



Síntese de Nanotubos de Carbono a Partir da Decomposição Catalítica do Metano Promovido por Fe/Al₂O₃

Rusiene M. Almeida¹, Felipe T. C. Souza², Nereu V.N. Tenório³, Jonnhys S. Hortêncio⁴, Cristiane Canuto⁵

¹ Pesquisadora Universidade Federal de Alagoas – UFAL. e-mail: rusiene@hotmail.com

² Instituto Federal de Alagoas – IFAL. Pós Graduando Universidade Federal de Alagoas – UFAL. e-mail: felipe_thiago1@hotmail.com

³ Pós Graduando Universidade Federal de Alagoas – UFAL. e-mail: nereu.victo@hotmail.com

⁴ Graduando Universidade Federal de Alagoas – UFAL. e-mail: Jonnhys.hortencio@gmail.com

⁵ Graduando Universidade Federal de Alagoas – UFAL. e-mail: Criscanutto@hotmail.com

Resumo: Em 1991 Sumi Iijima apresentou um novo tipo de estrutura finita de carbono, a qual chamou de nanotubos de carbono (NTC), devido a sua morfologia tubular com dimensões nanométricas; tais materiais apresentam excelentes propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. A decomposição catalítica do metano pode ser o método mais comum para a produção comercial nanotubos de carbono. Os efeitos dos parâmetros reacionais tem forte influência na formação e nas propriedades dos nanotubos de carbono, desta forma este trabalho visa o estudo da influência da temperatura reacional na produção de materiais carbonáceos. O sistema catalítico Fe/Al₂O₃ foi obtido pelo método complexação metal-biopolímero quitosana seguido da impregnação úmida do metal e caracterizado por raio-X, TPR-H₂, análise termogravimétrica e espectroscopia Raman. A curva de TPR apresentou uma única temperatura de redução em torno de 517 °C. O material carbonáceo depositado no leito catalítico apresentou cerca de 2 – 8% da massa de catalisador dependendo da temperatura reacional. Os espectros Raman dos catalisadores após os testes catalíticos mostram bandas características de nanotubos de paredes simples e múltiplas.

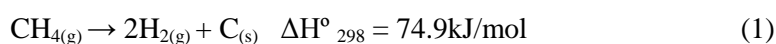
Palavras-chave: catalisador de ferro, decomposição catalítica do metano, nanotubos de carbono

1. INTRODUÇÃO

Os nanotubos de carbono (NTCs) são folhas de grafite enrolados em tubos possuindo propriedades excelentes devido a sua simetria, os quais podem ser classificados em duas categorias: os SWNTCs conhecidos como nanotubos de paredes simples possuindo uma única folha de grafite enrolada sobre si mesma formando um tubo cilíndrico e MWNTCs que compreende um conjunto de nanotubos concêntricos. (Sivakumar et al. 2010 e Nuemberg et al. 2011)

Os NTCs são atualmente o foco de intensa pesquisa em nanotecnologia, devido à potencialidade de suas propriedades físicas e químicas e, potencial aplicação tecnológica, em materiais eletrônicos, sensores, compósitos e catálise. Em decorrência destas aplicações pode-se observar uma crescente evolução do número de publicações científicas à NTCs. (Trancik et al. 2008; Almeida 2007; Makar et al. 2003)

Em geral, os NTCs podem ser sintetizados por ablação a laser, descarga por arco e por decomposição catalítica a vapor. As limitações das técnicas por ablação ou por descarga para produção em grande escala tornam a decomposição uma reação atrativa, pois proporciona alta eficiência energética e melhor controle nos parâmetros reacionais. A decomposição catalítica vem sendo objeto de estudo nos últimos anos, pois apresenta uma via econômica para produção de materiais carbonados conforme a equação 1. (Mezalira et al. 2011 e Li et al. 2011)





Os sistemas catalíticos baseados em Ni, Fe e Co são os catalisadores usualmente utilizados na reação de DMC. Essa particularidade deve-se aos orbitais 3d parcialmente preenchidos que facilitam a dissociação das moléculas do metano através da acepção de elétrons. (Gallego et al. 2010)

Nesse trabalho, foi empregada a técnica de decomposição catalítica do metano utilizando o sistema catalítico 5% Fe/Al₂O₃, objetivando-se estudar o efeito da temperatura na formação de carbono nanoestruturado.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A síntese do material catalítico foi realizado a partir do método descrito por Valentini¹ *et al.*, com alterações, visando à obtenção de um material híbrido composto do metal desejado juntamente com o biopolímero orgânico quitosana. Inicialmente dissolveu-se 4,5g quitosana em uma solução de 80 mL de ácido acético (5% v/v) até formação de um gel. Após a formação deste gel, adicionou-se o 13,8g Al(NO₃)₃.9H₂O e submeteu-se agitação mecânica por 15 minutos. Logo após, a mistura resultante foi gotejada com o auxílio de um a seringa numa solução alcalina de NH₄OH 50%(v/v) sob vigorosa agitação. O precipitado formado foi retirado da solução alcalina e seco numa estufa durante 1 dia. Após a secagem, o material foi aquecido a 200°C, macerado e então calcinado a 550°C/ 4h ao ar em forno tubular e obteve-se a alumina. O catalisador foi obtido a partir do método de impregnação úmida na proporção de 5% de ferro Inicialmente dissolveu-se 3,75g da alumina em 30mL de água destilada. Em seguida adicionou-se 1,4280g de Fe(NO₃)₃.9H₂O previamente dissolvidos em 2mL de água destilada. Logo após o material foi submetido à agitação por 2 horas e aquecimento a 150°C até a evaporação parcial da água. Por fim, o material obtido foi calcinado nas mesmas condições citadas acima.

O catalisador foi caracterizado por difração de raio-x, temperatura programa de redução de hidrogênio, espectroscopia Raman e análise termogravimétrica.

A análise de DRX foi realizado no equipamento Shimadzu modelo XRD-6000 com uma fonte de radiação de CuK α com voltagem de 30 Kv e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2 θ de 3-100 graus com velocidade de goniômetro de 2°/min com um passo de 0,02 graus, goniômetro de 2°/min com um passo de 0,02 graus.

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento Shimadzu TGA – 50, sob atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de 25 a 900°C, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

O equipamento utilizado para as análises de Temperatura de Redução Programada (TPR) foi o CHEMBET-3000 da Quantachrome Instruments. 50mg de catalisador foi previamente tratada sob fluxo de N₂ a temperatura de 150°C por 1 hora. Após o resfriamento da amostra o catalisador foi aquecido a 940°C com taxa de 20°C/min sob fluxo de N₂:H₂ com concentração de 5% de H₂.

Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Renishaw Sistem In Via Raman com laser RL 633 Renishaw Class 3B He-Ne Laser.

As reações de decomposição catalítica do metano foram conduzidas a 600°C, 700°C e 800°C num reator tubular de quartzo de leito fixo e este colocado num forno tubular vertical. Inicialmente fez a redução do catalisador, 50mg a600°C/1 h sob fluxo de H₂. Após a ativação o H₂ foi substituído por uma mistura de N₂:CH₄ (6:1 mol) com fluxo de 35mL/min deixando em contato com o catalisador durante 30 minutos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O conteúdo de ferro presente no catalisador apresentou teor de 5,4 % (m/m), o qual mostra a eficácia da impregnação úmida do metal.

A figura 1 apresenta o resultado de DRX para o Fe/Al₂O₃. Os picos de difração apresentaram fraca intensidade indicando a baixa cristalinidade do suporte. Pode-se observar os picos com valores de 2θ = 20°, 37°, 45°, 61°, e 67° característicos da fase γ-Al₂O₃. A banda 2θ = 32° pode estar relacionada à fase Fe₂O₃. Nota-se que não são observadas as demais bandas características da fase Fe₂O₃ podendo estar relacionada à baixa quantidade de ferro presente no catalisador, pequeno tamanho do cristalito ou podem haver bandas sobrepostas à fase Al₂O₃. (Tang et al. 2010; Mezalira et al. 2011; Lucredio et al. 2011; Oliveira et al. 2010)

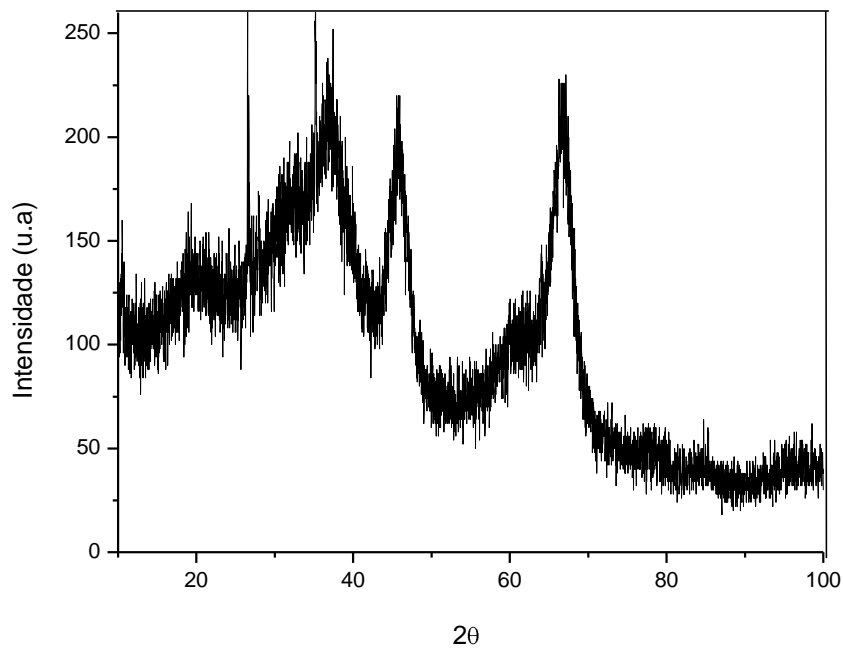
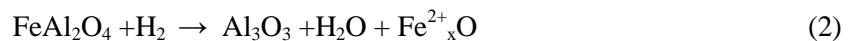


Figura 1– Difratoograma do Fe/Al₂O₃

A técnica de TPR-H₂ é utilizada para determinar a extensão de redução ou redutibilidade do catalisador permitindo caracterizar as interações metal-suporte. A figura 2 mostra o perfil para o sistema catalítico Fe/Al₂O₃ onde visualizamos um único pico de consumo de H₂ em 517°C. De acordo com a literatura esse pico corresponde à redução de FeAl₂O₄ para Fe²⁺ e em seguida para Fe⁰ conforme as reações 2 e 3. (Oliveira et al. 2010)



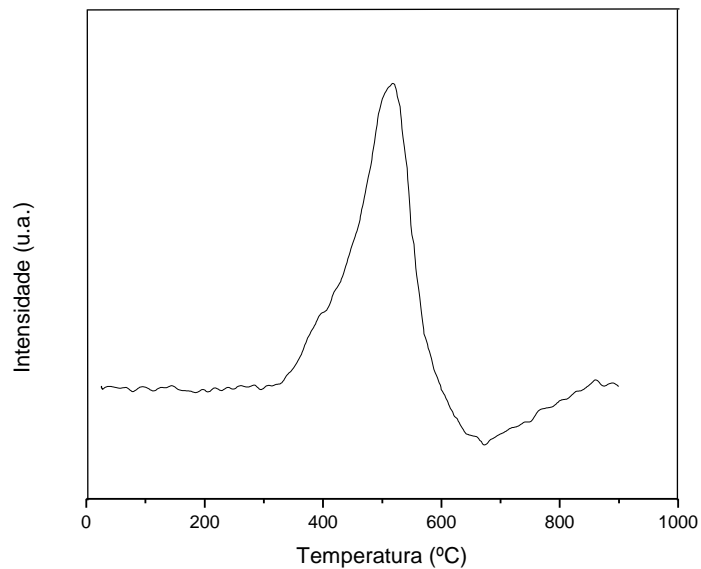


Figura 2 – TPR-H₂ do Fe/Al₂O₃

A análise termogravimétrica é uma técnica valiosa para determinação da qualidade dos nanotubos de carbono formados devido a diferentes temperaturas de oxidação e grafitação, bem como sua quantificação. A figura 3 apresenta os termogramas nas condições operacionais estudadas neste trabalho. Pode-se visualizar a perda de massa em torno de 430°C a 650°C relacionados a decomposição do carbono presente na superfície catalítica após os teste catalíticos. (Almeida et al. 2006) Como pode ser vista na curva da derivada primeira, figura 4, o pico em 535°C e 565°C nas condições de 700°C e 800°C, respectivamente podendo esta associados a SWNTs ou MWNTs com paredes menos espessas, pois sua queima ocorre a temperaturas mais baixas do que a dos MWNTs com maior quantidades de paredes. (Almeida et al 2007) Verifica-se que não foi observado perda de massa em torno de 330°C característico de carbono amorfo. (Mezalira et al. 2011) A massa de carbono formado é apresentada na tabela 1.

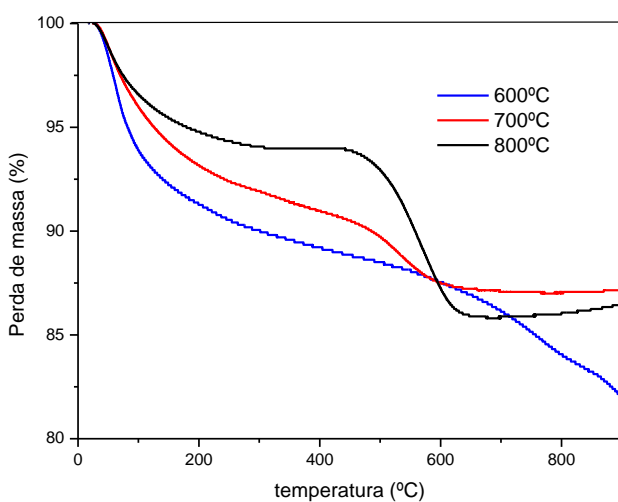


Figura 3 – TGA após reação

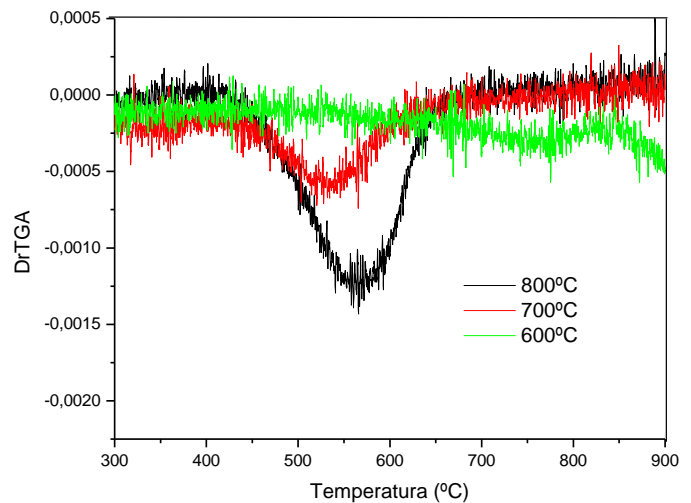


Figura 4 – DrTGA após a reação

Pode-se verificar que o aumento da temperatura reacional, proporcionou um aumento na taxa de formação de nanotubos, pois as moléculas de metano poderiam ativar-se mais facilmente na superfície metálica tornando a atividade maior em temperaturas elevadas. (Zango et al. 2011)

Tabela 1 - Carbono formado após os teste catalíticos

Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
600	2
700	4
800	8

Os espectros Raman dos sistemas catalíticos a 700°C e 800°C após os testes são mostrados na figura 5. Pode observa nos espectro a presença de uma banda em baixa frequência, atribuída ao modo respiração radial (RBM), características de SWNTs. A banda D por volta de 1325 cm^{-1} é formada por modos de vibracionais do estiramento C-C (hibridização sp^3), característicos de MWNTs. A banda G em torno de 1584 cm^{-1} , está associada ao modo vibração em materiais grafiticos (hibridização sp^2) em que dois átomos na folha de grafeno move-se tangencialmente em contra o outro. A banda em 2648 cm^{-1} é associada ao primeiro overtone do modo D e a banda em 2900 cm^{-1} relacionada a combinação dos modos D e G. (Yuge, et al. 2012) Para a temperatura reacional a 600°C não foi observado nenhuma banda, podendo está relacionado a baixa quantidade de carbono formado durante a reação.

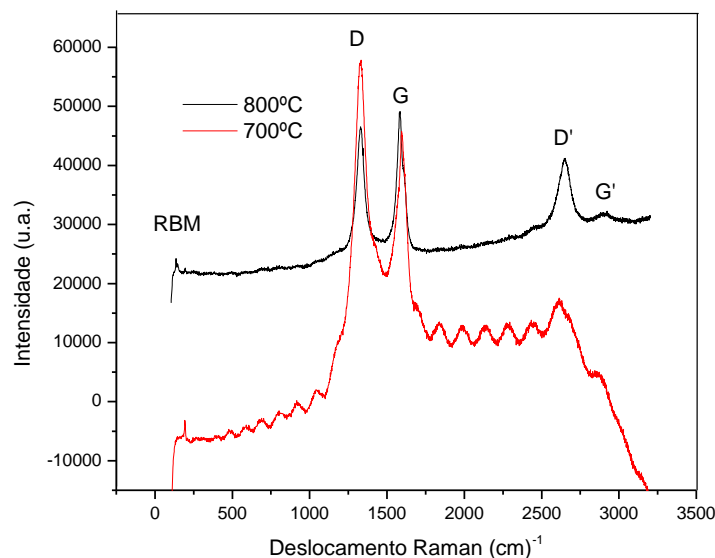


Figura 5 – Espectros Raman dos catalisadores após os testes catalíticos

A qualidade e pureza dos nanotubos formados pode ser obtida através da relação entre as intensidades das bandas D e G, uma vez que, a banda D é atribuída a desordem, carbono amorfo e



impurezas. Desta forma quanto mais próximo de zero for a relação I_D/I_G mais perfeitos e puros são os nanotubos. Além disso, através do espectro Raman pode-se obter os diâmetros dos SWNTs através da equação proposta por Alvarez et al. 2000. A tabela 2 apresenta a reação I_D/I_G e os diâmetros dos nanotubos. É possível verificar que ao aumentar a temperatura reacional houve um aumento na pureza e diâmetro dos nanotubos. À medida que aumenta a temperatura maior quantidade de carbono está disponível para a deposição e crescimento. Associado a este fenômeno há um aumento no tamanho dos cristalitos do metal, devido o processo de sinterização. Em consequência destes dois fatores um aumento do diâmetro do nanotubo de carbono é verificado com a elevação da temperatura. (Muataz et al. 2006)

Tabela 2 - relação I_D/I_G e diâmetros dos nanotubos

Temperatura (°C)	I_D/I_G	Diâmetro
600	-	-
700	1,26	1,19
800	0,94	1,73

6. CONCLUSÕES

O sistema catalítica Fe/ Al_2O_3 mostrou-se ativo frente à reação de decomposição para formação SWNTCs e MWNTCs. Pode-se verificar que a elevação da temperatura proporcionou maior atividade catalítica e formação de materiais carbonados de propriedades diferentes mostrando que a temperatura tem papel fundamental na reação de decomposição.

AGRADECIMENTOS

UFAL, IQB, CNPQ, CAPES

REFERÊNCIAS

Almeida, R.M.; Noda, L.K.; Gonçalves, N.S.; Valentini, A.; Probst, L.F.D. **Effect of Ni loading and reaction temperature on the formation of carbon nanotubes from methane catalytic decomposition over Ni/SiO₂** Journal Materials Science, 42, p.914 – 922, 2006.

Almeida, R.M. **Obtenção de Nanotubos de Carbono a Partir da Reação de Decomposição Química Catalítica do Metano sobre Catalisadores de Ni e Co.** Tese de doutorado, UFSC, 2007.

ALVAREZ, L.. **Resonant Raman study of the structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubos.** Chemical Physics Letters, 316, p.186 – 190, 2000.

Fajardo, H.V.; Martins, A.O.; Almeida, R.M.; Noda, L.K.; Probst, L.F.D.; Carreño, N.L.V., Valentini, A. **Synthesis of mesoporous Al₂O₃ microspheres using the biopolymer chitosan as a template: A novel active catalyst system for CO₂ reforming of methane.** Materials Letters, 59, p. 3963 – 3967, 2005.



Gallego, G. S.; Barrault, J.; Dupeyrant, C.B.; Mondragon, F. **Production of hydrogen and MWCNTs by methane decomposition over catalysts originated from LaNiO_3 perovskite.** *Catalysis Today*, 149, p. 365 – 371, 2010

Li, Y.; Li, D.; Wang, G. **Methane decomposition to CO_x -free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: A review.** *Catalysis Today*, 162, p. 1 – 48, 2011.

Lucredio, F.A.; Assaf, J.M.; Elisabete M. Assaf, E.M.; **Methane Conversion Reactions on Ni Catalysts Promoted with Rh: Influence of Support.** *Applied Catalysis A: General*, 400, p.156–165, 2011.

Makar, J.M., Beaudoin, J.J. **Carbon nanotubes and their application in the construction industry.** 1st International Symposium on Nanotechnology in Construction, Paisley, Scotland, June 22-25, 2003, p. 331-341, 2003

Mezalira, D. Z.; Probst, L. D.; Pronier, S.; Batonneau, Y.; Dupeyrat, C. B.; **Decomposition of Ethanol over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts to Produce Hydrogen and Carbon Nanostructured Materials.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 340, 15 – 23, 2011.

Muataz, A. A.; Guan, C.; Manhdi, E.; Rinaldi, A.; Ahmadun, F. **Effect of Reaction Temperature on the Production of Carbon Nanotubes.** *World Scientific Publishing Company*, 1, p. 251 – 257, 2006.

Noda, L.; Gonçalves, N.; Valentini, A.; Probst L.F.D.; Almeida, R. M. **Effect of Ni loading and reaction temperature on the formation of carbon nanotubes from methane catalytic decomposition over Ni/SiO_2 .** *Journal Materials Letters*, 42, p. 914 – 922, 2007.

Nuernberg, G. D. B. Foletto, E. L.; Campos, C. E. M.; Fajardo, H. V.; Carreño, N. L. V.; Probst, L. F. D. **Direct Decomposition of Methane over Ni Catalyst Supported in Magnesium Aluminate.** *Journal of Power sources*, 208, p. 409 – 414, 2012.

Nuemberg, G. B.; Fajardo, H. V.; Foletto, E. L.; Hickel, S. M.; Probsts, L.F.D.; Carreño, N.L.V. **Methane conversion to hydrogen and nanotubes on Pt/Ni catalysts supported over spinel MgAl_2O_4 .** *Catalysis Today*, 176, p. 465 – 469, 2011.

Oliveira, A. C.; Valentini, A.; Souza, J. R.; Oliveira, A. S.; Filho, J. M.; Barros, E. B. D.; Souza, F. F.; Lima, C. L.; Mesoporous MAl_2O_4 (M= Cu, Ni, Fe or Mg) spinels: **Characterisation and application in the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO_2 .** *Applied Catalysis A: General*, 382, p. 148 – 157, 2010.

Sivakumar, V.M.; Mohamed, A. R.; Abdullah, A.Z.; Chai, S.P. **Role of Reaction and Factors of Carbon Nanotubes Growth in Chemical Vapour Decomposition Process Using Methane—A Highlight.** *Journal of Nanomaterials*, doi:10.1155/2010/395191, 2010

Tang, L.; Yamaguchi, D.; Burke, N.; Trimm, D.; Chiang, K. **Methane decomposition over ceria modified iron catalysts.** *Catalysis Communications*, 11, p. 1215 – 1219, 2010.



Trancik, J. E., Barton, S. C., Hone, J. **Transparent and Catalytic Carbon Nanotube Films**. Letters, 8, p.982 – 987, 2008.

Zhang, W.; Ge, Q.; Xu, H.; **Influences of Reaction Conditions on Methane Decomposition over Non-Supported Ni Catalyst**. Journal Natural Gas Chemistry, 20, p.339 – 344, 2011.

Yuge, R.; Toyama, K.; Ichihashi, T.; Ohkawa, T.; Aoki, Y.; Manako, T. **Characterization and field emission properties of multi-walled carbon nanotubes with fine crystallinity prepared by CO₂ laser ablation**. Applied Surface Science, 258, p, 6958 – 6862, 2012.