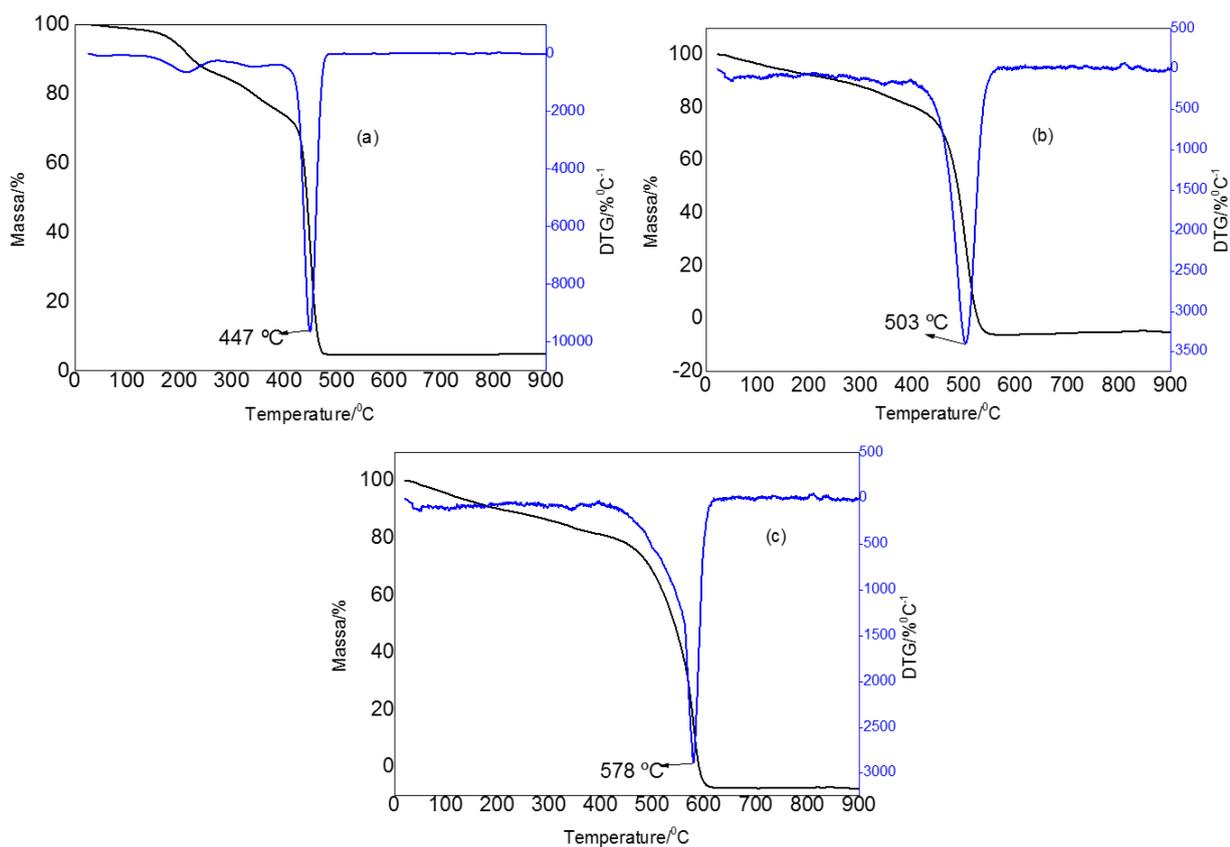


Figura 42: Curvas de análises térmicas TG e DTG dos materiais a) FeFC, b) NiFC, c) CoFC.

Os resultados de CHN e DTG contidos na Tabela 13 mostram que os materiais formados apresentaram aproximadamente 90% de carbono em sua estrutura. As temperaturas de oxidação dos materiais são superiores aos materiais formados com catalisador suportado, mostrando que essas estruturas formadas apresentam menor grau de defeitos na estrutura gráfica, entretanto são menos organizadas que os materiais obtidos na primeira parte do trabalho. Também foi observada uma pequena quantidade de carbono amorfo nas estruturas.

Tabela 13: Quantidade de carbono obtido por CHN e temperatura de decomposição máxima (TG).

Amostras	Temp.de/°C	C _{CHN} /%
FeFC	447,0	88,8
NiFC	503,0	89,5
CoFC	578,0	89,0

Vários trabalhos da literatura¹¹⁵ mostram que as nanofibras de carbono, mesmo tendo baixo grau de organização estrutura apresentam bom desempenho como eletrodos para capacitores de dupla camada. Capacitores de dupla camada são dispositivos capazes de armazenar grandes quantidades de energia. Estes dispositivos são formados por duas regiões (camadas), a primeira é formada por uma camada interna de íons adsorvidos na superfície porosa do eletrólito, no caso as nanofibras de carbono, e outra camada externa que é formada por íons solvatados¹⁰⁵.

O desempenho eletroquímico das nanofibras de carbono foi analisado através de medidas de voltametria cíclica, assim, os valores de capacitância específica em meio ácido e em meio básico foram determinados.

6.2-Aplicação

Desempenho eletroquímico

As propriedades eletroquímicas de um material são comumente associadas à sua área superficial¹¹², entretanto, foi demonstrado que o desempenho de um material como eletrodo em um supercapacitor de camada dupla depende muito da sua microestrutura de poros¹¹⁷. Sabendo-se da importância da área superficial e da estrutura de poros dos materiais para seu uso em aplicações eletroquímicas, foram realizadas as medidas de determinação de área superficial bem como da curva de distribuição de tamanho de poros (método DFT) por adsorção de nitrogênio (método BET).

As isotermas de adsorção obtidas para as amostras são apresentadas na Figura 43. Os materiais obtidos apresentam isotermas do tipo II⁹¹. Este tipo de isoterma de adsorção é típico de materiais que apresentam baixa porosidade, mas é possível observar a formação de uma histerese no processo de adsorção e desorção, o que indica a presença de poros com tamanhos entre 2,0 a 50 nm, conhecidos como mesoporos, além de poros com tamanhos superiores a superior a 50 nm, macroporos¹⁰².

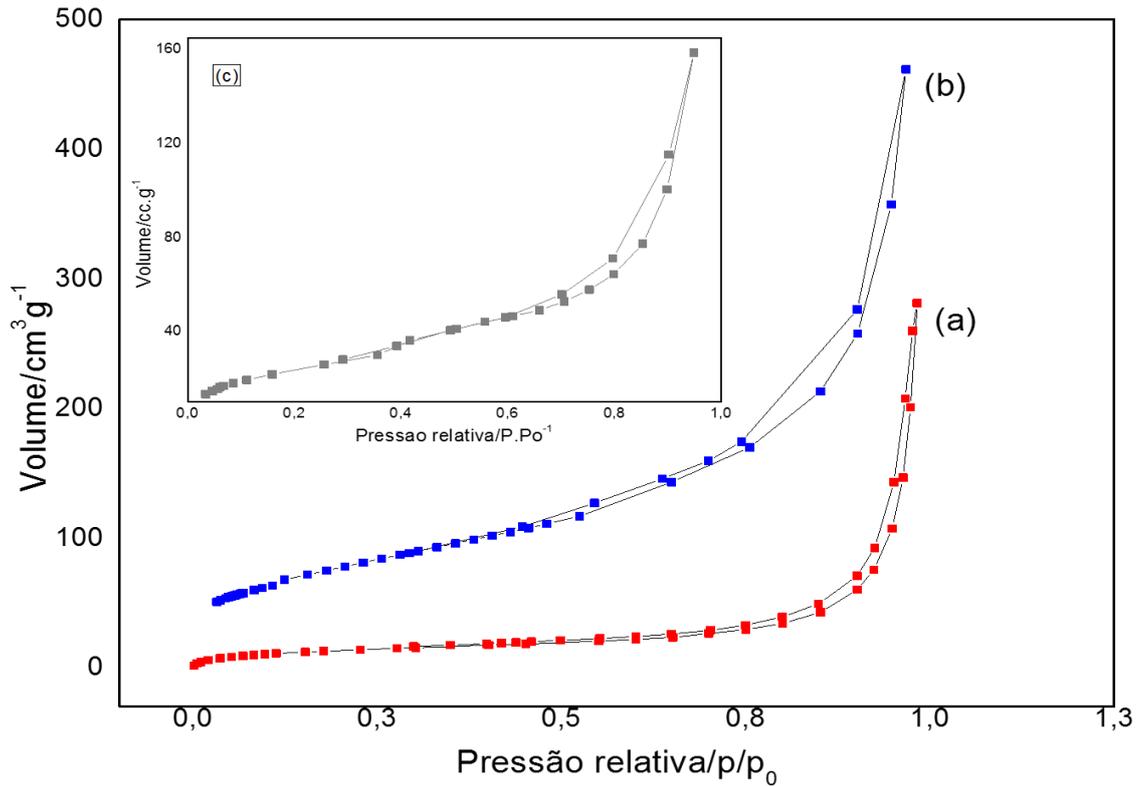


Figura 43: Isotermas de adsorção BET das amostras a) FeFC, b) NiFC e c) CoFC.

Os valores de área superficial BET (S_{BET}) e diâmetro médio de poro (D_p), são apresentados na Tabela 14. A amostra NiFC apresentou o maior valor de S_{BET} , $277 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Abdullah M. Al-Enzie colaboradores¹¹⁸ obtiveram nanofibras de carbono com área superficial superior a $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ em seu trabalho, para isso, foi utilizado o método de síntese *electrospinning*¹¹⁸. As nanofibras foram sintetizadas a partir da mistura de grafeno e poliamidas, sendo que esta reação foi realizada a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. O CoFC apresentou área superficial próximo de $71 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, enquanto a amostra FeFC foi a de menor valor de S_{BET} , $52 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Contudo nanofibras de carbono obtidas pela a decomposição térmica do metano a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e catalisada pela mistura dos metais Ni-Cu, apresentaram área S_{BET} de $95,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valor próximo aos obtidos pelos materiais CoFC e FeFC¹¹⁹.

Tabela 14: Valores de área superficial BET, S_{BET} e diâmetro médio de poros.

Amostras	S_{BET}/mg^{-1}	D_p/nm
FeFC	52	33,6
NiFC	277	8,0
CoFC	71	6,6

A amostra NiFC apresentou valor de área superficial bem superior as demais nanofibras formadas, apresentando também maior volume de poros, no entanto seus poros possuem diâmetros na ordem de 8,0 nm. As NFC de carbono devem apresentar poros com tamanho de pelo menos o dobro do valor do raio iônico do eletrólito usado em capacitores de dupla camada. Isto permite que os íons do eletrólito sejam armazenados na superfície do eletrodo. Mesmo possuindo baixa área superficial, O FeFC apresentou maior diâmetro de poros. A curva de distribuição de tamanho de poros calculada pelo método DFT, Figura 44, mostra que o FeFC apresenta uma maior quantidade de poros que os outros dois materiais. Poros com diâmetros elevados, como os do FeFC, podem favorecer os eventos de carga e descarga do material, conferindo às mesmo boas propriedades capacitivas. O CoFC apresentou o menor volume de poros e também o menor valor de diâmetro de poros entre os três materiais.

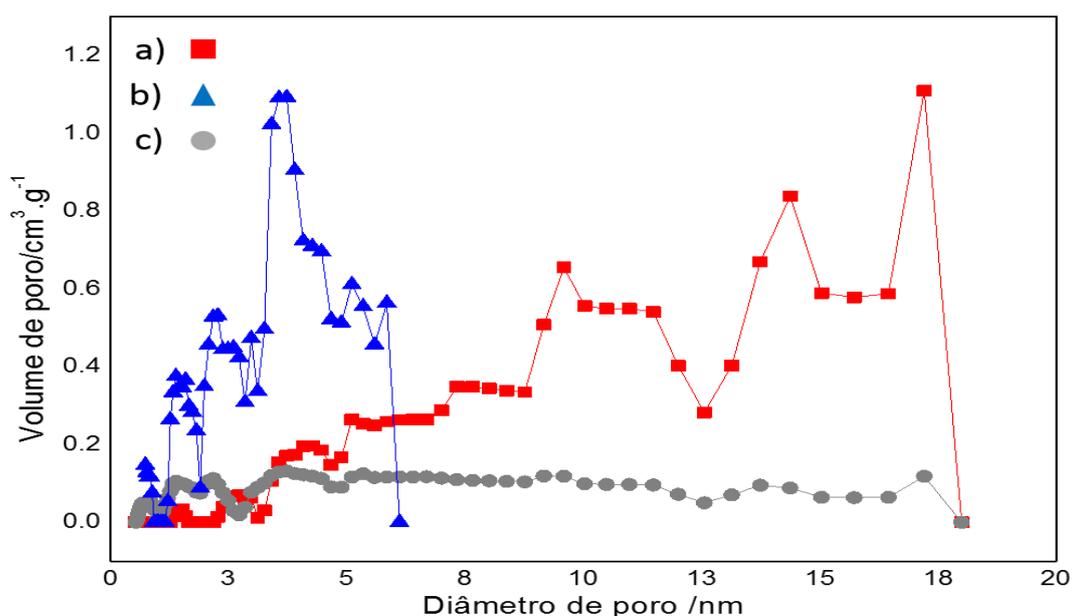


Figura 44: Curvas de distribuição do tamanho de poros das amostras a) FeFC, b) NiFC e c) CoFC.

Para NFC, quando a sua área superficial atinge um valor máximo a sua capacitância específica também chega a um valor máximo. Com isso, essa passa a depender apenas do tamanho e da quantidade de poros do material. As curvas de distribuição de tamanho de poro foram obtidas utilizando o método DFT, Figura 44, a partir dos dados de adsorção de nitrogênio. Através da análise das curvas de distribuição de tamanho de poros foi possível observar que a amostra FeFC apresentou maior quantidade de poros com raios superiores a 10nm,

Figura 44a, indicando que esta amostra é composta por mesoporos. A amostra NiFC apresentou poros com diâmetro inferiores a poros de 7,0 nm. Já a amostra CoFC apresentou uma quantidade bastante baixa de poros com raios variando de 3 nm a 20 nm. A presença de uma maior quantidade de mesoporos na amostra FeFC em relação as demais amostras, indicam que este material pode ter melhores propriedades eletroquímicas, pois, os poros possuem tamanho suficiente para acomodar íons solvatados do eletrólito, acumulando assim grande quantidade de carga na sua superfície.

Os materiais foram submetidos a testes eletroquímicos de voltametria cíclica, nos quais ciclos de carga e descarga são medidos. Os testes foram realizados utilizando dois eletrólitos diferentes, uma solução de KOH (0,1 M) e um eletrodo de Hg/HgO e uma solução H₂SO₄ (0,1 M) e um eletrodo de referência de Ag/AgCl.

Na Figura 45 são apresentadas as curvas de voltametria cíclica obtidas em meio básico com diferentes velocidades de varredura. Nos voltamogramas foi possível observar os picos associados às reações de redução que ocorrem na superfície do eletrodo. As reações de redução envolvem a molécula de oxigênio adsorvida na superfície do eletrodo, que ao interagir com a molécula de água, proveniente das soluções eletrolíticas é oxidado gerando o ânion OH⁻.

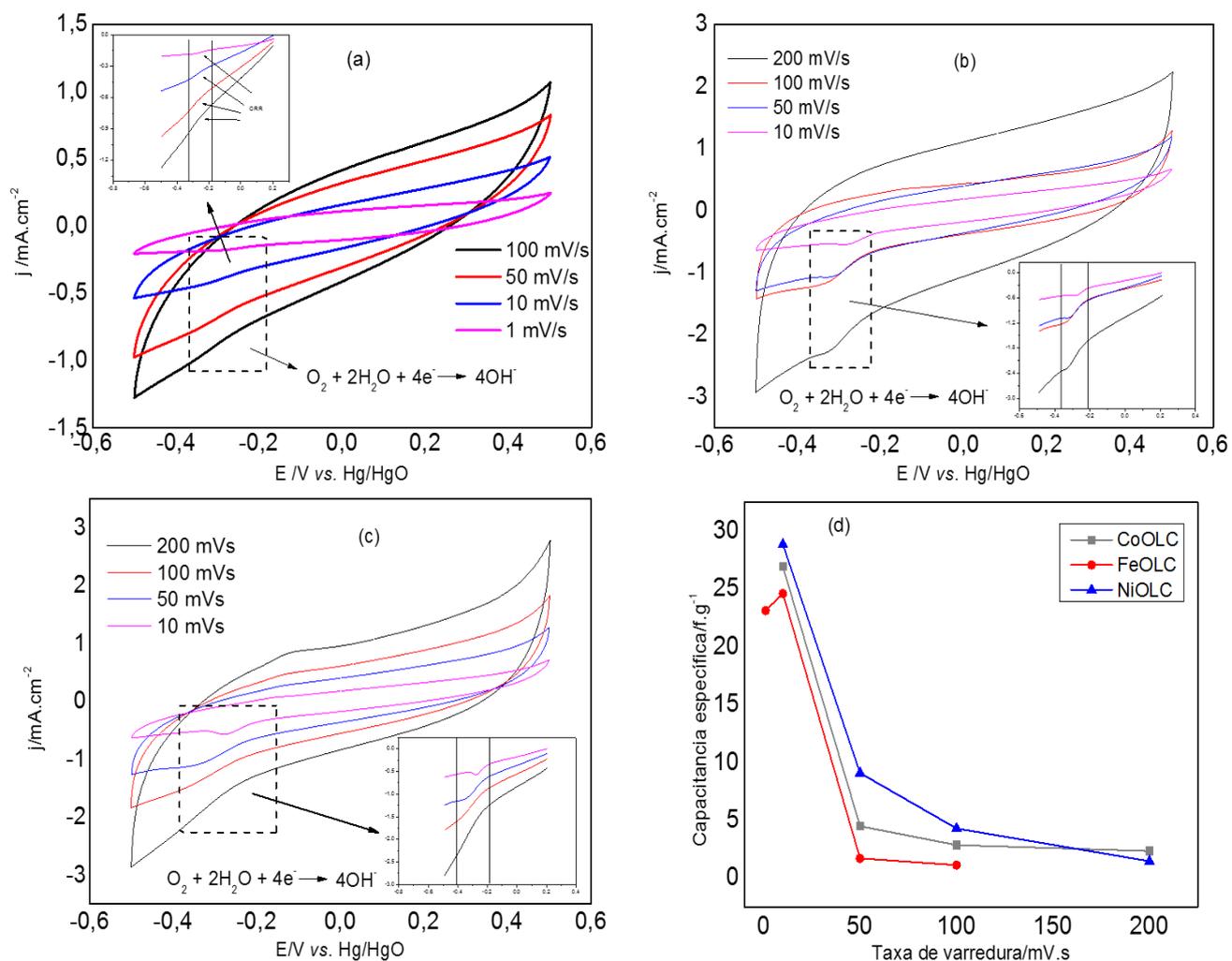


Figura 45: Curvas de voltametria cíclica em meio básico foi realizado nas velocidades de varreduras de 10, 50, 100 e 200 mV/s para as amostras a) FeFC, b) NiFC, c) CoFC. e em d) as capacitâncias específicas dos materiais Calculadas em diferentes velocidades de varredura.

As curvas de voltametria obtidas em solução de H₂SO₄ são apresentadas na Figura 46. Pode-se observar nas curvas apresentadas nas Figuras 45 e 46 que a capacitância específica, tanto em meio básico quanto em meio ácido, é inversamente proporcional a velocidade de varredura empregada nas medidas de voltametria cíclica. Nos voltamogramas das amostras NiFC e CoFC, Figura 46a e Figura 46b, foram observados picos de redução nas curvas catódicas, possivelmente associados a redução do grupo carbonila (C=O) presente na superfície dos materiais carbônicos^{108;112}. Observou-se para a amostra CoFC, Figura 46c, que o pico associado à redução do H⁺, deslocou-se para valores menores de potencial à medida que a taxa de varredura aumentou. Este é um comportamento já descrito na literatura para

materiais carbônicos porosos, como os onions¹¹² e nanofibras¹¹⁸. O maior valor de capacitância específica é obtido quando se utiliza velocidades de varredura baixas, como foi observado para os materiais obtidos.

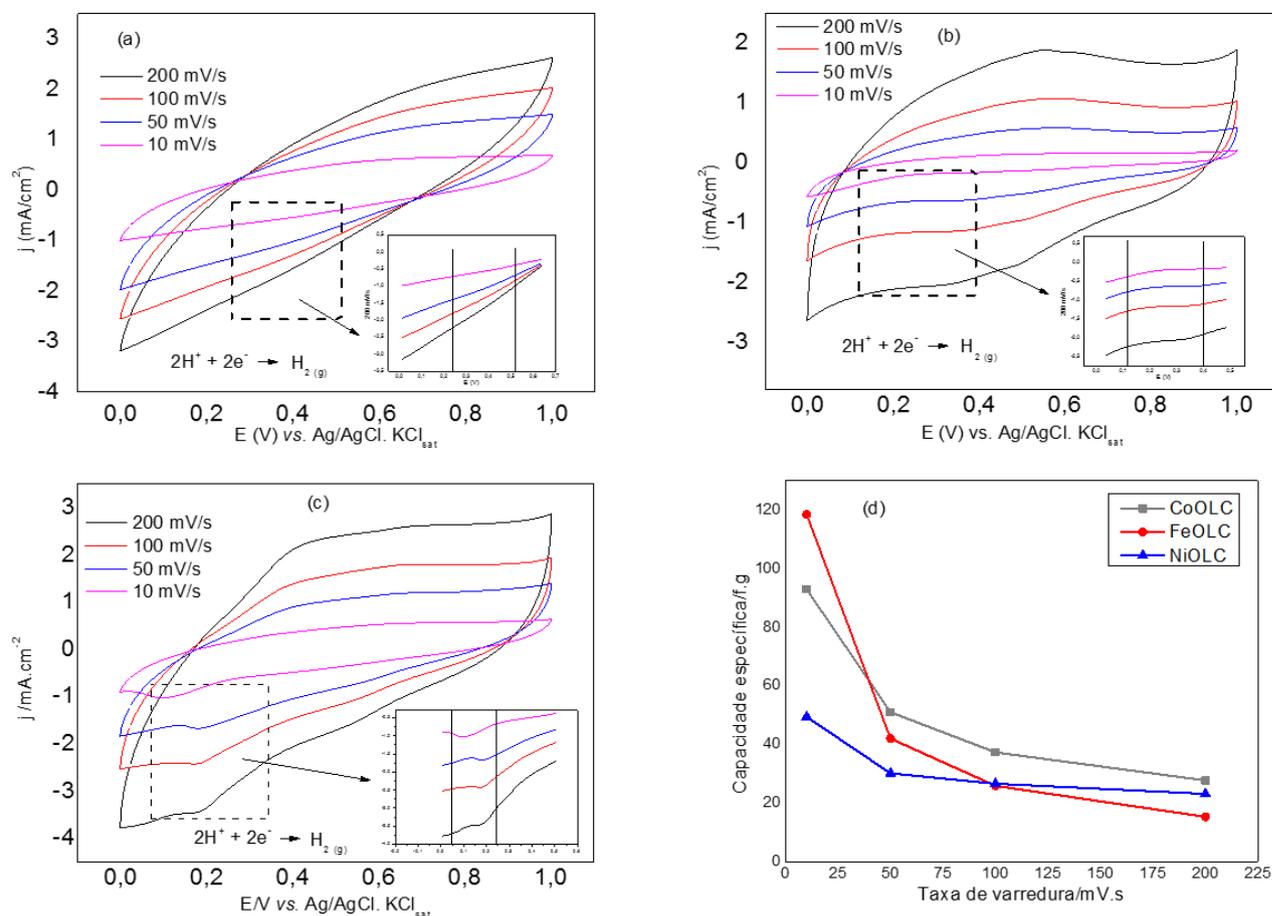


Figura 46: Curvas voltametria cíclica em meio ácido foi realizado nas velocidades de varreduras de 10, 50, 100 e 200mv/s para das amostras a) FeFC, b) NiFC, c) CoFC e em d) as capacidades específicas dos materiais para diferentes velocidades de varredura.

Os valores de capacidade específica, C_s , dos materiais foram calculados utilizando a equação 2: onde i é a corrente de varredura, ΔE é a variação do potencial e m é a massa do FC depositada no eletrodo.

$$C_s = \frac{\int i dt}{\Delta E m} \quad \text{Equação 2}$$

Os valores obtidos de capacitância específica são apresentados na Tabela 15, onde o material FeFC apresentou o maior valor de C_s , 59 Fg⁻¹, seguido pelo CoFC e NiFC com 46 Fg⁻¹ e 25 Fg⁻¹, respectivamente em meio ácido. Os valores de C_s obtidos em meio básico fo-

ram quase 3 vezes inferiores aos valores obtidos em meio ácido. A menor capacitância específica em meio básico ocorre devido à natureza dos íons dos eletrólitos utilizados, os íons básicos apresentam maior solvatação, possuindo então um maior volume, o que dificulta o seu acesso a estrutura porosa do eletrodo.

Tabela 15: Os resultados de capacitância específica em meio ácido e básico.

Amostra	Cs/Fg ⁻¹ (KOH)	Cs/Fg ⁻¹ (H ₂ SO ₄)
FeFC	12	59
NiFC	14	25
CoFC	14	46

Os resultados de capacitância específica obtidos podem ser explicados analisando-se a estrutura de poros dos materiais. A capacitância específica dos materiais apresentou maior dependência com o tamanho de poro em meio ácido. Desta forma o fato do FeFC ter apresentado poros com maior diâmetro, é o fator responsável pelo seu maior valor de Cs. Em meio básico os valores Cs foram muito próximos, em torno de 14Fg⁻¹, o que pode estar relacionado à grande limitação de acesso do íon do eletrólito solvatado ao interior do eletrodo de carbono.

As caracterizações dos materiais mostram que a reação CVD sob baixa temperatura catalisada por um complexo metálico, foi eficiente para formar um material carbônico, as nanofibras de carbono, estruturas gráficas e com aplicabilidade no campo da eletroquímica. Ainda se verificou que a capacidade específica dos materiais se relacionou com o tamanho do íon do eletrólito, a sua área superficial e principalmente o seu tamanho de poros.

Desta forma, foi possível verificar que os materiais apresentam maior eficiência capacitiva em meio ácido, ao comparar com os resultados obtidos em meio básico. Esta diferença nas capacitâncias das amostras de acordo com o meio, tem relação direta com o tamanho e o grau de solvatação dos íons H⁺ e ⁻OH. Os materiais apresentaram bons resultados de Cs, mesmo possuindo baixa área superficial, principalmente ao se comparar com as fibras de carbono obtidas a partir técnicas de sínteses mais sofisticadas, como *electrospinning*. Os

resultados mostraram também que a distribuição de tamanho de poros é de grande importância para este tipo de aplicação, além da escolha do íon do eletrólito com tamanho adequado para o eletrodo usado.

7-Conclusão

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados NMC pelo método de CVD utilizando catalisadores suportados em uma matriz de MgO e um complexo organometálico. Desta forma, os resultados obtidos durante o desenvolvimento do trabalho mostraram que os catalisadores de Fe, Ni e Co suportados levam a formação de nanomateriais com melhores estruturas gráficas, como os NTCs, em comparação ao catalisador não suportado. Dentre os catalisadores suportados, o catalisador de cobalto se sobressaiu perante aos demais, formando NTCs tanto a partir do etanol quanto da acetonitrila, como fontes de carbono, enquanto o catalisador de Fe formou materiais com o pior grau de estruturação.

As fontes de carbonos usadas, etanol e acetonitrila, também apresentaram importante contribuição para a formação dos materiais. Pelo fato da acetonitrila apresentar maior potencial redutor, a sua utilização levou a formação de NTCs quando usado o Co e o Ni como catalisadores. O etanol como fonte de carbono formou NTCs quando catalisado pelo Co. Contudo, este material foi o que apresentou melhor estruturação, com um menor número de paredes e um diâmetro de tubo na ordem de 20nm.

Foi observado que todos os materiais formados utilizando acetonitrila apresentaram estrutura *"bamboo like"*, uma estrutura comum para NTCs dopados com nitrogênio. Os resultados de XPS comprovaram que houve a dopagem dos materiais com átomo de nitrogênio oriundo da fonte de carbono. Pelas análises de Raman e principalmente XPS também foi possível verificar a contribuição do etanol na funcionalização da superfície dos materiais CoEt e NiEt.

Os catalisadores não suportados, FeDTT, NiDDT e CoDDT também levaram a formação de NMC, contudo, como pode ser visto pelas imagens de microscopia, não foram obtidos obtido NTCs, mas sim, nanoestruturas com paredes concêntricas, as fibras de carbono. Os resultados de Raman mostram que estes materiais assim como os NTCs são formados por estruturas gráficas.

Os NMC obtidos utilizando os catalisadores suportados foram submetidos a testes de remoção do contaminante 17- α etinilestradiol por processos adsortivos. Foi observado que mesmo os materiais produzidos não apresentaram elevadas áreas superficiais e volumes de poros, comparados com outros NMC citados na literatura, ainda assim, apresentaram bons valores de remoção do hormônio, quando comparado com outros materiais em condições semelhantes.

Os resultados obtidos mostraram que as fibras são formadas por estruturas gráficas pouco organizadas. As deformações estruturais observadas levaram ao aumento da área superficial e do diâmetro dos poros destes materiais, possibilitando como eletrodos em supercapacitores. Ao submeter as fibras de carbono a medidas de voltametria cíclica, os resultados mostraram que elas apresentaram um maior valor de capacitância específica em maior C_s em meio ácido, muito provavelmente, devido ao menor grau de solvatação destes íons, comparados com os ânions OH^- , o que possibilitou uma melhor acomodação dos mesmos nos poros do material. O FeFC foi o que apresentou maior deformação estrutural, maior diâmetro de poros (mesoporos) e os melhores resultados de C_s em meio ácido.

Conclui-se que é possível obter NMC funcionalizados e dopados em somente uma etapa utilizando fontes de carbono contendo grupos oxidantes (etanol) e átomos dopantes (acetonitrila), e ainda que em baixas temperaturas os catalisadores suportados de cobalto formam materiais mais ordenados. Dentro das inúmeras possibilidades de aplicação dos NMC, os resultados de remoção do contaminante EE mostraram que estes materiais são bastante eficientes, sendo um campo interessante para aplicação desses materiais. As nanofibras de carbono obtidas apresentaram valores de capacitância específica em meio ácido bastante razoáveis, considerando que os mesmos não foram previamente purificados antes dos testes eletroquímicos.

8-Bibliografia

- 1 KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 11/14/print 1985
- 2 IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 11/07/print 1991.
- 3 IIJIMA, S. et al. Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns. **Chemical Physics Letters**, v. 309, n. 3-4, p. 165-170, 8/13/ 1999. ISSN 0009-2614.
- 4 GREENTREE, A. D. et al. 21st-Century Applications of Nanodiamonds. **Optics and Photonics News**, v. 21, n. 9, p. 20-25, 2010/09/01 2010
- 5 NING, P. et al. Facile synthesis of carbon nanofibers/MnO₂ nanosheets as high-performance electrodes for asymmetric supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 210, p. 754-761, 8/20/ 2016. ISSN 0013-4686
- 6 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666, 2004
- 7 TERRONES, M. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. **International Materials Reviews**, v. 49, n. 6, p. 325-377, 2004/12/01 2004. ISSN 0950-6608
- 8 FALEIROS, R.R. et al. Nanotubos de carbono: potencial de uso em medicina veterinária. **Cienc. Rura**, v. 44, n. 1, p. 28-30, 1-10-2014 2014. ISSN 1678-4596
- 9 PEIGNEY, A. et al. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 39, n. 4, p. 507-514, 4// 2001. ISSN 0008-6223
- 10 CHAKRABORTY, S. et al. Surface Area Measurement of Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 49, p. 24812-24815, 2006/12/01 2006. ISSN 1520-6106
- 11 REN, X. et al. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 2-3, p. 395-410, 6/1/ 2011. ISSN 1385-8947
- 12 GUPTA, V. K. et al. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 193-194, p. 24-34, 6// 2013. ISSN 0001-8686.
- 13 PYRZYNSKA, K. Carbon nanotubes as sorbents in the analysis of pesticides. **Chemosphere**, v. 83, n. 11, p. 1407-1413, 6// 2011. ISSN 0045-6535

- 14 NING, P. et al. Facile synthesis of carbon nanofibers/MnO₂ nanosheets as high-performance electrodes for asymmetric supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 210, p. 754-761, 8/20/ 2016. ISSN 0013-4686
- 15 Nanomateriais de carbono obtidos pelo método de CVD. C2000. Disponível em:<http://carbonnano.en.ec21.com/Graphite_Nanofiber_Carbon_Nanofiber_GNF--513434.html>. Acesso em: 20 dez. 2016
- 16 Lau, K.T.; Lu, M.; Hui, D. Coiled carbon nanotubes: Synthesis and their potential applications in advanced composite structures. **Compos. Part B** 2006, 37, 437–448
- 17 Ding, Q.; Song, X.; Yao, X.; Qi, X.; Au, C.T.; Zhong, W.; Du, Y. Large-scale and controllable synthesis of metal-free nitrogen-doped carbon nanofibers and nanocoils over water-soluble Na₂CO₃. **Nanoscale Res. Lett.** 2013, 8, 545.
- 18 Wang, L.; Li, C.; Gu, F.; Zhang, C. Facile flame synthesis and electrochemical properties of carbon nanocoils. *J. Alloys Compd.* 2009, 473, 351–355
- 19 CUERVO, M. R. et al. Effect of carbon nanofiber functionalization on the adsorption properties of volatile organic compounds. **Journal of Chromatography A**, v. 1188, n. 2, p. 264-273, 4/25/ 2008. ISSN 0021-9673
- 20 HUANG, J.; LIU, Y.; YOU, T. Carbon nanofiber based electrochemical biosensors: A review. **Analytical Methods**, v. 2, n. 3, p. 202-211, 2010. ISSN 1759-9660
- 21 Yuming Chen, Xiaoyan Li, Kyusung Park, Jie Song, Jianhe Hong, Limin Zhou, Yiu-Wing Mai, Haitao Huang, and John B. **Goodenough Journal of the American Chemical Society** 2013 135 (44)
- 22 Zhixin Tai, Xingbin Yan, Junwei Lang, Qunji Xue, Enhancement of capacitance performance of flexible carbon nanofiber paper by adding graphene nanosheets, **Journal of Power Sources**, Volume 199, 1 February 2012
- 23 Peigong Ning, Xiaochuan Duan, Xiaokang Ju, Xiaoping Lin, Xiaobin Tong, Xi Pan, Taihong Wang, Qihong Li, Facile synthesis of carbon nanofibers/MnO₂ nanosheets as high-performance electrodes for asymmetric supercapacitors, **Electrochimica Acta**, Volume 210, 20 August 2016
- 24 Bo-Hye Kim, Kap Seung Yang, John P. Ferraris, Highly conductive, mesoporous carbon nanofiber web as electrode material for high-performance supercapacitors, **Electrochimica Acta**, Volume 75, 30 July 2012, Pages 325-331, ISSN 0013-4686,

- 25 DONATI, C. et al. Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. **Water Research**, v. 28, n. 8, p. 1735-1742, 1994/08/01 1994. ISSN 0043-1354.
- 26 BECK, J. S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992/12/01 1992. ISSN 0002-7863
- 27 ATKINS, P. W. Físico Química. In: LTC-LIVROS (Ed.). **Físico-Química**. 1. Rio de Janeiro, v.2, 1999. cap. 1, p.300. (1). ISBN 1
- 28 SONG, J. et al. Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Promoted Chemical Adsorption of Sulfur and Fabrication of High-Areal-Capacity Sulfur Cathode with Exceptional Cycling Stability for Lithium-Sulfur Batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 9, p. 1243-1250, 2014. ISSN 1616-3028.
- 29 ZHANG, H.-X. et al. Adsorption Behavior of Metal–Organic Frameworks for Thiophenic Sulfur from Diesel Oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 38, p. 12449-12455, 2012/09/26 2012. ISSN 0888-5885
- 30 MATARREDONA, O. et al. Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of the Anionic Surfactant NaDDBS. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 48, p. 13357-13367, 2003/12/01 2003. ISSN 1520-6106
- 31 SLAM, M. F. et al. High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water. **Nano Letters**, v. 3, n. 2, p. 269-273, 2003/02/01 2003. ISSN 1530-6984
- 32 PURCENO, A. D. et al. Magnetic amphiphilic hybrid carbon nanotubes containing N-doped and undoped sections: powerful tensioactive nanostructures. **Nanoscale**, v. 7, n. 1, p. 294-300, 2015. ISSN 2040-3364
- 33 BLANCO, M. et al. Influence of the alignment degree of CVD-grown carbon nanotubes on their functionalization and adsorption capacity. **Diamond and Related Materials**, v. 37, p. 1-7, 8// 2013. ISSN 0925-9635
- 34 ZHENG, M. et al. DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. **Nat Mater**, v. 2, n. 5, p. 338-342, 05//print 2003. ISSN 1476-1122
- 35 KARAJANAGI, S. S. et al. Protein-Assisted Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Langmuir**, v. 22, n. 4, p. 1392-1395, 2006/02/01 2006. ISSN 0743-7463

- 36 PRATO, M.; KOSTARELOS, K.; BIANCO, A. Functionalized Carbon Nanotubes in Drug Design and Discovery. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 1, p. 60-68, 2008/01/01 2008. ISSN 0001-4842
- 37 LACERDA, L. et al. Cell-penetrating CNTs for delivery of therapeutics. **Nano Today**, v. 2, n. 6, p. 38-43, 12// 2007. ISSN 1748-0132
- 38 Murakami T, et al. Studies on the growth of pure double walled carbon nanotube and its phonon spectra. **Journal of applied physics**, 103, 114305 (2008).
- 39 YU, K. et al. Semiconducting Polymers with Nanocrystallites Interconnected via Boron-Doped Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v. 14, n. 12, p. 7100-7106, 2014/12/10 2014. ISSN 1530-6984
- 40 TANG, C. et al. Structure and nitrogen incorporation of carbon nanotubes synthesized by catalytic pyrolysis of dimethylformamide. **Carbon**, v. 42, n. 12-13, p. 2625-2633, // 2004. ISSN 0008-6223
- 41 LIU, H. et al. Structural and morphological control of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes. **Carbon**, v. 48, n. 5, p. 1498-1507, 4// 2010. ISSN 0008-6223
- 42 FLOREA, I. et al. 3D Analysis of the Morphology and Spatial Distribution of Nitrogen in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes by Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy Tomography. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 23, p. 9672-9680, 2012/06/13 2012. ISSN 0002-7863
- 43 VESELÁ, P.; SLOVÁK, V. N-doped carbon xerogels prepared by ammonia assisted pyrolysis: Surface characterisation, thermal properties and adsorption ability for heavy metal ions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 109, p. 266-271, 9// 2014. ISSN 0165-2370
- 44 IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603-605, 06/17/print 1993
- 45 BETHUNE, D. S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 605-607, 06/17/print 1993
- 46 THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899-1912, 10// 2001. ISSN 0266-3538
- 47 COUTEAU, E. et al. CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO₃ catalyst support for large-scale production. **Chemical Physics Letters**, v. 378, n. 1-2, p. 9-17, 8/29/ 2003. ISSN 0009-2614
- 48 HUANG, W. et al. 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing. **Carbon**, v. 41, n. 13, p. 2585-2590, // 2003. ISSN 0008-6223.

- 49 CHEN, C.-M. et al. Purification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method. **Diamond and Related Materials**, v. 13, n. 4–8, p. 1182-1186, 4// 2004. ISSN 0925-9635.
- 50 ANDREWS, R. et al. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization. **Chemical Physics Letters**, v. 303, n. 5–6, p. 467-474, 4/16/ 1999. ISSN 0009-2614
- 51 MARUYAMA, S. et al. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. **Chemical Physics Letters**, v. 360, n. 3–4, p. 229-234, 7/10/ 2002. ISSN 0009-2614
- 52 TEIXEIRA, A.P.C. et al. Temperature Programmed CVD: A Novel Technique to Investigate Carbon Nanotube Synthesis on FeMo/MgO Catalysts. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.12, p. 2661-2667, 2012
- 53 MONTORO, L. A.; CORIO, P.; ROSOLEN, J. M. A comparative study of alcohols and ketones as carbon precursor for multi-walled carbon nanotube growth. **Carbon**, v. 45, n. 6, p. 1234-1241, 5// 2007. ISSN 0008-6223.
- 54 SHARATH, N.; REDDY, K. P. J.; ARUNAN, E. Thermal Decomposition of Propargyl Alcohol: Single Pulse Shock Tube Experimental and ab Initio Theoretical Study. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 31, p. 5927-5938, 2014/08/07 2014. ISSN 1089-563
- 55 SIVARAMAKRISHNAN, R. et al. Rate Constants for the Thermal Decomposition of Ethanol and Its Bimolecular Reactions with OH and D: Reflected Shock Tube and Theoretical Studies. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 35, p. 9425-9439, 2010/09/09 2010. ISSN 1089-5639
- 56 XING, S.-K.; WANG, G.-C. Reaction mechanism of ethanol decomposition on Mo₂C(1 0 0) investigated by the first principles study. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 377, p. 180-189, 10// 2013. ISSN 1381-1169
- 57 KOÓS, A. A. et al. Effect of the experimental parameters on the structure of nitrogen-doped carbon nanotubes produced by aerosol chemical vapour deposition. **Carbon**, v. 47, n. 1, p. 30-37, 1// 2009. ISSN 0008-6223
- 58 MANDUMPAL, J.; GEMMING, S.; SEIFERT, G. Curvature effects of nitrogen on graphitic sheets: Structures and energetics. **Chemical Physics Letters**, v. 447, n. 1–3, p. 115-120, 10/15/ 2007. ISSN 0009-2614.
- 59 SUMPTER, B. G. et al. Nitrogen-Mediated Carbon Nanotube Growth: Diameter Reduction, Metallicity, Bundle Dispersability, and Bamboo-like Structure Formation. **ACS Nano**, v. 1, n. 4, p. 369-375, 2007/11/30 2007. ISSN 1936-0851

- 60 FIAWOO, M. F. C. et al. Evidence of Correlation between Catalyst Particles and the Single-Wall Carbon Nanotube Diameter: A First Step towards Chirality Control. **Physical Review Letters**, v. 108, n. 19, p. 195503, 05/08/ 2012
- 61 LAMOUREUX, E.; SERP, P.; KALCK, P. Catalytic Routes Towards Single Wall Carbon Nanotubes. **Catalysis Reviews**, v. 49, n. 3, p. 341-405, 2007/06/01 2007. ISSN 0161-4940
- 62 TEIXEIRA, A. P. D. C. **Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD utilizando catalisadores à base de ferro e molibdênio suportados em matrizes cerâmicas**. 2010. 157 Mestrado Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN, UFMG, Belo Horizonte
- 63 YAMAMOTO, N. et al. High-yield growth and morphology control of aligned carbon nanotubes on ceramic fibers for multifunctional enhancement of structural composites. **Carbon**, v. 47, n. 3, p. 551-560, 3// 2009. ISSN 0008-6223.
- 64 TRAN, K. Y. et al. Carbon nanotubes synthesis by the ethylene chemical catalytic vapour deposition (CCVD) process on Fe, Co, and Fe–Co/Al₂O₃ sol–gel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 318, p. 63-69, 2/20/ 2007. ISSN 0926-860X
- 65 ZHU, H.-L. et al. Facile synthesis of carbon nanotubes via low temperature pyrolysis of ferrocene. **Journal of Crystal Growth**, v. 404, p. 44-47, 10/15/ 2014. ISSN 0022-0248.
- 66 CORRY, A. J. et al. Synthesis, characterization and in vitro anti-cancer activity of N-(ferrocenyl)benzoyl tri- and tetrapeptide esters. **Inorganica Chimica Acta**, v. 362, n. 9, p. 2957-2961, 7/1/ 2009. ISSN 0020-1693
- 67 YOUN, H.-K.; KIM, J.; AHN, W.-S. MWCNT synthesis over Fe-BTC as a catalyst/carbon source via CVD. **Materials Letters**, v. 65, n. 19–20, p. 3055-3057, 10// 2011. ISSN 0167-577X
- 68 CHOU, P.-H. et al. Exploring potential contributors to endocrine disrupting activities in Taiwan’s surface waters using yeast assays and chemical analysis. **Chemosphere**, v. 138, p. 814-820, 11// 2015. ISSN 0045-6535
- 69 SILVA DE ASSIS, H. C. et al. Estrogen-like Effects in Male Goldfish Co-exposed to Fluoxetine and 17 Alpha-Ethinylestradiol. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 10, p. 5372-5382, 2013/05/21 2013. ISSN 0013-936X
- 70 CLOUZOT, L. et al. Membrane bioreactors for 17 α -ethinylestradiol removal. **Journal of Membrane Science**, v. 362, n. 1–2, p. 81-85, 10/15/ 2010. ISSN 0376-7388.
- 71 ROSENFELDT, E. J.; LINDEN, K. G. Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 20, p. 5476-5483, 2004/10/01 2004. ISSN 0013-936X

- 72 EMMENEGGER, C. et al. Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials. **Journal of Power Sources**, v. 124, n. 1, p. 321-329, 10/1/ 2003. ISSN 0378-7753.
- 73 KIM, B. K. et al. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. In: (Ed.). **Handbook of Clean Energy Systems**: John Wiley & Sons, Ltd, 2015. ISBN 9781118991978
- 74 LEE, Y. H.; AN, K.; YOO, J. **Supercapacitor using electrode of new material and method of manufacturing the same**: Google Patents 2002.
- 75 SHARMA, P.; BHATTI, T. S. A review on electrochemical double-layer capacitors. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 12, p. 2901-2912, 12// 2010. ISSN 0196-8904
- 76 MOMBESHORA, E. T.; NYAMORI, V. O. A review on the use of carbon nanostructured materials in electrochemical capacitors. **International Journal of Energy Research**, v. 39, n. 15, p. 1955-1980, 2015. ISSN 1099-114X.
- 77 HOYOS-PALACIO, L. M. et al. Catalytic effect of Fe, Ni, Co and Mo on the CNTs production. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 59, n. 1, p. 012005, 2014. ISSN 1757-899X
- 78 KATOK, K.V. et al. Pyrolytic synthesis of carbon nanostructures on Ni, Co, Fe/MCM-41 catalysts. **Materials Chemistry and Physics**, v. 96, n. 2-3, p. 396-401, 2006
- 79 YONG, Z.; FANG, L.; ZHI-HUA, Z. Synthesis of heterostructured helical carbon nanotubes by iron-catalyzed ethanol decomposition. **Micron**, v. 42, n. 6, p. 547-552, 8// 2011. ISSN 0968-4328
- 80 LI, Z. Q. et al. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. **Carbon**, v. 45, n. 8, p. 1686-1695, 7// 2007. ISSN 0008-6223

- 81 CAO, A. et al. X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 344, n. 1–2, p. 13-17, 8/17/ 2001. ISSN 0009-2614
- 82 LIN, Q. et al. Preparation and properties of multiwall carbon nanotubes/carbon foam composites. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 177-182, 1// 2014. ISSN 0165-2370.
- 83 LUO, Z. et al. The origin of sub-bands in the Raman D-band of graphene. **Carbon**, v. 50, n. 11, p. 4252-4258, 9// 2012. ISSN 0008-6223
- 84 ZHAO, X. et al. Multiple splitting of G-band modes from individual multiwalled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 14, p. 2550-2552, 2002
- 85 Yang, K.; Gu, M.; Guo, Y.; Pan, X.; Mu, G.; Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. **Carbon**, v. 47, p. 1723-1737, 2009.
- 86 MACIEL, I. O. et al. Electron and phonon renormalization near charged defects in carbon nanotubes. **Nat Mater**, v. 7, n. 11, p. 878-883, 11//print 2008. ISSN 1476-1122
- 87 SHANG, N. G. et al. Directly observable G band splitting in Raman spectra from individual tubular graphite cones. **Carbon**, v. 49, n. 9, p. 3048-3054, 8// 2011. ISSN 0008-6223.
- 88 MA, P.C. et al. Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent. **Carbon**. V. 44, n. 15, p. 3232-3238, 2006
- 89 ROMERO, A. et al. Synthesis and structural characteristics of highly graphitized carbon nanofibers produced from the catalytic decomposition of ethylene: Influence of the active metal (Co, Ni, Fe) and the zeolite type support. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, n. 2–3, p. 318-329, 4/15/ 2008. ISSN 1387-1811.
- 90 DUPUIS, gaA.-C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 8, p. 929-961, 11// 2005. ISSN 0079-6425
- 91 MCKEE, G. S. B.; VECCHIO, K. S. Thermogravimetric Analysis of Synthesis Variation Effects on CVD Generated Multiwalled Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 3, p. 1179-1186, 2006/01/01 2006. ISSN 1520-6106.
- 92 ASLAM, Z. et al. Current-Induced Restructuring and Chemical Modification of N-Doped Multi-walled Carbon Nanotubes. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 20, p. 3933-3937, 2011. ISSN 1616-3028

- 93 YADAV, R. et al. Effect of Growth Temperature on Bamboo-shaped Carbon–Nitrogen (C–N) Nanotubes Synthesized Using Ferrocene Acetonitrile Precursor. **Nanoscale Research Letters**, v. 4, n. 3, p. 197, 2008. ISSN 1556-276Xstu
- 94 WANG, X. et al. Controllable Growth, Structure, and Low Field Emission of Well-Aligned CNx Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 9, p. 2186-2190, 2002/03/01 2002. ISSN 1520-6106
- 95 TERRONES, M. et al. Efficient route to large arrays of CNx nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 25, p. 3932-3934, 1999/12/20 1999. ISSN 0003-6951. Acesso em: 2016/12/27
- 96 TIAN, G.-L. et al. Self-organization of nitrogen-doped carbon nanotubes into double-helix structures. **Carbon**, v. 50, n. 14, p. 5323-5330, 11// 2012. ISSN 0008-6223
- 97 LIFSHITZ, A.; MORAN, A.; BIDANI, S. Thermal reactions of acetonitrile at high temperatures. Pyrolysis behind reflected shocks. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 19, n. 1, p. 61-79, 1987. ISSN 1097-4601
- 98 SIVARAMAKRISHNAN, R. et al. Rate Constants for the Thermal Decomposition of Ethanol and Its Bimolecular Reactions with OH and D: Reflected Shock Tube and Theoretical Studies. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 35, p. 9425-9439, 2010/09/09 2010. ISSN 1089-5639
- 99 JEONG, N.; LEE, J. Growth of filamentous carbon by decomposition of ethanol on nickel foam: Influence of synthesis conditions and catalytic nanoparticles on growth yield and mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 260, n. 2, p. 217-226, 12/10/ 2008. ISSN 0021-9517
- 100 KONDRATYUK, P.; YATES, J. T. Molecular Views of Physical Adsorption Inside and Outside of Single-Wall Carbon Nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 10, p. 995-1004, 2007/10/01 2007. ISSN 0001-4842
- 101 IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Reporting Physisorption data for gas solid. systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v.57, p.603-619, 1985.
- 102 Bezerra, C.V.; Amante, E.R.; Oliveira, D.C.; Rodrigues, A.M.C.; Silva, L. H.M. Green banana (*Musa cavendishii*) flour obtained in spouted bed – Effect of drying on physico-chemical, functional and morphological characteristics of the starch . **Industrial Crops & Products** , 2013, v.41, p.241 - 249.
- 103 Juszczak, L.; Fortuna, T.; Wodnicka, K. Characteristics of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption. **Journal of Food Engineering** . 54, 103 - 110, 2002.

- 104 Mao, Z.; Sinnot S.B. Separation of Organic Molecular Mixtures in Carbon Nanotubes and Bundles: Molecular Dynamics Simulations. **The journal of physical chemistry B**. v. 105, p. 6916-6924. 2001
- 105 HAN, J. et al. Removal of ethinylestradiol (EE2) from water via adsorption on aliphatic polyamides. **Water Research**, v. 46, n. 17, p. 5715-5724, 11/1/ 2012. ISSN 0043-1354
- 106 ZAI, Q. et al. Removal of Bisphenol A and 17 β -Estradiol by Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solution: Adsorption and Molecular Modeling. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 6, p. 3281-3293, 2012. ISSN 1573-2932
- 107 MOHLALA, M. S. et al. Carbon nanotube synthesis using ferrocene and ferrocenyl sulfide. The effect of sulfur. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 275-280, 2007. ISSN 1099-0739
- 108 CARVALHO, F. A. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS N,N'-DIETILDITIOCARBAMATO DE Bi(III), Sn(IV), Ga(III), In(III) E Zn(II); E DE SEUS PRODUTOS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA**. 2009. 82 Mestrado (1). Química, UFMG, Belo Horizonte
- 109 LI, L. et al. Sodium diethyldithiocarbamate as a corrosion inhibitor of cold rolled steel in 0.5 M hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, v. 59, p. 249-257, 6// 2012. ISSN 0010-938X
- 110 GU, W.; PETERS, N.; YUSHIN, G. Functionalized carbon onions, detonation nanodiamond and mesoporous carbon as cathodes in Li-ion electrochemical energy storage devices. **Carbon**, v. 53, p. 292-301, 3// 2013. ISSN 0008-6223
- 111 ROY, D. et al. Characterisation of carbon nano-onions using Raman spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, v. 373, n. 1-2, p. 52-56, 5/13/ 2003. ISSN 0009-2614
- 112 BACSA, W. S. et al. Raman spectroscopy of closed-shell carbon particles. **Chemical Physics Letters**, v. 211, n. 4, p. 346-352, 1993/08/20 1993. ISSN 0009-2614.
- 113 WANG, Q. et al. Deconvolution of the Raman spectrum of amorphous carbon. **Journal of Raman Spectroscopy**, V. 26. P. 1039-1043, 1995
- 114 ZEIGER, M. et al. Review: carbon onions for electrochemical energy storage. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 9, p. 3172-3196, 2016. ISSN 2050-7488
- 115 FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. **Physical Review B**, v. 64, n. 7, p. 075414, 07/26/ 2001
- 116 Plonska-Brzezinska, M.E; Molina-Ontoria, A; Echegoyen, L. Post-modification by low-temperature annealing of carbon nano-onions in the presence of carbohydrates. **Carbon**. V. 67, p. 304-317, 2014

- 117 MOMBESHORA, E. T.; NYAMORI, V. O. A review on the use of carbon nanostructured materials in electrochemical capacitors. **International Journal of Energy Research**, v. 39, n. 15, p. 1955-1980, 2015. ISSN 1099-114X
- 118 KLOSE, M. et al. Hollow carbon nano-onions with hierarchical porosity derived from commercial metal organic framework. **Carbon**, v. 79, p. 302-309, 11// 2014. ISSN 0008-6223.