

5. Resultados e Discussão.

5.1. Amostras de MgO/Ni e MgO

5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura do MgO/Ni e MgO

As imagens de MEV obtidas das amostras após o tratamento térmico mostraram que o material é um aglomerado de nanopartículas com poros de diferentes tamanhos que é mostrado na Figura 42 e Figura 43. Esta porosidade é causada pela eliminação de PVA do sistema por calcinação. Pode-se observar que a estrutura do material está composta por aglomerados pequenos em forma de algodão que estão enlaçados uns com outros formando aglomerados maiores.

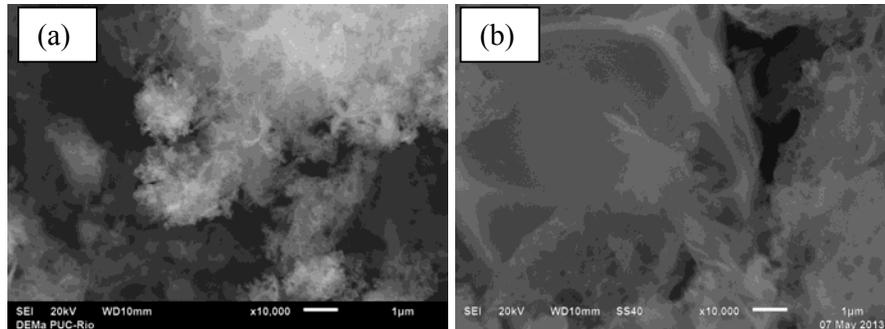


Figura 42 (a) Imagem da amostra com 10%Ni/ 90%Mg, (b) imagem da amostra com 100% MgO. Após a tratamento térmico a 600°C e 2 h com uma amplificação de X10.000.

Na figura 42 pode-se observar que a estrutura do material é formada por pequenas folhas muito finas que se entrecruzam entre eles formando aglomerados muito maiores, também foi analisado pelo MEV as quatro séries de síntese onde houve variação dos parâmetros de processamento, as imagens são apresentadas na figura 43.

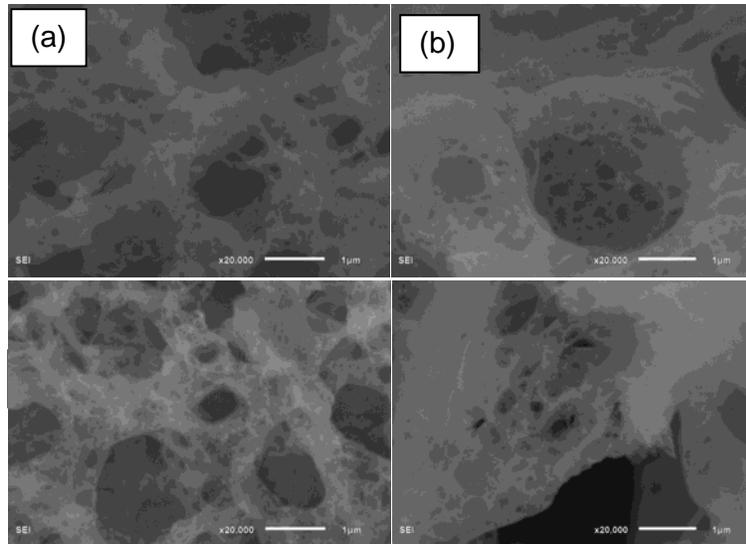


Figura 43 (a) Imagem mudando relação de PVA/ Água de 1/12 para 1/18, (b) imagem com 1h de calcinação, (c) imagem com PVA/água=1/18 e adição de surfactante (SDS), (d) imagem similar a figura 56a só mudando o tempo de adição do níquel que foi 6 horas após a formação do Sol.

Na série de imagens apresentada na Figura 43, pode-se observar que material apresenta uma estrutura compacta com poros pequenos dentro dos aglomerados e poros de maior tamanho que separam os aglomerados. As imagens anteriores apresentam uma estrutura considerada um aerogéis, além a não existir uma definição uniforme do término aerogéis, é uma característica importante que quase todos os aerogéis relatados são derivados do gel úmido através do processo Sol-Gel. As imagens feitas indicam que não é possível fazer uma análise quantitativa do tamanho das nanopartículas, mesmo com aumento maior, porque as partículas formam aglomerados sem uma estrutura definida. Baseado no tamanho dos poros obtidos pelo análise BET e fazendo a comparação na Tabela 7 podemos verificar que o tamanho dos poros corresponde à faixa de um aerogel mesoporosos.

Tabela 7 Tabela de comparação entre os valores teóricos (K.S.W.SING, D.H.EVERETT, *et al.*, 1985) e os valores obtidos das amostras.

Tipo de poro	Tamanho dos poros1	Tamanho do poro da amostra (BET)
Macroporos	>50nm (0.05μm)	
Mesoporos	2 nm ate 50 nm	12.38nm
Microporos	< 2nm	

5.1.2. Análise BET

As isotermas obtidas pelo método de análise superficial BET das amostras de MgO/Ni, nas sínteses #1 e #4 apresentam as isotermas de tipo IV como pode-se observar na Figura 44 e Figura 45.

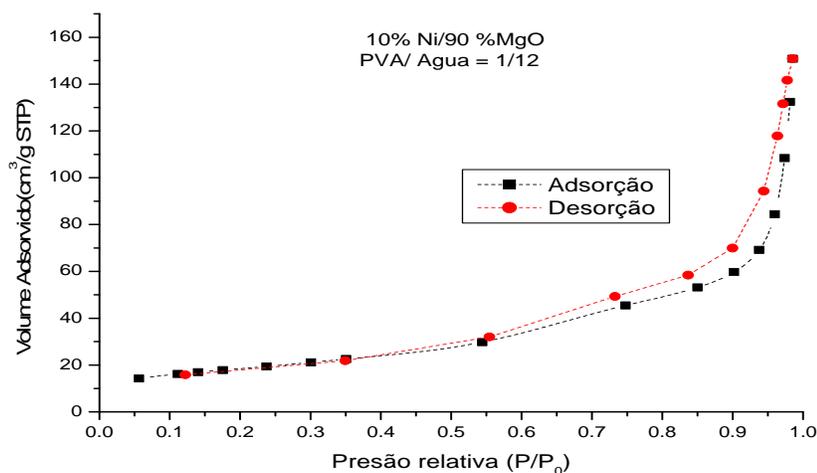


Figura 44 Isoterma de adsorção e de sorção de nitrogênio sobre a amostra de 10%Ni / 90%Mg com uma relação de PVA/ Água de 1/12.

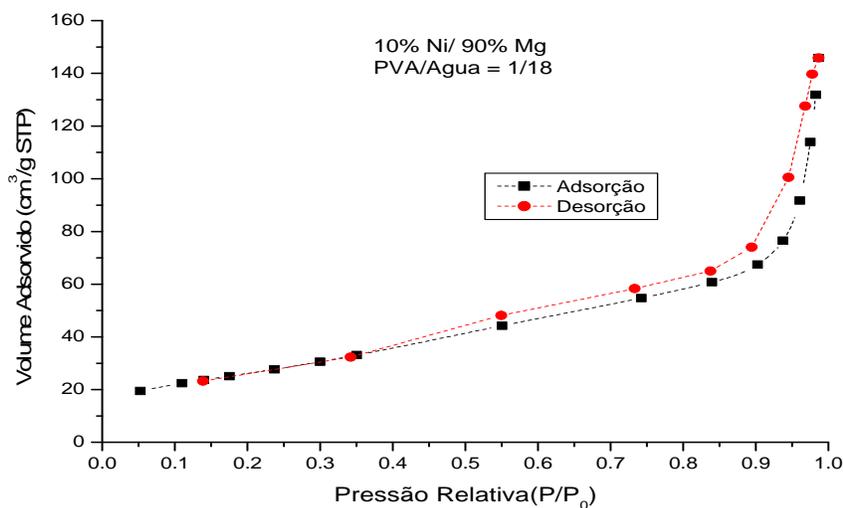


Figura 45 Isoterma de adsorção e de sorção de nitrogênio sobre a amostra de 10%Ni / 90%Mg com uma relação de PVA/ Água de 1/18.

De acordo com a IUPAC as isotermas das sínteses #1 e #4 com relação de PVA/água de 1/12 e 1/18 são do tipo IV estas isotermas são característica de sólidos mesoporosos, onde se produz absorção em multicamada e é refletida na parte central da isoterma ascendente a medida que são adsorvidos mais camadas sobre a superfície do sólido (K.S.W.SING, D.H.EVERETT, *et al.*, 1985).

A característica principal neste tipo de isoterma é a presença dos ciclos de histerese que é formado porque as curvas de adsorção e dessorção são não coincidentes, as duas sínteses apresentam ciclos de histerese de tipo H3, que normalmente é apresentado por sólidos compostos por agregados ou aglomerados de partículas com fendas em forma de poros com tamanho e estrutura não uniforme.

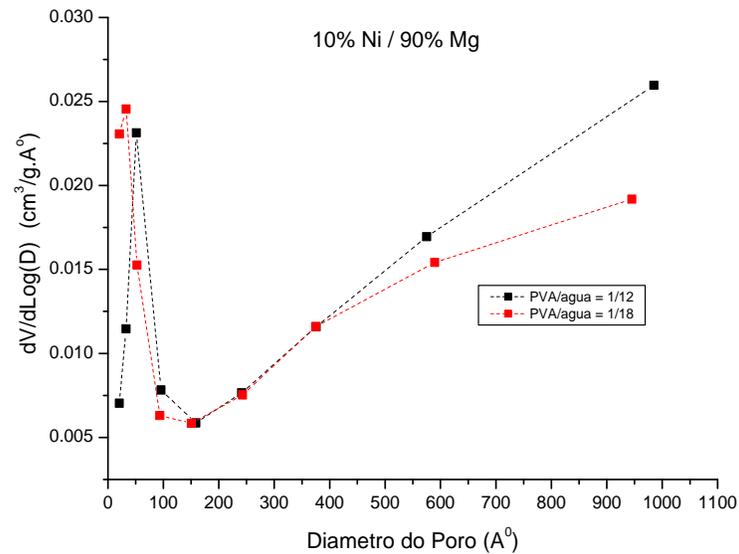


Figura 46 Distribuição de tamanho de poro das amostras de 10% Ni / 90% Mg, determinada a partir das isotermas de adsorção na escala semi-logarítmica, pela técnica BJH.

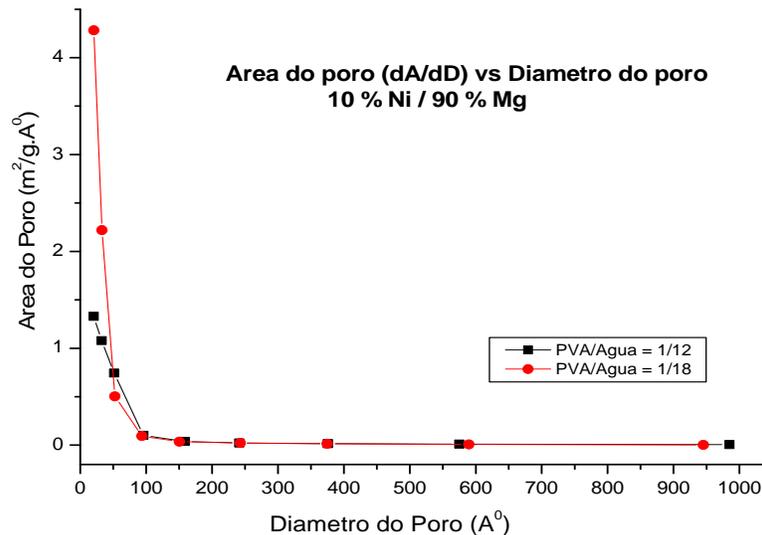


Figura 47 Distribuição de área superficial do poro das amostras de 10% Ni / 90% Mg, determinada a partir das isotermas de adsorção, pela técnica BJH

A amostra de 10%Ni/90%Mg na Figura 46 apresenta um pico bem pronunciado na faixa do diâmetro menor que 100 Å, onde predomina os poros com raio aproximado de 50 Å, isto pode ser indicativo da adsorção nas camadas mais profundas do aglomerado onde a acumulação evita uma boa absorção. Quando o diâmetro do poro é maior que 100 Å, o volume dos poros aumenta indicando a presença de macroporos. É preciso ressaltar que a amostra com relação PVA/Água de 1/18 apresenta uma maior absorção quando o diâmetro é menor que 100Å, também é possível observar na Figura 47, que a amostra com relação PVA/água de 1/18 apresenta área superficial muito maior que a amostra com relação PVA/Água de 1/12. Isso pode ser explicado pelo aumento da água que favorece a força de hidrólise que gera uma grande quantidade de partículas pequenas. Quando o tamanho dos poros é maior que 100 Å a amostra com relação PVA/água de 1/12 apresenta uma maior adsorção que indica a formação de partículas com maior tamanho que é esperado já que uma menor quantidade de água gera uma menor força de hidrólise formando partículas de maior tamanho e poros de maior tamanho.

Os valores obtidos pela análise BET e distribuição de poros por BJH são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 Área superficial, volume do poro e tamanho do poro amostras de 10%Ni/90%Mg, determinadas a partir das isotermas de adsorção.

10%Ni/90%Mg			
PVA/Água	S _{BET} (m ² /g)	Volume do Poro (cm ³ /g)	Tamanho do Poro (Å)
1/12	66.13	0.23	123.85
1/18	94.98	0.23	85.90

Após a fazer o análise do tipo da isoterma e tamanho do poro podemos concluir que as amostras de 10%Ni/90%Mg são sólidos mesoporosos com uma distribuição de tamanho de poros não uniforme, isto devido à tendência do material para formar aglomerados.

5.1.3. DR-X das amostras de MgO/Ni e MgO.

Deste tipo de catalisador foram feitas oito sínteses que foram tratadas

termicamente a 600°C por 2 horas. Só na síntese #2 o tempo de calcinação foi de 1 hora, nas outras amostras foram variados outros parâmetros como concentração do metal ativo, relação de PVA/água e momento da adição do metal ativo. Na Figura 48 é apresentada a difração da síntese #1.

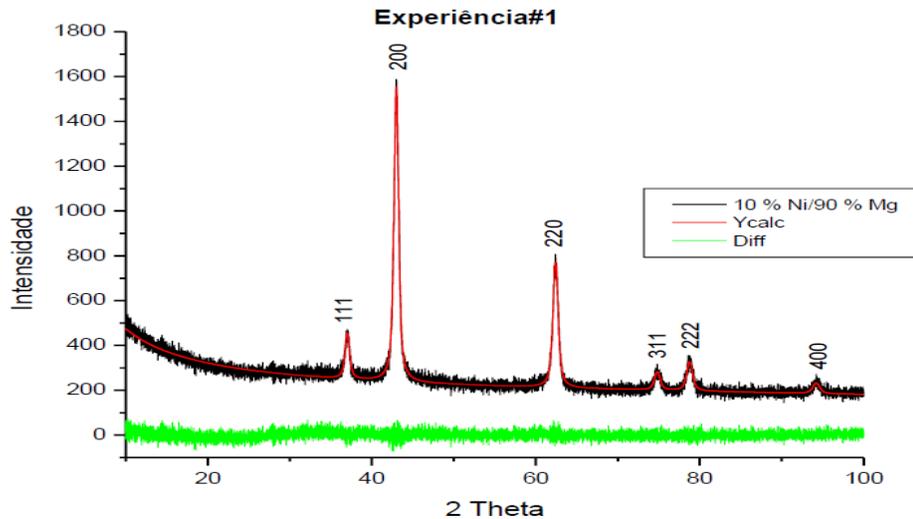


Figura 48 Difratoograma da síntese #1 com 10%Ni/90%Mg analisado no software topas 4.2.

Na Figura 48 é mostrado o ajuste feito com o software Topas, onde a linha vermelha representa o valor ajustado, a linha preta o padrão experimental e a linha verde a diferença entre ajustado e experimental para a síntese #1. As sínteses onde foram variados os parâmetros de síntese também foram analisadas pelo software Topas 4.2, os difratogramas são apresentados na Figura 49.

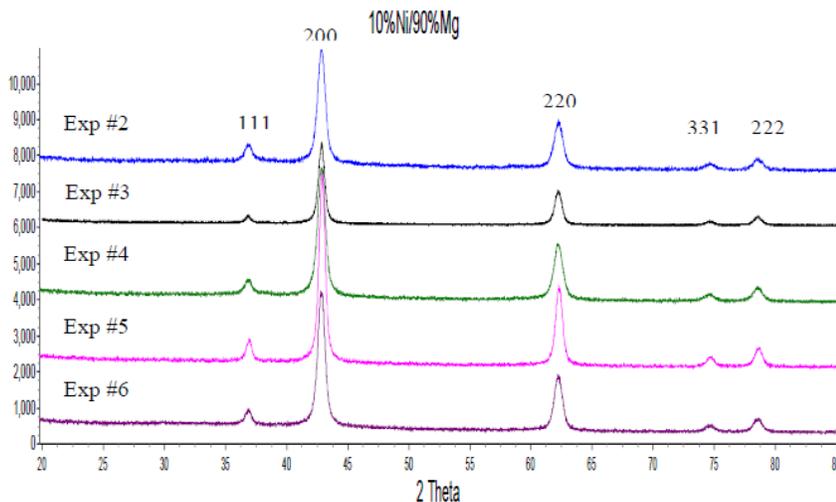


Figura 49 Difratoogramas da amostra de MgO/Ni variando os parâmetros da síntese, foram analisadas pelo software topas 4.2, amostrando os picos e planos de difração.

Em todas as sínteses foram variados os parâmetros de síntese e mantida constante a relação de 10%Ni/90%Mg. Na síntese #2 foi variado o tempo de calcinação de 2 horas para 1 hora e o padrão de difração não mudou apresentando os mesmos picos e planos de difração que a síntese #1 com 10%Ni/90%Mg. Na síntese #3 não foi utilizado níquel, o padrão de difração é só de MgO, que também apresenta os mesmos planos e picos de difração que os anteriores. No caso da síntese #4 que foi variado a relação de PVA/água de 1/12 para 1/18, o padrão de difração é igual às experiências anteriores. Na síntese #5 e síntese #6 a relação de PVA /Água é de 1/18, a diferença entre elas é que para a síntese #5 a adição de níquel foi 6 horas após a formação do Sol, e na síntese #6 foi usado surfactante dodecil sulfato sódico (SDS) e o níquel foi adicionado 18 horas após a formação do Sol. As demais sínteses apresentam os mesmos picos e planos de difração que as sínteses anteriores, isso indica que o padrão de difração não foi alterado indicando a formação de só um material em todas as sínteses. Além das sínteses com variações nos parâmetros de síntese foram feitas duas sínteses adicionais com relação de 5%Ni/90%Mg e 15%Ni/ 85%Mg. Nestas sínteses a relação de PVA/água é de 1/18, foram feitas com objetivo de analisar a influência da concentração do níquel no padrão de difração do MgO/Ni. Os difratogramas destas sínteses são apresentados na Figura 50.

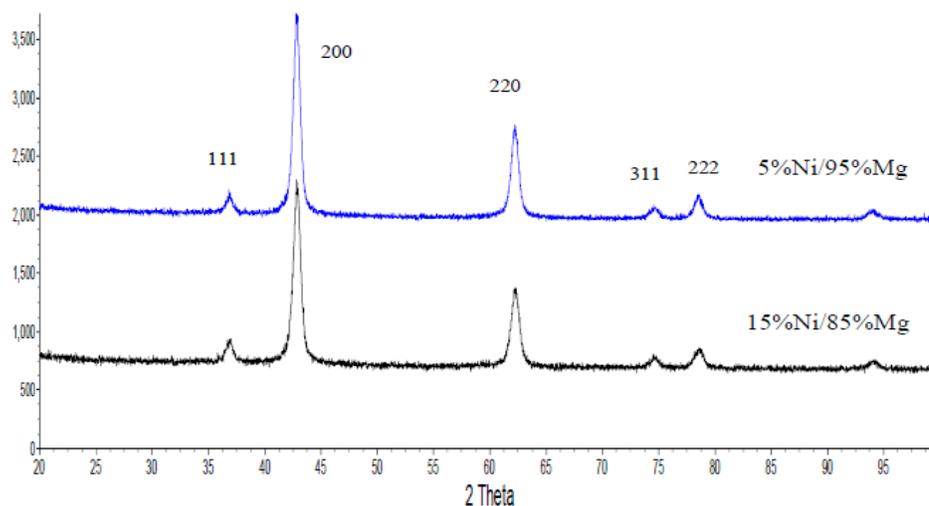


Figura 50 Difratograma da síntese #7 com uma relação de 5%Ni/ 95%Mg, e síntese #8 com relação 15%Ni/85%Mg, analisada pelo software Topas.

Pode-se observar que as amostras com relação de 5%Ni/95%Mg e

15%Ni/90%Mg que apresentam os mesmos picos e planos de difração que as demais sínteses confirmando a presença de um material com uma estrutura só. Os planos de difração (h, k, l) são: (1, 1, 1) em 36.45°, (2, 0, 0) em 43.11°, (2, 2, 0) em 62.45°, (3, 1, 1) em 74.60° e (2, 2, 2) em 78.65° e foram, atribuídos ao padrão de difrações de MgO. Este padrão de difração também foi observado por (G.DERCZ, K.PRUSIK, *et al.*, 2009). Pode-se concluir que as amostras dos sistemas MgO/Ni e MgO formaram um material cristalino com presença de só uma fase. A qualidade dos ajustes foi avaliada através dos parâmetros GOF, Rp, Rwp de cada ajuste que são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 Parâmetros de avaliação do ajuste pelo software Topas, baseado no método de Rietveld.

Síntese	10% Ni / 90% Mg			
	Relação PVA / água	Rp	Rwp	GOF
#1	1/12	5.07	6.43	1.05
#2	1/12	3.64	4.60	1.25
#3	1/12	7.33	9.74	1.07
#4	1/18	3.98	5.10	1.23
#5	1/18	3.58	4.55	1.09
#6	1/18	4.18	5.32	1.26
Síntese	Relação PVA/ água = 1/18			
#7	5%Ni/95%Mg	6.39	8.42	1.02
#8	15%Ni/85%Mg	5.15	6.61	1.02

5.1.3.1. Fases Presentes

As difrações de raios-X das seis sínteses com relação em massa de 10%Ni-90%Mg constante, apresentam picos e planos de difração (h, k, l) coerente com uma estrutura do tipo MgO, que indica presença de uma solução sólida formada por óxido de níquel e magnésio numa estrutura só, como é apresentado na Figura 51.

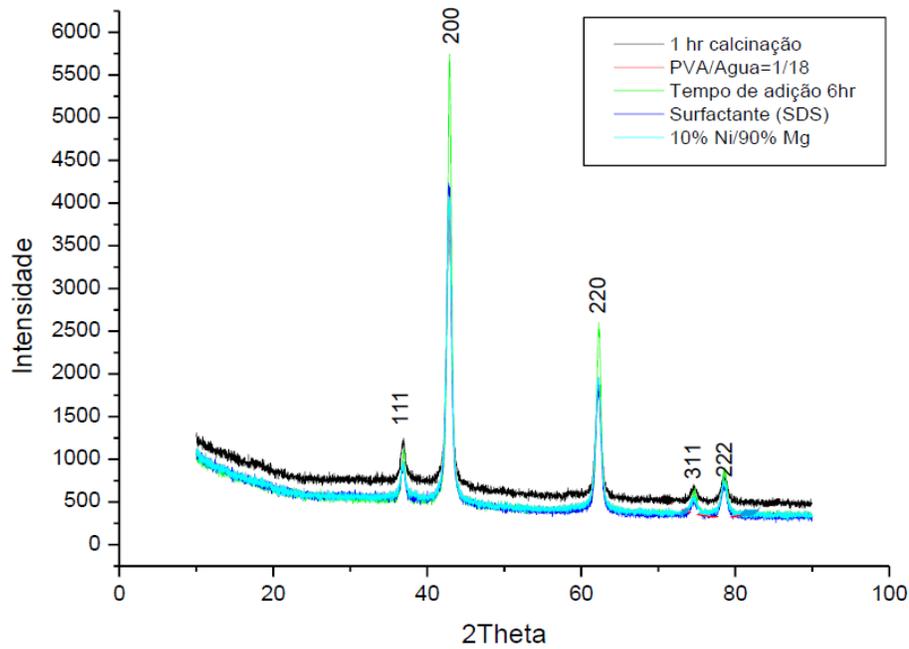


Figura 51 Difratomogramas das seis primeiras sínteses, amostrando a presença de uma fase única formada por (Ni,Mg)O.

Este tipo de solução sólida também foi reportado por (MESHKANI e REZAEI, 2011) para misturas de 5% e 7% de níquel. Ele observou que na difração de 10%Ni+90%MgO a presença dois picos muito pequenas, mas eles mudaram para picos com maior intensidade que atribuiu à formação de uma solução sólida de 10%Ni/MgO, nas amostras foram reportado a presença de uma fase mista (Mg,Ni)O para as seis primeiras amostras. A amostra onde foi variado o percentual de níquel para 5%Ni/95%Mg, também apresenta uma padrão de picos similar ao padrão na Figura 51, confirmando a presença de uma só fase mista de (Mg,Ni)O, com a mesma estrutura cristalina de MgO. Na amostra com 15%Ni/85%Mg temos a formação de duas fases, uma solução sólida de MgO e NiO, com estrutura cristalina de MgO, e outra fase com os picos deslocados da fase principal mas reproduzindo o mesmo padrão. O grupo espacial Fm-3m e parâmetro da rede cristalina é consistente com o NiO puro. Os difratogramas são apresentados na Figura 52

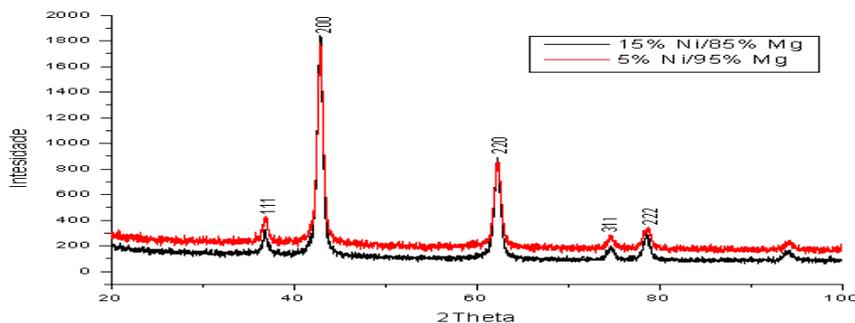


Figura 52 Difrações das sínteses com 5%Ni /95%Mg e 5% Ni /85%Mg, analisadas pelo software topas 4.2

Pode-se observar a diminuição do tamanho de cristalito quando é aumentada a quantidade de água nas amostras. Quando a quantidade de porcentual de níquel é aumentada, ocorre a formação de duas fases como é mostrado na síntese #8 que tem a formação de (Mg,Ni)O e NiO. Todas as amostras com relação de 10%Ni/90%Mg formam um material com uma fase só, que também é apresentado na amostra com 5%ni/95%MgO, como é apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 Resumo das fases formadas nas oito experiências, percentagem de níquel na estrutura (Mg,Ni)O, calculados pelo software Topas 4.2.

Sínteses	10%Ni/90%Mg				
	PVA/água	% Massa Ni determinado por DR-X (Mg,Ni)O	Fase Presente	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetro da rede $a=b=c$
#1	1/12	13.5	(Mg,Ni)O	10.7	4.2101753 Å
#2	1/12	11.7	(Mg,Ni)O	10.6	4.2144221 Å
#3	1/12	0	(Mg,Ni)O	13.2	4.260936 Å
#4	1/18	13.6	(Mg,Ni)O	9.5	4.2173804 Å
#5	1/18	11.9	(Mg,Ni)O	12.6	4.2149661 Å
#6	1/18	20.09	(Mg,Ni)O	10.8	4.2158591 Å
	PVA/Água =1/18				
	% Massa níquel real	%Massa Ni determinado por DR-X (Mg,Ni)O	Fase Presente	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetro da rede $a=b=c$
#7	5	0.10	(Mg,Ni)O	11.0	4.2599609 Å
#8	15	5.7	(Mg,Ni)O	10.1	4.2144996 Å
		2.9	NiO	3.2	4.266806 Å

5.1.3.2. Tamanho do cristalito

O tamanho do cristalito foi analisado pelo software Topas 4.2, com o modelo de largura integral (integral breath) disponível nesse programa e os resultados estão apresentados na Tabela 10. Pode-se avaliar a influência das variáveis do processamento no tamanho do cristalito. Assim encontrou-se que a variação do tempo de calcinação da amostra tem uma influência muito pequena no crescimento do cristalito, isto é confirmado na síntese #2 que foi calcinado por 1 hora e os cristalitos produzidos são de 10.6 nm. Uma influência mais marcante é o incremento da temperatura de calcinação que causa um aumento do tamanho dos cristalitos e tamanho dos poros (MESHKANI e REZAEI, 2011). Também pode-se observar que aumento de água produz partículas menores como é mostrado na síntese #4 na Tabela 10, onde a relação de água foi aumentada em comparação com as experiências #1 e #2 da mesma tabela que formou cristalitos de 9.5nm, isso pode ser explicado pela força de hidrólise que é responsável pela formação das fases iniciais e controla a transformação dessas fases em MgO e determina a evolução do tamanho de partícula (BOKHIMI, A.MORALES, *et al.*, 1995). O material precursor das nanopartículas tem uma influência no crescimento dos cristalitos, na Tabela 10, pode-se observar a presença de nanopartículas de 13,2nm que é muito menor aos reportados por (ALVARADO, *et al.*, 2000) que estudou a influência dos nitratos como sais precursores de nanopartículas de MgO.

5.1.4. Banda Proibida.

Foram analisadas pela espectroscopia UV-Vis, as amostras com 10%Ni/90%MgO e MgO, com a finalidade de quantificar o valor da banda proibida deste material, os dados obtidos da espectroscopia UV-Vis foram analisadas pelo método de “Kubelka e Mulk” os resultados são apresentados na Figura53.

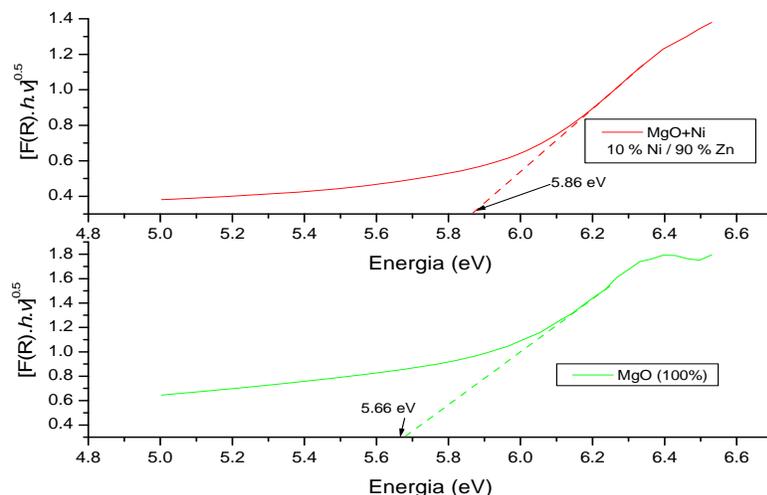


Figura 53 Espectro de absorção da MgO dopado com níquel. Baseado na função de Kabelka-Munk

Uma forma alternativa de encontrar a banda proibida é obter a primeira deriva da absorção em relação à energia do fóton e encontrar a máxima inflexão na curva do espectro derivado. A banda proibida está associada ao maior pico no espectro, onde a absorção tem um aumento com respeito à energia do fóton (MORALES, MORA e PAL, 2007). As derivadas da absorção nas amostras de MgO/Ni e MgO e o valor da banda proibida para cada uma delas são apresentados na Figura 54.

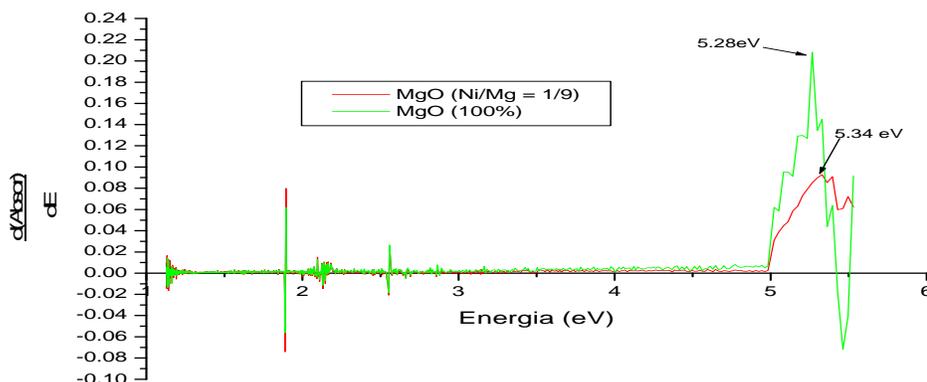


Figura 54 Primeira derivada do espectro de absorção com relação à energia do fóton das amostras de MgO/Ni e MgO.

No caso de óxido de magnésio puro foram encontrados valores de banda proibida de 5,66 eV e 5,28 eV pelos métodos de Kabelka-Munk e Derivada do espectro, respectivamente, os quais tem muita relação com os valores de 5,85 eV e 5,5 eV, obtidos pelos métodos de combustão e hidrotermal respectivamente reportado por (DEVARAJA, *et al.*, 2014). As

diferenças de valores reportados são atribuídas à metodologia a presença de defeitos cristalinos intrínsecos das amostras. No caso do óxido de magnésio dopado com níquel temos os valores de 5,86 eV e 5,34 eV pelos métodos de Kabelka-Munk e Derivada do espectro respectivamente, a diferença nos valores da banda proibida pode ser atribuída à presença de níquel na estrutura do óxido de magnésio formando uma solução sólida como foi comprovado pelo análise de raios-X. Baseado na classificação dos materiais, que considera o material como isolantes quando seu valor da banda proibida fica na faixa de 3eV até 6eV (PINOCHET e TARRAC, 2001). Podemos concluir que as amostras de MgO/Ni e MgO com valor de banda proibida de aproximadamente 5,5eV podem ser classificados como materiais isolantes.

5.2.

Amostra de 10%Ni/90%Al e Al_2O_3

5.2.1.

Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ e Al_2O_3

As imagens obtidas das amostras de óxido de alumínio com e sem níquel, após o tratamento, são apresentadas na Figura 55.

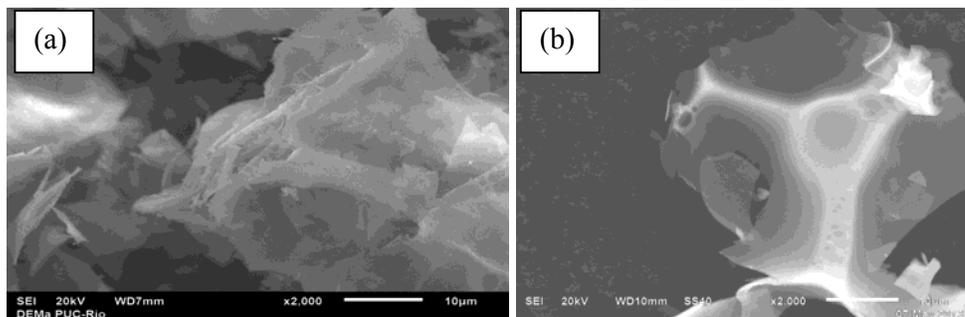


Figura 55 (a) Imagem de (10%Ni/90% Al), (b) imagens de Al_2O_3 . Após o tratamento térmico a 600°C por 2h, com amplificação de X 2.000.

As amostras de óxido de alumínio com e sem níquel formaram aglomerados com estrutura laminar superposta muito bem definida. Isto pode ser explicado por conta da aglomeração das partículas manométricas, que possuem grande área superficial, formando uma partícula secundária para minimizar a superfície ou a energia interfacial do sistema (EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996). A matriz de (Al_2O_3 +PVA) é completamente desidratada durante o tratamento térmico, formando uma estrutura volumosa, quebradiça e

altamente frágil. Na Figura 56, apresenta imagem de amostra preparada mudando a relação PVA/água de 1/14 para 1/18, mantendo os demais parâmetros iguais às primeiras experiências.

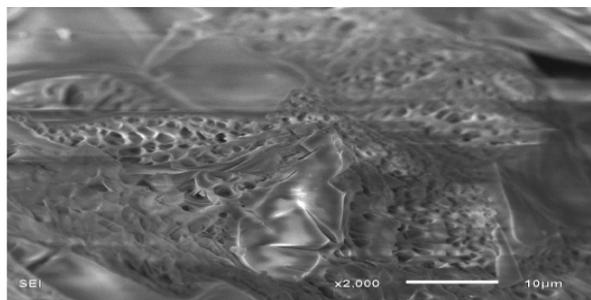


Figura 56 Imagens de 10%Ni/ 90%Al, mudando a relação de PVA/ Água para 1/18, após o tratamento térmico a 600° C por 2h, com amplificação de X 2,000.

Pode-se observar que a estrutura da amostra com uma relação maior de PVA/Água apresenta partículas na forma de esponja, com presença de grandes vazios em sua estrutura vide as Figura 56. A formação desta característica é atribuída à evolução de grande quantidade de gás durante a calcinação. Também o aumento na quantidade da água produz um aumento da força de hidrólise que tem efeito direto sobre a nucleação das nanopartículas aumentando os gases de combustão em forma de vapor. Um efeito similar tem os compostos derivados do amônio que também produz um aumento dos gases, durante o tratamento térmico, e produz o efeito de expandir a microestrutura aumentando a área superficial do pó produzido (SEGADGES, MORELLIB e KIMINAM, 1998).

As imagens obtidas pelo MEV das amostras de alumina apresentam poros relativamente ordenados com diâmetro de 2,45nm, corroborando com a análise BET, baseado na classificação da Tabela 7, podem-se classificar as amostras de Al₂O₃/Ni e Al₂O₃ como aglomerado de partículas mesoporosas muito provavelmente na forma amorfa.

5.2.2. DR-X das Amostras de Al₂O₃/Ni e Al₂O₃

Nesta amostra foram feitas três sínteses, a primeira e a terceira foram feitas com uma relação 10%Ni / 90%Al, a segunda com 100% Al. O difratograma da primeira síntese já analisado com software TOPAS é apresentado na Figura 57.

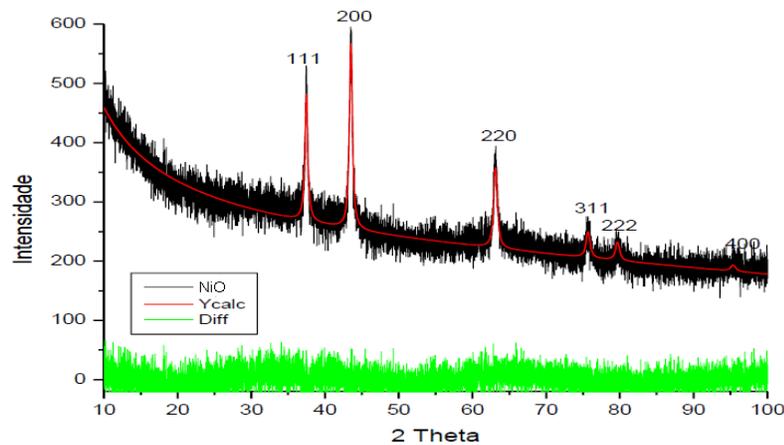


Figura 57 Difratograma da primeira síntese com 10%Ni/90%Al e tratamento térmico a 600°C por 2 horas.

Na imagem da Figura 57 só é possível identificar os picos e planos de difração característicos do NiO, e não é possível observar nenhum pico que possa ser atribuído ao óxido de alumínio. Isto pode ser indicativo da presença de um material amorfo ou material nanocristalino. Na Figura 58 são apresentadas as difrações das três sínteses, na difração da síntese #2 que só tem óxido de alumínio não apresenta nenhum pico fortalecendo mais a ideia que material é amorfo ou nanocristalino (com tamanho de partícula muito pequena).

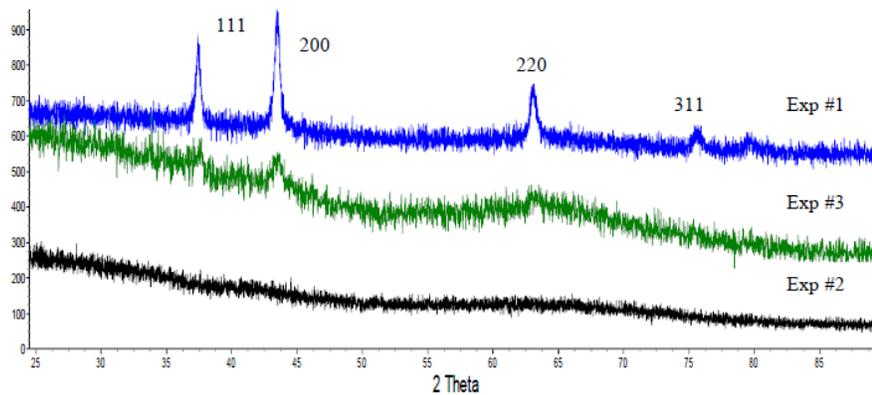


Figura 58 Difratogramas do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ e Al_2O_3 . Com tratamento térmico a 600°C por 2 horas.

Na difração da síntese #3 mostrada na Figura 58, onde foi variada a quantidade de água, pode-se observar que apresenta picos com intensidade muito baixa típico de NiO. Só foram ajustadas com o software Topas, a sínteses #1 e #3, onde foram observados a presença de NiO, a síntese #2 não foi possível fazer ajuste. A qualidade dos ajustes foi avaliada através dos

parâmetros GOF, Rp, Rwp de cada ajuste que são apresentados na Tabela 11, indicando que o ajuste é aceitável.

Tabela 11 Valores da qualidade dos ajustes realizados pelo software Topas 4.2.

Síntese	10%Ni/90%Al			
	PVA/Água	Rp	Rwp	GOF
#1	1/14	5.16	6.53	1.05
#3	1/18	4.00	5.08	1.15

5.2.2.1. Frases Presentes

As amostras das sínteses #1 e #3 apresentam só uma fase formada por (NiO), e não é possível identificar fases relacionadas com Al_2O_3 já que as difrações não apresentam picos relacionados com óxido de alumínio. As fases presentes nas amostras são apresentadas na Figura 59.

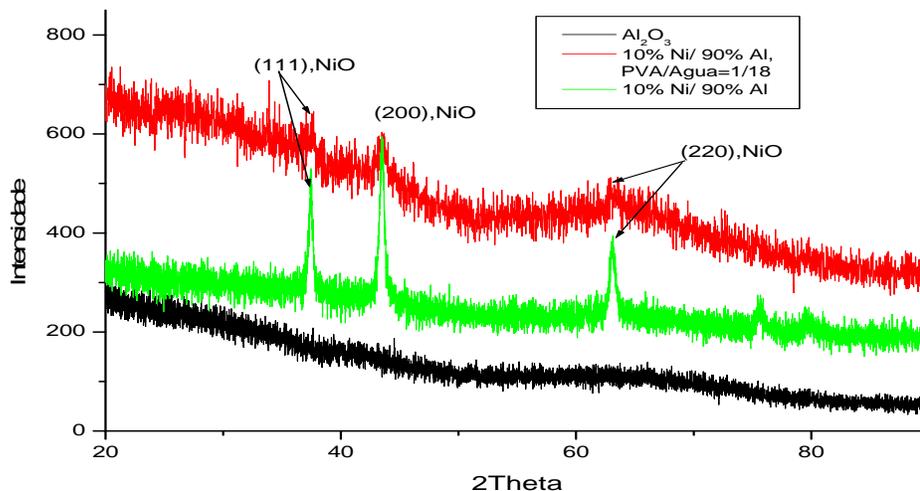


Figura 59 Difratogramas das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ e Al_2O_3 , mostrando os planos de difração do NiO.

O processo sol-gel provavelmente favorece a formação dos compostos de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que por tratamento térmico a temperaturas acima de 600°C devem ser transformados na fase cristalina de alumina (FONSECA, 2008). No entanto, a calcinação realizada não causou a cristalização da alumina, ou seu crescimento, enquanto a hidrólise do nitrato de níquel levou a formação do óxido cristalino NiO (COUTO, 2006). Pode-se verificar a presença dos planos e picos de difração (1, 1, 1) em 35° , (2, 0, 0) em 45° , (2, 2, 0) em $60,4^\circ$ que são atribuídos a NiO, com estrutura cúbica de fase centrada e grupo

espacial Fm-3m. É possível concluir que as amostras apresentam uma mistura de NiO e óxido de alumínio na fase amorfo.

5.2.2.2. Tamanho do Cristalito

Nas amostras de óxido de alumínio com e sem níquel só é possível falar de tamanho de cristalito para a fase de NiO, como é mostrado na tabela 12.

Tabela 12 Tamanho dos cristalitos, grupo espacial das amostras analisadas pelo Software Topas 4.2, baseado no método Rietveld.

Amostras	10% / 90% Al		
	Síntese #1	Síntese #2	Síntese #3
Relação de PVA/Água	1/14	1/14	1/18
%NiO calculados Topas	100	0	100
Tamanho de cristalito LVol-IB	16 nm	9 nm

Não é possível calcular o tamanho das partículas de Al_2O_3 pelo fato que as amostras não apresentam picos atribuíveis a Al_2O_3 por ser um material amorfo ou nanocrystalino. As amostras apresentam picos muito pequenas que são características de NiO, baseado nestes picos é possível calcular o tamanho do cristalito de NiO que foi de 16nm para a primeira síntese. No caso da terceira síntese temos uma redução muito considerável do tamanho de cristalito de NiO, que pode ser explicado pelo aumento da relação de PVA/água, que aumenta a quantidade de água no sistema que favorece à força de hidrólise e, portanto, produz uma maior quantidade de partículas de tamanho muito menor.

5.2.3. Análise BET.

As isotermas obtidas pelo método de análise superficial BET das sínteses #1 e #3 das amostras de óxido de alumínio dopadas com níquel apresentam as isotermas mostradas nas Figuras 60 e Figura 61.

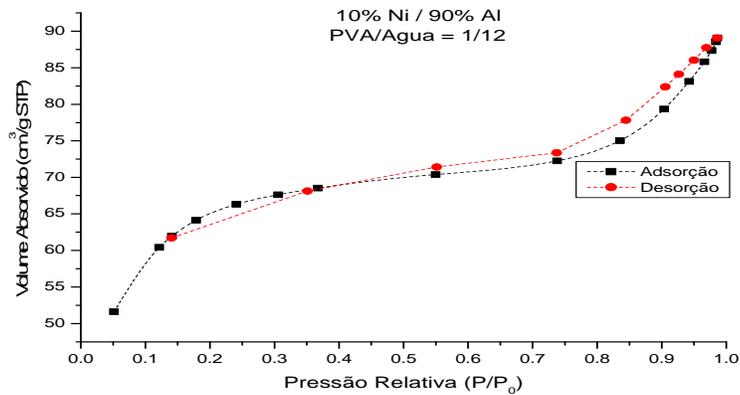


Figura 60 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio sobre a amostra de 10%Ni / 90%Al com uma relação de PVA/ água de 1/14.

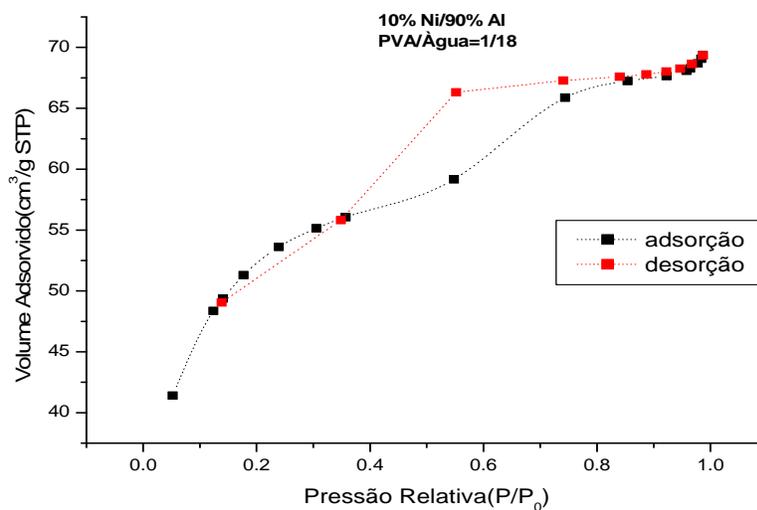


Figura 61 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio sobre a amostra de 10%Ni / 90%Al com uma relação de PVA/ água de 1/18.

As amostras apresentam isotermas de tipo IV, que indica a presença de mesoporos. A amostra com relação de PVA/ água =1/14 apresenta um ciclo histórico de tipo H1, que indica que o material tem uma distribuição de tamanho de poros muito estreitas com aglomerado de partículas esferoidal e tamanho uniforme. No caso, da amostra com relação de PVA/água =1/18 apresenta ciclo histórico do tipo H2, que indica que o tamanho do poro e a morfologia nesta amostra não são bem definidos, correspondendo a uma distribuição de tamanho de poro muito maior que no caso de tipo H1. Também se pode observar que no ponto de pressão relativa de 0,35 as curvas se entrecruzam, a curva de dessorção está acima da curva de adsorção na região com alta pressão relativa, indicando que nesta região a velocidade de adsorção é maior que a de dessorção.

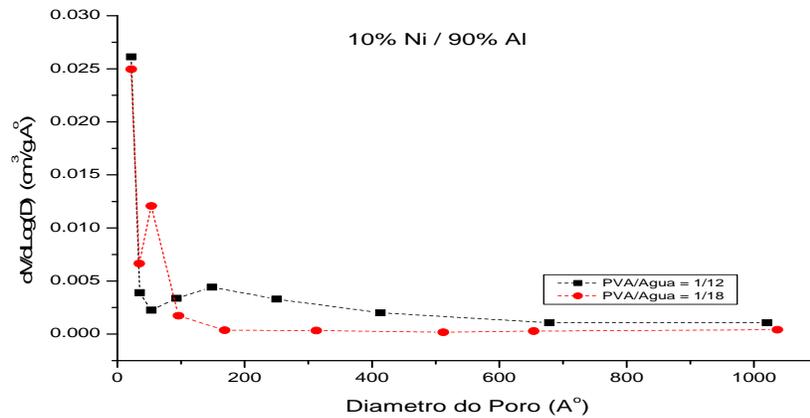


Figura 62 Distribuição de volume do poro das amostras de 10% Ni / 90% Al, determinada a partir das isotermas de adsorção na escala semi-logaritmica, pela técnica BJH.

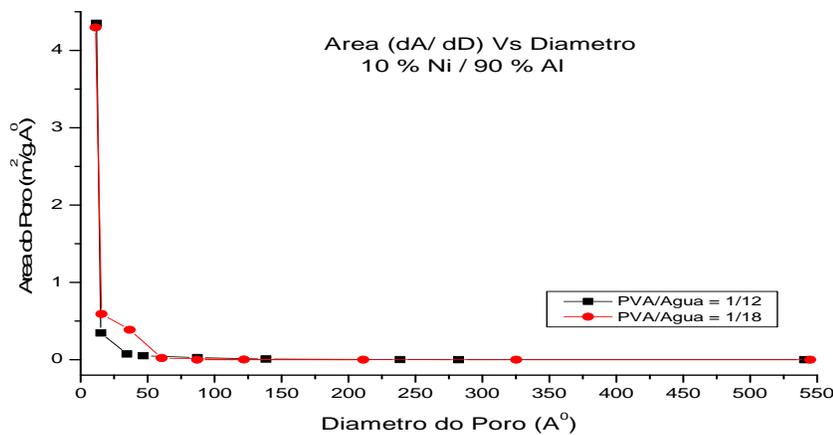


Figura 63 Distribuição de área superficial do poro das amostras de 10% Ni / 90% Al, determinada a partir das isotermas de adsorção, pela técnica BJH.

As amostras de 10%Ni/90%Al apresentam volume e área superficial muito maior quando o tamanho do poro é maior. Isso pode ser explicado por quantidade menor de água durante a síntese, gerando um xerogel com tamanho de poros maiores. Aumento da quantidade de água produz um maior crescimento de partículas que geram poros de menor tamanho, reduzindo a área superficial. A área superficial dos poros está relacionada diretamente com a quantidade de poros presentes, na Figura 63 pode-se observar que a maior área superficial está na faixa com diâmetro de poro menor que o 50 Å, que corresponde à faixa de maior adsorção da amostra como observado na Figura 62. Quando o diâmetro do poro aumenta o volume e a área superficial diminui que é lógico pela formação de macroporos, a formação de macroporos reduz a área superficial formando poros mais alongados e de maior tamanho, gerando a redução da

capacidade de adsorção das amostras.

Os valores obtidos pelo análise BET e distribuição de poros por BJH são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 Área superficial, volume do poro e tamanho do poro amostras de 10%Ni/90%Al, determinadas a partir das isotermas de adsorção.

10%Ni/90%Al			
PVA/Água	S _{BET} (m ² /g)	Volume do Poro (cm ³ /g)	Tamanho do Poro (Å)
1/14	219.1	0.067	24.69
1/18	180.0	0.059	23.7

Pode-se observar na tabela 13 que o aumento da quantidade de água produz uma redução da área superficial, isto pela formação de poros com menor volume e menor tamanho. Da análise do tipo da isoterma e do tamanho do poro pode-se concluir que as amostras de 10%Ni/90%Al são sólidos mesoporosos com alta área superficial e distribuição de tamanho de poros uniforme.

5.2.4. Banda Proibida

Para avaliar as propriedades ópticas das amostras de óxido de alumínio foram feitas análises por espectroscopia UV-Vis. Uma das propriedades mais importante dos materiais é a banda proibida por que ela vai determina se o material é condutor, semicondutor ou isolante. A quantificação da banda proibida foi por análise dos dados obtidos da espectroscopia UV-Vis, baseado no método proposto por Kubelka e Munk e método da deriva da absorção com repetição à energia do fóton. Os dados analisados são apresentados na Figura 64 e Figura 65.

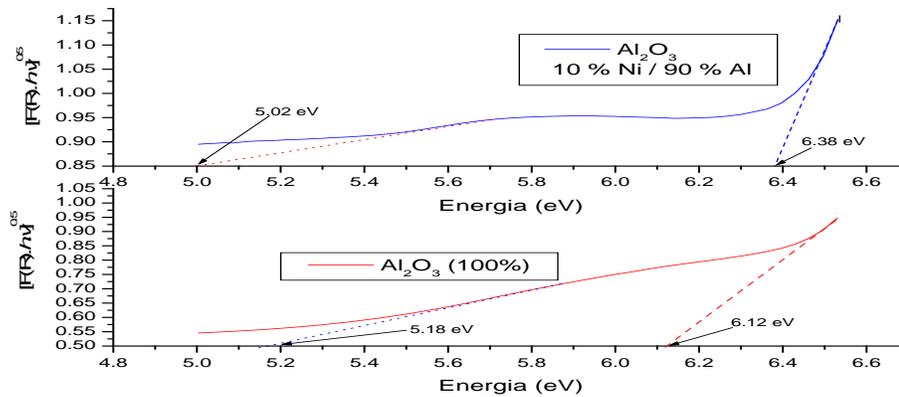


Figura 64 Determinação da banda proibida de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ e Al_2O_3 , baseado na função de Kubelka-Munk.

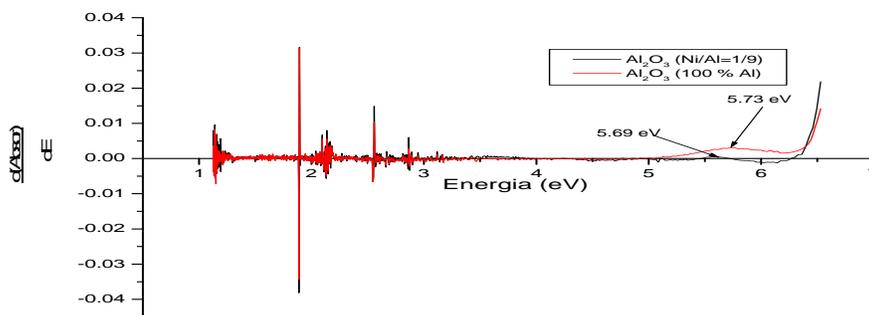


Figura 65 Primeira derivada do espectro de absorção das amostras de Al_2O_3 dopados com Níquel.

O óxido de alumínio apresentou uma faixa no valor da banda proibida, a amostra de 10%Ni/90%Al apresentou a faixa de 5.02 eV até 6.38 eV e a amostra com Al_2O_3 puro a faixa de 5.18eV até 6.12eV. O óxido de alumínio é normalmente um material isolante com uma banda proibida variando na faixa de 8 eV até 9 eV (PICCIOCHI, *et al.*, 2004). A presença de uma mistura da fase amorfa e a fase cristalina gera uma faixa na banda proibida, o qual é influenciado pela presença de estruturas multicamada e cada camada amorfa ou cristalina pode modificar o valor da banda proibida (KIM, JIANG e NO, 2000). Pesquisas recentes dos filmes de óxido de alumínio parecem indicar que estes óxidos podem apresentar propriedades semicondutoras, exibindo transições ópticas na gama de 2.8 eV até 4.5 eV e sua relação com a resistência à corrosão tem sido objeto de novas pesquisas (PICCIOCHI, *et al.*, 2004).

As amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ e Al_2O_3 foram caracterizadas como um material amorfo, ou nanocristalino de óxido de alumínio, com fase nanocristalina de NiO. Isto possivelmente tenha influência na formação da faixa na banda proibida neste material. Apesar da menor banda proibida, os valores ficam fora da faixa

considerado para semicondutor ou condutor (PICCIOCHI, *et al.*, 2004), sendo portanto classificado como material isolante.

5.3.

Amostra de 10%Ni/90%Zn e ZnO

5.3.1.

Microscopia eletrônica de Varreduras as Amostras de ZnO/Ni e ZnO

As imagens obtidas das amostras de oxido de Zinco com e sem níquel, são apresentados nas seguintes na Figura 66

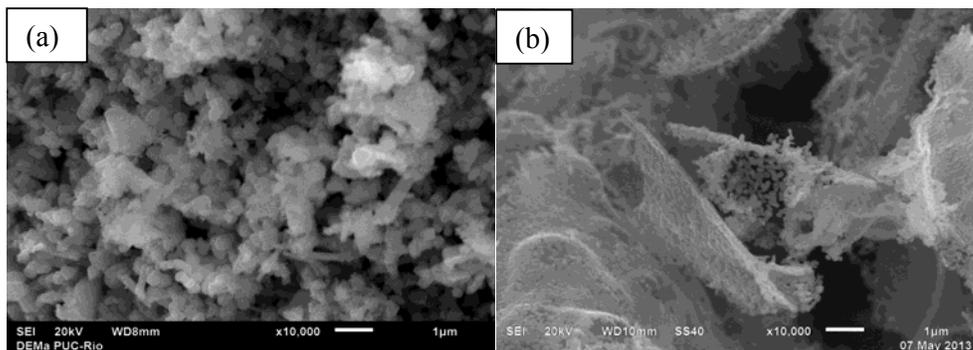


Figura 66 Imagem de 10%Ni/90% Zn, Após tratamento térmico a 600° C por 2h, com amplificação de 10,000X.

As imagens obtidas por MEV das amostras de ZnO/Ni e ZnO apresentam estruturas similares muito bem definidas, pode-se observar uma mistura de dois tipos de estrutura uma esférica e outra na forma de agulha, com uma distribuição de tamanho uniforme, estas estruturas formam por aglomerados que têm tamanho em ordem de micrometros como é amostrado na Figura 67.

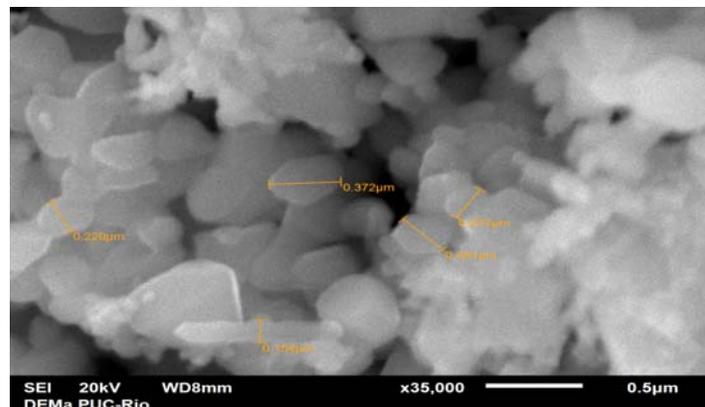


Figura 67 Imagem de 10%Ni/90%Zn, Após tratamento térmico a 600° C por 2h, com amplificação de X35,000.

O ZnO geralmente cristaliza na estrutura wurtzita hexagonal e na maioria de vezes seus cristais têm forma de agulha. Além disso, é possível produzir cristais de ZnO isométricos de forma anular (KOUDELKA, HORAK e JARIABKA, 1994). Nas amostras de ZnO o valor do pH é muito importante para controlar a formação de aglomerados, normalmente com pH ácido ou neutro no sol. Se o pH estiver na faixa de 9-11 terá a formação de partículas muito pequenas e uniforme (ALIAS, ISMAIL e MOHAMAD, 2010). As amostras foram sintetizadas num pH de 11, então é de esperar a formação de aglomerados formados por partículas pequenas com estrutura anular e de agulha. Isto é confirmado na Figura 67, onde pode-se observar claramente a presença dos dois tipos de microestrutura com partículas de aproximadamente 0.3 μ m. Não é possível classificar o material como mesoporoso ou macroporoso, mas é possível concluir que o material é um conjunto de partículas pequenas formando aglomerados maiores.

5.3.2. DR-X amostras de ZnO/Ni e ZnO

5.3.2.1. Difração de Raios-X das Amostras ZnO Dopados com Ni Metálico

Três sínteses foram produzidas, a primeira e segunda com uma relação de 10%Ni / 90%Zn, só com a diferença do tempo de calcinação a primeira 2 horas e a segunda 1 hora, o terceiro só tem ZnO. O difratograma da síntese #1 já analisada com software Topas é apresentado na Figura 68.

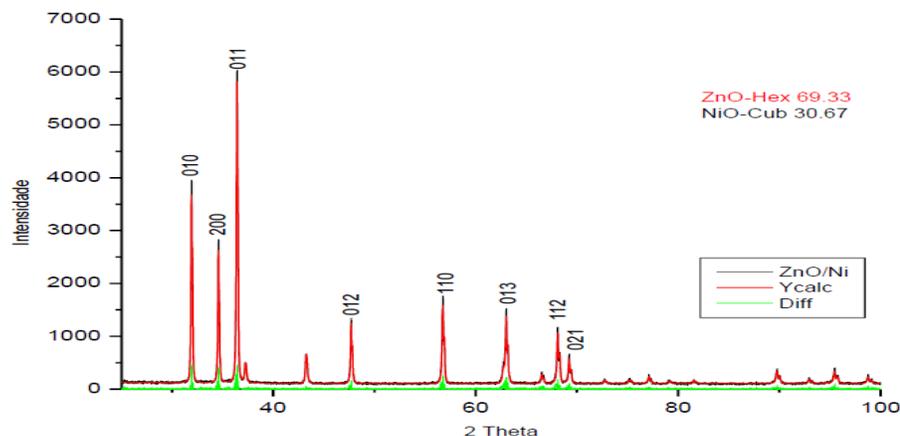


Figura 68 Difratograma da síntese #1 com 10%Ni/90%Zn, mostrando os picos e planos característicos, analisados pelo software Topas.

A linha vermelha representa o valor ajustado, a linha azul o padrão experimental e a linha cinza a diferença entre ajustado e experimental. A qualidade dos ajustes foi avaliada através dos parâmetros GOF, Rp, Rwp para cada ajuste e são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 Parâmetros da qualidade do ajuste feito pelo software Topas. Das amostras de óxido de zinco dopadas com níquel metálico e ZnO

Síntese	PVA/água = 1/16			
	Tempo calcinação	Rp	Rwp	GOF
10%Ni/90%Zn	2hr	7.05	8.98	1.32
10%Ni/90%Zn	1 hr	4.87	6.28	1.48
100%Zn	2 hr	8.27	9.45	1.33

Os valores de GOF estão na faixa aceitável de 1,0 até 2,0, que indica que o ajuste feito tem uma confiabilidade muito boa. Os alargamentos dos picos indicaram que o material é nanocrystalino.

5.3.2.2. Fases Presentes

Neste tipo de amostras as sínteses #1 e #2 apresentaram duas fases, uma fase de óxido de zinco de estrutura hexagonal e grupo espacial P63mc e outra de óxido de níquel de estrutura cúbica com grupo espacial Fm-3m. A síntese #3 com 100% ZnO apresenta só uma fase de óxido de zinco com estrutura hexagonal e grupo espacial P63mc, que é mostrado na Figura 69.

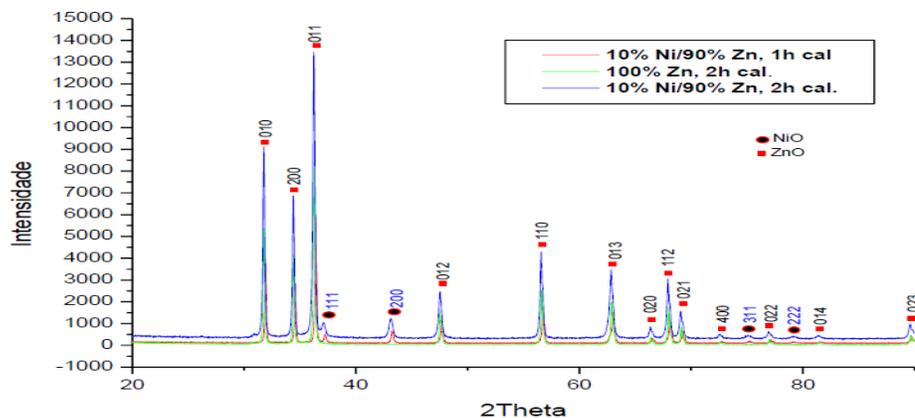


Figura 69 Difratograma das amostras analisadas mostrando as fases presentes em cada amostra: (a) 10% Ni / 90% Zn, (b) 10% Ni / 90% Zn com 1h de calcinação, (c) 100% Zn.

ALIAS et.al, 2010. Observaram que amostras de ZnO sintetizados num pH ≥ 8 apresentam picos e planos de difração para ângulos (2θ): 31.68, 34.35, 36.16, 56.48, 62.74, 67.84 e 68.96, que indicam a formação do ZnO com estrutura hexagonal. Além destes picos de difração foram também observados picos característicos de NiO, confirmando a presença de duas fases nas sínteses #1 e #2. Também foi observado que as amostras de ZnO calcinados a temperaturas abaixo de 500°C formam materiais amorfos, mas quando a temperatura é aumentada a estrutura têm uma maior organização produzindo pós muito nanocristalinos (BARBOSA, *et al.*, 2001).

5.3.2.3.

Tamanho de Cristalito

Na Tabela 15 são reportados os valores do tamanho de cristalito, parâmetro da rede cristalina, e fases presentes das das sínteses ZnO+NiO e ZnO.

Tabela 15 Resumo do tamanho de cristalito, fases e parâmetros da rede cristalina nas amostras de ZnO/Ni e ZnO.

Síntese		10%Ni/90%Zn		100%Zn
		Tempo cal. 2hr #1	Tempo cal. 1hr #2	Tempo cal. 2hr #3
Tamanho LVVol-Ib (nm)	ZnO	97.9	57.5	76.76
	NiO	42.6	20.7
Parâmetro de rede	ZnO	a=3.2486401 c=5.2044068	a=3.2506147 c=5.2081430	a=3.2485664 c=5.2044263
	NiO	a=4.1936408	a=4.1925595
% Ni na amostra		13%	11%	0%

PINHEIRO, *et al.*, 2007. Observaram que as fases cristalinas de ZnO e NiO são formadas na temperatura aproximada de 550° C sem importar os materiais precursores destes óxidos. Todos as sínteses da presente pesquisa foram realizadas a 600°C e formaram materiais nanocristalinos. A Tabela 15 mostra que o tempo de calcinação teve um efeito marcante no tamanho dos cristalitos (compare as sínteses #1 e #2).

5.3.3. Banda Proibida

Foram analisadas pela espectroscopia UV-Vis, as amostras com 10%Ni/ 90%Zn, os dados pelo método de Kubelka e Munk e o método da primeira derivada da absorção com respeito a energia do fóton. Os resultados são reportados na Figura 70 e Figura 71.

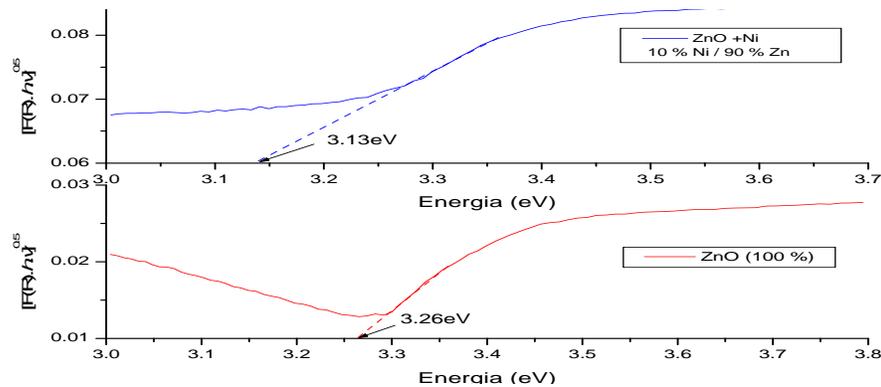


Figura 70 Determinação da banda Proibida pelo método de Kubelka e Munk das amostras de 10%Ni/90%Zn e 100% Zn.

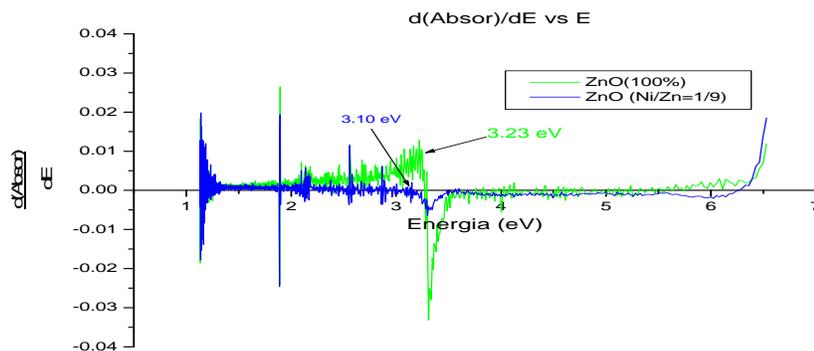


Figura 71 Determinação da banda proibida pelo método da primeira derivada do espectro de absorção com respeito à energia do fóton das amostras de 10%Ni/90%Zn e 100%Zn.

No caso de óxido de zinco puro a banda proibida calculada pelo método de Kubelka-Munk foi de 3.26 eV e no método da primeira derivada do espectro de absorção foi de 3.23 eV. Enquanto, que as amostras dopadas com níquel metálico apresentaram 3.13eV pelo método de Kubelka-Munk e 3.10 eV pelo método da primeira derivada. A banda proibida do ZnO puro foi menor que o valor reportado por (AZAM, *et al.*, 2010) de 3.44eV. Pode-se observar que a banda proibida das amostras de óxido de zinco dopadas com níquel apresenta valores menores que sem níquel, isso pode ser explicado pela

adição de dopante. Resultados similares também foram reportados por (BOUAOUD, *et al.*, 2013), que encontrou uma diminuição de 2,95eV para 2,72eV quando a razão de Ni/Zn foi variado de zero para 0.02. O material estudado está na região entre semicondutor e isolante.

5.4. Síntese de Nanotubos de Carbono (CNTs)

As amostras de óxido de magnésio com uma relação de 5%Ni/95%Mg, 15%Ni/85%Mg e todas as amostras com relação de 10%Ni/90%Mg, assim como as amostras de óxido de magnésio puro, óxido de alumínio puro e óxido de alumínio como relação de 10%Ni/90%Al, foram utilizados como catalisadores para crescimento de nanotubos de carbono (CNTs) pelo método CVD. Só nos catalisadores de Ni/Mg, houve crescimento dos CNTs, nas outras amostras não foi observado nanotubos de carbono, mas houve crescimento de carbono na fase amorfa. O catalisador de Ni/Mg utilizado não tinha inicialmente presença de níquel metálico já que o níquel entrou dentro da estrutura de MgO substituindo o magnésio na rede cristalina. Na amostra com 15%Ni/85%Mg houve uma percentagem muito baixa de óxido níquel que foi reportado pela análise de raios-X do catalisador. No caso da amostra com Ni/Al foi reportado a presença de NiO nanocristalino disperso na matriz de Al₂O₃. O óxido de alumínio utilizado tinha uma estrutura de tipo amorfo ou nanocristalino e o óxido de magnésio puro tinha estrutura nanocristalina.

5.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura dos CNTs

As imagens das amostras com crescimento dos nanotubos de carbono foram feitas pelo microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV- FEG), as imagens são apresentadas na Figura 72. Na imagem só são apresentadas as amostras onde houve crescimento dos nanotubos de carbono, as outras amostras não foram analisadas pelo MEV-FEG por que objetivo das imagens foi confirmar a presença dos nanotubos de carbono e fazer um estudo preliminar da morfologia e estrutura dos nanotubos

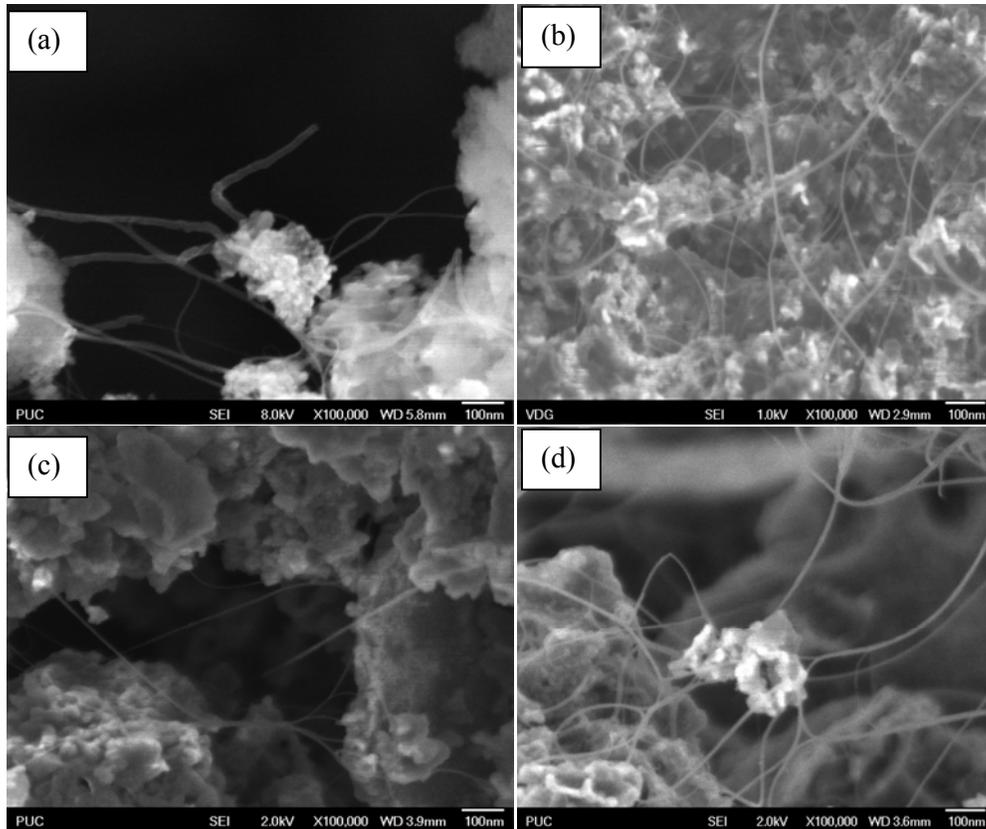


Figura 72 Imagem das amostras com CNTs, (a) catalisador 5%Ni-95%Mg, (b) catalisador 10%Ni-90%Mg, (c) catalisador 5%Ni-95%Mg e mudando a relação de PVA/água para 1/18 e (d) adicionando surfactante (SDS).

As imagens do MEV-FEG comprovaram a presença dos CNTs, em todas as amostras analisadas onde houve crescimento de nanotubos, como pode-se observar nas imagens anteriores. A variação da quantidade de níquel nas amostras tem influência no crescimento e especificamente na quantidade e CNTs produzidos. A maior presença de níquel gera uma maior quantidade de núcleos de crescimento dos CNTs, como é mostrado na Figura 73.

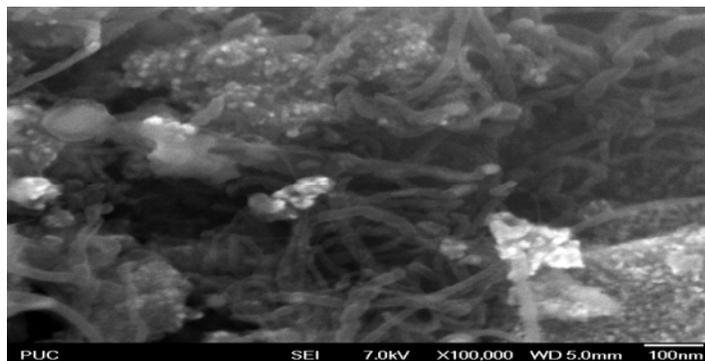


Figura 73 Imagem da amostra com CNTs utilizando o catalisador de 15%Ni-85%Mg, após a crescimento pelo método de CVD com amplificação de X100,000.

A variação dos parâmetros de processamento como a adição de surfactante ou aumento da relação PVA/água produz catalisadores com tamanho de cristalito muito menor, que têm influência no crescimento dos CNTs. Quanto menor o tamanho do cristalito, mais favorecido será o crescimento dos nanotubos de carbono sobre as partículas de níquel, originando um maior número de núcleos de crescimento. Para definir as propriedades dos CNTs, tem que ser estudado sua estrutura, orientação e morfologia, que não é possível fazer com MEV-FEG. O estudo da morfologia e estrutura é possível fazer com o microscópio eletrônico de transmissão que não foi feito no presente trabalho.

5.4.2. DR-X dos Nanotubos de Carbono

As difrações das amostras onde há crescimento de nanotubos foram feitas para avaliar a presença de estruturas cristalinas diferentes das atribuídas aos óxidos que constituem os catalisadores. A difração da amostra com crescimento de nanotubos de carbono é apresentado na Figura 74.

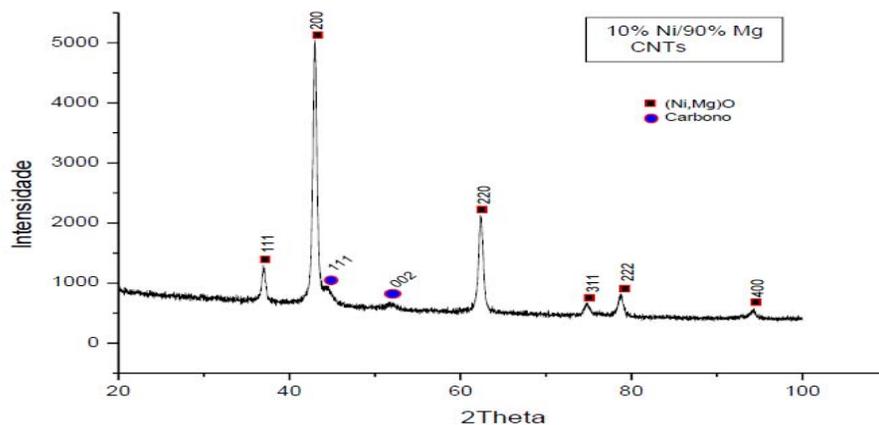


Figura 74 Difratoograma da amostra com crescimento de CNTs, feito sobre o catalisador de 10%Ni/90%Mg.

O difratograma mostra os picos característicos de MgO já estudados na caracterização do catalisador, além dos picos atribuídos ao MgO pode-se observar a formação de dois picos que não tem relação com o padrão de difração de MgO, que são atribuídos às estruturas cristalinas do carbono que foi formado na etapa

de crescimento dos CNTs. A análise feita com o software Topas confirmou a presença de dois picos com planos (1, 1, 1) e (2, 0, 0) atribuídos a estrutura cristalina de carbono. No crescimento de nanotubos de carbono também foram testadas as outras amostras do sistema Ni/Mg, onde foi variado os parâmetros de processamento e quantidade do níquel. A difração de raios-x destas amostras após o crescimento de CNTs, também apresentaram os picos característicos das estruturas cristalinas de carbono indicando sua formação durante o crescimento dos nanotubos de carbono, os padrões das difrações são apresentadas na Figura 75.

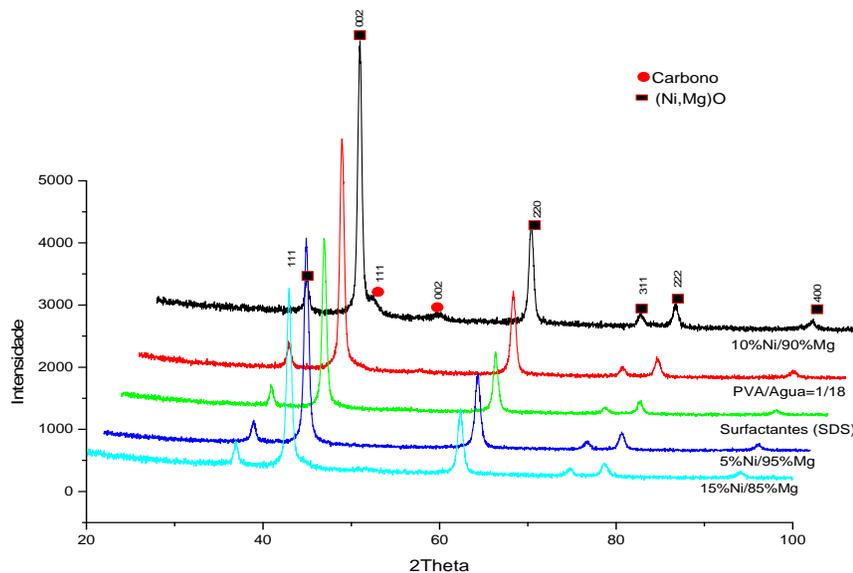


Figura 75 Difratograma das amostras com CNTs com diferentes catalisadores de MgO dopado com Níquel metálico.

O catalisador é uma solução sólida de MgO e NiO, na estrutura cristalina do MgO, conforme demonstrado nas caracterizações apresentadas anteriormente. A redução de óxido de níquel para o níquel metálico com gás hidrogênio (H₂) é de importância prática na catalise. Para confirmar a presença de estruturas cristalinas de carbonos, as difrações das amostras com crescimento de CNTs foram comparadas com a difração do catalisador onde previamente o óxido de níquel foi reduzido para níquel metálico, esta comparação é apresentada na Figura 76.

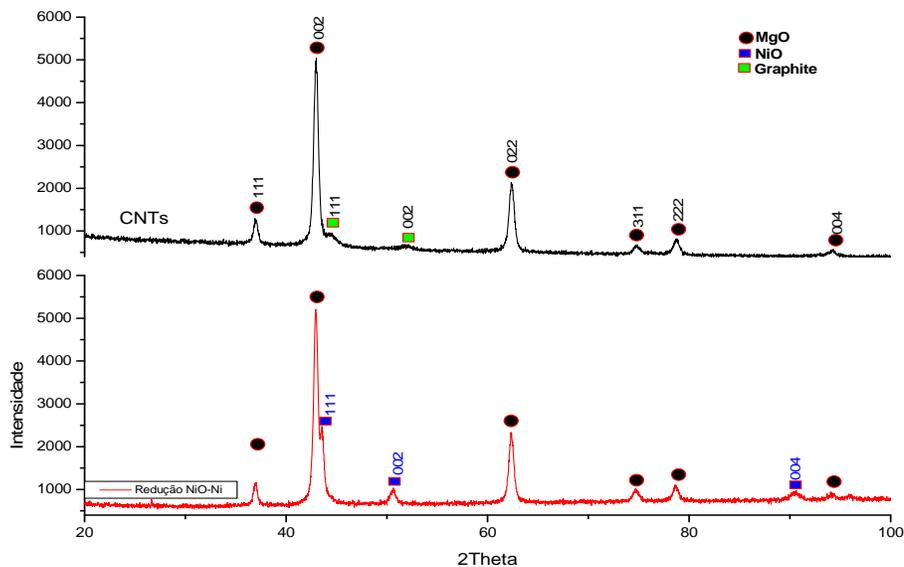


Figura 76 Diafratograma da amostra com crescimento de nanotubos de carbono e amostra com redução de NiO para Ni.

O padrão de difração dos CNTs apresenta duas famílias de reflexões que são; $(0, 0, 1)$ e $(h, k, 0)$. As reflexões $(0, 0, 1)$ proporcionam informação sobre o espaçamento entre as camadas concêntricas do grafeno, as reflexões $(h, k, 0)$ são atribuídas a estrutura das paredes individuais, compreendendo as reflexões da camada de grafeno (SAITO, *et al.*, 1993). No padrão de difração dos CNTs é possível observar a presença do pico referido ao plano de difração $(0, 0, 2)$ que seria formada pelas camadas concêntricas dos nanotubos, também pode-se observar a presença do pico referido aos planos de difração $(1, 1, 1)$ que não é observado na difração com redução de NiO para Ni metálico.

A redução da solução $(Mg,Ni)O$ por uma atmosfera de hidrogênio causou o aparecimento de três picos distintos da solução de óxido de magnésio. Os picos relativos aos planos $(1, 1, 1)$, $(0, 0, 2)$ e $(0, 0, 4)$ são claramente visíveis na Figura 76. Estes picos estão consistentes com a formação de óxido de níquel causada pela re-oxidação do níquel. Observa-se também que os picos $(1, 1, 1)$ e $(0, 0, 2)$ atribuídos à formação de CNTs estão deslocados para a direita com relação aos picos atribuídos ao NiO.

A presença de NiO na amostra que sofreu o processo de redução por hidrogênio indica que parte do níquel que estava em solução sólida saiu para

formar o óxido de níquel. Este detalhe é importante para a formação dos CNTs que requerem a presença de Ni metálico, formado durante o processo inicial de crescimento dos CNTs. Além disso, a largura dos picos de NiO mostram que este óxido está na forma nanocristalina.

5.4.3. Espectroscopia Raman dos CNTs

A espectroscopia Raman é uma ferramenta muito importante na caracterização de nanotubos, principalmente de nanotubos de carbono multicamada (MWNT), pois permite uma determinação quase completa dos parâmetros estruturais como os índices (m, n), diâmetro e quiralidade (ângulo quiral) dos CNTs (DRESSELHAUS, *et al.*, 2002). O espectro Raman é dividido em duas zonas principais. A região de baixa frequência na faixa de 150 cm^{-1} até 800 cm^{-1} e a zona de alta frequência de 1200 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} . As vibrações dos CNTs são originadas pela tensão induzida pela curvatura devido ao desalinhamento do orbital- π dos átomos pares adjacentes de carbono, essas vibrações são refletidas nos picos do espectro Raman.

As amostra do catalisador com 10%Ni / 90%Mg, após o crescimento de CNTs pelo método CVD foi analisado pelo espectro Raman. Os espectros analisados são apresentados na Figura 77 e Figura 78.

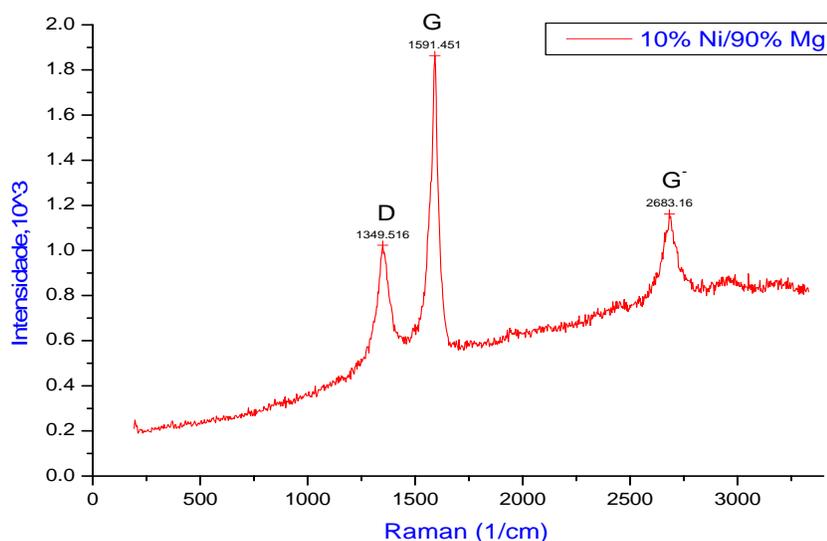


Figura 77 Espectroscopia Raman do catalisador, apresentando as bandas características dos nanotubos confirmado que houve crescimento.

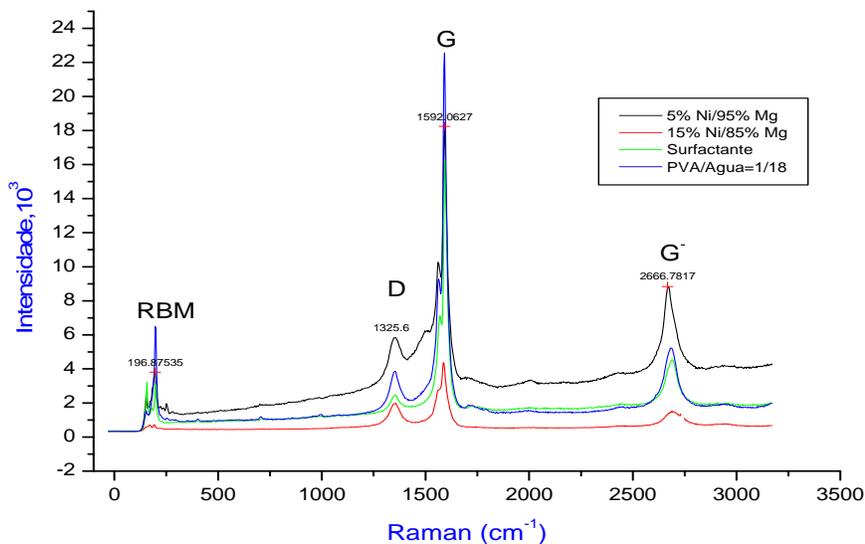


Figura 78 Espectroscopia Raman das amostras com presença de nanotubos de carbono, pode ser observado a presença das bandas características dos nanotubos de carbono.

Na Figura 77 não foram observados os picos na região de baixa frequência onde aparecem os modos de respiração radial (BRM), indicando que não foram formados nanotubos de paredes simples, entretanto, amostras na Figura 78, apresentaram picos RBM na região de baixa frequência entre 130 e 200 cm^{-1} que indica a formação de nanotubos de paredes simples (NTPS) (TRISTÃO, *et al.*, 2010).

O modo de respiração radial (RBM) corresponde à expansão - contração radial do nanotubo, a faixa típica da intensidade é de 100 cm^{-1} até 350 cm^{-1} com uma intensidade particularmente forte (FANTINI, *et al.*, 2004). O modo de respiração radial é muito importante de duas formas: A primeira para a determinação do diâmetro do nanotubo através da dependência de ω_{RBM} com o diâmetro do nanotubo d_t . E a segunda para relacionar a ω_{RBM} com a energia de transição óptica ressonante E_{ii} para cada nanotubo (DRESSSELHAUS, *et al.*, 2002). A frequência de RBM está diretamente ligada ao diâmetro do tubo mais interno pela relação:

$$\omega_{RBM} = \frac{223.75}{d_t} \dots [33]$$

Onde d (nm) é diâmetro do tubo mais interno e ω_{RBM} é intensidade de Raman em unidade de nm (JINNO, *et al.*, 2006). Aplicando esta relação é possível calcular o diâmetro do núcleo interior dos nanotubos formados. Fazendo os

cálculos para ω_{RBM} de 196.87cm^{-1} , temos que o nanotubo formado tem diâmetro aproximado de 1nm.

O estiramento das ligações de C-C nos materiais de grafite dá origem à chamada banda G do espectro característico Raman, que é comum a todos os sistemas de carbono sp^2 . Esta característica espectral é semelhante para grafenos e nanotubos, mas tem propriedades capazes de distingui-los. A banda G é muito sensível a efeitos das tensões em nanocarbons e pode ser utilizada para testar qualquer modificação da estrutura geométrica plana de grafeno, tais como a tensão induzida por forças externas, de uma camada de grafeno em outra camada de grafeno ou em nanotubos multicamada, ou mesmo pela curvatura da parede lateral em nanotubos de camadas simples (SWNT). A presença dos efeitos de curvatura da origem a vários picos no espectro da banda-G num nanotubo de camada simple (SWNT), enquanto, um único pico é observado para nanotubos multicamada (MWNT), (DRESSELHAUS, JORIO, *et al.*, 2010).

Para amostras da síntese #1, com relação de 10%Ni/90% Mg como catalisador, o espectro Raman apresenta um único pico correspondente à banda G, este resultado comprova a formação de nanotubos multicamada. As amostras com 5%, 15% e 10% de níquel com uma relação de 1/18 moles de óxido para água apresentam dois picos no espectro Raman que correspondem à banda-G, este resultado comprova a presença de nanotubos de camada simples nestas amostras como e apresentado na Figura 79.

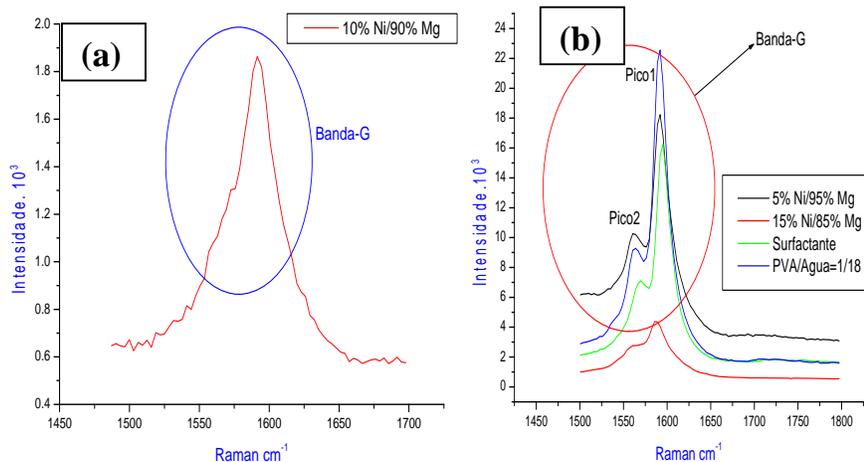


Figura 79 Análise da formação da banda-G para nanotubos multicamada (a) e nanotubos de camadas simples (b).

A presença da desordem em sistemas de carbono com hibridação sp^2 leva a formação da banda-D em aproximadamente 1350 cm^{-1} , a qual pode ser devido à presença de defeitos na estrutura das folhas de carbono que compõem os nanotubos de carbono (SENGUPTA, PANDA e JACOB, 2009). A diminuição da banda-D sugere a formação de menos defeitos ou de menor quantidade de carbono amorfo (TRISTÃO, *et al.*, 2010).

Todos os tipos de materiais de carbono sp^2 apresentam uma característica forte no espectro Raman que aparece na faixa de 2500 e 2800 cm^{-1} , juntamente com a Banda-G (1582 cm^{-1} aproximadamente), este espectro é característico de materiais de grafite sp^2 e é chamado de banda G' ou banda 2D. A banda G' , é um processo de segunda ordem relacionados com um fóton perto no ponto K do grafeno, ativado pelo processo de dupla ressonância (DR), que é responsável pela natureza dispersiva e causa uma forte dependência de qualquer perturbação da estrutura eletrônica do grafeno (DRESSELHAUS, JORIO, *et al.*, 2010). Nas experiências pode-se observar a presença da banda G' , na faixa de 2600 cm^{-1} até 2700 cm^{-1} vide as Figuras 77 e Figura 78 que comprova a formação de estruturas de grafeno.

Os nanotubos de carbono são essencialmente folhas de grafeno enroladas que foram seladas para formar tubos ocos. Os nanotubos de parede única (SWCNT) são tubos com uma única parede externa com diâmetros que são geralmente de apenas 1-2 nm. E os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) são várias folhas de grafeno enroladas em torno do núcleo (ODAIR, 2003). Nas amostras estudadas para o catalisador de óxido de magnésio dopado com níquel metálico foi possível observar a presença das bandas RBM, banda D, banda G e a banda G' , no espectro Raman que comprovaram que houve crescimento de nanotubos de carbono utilizando este material como catalisador.

Também foram realizadas tentativas de crescimento de nanotubos de carbono com catalisadores de MgO , Al_2O_3 e Al_2O_3/Ni . Os resultados destas experiências indicaram que não houve crescimento de nanotubos de carbono como é comprovado pelo espectro Raman das amostras na Figura 80.

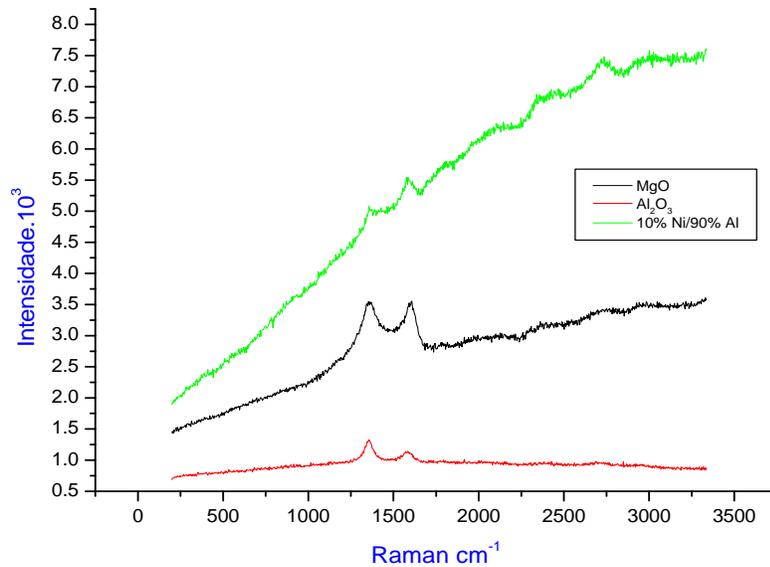


Figura 80 Espectro Raman das amostras sem crescimento de nanotubos de carbono.

Pode-se observar que os espectros Raman não apresentam as bandas características dos nanotubos de carbono, indicando que não têm presença de estruturas de grafeno. A presença de picos com baixa intensidade na frequência Raman aproximadamente 1500 cm⁻¹, indicam a formação de carbono amorfo (TRISTÃO, *et al.*, 2010).