



PI 07011903

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0701190-3

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0701190-3

(22) Data do Depósito: 11/06/2007

(43) Data da Publicação do Pedido: 20/10/2009

(51) Classificação Internacional: B82B 3/00; C01B 31/02

(54) Título: MÉTODO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO UTILIZANDO ESPONJA DE LÃ DE AÇO COMERCIAL COMO CATALISADOR

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, CGC/CPF: 75095679000149. Endereço: Rua Dr. Faivre, 405, 1º andar, Centro, Curitiba, Paraná, Brasil (BR/PR).

(72) Inventor: ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN; HUMBERTO KOCH BORGES

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 11/06/2007, observadas as condições legais.

Expedida em: 1 de Março de 2016.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira

Diretor de Patentes



“MÉTODO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO UTILIZANDO ESPONJA DE LÃ DE AÇO COMERCIAL COMO CATALISADOR”

[001] Descreve método de método de decomposição química de hidrocarbonetos que utiliza esponja de lã de aço comercial, tipo Bombril®, como catalisador na síntese de nanotubos de carbono através da decomposição catalítica de hidrocarbonetos.

[002] Os nanotubos de carbono (NTC) representam uma das diversas formas alotrópicas do carbono, e foram descobertos em 1991 como subproduto da síntese dos fulerenos. Este material se caracteriza por uma estrutura formada por uma ou várias folhas de grafeno enroladas de forma concêntrica, apresentando diâmetro nanométrico, comprimento micrométrico e cavidade interna oca. O grafeno consiste em um arranjo bidimensional formado por hexágonos de átomos de carbono sp^2 , cujo empilhamento origina a estrutura do grafite.

[003] Do ponto de vista estrutural, os NTC podem ser divididos em dois grupos:

[004] i) nanotubos de carbono de camadas múltiplas (MWNT), constituídos de diversas camadas concêntricas de grafeno espaçadas umas das outras por aproximadamente 0,34 nm, de maneira análoga à separação existente entre os planos (002) do grafite, e

[005] ii) nanotubos de carbono de camada única (SWNT), formados pelo enrolamento de uma única folha de grafeno.

[006] Nanotubos de carbono apresentam propriedades muito interessantes e conseqüentemente um grande número de possibilidade de aplicações tecnológicas. Nanotubos de carbono possuem ligações químicas C-C como as observadas em uma folha de grafeno. Essas ligações são, provavelmente, as mais fortes conhecidas na natureza, o

que faz com que estes materiais sejam considerados como aqueles com maior resistência mecânica conhecida.

[007] A condutividade térmica do diamante e do grafite é bem conhecida e com valor bastante elevado. Entretanto a condutividade dos nanotubos de carbono é muito superior. Hoje se sabe que os nanotubos de carbono são os materiais que apresentam a maior condutividade térmica conhecida.

[008] As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono são dependentes do diâmetro e da quiralidade que os tubos apresentam. A maneira como a folha de grafeno foi enrolada influencia diretamente na posição da banda de valência e da banda de condução, fazendo com que os NTC apresentem comportamento metálico ou semicondutor.

[009] A excelente resistência mecânica que os nanotubos de carbono apresentam faz com que estes materiais sejam utilizados como reforço mecânico em materiais esportivos, roupas para fins militares, construção civil, indústria aeroespacial, indústria automotiva, etc.

[010] Nanotubos de carbono também podem ser utilizados em lâmpadas incandescentes, diodos, transistores, tubos de raios catódicos, displays de emissão de campo, sondas para microscopia de força atômica, armazenadores de hidrogênio para células combustíveis, sensores e biosensores, e em diversos outros dispositivos.

[011] Vários métodos de preparação de nanotubos de carbono são conhecidos. Os principais e mais utilizados são: arco elétrico, vaporização por laser, HiPCo e decomposição catalítica de hidrocarbonetos. O método do arco elétrico se baseia numa corrente entre dois eletrodos de grafite, e não usa catalisador metálico. É um método que produz amostras impuras mas com boa qualidade estrutural. O método de vaporização por laser também não usa catalisador, e está baseado na evaporação de grafite por um feixe de laser de alta energia. O método HiPCo se baseia na decomposição térmica de CO na presença de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, e é um bom método para produção de nanotubos de paredes simples.

[012] De todos os métodos propostos, o método da decomposição química de hidrocarbonetos é o mais promissor, e produz amostras em grande quantidade. Este método consiste na pirólise de um precursor de carbono (hidrocarbonetos como metano, benzeno, xileno, tolueno, acetileno; álcoois; CO, etc.), na presença de um catalisador metálico (geralmente ferro, cobalto ou níquel), em condições adequadas de temperatura (500-1200 °C), atmosfera (argônio ou mistura de argônio/ H_2 ou nitrogênio puro ou hidrogênio puro ou em mistura com qualquer outro gás) e taxa de aquecimento. Através deste método é possível a obtenção de nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) ou múltipla (MWNT), nanotubos com alto ou baixo grau de grafitação, com alta ou baixa pureza, nanotubos alinhados (uns em relação aos outros) ou desalinhados, sendo que todas estas características podem ser moldadas através do controle das condições experimentais. A presença de um catalisador metálico é indispensável neste processo de decomposição de hidrocarbonetos, uma vez que na sua ausência não ocorre a formação de nanotubos de carbono. Fatores como tipo do metal, tamanho e forma da partícula

metálica, suporte do catalisador, entre outros, têm influência direta nas características do nanotubo de carbono obtido. Desta forma, um dos fatores mais estudados neste processo corresponde exatamente ao preparo e performance do catalisador.

[014] O documento de patente WO2006083357 revela método de preparação de nanotubos utilizando um corpo ou objeto unitário de aço inoxidável como catalizador que se comparados com a "lã de aço" apresenta baixa atividade catalítica no processo de decomposição de hidrocarbonetos e consequente formação de nanotubos de carbono. O equipamento e método de preparação é distinto do método descrito neste relatório.

[015] O documento de patente US6979433 revela método de preparação de nanotubos utilizando, como catalizador, uma sonda(30) de malha ou tela de aço inoxidável(32) de difícil fabricação e que se comparados com a "lã de aço" apresenta baixa atividade catalítica no processo de decomposição de hidrocarbonetos e consequente formação de nanotubos de carbono. O equipamento e o método de preparação, embora utilize o mesmo princípio da decomposição química de hidrocarbonetos, é distinto do método descrito neste relatório.

[016] O documento de patente US7160531 revela método contínuo de preparação de nanotubos utilizando na decomposição química de hidrocarbonetos um catalisador metálico tipo ferraceno e equipamento específico. O equipamento e o método de preparação, embora utilize o mesmo princípio da decomposição química de hidrocarbonetos, é distinto do método descrito neste relatório.

[017] A invenção, revelada neste relatório, compreende a utilização de esponja de lã de aço comercial (como por exemplo o Bombril®) como catalisador na síntese de NTC, através do método de

decomposição catalítica de hidrocarbonetos, citando como exemplos a preparação de nanotubos de carbono através da pirólise de benzeno a 700 e 900 °C, sob atmosfera de argônio ou nitrogênio puro ou hidrogênio puro ou em mistura com qualquer outro gás, na presença de Bombril® como catalisador. A inovação, portanto, está baseada em um método que utiliza um tipo de catalisador, barato, comercialmente disponível, e de fácil acesso. A sua utilização, para substituir catalisadores normalmente constituídos de nanopartículas metálicas, que são de difícil produção e envolvem alto custo, certamente acarretará em barateamento de todo o processo.

[018] As vantagens da utilização de esponja de lã de aço comerciais como catalisador na síntese de nanotubos de carbono são as seguintes: i) esponjas de lã de aço comerciais apresentam aproximadamente 99% de ferro metálico em sua composição, e o ferro apresenta alta atividade catalítica no processo de decomposição de hidrocarbonetos e consequente formação de nanotubos de carbono; ii) possibilidade de produção de um material extremamente tecnológico, como o nanotubos de carbono, a partir de um catalisador comercial e de baixíssimo custo.

[019] O método consiste na pirólise de um precursor de carbono na presença do catalisador metálico, do tipo esponja de lã de aço comercial, em condições adequadas de temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera.

[020] A figura 1 mostra o equipamento utilizado para realizar o método de decomposição química de hidrocarbonetos, utilizando Bombril® como catalisador metálico, benzeno como precursor de carbono e temperaturas de pirólise de 700 e 900 °C.

[021] As Figuras 2 e 3 apresentam um conjunto de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) referentes às amostras obtidas a 700 (Figura 2) e 900 °C (Figura 3) respectivamente.

[022] EXEMPLO 1: revela a Síntese de Nanotubos de Carbono utilizando lâ aço, tipo Bombril®, como catalisador metálico, benzeno como precursor de carbono e temperaturas de pirólise de 700 e 900 °C.

[023] O aparato experimental utilizado neste exemplo está esquematizado na Figura 1. O Bombril® foi colocado em regiões distintas dentro de um tubo de quartzo (36 mm de diâmetro, 750 mm de comprimento) e introduzido em um forno tubular com duas zonas independentes de aquecimento (F1 e F2). A este tubo de quartzo foi conectado um frasco contendo o precursor de carbono (benzeno), que já estava conectado a um cilindro de argônio ou nitrogênio puro ou hidrogênio puro ou em mistura com qualquer outro gás. Por este sistema foi deixado passar um fluxo contínuo de argônio ou nitrogênio puro ou hidrogênio puro ou em mistura com qualquer outro gás (150 mL.min⁻¹) por 20 minutos, para a remoção de oxigênio.

[024] Em seguida, iniciou-se o aquecimento do forno a uma taxa de 50 °C.min.⁻¹. Quando a temperatura final foi atingida (700 ou 900 °C), liberou-se a passagem de argônio ou nitrogênio puro ou hidrogênio puro ou em mistura com qualquer outro gás pelo frasco contendo o precursor, gerando vapores que foram arrastados pelo fluxo de gás para dentro do tubo. O tempo de passagem de vapor do precursor foi de 30 minutos e após este período o sistema se manteve na respectiva temperatura de pirólise (700 ou 900 °C) por uma hora, onde posteriormente foi desligado e resfriado à temperatura ambiente sob fluxo de argônio ou nitrogênio puro ou hidrogênio puro ou em mistura com qualquer outro gás. Logo após, o material foi retirado do tubo de quartzo e observou-se na maioria dos casos o depósito de um sólido

preto característico de carbono sobre o catalisador. Estas amostras foram submetidas a um tratamento ácido ($\text{HCl } 2 \text{ mol.L}^{-1}$) com aquecimento e agitação, para a eliminação do catalisador (e de possíveis óxidos formados durante o processo de síntese). Ao final do processo de dissolução do Bombril® (aproximadamente 2h e 30 min), o sólido preto (insolúvel ao meio ácido) estava suspenso em uma solução amarelada característica de Fe(III) (proveniente do ferro metálico presente no Bombril®). O material insolúvel foi centrifugado, isolado, lavado e colocado na estufa a uma temperatura de aproximadamente 60°C por 72 horas. Após este período o material isolado foi guardado à temperatura ambiente e caracterizado por diferentes técnicas.

[025] As Figuras 2 e 3 apresentam um conjunto de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) referentes às amostras obtidas a 700°C (Figura 2) e 900°C (Figura 3) respectivamente. Através das imagens pode-se observar claramente a presença de grande quantidade de NTCs em ambas as amostras, o que atesta a viabilidade da utilização da esponja de lã de aço comercial como catalisador na síntese de NTC através do método de decomposição catalítica de hidrocarbonetos.

REIVINDICAÇÕES

1. **"Método de preparação de nanotubos de carbono utilizando esponja de lã de aço comercial como catalisador"** onde a síntese de Nanotubos de Carbono utiliza aço inoxidável a granel como catalisador metálico, e benzeno como precursor de carbono e temperaturas de pirólise de 700 e 900 °C, caracterizado pelo aço inoxidável a granel ser colocado em regiões distintas dentro de um tubo de quartzo de 36 mm de diâmetro e 750 mm de comprimento; e o tubo de quartzo estar introduzido em um forno tubular com duas zonas independentes de aquecimento; e o tubo de quartzo estar conectado em um frasco contendo o precursor de carbono (benzeno), que está conectado a um cilindro de argônio; e por este sistema é deixado passar um fluxo contínuo de argônio ($150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) por 20 minutos;

2. **"Método de preparação de nanotubos de carbono utilizando esponja de lã de aço comercial como catalisador"**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo método compreender as etapas de:

- Iniciar o aquecimento do forno a uma taxa de $50 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até a temperatura final atingir 700 e 900 °C;
- Liberar a passagem de argônio pelo frasco contendo o precursor;
- Arrastar os vapores gerados pelo fluxo de gás, para dentro do tubo.
- Manter o tempo de passagem de vapor do precursor por 30 minutos;
- Após este período o sistema ser mantido na respectiva temperatura de pirólise (700 e 900 °C) por uma hora;

- Posteriormente ser desligado e resfriado à temperatura ambiente sob fluxo de argônio;
- Logo após, o material ser retirado do tubo de quartzo;
- Pegar o sólido preto característico de carbono depositado sobre o catalisador e submeter a um tratamento ácido ($\text{HCl } 2 \text{ mol.L}^{-1}$) com aquecimento e agitação por um período de 2 horas e 30 minutos, aproximadamente;
- O sólido preto (insolúvel ao meio ácido) resultante, suspenso em uma solução amarelada característica de Fe(III) , é centrifugado, isolado, lavado e colocado na estufa a uma temperatura de aproximadamente 60°C por 72 horas;
- Isolar e guardar o material resultante à temperatura ambiente.

3. **“Método de preparação de nanotubos de carbono utilizando esponja de lã de aço comercial como catalisador”**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo aço inoxidável a granel utilizado como catalisador metálico ser *LÃ DE AÇO, tipo Bombril®*.

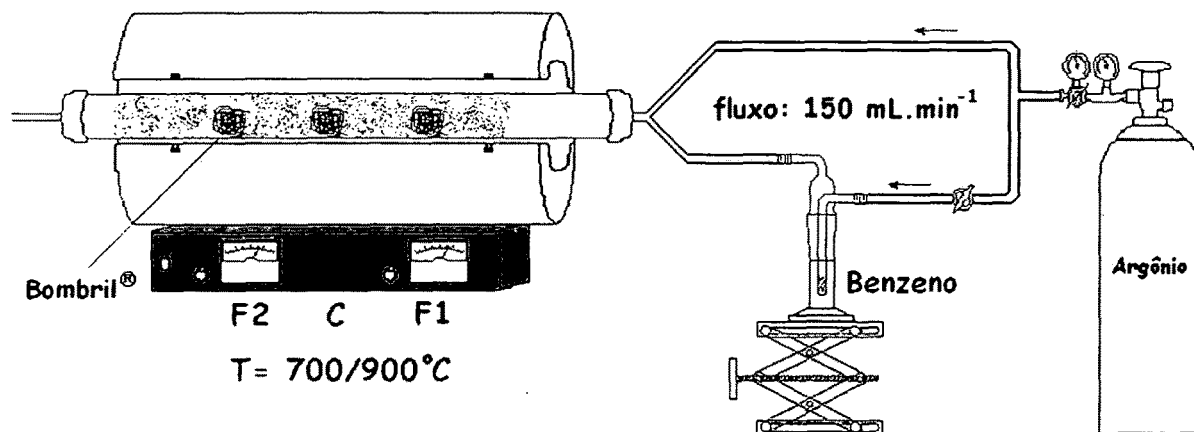
4. **“Método de preparação de nanotubos de carbono utilizando esponja de lã de aço comercial como catalisador”**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo frasco contendo o precursor de carbono (benzeno), estar conectado a um cilindro de nitrogênio puro ou em mistura com qualquer outro gás;

5. **“Método de preparação de nanotubos de carbono utilizando esponja de lã de aço comercial como catalisador”**, de

acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo frasco contendo o precursor de carbono (benzeno), estar conectado a um cilindro de hidrogênio puro ou em mistura com qualquer outro gás;

DESENHOS

Figura 1



5

Figura 2

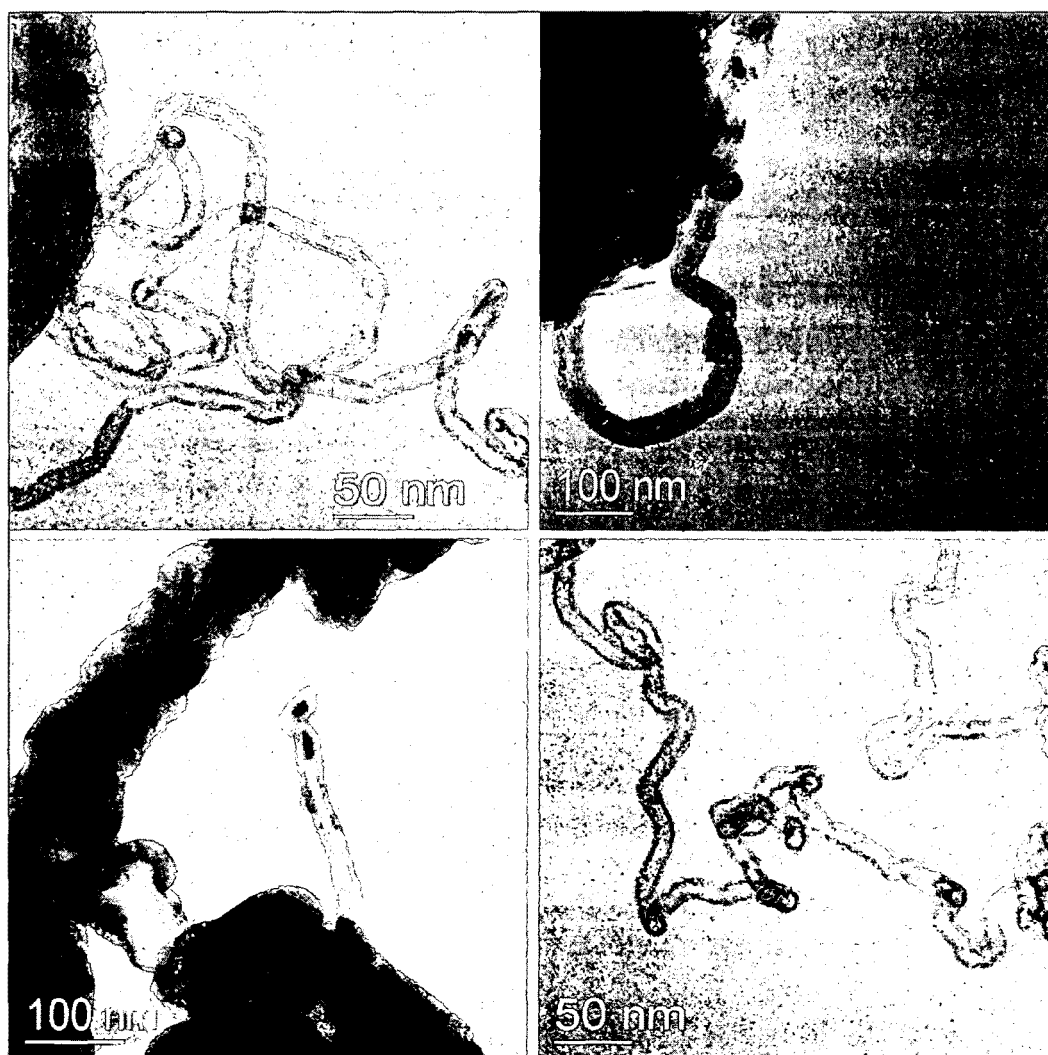
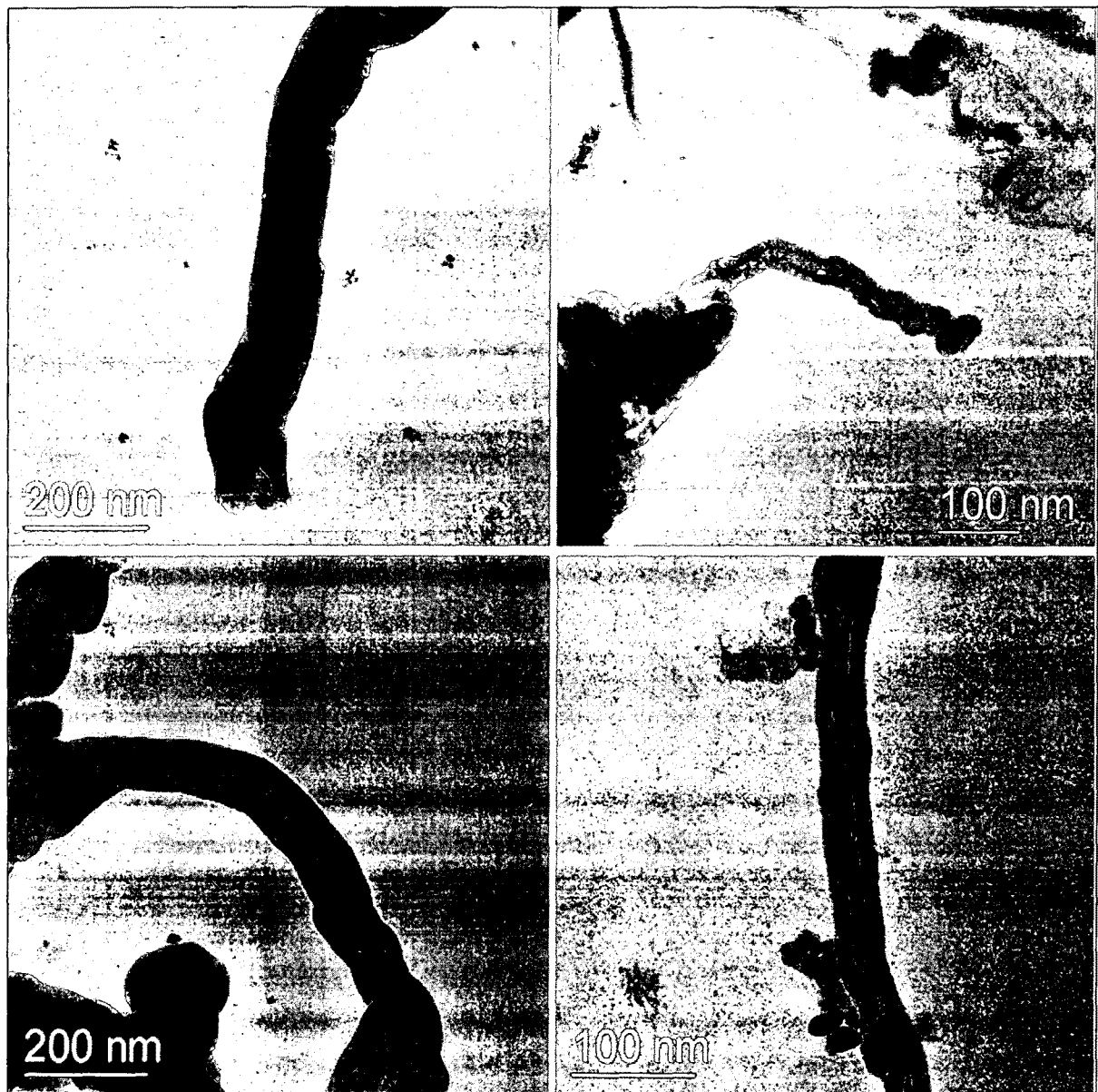


Figura 3



RESUMO

“MÉTODO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO UTILIZANDO ESPONJA DE LÃ DE AÇO COMERCIAL COMO CATALISADOR”

5 Esta invenção descreve a utilização de esponja de lã de aço comercial (como por exemplo, Bombril[®]) como catalisador na síntese de nanotubos de carbono através da decomposição catalítica de hidrocarbonetos, visando a obtenção destes materiais com custo reduzido.