

Fábio Coutinho Chirumpolo
Giovanna Chaves Mercês

**Catalisadores de rutênio suportados em MWCNT para aplicação na oxidação de
monóxido de carbono**

São Paulo
2020

**Fábio Coutinho Chirumpolo
Giovanna Chaves Mercês**

**Catalisadores de rutênio suportados em MWCNT para aplicação na oxidação de
monóxido de carbono**

Versão Original

**Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção do
título de bacharel em Engenharia Química**

Área de Concentração: Engenharia Química

**Orientador: Prof.Dr. Martin Schmal
Dra. Camila E. Kozonoe**

**São Paulo
2020**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Fábio, Coutinho Chirumpolo; Giovanna, Chaves Mercês

CATALISADORES DE RUTÊNIO SUPORTADOS EM MWCNT PARA
APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO.

F. C. Chirumpolo; G. C. Mercês – São Paulo 2020

Trabalho de Conclusão de Curso - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Catalisadores Suportados 2. Nanotubos de Carbono 3. Rutênio. I.Universidade
de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaríamos de agradecer à Universidade de São Paulo por nos ter dado todos os meios possíveis para realização das atividades laboratoriais, além do alicerce teórico necessário para o desenvolvimento teórico do nosso trabalho de conclusão de curso. Ademais, deixamos nossos especiais agradecimentos aos amigos e familiares que nos apoiaram e acreditaram na nossa empreitada para se tornar engenheiros.

Em relação à nosso suporte teórico, deixamos nosso vasto agradecimento ao professor Reinaldo Giudici, que ministrou a matéria de Engenharia de Reações Químicas II (PQI3401) e foi a inspiração para escolhermos uma temática voltada para aplicações de catalisadores em reações.

Em relação ao suporte laboratorial, agradecimento imensamente à nossa co-orientadora Dra. Camila E. Kozonoe, que foi uma das principais contribuidoras desse projeto, proporcionando-nos todos os conhecimentos necessários para realizar as práticas, sempre muito disposta e proativa. Obrigado, Camila, por ser nosso ponto de apoio e por ter compartilhado conosco um pouco da sua vasta experiência e conhecimento.

E por fim, agradecemos ao nosso orientador Prof.Dr. Martin Schmal. Primeiramente, por nos ter dado a oportunidade e o tema que desejávamos trabalhar. Além disso, pela sua própria literatura ter sido uma das bases vinculadas à cinética química que utilizamos nesse trabalho.

**FÁBIO COUTINHO CHIRUMPOLO
GIOVANNA CHAVES MERCÊS**

**CATALISADORES DE RUTÊNIO SUPORTADOS EM MWCNT PARA
APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de bacharel em Engenharia Química.

Data de Aprovação: 17/04/2020

Banca Examinadora

Prof. Dr. Martin Schmal - USP - Depto. de Engenharia Química - EPUSP
Orientador

Dr. Camila Emilia Kozonoe - USP - Depto. de Engenharia Química - EPUSP
Co-Orientador

RESUMO

Nesse trabalho, foram produzidos dois catalisadores suportados, utilizando o rutênio como metal e o nanotubo de carbono (MWCNT) como suporte: um com deposição interna do Ru e outro com deposição externa do Ru, em ambos os casos, sem funcionalização prévia do nanotubo. Os catalisadores produzidos foram caracterizados via Raman, DRX e TEM, os quais indicaram sucesso na impregnação do rutênio no nanotubo de carbono. O catalisador de rutênio impregnado externamente na estrutura do nanotubo de carbono (5%Ru/MWCNT) foi avaliado frente a reação de oxidação de CO observando efeitos de temperatura (120 - 500°C), de velocidade espacial - WHSV (2000 - 13285 ml/g.min) e de massa de catalisador (20 e 100mg). Em toda a avaliação, manteve-se o intuito de reduzir a atividade do catalisador para que fosse possível analisar sua influência frente as variáveis propostas, pois o mesmo se mostrou muito ativo (100% de conversão e rendimento) em todas as condições de temperatura testadas inicialmente.

Palavras-chave: catalisadores suportados, nanotubos de carbono, rutênio.

ABSTRACT

In this work two supported catalysts were produced, using nanotubes as support (MWCNT) and ruthenium as the metal: one with internal Ru deposition and the other with external deposition, in both cases, without previously functionalizing the nanotube. The catalysts produced were characterized via Raman, DRX and TEM techniques, which indicated success in the impregnation of ruthenium in the carbon nanotube. The external impregnated ruthenium catalysts (5% wt Ru/MWCNT) was applied to the carbon monoxide oxidation reaction, observing the effects of temperatures (120 - 500°C), spatial velocities - WHSV (2000 - 13285 ml/g.min) and mass of catalyst (20 and 100 mg). Throughout the evaluation, the intention was kept to reduce the activity of the catalysts, so that it was possible to analyze its influence in relation to the proposed variables, as it was very active (100% conversion and yield) in all the the temperature range initially tested.

Key Words: supported catalysts, carbon nanotubes, ruthenium.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	7
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1	Oxidação Monóxido Carbono	8
2.1.1	Mecanismo de reação do CO	9
2.1.2	Condições de reação	10
2.2	Catalisadores suportados	11
2.2.1	Nanotubos de Carbono	11
2.2.2	Rutênio	13
2.3	Síntese de catalisadores	14
2.3.1	Impregnação	14
2.3.2	Deposição metálica em Nanotubos de Carbono	15
2.3.3	Funcionalização	15
2.4	Métodos analíticos	16
2.4.1	Espectroscopia Raman	16
2.4.2	Difração por Raio-X (DRX)	18
2.4.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	20
3	METODOLOGIA	21
3.1	Síntese	21
3.1.1	Deposição externa de Ru sob nanotubos de carbonos	21
3.1.2	Deposição interna de Ru sob nanotubos de carbonos	22
3.2	Caracterização	22
3.2.1	Espectroscopia Raman	22
3.2.2	Difração de Raio-X	23
3.2.3	Microscopia Eletrônica	23
3.3	Reação de oxidação do monóxido de carbono	23
3.3.1	Condições de reação	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1	Espectrofotometria de Raman	25
4.2	Difração de Raio-X	28
4.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	30
4.4	Oxidação do monóxido de carbono	34
5	CONCLUSÕES	40
	REFERÊNCIAS	41

1 Introdução

Durante a queima de combustíveis fósseis, diversos poluentes gasosos são liberados na atmosfera, tal como o monóxido de carbono (CO), provocando grandes danos à saúde humana e ao meio ambiente, sendo conhecido por ficar um longo período na atmosfera terrestre. A oxidação catalítica desse gás é vista como uma das principais técnicas para se remover esse poluente.

Além do fator ambiental, o CO é prejudicial à saúde de humanos e animais. Esse gás pode ligar-se à Hemoglobina (Hb), formando COHb, que é até 200 vezes mais estável que o complexo da hemoglobina com o Oxigênio (OHb)^[1]. Portanto, há o envenenamento dessa hemoglobina, que deixa de cumprir seu papel no ciclo respiratório. Com menos oxigênio transportado ao cérebro, a vítima passa a sentir cansaço, tontura e perda de reflexos. A longa exposição ao gás pode levar a morte por hipóxia, a ausência de oxigênio suficiente para manter as funções corporais.

O monóxido de carbono é um gás incolor e inodoro e tem sua principal fonte de emissão as combustões incompletas, isso é, a combustão em atmosfera anaeróbica. Nos Estados Unidos, conta-se que 75% das emissões são de uso antrópicos e desses, 90% são de origem veiculares, nas grandes cidades^[2].

Existem diferentes formas de remover o CO, tais como a adsorção, a metanação do CO e a oxidação catalítica. Sendo a última a que apresenta maior eficiência de remoção^[3] e visando atacar a principal fonte de emissão, os veículos modernos possuem, desde a década de 70, catalisadores em seu sistema de exaustão, com o objetivo de transformar os produtos de combustão: CO, óxidos de nitrogênio (NO_x) e hidrocarbonetos. Esses catalisadores possuem sítios ativos de metais nobres, tais como ródio e platina, suportados em alumina (AlO₃)^[4].

Este trabalho tem como objetivo avaliar o uso do catalisador de rutênio suportado em uma estrutura de nanotubos de carbono com multi-camadas (MWCNT) na reação de oxidação do monóxido de carbono. A atividade catalítica do catalisador será avaliada utilizando diferentes condições de alimentação dos reagentes (CO : O₂ : N₂) e diferentes velocidades espaciais (WHSV).

2 Revisão Bibliográfica

2.1 OXIDAÇÃO MONÓXIDO CARBONO

A transformação do monóxido de carbono em dióxido de carbono, passando de um estado em que o carbono possui um estado de oxidação +2 para +4, pode ocorrer de três formas: a Reação de deslocamento de gás d'Água (eq. 1), reação de oxidação (eq. 2) ou pela reação de Boudouard (reação 3).

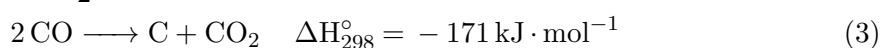
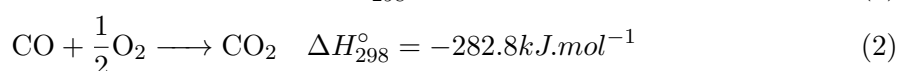
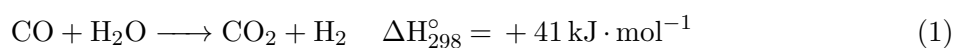
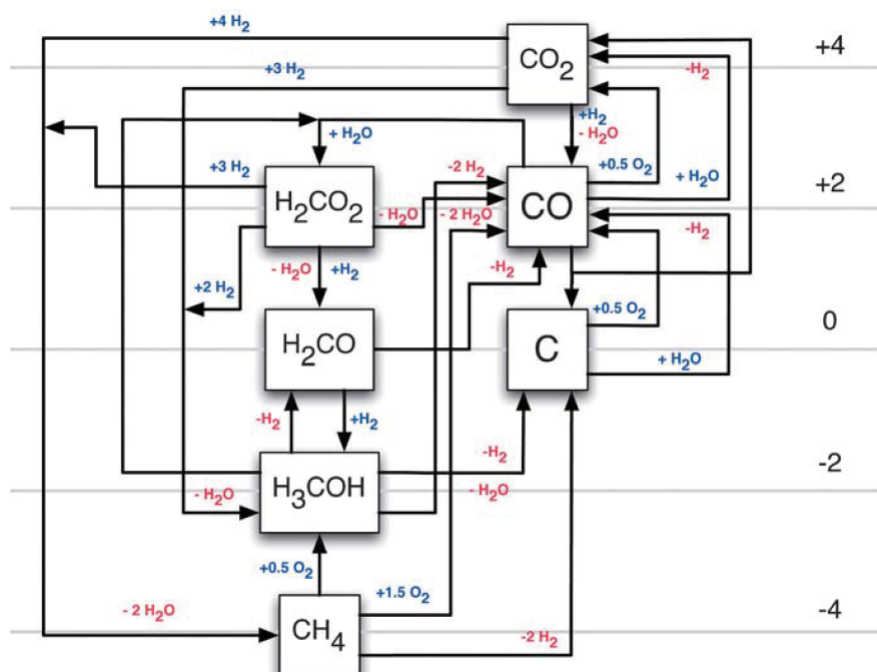


Figura 1 – Algumas das reações envolvendo o grupo CO_x . Os números a direita representam estados oxidativos do carbono^[5].



Fonte: FREUND, H.-J et al. (2011)

Catalisadores com metais de transição e nanopartículas suportadas (como Ru, Rh, Pt, Pd e Au) são estudados extensivamente para essa reação pela alta atividade catalítica e estabilidade^[6].

Nanocatalisadores desenvolvidos com base em metais nobres são capazes de converter o CO em temperaturas menores até do que 0°C , sendo essa um dos estudos mais extensos da

história da catálise heterogênea. A alta atividade de tais catalisadores (como o de Au com seu respectivo suporte) foi correlacionada com o tamanho das partículas e a alta área superficial^[7].

No escopo desse trabalho, o Ru será utilizado para a síntese dos catalisadores. A utilização desse catalisador nessa reação é, de fato, interessante, pois ele apresenta um comportamento distinto em relação aos demais metais nobres (como Au, Rd, Pt, etc). Enquanto o Ru tende a ser ativo para a oxidação do CO sob elevadas pressões, ele é o menos ativo sob condições de ultra vácuo (*ultrahigh vacuum* - UHV), diferentemente dos demais metais nobres.^[6]

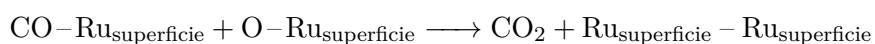
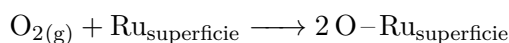
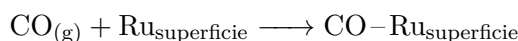
Foi descoberto que a oxidação do CO utilizando nanopartículas de Ru é um processo sensível quanto a estrutura do catalisador, pois quanto maior o tamanho do Ru, maior a atividade catalítica.^[8] Nanopartículas de Ru de 6nm exibiram uma atividade 8 vezes maior que as nanopartículas de 2nm.^[9]

Essa sensibilidade em relação a estrutura do catalisador foi atribuída a vários fatores, como eletrônicos, interações do metal com o suporte e a presença de uma superfície ativa de óxido. Isso é compatível com várias investigações que demonstram a influência da geometria para a atividade e seletividade de catalisadores.^[9]

Um dos problemas resultantes da aplicação é a desativação do catalisador, isso é, a redução da atividade catalítica com o tempo de utilização. Uma desativação comum para os catalisadores de platina suportados em AlO₃ é a sinterização^[3], processo que ocorrem em temperaturas próximas a 500°C, transformando o suporte, γ -alumina em θ -alumina, uma espécie que possui menor área superficial e quantidade de poros, portanto, reduzindo a atividade catalítica^[10]. Para superar esse problema, é proposto o uso de nanotubos de carbono como suporte, uma vez que possuem maior estabilidade termal.

2.1.1 Mecanismo de reação do CO

A interação de metais nobres com CO é descrito pelo modelo Blyholder, que baseia-se em um mecanismo doador-aceptor. A molécula de CO se adsorve na superfície do metal.



A sobreposição dos orbitais entre a molécula de CO e a superfície metálica determinam a força dessa ligação. Se for fraca demais, pode ser desfeita com simples alterações de temperatura. Se for forte, pode acabar envenenado a superfície do catalisador. Atualmente é amplamente aceito que o mecanismo para oxidação do CO catalisada por metais do grupo da platina (como é o caso do Rutênio) siga o mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH). O mecanismo LH é constituído pelas seguintes etapas: (i) adsorção das moléculas reagentes da fase gasosa na superfície do

catalisador; (ii) dissociação das moléculas adsorvidas na superfície do catalisador; (iii) reação entre as moléculas adsorvidas e (iv) dessorção dos produtos da reação da superfície do catalisador para a fase gasosa. ^[11]

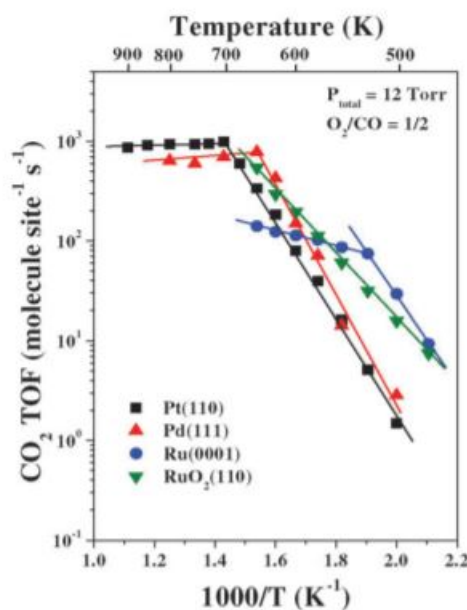
Outro mecanismo também proposto para a oxidação do CO é o mecanismo Eley-Rideal (ER). No mecanismo ER, ao contrário do mecanismo LH, não há a adsorção das duas espécies reagentes. É considerado que se uma molécula de CO da alimentação gasosa se choca com uma molécula de oxigênio previamente adsorvida, haverá a possibilidade de ocorrer a reação por meio desta colisão, e o produto escapará diretamente para a fase gasosa.

2.1.2 Condições de reação

O rutênio é pouco reativo na reação de oxidação do CO a baixas pressões, mas se torna altamente ativo em condições próximas a atmosférica ^[12]. Conforme a literatura, a reação requer temperaturas elevadas, comumente entre 200-250°C. ^[6]. Na literatura usando nanopartículas de Ru para a oxidação do CO ^[8], os estudos ocorreram em reações de batelada sob 40Torr CO, 100Torr O₂ e 620Torr He, em um intervalo de temperatura de 180 - 240 °C.

Um estudo realizado acerca das fases ativas do catalisador de Ru ^[12] também evidenciou que a atividade catalítica ocorria em temperaturas acima de 475K, sob condições atmosféricas, corroborando o estudo anterior. Nesse estudo, no entanto, os reagentes iniciais são utilizados em proporção estequiométrica.

Figura 2 – Variação da taxa da reação de oxidação de CO em função da temperatura. ^[12]



Fonte: CAO, F. e GOODMAN, D. W. (2012)

Conforme gráfico 2, em baixas temperaturas, a performance da reação é linear (regime de Arrhenius). Em temperaturas mais elevadas, o regime passa a ser limitado pela transferência de massa, onde a frequência de *turnover* do CO₂ é constante. Além disso, os dados revelam que tanto o Ru quanto o RuO₂ podem ser a fase ativa no catalisador suportado.

2.2 CATALISADORES SUPORTADOS

A utilização de catalisadores suportados é comum devido a uma série de vantagens existentes. Eles proporcionam uma elevada área superficial específica da fase ativa. Essa alta dispersão é importante, principalmente, no caso de metais de alto valor (como o Ru), pois permite utilizar uma porcentagem mássica menor. Além disso, garante uma distribuição mais homogênea ao longo da sua superfície. ^[13]

Como referenciado na seção 2.1, os suportes garantem melhor estabilidade do catalisador, evitando a sinterização por efeito do aumento da temperatura.

Além disso, eles facilitam também a transferência de calor em reações fortemente exotérmicas, como é o caso da oxidação do CO. Também podem melhorar a atividade e seletividade do catalisador, devido a interação com o metal, além de aumentar a resistência ao envenenamento. ^[13]

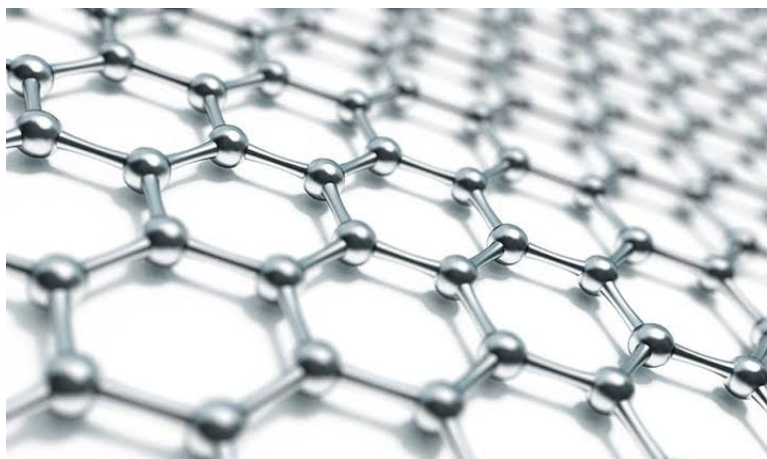
A preparação envolve uma série de operações unitárias, que se iniciam com a impregnação do suporte escolhido. A função do suporte é permitir a formação de um catalisador com pequenos cristais, em que se evita a sua coalescência, pois são separados entre si pelo suporte.

A escolha do suporte é realizada levando-se em conta algumas características básicas: inércia, propriedades mecânicas, estabilidade, área superficial, porosidade e baixo custo. ^[14]. Será utilizado o nanotubo de carbono para atuar como suporte nesse estudo.

2.2.1 Nanotubos de Carbono

A primeira visualização de um nanotubo de carbono ocorreu em 1991. Foi descrito como uma estrutura tubular de carbono finita, tal como agulhas ^[15]. Essa estrutura é uma forma alotrópica do grafeno, isso é, uma camada única de carbonos sp² dispostos em hexágonos (Figura 3).

Figura 3 – Estrutura carbônica do grafeno.



Fonte: Disponível em: <<https://segredosdomundo.r7.com/grafeno/>>. Acesso em: 23 de out. de 2019.

Dois anos depois, o mesmo autor publicou uma nova descoberta. Em contraste com a publicação anterior, em que os nanotubos possuíam de duas a sete camadas, dessa vez, havia desenvolvido um nanotubo de carbono que continha apenas uma camada^[16]. Dessa forma, os primeiros ficaram caracterizados como MWCNTs (*Multi-Walled Carbons NanoTubes*) enquanto os segundos receberam a nomenclatura de SWCNTs (*Single-Wall Carbon NanoTubes*).

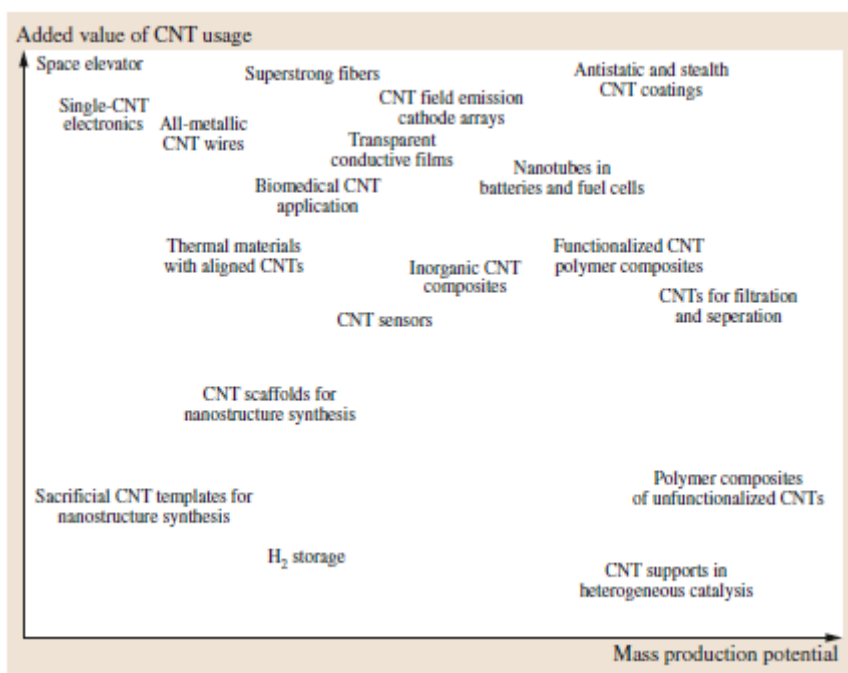
Os SWCNT apresentam diâmetros que variam de 0,7 a 2,5 nm^[17], enquanto que os MWCNT variam de 3 a 30 nm^[18]. A maior diferença entre os dois tipos reside na capacidade produtiva. Enquanto os primeiros possuíam produção por volta de 7 toneladas por ano, os outros possuíam de 300 toneladas por ano^[19]. Entre outras propriedades, destacam-se a alta condutividade eletrônica, térmica e resistência mecânica, com um módulo de elasticidade próximo do diamante, sendo de 1 TPa e 1,28 TPa para o de camada única e multicamada, respectivamente, e tensão máxima à tração de 100GPa^[20].

A síntese desses nanotubos pode ocorrer de diferentes formas. A maneira que permitiu a sua acessibilidade comercial é a deposição química de vapor catalisada (CCVD), em que a fonte de carbono volátil, tal como alcoóis, CO e hidrocarbonetos, são introduzidas num reator, onde ocorre sua deposição sobre um catalisador metálico (Co, Ni e Fe). Então, o carbono sofre recristalização na forma de nanotubo de carbono, seja ele de camada única ou de multi-camadas^[18]. É um método que apresenta operação contínua e temperaturas fáceis de se trabalhar (500-800°C), porém, não resulta em nanotubos perfeitos, de mesmos diâmetros e propriedades físicas, sendo necessário purificação posterior para remoção de defeitos estruturais e de contaminantes, os traços dos catalisadores.

A tecnologia de nanotubos de carbonos já apresenta diversas aplicações, principalmente em microeletrônica (Figura 4). Outros usos envolvem membranas de filtração e adsorção (como compósitos, para melhor propriedades de polímeros) e a aplicação que interessa a esse trabalho:

como suporte de catalisadores. As vantagens de seu uso estão na alta área superficial (entre $100\text{-}500\text{ m}^2/\text{g}$)^[18] e resistência à desativação, já que o carbono resultante de reações podem ser adicionado ao nanotubo, seguindo o método CCVD^[21], ao invés de causar o envenenamento do suporte. Pouco se sabe sobre a toxicidade desse material, por isso, também é aplicadas em estudos para avaliar seus efeitos, tais como em contato com a epiderme humana^[22] ou ainda no trato respiratório^[23].

Figura 4 – Principais possibilidades de usos para nanotubos de carbono^[18].



Fonte: ÁKOS, K., GÁBOR, K. e ZOLTÁN, K. (2013)

2.2.2 Rutênio

O rutênio é um metal pouco abundante que geralmente é encontrado na natureza junto com os demais metais do grupo da platina. O rutênio foi isolado e identificado como um novo elemento em 1844 pelo químico russo Karl Karlovitch Klaus enquanto ele analisava resíduos de platina. Em homenagem a sua terra natal, Klaus deu o nome de ruthenia (do latim Rússia) ao novo metal.^[24]

O rutênio é um metal caro, duro, quebradiço, brilhante, resistente à corrosão, de densidade ($12,45\text{ g/cm}^3$) e ponto de fusão elevados. Possui boa condutividade elétrica e excelentes propriedades catalíticas.^[24]

Esse metal reage com oxigênio somente em temperaturas elevadas. Não é atacado por ácidos nem mesmo por água régia (mistura, na proporção de 3 para 1, de ácido clorídrico a 35% e ácido nítrico a 65%). No entanto, é solúvel em álcalis fundidos e em presença de clorato de

potássio. [24]

O rutênio apresenta diversas aplicações. É usado, por exemplo, em adição a outros metais para torná-los mais resistentes ao desgaste. Atualmente é utilizado em diversos processos catalíticos, como oxidação, hidrogenação, hidroformilação etc. O óxido de rutênio é utilizado como catalisador para remoção de sulfeto de hidrogênio em refinarias de petróleo. Outro exemplo são os catalisadores de Grubbs utilizados na metátese de olefinas.

2.3 SÍNTESE DE CATALISADORES

A primeira parte nesse trabalho é a síntese de catalisadores, que serão classificados quanto ao local da deposição do metal na superfície do nanotubo (interna ou externamente).

Para a síntese dos catalisadores, será utilizado um método denominado impregnação, que ocorre em três etapas. A primeira é o contato da solução contendo o metal com o suporte, por um determinado período de tempo. A segunda é a etapa de secagem (em estufa) para remover o líquido. E por fim, ativar o catalisador por meio de calcinação, seguida de redução. [25]

Dessa forma, inicialmente, serão introduzidos os conceitos de impregnação, de deposição metálica e de funcionalização.

2.3.1 Impregnação

O método de impregnação é bastante utilizado para a produção de catalisadores suportados (no caso em questão, em nanotubos de carbono). Há dois métodos principais possíveis de impregnação. A impregnação molhada - WI (*wet impregnation*) é aquela em que se utiliza uma solução do precursor em excesso em relação ao volume de poro do suporte (nanotubo de carbono). Já a impregnação seca - DI (*dry impregnation*) é a que se utiliza uma solução limitante somente para preencher o volume de poro. [25]

A utilização da segunda técnica elimina o excesso de líquido e torna desnecessárias etapas de filtração. Entretanto, devido a esse fato, os contra íons do sal precursor do metal serão retidos no catalisador.

Em seguida, é necessário secar o solvente que foi utilizado na etapa acima. No escopo do trabalho, será utilizada uma estufa a vácuo para a realização desse procedimento.

Para se obter catalisadores sem partículas carregadas ancoradas no suportes, o material produzido pela impregnação é submetido a um tratamento térmico envolvendo a calcinação e a redução. Por meio disso, os ligantes precursores são removidos, por decomposição ou por reagir com o ar/hidrogênio, produzindo moléculas gasosas. O metal, que não forma produtos gasosos, permanece no catalisador.

Na etapa de calcinação, que normalmente ocorre após a secagem na estufa, utilizando ar,

tipicamente em temperaturas maiores do que as utilizadas na reação catalítica e na regeneração do catalisador. Durante o processo, ocorre perda da ligação química com a água, modificação da textura pela sinterização, geração de uma fase ativa e estabilização das propriedades mecânicas.

A etapa de redução, por sua vez, é realizada em atmosfera especial, contendo hidrogênio, logo é denominada como operação de ativação. ^[14]

2.3.2 Deposição metálica em Nanotubos de Carbono

Sabe-se que existem diferenças entre as propriedades internas e externas dos nanotubos. A curvatura dos nanotubos de carbono provoca deformações nas hibridizações sp^2 dos carbonos, forçando o deslocamento de densidade eletrônica da superfície interna, côncava, para a externa, convexa. Esse deslocamento causa uma diferença de potencial entre o interior e o exterior dos nanotubos de carbono^[26].

Dessa forma, a deposição interna pode trazer uma interação maior entre o metal e o nanotubo. A quantidade de aplicações de catálise com deposição interna ainda é incipiente, mas já mostrou que é possível obter-se maior conversão (em relação à deposição externa), menor sinterização do material^[27], que o monóxido de carbono apresenta-se em maior concentração na porção interna^[26], ou ainda, a redução do volume reacional pode provocar mais choques entre os reagentes, o que pode contribuir com a reação de oxidação.

2.3.3 Funcionalização

Nanotubos de carbono são sistemas muito estáveis, que tem uma inércia química considerável, como já explicitado na seção 2.2.1. Muitas aplicações exigem modificações químicas com o intuito de controlar suas propriedades físico-químicas. Uma forma de atingir esse controle é o processo de funcionalização, em que átomos e moléculas interagem com o nanotubo. ^[28]

Existem diversas formas de funcionalização, entre elas com interações covalentes ou não covalentes. Uma delas é a funcionalização química que tem sido intensamente analisada de forma a se anexar à superfície do nanotubo grupos químicos através de ligações covalentes, destacando-se o grupo carboxílico. Este fato é devido ao átomo de carbono do COOH ligar-se covalentemente com os C do nanotubo, tornando fácil a remoção do grupo OH usando um agente acoplador, podendo-se anexar outros grupos ou moléculas. ^[28]

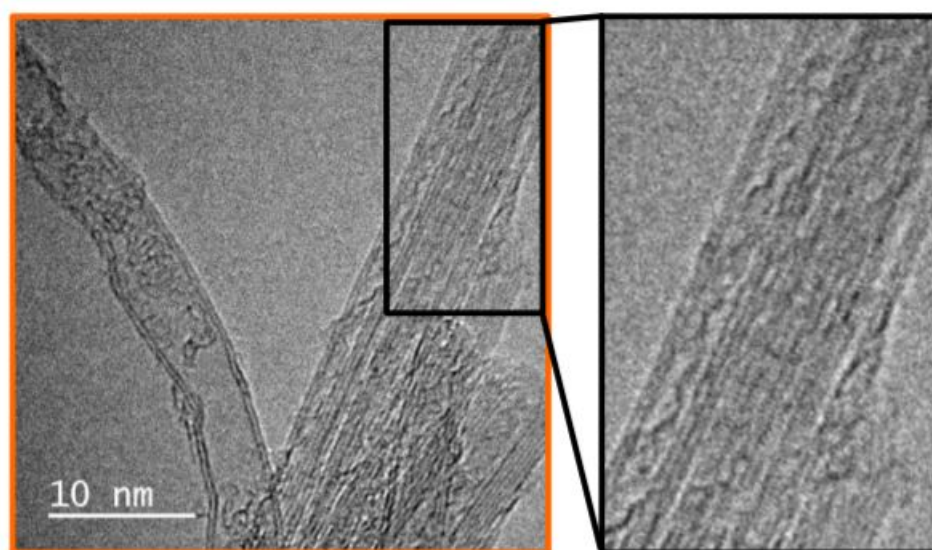
Uma abordagem que tem sido bastante utilizada consiste no acoplamento de grupos amina a esses grupos carboxila através da reação com compostos do tipo $R-NH_2$, onde o grupo R pode ter características hidrofóbicas ou hidrofílicas. ^[29]

Pela figura 6, é evidenciada esse tipo de funcionalização, em que a rota química permite a incorporação de moléculas de NH_2 em nanotubos de carbono, através da reação com grupos carboxílicos.

Na funcionalização descrita, ocorre um ataque químico com oxidantes que agride as paredes dos nanotubos, criando pequenos defeitos nas camadas externas, originando pequenas estruturas de carbono, amorfas e dispersas entre os tubos, como na figura 5. [30] Nos defeitos formados é provável a oxidação das paredes e formação dos grupos funcionais (reações de adição) com liberação de dióxido de carbono.

Os oxidantes fortes explicitados na figura 6 (HNO_3 e/ou H_2SO_4) são responsáveis por gerar os defeitos mencionados.

Figura 5 – Defeitos estruturais oriundos da funcionalização dos nanotubos de carbono, visualizados via TEM. [30]



Fonte: POZENATO, C. A. (2016)

A funcionalização covalente é uma condição para a imobilização de nanotubos em superfícies. E para muitas aplicações propostas para nanotubos, a obtenção de um arranjo ordenado seria bastante conveniente. [29]

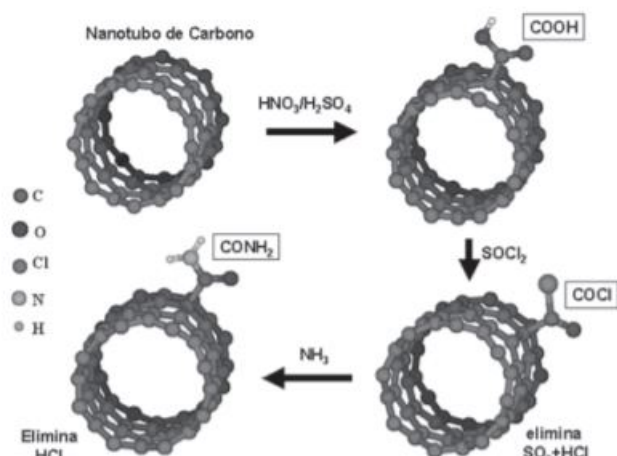
2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

2.4.1 Espectroscopia Raman

As técnicas espectroscópicas são constantemente utilizadas na identificação, caracterização e elucidação de estruturas de moléculas e compostos, bem como no monitoramento e controle de reações químicas. Elas estão fundamentadas na propriedade que átomos e moléculas têm de absorver ou emitir energia em uma determinada região do espectro eletromagnético, o que oferece informações sobre a composição química e estrutura cristalina da amostra. [31]

Primeiramente, sabe-se que a espectroscopia Raman recebe esse nome porque é baseada no efeito Raman, que é um fenômeno inelástico de dispersão da luz, permitindo o estudo de rotações e vibrações moleculares. A técnica da espectroscopia Raman mede os níveis de

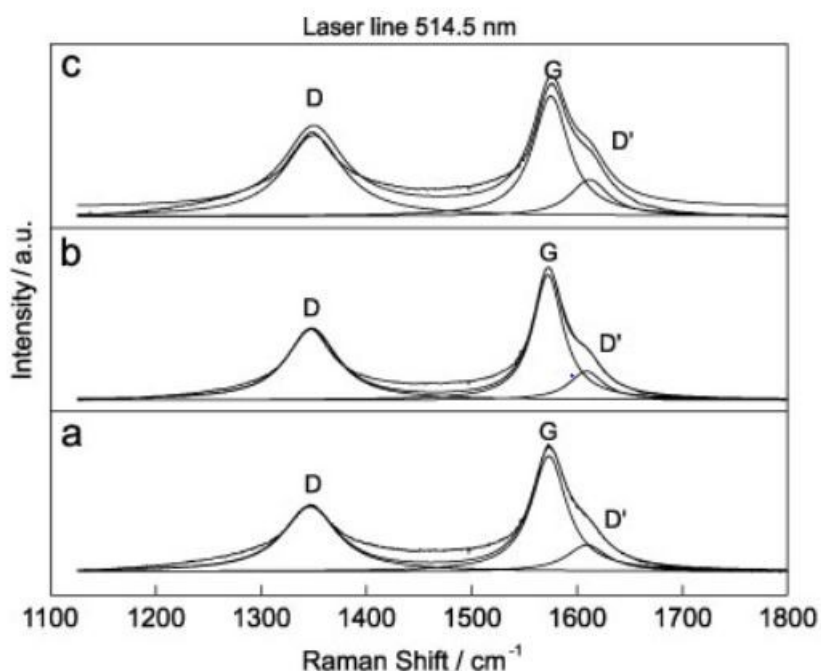
Figura 6 – Rota química para funcionalização do nanotubo de carbonos. [28]



Fonte: FILHO, A. A. G. d. S. e FAGAN, B. (2007)

energia vibratória associados às ligações químicas na amostra através da interação da radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos, o que gera o espectro vibracional. A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização não invasiva e não destrutiva. Por essa razão ela se tornou uma das técnicas mais importantes na caracterização destes sistemas. [32]

Figura 7 – Espectro obtido para diferentes condições do nanotubo de carbono [33]. Em a): MWCNT; b) MWCNT oxidado e c) MWCNT com grupo amina. A linha de 515,5 nm de um laser Ar-Kr foi utilizado como fonte de excitação.



Fonte: SILVA, W. M. et al. (2012)

A característica principal dessa técnica é a incidência de um feixe de radiação laser

(monocromática) sob um determinado composto (ou objeto), que é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada com frequência distinta. [34]

A diferença entre a energia da radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que os átomos presentes no composto estão vibrando e essa frequência permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, etc. Cada espécie química, seja um pigmento, corante, substrato, aglutinante, veículo ou verniz, fornece um espectro que é como sua impressão digital, permitindo sua identificação inequívoca. [34]

A figura 7 é um exemplo de espectro Raman para o caso do MWCNT. É perceptível a modificação no espectro Raman para o MWCNT, conforme tratamento realizado. Em a, ele se encontra sem tratamento prévio. Em b, foi submetido à oxidação, procedimento típico da funcionalização química que gera defeitos. E em C, ocorreu a adição de grupos aminas.

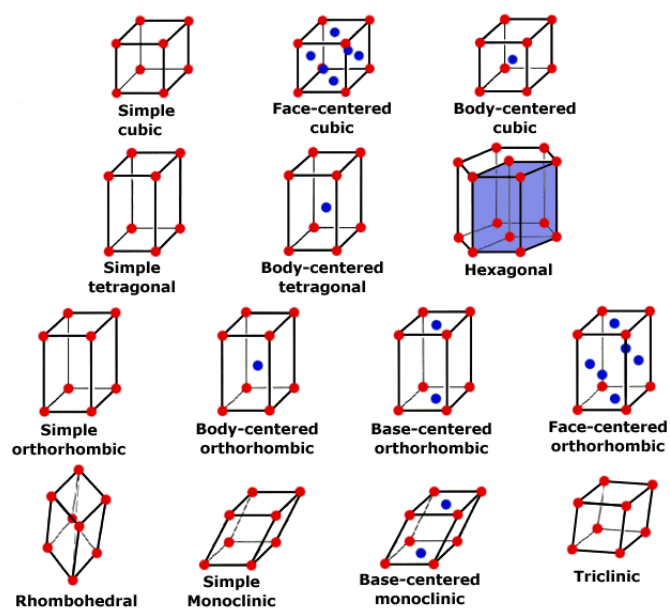
2.4.2 Difração por Raio-X (DRX)

A difração de raio-x é uma técnica não destrutiva utilizada para determinar as orientações dos cristais em uma amostra, tamanhos médios de grãos cristalinos, defeitos nessas estruturas, etc., ou seja, é uma técnica de cristalografia. É uma análise quantitativa, uma vez que o resultado atua como uma “impressão digital” de um material. O difratograma resultante pode ser comparado com bancos de dados existentes, e então, identificar o conteúdo da amostra.

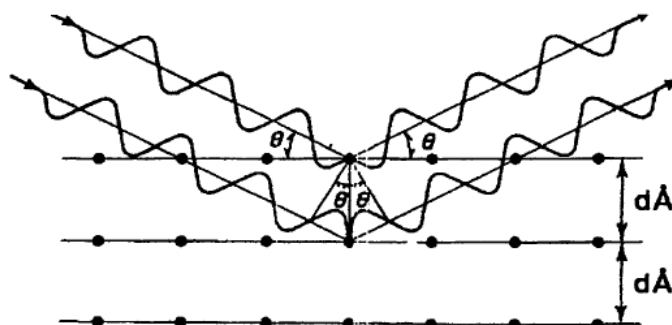
A estrutura de um cristal é dividida em unidades de repetições, chamadas de estruturas bravais (Figura 8). No caso do MWCNT, as múltiplas folhas de grafeno empilhadas exibem um comportamento repetitivo como o dos bravais.

Um feixe de raio-x que interage com os diferentes planos da amostra, conforme exibido na figura 9. Esse raio interage com um átomo da estrutura e parte dele sofre reflexão, enquanto a outra prossegue. Esse novo raio difratado, na camada seguinte, parte dele sofrerá reflexão e outra prosseguirá. Quando esses dois raios refletidos estão em fase, num ângulo θ , sofrem interferência construtiva, o que resulta numa leitura de pico cuja intensidade depende da distribuição atômica na estrutura. Uma pequena variação no ângulo ocasiona na perda de fase, portanto, haverá interferência destrutiva e o sinal será perdido. A técnica utiliza um emissor de feixe de raios-x, com comprimento de onda na ordem de 0,1 nm, e a amostra é rotacionada, em diferentes ângulos, para a construção do difratograma.

Figura 8 – Representação das 14 estruturas bravais.



Fonte: Disponível em: <<https://www.semanticscholar.org/paper/Microscopic-and-spectroscopic-analysis-of-WO3-and-Yun/58022bf660db7d07ee25d5ee65019634653c483a/figure/11>>. Acesso em: 23 de out. de 2019.

Figura 9 – Exemplificação da difração por raios-x^[35].

Fonte: CHATTERJEE, A. (2001)

A lei de Bragg correlaciona os parâmetros da análise (equação 4).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (4)$$

Sendo n um inteiro positivo, da ordem de reflexão; d está relacionado o espaçamento entre os planos e sua estrutura de bravais. λ o comprimento de onda do raio-x, que deve ser da mesma ordem entre a distância entre os planos do material; θ o ângulo entre a normal e o raio incidente.

Já o tamanho dos cristalitos pode ser calculado pela equação de Scherrer (5).

$$L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\cos(\theta_{hkl}) \cdot \Delta 2\theta_{hkl}} \quad (5)$$

Em que K é a constante de Scherrer, λ o comprimento de onda do raio-x e θ o ângulo de incidência desse raio x. Essa equação indica uma relação inversamente proporcional entre a largura dos picos ($\Delta 2\theta_{hkl}$) e o tamanho dos cristalitos (L_{hkl}).

2.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão, ou TEM, é a técnica que confirma a superfície, morfologia, distribuição de partículas e tamanho sobre o suporte de nanotubo de carbono. Graças a essa vasta capacidade de análises, é considerada a melhor técnica para a caracterização de nanomateriais^[36], portanto, adequa-se à esse estudo.

A técnica consiste em posicionar a amostra em um microscópio de elétrons. O equipamento emite um feixe de elétrons que penetra a amostra. Esses elétrons transmitidos são amplificados e focados, com lentes eletromagnéticas chamadas de "objetivas", resultando na imagem da espécie de estudo, que chegam até os 10nm de resolução. Para que funcione, é necessário que o material seja transparente ao elétron, ou seja, espessuras maiores que 100 nm não são recomendados^[37].

3 Metodologia

3.1 SÍNTESE

3.1.1 Deposição externa de Ru sob nanotubos de carbonos

Inicialmente, pesou-se 1,0 g de nanotubo de carbono. Em seguida, pesou-se 0,111 g de Rutênio (Ruthenium (III) chloride hydrate). Ao nanotubo, adicionou-se 3 ml de água por gotejamento, utilizando uma pipeta automática. Esse método objetiva obter uma maior dispersão do material.

Posteriormente, adicionou-se 1,32 ml de etileno glicol ao nanotubo e, também por meio do gotejamento, embebeu-se a superfície do nanotubo. Por fim, preparou-se uma solução de Rutênio em etileno glicol, que foi também gotejada.

Então, com a pasta formada, levou-se a estufa a vácuo por três dias.

A próxima etapa, então, é a calcinação, em que a amostra foi submetida a uma corrente de ar, sob vazão de 100 ml/min. Inicialmente, a amostra estava a 30 °C. Durante o processo, o incremento de temperatura foi de 10°C/min, até atingir o patamar de 350 °C, em que ficou por 2 horas.

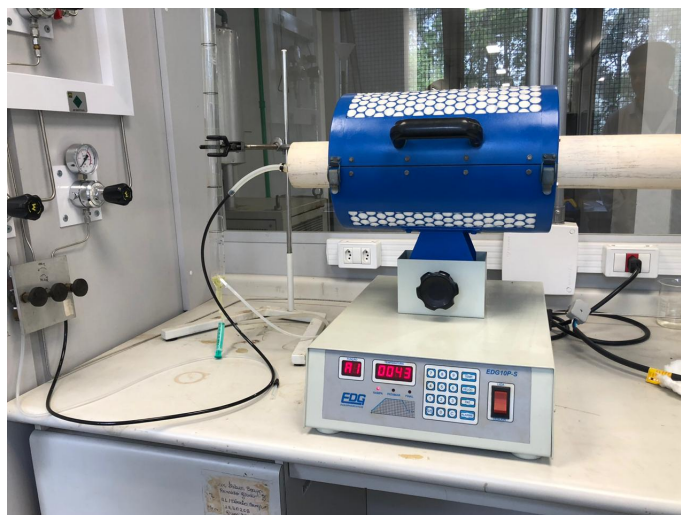
Na redução, a amostra foi submetida a uma corrente de hidrogênio, sob vazão de 115 ml/min. Inicialmente, a amostra estava a 30 °C. Durante o processo, o incremento de temperatura foi de 10°C/min, até atingir o patamar de 400 °C, em que ficou por 2 horas.

Figura 10 – Estufa a vácuo utilizada para a secagem da amostra.



Fonte: Autores deste trabalho, 2019.

Figura 11 – Reator utilizado para a redução e para a calcinação da amostra.



Fonte: Autores deste trabalho, 2019.

3.1.2 Deposição interna de Ru sob nanotubos de carbonos

Inicialmente, pesou-se 1,0 g de nanotubo de carbono. Em seguida, pesou-se 0,111 g de Rutênio (Ruthenium (III) chloride hydrate).

Preparou-se uma solução de 5% de Rutênio, usando-se 0,87 ml de etanol, que foi também gotejada. No entanto, como ainda restou bastante rutênio no béquer utilizado, acrescentou-se mais 0,87 ml de etanol e gotejou-se, novamente, sob o nanotubo.

Em seguida, gotejou-se 3 ml de água. Então, com a pasta formada, levou-se a estufa a vácuo por um dia.

A próxima etapa, então, é a calcinação, em que a amostra foi submetida a uma corrente de ar, sob vazão de 100 ml/min. Inicialmente, a amostra estava a 30 °C. Durante o processo, o incremento de temperatura foi de 10°C/min, até atingir o patamar de 350 °C, em que ficou por 2 horas.

Na redução, a amostra foi submetida a uma corrente de hidrogênio, sob vazão de 115 ml/min. Inicialmente, a amostra estava a 30 °C. Durante o processo, o incremento de temperatura foi de 10°C/min, até atingir o patamar de 400 °C, em que ficou por 2 horas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Espectroscopia Raman

Para a técnica de espectroscopia de Raman foi utilizado o Microscópio Raman confocal inVia, da Renishaw (Figura 12). O primeiro passo foi realizar a calibração do laser de He-Ne, na faixa de $\lambda = 633$ nm. Em seguida, a amostra foi colocada no equipamento e ajustes de posição, iluminação e foco foram feitos para obter-se a melhor visualização. O equipamento possui uma

câmera acoplada que permitia essa visualização da amostra no *software* WiRE. Ao ajustar, escolheu-se um ponto e iniciou-se a análise, utilizando lentes de 20x e 50x. O tempo de varredura foi de 10 segundos, com o alcance de $100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ e repetições de até 10 vezes, garantindo melhor resultado e eliminação de radiação cósmica. As leituras ocorreram sob mesmas condições e temperatura ambiente.

Figura 12 – Equipamento para a caracterização por RAMAN - Renishaw In-via



Fonte: Disponível em:

<<https://www.renishaw.com.br/pt/new-raman-spectroscopy-agent-for-romania-14407>>. Acesso em: 30 de out. de 2019.

3.2.2 Difração de Raio-X

As amostras foram analisadas no equipamento da Rigaku e submetidas à uma aquisição no intervalo de $3^\circ < 2\theta < 90^\circ$. Utilizou-se o programa *Search-Match* em conjunto com o banco de dados PDF2-2003 para a identificação de fases no resultado obtivo experimentalmente.

3.2.3 Microscopia Eletrônica

As amostras foram diluídas em tolueno e analisadas no Microscópio JEOL JEM 2100, que possui resolução máxima de 0,14 nm e amplificação de até 1.500.000 vezes.

3.3 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO MONÓXIDO DE CARBONO

Para testar a eficiência do catalisador produzido na reação de oxidação do monóxido de carbono, variou-se as condições de reação, no que diz respeito à vazão e à proporção entre os reagentes na alimentação, à massa de catalisador utilizado, à temperatura da reação e à temperatura da redução. Com o intuito de facilitar a análise dos resultados em cada condição, elas serão listadas com siglas do tipo Ci, sendo i a ordem dos testes.

A massa de catalisador foi pesada e colocada no interior do reator de aço, juntamente a uma porção de lã de quartzo. O reator, então, foi colocado no interior do forno, operando a pressão atmosférica. Previamente a todos os testes, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento de redução sob fluxo de H_2 puro. Os cálculos de conversão foram realizados via cromatografia gasosa, a partir da média das injeções em cada condição.

Além disso, apenas o catalisador com deposição externa do Ru foi testado na reação de oxidação.

3.3.1 Condições de reação

Ci	T (°C)	WHSV (ml/g.min)	m(g)	(CO : O ₂ : N ₂)
C1	300	2000	0, 1	(1 : 0,50 : 1,32)
	350			
	400			
	450			
	500			
C2	200	2000	0,1	(1 : 0,47 : 4,08)
	250			
	300			
	350			
	400			
C3	200	2657	0,1	(1 : 0,47 : 5,91)
	250			
	300			
	350			
	400			
C4	120	13285	0,02	(1 : 0,34 : 5,35)
	150			
	180			
	210			
	270			

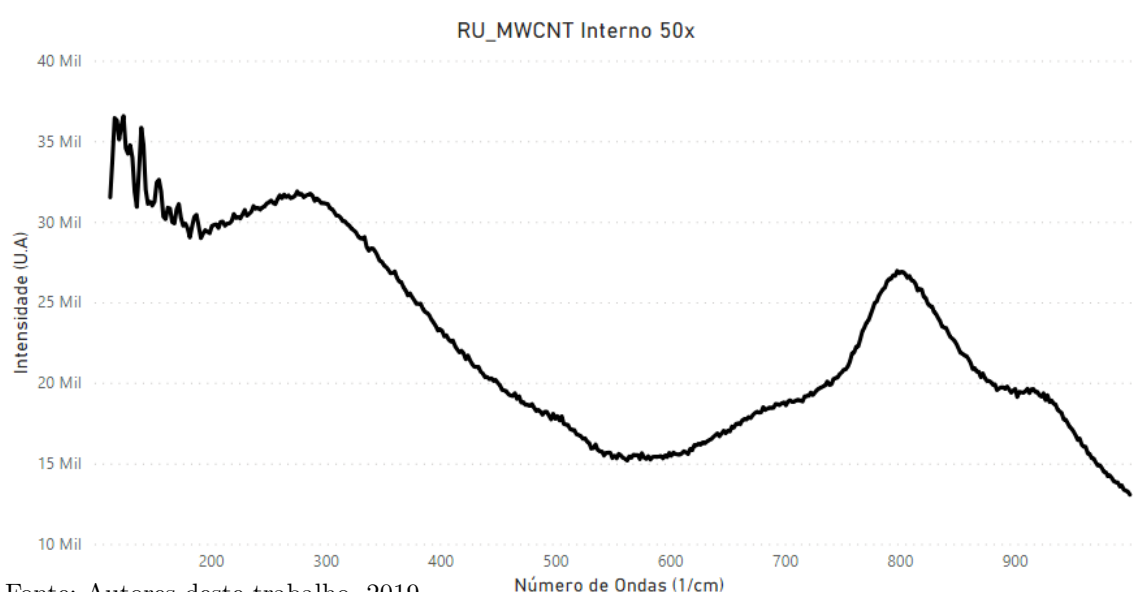
Tabela 1 – Condições reacionais para a oxidação do CO.

4 Resultados e Discussão

4.1 ESPECTROFOTOMETRIA DE RAMAN

A fim de avaliar possíveis mudanças, realizou-se a análise para o suporte de nanotubo comercial Nanocyl-3100 antes de qualquer modificação (Figura 14). Em seguida, obteve-se as curvas para a deposição externa (Figura 15), interna (Figura 16) e por fim, mais uma leitura da deposição interna, dessa vez escolhendo outra posição e utilizando a lente de 50x, para a faixa de $110\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (Figura 13).

Figura 13 – Curva obtida para a espectroscopia Raman do catalisador impregnado com rutênio internamente, utilizando a lente 50x.



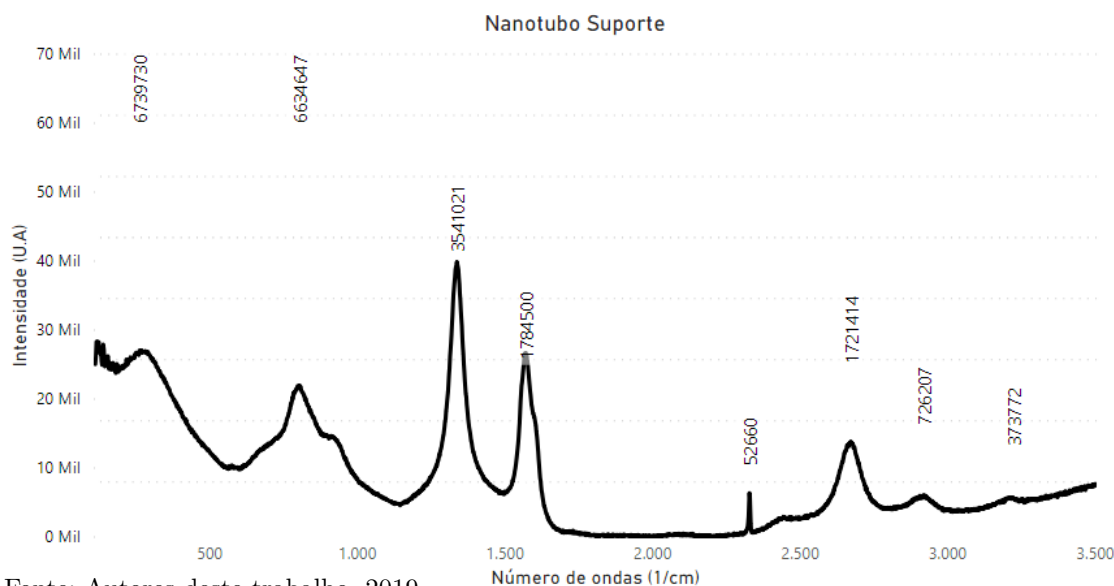
Fonte: Autores deste trabalho, 2019.

O primeiro tratamento para as curvas foi deslocar o eixo de intensidade, fazendo com que a menor intensidade medida assumisse o valor zero. Nessa situação, realizou-se a integral dos picos e dividiu-se a os valores de intensidade das amostras pela área total de cada gráfico. Dessa forma, chega-se à uma visão normalizada, na qual a comparação entre os gráficos é mais conclusiva, uma vez que não há o efeito da sobreposição de diferentes leituras pelo equipamento.

A análise da curva do suporte (Figura 14) nos mostra que o material é, de fato, o nanotubo de carbono, uma vez que a técnica de Raman fornece uma espécie de impressão digital do material. Assim como ZDROJEK et al. (2004)^[38], o suporte apresentou os picos de um nanotubo de carbono, sendo eles o D ($\approx 1340\text{ cm}^{-1}$), G ($\approx 1560\text{ cm}^{-1}$), o 2D ($\approx 2670\text{ cm}^{-1}$), G+D ($\approx 2910\text{ cm}^{-1}$) e por fim, o ruído presente entre $100\text{ e }200\text{ cm}^{-1}$, observado por IVANOVA et al.(2012)^[39]. Por outro lado, a amostra apresentou picos extras, que poderiam estar correlacionados à impurezas ($\approx 2330\text{ cm}^{-1}$, 800 cm^{-1} e 270 cm^{-1}).

O pico G (grafite) corresponde às vibrações das ligações sp^2 entre os carbonos num

Figura 14 – Espectro para o suporte de nanotubos. Os números da vertical representam a área sobre a curva.



Fonte: Autores deste trabalho, 2019.

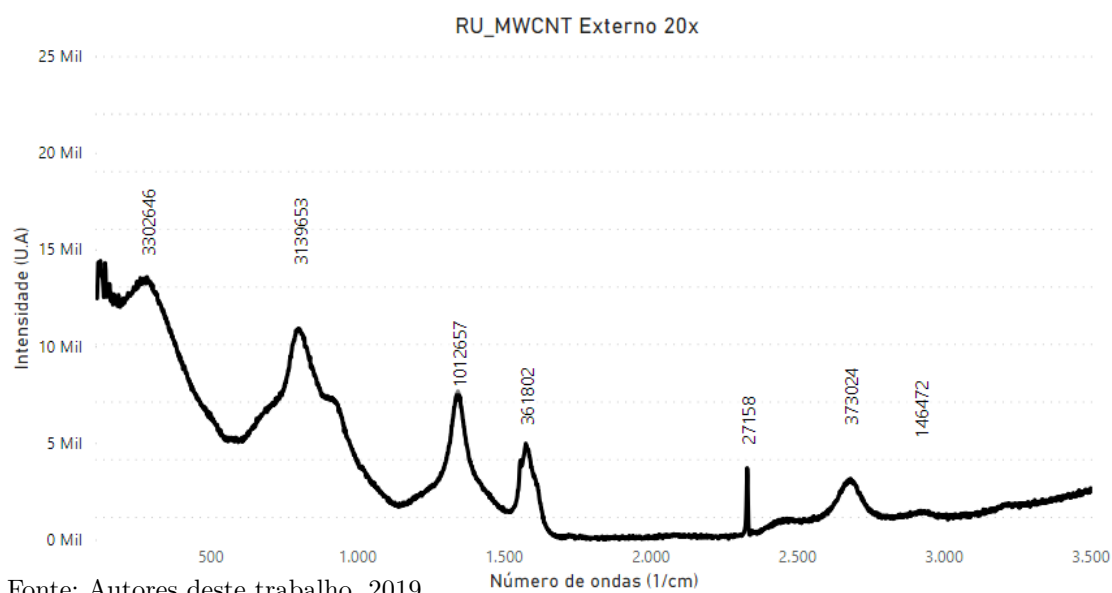
mesmo plano enquanto o pico D (desordem) representa a desordem nesse sistema de carbono, ou seja, as ligações sp^3 entre os carbonos. A razão entre a área desses picos (I_D/I_G) é uma forma de se determinar a qualidade dos nanotubos de carbono^[39], representando a densidade de defeitos estruturais. Um número alto indica a presença de muitos defeitos (ligações sp^3) em relação ao esperado (ligações sp^2). A relação para o suporte puro foi de 1,98.

As amostras impregnadas com o rutênio trouxeram resultados semelhantes entre si (Figura 15 e Figura 16). A relação I_D/I_G aumentou para os dois casos, sendo de 2,80 para a deposição externa e 3,95 para a deposição interna. Isso pode indicar a deposição de materiais nas superfícies dos nanotubos, uma vez que há a troca de dupla ligação para ligação simples nos carbonos, ou seja, formação de novas ligações covalentes. Além disso, nota-se que houve um aumento da área dos picos na região de menor número de ondas, indicando que um maior número de impurezas, quaisquer que sejam, surgiram nos nanotubos, corroborando com a evidência da deposição do metal no nanotubo.

Entretanto, sabe-se que a microscopia de Raman não é capaz de detectar metais, apenas seus óxidos, portanto, não é conclusiva para indicar se houve ou não a efetiva deposição dos metal na superfície do suporte. Caso a caracterização fosse realizada antes da etapa de redução, haveria a possibilidade de encontrar vestígios de picos relacionados à forma oxidada do rutênio, o RuO_2 (conjunto de 3 picos, entre 450 e 750 cm^{-1} (SHIH, 2014)^[40]).

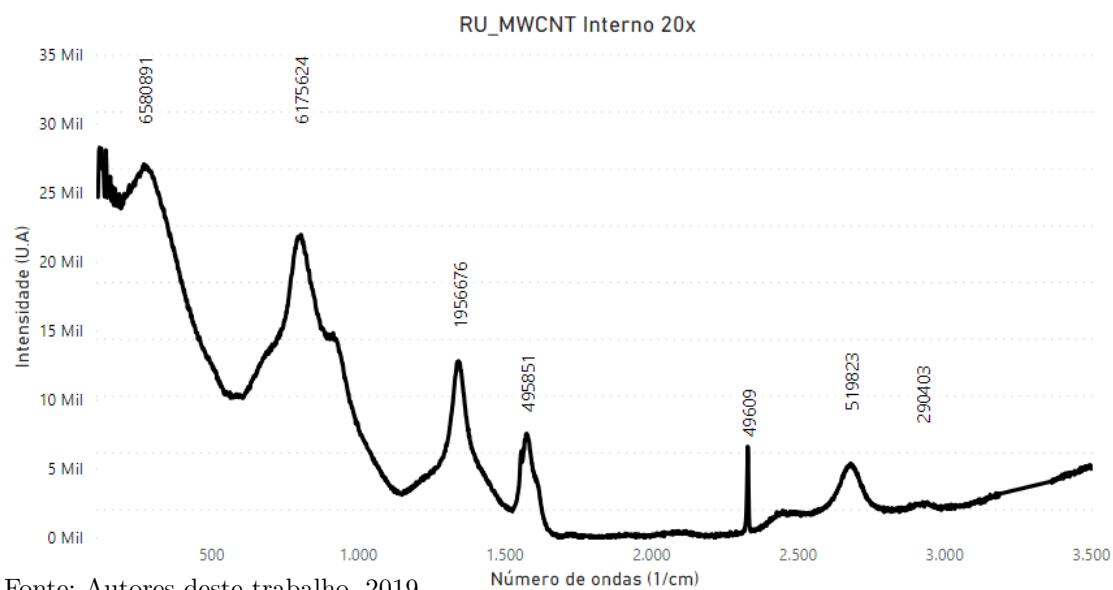
Por fim, com as curvas normalizadas, foi possível observar de uma forma mais precisa as mudanças que ocorreram entre o suporte puro e as espécies impregnadas. A figura 17 mostra que houve, de fato, uma transformação, com a redução dos picos referentes às bandas referentes ao nanotubo de carbono, assim como um aumento das chamadas impurezas. Também percebe-se

Figura 15 – Espectro para o suporte de nanotubos com rutênio depositado externamente. Os números da vertical representam a área sobre a curva.



Fonte: Autores deste trabalho, 2019.

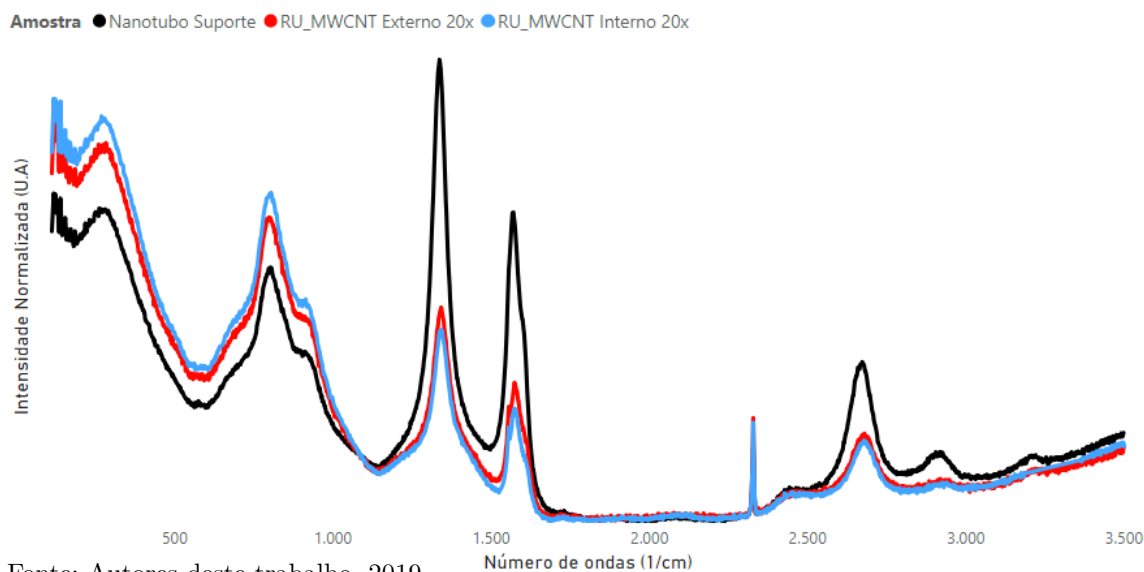
Figura 16 – Espectro para o suporte de nanotubos com rutênio depositado internamente. Os números da vertical representam a área sobre a curva.



Fonte: Autores deste trabalho, 2019.

grande semelhança entre as curvas das espécies impregnadas.

Figura 17 – Espectro normalizado para o suporte de nanotubos com rutênio depositado. Em preto, o nanotubo padrão; vermelho apresenta deposição externa e azul interna.

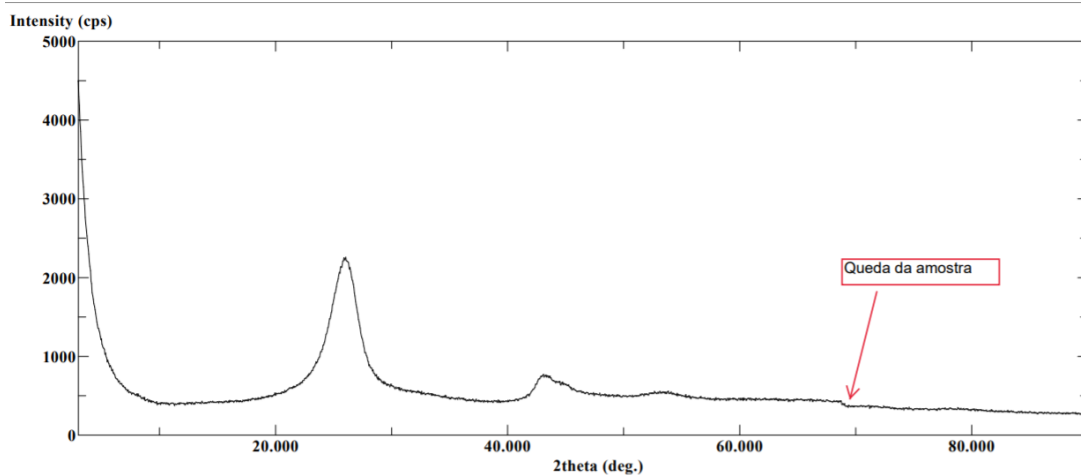


Fonte: Autores deste trabalho, 2019.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

Foram obtidos três difratogramas de raio-x, um para o suporte comercial (Figura 18), sem impregnação e os outros dois para o nanotubo com rutênio depositado externamente (Figura 19) e internamente (Figura 20).

Figura 18 – Difratograma para o suporte de nanotubos.



Fonte: Autores deste trabalho, 2020.

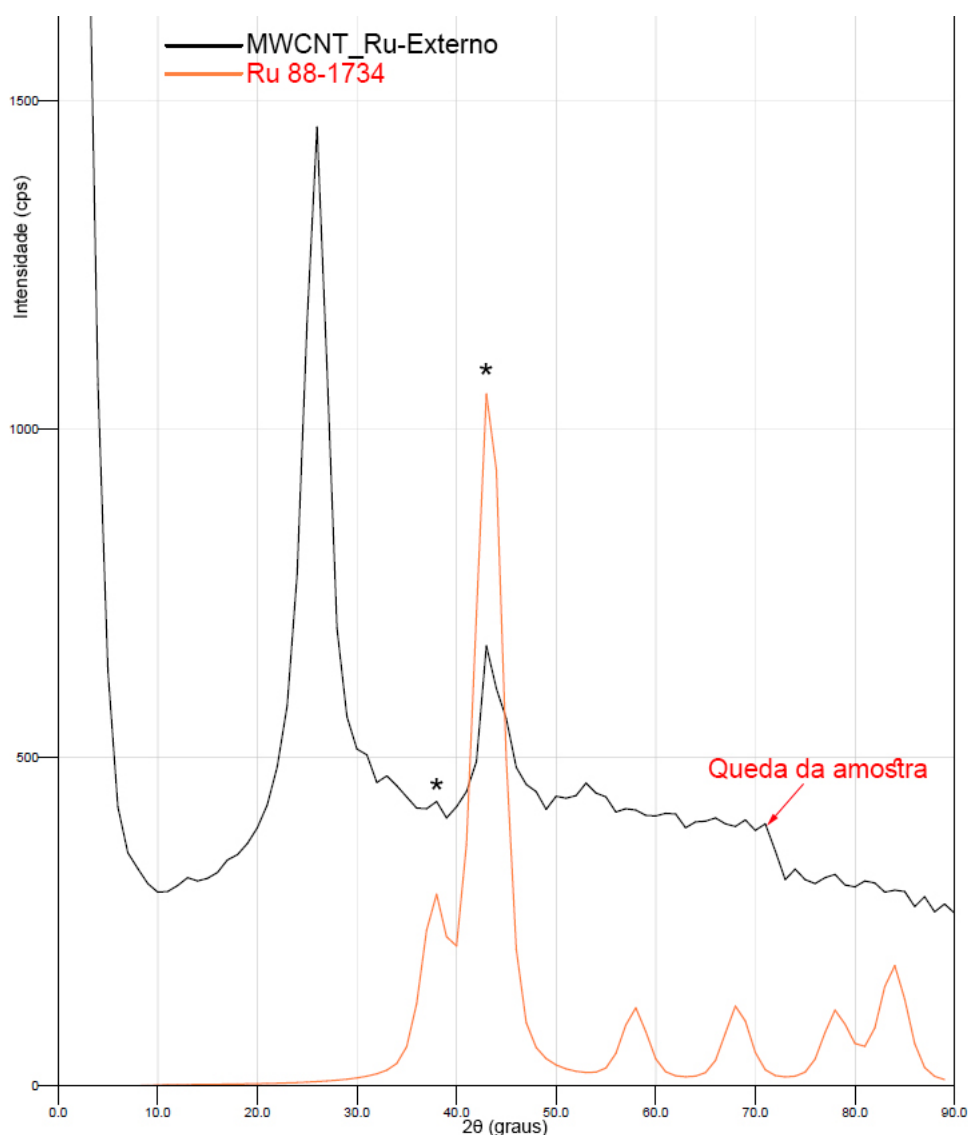
A literatura^[41] indica que os MWCNT apresentam picos característicos em $2\theta \approx 26,0^\circ$, $43,0^\circ$, $55,0^\circ$ e $77,0^\circ$ que representam, respectivamente, os planos (002), (101), (004) e (110). O primeiro indica a presença do efeito de diferentes folhas de grafeno sobrepostas, de forma concêntrica^[42], característico de nanotubos de carbono com multi-camadas.

O perfil obtido para o Nanocyl-3100 (Figura 18) apresentou os picos dos planos (002) e (101) em 2θ igual a $26,05^\circ$ e $43,03^\circ$, respectivamente. Além disso, tais picos são largos, característica de materiais amorfos, como esperado de nanotubos de carbonos.

Vale ressaltar que a amostra do nanotubo é muito leve e foram deslocados do suporte do equipamento de difração de raio-x, com rotações acima de 2θ de 68° .

Para os nanotubos impregnados com rutênio, utilizou-se o banco de dados de cristalografia (PDF2-2003), a fim de verificar a existência de partículas de rutênio e sua morfologia cristalina. Houve sobreposição dos picos de 2θ de $38,0^\circ$ e $43,03^\circ$ com o registro 88-1734 Ruthenium, para o Rutênio puro (sobreposição identificada pelo "*").

Figura 19 – Difratoograma para o o nanotubo impregnado com rutênio externamente.

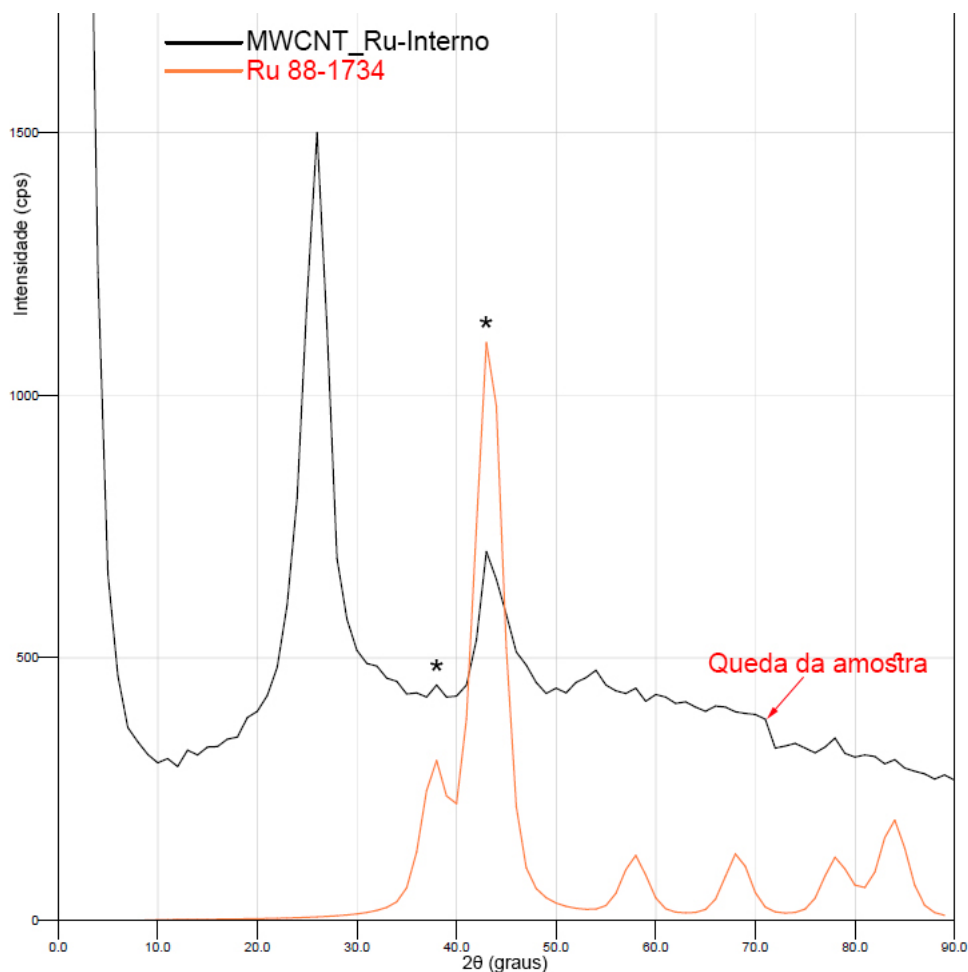


Fonte: Autores deste trabalho, 2020.

ROJAS et al. (2016)^[43], identificou os picos em 2θ de $38,3^\circ$, $43,8^\circ$ e $58,0^\circ$ e $69,0^\circ$ em sua amostra de rutênio suportado em nanotubos de carbono. Sendo os dois primeiros referentes

aos planos (010) e (011) do rutênio metálico.

Figura 20 – Difratograma para o o nanotubo impregnado com rutênio externamente.



Fonte: Autores deste trabalho, 2020.

Ainda que os outros picos não apareçam, foi confirmada a deposição do rutênio através da microscopia de transmissão eletrônica. Uma possível justificativa para a falta dos picos é o reduzido tamanho das partículas de rutênio^[44], sugerindo que essas permaneceram em valores menores que os limites da difração de Raio-X, portanto, não aparecendo no difratograma. Outra justificativa seria a alta dispersão das nanopartículas de Rutênio.

Por fim, calculou-se o tamanho dos cristalitos de rutênio, utilizando a equação de Scherrer (5). Para tanto, utilizou-se o pico de 43,0°. O comprimento de onda foi 1,5418 Å, K de 0,893^[45], para partículas cúbicas e FWHM de 3,283 (Externo) e 3,161 (Interno), que resultou em um tamanho de cristalito de 2,6 nm e 2,7 nm, respectivamente.

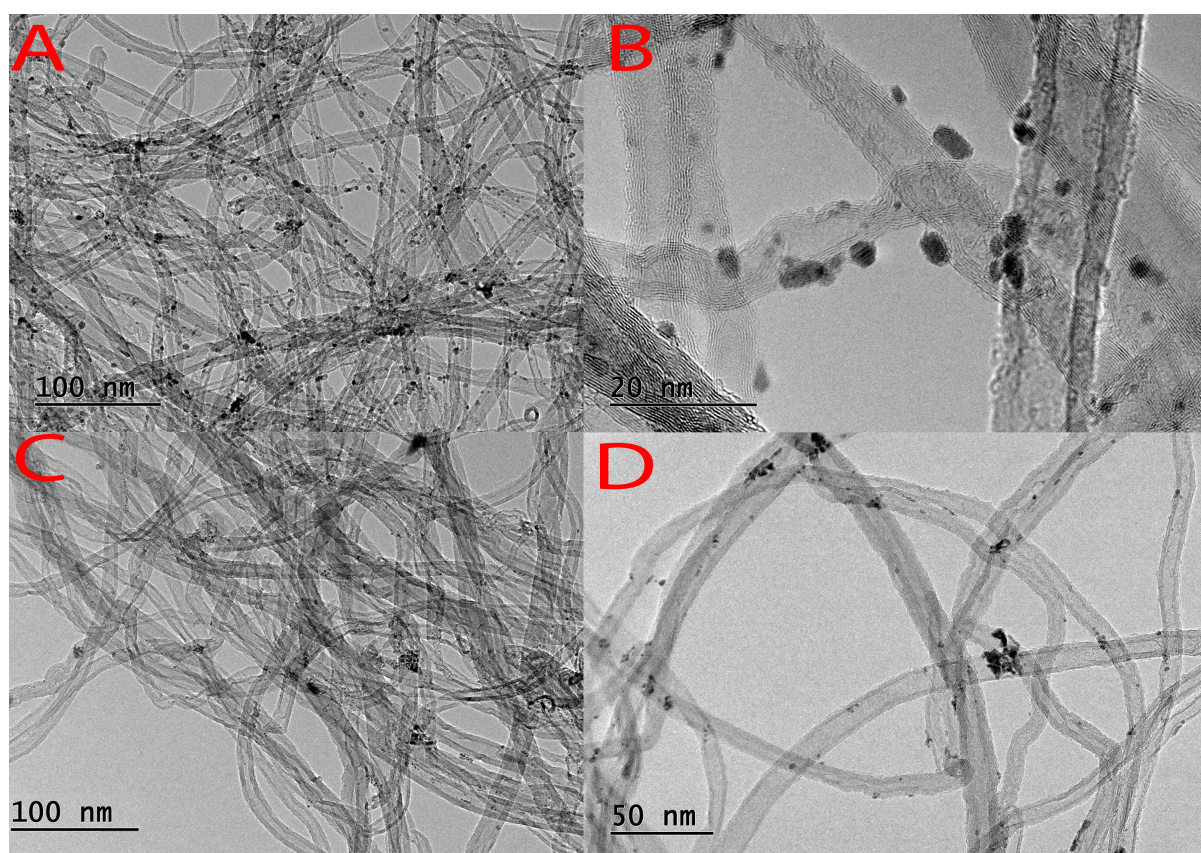
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As imagens na Figura 21 mostram que a impregnação das nanopartículas de rutênio na estrutura dos nanotubos de carbono foi feita através de um método de preparação adequado, para

ambos os catalisadores propostos neste trabalho. Para a impregnação externa (A e B), nota-se que, apesar da observação de regiões mais concentradas (escuras), houve uma boa dispersão das partículas. Já para a impregnação interna (C e D), observou-se uma quantidade menor de partículas, assim como menor dispersão.

De fato, a microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que gera imagens bi-dimensionais, assim, torna-se possível afirmar sobre a posição da partícula, somente se um nanotubo não estiver atravessando ou sobrepondo o outro. Dessa forma, selecionando com cuidado a região a ser observada, foi possível apontar com maior nitidez a posição das nanopartículas de rutênio nos catalisadores observados.

Figura 21 – Imagens resultantes da microscopia eletrônica de transmissão. Em A e B: rutênio impregnado externamente ao nanotubo de carbono; C e D: rutênio impregnado internamente ao nanotubo de carbono.



Fonte: Autores deste trabalho, 2020.

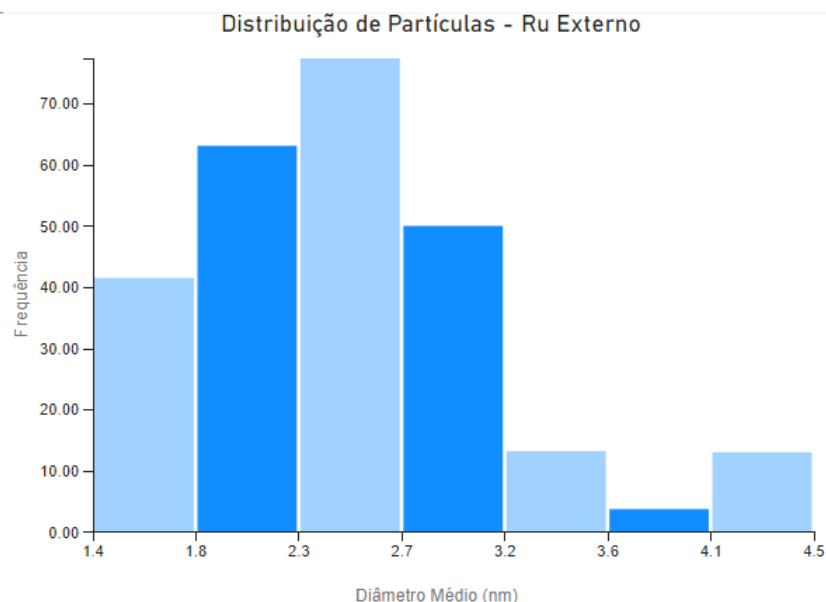
Com isso, analisou-se o aspecto da posição do rutênio nas duas amostras. Para a impregnação externa, nota-se que a grande maioria do rutênio está localizado na parte externa, com algumas suspeitas de estarem na parte interna. Já a impregnação interna, houve maior dificuldade de confirmar a localização, uma vez que encontrou-se um grande número de partículas que aparentam ser externas.

Essa evidência indica que a funcionalização é uma etapa, de fato, importante para a

impregnação interna dos nanotubos de carbono.

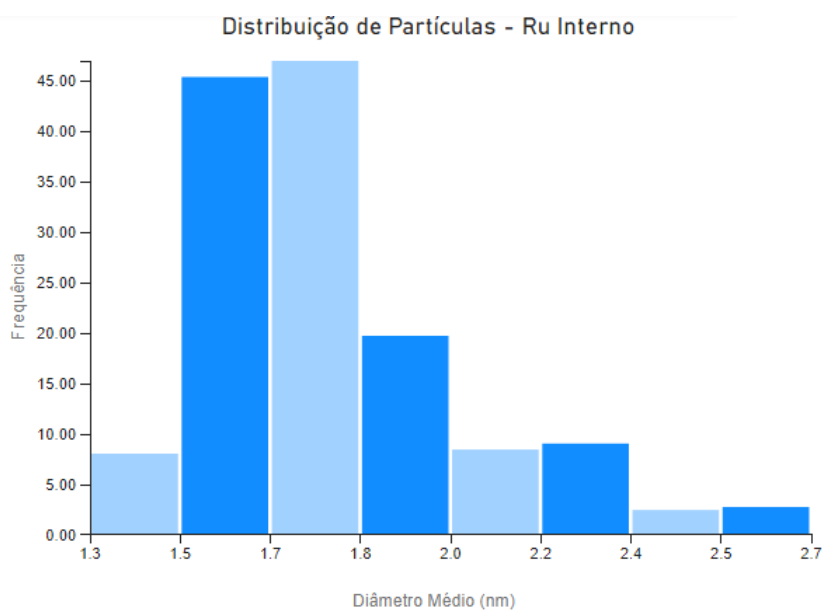
Em seguida, as imagens obtidas foram tratadas com o software *ImageJ*, de forma a calcular diâmetro médio dos nanotubos e obter a distribuição de tamanho das partículas. Procurou-se obter um grupo representativo, para isso, mediu-se o diâmetro das partículas de 12 imagens, para cada amostra. Os histogramas estão representados pelas Figuras 22 e 23.

Figura 22 – Histograma da distribuição de partículas para a deposição externa de rutênio.



Fonte: Autores deste trabalho, 2020.

Figura 23 – Histograma da distribuição de partículas para a deposição interna de rutênio.



Fonte: Autores deste trabalho, 2020.

O diâmetro médio para o Ru externo é de $2,3 \pm 0,6$ nm, enquanto que para o Ru interno

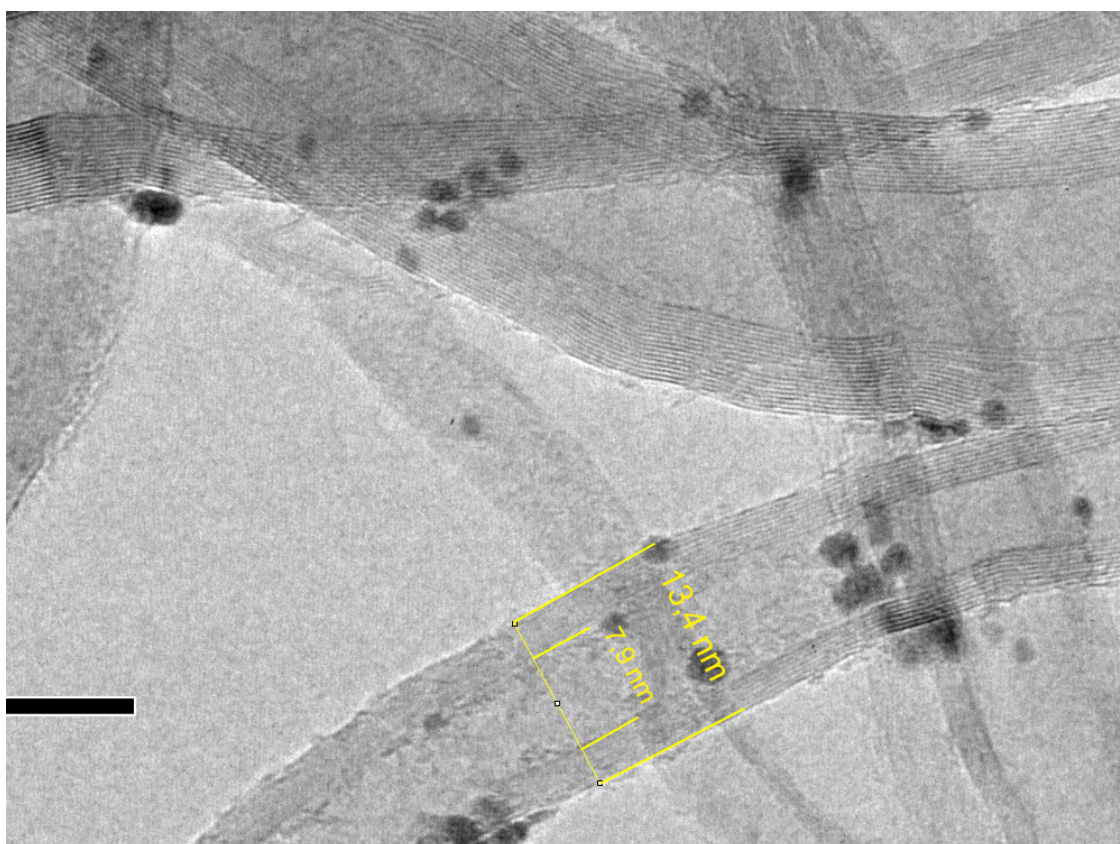
é de $1,7 \pm 0,3$ nm. Outros estudos (TESSONNIER et al.^[46], 2009; XIE et al., 2012^[47]) indicam que partículas internas apresentam tamanhos menores que as externas. Esse resultado atua a favor dessa afirmação.

O diâmetro externo mostrou-se bem próximo com o calculado pela difração de raio-x, já o interno mostrou maior divergência. A justificativa para a diferença está no fator humano para a medida no microscopia, como por exemplo, pequenos erros durante a seleção de partículas na imagem, ou ainda, a utilização de um pequeno espaço amostral. O método pela difração é mais representativa, estatisticamente, por utilizar uma porção maior da amostra para a análise e não imagens locais.

O tamanho reduzido é um resultado positivo, uma vez que um número maior de partículas pequenas resulta em maior área superficial que para um grupo de partículas maiores, em menor número.

Já para os tubos de carbono (Figura 24), o diâmetro externo e interno médios foram calculados em $13,4 \pm 2,7$ e $6,8 \pm 1,6$ nm, respectivamente. O espaço amostral foi de 32 tubos. O resultado não concorda com o valor especificado pela fabricante, de 9,5 nm para o diâmetro externo^[48].

Figura 24 – Captura de um nanotubo de carbono com impregnação externa. Resolução de 50 nm.



Fonte: Autores deste trabalho, 2020.

4.4 OXIDAÇÃO DO MONÓXIDO DE CARBONO

Para avaliar a aplicação dos catalisadores sintetizados (5%Ru@MWCNT e 5%Ru/MWCNT) na reação de oxidação do CO, utilizou-se 4 grupos de condições operacionais distintas, como mostrado anteriormente na tabela 1. Os resultados de conversão e seletividade para cada condição aplicada estão reunidos na tabela 2 a seguir, tal como ilustrados nas figuras 25 e 26.

Ci	(CO : O ₂ : N ₂)	T (°C)	Conversão %		Rendimento %
			CO	O ₂	CO ₂
C1	(1 : 0,50 : 1,32)	300	100,00	95,20	107,17
		350	100,00	95,49	107,60
		400	100,00	95,37	108,19
		450	100,00	95,36	108,12
		500	100,00	95,51	108,06
C2	(1 : 0,47 : 4,08)	200	100,00	100,00	90,88
		250	100,00	100,00	90,90
		300	100,00	100,00	91,35
		350	100,00	100,00	90,80
		400	100,00	100,00	90,73
C3	(1 : 0,47 : 5,91)	200	100,00	100,00	88,96
		250	100,00	100,00	88,75
		300	100,00	100,00	88,53
		350	100,00	100,00	88,64
		400	100,00	100,00	88,76
C4	(1 : 0,34 : 5,35)	120	54,45	80,54	81,93
		150	74,04	100,00	85,51
		180	74,53	100,00	84,76
		210	74,35	100,00	85,36
		270	74,34	100,00	86,27

Tabela 2 – Resultados para a oxidação do CO.

Nos resultados observados da condição C1, independente da temperatura, a conversão do monóxido de carbono foi de 100%, enquanto a de O₂ foi em torno de 95%. O rendimento de CO₂ revelou um valor discrepante com o esperado, pois o rendimento foi maior que 100%. Primeiramente, a discrepância entre a conversão de CO e O₂ pode indicar a ocorrência concomitante de combustão incompleta, levando a um consumo de O₂ menor que o esperado, indicando que não foram consumidos na proporção estequiométrica esperada.

O rendimento de CO₂ maior do que 100% na condição C1 pode exemplificar uma outra fonte de CO₂ que não é proveniente da combustão do CO. Não foi realizada uma ATG, logo, não se pode afirmar que ocorreu a decomposição do nanotubo de carbono devido às temperaturas elevadas, mas essa é uma hipótese possível. Como os resultados não permitiram nenhuma análise de sensibilidade no que diz respeito à temperatura, testou-se as condições C2, reduzindo-se a temperatura inicial da reação para 200°C e diluindo-se os reagentes na entrada do reator ao aumentar a fração volumétrica do inerte N₂.

Nos resultados observados da condição C2, independente da temperatura, a conversão do monóxido de carbono foi de 100%, tal como a de O_2 . O rendimento de CO_2 , por sua vez, reduziu para 90%, aproximadamente, sendo esse um indício que outras reações paralelas ocorreram, reduzindo a seletividade do CO_2 . O efeito da diluição dos reagentes mostrou-se desprezível para reduzir as taxas de reação, já que a conversão do monóxido de carbono continuou a ser integral.

Em seguida, a próxima condição de teste foi a C3. Manteve-se as vazões volumétricas de O_2 e CO , mas aumentou-se a vazão volumétrica de N_2 até o limite possível do equipamento, visando a maior diluição dos reagentes. Mesmo sob essas condições, a conversão dos reagentes continuou a ser integral e o rendimento em relação ao CO_2 caiu de forma muito sutil em, aproximadamente, 1%, atingindo em média 89%.

Por fim, fez-se uma tentativa de reduzir ainda mais a temperatura da reação, iniciando em 100 °C. Entretanto, a taxa de reação é tão elevada que, após alguns minutos de reação, a temperatura subiu abruptamente e o controlador da temperatura do reator não conseguiu reduzir para a temperatura de 100 °C.

Levando-se em conta os problemas enfrentados, decidiu-se refazer os experimentos utilizando uma massa de catalisador 5 vezes menor que a utilizada anteriormente, logo, 20 mg. O intuito dessa mudança era de conseguir atingir menores taxas de reação e menores temperaturas, visando avaliar a influência das condições de reação de maneira mais precisa.

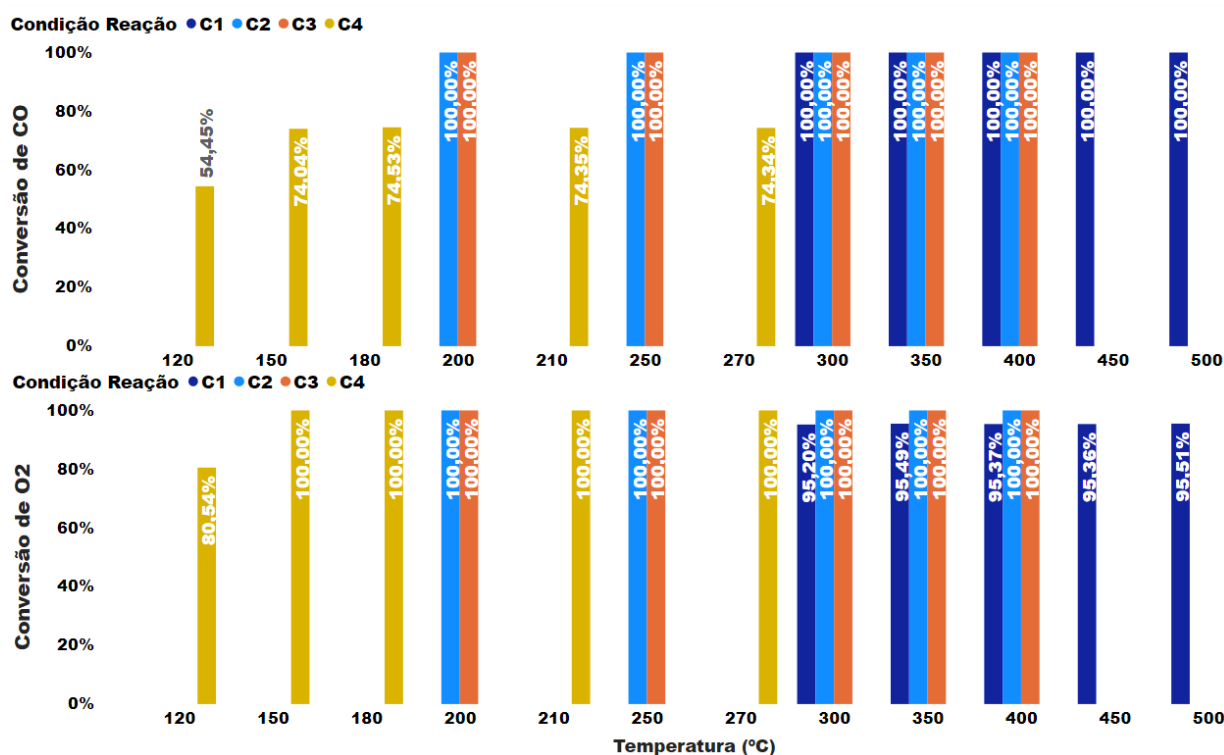
Nos resultados observados da condição C4, o principal fator em análise foi o efeito da variação da massa do catalisador em sua atividade. Reduzindo-se a massa total do catalisador em 80% em relação à entrada, deparou-se com uma significativa redução da conversão de CO sob temperaturas menores (120 °C), atingindo 54,45 %. A seletividade da formação de CO_2 não sofreu alterações tão significativas, ainda na ordem de 80%.

Para a ocorrência de uma reação química, conforme a teoria das colisões, faz-se necessário que as moléculas colidam entre si, sob uma orientação correta e com uma energia mínima suficiente para promover a quebra das ligações químicas.

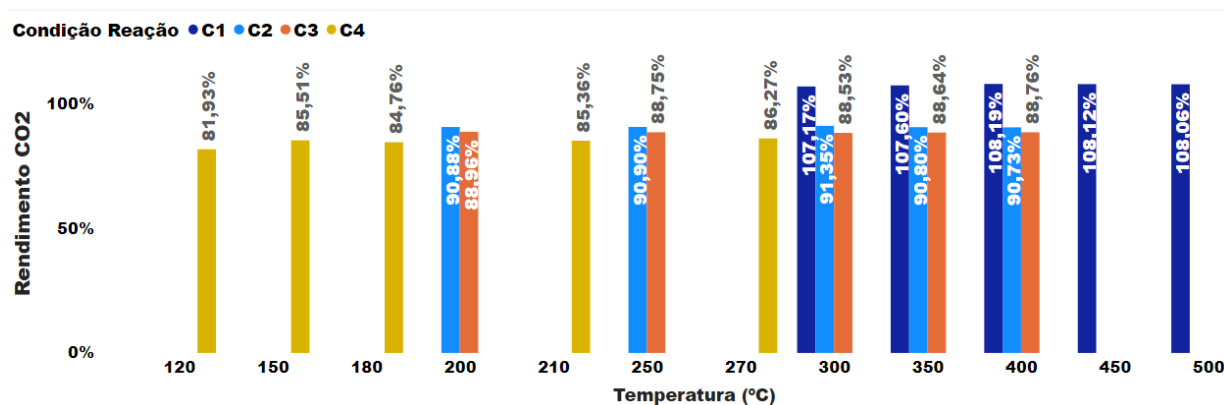
Partindo-se dessa pressuposto acima, pode-se concluir que quanto maior a concentração dos reagentes, maior a probabilidade de colidirem entre si e gerar uma colisão efetiva, isto é, ocorrência da reação. Dessa forma, as tentativas sucessivas de diluição dos reagentes na entrada do reator visava a redução dessa probabilidade. No entanto, a diluição se mostrou pouco eficiente frente à atividade do catalisador para reduzir a taxa de reação. Nas condições C2 e C3 que utilizou-se uma menor fração volumétrica de CO e O_2 , a conversão dos reagentes manteve-se constante em 100%, permitindo levantar a hipótese que a alta atividade do catalisador suprimia qualquer efeito proveniente da diluição da entrada.

Além da concentração de entrada, outra variável importante em análise foi a tempe-

Figura 25 – Verificação da variação da conversão dos reagentes em função da temperatura, para todas as condições.



Fonte: Autores deste trabalho, 2020.

Figura 26 – Verificação da variação do rendimento do produto desejado (CO₂) em função da temperatura, para todas as condições

Fonte: Autores deste trabalho, 2020.

ratura de reação. Nas condições C1, C2 e C3 não foi possível avaliar variações significativas, principalmente porque a diferença de rendimento em relação do CO₂ situou-se na ordem de incerteza das medidas. Como a reação depende de uma energia mínima das moléculas para ocorrer, quanto maior a temperatura, maior a energia cinética média das partículas, logo, maior a probabilidade de, ao colidirem, ocorrer uma reação química.

A introdução do catalisador no meio não altera a energia de ativação da reação em

si, mas faz com que a reação ocorra por um novo caminho com menores energias de ativação intermediárias. Nas condições C1, C2 e C3, mesmo sob uma temperatura de 200°C, a conversão foi total, logo, percebe-se que a introdução do catalisador de rutênio reduziu significativamente a barreira energética para a reação prosperar.

Após verificar essa camuflagem do efeito da temperatura na reação, tentou-se iniciá-la em temperaturas menores. No entanto, a taxa de reação mostrou-se tão elevada que o reator não conseguia ser mantido a temperaturas menores que 200 °C, já que a reação é altamente exotérmica. Dessa forma, a alternativa considerada foi a redução da massa do catalisador para tentar reduzir a alta atividade.

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \quad (6)$$

Conforme equação 6, a constante cinética K varia exponencialmente com a temperatura, dada uma energia de ativação (E) constante. Pela baixa sensibilidade de K em relação a temperatura nos testes realizados, pode-se pressupor que a energia de ativação é relativamente baixa. [37]

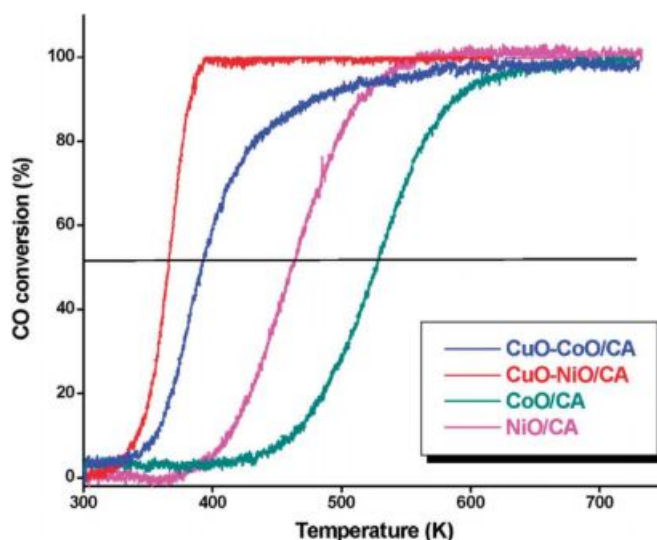
A proporção de massa de catalisador (W) em relação à vazão molar dos gases (F) está diretamente relacionada ao efeito da transferência de massa. Caso uma variação em W/F implique em variação em X (conversão), pode-se considerar os efeitos de transferência de massa como significativos. [37] Nesse caso, mantendo-se F constante e reduzindo W, na condição C4, notou-se redução da conversão CO de forma significativa (de 100 para 75% em condições de temperatura similares).

Além disso, uma observação é que o rendimento do CO₂ aumentou com a temperatura, de forma geral.

Com o intuito de avaliar melhor os resultados, faz-se necessárias comparações com a literatura.

Através da Figura 27, observa-se que para catalisadores com Cobre em sua composição, para temperaturas em torno de 120 °C, a conversão do CO apresenta-se em torno de 60 a 100 %. Além disso, existe um crescimento substancial da conversão para um intervalo de temperatura muito curto. Esses dados corroboram a dificuldade encontrada em controlar a conversão com a variação de temperatura. O ideal seria iniciar o experimento a uma temperatura ainda inferior, em torno de 25 °C, para averiguar mais nitidamente o efeito. Nos experimentos referenciados na Figura 27, a massa de catalisador utilizada foi de 100mg, além de usar uma proporção de 1:1 de CO para O₂ na entrada do reator, pressão atmosférica e pressões parciais de CO e O₂ na faixa de 10mbar. Quanto maior a proporção de O₂ em relação a CO, mais oxidante é o meio e, conseqüentemente, mais favorecida a reação. Nos testes desse trabalho, utilizando uma

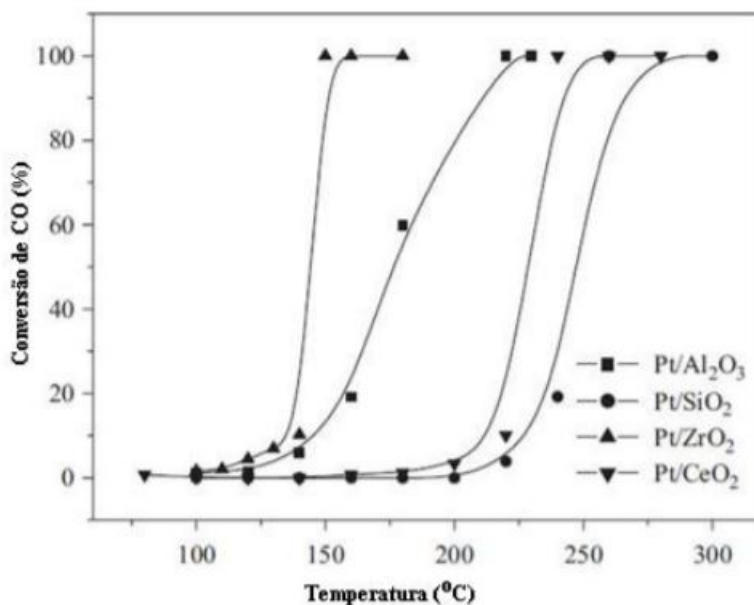
Figura 27 – Verificação da conversão do monóxido de carbono em função da temperatura para diversos catalisadores. [49]



Fonte: REDDY, B.; RAO, K. e BHARALI, P. C (2009)

quantidade de catalisador igual e menores proporções de oxigênio, ainda atingiu-se resultados melhores de conversão sob menores temperaturas.

Figura 28 – Verificação da conversão do monóxido de carbono em função da temperatura para catalisador com metal nobre Platina. [50]



Fonte: GAIOTO, C. C (2016)

Na Figura 28, percebe-se um comportamento também similar ao observado no catalisador de rutênio, que também é um metal nobre. A sensibilidade da conversão em relação à temperatura é significativa, atingindo 100 % em valores também inferiores a 200 °C. Nessa caso, massa de

catalisador é 140 mg, vazão de 80 mL.min⁻¹ e a composição da alimentação é de 5%CO/5%O₂/He. De forma similar ao explicitado anteriormente, utilizando uma massa ainda menor do catalisador metálico e também menores proporções de oxigênio na entrada, os resultados mostraram-se ainda mais favoráveis para o catalisador produzido nesse trabalho.

Ademais, observa-se que para todos os catalisadores testados, nenhum apresentou atividade em temperaturas próximas a 120 °C, o que comprova a alta atividade do catalisador Ru/MWCNT apresentado neste trabalho.

As curvas de conversão de CO a CO₂ geralmente possuem formato de uma sigmoide ^[11], dessa forma, um termo bastante usado para comparar catalisadores é a temperatura de *light-off*, isto é, a temperatura na qual a conversão de CO alcança 50%. Dessa forma, quanto menor a temperatura de *light-off* de um catalisador, maior a sua atividade catalítica. A temperatura de *light-off* do catalisador de Ru produzido seria inferior a 120 °C, já que sob essa temperatura, ele atingiu 55% de conversão do CO.

Claramente, não é possível comparar os catalisadores existentes somente pela temperatura de *light-off*, visto que ela dependerá fortemente também das condições de ocorrência da reação (como concentração de reagentes no meio, temperatura, massa de catalisador). No entanto, para as condições testadas, percebe-se a alta atividade desse catalisador pelo baixo valor dessa temperatura.

Além disso, muito embora só tenham sido realizados dois testes alterando a massa do catalisador, foi perceptível a influência da transferência de massa no processo, já que a conversão de CO variou com a massa utilizada.

Outro ponto interessante é a constatação da baixa energia de ativação dessa reação com a introdução do catalisador de rutênio. Essa reação não ocorre sem a presença do catalisador, o que é justificável pela alta barreira energética. No entanto, a presença do catalisador de Ru foi vital para fazer com que ela ocorra com alta seletividade para o CO₂ e alta conversão dos reagentes a temperaturas baixas, superando inclusive o catalisador de platina suportado em alumina que é comumente utilizado.

5 Conclusões

O objetivo da parte inicial do trabalho era a síntese de catalisadores suportados para posterior aplicação na reação de oxidação do monóxido de carbono. Esse objetivo foi cumprido, conforme observado pela caracterização.

Durante a caracterização do nanotubo de carbono via Raman, constatou-se a existência de picos extras no espectro que não eram esperados, o que pode indicar a presença de impurezas no suporte. Além disso, verificou-se, com essa técnica, que de fato houve transformação dos nanotubos, com o aumento da razão entre a área dos picos G e D para os nanotubos impregnados, em relação ao suporte puro. A partir da análise, não foi possível concluir se havia ou não deposição de rutênio no nanotubo, até porque não foram encontrados vestígios do óxido (ausência de picos nas regiões esperadas).

A difração de raio-X forneceu outro indicador para o sucesso da síntese do catalisador, com a visualização de picos referentes ao Rutênio. Ainda que não apresentasse todas as fases do metal, conforme a literatura, o pequeno tamanho de partícula, calculado pela equação de Scherrer, justifica essa ausência, uma vez que as pequenas partículas podem estar abaixo do limite de leitura da difração. Porém, a técnica não fornece resultados definitivos sobre a presença ou não do rutênio.

Já a microscopia de transmissão eletrônica foi capaz de, finalmente, confirmar a deposição dos metais no suporte. Por fim, o tamanho de partículas encontrado concordou com o valor esperado pelo difratograma de raio-X.

No que diz respeito à oxidação do monóxido de carbono, testou-se apenas o catalisador referente à deposição externa de rutênio. Nos primeiros testes, percebeu-se uma alta taxa de conversão dos reagentes utilizados, mesmo em temperaturas relativamente baixas (200 °C). Frente a isso, inúmeras medidas foram tomadas para reduzir a taxa de reação e favorecer a análise de sensibilidade. A diluição dos reagentes, a redução da massa de catalisador e a redução da temperatura inicial de reação foram condições ímpares para reduzir a conversão do monóxido de carbono de 100 %, atingindo até o mínimo de 54,45 %. Por outro lado, independente das condições, o rendimento do dióxido de carbono manteve-se sempre maior do que 80 %, revelando grande afinidade do catalisador frente à reação principal.

Para trabalhos futuros, seria de interesse testar a atividade catalítica utilizando uma menor massa de catalisador, de forma a avaliar melhor a influência da transferência de massa. Como já previsto em literatura, a curva de conversão da reação de oxidação do CO apresenta um formato sigmoide em função da temperatura. Dessa forma, devia-se ter utilizados menores temperaturas iniciais de reação, além de controlar melhor o termopar do reator, a fim de obter pontos com menores valores de conversão.

REFERÊNCIAS

- 1 GUZMAN, J. A. Carbon monoxide poisoning. **Critical Care Clinics**, Elsevier, v. 28, n. 4, p. 537–548, Oct 2012. ISSN 0749-0704. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ccc.2012.07.007>>.
- 2 AGENCY), U. E. U. S. E. P. **Carbon Monoxide Emissions**. 2019. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/roe/indicator_pdf.cfm?i=10>.
- 3 SOLIMAN, N. Factors affecting co oxidation reaction over nanosized materials: A review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 2, p. 2395 – 2407, 2019. ISSN 2238-7854. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785418307117>>.
- 4 TAYLOR, K. C. Automobile catalytic converters. In: _____. **Catalysis: Science and Technology Volume 5**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984. p. 119–170. ISBN 978-3-642-93247-2. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-93247-2_2>.
- 5 FREUND, H.-J.; MEIJER, G.; SCHEFFLER, M.; SCHLÖGL, R.; WOLF, M. Co oxidation as a prototypical reaction for heterogeneous processes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 43, p. 10064–10094, 2011. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201101378>>.
- 6 QADIR, K.; KIM, S. M.; SEO, H.; MUN, B. S.; AKGUL, F. A.; LIU, Z.; PARK, J. Y. Deactivation of ru catalysts under catalytic co oxidation by formation of bulk ru oxide probed with ambient pressure xps. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 25, p. 13108–13113, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp402688a>>.
- 7 XANTHOPOULOU, G.; NOVIKOV, V.; KNYSH, Y.; AMOSOV, A. Nanocatalysts for low-temperature oxidation of co: Review. **Eurasian Chemico-Technological Journal**, v. 17, p. 17–32, 01 2015.
- 8 JOO, S. H.; PARK, J. Y.; RENZAS, J. R.; BUTCHER, D. R.; HUANG, W.; SOMORJAI, G. A. Size effect of ruthenium nanoparticles in catalytic carbon monoxide oxidation. **Nano Letters**, v. 10, n. 7, p. 2709–2713, 2010. PMID: 20568824. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl101700j>>.
- 9 IABLOKOV, V.; BARBOSA, R.; POLLEFEYT, G.; DRIESSCHE, I. V.; CHENAKIN, S.; KRUSE, N. Catalytic co oxidation over well-defined cobalt oxide nanoparticles: Size-reactivity correlation. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 10, p. 5714–5718, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01452>>.
- 10 ADIBI, P. T. Z. Studies of catalyst sintering during operating conditions. In: . [S.l.: s.n.], 2014.
- 11 LIMA, T. de M. **Oxidação de CO sobre catalisadores de Co e/ou Mn modificados com Mo e suportados em SBA-15 – Efeito do método de preparação e da presença de vapor de água e dióxido de enxofre na atividade catalítica**. Dissertação (Mestrado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, São Carlos, 2016.
- 12 GAO, F.; GOODMAN, D. W. Co oxidation over ruthenium: identification of the catalytically active phases at near-atmospheric pressures. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 14, p. 6688–6697, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C2CP40121E>>.
- 13 BERROCAL, G. J. P. **Preparação e caracterização de catalisadores de níquel suportado em óxido de zircônio e alumínio**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, São Paulo, 2005.

- 14 PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, v. 34, n. 3, p. 281 – 305, 1997. ISSN 0920-5861. The catalytic process from the laboratory to the industrial plant. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586196000557>>.
- 15 Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. , v. 354, p. 56–58, Nov 1991.
- 16 IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603–605, 1993. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/363603a0>>.
- 17 SEBASTIEN, N.; NICHOLAS, A. T.; JI-HEE, K.; XUAN, W.; WILLIAM, D. R.; ERIK, H. H.; YOGESWARAN, G.; CARY, L. P.; JUNICHIRO, K. **Springer Handbook of Nanotechnology: Single-Walled Carbon Nanotubes**. [S.l.: s.n.]. 105-135 p.
- 18 ÁKOS, K.; GÁBOR, K.; ZOLTÁN, K. **Springer Handbook of Nanotechnology: Multi-Walled Carbon Nanotubes**. [S.l.: s.n.], 2013. 148-168 p.
- 19 CENTER, I. W. T. E. **INTERNATIONAL ASSESSMENT OF RESEARCH AND DEVELOPMENT OF CARBON NANOTUBE MANUFACTURING AND APPLICATIONS**. Junho 2007. Acesso em: Nov/2019. Disponível em: <http://www.wtec.org/cnm/CNM_final_report.pdf>.
- 20 EATEMADI, A.; DARAEI, H.; KHANLOO, H. K.; KOUHI, M.; ZARGHAMI, N.; AKBARZADEH, A.; ABASI, M.; HANIFEHPOUR, Y.; JOO, S. Carbon nanotubes: Properties, synthesis, purification, and medical applications. **Nanoscale research letters**, v. 9, p. 393, 08 2014.
- 21 DONPHAI, W.; FAUNGNAWAKIJ, K.; CHAREONPANICH, M.; LIMTRAKUL, J. Effect of ni-cnts/mesocellular silica composite catalysts on carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 475, p. 16 – 26, 2014. ISSN 0926-860X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X14000167>>.
- 22 MONTEIRO-RIVIERE, N. A.; NEMANICH, R. J.; INMAN, A. O.; WANG, Y. Y.; RIVIERE, J. E. Multi-walled carbon nanotube interactions with human epidermal keratinocytes. **Toxicology Letters**, v. 155, n. 3, p. 377 – 384, 2005. ISSN 0378-4274. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378427404005065>>.
- 23 PORTER, D.; HUBBS, A.; MERCER, R.; WU, N.; WOLFARTH, M.; SRIRAM, K.; LEONARD, S.; BATTELLI, L.; SCHWEGLER-BERRY, D.; FRIEND, S.; ANDREW, M.; CHEN, B.; TSURUOKA, S.; ENDO, M.; CASTRANOVA, V. Mouse pulmonary dose- and time course-responses induced by exposure to multi-wall carbon nanotubes. **Toxicology**, v. 269, p. 136–47, 10 2009.
- 24 AGENCY), U. E. U. S. E. P. **Priscila Pereira Silva e Wendell Guerra**. 2012. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34_2/08-EQ-07-11.pdf>.
- 25 MEHRABADI, B. A.; ESKANDARI, S.; KHAN, U.; WHITE, R. D.; REGALBUTO, J. R. Chapter one - a review of preparation methods for supported metal catalysts. In: SONG, C. (Ed.). Academic Press, 2017, (Advances in Catalysis, v. 61). p. 1 – 35. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360056417300044>>.
- 26 PAN, X.; BAO, X. Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes. **Chem. Commun.**, The Royal Society of Chemistry, p. 6271–6281, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B810994J>>.
- 27 PAN, X.; BAO, X. The effects of confinement inside carbon nanotubes on catalysis. **Accounts of Chemical Research**, American Chemical Society, v. 44, n. 8, p. 553–562, Aug 2011. ISSN 0001-4842. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ar100160t>>.

- 28 FILHO, A. A. G. d. S.; FAGAN, S. B. Funcionaliza  de nanotubos de Carbono. **Química Nova**, scielo, v. 30, p. 1695 – 1703, 00 2007. ISSN 0100-4042. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000700037&nrm=iso>.
- 29 LIMA, L. H. F. de. **Síntese e caracterização de compósitos de nanotubos de carbono e nanop rt culas de prata e sua aplicação como substrato SERS**. Dissertação (Mestrado) — Instituto de química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- 30 POZENATO, C. A. **Efeitos da incorporação de nanotubos de carbono em elast mero fluorado para auxílio em eventos de descompressão do CO₂**. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- 31 SANTOS, A. R.; MENEZES, D. B.; ELLENA, J.; ANDRADE, M. B. APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN NA CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS PERTENCENTES A UMA GEOCOLE    O. **Química Nova**, scielo, v. 42, p. 489 – 496, 05 2019. ISSN 0100-4042. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422019004500489&nrm=iso>.
- 32 SARAIVA, G. D. **Espectroscopia Raman ressonante em nanotubos de carbono funcionalizados**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Ceará, 208.
- 33 SILVA, W. M.; RIBEIRO, H. A.; SEARA, L. M.; CALADO, H. A. D. R.; FERLAUTO, A. A. S.; PANIAGO, R. M.; LEITE, C. F.; SILVA, G. G. Surface properties of oxidized and aminated multi-walled carbon nanotubes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, scielo, v. 23, p. 1078 – 1086, 06 2012. ISSN 0103-5053. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532012000600012&nrm=iso>.
- 34 FARIA, D. L. A. de. **Entenda o que   espectroscopia Raman**. 2011. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf>.
- 35 CHATTERJEE, A. 8 - x-ray diffraction. William Andrew Publishing, Norwich, NY, p. 275 – 332, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815514374500114>>.
- 36 ASADABAD, M. A.; ESKANDARI, M. J. Transmission electron microscopy as best technique for characterization in nanotechnology. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, Taylor Francis, v. 45, n. 3, p. 323–326, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/15533174.2013.831901>>.
- 37 SCHMAL, M. **Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications**. [S.l.]: Springer International Publishing, 2016.
- 38 ZDROJEK, M.; GEBICKI, W.; JASTRZEBSKI, C.; MELIN, T.; HUCZKO, A. Studies of multiwall carbon nanotubes using raman spectroscopy and atomic force microscopy. In: **Functional Nanomaterials for Optoelectronics and other Applications**. [S.l.]: Trans Tech Publications Ltd, 2004. (Solid State Phenomena, v. 99), p. 265–268.
- 39 IVANOVA, M.; LAMPRECHT, C.; LOUREIRO, M.; HUZIL, J.; FOLDVARI, M. Pharmaceutical characterization of solid and dispersed carbon nanotubes as nanoexcipients. **International journal of nanomedicine**, v. 7, p. 403–15, 01 2012.
- 40 SHIH, Y.-T.; LEE, K.-Y.; HUANG, Y.-S. Electrochemical capacitance characteristics of patterned ruthenium dioxide-carbon nanotube nanocomposites grown onto graphene. **Applied Surface Science**, v. 294, p. 29 – 35, 2014. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433213024343>>.

- 41 ZHAO, X.; ANDO, Y. Raman spectra and x-ray diffraction patterns of carbon nanotubes prepared by hydrogen arc discharge. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 37, p. 4846–4849, 09 1998.
- 42 ABDULRAZZAK, F.; ALKAIM, A.; HUSSEIN, F. Behavior of x-ray analysis of carbon nanotubes. In: _____. [S.l.: s.n.], 2019. p. 90.
- 43 ROJAS, J.; TORO-GONZALEZ, M.; MOLINA-HIGGINS, M.; CASTANO, C. Facile radiolytic synthesis of ruthenium nanoparticles on graphene oxide and carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering: B**, v. 205, p. 28 – 35, 2016. ISSN 0921-5107. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092151071500269X>>.
- 44 LIU, S.; YU, B.; WANG, Z.; HU, J.; FU, M.; WANG, Y.; LIU, J.; GUO, Z.; XU, X.; DING, Y. Highly selective isomerization of cottonseed oil into conjugated linoleic acid catalyzed by multiwalled carbon nanotube supported ruthenium. **RSC Adv.**, The Royal Society of Chemistry, v. 9, p. 20698–20705, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C9RA02640A>>.
- 45 BOND, G. C. G. C. Book; Book/Illustrated. **Heterogeneous catalysis : principles and applications**. 2nd ed. ed. Oxford [Oxfordshire] ; New York : Clarendon Press, 1987. Includes index. ISBN 0198555261. Disponível em: <<http://www.gbv.de/dms/bowker/toc/9780198555261.pdf>>.
- 46 TESSONNIER, J.-P.; ERSEN, O.; WEINBERG, G.; PHAM-HUU, C.; SU, D. S.; SCHLÖGL, R. Selective deposition of metal nanoparticles inside or outside multiwalled carbon nanotubes. **ACS Nano**, v. 3, n. 8, p. 2081–2089, 2009. PMID: 19702319. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn900647q>>.
- 47 XIE, W.; ZHANG, Y.; LIEW, K.; LI, J. Effect of catalyst confinement and pore size on fischer-tropsch synthesis over cobalt supported on carbon nanotubes. **Science China Chemistry**, v. 55, n. 9, p. 1811–1818, 2012. ISSN 1869-1870. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11426-012-4727-2>>.
- 48 TECHNICAL Data Sheet NC3100. Acesso em 14.03.2020. Disponível em: <<https://www.nanocyl.com/wp-content/uploads/2016/02/Technical-Data-Sheet-NC3100-V05.pdf>>.
- 49 REDDY, B.; RAO, K.; BHARALI, P. Copper promoted cobalt and nickel catalysts supported on ceria/alumina mixed oxide: Structural characterization and CO oxidation activity. **Industrial Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES**, v. 48, 09 2009.
- 50 GAIOTO, C. C. **OXIDAÇÃO SELETIVA DE CO EM CORRENTE RICA DE H₂ UTILIZANDO ÓXIDOS MISTOS PROMOVIDOS COM PLATINA**. Dissertação (Mestrado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro, 2016.