JONER OLIVEIRA ALVES

**Síntese de nanotubos de carbono a partir do reaproveitamento de
resíduos sólidos carbonosos**

São Paulo

2011

JONER OLIVEIRA ALVES

**Síntese de nanotubos de carbono a partir do reaproveitamento de
resíduos sólidos carbonosos**

**Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia.**

**Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório**

São Paulo

2011

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 19 de outubro de 2011.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Alves, Joner Oliveira

Síntese de nanotubos de carbono a partir do reaproveitamento de resíduos sólidos carbonosos / J.O. Alves. -- São Paulo, 2011.

124 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Materiais nanoestruturados 2. Resíduos sólidos (Reaproveitamento I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

**Aos meus pais,
João Alves Vieira e
Irene de Oliveira Vieira**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo que Ele representa.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pela orientação neste trabalho, bem como pelo grande crescimento profissional proporcionado durante os anos de convívio.

Ao Prof. Dr. Yiannis Angelo Levendis pela co-orientação na parte experimental e pela cordial acolhida no Laboratório de Combustão da *Northeastern University*.

Por serem parte essencial em todas as minhas conquistas, agradeço à minha família: meu pai João Alves Vieira, minha mãe Irene de Oliveira Vieira e meu irmão Rander Oliveira Alves.

À Simone Kuster Mitre pelo carinho, incentivo e compreensão constantes em todos os projetos realizados.

Aos professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP, em especial à Profa. Dra. Denise Croce Romano Espinosa, pelos prestimosos ensinamentos.

Aos professores Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva, Dra. Ariete Righi, Dr. Jefferson Caponero e Dr. Samuel Márcio Toffoli pela participação na avaliação deste trabalho e pelas valiosas revisões sugeridas.

Ao Sr. William Fowle (*Northeastern University*) e ao Dr. Yong Zhang (*Massachusetts Institute of Technology*) pelas instruções durante a operação dos microscópios eletrônicos de varredura e transmissão. Agradeço também a Profa. Dra. Paola Corio (USP) e ao pesquisador Leandro Holanda pela disponibilização dos experimentos de Espectroscopia Raman, e a Sra. Cristiane pela ajuda com as análises TG.

Ao Dr. Henning Richter (*Nano-C Company*) pela consultoria nas questões referentes à nanotecnologia.

Aos funcionários do Departamento de Metalurgia e Materiais da USP: Vera, Vinícius, Danilo, Lívio, Ivo, Rafael e Rubens pela sempre prontidão em ajudar.

Aos colegas do *Combustion Laboratory* da *Northeastern University*: Reza, Chris e Feyza. Uma saudação especial ao “time da nanotecnologia”: Chuanwei Zhuo e Brendan Hall.

Por todas as felizes histórias, agradeço aos amigos Eduardo, Victor, Luís, Girley, Denis, Márcio, Geoval, Gustavo, Leandro e a todos os ex e atuais moradores da República Área 51 (Ouro Preto). Um agradecimento especial aos amigos brasileiros que muito ajudaram na temporada em Boston: Dr. Daniel, Renato, Andreza, Paula, Léo e jogadores do “Chelsea Soccer Team Boston”.

Aos diversos doutorandos, mestrandos e graduandos que colaboram para o crescimento do Laboratório de Tratamento de Resíduos da USP.

À Aperam South America pela liberação para realização deste trabalho, bem como aos novos companheiros de trabalho do Centro de Pesquisa pelo excelente ambiente propiciado.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado (processo nº: 202120/2008-2) durante o período de trabalho na *Northeastern University* (Boston - EUA). À CAPES pela bolsa de doutorado no Brasil, e suporte financeiro ao projeto “Novos processos e produtos de nanotecnologia aplicados ao meio ambiente” (Edital 04/CII-2008 - Rede Nanobiotec-Brasil).

O fornecimento de amostras por parte das empresas *Mohegan Recycling* e *Global Ethanol* foi de grande valia para a realização deste trabalho.

RESUMO

ALVES, J. O. **Síntese de nanotubos de carbono a partir do reaproveitamento de resíduos sólidos carbonosos**. 2011. 124 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2011.

A disposição de resíduos sólidos é um dos temas mais discutidos na atualidade. A queima controlada dos resíduos possibilita a redução do volume a ser depositado e a geração de energia. Este trabalho estudou o emprego de uma nova tecnologia no atual processo de queima de uma série de resíduos carbonosos. Um sistema de catálise foi utilizado para sintetizar nanotubos de carbono (CNTs) a partir dos gases gerados pela pirólise/combustão dos resíduos. Os CNTs são materiais com alto valor de mercado devido às suas excepcionais propriedades. Foram alvos de estudo os resíduos da indústria do etanol (bagaço da cana-de-açúcar e grãos secos de destilaria com solúveis - DDGS), borracha de pneus inservíveis e garrafas de poli(tereftalato de etileno) pós-consumo. Amostras dos resíduos foram incineradas em um forno de fluxo contínuo com atmosfera controlada através da injeção de N_2 e temperaturas de 600-1000 °C, sendo que jatos de O_2 foram adicionados em alguns experimentos. O efluente gasoso da queima foi submetido a um filtro de SiC e repassado a um segundo forno com temperatura constante de 1000°C. Telas de aço inoxidável foram dispostas no forno secundário para atuarem como catalisador. A cromatografia gasosa foi utilizada para a comparação dos efluentes com e sem o uso do catalisador, sendo constatado que o emprego das telas ocasionou uma significativa redução na emissão de poluentes. Após os experimentos, foi verificada a formação de partículas de carbono sólido na superfície do catalisador. As partículas formadas foram submetidas a análises por MEV, MET, TG e Raman. Os resultados apontaram a formação de nanotubos de carbono de parede múltiplas com comprimentos de 20 a 50 μm e diâmetros entre 20 e 50 nm quando empregados pneus e bagaço da cana como matérias-primas. Experimentos que empregaram DDGS e garrafas PET produziram microfibras de carbono com comprimentos em torno de 40 μm e diâmetros entre 80 e 200 nm.

Palavras-chaves: Bagaço, DDGS, Pneus, PET, Nanotubos de carbono, Nanotecnologia.

ABSTRACT

ALVES, J. O. **Synthesis of carbon nanotubes from the recovery of carbonaceous solid wastes**. 2011. 124 p. Thesis (PhD) - Polytechnic School, University of Sao Paulo, São Paulo, 2011.

The disposal of solid wastes is one of the most discussed topics nowadays. Controlled burning allows the reduction of waste volumes to be deposited, and the energy generation. This study examined the use of a new technology in the current burn processes of several carbonaceous wastes. A catalyst system was used to synthesize carbon nanotubes (CNTs) from the gases generated by pyrolysis/combustion of wastes. CNTs are materials with high market value due to its exceptional properties. Residues of the ethanol industry (sugarcane bagasse and distillers dried grains with solubles - DDGS), scrap tire rubbers and post-consumer polyethylene terephthalate bottles were subject of study. Waste samples were incinerated in a laminar-flow furnace with controlled atmosphere by injection of N₂, and temperatures of 600-1000 °C, while jets of O₂ were added in some experiments. The effluent gases were subjected to a SiC filter and channeled into the second furnace with constant temperature of 1000°C. Stainless steel meshes were placed in the second furnace in order to work as catalyst. Gas chromatography was used to compare the effluent with and without the catalyst use, wherein was showed that the use of meshes caused a significant reduction in the emissions. After the experiments, the formation of solid carbon particles was verified on the catalyst surface. The formed particles were analyzed by SEM, TEM, TG and Raman. Results showed the formation of multi-wall carbon nanotubes with lengths of 20-50 µm and diameters in the range of 20-50 nm when tires and sugarcane bagasse were used as raw materials. Experiments using DDGS and PET bottles produced carbon microfibers with lengths of about 40 µm and diameters of 80-200 nm.

Keywords: Sugarcane bagasse, DDGS, Tires, PET, Carbon nanotubes, Nanotechnology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Perspectivas gerais com a implementação do projeto.....	17
Figura 2 - Evolução da produção de etanol combustível	19
Figura 3 - Mapa da produção e aplicação do etanol no mundo	20
Figura 4 - Histórico da produção brasileira de cana, açúcar e etanol	22
Figura 5 - Fluxograma da produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar. 24	
Figura 6 - Plantio da cana e local de despejo do bagaço em uma indústria de etanol	25
Figura 7 - Esquema de um sistema de co-geração de energia na indústria sucroalcooleira.....	26
Figura 8 - Fluxograma da produção do etanol e do DDGS a partir do grão de milho	28
Figura 9 - Pátio de armazenamento do DDGS em uma indústria de etanol	28
Figura 10 - Estimativa da produção norte-americana de DDGS	29
Figura 11 - Local utilizado para depósito de pneus inservíveis	30
Figura 12 - Comparação dos teores energéticos de diferentes materiais combustíveis	33
Figura 13 - Usos finais do PET reciclado no Brasil	35
Figura 14 - Ponto de coleta de garrafas PET	36
Figura 15 - Aterro sanitário São João (São Paulo-SP): 28 milhões de toneladas de lixo acumuladas	38
Figura 16 - Diagrama de fases simplificado (C-H-O) para a deposição do diamante via CVD: (A) região e não crescimento; (B) região de crescimento de diamante e (C) região de crescimento de outras estruturas	43
Figura 17 - Sensor biológico, implantado no dedo de um paciente, usado para monitorar os níveis de glicose	44
Figura 18 - Desenho esquemático das estruturas dos nanotubos de carbono de parede simples (A) e de parede múltiplas (B)	45
Figura 19 - Esquema da técnica de ablação a laser	46
Figura 20 - Produção de CNTs através de descarga a arco	46
Figura 21 - Esquema da técnica CVD para produção de CNTs.....	47
Figura 22 - Resistência mecânica à tração de materiais de alta performance.....	49

Figura 23 - Bagaço da cana-de-açúcar como recebido.....	52
Figura 24 - DDGS como recebido.....	52
Figura 25 - Amostra de pneus inservíveis utilizadas no trabalho	53
Figura 26 - Amostras de garrafas PET utilizadas	53
Figura 27 - Formato da tela metálica utilizadas nos ensaios preliminares (A) e nos experimentos finais (B)	54
Figura 28 - Fornos que integram o aparato utilizado no trabalho.....	56
Figura 29 - Imagem obtida com uma câmera de infravermelho mostrando as zonas de calor no interior dos fornos	56
Figura 30 - Filtro de SiC empregado no trabalho	57
Figura 31 - Esquema de funcionamento do filtro empregado no trabalho.....	58
Figura 32 - Detalhe do venturi: (A) gases do forno primário, (B) gases inseridos e (C) efluente gasoso repassado ao forno secundário.....	58
Figura 33 - Demonstração geral do processo: (A) a navícula é inserida no forno, (B) o filtro retém as partículas sólidas e (C) os gases atingem a tela catalisadora.....	60
Figura 34 - Desenho do aparato utilizado nos experimentos	64
Figura 35 - Sistema coletor de amostras para a cromatografia gasosa	65
Figura 36 - Material particulado retirado do catalisador	66
Figura 37 - Resultados dos ensaios preliminares para a determinação da temperatura de síntese (forno secundário).....	70
Figura 38 - Resultados dos ensaios preliminares para a determinação da temperatura de pirólise/combustão (forno primário).....	71
Figura 39 - Resultados dos ensaios preliminares para a determinação da quantidade de oxigênio a ser inserida no processo de queima dos resíduos da biomassa	73
Figura 40 - Imagens MEV das telas metálicas dos ensaios com pneus e PET, realizados para determinar a inserção de O ₂ , que não apresentaram a formação de nanomateriais	74
Figura 41 - Emissões dos principais hidrocarbonetos leves gerados (em ppm) durante a pirólise do bagaço da cana-de-açúcar	76
Figura 42 - Emissões dos principais hidrocarbonetos leves (em ppm) gerados durante a pirólise do DDGS.....	77
Figura 43 - Emissões dos principais hidrocarbonetos leves (em ppm) gerados durante a pirólise/combustão do resíduo de pneus, com atmosferas contendo O ₂ na proporções de: 17% (A) e 19% (B).....	78

Figura 44 - Emissões dos principais hidrocarbonetos leves (em ppm) gerados durante a pirólise/combustão de garrafas PET	80
Figura 45 - Emissões de hidrogênio (em ppm) geradas durante o processo de pirólise do bagaço da cana (A) e do DDGS (B).....	83
Figura 46 - Modelo do mecanismo de crescimento dos nanomateriais proposto por Sinnott et al.....	87
Figura 47 - Imagem MEV da tela catalisadora	88
Figura 48 - Imagens obtidas por MEV dos materiais produzidos com a pirólise do bagaço da cana-de-açúcar a 600°C (coluna esquerda - A, B e C) e 1000°C (coluna direita - D, E e F).....	89
Figura 49 - Imagens obtidas por MET dos materiais produzidos com a pirólise do bagaço da cana-de-açúcar a 600°C (coluna esquerda - A, B e C) e 1000°C (coluna direita - D, E e F).....	91
Figura 50 - Imagens obtidas por MEV dos materiais produzidos com a pirólise do DDGS a 600°C (coluna esquerda - A, B e C) e 1000°C (coluna direita - D, E e F)...	93
Figura 51 - Imagens obtidas por MET dos materiais produzidos com a pirólise do DDGS a 600°C (coluna esquerda - A, B e C) e 1000°C (coluna direita - D, E e F)...	94
Figura 52 - Imagens obtidas por MEV dos materiais produzidos com a pirólise/combustão de pneus inservíveis a 900°C e atmosferas com 17% O ₂ / 83% N ₂ (coluna esquerda) e 19% O ₂ / 81% N ₂ (coluna direita).....	96
Figura 53 - Imagens obtidas por MEV dos materiais produzidos com a pirólise/combustão de pneus inservíveis a 1000°C e atmosferas com 17% O ₂ / 83% N ₂ (coluna esquerda) e 19% O ₂ / 81% N ₂ (coluna direita).....	97
Figura 54 - Imagens obtidas por MET dos materiais produzidos com a pirólise/combustão de pneus inservíveis a 900°C e atmosferas com 17% O ₂ / 83% N ₂ (coluna esquerda) e 19% O ₂ / 81% N ₂ (coluna direita).....	99
Figura 55 - Imagens obtidas por MET dos materiais produzidos com a pirólise/combustão de pneus inservíveis a 1000°C e atmosferas com 17% O ₂ / 83% N ₂ (coluna esquerda) e 19% O ₂ / 81% N ₂ (coluna direita).....	100
Figura 56 - Imagens obtidas por MEV dos materiais produzidos com a pirólise/combustão de resíduos de PET a 600°C (coluna esquerda - A, B e C) e 1000°C (coluna direita - D, E e F).....	102
Figura 57 - Imagens obtidas por MET dos materiais produzidos com a pirólise/combustão de resíduos de garrafas PET a 600°C	103

Figura 58 - Curva TG dos materiais produzidos a partir da pirólise do bagaço da cana-de-açúcar a 600°C (A) e 1000°C (B)	105
Figura 59 - Curva TG dos materiais obtidos com a pirólise do DDGS a 600°C (A) e 1000°C (B)	106
Figura 60 - Curva TG dos materiais produzidos a partir da pirólise/combustão de pneus inservíveis a 900°C e com 17% de O ₂ adicionado.....	107
Figura 61 - Curva TG dos materiais produzidos a partir da pirólise/combustão, a 600°C, de garrafas PET pós-consumo	108
Figura 62 - Espectros Raman dos materiais produzidos a partir do bagaço da cana-de-açúcar, com temperaturas de pirólise de 600°C e 1000°C.....	109
Figura 63 - Espectros Raman dos materiais produzidos a partir do DDGS, com temperaturas de pirólise de 600°C e 1000°C	110
Figura 64 - Espectros Raman dos materiais produzidos a partir do resíduo de pneus, com temperatura de pirólise/combustão de 900°C e 17% de O ₂ adicionado.....	111
Figura 65 - Espectros Raman do material produzido a partir do resíduo de PET, com temperatura de pirólise/combustão de 600°C.....	111
Figura 66 - Imagens obtidas por MEV dos materiais produzidos com a queima de luvas cirúrgicas pós-consumo	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre as principais matérias-primas empregadas na produção do etanol	21
Tabela 2 - Evolução das vendas de carros flex no Brasil.....	23
Tabela 3 - Composição típica usada na produção da borracha de pneus para carros leves.....	31
Tabela 4 - Riscos potenciais da disposição dos pneus inservíveis	31
Tabela 5 - Histórico do consumo e reciclagem de PET no Brasil.....	34
Tabela 6 - Coeficiente energético dos resíduos empregados e referências de trabalhos sobre a queima controlada destes.....	39
Tabela 7 - Emissões médias de diferentes processos de combustão visando a geração de energia (valores expressos mg/g de combustível)	39
Tabela 8 - Energia de dissociação das ligações covalentes à 25°C	40
Tabela 9 - Comparação entre as propriedades dos nanotubos de carbono e de materiais comumente utilizados para diversas aplicações.....	48
Tabela 10 - Principais cadeias poliméricas presentes nos resíduos utilizados no trabalho.....	51
Tabela 11 - Componentes de liga (% em massa) para o aço inoxidável AISI 304 de acordo com a norma ASTM E2016	54
Tabela 12 - Relação carbono/oxigênio dos resíduos e quantidades de oxigênio adicionadas nos experimentos	61
Tabela 13 - Faixas de temperaturas testadas e finais para a pirólise dos resíduos (forno primário)	62
Tabela 14 - Análise química dos resíduos empregados (% em massa)	68
Tabela 15 - Análise dos sistemas de pirólise/combustão e catálise.....	81
Tabela 16 - Pesquisas relacionadas ao crescimento de nanotubos de carbono a partir de hidrocarbonetos gasosos	87

LISTA DE ABREVIATURAS

CNTs	<i>Carbon nanotubes</i> (nanotubos de carbono)
CTF	Catálise de transferência de fase
DDGS	<i>Distillers dried grains with solubles</i> (grãos secos de destilaria com solúveis)
GC	<i>Gas chromatography</i> (cromatografia gasosa)
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> (deposição química de vapor)
DWCNTs	<i>Double-Walled Carbon Nanotubes</i> (Nanotubos de carbono de camada dupla)
GRFA	<i>Global Renewable Fuels Alliance</i> (Aliança global de combustíveis renováveis)
LHC	<i>Light hydrocarbon</i> (hidrocarboneto leve)
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MWCNTs	<i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i> (Nanotubos de carbono de múltiplas camadas)
NAPCOR	<i>National Association of PET Container Resources</i> (Associação Nacional - EUA- de produtores de recipients PET)
PAH's	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos)
PET	Poli(tereftalato) de etileno
ppm	<i>parts per million</i> (partes por milhão)
SBR	<i>Styrene butadiene rubber</i> (borracha de butadieno estireno)
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> (Microscopia eletrônica de varredura)
SiC	Carboneto de silício
SWCNTs	<i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i> (Nanotubos de carbono de camada simples)
TDF	<i>Tires derived fuel</i> (combustível derivado de pneus)
TEM	Transmission electron microscopy (Microscopia eletrônica de transmissão)
TG	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise termogravimétrica)
VLS	<i>Vapor-Liquid-Solid</i> (Vapor-liquido-sólido)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Resíduos da indústria do etanol	18
2.1.1 Bagaço da cana-de-açúcar	22
2.1.2 DDGS	27
2.2 Pneus inservíveis	30
2.3 PET	33
2.4 Queima controlada de resíduos	37
2.5 Catálise	41
2.6 Nanotubos de Carbono	43
2.6.1 Definições	44
2.6.2 Produção	45
2.6.3 Propriedades e Aplicações	48
3. OBJETIVOS	50
4. MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1 Resíduos	51
4.1.1 Bagaço da cana-de-açúcar	52
4.1.2 DDGS	52
4.1.3 Pneus inservíveis	53
4.1.4 Garrafas PET pós-consumo	53
4.2 Catalisador	54
4.3 O aparato experimental	55
4.3.1 Fornos	55
4.3.2 Filtro de carboneto de silício	57
4.3.3 Venturi	58
4.3.4 Controladores de gases	59
4.4 Procedimento experimental	59
4.4.1 Ensaios preliminares	60
4.4.2 Etapas dos ensaios de pirólise/combustão e catálise	62
4.5 Caracterizações	64

4.5.1 Análises das emissões gasosas	64
4.5.2 Caracterização microestrutural dos materiais obtidos	65
4.5.3 Análise termogravimétrica (TG)	66
4.5.4 Espectroscopia Raman	67
5. RESULTADOS	68
5.1 Análise química dos resíduos	68
5.2 Determinação dos parâmetros finais dos experimentos	69
5.3 Análise das emissões gasosas	75
5.3.1 Hidrocarbonetos leves.....	75
5.3.2 Emissões de hidrogênio	82
5.4 Material sólido remanescente	84
5.5 Discussão sobre o mecanismo de formação dos nanotubos de carbono.....	85
5.6 Análise microestrutural dos materiais formados	88
5.6.1 Bagaço da cana-de-açúcar	89
5.6.2 DDGS	92
5.6.3 Pneus inservíveis	95
5.6.4 Garrafas PET pós-consumo.....	101
5.7 Análise Termogravimétrica (TG)	104
5.8 Espectroscopia Raman	109
5.9 Sugestões para trabalhos futuros	112
6. CONCLUSÕES	113
REFERÊNCIAS	114

1. INTRODUÇÃO

A disposição de resíduos acarreta gastos tanto com o transporte, quanto com o controle das áreas de depósito, além da pressão social associada a este tema. Uma solução econômica e ecológica para a destinação de resíduos sólidos é a reciclagem energética, esta tecnologia ainda é deficitária no Brasil, porém na Europa, EUA e Japão esta tecnologia é bem estabelecida. Além de criar novas matrizes energéticas, este processo permite reduzir em até 90% o volume de resíduos [1].

A indústria do etanol apresentou forte crescimento nos últimos anos, sendo que para 2010 é esperada uma produção mundial em torno de 86 bilhões de litros, estabelecendo um novo recorde [2]. Os líderes mundiais na produção de etanol são EUA e Brasil, sendo que a principal matéria-prima empregada na produção do etanol nos EUA é o grão de milho, enquanto que no Brasil predomina a aplicação da cana-de-açúcar [2, 3]. Os principais co-produtos gerados por estas indústrias são o bagaço da cana-de-açúcar e os grãos secos de destilaria com solúveis (*Distillers dried grains with solubles* - DDGS). Atualmente, estes materiais possuem certo número de aplicações, entretanto devido ao elevado volume produzido, a busca por novas alternativas de reuso se faz necessária [4, 5].

A produção mundial de veículos automotores foi de aproximadamente 62 milhões de unidades em 2009. O crescente número de automóveis traz como uma das consequências o aumento do consumo de pneus, fato que gera um importante ponto de discussão, a eliminação dos pneus inservíveis (unidades utilizadas que não suportam o processo de recauchutagem). O descarte mundial de pneus é de aproximadamente 1,4 bilhões de unidades por ano, com uma previsão anual de aumento de 2% [6, 7].

Poli(tereftalato de etileno) ou PET é um dos plásticos mais utilizados para a fabricação de garrafas, especialmente para bebidas carbonatadas [8]. De acordo com a *National Association of PET Container Resources* - NAPCOR (EUA), aproximadamente 2,4 milhões de toneladas de PET foram utilizadas, mundialmente, em 2006 como matérias-primas para a produção de garrafas, sendo que este valor tende a aumentar a cada ano [9].

Neste trabalho, resíduos da indústria do etanol (bagaço da cana-de-açúcar e DDGS), borracha de pneus inservíveis e garrafas de PET pós-consumo foram queimadas com o emprego dos processos de pirólise e combustão. Uma parcela dos gases gerados foi recuperada na forma de partículas sólidas com o uso de um catalisador metálico. O objetivo do trabalho foi estabelecer condições favoráveis para que estas partículas sólidas apresentassem a formação de nanotubos de carbono (CNTs).

Os nanotubos de carbono consistem de folhas tubulares coaxiais de grafeno com comprimentos de alguns micra ($1 \times 10^{-6} \text{m}$) e diâmetros na ordem de nanômetros ($1 \times 10^{-9} \text{m}$). Os CNTs possuem uma ampla gama de aplicações potenciais em armazenamento de energia, dispositivos eletrônicos, materiais compósitos, entre outros, devido as suas extraordinárias propriedades mecânicas, térmicas e elétricas [10].

O trabalho apresenta possibilidades de valorização nas áreas de geração de energia, tratamento de resíduos e nanotecnologia. A Figura 1 apresenta as perspectivas com a implementação deste projeto.

Figura 1 - Perspectivas gerais com a implementação do projeto

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura sobre os resíduos empregados (bagaço da cana, DDGS, borracha de pneus e garrafas PET), bem como dos processos empregados (pirólise, combustão e catálise), e por fim sobre o produto formado (nanotubos de carbono).

2.1 Resíduos da indústria do etanol

O interesse pela energia da biomassa tem aumentado consideravelmente em todo o mundo devido à necessidade de encontrar recursos renováveis e fontes de energias limpas. O etanol proveniente da biomassa possui potencial para substituir grandes quantidades de combustíveis derivados do petróleo. A redução dos gases do efeito estufa tem sido amplamente discutida devido ao aquecimento global, o emprego do etanol em substituição aos combustíveis fósseis é considerado uma das principais medidas a serem adotadas, uma vez que os combustíveis fósseis são responsáveis por 73% da produção de CO₂ [11]. As propriedades do etanol, como o teor de oxigênio (cerca de 35% do total em massa), possibilitam uma combustão com melhor desempenho dos motores e menores índices de poluição, mesmo quando misturado à gasolina [12].

De acordo com a Global Renewable Fuels Alliance (GRFA), a produção mundial de etanol prevista para 2010 é de 85,9 bilhões de litros (22,7 bilhões de galões), representando um aumento da produção de 16,2% em relação ao ano anterior que registrou 73,9 bilhões de litros (19,5 bilhões de galões) [2]. A Figura 2 exibe a evolução da produção de etanol combustível durante os últimos anos, após um volume de produção quase estável na década de 90, a produção mundial praticamente triplicou quando comparada ao volume produzido atualmente [13].

Figura 2 - Evolução da produção de etanol combustível [13]

Tomando como base o cenário dos países integrantes do MERCOSUL (Mercado Comum do Sul), observa-se uma forte tendência ao uso do etanol. A Argentina tem investido na expansão da produção bioenergética, uma vez que busca diversificar sua matriz energética devido a elevada dependência do uso de combustíveis fósseis. Diversos órgãos são favoráveis ao estímulo do uso dos bicomcombustíveis, sendo que o governo argentino estipulou a mistura de 5% de etanol na gasolina a partir do ano de 2010, existindo projetos de elevação deste percentual para 7% ou 10% [14].

Outro país integrante do MERCOSUL, o Paraguai possui uma grande dependência do petróleo estrangeiro, fator que atrelado a economia predominantemente agrária fazem desse país um forte candidato ao emprego de novas políticas de bioenergia. O governo paraguaio implantou projetos neste sentido, atualmente, a mistura de 24% de etanol na gasolina é compulsória. O emprego de terras não cultivadas para a produção de biomassa torna desnecessário o desvio de terras usadas para produzir alimentos [15].

A matriz energética do Uruguai é altamente dependente de outros países, sendo assim, o desenvolvimento de uma política voltada para a produção do etanol é uma solução plausível. Uma das medidas adotadas para desenvolver este segmento foi a criação da Comissão Nacional de Biocombustíveis e do Programa Nacional de Bioetanol (Pronabio-E) [15].

Outros países associados ao MERCOSUL, como Colômbia, Chile e Peru possuem políticas de incentivo a produção de bicomcombustíveis em níveis iniciais, sendo que o uso da cana-de-açúcar para a produção de etanol representa uma das perspectivas futuras [15].

A produção mundial de etanol é tradicionalmente liderada por EUA e Brasil. A China apresentou um crescimento acelerado nos últimos anos, embora ainda apresente volume de produção distante dos líderes mundiais. A Figura 3 apresenta um mapeamento da produção e aplicações do etanol no mundo [16].

Figura 3 - Mapa da produção e aplicação do etanol no mundo [16]

Atualmente, o etanol é produzido através do uso de cana-de-açúcar, milho, trigo ou beterraba como matérias-primas, sendo que outras fontes como mandioca, algas e resíduos lignocelulósicos também têm sido estudadas. A utilização da

biomassa pelas indústrias produtoras de etanol é uma tecnologia viável e, ao contrário de certas informações, esta técnica não é responsável pela elevação do preço ou escassez de alimentos, uma vez que apenas cerca de 1% das terras aráveis do mundo é utilizada para a produção de biocombustíveis e, além disso, apenas 12% das terras cultiváveis são atualmente empregadas para cultivo [17, 18].

A Tabela 1 apresenta um quadro comparativo entre as diferentes matérias-primas empregadas para a produção do etanol. Nesta tabela, estão descritas as relações de energia renovável produzida com o emprego do determinado etanol dividida pela energia não-renovável empregada na produção, além do volume de emissões evitadas, ou seja, o percentual entre o ciclo de vida do etanol e o da gasolina [12].

Tabela 1 - Comparação entre as principais matérias-primas empregadas na produção do etanol [12]

Matéria-prima	Relação de energia*	Emissões evitadas**
Cana-de-açúcar	9,3	89%
Milho	0,6 - 2,0	30 - 38%
Trigo	1,0 - 1,1	19 - 47%
Beterraba	1,2 - 1,8	35 - 56%
Mandioca	1,6 - 1,7	63%
Resíduos lignocelulósicos	8,3 - 8,4	66% - 73%

* relação entre a energia renovável produzida e a energia não-renovável empregada na produção

** porcentagem entre as emissões produzidas e as emissões provenientes da gasolina

A principal matéria-prima para o etanol, empregada nos EUA é grão de milho, enquanto que no Brasil predomina a aplicação da cana-de-açúcar [3, 4]. Os principais co-produtos gerados por estas indústrias são, respectivamente, o DDGS e o bagaço da cana.

2.1.1 Bagaço da cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma planta composta de espécies de gramas altas perenes, oriundas de regiões temperadas quente a tropical da Ásia, especialmente da Índia. Na parte superior desta planta encontram-se os colmos, nos quais se concentra a sacarose, e na parte inferior, têm-se as pontas e folhas que constituem a palha da cana. O plantio da cana-de-açúcar representa cerca de 35 toneladas de matéria seca por hectare [12].

As indústrias brasileiras são responsáveis por cerca de 50% nas exportações mundiais de açúcar, e detêm a liderança absoluta na produção do etanol proveniente da cana-de-açúcar. Segundo a Conab (Companhia Nacional de Abastecimento - Brasil), a produção brasileira de etanol em 2009 foi de aproximadamente 28 bilhões de litros, o que gerou uma demanda de cerca de 350 milhões de toneladas de cana e produziu um volume aproximado de 80 milhões de toneladas de bagaço. Os números da geração deste resíduo são ainda maiores quando considerada a cana utilizada na produção de açúcar. Juntas, as indústrias brasileiras de açúcar e álcool processaram cerca de 630 milhões de toneladas de cana em 2009, gerando aproximadamente 142 milhões de toneladas de bagaço [19]. A Figura 4 exibe a evolução da produção brasileira de cana, açúcar e etanol [20].

Figura 4 - Histórico da produção brasileira de cana, açúcar e etanol [20]

A introdução da primeira cana transgênica do mundo, variedade que chegará ao mercado brasileiro em 2015, promete uma mudança ainda maior no volume de cana produzido, uma vez que o ganho de produtividade poderá chegar a cerca de 25% [21].

Outro fator considerado preponderante para o aumento da produção de cana brasileira é a elevação da demanda de etanol devido ao crescimento das vendas de carros flex (veículos que podem funcionar tanto com o uso de etanol quanto com o uso de gasolina). A Tabela 2 exibe o aumento das vendas de carros flex no Brasil, de acordo com a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea), o total de vendas brasileiras de carros flex atingiu o número de 10 milhões no primeiro trimestre de 2010 [22].

Tabela 2 - Evolução das vendas de carros flex no Brasil [22]

Ano	Gasolina	Etanol	Flex-fuel	Total
2000	1.310.479	10.292	-	1.320.771
2001	1.412.420	18.335	-	1.430.755
2002	1.283.963	55.961	-	1.339.924
2003	1.152.463	36.380	48.178	1.237.021
2004	1.077.945	50.949	328.379	1.457.273
2005	697.004	32.357	812.104	1.541.465
2006	316.561	1.863	1.430.334	1.748.758
2007	245.660	107	2.003.090	2.248.857
2008	217.021	84	2.329.247	2.546.352
2009	221.709	70	2.652.298	2.874.077

A Figura 5 exibe um fluxograma da produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar. O principal processo na cadeia produtiva do etanol é a fermentação dos açúcares contidos no caldo da cana-de-açúcar e melaço [12].

Figura 5 - Fluxograma da produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar [12]

O processo de fermentação é resultado da ação da levedura *Saccharomyces cerevisiae*, que primeiramente inverte a sacarose em glicose e frutose (monossacarídeo) e posteriormente converte o monossacarídeo em etanol e dióxido de carbono. A Equação 1 apresenta um resumo das reações químicas envolvidas na etapa de fermentação. Teoricamente, para cada 1 kg de açúcar é possível a produção de aproximadamente 0,69 litros de etanol anidro [12, 23, 24].

Equação 1

O processo de fabricação do açúcar consiste basicamente de três etapas: processamento, filtração e centrifugação. Primeiramente, a cana-de-açúcar é processada para a extração do caldo. Em seguida, o caldo é filtrado para a remoção de impurezas e fervido até que ocorra a cristalização do açúcar, ponto no qual é formado um líquido espesso denominado xarope. Por fim, o xarope é centrifugado produzindo açúcar bruto e melaço. O açúcar bruto é refinado, seco e embalado para ser comercializado. Por sua vez, o melaço pode ser empregado na produção de etanol ou vendido para indústrias produtoras de ração animal, levedura ou outros produtos. Quanto ao rendimento industrial, uma tonelada de cana utilizada exclusivamente para a produção de açúcar pode gerar aproximadamente 100 kg de açúcar, sendo que o melaço produzido ainda pode ser utilizado para a geração de cerca de 20 litros de etanol [12, 23].

Dois tipos de resíduos são gerados durante a produção de açúcar. Impurezas removidas durante a filtração são principalmente utilizadas como fertilizantes nos canaviais [12]. Durante a fermentação é gerado um resíduo conhecido como bagaço da cana-de-açúcar, sendo que aproximadamente 225 kg deste resíduo são gerados para cada 1000 kg de cana-de-açúcar inserida no processo de produção do etanol [24]. A Figura 6 ilustra uma plantação de cana-de-açúcar e um local de armazenamento do bagaço gerado após o processamento da cana [25].

Figura 6 - Plantio da cana e local de despejo do bagaço em uma indústria de etanol [25]

Somando-se o volume atual de produção com as perspectivas futuras, cria-se um cenário amplamente favorável para a produção da cana-de-açúcar brasileira e, por conseguinte para a geração do bagaço da cana.

O bagaço da cana-de-açúcar pode ser queimado em caldeiras para produzir energia elétrica e vapor, sendo utilizada dentro da própria planta industrial ou transferida para um sistema de aquecimento urbano, reduzindo a demanda de combustíveis fósseis e gerando renda para a indústria [3, 24]. O bagaço possui conteúdo energético de 17 MJ/kg, considerando a produção total deste resíduo em 2009 (142 milhões de toneladas), hipoteticamente, cerca de 2400 GJ de energia poderiam ser gerados [26].

As usinas de etanol brasileiras são auto-suficientes e em algumas plantas industriais ainda exportam os excedentes de energia elétrica para a rede pública, graças ao emprego de um sistema de produção combinada de calor e potência instalado na própria usina, que emprega apenas o bagaço como fonte de energia [12, 23]. Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel) [27], a capacidade instalada para geração de energia elétrica com o uso do bagaço da cana-de-açúcar representava 3081 MW em 2008, enquanto outros 460 MW estavam em construção ou aguardavam outorga para operar. A Figura 7 exibe um dos modelos de co-geração de energia mais utilizado pela indústria sucroalcooleira [28].

Figura 7 - Esquema de um sistema de co-geração de energia na indústria sucroalcooleira [28]

2.1.2 DDGS

A produção de etanol a partir do grão de milho apresenta crescimento consolidado nos últimos anos, em 2006 cerca de 19 bilhões de litros foram produzidos nos EUA, enquanto que em 2009 uma expansão para 38 bilhões de litros foi registrada [29]. As atuais políticas de incentivos fiscais por parte do governo norte-americano tendem a aumentar ainda mais a competitividade deste setor, criando uma expectativa de produção ainda maior para os próximos anos [30].

Maior produtor mundial de etanol (46% do total), os EUA possuem o milho como matéria-prima base para 98% das indústrias produtoras deste combustível. A produção de etanol norte-americana se concentra na região chamada de Cinturão do Milho, com destaque para os estados de Iowa e Illinois [12].

O grão de milho é convertido em etanol, basicamente, por dois processos: moagem úmida ou moagem seca. Na moagem úmida, a semente de milho é fracionada em componentes primários (amido, gérmen e fibra), sendo que este processo gera variados co-produtos. No processo de moagem a seco existem seis etapas majoritárias: moagem, cozimento, liquefação, sacarificação, fermentação e separação. Os produtos finais da moagem a seco incluem álcool combustível, dióxido de carbono e os grãos secos de destilaria com solúveis [4]. As plantas de moagem seca são responsáveis por mais de 70% da produção de etanol baseado no milho devido a menor necessidade de investimentos e maior rendimento de etanol [4, 31].

A Figura 8 exibe o fluxograma da produção de etanol e DDGS a partir do grão de milho [12]. Assim como no etanol de cana, durante a fermentação, a glicose é transformada em etanol pela ação da levedura *Saccharomyces cerevisiae*. O líquido produzido é destilado e segue para um conjunto de centrífugas, no qual é separada a parte fina (que pode ser recirculada no processo) e a parte restante segue para evaporadores, nos quais é produzido o xarope (com cerca de 50% de umidade). O xarope é misturado a sólidos retirados na centrífuga e secado dando origem ao DDGS. As demais etapas de destilação são equivalentes às do processo utilizado para o etanol da cana [5, 32].

Figura 8 - Fluxograma da produção do etanol e do DDGS a partir do grão de milho [12]

O emprego do milho como matéria-prima para a produção de etanol apresenta um rendimento industrial de 460 litros de etanol anidro e 380 kg de DDGS, por cada tonelada seca de milho inserida no sistema [12, 23].

Atualmente, o DDGS é usado como ração animal devido ao elevado teor de proteínas, entretanto, devido ao também elevado teor de fibras esta aplicação é limitada para a dieta de ruminantes, sendo que o excesso pode causar problemas de saúde nos animais [31, 33]. O DDGS deve ser estocado em galpões fechados para que não perca as propriedades nutricionais, demandando custos adicionais. A Figura 9 exibe um pátio de armazenamento deste material.

Figura 9 - Pátio de armazenamento do DDGS em uma indústria de etanol [34]

A geração dos DDGS tem aumentado em função do aumento na produção de etanol, sendo que somente no ano de 2009 as indústrias norte-americanas produziram cerca de 31,5 milhões de toneladas deste material [35]. Perspectivas apontam que a indústria do etanol tende a continuar crescendo, gerando um aumento na produção do DDGS. A Figura 10 mostra um estudo realizado por O'BRIEN [34], em cerca de cinco anos a produção de DDGS nos EUA poderá chegar a cerca de 45 milhões de toneladas. Portanto, é desejável encontrar novas utilizações para o DDGS, visando agregar valor a este produto e, conseqüentemente, melhorar o custo/benefício da cadeia produtiva do etanol a partir do milho.

Figura 10 - Estimativa da produção norte-americana de DDGS [34]

O reaproveitamento do DDGS como combustível estabelece uma fonte de energia e vapor, uma vez que este material possui um teor energético de 27 MJ/kg, o que excede o conteúdo energético de alguns tipos de carvões como os lignosos (10-20 MJ/kg), e se aproxima dos carvões betuminosos (30 MJ/kg), que são atualmente empregados no setor industrial [36].

2.2 Pneus inservíveis

O número de automóveis fabricados tem mantido um ritmo de crescimento em todo o mundo, conseqüentemente o consumo de pneus novos se eleva a cada ano. Sendo assim, a eliminação dos pneus usados tornou-se um importante ponto de discussão. Anualmente, o número de pneus eliminados é de aproximadamente 1 bilhão de unidades em todo o mundo, soma-se a estes números a expectativa de um aumento em torno de 2% por ano. Menos de 7% do volume total de pneus produzidos são reciclados (excluindo a reutilização, recauchutagem ou a combustão) [37].

Um veículo automotor leve possui cerca de 30-40 kg de borracha e aço na forma de pneus, levando-se em consideração que os pneus apresentam uma vida útil média de 2 a 3 anos, cada automóvel gera anualmente cerca de 10kg de pneus usados [37]. A Figura 11 ilustra a problemática do acúmulo de pneus inservíveis [38].

Figura 11 - Local utilizado para depósito de pneus inservíveis [38]

A borracha empregada na fabricação de pneus é composta por cerca de 60% de butadieno estireno (SBR), um polímero termofixo que não pode ser reprocessado de forma direta como os termoplásticos, portanto a reciclagem deste material requer técnicas especiais que demandam elevados investimentos. A Tabela 3 exhibe a composição típica empregada na produção da borracha de pneus para carros leves [39]. As principais vantagens desta borracha são o baixo custo e alta resistência à abrasão quando comparada aos outros tipos de borrachas [6, 40].

Tabela 3 - Composição típica usada na produção da borracha de pneus para carros leves [39]

Composto	Porcentagem
SBR	62,1
Negro de fumo	31,0
Óleos	1,9
Óxido de zinco	1,9
Ácido Esteárico	1,2
Enxofre	1,1
Aceleradores	0,7

No Brasil, somente no ano de 2009, foram produzidos 53,8 milhões e importados 21,8 milhões de pneus novos. Para uma regulamentação da destinação dos pneus pós-consumo, no primeiro semestre de 2010 foi publicada no Diário Oficial da União a Instrução Normativa nº 01 do IBAMA. Esta medida tem como finalidade instituir os procedimentos necessários ao cumprimento da Resolução Conama nº 416/2009, que trata sobre a coleta e destinação final de pneus inservíveis. De acordo com esta medida, as empresas importadoras e fabricantes de pneus novos deverão comprovar, por meio de relatórios trimestrais, a destinação deliberada aos pneus usados [41]. A Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela Lei nº 12.305, também estabelece critérios para a destinação de pneus inservíveis. Segundo esta lei, os fabricantes e importadores de pneus são obrigados a possuir um sistema de logística reversa, recolhendo e destinando os pneus pós-consumo de forma independente do serviço público de limpeza [42].

A correta destinação dos pneus usados se faz necessária, pois estes podem ocasionar diversos problemas para o ambiente e pessoas envolvidas (Tabela 4).

Tabela 4 - Riscos potenciais da disposição dos pneus inservíveis

Destinação	Riscos
Jogados em rios ou lagos	O acúmulo de pneus em nascentes ou rios pode provocar o assoreamento destes
Empilhados de forma irregular	A exposição de um volume elevado de pneus cria um ambiente propício a incêndios
Abandonados a céu aberto	O acúmulo de água nos pneus favorece a proliferação de insetos vetores de doenças infecciosas como dengue, febre amarela, elefantíase ou malária

O Brasil ocupa o segundo lugar no ranking mundial de recauchutagem (adição de novas camadas de borracha aos pneus usados). Esta técnica possibilita uma redução no consumo de pneus novos, uma vez que aumenta a vida útil do pneu em 40%, proporcionando uma economia de cerca de 80% de energia e matéria-prima em relação à produção de um novo produto. Entretanto, este é um processo que possui restrições quanto ao estado dos pneus e a quantidade de reaplicação da técnica [43].

O processo de reciclagem de pneus tem início com a separação da borracha vulcanizada de outros componentes como metais e fibras, sendo que a parte metálica pode ser reaproveitada como componente de aciaria em siderúrgicas [44]. Após a retirada da parte metálica, os pneus são cortados em tiras e purificados por um sistema de peneiras. Em seguida, as tiras são moídas e desvulcanizadas através da digestão em vapor d'água e produtos químicos, como álcalis e óleos minerais. O produto obtido pode ser refinado em moinhos visando a obtenção de uma manta uniforme ou extrudado para a formação de grânulos de borracha [1, 43, 44].

Os grânulos de borracha obtidos dos pneus possuem aplicações como a cobertura para solos de áreas de lazer, pavimentação de estradas, fabricação de tapetes, solados de sapatos, colas, câmaras de ar, rodos domésticos, tiras para indústrias de estofados, entre outros produtos. Apesar de possuir aplicações diversas, o reaproveitamento dos pneus supre apenas uma pequena parcela do volume gerado [43-45].

Uma solução para o descarte de pneus inservíveis atualmente empregada é a queima em ambiente controlado deste resíduo. A queima de resíduos sólidos visando à produção de energia tem vantagens como a redução da quantidade de materiais despejados em aterros sanitários e a geração de energia sem o uso de recursos naturais não-renováveis [46]. Pesquisas anteriores realizadas no Laboratório de Combustão da *Northeastern University* (Boston, EUA) [1, 47, 48] mostraram que os pneus inservíveis podem ser empregados como combustível devido ao elevado potencial calorífico (29-37 MJ/kg), que é superior aos tipos de carvões empregados atualmente no setor industrial. A Figura 12 exibe uma comparação entre os teores energéticos de diferentes fontes de combustível, o pneu livre de aço apresenta teor energético 20% superior ao carvão betuminoso e três vezes superior ao teor da madeira [43].

Figura 12 - Comparação dos teores energéticos de diferentes materiais combustíveis [43]

A queima de pneus inservíveis visando à geração de energia tem sido empregada principalmente em fornos de cimento, cal, papel e celulose e em fundições de materiais ferrosos e cobre. O combustível derivado de pneus (*tire derived fuel* - TDF) consiste na queima controlada de pneus em usinas que recuperam o conteúdo energético destes resíduos (*waste-to-energy*), sendo a principal vantagem desta técnica a possibilidade de utilização do pneu inteiro, o que representa uma economia em relação ao processo de reciclagem [49].

O uso de pneus inservíveis para a geração de energia é a principal tecnologia empregada para a destinação deste resíduo. Maior produtor mundial de pneus, com 198 milhões de unidades produzidas em 2007 (14% da produção mundial), os EUA utilizam 53% do total de pneus pós-consumo para geração de energia [38].

2.3 PET

Os plásticos são materiais poliméricos formados por macromoléculas sintetizados a partir de derivados do petróleo. Como características gerais, estes materiais apresentam baixa densidade e condutividade térmica, alta resistência à corrosão, são facilmente moldáveis, duráveis e possuem baixo custo de produção [50].

O poli(tereftalato) de etileno - PET destaca-se como o plástico mais utilizado para a fabricação de garrafas. Formado pela reação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol, este material possui alta resistência mecânica e química quando comparado a outros polímeros, além de proporcionar uma barreira para gases e odores [51].

O PET chegou ao Brasil em 1988 sendo utilizado primeiramente na indústria têxtil e a partir de 1993 passou a ser utilizado pelo mercado de embalagens. Atualmente, o PET serve de matéria-prima para fabricação de garrafas e embalagens para bebidas diversas, óleos, medicamentos, cosméticos e produtos de higiene e limpeza, além de chapas para box de banheiros e cabos para escovas de dentes [50, 52, 53].

A Tabela 5 apresenta os dados de consumo e reciclagem da resina PET no Brasil. Entre 1998 e 2008, a porcentagem de material reciclado triplicou (de 17,9% para 54,8%) [54].

Tabela 5 - Histórico do consumo e reciclagem de PET no Brasil [54]

Ano	Consumo (10³ t)	Reciclagem (10³ t)	Reciclagem (%)
1998	224	40	17,9
1999	245	50	20,4
2000	255	67	26,3
2001	270	89	32,9
2002	300	105	35,0
2003	330	142	43,0
2004	360	167	47,0
2005	374	174	47,0
2006	378	194	51,3
2007	432	231	53,5
2008	462	253	54,8

O PET é um polímero termoplástico, fato que favorece a reciclagem, uma vez que quando fundidos, estes materiais podem ser novamente moldados, embora ocorra perda de parte das propriedades durante o reprocessamento. Apesar desta característica, menos da metade das 253 mil toneladas de resina PET consumidas pelo mercado brasileiro em 2008 foram recicladas [54, 55].

O reaproveitamento do PET visando a produção de novas garrafas ou embalagens para alimentos é restringido pelo método de reciclagem empregado. No Brasil, a publicação da portaria RDC N.20/2008 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde especifica a utilização do PET reciclado destinado a entrar em contato com alimentos. Esta resolução prevê que as empresas recicladoras operem com as tecnologias denominadas *superclean®* ou *bottle-to-bottle®* para o reaproveitamento do PET destinado ao contato com alimentos. A agência regulatória norte-americana *Food and Drug Administration* (FDA) estabeleceu um nível de tolerância para contaminantes presentes no PET reciclado visando assegurar a ausência de efeitos tóxicos aos consumidores finais. Os principais contaminantes do PET reciclado são os adesivos (cola) usados no rótulo e outros plásticos da mesma densidade (como o PVC), uma vez que o processo de lavagem não remove completamente estes materiais [52, 56].

O maior mercado para o PET pós-consumo no Brasil é o reaproveitamento para a fabricação de fibra de poliéster para a indústria têxtil, na qual este material é utilizado para a fabricação de fios de costura, forrações, tapetes, carpetes ou mantas. Outras aplicações para o PET reciclado são a produção de cordas, cerdas de vassouras ou escovas, termo-formadores, formadores a vácuo, placas e sinalizadores de trânsito, resinas alquídicas (usadas na produção de tintas), resinas insaturadas (usadas na produção de adesivos e resinas poliéster) ou na extrusão de tubos para esgoto [52, 54]. A Figura 13 apresenta as porcentagens para aplicações finais do PET reciclado no Brasil [54].

Figura 13 - Usos finais do PET reciclado no Brasil [54]

Apesar das diversas aplicações para o PET pós-consumo, 45% do total produzido ainda não é reaproveitado. A reciclagem é importante para a conservação das fontes de matéria-prima, no entanto, o custo da energia usada na reciclagem e a viabilidade de aplicação de certos processos devem ser considerados [57].

A redução do volume de materiais plásticos destinados a aterros sanitários é importante, pois proporciona melhorias no processo de decomposição da matéria orgânica, uma vez que o plástico impermeabiliza as camadas em decomposição, prejudicando a circulação de gases e líquidos. A Figura 14 exibe um montante de garrafas PET retiradas no momento do descarte do lixo urbano em aterros. No Brasil, a produção de PET é equivalente a cerca de 9% da produção total de plásticos, contudo a fração de PET no resíduo sólido urbano corresponde, em média, a 20% do volume total. Esta discrepância é justificada pelo fato de plásticos com maior consumo (como o PP e o PVC) serem empregados na fabricação de produtos com longa vida útil (como nas indústrias de bens de consumo e construção civil), enquanto o PET é usado majoritariamente em embalagens (produtos com curta vida útil) [9, 52].

Figura 14 - Ponto de coleta de garrafas PET [9]

Uma opção para a destinação final do PET pós-consumo é a combustão com aproveitamento energético. Neste processo, o material é queimado em atmosfera controlada visando a geração de vapor e energia elétrica. Garrafas plásticas possuem potencial energético de 22-25 MJ/kg e quando controladamente queimadas podem produzir energia com baixos índices de poluição [58, 59].

2.4 Queima controlada de resíduos

A produção de energia através da queima controlada de resíduos sólidos (*waste-to-energy*) colabora para redução da quantidade de resíduos que entram em aterros sanitários e gera energia sem o uso de recursos não-renováveis. Estudos mostraram que a decomposição por tratamento térmico de resíduos poliméricos para a produção de energia é uma tecnologia economicamente eficiente e produz índices de poluição inferiores aos combustíveis fósseis [3, 24, 26, 36, 47, 58].

A queima controlada de resíduos da biomassa tem sido utilizada principalmente para a geração de energia ou vapor para as próprias empresas nas quais os resíduos são produzidos. A co-geração de energia através da queima controlada do bagaço da cana-de-açúcar ou do DDGS estabelece novas fontes de renda para a indústria do etanol. Além da produção de etanol, os usineiros têm a oportunidade de reaproveitar ou vender energia elétrica e ganhar com a emissão de créditos de carbono sob as regras do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), créditos estes comercializáveis em bolsas de valores [11].

O principal destino para os pneus inservíveis tem sido a recuperação energética. Os pneus são queimados principalmente em usinas geradoras de energia, em fornos de cimento ou indústrias de papel e celulose. As altas temperaturas dos fornos de cimento e celulose (1450°C na carga e 2000°C nos gases) criam um ambiente propício para a oxidação do material ferroso presente nos pneus. Este processo fornece uma quantidade adicional de energia ao forno e, além disso, atua substituindo parte do minério de ferro que seria utilizado como matéria-prima. Durante a queima, o zinco presente nos pneus forma o óxido de zinco que atua como um mineralizador na produção do clínquer, reduzindo a temperatura de clínquerização e, portanto, gerando economia de energia para a indústria cimenteira [60].

A participação dos materiais plásticos na composição do resíduo sólido urbano apresentou crescimento. No Brasil, 20% (porcentagem em massa) dos resíduos coletados em 2005 foram de materiais plásticos, sendo que deste volume um quinto corresponde a produtos de PET, ou seja, 4% do total de resíduos sólidos urbano possuem este polímero como matéria-prima [52].

Países líderes em desenvolvimento ambiental, como Suíça e Dinamarca, possuem modernos modelos de recuperação energética através da queima do resíduo sólido municipal, sendo consumidos para este fim 72% (Suíça) e 60% (Dinamarca) do total de resíduos recolhidos [61]. O volume do lixo urbano tem apresentado aumento ao longo dos anos, sendo problemática a questão da destinação dos resíduos que não são reciclados. Os atuais aterros sanitários estão com a capacidade perto do limite em diversos países. Como exemplo, a cidade de São Paulo está sem aterro próprio desde novembro de 2009. Atualmente, este município gasta mensalmente cerca de R\$ 7 milhões em depósitos privados para descartar 12 mil toneladas diárias de lixo urbano. O último aterro em funcionamento de São Paulo, o São João (Figura 15), possui 28 milhões de toneladas de lixo acumuladas [62]. A recuperação energética é uma das soluções apontadas para a destinação final do lixo urbano, uma vez que a redução é geralmente superior a 90% de volume e 75% em peso [57, 61].

Figura 15 - Aterro sanitário São João (São Paulo-SP): 28 milhões de toneladas de lixo acumuladas [62]

A principal característica para que um resíduo possa ser utilizado como combustível é o coeficiente energético. Atualmente, a principal fonte de energia provida por materiais sólidos é o carvão, que possui coeficiente energético de 10-20 MJ/kg (carvões lignosos) a 30 MJ/kg (carvões betuminosos). A extração de recursos naturais, como o carvão deve ser evitada, sendo a queima de resíduos com capacidades caloríficas semelhantes uma alternativa coerente [36]. A Tabela 6 apresenta o coeficiente energético dos resíduos empregados, bem como referências de trabalhos sobre a queima controlada destes.

Tabela 6 - Coeficiente energético dos resíduos empregados e referências de trabalhos sobre a queima controlada destes

Resíduo	Coeficiente energético (MJ/kg)	Referências sobre a queima controlada
Bagaço	17	[23, 24, 26, 28]
DDGS	27	[5, 24, 26, 36]
Pneus	29-37	[40, 43, 47, 48]
PET	22-25	[52, 57, 58, 63]

O tratamento de resíduos por pirólise ou combustão é um processo que envolve decomposição térmica com redução de peso, volume e das características de periculosidade dos resíduos, com uma consequente eliminação da matéria orgânica e características de patogenicidade (capacidade de transmissão de doenças) [63, 64].

Produtos incompletos de combustão podem ser formados durante o processo de queima de materiais orgânicos devido ao efeito combinado de altas temperaturas e baixas relações de ar-combustível, ou condições de teor de oxigênio de combustão sub-estequiométricos ao redor do combustível. Ao serem queimados, os resíduos são transformados em uma mistura gasosa combustível que contém os gases leves CO, CO₂, H₂, C_xH_y, além de vapor d'água, N₂ e O₂, sendo os dois últimos provenientes principalmente do ar de gaseificação empregado. A Tabela 7 exhibe as emissões médias de processos de combustão visando a geração de energia [65].

Tabela 7 - Emissões médias de diferentes processos de combustão visando a geração de energia (valores expressos mg/g de combustível) [65]

	Emissões gasosas				Material Particulado
	CO	LHCs*	NO₂	SO₂	
Gás natural	0,1 - 0,3	0,05 - 0,08	2 - 3	0	0
Óleo combustível	0,5 - 2,0	0,20 - 0,70	5 - 10	15 - 30	1,0
Carvão	0,1 - 2,0	0,02 - 0,10	1 - 3	0,5 - 1,5	0,05 - 0,50
Incineração do lixo doméstico	0,2 - 2,0	0,02 - 0,10	1 - 3	0,5 - 1,5	0,05 - 0,50
Fornos abertos de madeira ou carvão	20 - 120	2 - 50	1 - 5	2 - 10	1 - 20

* LHCs - Light hydrocarbons (hidrocarbonetos leves)

Neste trabalho foram empregados dois tipos de queima para os resíduos, a pirólise e a pirólise seguida de combustão. A pirólise (também conhecida como destilação destrutiva) é um processo de quebra das ligações químicas das cadeias orgânicas pelo calor e sem o emprego de gases oxidantes. A combustão pode ser definida da mesma forma, entretanto com a adição de um ou mais gases oxidantes que reagem com o combustível, formando uma chama. Na prática, todo processo de combustão de combustíveis sólidos são precedidos pela pirólise [1].

A degradação térmica denota o processo pelo qual o polímero começa a sofrer transformações químicas sem o envolvimento simultâneo de outro composto. Os polímeros são formados por macromoléculas orgânicas, se decompondo em fragmentos (radicais livres, íons livres, H_2 , CO) a temperaturas de cerca de $1.000^{\circ}C$. A estabilidade térmica dos polímeros é devido às ligações covalentes destes compostos, estas ligações possuem energia de dissociação de 150-400 kJ/mol (como mostrado na Tabela 8) [66].

Tabela 8 - Energia de dissociação das ligações covalentes à $25^{\circ}C$ [66]

Tipo de ligação	Energia de ligação
O-O	147 kJ/mol
C-H	320-420 kJ/mol
C-C	260-400 kJ/mol
C-O	330 kJ/mol

O processo de pirólise consiste em uma degradação controlada do material, com o objetivo de produzir combustíveis mais valorizados ou insumos para outros processos. A atmosfera empregada classifica a pirólise em quatro tipos: inerte, oxidante, redutora ou a vácuo [1].

A pirólise inerte possui a atmosfera do forno formada por gases que não interagem diretamente com as reações (gases inertes), como nitrogênio ou argônio. O acréscimo de oxigênio ou ar (em quantidades abaixo do necessário para o início da combustão) cria uma atmosfera de pirólise oxidante, com a queima do combustível ocorrendo sob condições sub-estequiométricas. Para a obtenção de uma atmosfera redutora e a subsequente hidrogenação do material pode ser introduzido jatos de hidrogênio, isto resulta na produção de gás sulfídrico e consequente diminuição do teor de enxofre. O vácuo minimiza as reações

secundárias como o rompimento das cadeias devido à temperatura, a re-polimerização e reações de condensação, colisão gasosa, reações de rompimento catalítico, redução e oxidação [67, 68].

O processo de combustão ocorre quando um combustível é oxidado, ocorrendo liberação de energia. Como combustível, classifica-se qualquer material que ao ser queimado libera energia, sendo estes principalmente constituídos de hidrogênio e carbono, como por exemplo, carvão, gasolina, gás natural, biomassa ou polímeros. O oxidante mais utilizado é o ar (que contém cerca de 21% de O_2) ou o próprio oxigênio. A combustão acontece segundo a reação esquemática mostrada na Equação 2 [69].

Nos processos com emprego de combustíveis sólidos, a primeira fase é composta pelo aquecimento do combustível, seguida da desvolatilização. A desvolatilização do material sólido é semelhante ao processo de vaporização do combustível líquido, nesta fase, parte do combustível se decompõe formando principalmente monóxido de carbono, hidrogênio, hidrocarbonetos leves (metano, etano, etileno, propano, tolueno, etc.), hidrocarbonetos oxigenados, hidrocarbonetos de peso molecular médio, hidrocarbonetos de peso molecular alto (alcatrão), gases inertes ao sistema (CO_2) e água. Após a liberação dos voláteis, é possível para o oxigênio difundir-se a superfície e oxidar o carvão resultante da desvolatilização do material sólido [1].

2.5 Catálise

O processo de catálise é definido pela introdução de um componente (catalisador) com o intuito de acelerar uma reação química, sem que este não se transforme ao final da reação. Neste trabalho, foi empregada a catálise de transferência de fase (CTF) que consiste na atuação de um agente transferidor para que ocorra reação entre substâncias que se encontram em fases diferentes. O catalisador forma um par iônico com a espécie química da fase aquosa ou sólida,

que dessa forma é extraída para a fase orgânica, reagindo com o substrato presente. Os catalisadores mais utilizados para este processo são os metais de transição, óxidos de metais de transição, zeólitos, sílica e alumina [70].

Um dos métodos de CTF mais utilizados, a deposição química de vapor (*chemical vapor deposition* - CVD) é caracterizada pela reação entre elementos gasosos e a superfície ativa do catalisador. Os catalisadores comumente empregados neste processo são os metais de transição, principalmente Cr, Co, Ni e Fe [70, 71]. As ligas formadas por metais de transição são conhecidas pela atividade catalítica na decomposição de hidrocarbonetos e formação de carbonetos metaestáveis [71]. Os aços inoxidáveis austeníticos possuem elementos de liga tais como Cr, Ni e Fe, sendo portanto aplicáveis como catalisadores, conforme literatura para trabalhos que visaram a síntese de nanotubos de carbono via CVD com o emprego de catalisadores compostos de aço inoxidável [72, 73, 74], ferro [75, 76], cromo [71, 76] ou níquel [77, 78]. O aço é uma liga constituída por ferro e carbono, sendo que os aços inoxidáveis possuem um percentual máximo de 1,2% de carbono, pelo menos 10,5% de cromo e outros elementos de liga. No caso específico dos aços inoxidáveis austeníticos, o níquel é um elemento essencial para a formação da estrutura [79].

Bachmann et al. [80] e Petherbridge et al. [81] estudaram a influência de diversas misturas de gases em um sistema de formação de estruturas de carbono via CVD. Estes pesquisadores concluíram que os elementos que influenciam de forma direta a estrutura a ser formada são: carbono, hidrogênio e oxigênio. Os resultados dos experimentos foram estabelecidos em um diagrama de fases C-H-O (Figura 16). Este diagrama é dividido em três fases: região de não crescimento de estruturas de carbono na qual a fração molar do oxigênio é superior a de carbono (região A do diagrama), região de crescimento de diamante onde as frações molares de carbono e oxigênio são iguais (região B) e região de crescimento de outras estruturas de carbono na qual a fração de carbono supera a de oxigênio (região C).

Figura 16 - Diagrama de fases simplificado (C-H-O) para a deposição do diamante via CVD: (A) região de não crescimento; (B) região de crescimento de diamante e (C) região de crescimento de outras estruturas (adaptado de Bachmann et al. [80])

2.6 Nanotubos de Carbono

Os produtos que empregam a nanotecnologia possuem mercado estimado para 2010 de US\$11 trilhões, sendo que US\$340 bilhões são correspondentes apenas aos nanomateriais, como por exemplo, os catalisadores para automóveis, materiais para gravação magnética e componentes para protetores solares [82]. O emprego da nanotecnologia sustenta-se nas diferentes propriedades observadas quando dimensões reduzidas a níveis nanométricos são empregadas, evidenciando aplicações não estabelecidas em escalas superiores [83]. Um exemplo das promissoras aplicações da nanotecnologia é exibido na Figura 17, trata-se de um sensor biológico implantável no corpo humano que permite aos diabéticos monitorarem os níveis de glicose continuamente e sem a retirada de sangue [84].

Figura 17 - Sensor biológico, implantado no dedo de um paciente, usado para monitorar os níveis de glicose [84]

2.6.1 Definições

Os nanomateriais são materiais com graus estruturais na ordem de nanômetros (10^{-9} m), ou seja, de um bilionésimo de metro. As normas ASTM E2456-06 [85] e BSI-PAS 71:2005 [86] estabelecem que são considerados materiais nanométricos aqueles que possuem pelo menos uma dimensão inferior a 100 nm. Diversos tipos de nanomateriais, como os nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas, nanopartículas de óxidos de metais de transição, nanoemulsões e diferentes tipos de nanocompósitos, deixaram de ser alvo apenas dos laboratórios acadêmicos e são encontrados em produtos atualmente comercializados [10, 87].

Dentre os produtos de nanotecnologia, os nanotubos de carbono (CNTs) destacam-se como os mais promissores. Os CNTs foram relatados em 1991 quando lijima [88] tentava produzir fulerenos pela técnica de descarga a arco. Neste experimento, foram observadas estruturas formadas por múltiplas camadas de folhas de grafeno com diâmetros na ordem de nanômetros e comprimentos superiores a 1 μ m.

Os CNTs podem ser classificados em nanotubos de carbono de camada simples (SWCNTs - Single-Walled Carbon Nanotubes), nanotubos de carbono de camada dupla (DWCNTs - Double-Walled Carbon Nanotubes), ou nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNTs - Multi-Walled Carbon Nanotubes), a Figura 18 mostra as diferentes estruturas dos CNTs [87, 89].

Figura 18 - Desenho esquemático das estruturas dos nanotubos de carbono de parede simples (A) e de parede múltiplas (B) [87]

Os SWCNTs possuem uma única folha de grafeno na forma de um tubo cilíndrico. Os MWCNTs são formados por um conjunto de SWCNTs concêntricos, com espaçamento entre os tubos próximo à distância de intercamada da grafita (0,34 nm). O número de paredes varia de duas a dezenas, sendo mantidas próximas através de interações fracas do tipo Van der Waals [71, 82, 87].

2.6.2 Produção

Os processos de produção dos nanotubos de carbono têm sido desenvolvidos baseados nos princípios de funcionalização, modificação química ou doping, sendo que dentre as técnicas atualmente empregadas destacam-se a ablação por laser, descarga por arco e deposição química de vapor [90]. Existe um grupo de vantagens e desvantagens relacionadas a cada técnica, o que conduz a materiais de naturezas diferentes.

O método da ablação a laser consiste no emprego de um laser para vaporizar um alvo de grafite dentro de um forno a cerca de 1200°C e sob a influência de um gás inerte, normalmente hélio. O gás impulsiona o produto da vaporização para um coletor cônico de cobre resfriado por água, o que gera as espécies de carbono. Esta técnica permite a geração de MWCNT (produzidos utilizando grafite puro) e de SWCNT (produzidos utilizando alvo de grafite dopado com catalisadores metálicos como Fe, Co e Ni) [87, 90, 91]. A Figura 19 exhibe um esquema desta técnica [92].

Figura 19 - Esquema da técnica de ablação a laser [92]

A descarga a arco é uma técnica baseada na geração de um arco elétrico entre dois eletrodos de grafite sob uma atmosfera inerte (hélio ou argônio) e pressão reduzida. Este processo gera temperaturas em torno de 3000°C levando à vaporização do carbono no anodo. O produto desta vaporização é depositado sobre a superfície do catodo, formando diferentes estruturas de carbono (CNTs, fulerenos, carbono amorfo e fuligem). Com o emprego da descarga a arco é possível gerar MWCNTs e SWCNTs, sendo que para este último é necessário que os eletrodos sejam dopados com catalisadores metálicos (Fe, Co, Ni, Y ou Mo) [82, 93]. Uma descrição desta técnica é mostrada na Figura 20 [92].

Figura 20 - Produção de CNTs através de descarga a arco [92]

A técnica de deposição química de vapor (CVD) consiste na decomposição de um gás (fonte de carbono) através do emprego de um catalisador, à pressão atmosférica. Este processo requer temperaturas relativamente mais baixas (entre 500 e 1100 °C), sendo um dos fatores que tornam esta técnica de menor custo quando comparado às técnicas anteriormente citadas. Outra vantagem deste método é a possibilidade de ser operado continuamente, gerando uma produção em larga escala, uma vez que pode ser adicionada uma fonte contínua de carbono pelo fluxo de gás [76, 90, 94]. A Figura 21 exibe uma montagem estrutural da técnica CVD para a produção dos CNTs [95].

Figura 21 - Esquema da técnica CVD para produção de CNTs [95]

Quando comparadas as técnicas anteriormente descritas, tem-se que a produção de CNTs através de ablação a laser ou descarga a arco possuem como vantagem a geração de materiais com qualidade estrutural superiores em comparação aos obtidos com deposição química de vapor. Entretanto, a produção em larga escala empregando as duas primeiras técnicas é restrita devido às condições operacionais, como as altas temperaturas exigidas, a necessidade de uma contínua substituição da fonte de carbono e o ambiente a vácuo necessário para prevenir a formação de íons indesejados. Outra desvantagem das técnicas de ablação a laser e descarga a arco é que para a obtenção de CNTs com alto grau de pureza é necessário etapas de purificação, uma vez que o produto bruto pode conter fulerenos, carbono amorfo e partículas metálicas [10, 76, 89, 90].

2.6.3 Propriedades e Aplicações

Os nanotubos de carbono possuem inúmeras possibilidades de aplicações tecnológicas devido às suas excepcionais propriedades, tais como alta resistência química, resistência à oxidação e à temperatura, baixa densidade, transporte elétrico, alta resistência mecânica, flexibilidade e resistência à ruptura [10, 76]. A Tabela 9 apresenta uma comparação entre as propriedades de materiais conhecidos e dos CNTs.

Entre as aplicações dos CNTs destacam-se o uso como aditivos para materiais poliméricos, materiais adsorventes de gases, aplicações biotecnológicas, adsorventes de elementos metálicos em efluentes e armazenamento de hidrogênio. A área da catálise é outro campo de aplicação dos nanotubos, sendo possível o emprego como suporte de partículas metálicas em diversas reações e como catalisador na decomposição do metano. Os nanotubos de carbono possibilitam o armazenamento de quantidades superiores de hidrogênio nas células combustíveis, sendo que o emprego do hidrogênio como combustível surge como uma tecnologia promissora, uma vez que isto possibilitaria uma redução nas emissões de gases do efeito estufa [96, 97].

Tabela 9 - Comparação entre as propriedades dos nanotubos de carbono e de materiais comumente utilizados para diversas aplicações [90, 92, 98]

Propriedades	Nanotubos	Outros materiais
Espessura	0,6 a 1,8 nm	<u>Fio de Cabelo:</u> 80.000 nm
Densidade	1,33 a 1,40 g/cm ³	<u>Alumínio:</u> 2,7 g/cm ³
Resistência a Tração	63 GPa	<u>Aço Carbono:</u> 1,2 GPa
Capacidade de transmitir cargas	1 bilhão A/cm ²	<u>Fios de Cobre:</u> 1 milhão A/cm ²
Emissão de Campos	Com eletrodos separados em 1 µm, pode ativar fósforos em 1 a 3 volts	<u>Molibdênio:</u> Necessitam de campos de 50 a 100 V/µm
Transmissão de Calor	6.000 W/m.K	<u>Diamante puro:</u> 3.320 W/m.K

Uma das principais exigências do mercado de materiais é a capacidade de suportar cargas, os CNTs possuem a maior resistência mecânica entre os materiais conhecidos. A Figura 22 exibe a resistência mecânica à tração de materiais de alta performance [99].

Figura 22 - Resistência mecânica à tração de materiais de alta performance [99]

Apesar das excelentes propriedades, o uso dos nanotubos de carbono é limitado devido ao elevado custo de produção. Para reduzir o custo final de um produto, duas vias são fundamentais: o barateamento do processo e/ou a redução do custo das matérias-primas. Este trabalho apresenta uma solução nestes dois sentidos, aplicando uma metodologia para a síntese dos nanotubos consistente com uma produção em larga escala, e estabelecendo fontes inovadoras de matérias-primas, que apresentam baixo custo e são ambientalmente sustentáveis.

3. OBJETIVOS

- ✓ Estudar a viabilidade do reaproveitamento dos gases gerados pela queima do bagaço da cana-de-açúcar, DDGS, pneus inservíveis e garrafas PET pós-consumo na produção de nanomateriais;
- ✓ Realizar uma análise dos hidrocarbonetos gasosos gerados durante o processo de pirólise/combustão dos resíduos;
- ✓ Avaliar a influência do sistema catalisador no processo de queima dos resíduos;
- ✓ Caracterizar os nanomateriais produzidos e comparar com os nanotubos de carbono.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Resíduos

As matérias-primas empregadas neste trabalho foram: bagaço da cana-de-açúcar, DDGS, pneus inservíveis e garrafas PET pós-consumo. Em comum, estes resíduos apresentam uma cadeia formada majoritariamente por ligações C-H. A Tabela 10 apresenta uma descrição das cadeias poliméricas destes resíduos [100].

Tabela 10 - Principais cadeias poliméricas presentes nos resíduos utilizados no trabalho [100]

Resíduo	Polímero envolvido	Cadeia polimérica
Bagaço da cana-de-açúcar	Celulose / Lignina
DDGS		
Borracha de pneus inservíveis	SBR - Butadieno estireno
Garrafas PET pós-consumo	PET - Poli(tereftalato de etileno)

Os resíduos foram coletados e preparados de diferentes maneiras, um detalhamento dos procedimentos que foram empregados é apresentado a seguir.

4.1.1 Bagaço da cana-de-açúcar

O bagaço da cana-de-açúcar foi fornecido por uma indústria de etanol localizada no estado de São Paulo. O bagaço foi recebido na forma de uma fibra seca (Figura 23). Um triturador compacto de haste metálica, foi empregado para pulverizar o bagaço até que este atingisse uma granulometria inferior a 500 μm . Tal procedimento foi adotado visando uma redução no volume ocupado pelo bagaço quando colocado na navícula.

Figura 23 - Bagaço da cana-de-açúcar como recebido

4.1.2 DDGS

Os grãos secos de destilaria com solúveis (DDGS) foram fornecidos por uma indústria de etanol localizada no estado de Iowa, EUA. O material foi recebido na forma de grãos com diâmetros de aproximadamente 1 mm (Figura 24), tendo sido utilizados como recebido.

Figura 24 - DDGS como recebido

4.1.3 Pneus inservíveis

Amostras da borracha de pneus inservíveis de carros foram fornecidas por uma indústria localizada no estado de Nova York, EUA. O material foi recebido sem a parte metálica, tendo sido cortado em pedaços com cerca de 5 mm (Figura 25).

Figura 25 - Amostra de pneus inservíveis utilizadas no trabalho

Visando um estudo da influência dos compostos adicionados durante o processo de produção dos pneus, foram realizados experimentos com o emprego da SBR pura (principal matéria-prima dos pneus). Pelotas com aproximadamente 2 mm de diâmetro foram utilizadas.

4.1.4 Garrafas PET pós-consumo

Embalagens de garrafas de bebidas feitas inteiramente de PET foram coletadas do resíduo urbano convencional. As garrafas foram lavadas e manualmente cortadas em pedaços de aproximadamente 10 mm² (Figura 26).

Figura 26 - Amostras de garrafas PET utilizadas

4.2 Catalisador

O catalisador empregado neste trabalho foi o aço inoxidável do tipo 304, apresentado na forma de uma tela vazada com 157 fios/cm² e diâmetros de 0,02 mm. As telas foram adquiridas junto a *Universal Wire Cloth Company* (Morrisville, EUA) e utilizadas como recebidas (sem pré-tratamentos), tendo apenas sido realizada a limpeza com acetona antes de cada experimento. A Tabela 11 apresenta a especificação dos componentes de liga para o aço inoxidável AISI 304 de acordo com a norma ASTM E2016 [101].

Tabela 11 - Componentes de liga (% em massa) para o aço inoxidável AISI 304 de acordo com a norma ASTM E2016 [101]

Cr	Ni	Mn	Si	N	C	P	S
18,00-20,00	8,00-10,50	≤2,00	≤1,00	≤0,10	≤0,08	≤0,05	≤0,03

Como se tratou de um trabalho de caráter exploratório, para os ensaios preliminares foram utilizados volumes reduzidos da tela, visando uma economia deste material, sendo assim peças circulares com diâmetros de aproximadamente 20 mm foram empregadas (Figura 27-A). Após o estabelecimento das condições de trabalho finais, foi adotado um novo formato para as telas metálicas, visando um maior contato entre a superfície da tela e o fluxo de gases, possibilitando uma maior coleta de material. Peças de 300x100 mm foram enroladas em forma tubular com cerca de 40 mm de diâmetro (Figura 27-B).

Figura 27 - Formato da tela metálica utilizadas nos ensaios preliminares (A) e nos experimentos finais (B)

4.3 O aparato experimental

Os ensaios foram conduzidos *no Combustion Laboratory do Department of Mechanical and Industrial Engineering no College of Engineering da Northeastern University* localizada em Boston, Massachusetts, EUA. A seguir são descritos os equipamentos utilizados para os ensaios de pirólise/combustão e catálise.

4.3.1 Fornos

O aparato empregado consiste em dois fornos tubulares, de laboratório, com um tubo contínuo de quartzo (com 8 mm de diâmetro) que atravessa o interior dos fornos. As extremidades do tubo possuem aberturas que permitem o acesso ao interior dos fornos, estas aberturas são seladas com o uso de grampos metálicos. Uma das extremidades do tubo é conectada ao sistema de alimentação dos gases e a outra é ligada ao sistema de análise de gases e exaustão de efluentes.

O forno no qual os gases de entrada são inseridos, foi denominado forno primário, as amostras dos resíduos foram inseridas neste forno, tendo ocorrido os processos de pirólise/combustão. Este forno, modelo MU-2012 da Hevi-Duty Electric Corporation, possui diâmetro de 37 mm, comprimento de 870 mm e temperatura máxima de trabalho de 1000°C.

O forno secundário (ligado ao sistema de saída do efluente) foi preparado para receber o sistema de catálise. Este forno, modelo M-2018-S da Hevi-Duty Electric Corporation, possui temperatura máxima de trabalho de 1000°C, diâmetro de 37 mm e comprimento de 380 mm.

A Figura 28 mostra uma fotografia do aparato empregado no trabalho, é possível observar a distinção entre o forno primário (pirólise/combustão) e o forno secundário (catálise).

Figura 28 - Fornos que integram o aparato utilizado no trabalho

Os fornos possuem um sistema de aquecimento elétrico com capacidade de controle independente da temperatura. A Figura 29 traz uma imagem obtida com uma câmera de infravermelho mostrando as zonas de aquecimento no interior dos fornos.

Figura 29 - Imagem obtida com uma câmera de infravermelho mostrando as zonas de calor no interior dos fornos

4.3.2 Filtro de carboneto de silício

Um fator preponderante para a diferenciação entre a queima descontrolada de resíduos (incêndios) e os processos de pirólise ou combustão (incineração) é a possibilidade de controle das emissões de poluentes. A filtração dos efluentes de incineração permite assegurar a remoção de possíveis materiais particulados, como a fuligem.

Neste trabalho foi empregado um filtro de carboneto de silício (SiC) produzido pela Ibiden Corporation. O filtro possui estrutura do tipo colméia com área de 6 mm². A Figura 30 mostra o filtro utilizado nos experimentos.

Figura 30 - Filtro de SiC empregado no trabalho

O filtro foi inserido na entrada do forno secundário visando prevenir que partículas sólidas entrassem no ambiente de catálise, contaminando a tela metálica. Uma manta de lã de rocha foi utilizada para fechar os espaços vazios entre o filtro e a parede do tubo de quartzo. Pesquisas passadas realizadas no Laboratório de Combustão da *Northeastern University* mostraram que este filtro é capaz de reter 97% das partículas sub-mícron, com uma baixa perda de pressão [102]. A Figura 31 mostra o sistema de retenção do filtro empregado, o fluxo de gases percorre as paredes internas do filtro, retraindo as partículas sólidas [1]. Após cada experimento a temperatura do forno secundário foi elevada a 1000°C sob o fluxo de ar, visando uma limpeza do forno.

Figura 31 - Esquema de funcionamento do filtro empregado no trabalho [1]

4.3.3 Venturi

Dois tubos com extremidades conectadas ao painel de controle de gases e ao tubo de quartzo (na divisão entre os fornos) possibilitam a inserção de gases adicionais ao processo. Dentro do tubo de quartzo existe uma conexão entre estes tubos e um Venturi, localizado no interior do forno primário, utilizado para acelerar o contato entre o produto da queima no forno primário e os gases adicionais inseridos. A Figura 32 exibe um detalhamento do Venturi, os gases provenientes da queima no forno primário (A) entram em contato com os gases inseridos (B), formando o efluente gasoso (C) que é passado ao forno secundário.

Figura 32 - Detalhe do venturi: (A) gases do forno primário, (B) gases inseridos e (C) efluente gasoso repassado ao forno secundário

4.3.4 Controladores de gases

A extremidade do forno primário é conectada, por um tubo plástico, a um painel de controle com chaves para abertura dos gases de entrada (N_2 , O_2 ou ar). Medidores de pressão instalados neste painel permitem o controle da quantidade de cada gás inserido no aparato.

Um analisador paramagnético Beckman modelo 350, conectado à saída do forno secundário, foi utilizado para controlar os teores de oxigênio no interior do aparato. As telas metálicas somente foram inseridas no aparato após uma estabilização da atmosfera do forno com menos de 1% de O_2 , sendo este valor controlado pela injeção de N_2 (gás inerte empregado para o controle da atmosfera dos fornos).

As emissões de CO e CO_2 foram monitoradas em tempo real através do uso de um analisador Horiba DT-322 acoplado a saída do forno secundário. Este equipamento fornece as curvas de CO e CO_2 em função do tempo de alocação da amostra no forno.

4.4 Procedimento experimental

Os experimentos consistiram em duas fases: pirólise/combustão dos resíduos e catálise dos gases gerados. A Figura 33 exibe uma demonstração geral do processo empregado: o resíduo é inserido no forno primário através do uso de uma navícula de alumina com dimensões de 80 x 15 x 10 mm, o efluente da queima atravessa o filtro (descrito no item 4.3.2) e entra em contato com a tela metálica (descrita no item 4.2) alocada no forno secundário [103, 104, 105].

Figura 33 - Demonstração geral do processo: (A) a navícula é inserida no forno, (B) o filtro retém as partículas sólidas e (C) os gases atingem a tela catalisadora

4.4.1 Ensaios preliminares

Por se tratar de um trabalho de caráter exploratório, uma série de ensaios preliminares foram necessários para a obtenção das condições finais de trabalho.

A vazão de trabalho (3 L/min) foi estabelecida com base em testes nos quais o material foi queimado, sendo verificada a menor vazão necessária para o arraste dos gases do forno primário para o secundário. Abaixo deste valor, o fluxo é comprometido.

Baseado em estudos anteriores sobre a incineração de pneus [1, 47, 48], foi inicialmente estabelecida a massa de 0,8 g de pneus para os experimentos. Em seguida, visando uma maior produção de nanomateriais foi testado o aumento desta massa para 1,0 g e 1,2 g. Para os experimentos com 1,2 g, durante o processo de combustão do material foi gerada uma pressão acima da suportada pelas extremidades dos fornos, ocorrendo vazamento de gases. Portanto, por uma questão de segurança os ensaios com pneus tiveram massa máxima de 1,0 g. Para os ensaios com o bagaço da cana, DDGS e PET foram testadas amostras de 1 a 4 g, tendo sido adotado o valor de 4 g para os ensaios finais visando uma maior obtenção de material particulado na tela catalisadora.

Outro parâmetro estabelecido nos ensaios preliminares foi a quantidade de oxigênio inserido no processo de queima dos materiais. O O₂ foi inserido através de tubos ligados ao Venturi, como detalhado no item 4.3.3. O contato dos gases de pirólise com o oxigênio inicia o processo de combustão, dando origem a uma chama na saída do forno primário. Devido às diferenças nas composições químicas dos resíduos, as adições de O₂ foram realizadas de acordo com a relação da massa de carbono (combustível) com a massa de oxigênio presente em cada material, ou seja, foram analisados os teores de oxigênio necessários para queimar o carbono presente em cada resíduo. A Tabela 12 apresenta a massa de carbono e oxigênio dos resíduos, e as quantidades da inserção de O₂ testadas e adotadas para os trabalhos finais.

Tabela 12 - Relação carbono/oxigênio dos resíduos e quantidades de oxigênio adicionadas nos experimentos

Resíduo	M_{carbono}*	M_{oxigênio}*	C/O	O₂ testados**	O₂ final**
Bagaço	0,5 g	0,2 g	2,5	0%, 5%, 10%	0%
DDGS	0,5 g	0,2 g	2,5	0%, 5%, 10%	0%
Pneus	0,9 g	---	---	17%, 19%, 21%	17%, 19%
PET	0,6 g	0,3 g	2,0	10%, 15%, 19%	15%

* Massa presente em 1g do resíduo.

** Porcentagem de O₂ inseridos no forno primário, sendo o restante referente a porcentagem de N₂ adicionado.

As quantidades de oxigênio finais foram estabelecidas com base nos resultados do aumento de peso das telas metálicas (o que remete a quantidade de material recolhido para a possível formação dos nanotubos) e em imagens de MEV das superfícies das telas.

As temperaturas de pirólise/combustão foram pré-estabelecidas entre 600-1000 °C com base nos resultados obtidos em pesquisas sobre queima de resíduos realizadas anteriormente na *Northeastern University* [1, 47, 48, 57, 58]. A Tabela 13 exhibe os valores preliminares e finais adotados. Os valores finais foram baseados nas imagens MEV, que mostraram a formação ou não dos nanomateriais.

Tabela 13 - Faixas de temperaturas testadas e finais para a pirólise dos resíduos (forno primário)

Resíduo	T_{testadas} (°C)	T_{finais} (°C)
Bagaço	600, 700, 800, 900, 1000	600, 800, 1000
DDGS	600, 700, 800, 900, 1000	600, 800, 1000
Pneus	600, 700, 800, 900, 950, 1000	900, 950, 1000
PET	600, 800, 1000	600, 800, 1000

As temperaturas do forno secundário foram pré-estabelecidas de acordo com as temperaturas de catálise de nanotubos via CVD relatadas em trabalhos anteriores [71-77]. Sendo assim, foram testadas as temperaturas de 700, 800, 900 e 1000 °C (temperatura máxima de trabalho do forno). Os experimentos que apresentaram o maior volume de material impregnado nas telas metálicas foram os realizados a 1000 °C, tendo sido esta a temperatura de catálise adotada para os experimentos finais.

4.4.2 Etapas dos ensaios de pirólise/combustão e catálise

O procedimento para a realização dos ensaios consistiu nos seguintes passos:

- 1 - os fornos foram pré-aquecidos nas temperaturas de trabalho, conforme pré-estabelecido nos ensaios preliminares (item 4.4.1). A tela metálica e as amostras dos resíduos foram pesadas;
- 2 - o fluxo de nitrogênio foi ativado na entrada do forno primário. Foi empregada uma vazão de 3 L/min (valor necessário para o arraste dos gases produzidos no forno primário para o secundário);
- 3 - o grampo utilizado para selar a abertura na extremidade do forno secundário foi retirado para que a tela metálica pudesse ser inserida. Uma pinça metálica de 300 mm de comprimento foi utilizada para manipular a

tela, evitando o contato direto com o metal e com o forno. Após a inserção da tela, o forno foi novamente selado e um tempo de espera de aproximadamente 30s foi adotado para que a atmosfera de N_2 do aparato fosse restabelecida.

- 4 - a pinça metálica foi novamente utilizada para a inserção da navícula com a amostra no forno primário, através da abertura localizada na extremidade, sendo o forno prontamente selado após este passo. Nesta etapa a amostra passa pelo processo de pirólise;
- 5 - a pirólise do material foi acompanhada através do analisador de CO/CO_2 (item 4.3.3), sendo que durante a queima pode ser ou não adicionado jatos de O_2 (como relatado no tópico “Ensaio preliminares”);
- 6 - o término da queima dos resíduos foi verificado com o decréscimo da curva de CO/CO_2 para valores próximos a zero. Neste momento a entrada de oxigênio (quando utilizado) era bloqueada e o forno secundário desligado.
- 7 - o fluxo de nitrogênio foi reduzido para 1 L/min por uma questão de economia, uma vez que neste momento o N_2 é utilizado apenas para manter a atmosfera do aparato livre de ar. Esta condição era mantida até que a temperatura do forno secundário atingisse menos de $200^{\circ}C$, quando então a extremidade do forno secundário era aberta para a remoção da tela metálica. Tal procedimento foi adotado uma vez que, em temperaturas acima de $200^{\circ}C$, o contato da tela com o ar favorecia a oxidação desta;
- 8 - após a remoção da tela, a extremidade do forno secundário foi novamente selada, o fluxo de N_2 desligado e a extremidade do forno primário foi aberta para a remoção da navícula;
- 9 - com a retirada da navícula, o forno secundário foi religado, sendo que ambos os fornos eram programados para a temperatura de $1000^{\circ}C$ sob o fluxo contínuo de ar. Tal procedimento foi adotado visando uma limpeza dos fornos, uma vez que o material particulado restante era incinerado.
- 10 - as telas metálicas foram pesadas para uma comparação com os valores pré-ensaio. Em seguida, o material da navícula era descartado e a tela metálica acondicionada em um secador para futuras caracterizações.

A Figura 34 apresenta um desenho esquemático do aparato empregado na realização dos experimentos finais.

Figura 34 - Desenho do aparato utilizado nos experimentos

4.5 Caracterizações

As caracterizações realizadas neste trabalho para os experimentos finais consistiram em duas frentes, uma análise dos gases gerados e um estudo do material sintetizado. Estas caracterizações estão descritas a seguir.

4.5.1 Análises das emissões gasosas

Foram analisados os gases da queima dos resíduos com e sem o uso da tela metálica visando uma avaliação da influência do sistema catalisador através da comparação dos resultados [106, 107].

Tubos poliméricos conectam a saída do forno secundário ao sistema de exaustão. Um injetor eletrônico posicionado após o forno secundário tem por finalidade ativar uma seringa sob estes tubos (como demonstrado na Figura 35). A seringa é responsável pela coleta de amostras do efluente gasoso gerado nos experimentos [108, 109].

Figura 35 - Sistema coletor de amostras para a cromatografia gasosa

Amostras com um volume de 0,5 L/min dos gases coletados foram analisadas em um aparelho de cromatografia gasosa (GC), modelo HP-6890 Series GC, com detectores de ionização de chama e condutividade térmica (GC-FID/TCD), equipado com duas colunas paralelas e adaptado para todas as medições [110]. A técnica GC foi utilizada para analisar os hidrocarbonetos leves e a quantidade de hidrogênio liberados durante o processo de queima dos resíduos.

4.5.2 Caracterização microestrutural dos materiais obtidos

Amostras de diferentes regiões da tela metálica foram recortadas, embutidas e analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Hitachi 4800, empregando uma tensão de 3 kV e distância de trabalho de 8,2 mm, localizado na *Northeastern University*.

A preparação das amostras para a microscopia de transmissão foi realizada através da inserção de parte da tela metálica em um béquer contendo etanol 100%. Gotas da solução obtida foram recolhidas com uma pipeta, depositadas em uma película de carbono e levadas para análise em dois tipos de microscópios:

- MET de baixa resolução - modelo JEOL 1010 com tensão de aceleração de 70 kV, localizado na *Northeastern University*;
- MET de alta resolução - modelo JEOL 2010 com tensão de aceleração de 200 kV, localizado no *MIT - Massachusetts Institute of Technology*.

Os experimentos que obtiveram um maior volume de material produzido, quando analisados os resultados da microscopia, foram repetidos sob as mesmas condições visando à obtenção de uma maior quantidade de material particulado para outros tipos de caracterizações. Foram repetidos os experimentos que empregaram o bagaço da cana-de-açúcar e DDGS com temperaturas de pirólise de 600 e 1000 °C, pneus inservíveis com temperatura de pirólise/combustão de 900°C e 17% de O₂ adicionado, e garrafas PET pós-consumo com temperatura de pirólise/combustão de 600°C.

As telas metálicas obtidas com os ensaios foram imersas em etanol 100% e mantidas em um sonicador durante 30 min, visando uma aceleração da dissolução do material particulado no solvente. Por fim, a solução foi aquecida para a evaporação do etanol, restando apenas um pó fino (veja Figura 36).

Figura 36 - Material particulado retirado do catalisador

O material obtido na forma de pó fino foi caracterizado via análise termogravimétrica e espectroscopia Raman.

4.5.3 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi empregada neste trabalho com o intuito de uma medição das impurezas presentes no pó formado. Foi utilizado um equipamento de TG modelo HR V5.4A, localizado na Central Analítica (Instituto de Química - Universidade de São Paulo). A atmosfera foi mantida inerte através do fluxo de N₂, e a rampa de aquecimento foi programada para 10 °C/min até o limite do equipamento (1000°C).

4.5.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada no trabalho para uma avaliação qualitativa do grau estrutural dos materiais formados, uma vez que esta técnica possibilita a diferenciação entre as diferentes formas alotrópicas do carbono.

O carbono pode apresentar diferentes formas estruturais, sendo que cada estrutura apresenta propriedades totalmente diferentes. As formas mais conhecidas do carbono são o diamante, grafita, carbono vítreo, fibras, fulerenos e nanotubos. O diamante possui uma estrutura tetraédrica com ligações do tipo sp^3 , os materiais grafíticos possuem um arranjo hexagonal com ligações sp^2 e os carbonos amorfos são um misto de ligações sp^3 , sp^2 e sp^1 . A caracterização por espectroscopia de espalhamento Raman é uma das principais técnicas para a avaliação estrutural dos materiais carbonosos, uma vez que os recursos de microfocalização tornam as investigações precisas, identificando as diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor as amostras [111, 112].

O equipamento utilizado consistiu em um Micro-Raman RENISHAW InVia com lasers de He-Ne (632,8 nm) e de estado sólido (785 nm) acoplados, permitindo um mapeamento de regiões extensas da amostra com uma resolução de aproximadamente 0,5 μm . Este aparato está localizado no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do Instituto de Química - Universidade de São Paulo (USP).

5. RESULTADOS

Neste capítulo estão descritas as composições químicas dos resíduos, os resultados que levaram à determinação dos parâmetros finais do trabalho e os resultados dos experimentos finais (cromatografia gasosa e análises do material sintetizado). Foram discutidas as tendências para o emprego de cada resíduo, elaborado um apanhado dos resultados como um todo e realizada uma comparação com dados encontrados na literatura.

5.1 Análise química dos resíduos

Os resíduos utilizados apresentam o carbono como parte majoritária da composição química, este é o elemento de maior interesse neste trabalho uma vez que se trata do principal precursor dos nanomateriais a serem formados. A Tabela 14 apresenta a análise química dos resíduos utilizados.

Tabela 14 - Análise química dos resíduos empregados (% em massa)

	Bagaço	DDGS	Pneus	PET
C	50,5	48,2	85,8	62,6
O	17,5	17,8	---	31,8
K	4,1	7,6	---	---
H	6,7	7,5	7,3	4,7
S	1,7	6,7	2,3	---
N	0,3	3,7	---	---
P	0,5	3,2	---	---
Ca	2,7	0,6	---	---
Fe	4,8	0,5	---	---
Si	7,0	0,3	---	---
Outros	4,2	3,9	4,6	0,9

O bagaço da cana-de-açúcar e o DDGS apresentaram composições semelhantes, o que era previsto uma vez que se tratam de dois resíduos de biomassa. O resíduo de pneus possui um elevado teor de carbono (85,8% em massa) e não apresenta oxigênio em sua composição, tal fato implicou na

necessidade de adições de oxigênio (17% e 19% - em relação ao teor de N₂) superiores aos outros resíduos durante os ensaios de combustão. A amostra de garrafas PET apresentou uma composição química formada por carbono, oxigênio e hidrogênio, o que é condizente com o material virgem. Portanto, o resíduo de PET não apresentou uma significativa contaminação por outros elementos.

5.2 Determinação dos parâmetros finais dos experimentos

Os parâmetros finais para o trabalho foram elaborados a partir de experimentos preliminares, tendo sido utilizada a microscopia eletrônica de varredura para a verificação dos resultados quanto à quantidade de nanomateriais formados para cada ensaio.

A Figura 37 apresenta os resultados de uma série de experimentos que visaram a determinação da temperatura de síntese dos nanomateriais. Somente a temperatura do forno secundário foi variada (700-1000 °C), tendo sido mantidos todos os outros parâmetros iniciais: resíduo - pneus; temperatura do forno primário - 1000 °C; adição de O₂ - 19%.

Os resultados dos ensaios visando a determinação da temperatura de síntese (Figura 37) apontaram a não formação de materiais para temperaturas inferiores a 900 °C, o que pode ser constatado pela aparência “limpa” mostrada pelas imagens MEV dos experimentos a 700 e 800 °C. O ensaio com temperatura de 900 °C estabeleceu o surgimento de pontos dispersos de materiais na tela metálica. Quando empregada a temperatura de 1000 °C foi formado um maior volume de materiais, tendo sido esta a temperatura final adotada no forno secundário para todos os resíduos. A literatura [71-77] relata a síntese de nanotubos de carbono via CVD em temperaturas entre 700 e 1000 °C, contudo, trabalhos que utilizaram especificamente fornos com alimentação contínua de gases [76, 113, 114] relataram a temperatura de 1000 °C como sendo a otimizada para esta situação de trabalho. Portanto, a temperatura de síntese adotada no trabalho é condizente com o que foi relatado na literatura.

Figura 37 - Resultados dos ensaios preliminares para a determinação da temperatura de síntese (forno secundário)

Outro parâmetro desenvolvido nos ensaios preliminares foi a temperatura de pirólise/combustão (forno primário). Para os experimentos, foram pré-estabelecidas temperaturas de 600 a 1000 °C para todos os resíduos. A Figura 38 exibe as imagens MEV das telas metálicas após os experimentos que empregaram temperatura de catálise (forno secundário) de 1000 °C, adição de 19% de O₂, 1g de resíduo de pneus e temperaturas do forno primário de 600, 700, 800, 900, 950 e 1000 °C.

Figura 38 - Resultados dos ensaios preliminares para a determinação da temperatura de pirólise/combustão (forno primário)

Os experimentos que empregaram pneus como matéria-prima não apresentaram a formação de produtos com dimensões nanométricas em temperaturas de queima inferiores a 900 °C. Como exibido na Figura 38, os ensaios que empregaram temperaturas de pirólise/combustão de 600 e 700 °C não apresentaram a formação de materiais na tela catalisadora. Com o emprego da

temperatura de 800 °C foram formadas espécies com dimensões micrométricas. Para os experimentos com temperatura de queima de 900 °C verificou-se a formação de materiais de ordem nanométricas, sendo então adotada esta a temperatura inicial de queima para os resíduos de pneus. Temperaturas de 950 e 1000 °C também foram adotadas para os experimentos finais devido a constatação da formação de nanomateriais nos ensaios preliminares.

Os ensaios preliminares com os resíduos da biomassa (bagaço da cana-de-açúcar e DDGS) tiveram temperatura inicial de pirólise de 600 °C testada e aprovada devido a formação de nanomateriais. Outros ensaios seguiram com temperaturas de 700, 800, 900 e 1000 °C. Os resultados apontaram a formação de produtos de síntese para todas as temperaturas testadas, tendo sido adotadas as temperaturas de 600, 800 e 1000 °C para os experimentos finais devido a não significativa variação do produto final. Baseado nos resultados dos experimentos com os resíduos da biomassa, para os ensaios com resíduos de PET foram testadas e adotadas as mesmas temperaturas de queima (600, 800 e 1000 °C).

Outro parâmetro estabelecido nos ensaios preliminares foi a quantidade de oxigênio adicionado durante o processo de queima dos resíduos. A porcentagem de material combustível (carbono) e a quantidade de oxigênio já existente na composição química dos materiais (valores que podem ser consultados na Tabela 14) forneceram uma base inicial para a determinação dos valores de inserção de O₂ a serem adotados.

A Figura 39 mostra os resultados dos experimentos que visaram a determinação da quantidade de oxigênio a ser inserida no processo de queima dos resíduos da biomassa. Os experimentos nos quais não foram inseridos jatos de oxigênio (apenas o processo de pirólise) apresentaram o maior índice de formação de materiais, tendo sido este o processo escolhido para os ensaios finais. A inserção de 5% e 10% de O₂ (com o restante da atmosfera formada por N₂) acarretou em uma diminuição da produção de materiais com dimensões nanométricas e no surgimento de materiais amorfos com diâmetros em torno de 80 µm.

Figura 39 - Resultados dos ensaios preliminares para a determinação da quantidade de oxigênio a ser inserida no processo de queima dos resíduos da biomassa

A Figura 40 exibe as imagens MEV das telas catalisadoras que não mostraram a formação de materiais durante os ensaios realizados para a determinação da quantidade de oxigênio a ser inserida no processo de pirólise/combustão dos resíduos de pneus e garrafas PET. Os ensaios nos quais foram formados novos materiais possuem imagens MEV exibidas na seção de caracterização microestrutural deste trabalho.

Figura 40 - Imagens MEV das telas metálicas dos ensaios com pneus e PET, realizados para determinar a inserção de O₂, que não apresentaram a formação de nanomateriais

Para os experimentos que utilizaram pneus como matéria-prima, inicialmente foram testadas as adições de 21% de O₂, através do emprego de ar canalizado. A não formação de produtos de síntese sob esta atmosfera levou a adição de menores quantidades de oxigênio, tendo sido testadas as adições de 19% e 17% de O₂. Os ensaios com adições de 17 e 19% mostraram a formação de materiais, tendo sido estes os valores adotados para os experimentos finais.

Baseado nos resultados com pneus, os ensaios com garrafas PET tiveram inicialmente a adição de 19% de O₂, não sendo verificada a formação de novos materiais na tela catalisadora. Em seguida, foram testadas as adições de 15 e 10%, sendo que a formação de materiais em escala nanométrica foi verificada apenas nos ensaios com 15% de O₂ inserido.

A adição de oxigênio durante o processo de pirólise favorece a queima dos resíduos, entretanto esta deve ser controlada uma vez que um processo de combustão completa não satisfaz o propósito deste estudo que é baseado no reaproveitamento dos hidrocarbonetos gerados. Além disto, o contato do catalisador com excesso de O_2 causa a oxidação da superfície da tela metálica, prejudicando a formação dos nanomateriais.

Os ensaios preliminares apontaram as melhores condições de trabalho. Com base nestes dados foram realizados os experimentos visando à produção e caracterização dos produtos da síntese, sendo os resultados apresentados a seguir.

5.3 Análise das emissões gasosas

Nesta seção são apresentados os valores das emissões de hidrocarbonetos leves, com e sem o uso do catalisador, proporcionando uma avaliação do comportamento do processo de queima e também da influência dos gases na formação dos nanotubos de carbono. Para os resíduos da biomassa (bagaço e DDGS) também é apresentada uma análise das emissões de hidrogênio (H_2), uma vez que estes resíduos possuem uma hidratação natural que proporciona liberação de H_2O quando submetidos a altas temperaturas.

5.3.1 Hidrocarbonetos leves

Os hidrocarbonetos leves (LHCs - Light hydrocarbons) podem ser definidos como compostos orgânicos com baixo peso molecular e que consistem inteiramente de hidrogênio e carbono. As espécies mais comuns são o metano, etano, propano, butano, entre outros [115]. A seguir são apresentados os resultados das análises destes compostos obtidas através da cromatografia gasosa para as diferentes condições de trabalho estudadas, os valores estão expressos em ppm - partes por milhão.

A Figura 41 apresenta as frações molares dos principais hidrocarbonetos leves gerados durante a pirólise do bagaço da cana-de-açúcar, com e sem o emprego do sistema catalisador.

Figura 41 - Emissões dos principais hidrocarbonetos leves gerados (em ppm) durante a pirólise do bagaço da cana-de-açúcar

O bagaço da cana foi o material que apresentou as maiores emissões de LHCs, atingindo um total de aproximadamente 100.000 ppm para a temperatura de 1000°C sem o uso do catalisador.

Os principais hidrocarbonetos leves gasosos provenientes da pirólise do bagaço da cana consistiram em: metano, etileno, acetileno e benzeno. Sendo que traços de outros compostos também foram detectados: tolueno, etano, propano, propileno, etilacetileno e etilbenzeno. Outro resíduo da biomassa, o DDGS apresentou comportamento semelhante quanto às emissões de LHCs. A Figura 42 apresenta as emissões dos hidrocarbonetos leves provenientes da pirólise do DDGS.

Figura 42 - Emissões dos principais hidrocarbonetos leves (em ppm) gerados durante a pirólise do DDGS

O metano (CH_4) foi o hidrocarboneto que apresentou as maiores emissões para ambos os resíduos da biomassa (bagaço e DDGS). Este composto possui uma grande importância industrial, pois é o principal componente do gás natural utilizado como combustível. Entretanto, as emissões deste hidrocarboneto devem ser rigorosamente controladas, uma vez que quando este é liberado diretamente na atmosfera ocorre uma reação que produz dióxido de carbono e água. O metano é considerado um dos principais gases responsáveis pelo agravamento do efeito estufa e, por conseguinte interferir do aquecimento global [115, 116]. As emissões de metano constatadas neste trabalho variaram de 40 a 51 % do total de hidrocarbonetos leves para os experimentos com o bagaço da cana-de-açúcar, e de 32 a 44 % para os experimentos com o DDGS. Outro componente majoritário nas emissões dos resíduos da biomassa, o acetileno (C_2H_2) representou 4% a 10% das emissões da queima do bagaço e 6% a 8% das emissões da queima do DDGS.

O processo de combustão dos pneus inservíveis foi realizado com diferentes adições de oxigênio na atmosfera controlada pelo fluxo de nitrogênio. A Figura 43-A exibe os resultados com 17% de O_2 (83% de N_2) e a Figura 43-B apresenta os resultados com 19% de O_2 (81% de N_2).

Figura 43 - Emissões dos principais hidrocarbonetos leves (em ppm) gerados durante a pirólise/combustão do resíduo de pneus, com atmosferas contendo O₂ na proporções de: 17% (A) e 19% (B)

Os ensaios com o uso de pneus inservíveis foram os que apresentaram as menores emissões de hidrocarbonetos gasosos, tendo atingido um máximo de aproximadamente 15.000 ppm quando empregado 19% de O₂ e 1000°C (sem o uso

do catalisador). As medidas foram tomadas durante a queima do material com o emprego de oxigênio, ou seja, durante o processo de combustão. Portanto, partes dos hidrocarbonetos foram dispersos ainda durante o processo de pirólise inicial dos pneus. Deve-se, também, levar em consideração que para os experimentos com pneus apenas 1g de material foi inserido no forno.

O processo de combustão favorece o aumento do volume de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - PAH's) em detrimento dos hidrocarbonetos leves. Os PAH's são compostos de carbono e hidrogênio arranjados em dois ou mais anéis acoplados, sendo o PAH de menor massa molecular é o naftaleno ($C_{10}H_8$) e o maior sistema de anéis acoplados o grafite. Os PAH's podem ser encontrados no petróleo cru ou refinado e no carvão mineral [117]. Pesquisas passadas desenvolvidas no Laboratório de Combustão da Northeastern University [1, 46, 47, 48] mostraram que a combustão de materiais orgânicos é a principal responsável pela emissão de PAH's, que são liberados na forma de material particulado ou resíduos sólidos. Os PAH's são formados a partir da combustão incompleta de compostos orgânicos, em particular, os de alta massa molecular, como no caso dos pneus. Entende-se por combustão incompleta uma chama que apresente deficiência em oxigênio, temperaturas não suficientes para manter a chama, ou por combustíveis que não sejam altamente oxidados. Neste trabalho, o processo de combustão do pneu envolveu a pesquisa de diferentes temperaturas e variadas proporções de oxigênio inserido no forno, objetivando os melhores resultados com relação à formação de nanomateriais em detrimento da queima completa do material.

Apesar de apresentar um volume maior de hidrocarbonetos leves do que os pneus, a queima das garrafas PET pós-consumo também não apresentou um volume expressivo quando comparada à queima dos resíduos da biomassa. A Figura 44 mostra as emissões de LHCs para os resíduos de PET.

Figura 44 - Emissões dos principais hidrocarbonetos leves (em ppm) gerados durante a pirólise/combustão de garrafas PET

A maior emissão de hidrocarbonetos leves foi monitorada no ensaio a 1000°C sem o uso do catalisador, para tal foi registrado um total de LHCs superior a 20.000 ppm.

Da mesma forma como realizado para os experimentos com resíduos de pneus, o processo de queima das garrafas PET foi realizado visando as melhores condições para a produção dos nanomateriais. Portanto, a condição exposta (15% O₂ e 85% N₂) representa o ensaio para qual foi possível observar a formação dos nanomateriais, sem que para tanto tenha sido atingida a combustão completa do material.

O processo de queima das garrafas PET apresentou o benzeno (C₆H₆) como maior componente das emissões de LHCs, diferentemente dos outros resíduos para os quais o metano foi o principal componente. O benzeno foi responsável por 46% a 51% do total de emissões. Este fenômeno está relacionado ao ácido tereftálico (C₆H₄(COOH)₂) que é o principal precursor do poli(tereftalato de etileno). Denominado pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) como para-dicarboxil benzeno, este ácido possui um anel benzênico como principal constituinte da cadeia polimérica [115].

Para todos os resíduos e condições testadas é explícita a influência do sistema catalisador nas emissões dos hidrocarbonetos leves. A tela catalisadora ocasionou uma diminuição dos LHCs gerados, portanto pode-se afirmar que ocorreu uma reação entre a superfície metálica e os gases produzidos. A Tabela 15 mostra o rendimento total de hidrocarbonetos leves detectados, utilizando ou não o sistema catalisador, bem como a diferença entre as emissões com e sem o emprego das telas.

Tabela 15 - Análise dos sistemas de pirólise/combustão e catálise

	Temp. (°C)	Aumento de massa da tela (mg)	Recuperação de Carbono (%)*	Total de hidrocarbonetos (ppm)		
				Com a tela	Sem a tela	Diferença
Bagaço	600	183-221	9,1-10,9	24.877	52.781	27.904
	800	140-152	6,9-7,5	46.595	72.254	25.659
	1000	101-133	5,0-6,6	57.239	95.277	38.038
DDGS	600	171-209	8,9-10,9	33.822	52.959	19.137
	800	134-151	7,0-7,8	47.121	64.191	17.070
	1000	129-144	6,7-7,5	61.211	83.456	22.245
Pneus^{17%}	900	11-41	1,3-4,8	9.314	10.098	784
	950	13-52	1,5-6,1	10.112	10.982	870
	1000	10-58	1,2-6,8	11.643	12.611	968
Pneus^{19%}	900	09-38	1,0-4,4	10.496	11.311	815
	950	14-36	1,6-4,2	11.438	12.356	918
	1000	19-48	2,2-5,6	13.006	13.943	937
PET	600	70-98	2,8-3,9	9.213	11.508	2.295
	800	51-63	2,0-2,5	14.021	16.323	2.302
	1000	54-71	2,2-2,8	17.456	19.762	2.536

* Recuperação estimada com base na relação entre o aumento de massa da tela e a quantidade de carbono de cada amostra inserida no forno.

Através de uma comparação entre os valores descritos é possível comprovar que o uso da tela catalisadora reduziu as emissões dos hidrocarbonetos leves. A diferença entre as emissões com e sem a tela metálica apresentaram valores na faixa de 25.659-38.038 ppm para o bagaço, 17.070-22.245 ppm para o DDGS, 784-968 para os pneus e 2302-2536 ppm para o PET.

Outro dado contido na Tabela 15 é a variação da massa da tela metálica (Δm_{tela}) após os experimentos. O aumento de massa da tela indica que uma retenção dos hidrocarbonetos ocorreu no sistema de catálise, ou seja, os gases gerados durante a pirólise dos resíduos sofreram uma reação química quando em contato com o catalisador. Portanto, partes dos gases gerados foram convertidas em partículas sólidas que ficaram impregnadas na superfície da tela. O bagaço da cana apresentou o maior ganho de massa da tela após os experimentos, tendo registrado um valor máximo de 221 mg. O ensaio com DDGS que obteve o maior incremento da tela apresentou 209 mg. Para os resíduos de pneus e PET, os maiores aumentos foram 58 e 98 mg, respectivamente.

A Tabela 15 também apresenta a porcentagem de recuperação de carbono, isto é, o quanto o sistema catalisador recuperou com base na quantidade de matéria-prima de carbono inserida no sistema (a porcentagem de carbono de cada resíduo pode ser observada na Tabela 14). Para os resíduos da biomassa (bagaço da cana e DDGS) foi possível recuperar até 10,9% do total de carbono inserido no forno. Para os resíduos de pneus e PET os percentuais registrados foram de 6,8% e 3,9%, respectivamente.

5.3.2 Emissões de hidrogênio

Os resíduos da biomassa possuem uma significativa umidade natural, portanto liberam H_2 durante o processo de aquecimento. Um estudo das emissões de hidrogênio foi realizado para verificar a influência deste elemento na formação dos nanotubos. A Figura 45 apresenta as emissões de H_2 , com e sem o emprego do catalisador, durante a pirólise do bagaço da cana e do DDGS.

Figura 45 - Emissões de hidrogênio (em ppm) geradas durante o processo de pirólise do bagaço da cana (A) e do DDGS (B)

O emprego do catalisador aumentou as taxas de hidrogênio para ambos os resíduos e em todas as temperaturas testadas. As maiores variações ocorreram nos experimentos que tiveram temperatura de pirólise de 1000°C, sendo que para o bagaço da cana as emissões aumentaram em 14.573 ppm e para o DDGS em 14.165 ppm.

O hidrogênio pode ser preparado por meio de diferentes processos, entretanto a remoção de H_2 dos hidrocarbonetos é o mais empregado industrialmente. Com a elevação da temperatura, o hidrocarboneto é “quebrado” em carbono e hidrogênio, a Equação 3 representa esta reação [118].

Equação 3

Neste trabalho, uma das funções do catalisador metálico foi acelerar as reações de quebra dos hidrocarbonetos. Portanto, o emprego do catalisador gera uma maior dissociação dos átomos de H_2 dos hidrocarbonetos, aumentando o volume de hidrogênio e reduzindo as emissões dos LHCs. Este fenômeno está de acordo com a redução dos hidrocarbonetos anteriormente mencionada (item 5.3.1). De acordo com os resultados obtidos por Yu et al. [119], o hidrogênio exerce um papel fundamental no tipo de estrutura de carbono a ser formada e na produtividade do processo.

5.4 Material sólido remanescente

O principal subproduto resultante da combustão incompleta de compostos orgânicos é a fuligem. Como relatado por CAPONERO [1], este material é constituído basicamente por compostos orgânicos como carbono e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, entretanto também pode conter outros compostos inorgânicos como metais, óxidos, sais, líquidos e gases absorvidos.

Após o processo de combustão/pirólise dos resíduos foi registrado material sólido remanescente na navícula inserido no forno primário. A geração deste subproduto aumentou com a redução da temperatura de queima ou com o decréscimo da quantidade de oxigênio inserida no aparato.

Os experimentos com o bagaço apresentaram entre 0,40 e 0,55 gramas de material remanescente, enquanto que para o DDGS estes valores foram de 0,60 a 0,90 g. Com o emprego de resíduos de pneus e PET foram registradas quantidades de materiais remanescentes na faixa de 0,35-0,45 g e 0,25-0,45 g, respectivamente.

A fuligem possui valor comercial, uma vez que apresenta características semelhantes aos carvões comerciais. Este material pode ser empregado na indústria metalúrgica visando a recuperação de metais contidos, na produção de fertilizantes, gaseificação, produção de coque ou fundição de metais [1, 57].

5.5 Discussão sobre o mecanismo de formação dos nanotubos de carbono

Diferentes mecanismos de crescimento baseados em observações experimentais e em cálculos teóricos foram propostos na literatura para explicar a formação e crescimento dos nanotubos de carbono. Entretanto, o mecanismo exato pelo qual os CNTs são formados ainda não está completamente estabelecido.

Baseando-se na teoria de *Vapor-Liquid-Solid* (VLS) para crescimento de cristais proposta por Wagner e Ellis [120], Baker et al. [121,122] estudaram o crescimento de fibras de carbono através da decomposição catalítica de fontes de hidrocarbonetos nas superfícies ativas de metais de transição (Fe, Ni e Co). Durante este processo, os hidrocarbonetos são decompostos em carbono e hidrogênio, seguido por uma difusão do carbono sobre a superfície do metal, até a solução torna-se saturada. A supersaturação da solução resulta na precipitação de partículas sólidas de carbono na superfície do metal.

Baseando-se no mesmo princípio de Baker et al. [121, 122], Little [123] propôs um mecanismo em doze etapas para o crescimento de nanotubos, sendo o processo dividido em:

- 1) Primeiramente ocorre a decomposição da fonte de carbono para formar átomos de carbono;
- 2) os átomos de carbono dos sítios onde ocorreu a decomposição migram para dentro da solução reativa (solução de carbono onde o solvente é o metal) pela formação de carbonetos metaestáveis, fazendo com que os intermediários de carbono, altamente reativos, não se recombinem;
- 3) re-hibridização dos átomos de carbono presentes na solução pela interação dos elétrons “d” do metal de transição com os elétrons do carbono;
- 4) confinamento do carbono na solução reativa, evitando a dissipação ou dispersão de massa e energia do sistema para a vizinhança;
- 5) ocorre a transferência de calor com a vizinhança;
- 6) relaxação energética da solução reativa causa o resfriamento da solução reativa;
- 7) a polimerização de espécies C_2 ocasiona na nucleação do carbono;

- 8) crescimento das cadeias e folhas de carbono nucleadas;
- 9) nucleação dos CNTs através da distorção das folhas de grafeno (formando a tampa terminal do nanotubo) causada pelo gradiente de temperatura e pela instabilidade das ligações de carbono;
- 10) a adição de unidades de C à cadeia gera o crescimento dos nanotubos de carbono;
- 11) nucleação e crescimento das nanopartículas metálicas;
- 12) o crescimento dos nanotubos é finalizado com a formação de carbonetos ou nanopartículas encapsuladas.

Segundo Reilly et al. [124] os mecanismos de formação dos nanotubos de carbono e da fuligem pela pirólise de hidrocarbonetos possuem o mesmo princípio, uma vez que ambos envolvem desidrogenação e rearranjo rápido das ligações de carbono. O controle da taxa de perda de hidrogênio é definitivo para a diferenciação do produto, pois sendo um grupo de saída, o H_2 facilita o rearranjo das estruturas de carbono. Portanto, é necessário que o processo de desidrogenação aconteça de forma controlada, permitindo com que os átomos de carbono se rearranjem para a configuração termodinamicamente mais estável, formando os fulerenos e nanotubos de carbono. A formação dos CNTs é favorecida com o emprego do catalisador, pois a superfície metálica impedirá o fechamento da estrutura, resultando em um tubo contínuo de anéis.

Em suma, o processo de síntese empregado neste trabalho é baseado na deposição química de vapor (CVD), a qual consiste em reações de desidrogenação térmica através do emprego de um catalisador, composto por metais de transição (Fe, Ni e Cr), empregado para "quebrar" os hidrocarbonetos em carbono sólido e hidrogênio.

A Figura 46 apresenta um modelo para o mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono proposto por Sinnott et al. [125]. As ligações químicas dos hidrocarbonetos são quebradas em carbono (que se difunde na superfície do metal) e em hidrogênio (liberado na forma de efluente gasoso).

Figura 46 - Modelo do mecanismo de crescimento dos nanomateriais proposto por Sinnott et al. [125]

Os hidrocarbonetos que apresentaram as maiores emissões neste trabalho tiveram seu emprego como matéria-prima para a produção de nanomateriais investigado com sucesso em trabalhos anteriores. A Tabela 16 apresenta pesquisas relacionadas ao crescimento de nanomateriais a partir destes LHCs.

Tabela 16 - Pesquisas relacionadas ao crescimento de nanotubos de carbono a partir de hidrocarbonetos gasosos

LHC	Trabalho	Ref.
Metano	Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes	[113]
	Growth mechanism of carbon nanotubes in methane diffusion flames	[126]
Etileno	Catalytic synthesis of carbon nanotubes from ethylene in the presence of water vapor	[127]
	Low-temperature single-wall carbon nanotube synthesis by thermal chemical vapor deposition	[128]
Benzeno	Carbon nanotubes production by catalytic pyrolysis of benzene	[129]
	High-quality double-walled carbon nanotubes produced by catalytic decomposition of benzene	[130]
Acetileno	Acetylene: a key growth precursor for single-walled carbon nanotube forests	[131]
	Fabrication and growth mechanism of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition	[132]

Portanto, os hidrocarbonetos gasosos gerados pelo processo de queima dos resíduos empregados neste trabalho podem ser considerados como fontes de carbono para o crescimento de nanomateriais.

5.6 Análise microestrutural dos materiais formados

A análise microestrutural é o principal meio de averiguação quando se trabalha com nanomateriais. Neste capítulo são apresentadas as imagens obtidas com o emprego das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para os experimentos de bagaço da cana, DDGS e PET, são exibidos os resultados das amostras produzidas com temperaturas de pirólise de 600 e 1000 °C. Tal decisão se deve ao elevado número de amostras analisadas e a não observância de fatores de destaque nas amostras de 800°C com relação ao que pode ser descrito nas outras amostras. Procedimento similar foi adotado para os experimentos com pneus, sendo as imagens obtidas a partir dos experimentos com pirólise/combustão a 900 e 1000 °C.

As caracterizações por MEV objetivaram uma avaliação preliminar sobre a formação ou não dos nanomateriais. Portanto, para cada amostra que mostrou um ganho de massa considerável após o experimento foi realizada uma análise por MEV. Nas imagens MEV com menor ampliação é possível observar a tela catalisadora ao fundo, sendo que na Figura 47 é apresentada uma micrografia da tela catalisadora antes do experimento, bem como uma simulação de como as amostras foram retiradas das telas metálicas.

A microscopia eletrônica de transmissão foi empregada para uma maior definição das estruturas dos materiais formados. Através desta técnica é possível verificar se os nanomateriais formados possuem a estrutura dos nanotubos, bem como classificar os CNTs como de paredes simples ou múltiplas.

Figura 47 - Imagem MEV da tela catalisadora

5.6.1 Bagaço da cana-de-açúcar

A Figura 48 apresenta as imagens MEV dos materiais sintetizados a partir do bagaço da cana. As imagens A, B e C (coluna esquerda) são referentes aos nanomateriais obtidos com uma temperatura de pirólise de 600°C, e as imagens D, E e F (coluna direita) representam materiais oriundos da pirólise a 1000°C.

Figura 48 - Imagens obtidas por MEV dos materiais produzidos com a pirólise do bagaço da cana-de-açúcar a 600°C (coluna esquerda - A, B e C) e 1000°C (coluna direita - D, E e F)

As imagens 48-A e 48-D exibem uma resolução na qual é possível observar a tela catalisadora ao fundo com as ramificações dos nanomateriais impregnados na superfície de um modo não uniforme. A partir da observação destas imagens é possível confirmar a teoria proposta no item 5.5, na qual se afirmou que os nanotubos são formados nas partículas sólidas de carbono que ficaram precipitadas na superfície do metal.

Uma alta densidade de emaranhados de fibras de nanomateriais foi formada, como mostram as imagens 48-B e 48-E. Os nanomateriais abrangem a tela catalisadora de forma irregular. Os experimentos realizados com uma temperatura de pirólise de 600°C apresentaram um volume de nanomateriais superior aos que foram produzidos com temperatura de pirólise de 1000°C.

Microscopias com uma maior resolução podem ser observadas nas imagens 48-C e 48-F. Os experimentos realizados com a temperatura de pirólise de 1000°C apresentaram imagens mais “limpas”, com as terminações das fibras bem estabelecidas e um formato mais retilíneo.

Tessonier et al. [96] investigaram as propriedades químicas e estruturais de alguns tipos de nanotubos de carbono atualmente comercializados. Dentre os nanotubos analisados no citado trabalho, dois apresentaram características estruturais semelhantes aos produzidos neste trabalho através do uso do bagaço da cana-de-açúcar como matéria-prima. Os nanotubos que se mostraram semelhantes foram o NC 3100 da empresa Nanocyl S.A. (Bélgica) e o Baytubes da Bayer MaterialScience AG (Alemanha), sendo que estas empresas são duas das maiores produtoras mundiais de nanomateriais.

Os resultados de micrografia eletrônica de transmissão referentes aos nanomateriais sintetizados a partir do bagaço cana estão exibidas na Figura 49. As imagens dispostas na coluna à esquerda (A, B e C) são referentes aos nanomateriais obtidos com a temperatura de pirólise de 600°C, e as imagens dispostas na coluna à direita (D, E e F) representam materiais produzidos a partir da pirólise a 1000°C.

Figura 49 - Imagens obtidas por MET dos materiais produzidos com a pirólise do bagaço da cana-de-açúcar a 600°C (coluna esquerda - A, B e C) e 1000°C (coluna direita - D, E e F)

As imagens MET exibidas em 49-A e 49-D apontam a formação de fios longos com comprimentos entre 20 e 50 μm , sendo que comprimentos maiores chegaram a ser registrados em outras imagens, porém com um menor volume produzido.

Como esperado, as imagens 49-B e 49-E mostraram que os nanomateriais produzidos a partir do bagaço da cana possuem a forma tubular característica dos nanotubos de carbono. Foram produzidos nanotubos com diâmetros entre 20 e 50 nm.

As imagens 49-C e 49-F foram obtidas com o microscópio eletrônico de transmissão com alta resolução do *MIT - Massachusetts Institute of Technology*, portanto possuem uma capacidade de magnificação tal que possibilita uma análise da estrutura das paredes dos nanotubos. Foi evidenciada a presença de múltiplas camadas de grafeno paralelas ao redor de uma cavidade oca, estrutura esta relacionada aos nanotubos de carbono de parede múltiplas (MWCNTs), conforme anteriormente descrito na revisão bibliográfica (item 2.6.1).

5.6.2 DDGS

Os experimentos que utilizaram os grãos secos de destilaria com solúveis (DDGS) como matéria-prima geraram as imagens MEV exibidas na Figura 50 e as imagens MET dispostas na Figura 51. Para ambas as figuras, as imagens A, B e C (coluna esquerda) representam as microestruturas dos materiais sintetizados a partir da pirólise a 600°C e as imagens D, E e F (coluna direita) exibem as microestruturas dos materiais produzidos sob uma temperatura de pirólise de 1000°C.

Figura 50 - Imagens obtidas por MEV dos materiais produzidos com a pirólise do DDGS a 600°C (coluna esquerda - A, B e C) e 1000°C (coluna direita - D, E e F)

As imagens MEV exibidas na Figura 50 mostram que um grande volume de materiais com dimensões nanométricas foi produzido. A tela catalisadora foi completamente coberta como pode ser visto nas imagens A e D. Diferentemente dos nanomateriais sintetizados a partir do bagaço da cana, os nanomateriais produzidos com o DDGS apresentaram formas retorcidas e irregulares, com uma superfície aparentemente escamosa, como pode ser visto nas imagens B, C, E e F.

Figura 51 - Imagens obtidas por MET dos materiais produzidos com a pirólise do DDGS a 600°C (coluna esquerda - A, B e C) e 1000°C (coluna direita - D, E e F)

Através de uma análise das imagens obtidas com o MET exibidas na Figura 51 é possível constatar a formação de dois tipos de materiais: nanofibras de carbono e grafita.

Nanofibras de carbono com comprimentos da ordem de 50 μm e diâmetros entre 80 e 200 nm foram formados em menor volume, sendo que as imagens 51-A e 51-E são as que melhor mostram este fato. Estruturas semelhantes foram relatadas por Vander Wal et al. [74] durante a síntese de materiais através de hidrocarbonetos gasosos como matéria-prima e com o emprego do aço inoxidável como catalisador. As nanofibras de carbono são materiais compostos por placas de grafite empilhadas ao longo de um eixo com formato de cone [133, 134]. Através de uma análise da imagem 51-F (obtida no microscópio de transmissão com alta resolução) é possível observar o enfileiramento das placas de grafite.

Outra estrutura formada em maior volume apresentou paredes corrugadas, com curvaturas acentuadas e superfícies irregulares, como pode ser visto nas imagens 51-B e 51-D. Esta estrutura possui a forma da grafita, uma das formas alotrópicas do carbono, assim como o diamante, fulerenos, fibras e nanotubos. A grafita pode ser encontrada na forma mineral ou obtida sinteticamente através de fontes de carbono [96, 135].

Com a análise das imagens, também é possível afirmar que a diferença na temperatura de pirólise do DDGS (600-1000 $^{\circ}\text{C}$) não afetou significativamente as estruturas dos materiais formados.

5.6.3 Pneus inservíveis

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos nanomateriais sintetizados a partir da pirólise e combustão de pneus inservíveis estão dispostas nas Figuras 52 e 53, sendo que na Figura 52 encontram-se os materiais provenientes de uma temperatura de queima de 900 $^{\circ}\text{C}$ e na Figura 53 os materiais colhidos empregando-se 1000 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 52 - Imagens obtidas por MEV dos materiais produzidos com a pirólise/combustão de pneus inservíveis a 900°C e atmosferas com 17% O₂ / 83% N₂ (coluna esquerda) e 19% O₂ / 81% N₂ (coluna direita)

Figura 53 - Imagens obtidas por MEV dos materiais produzidos com a pirólise/combustão de pneus inservíveis a 1000°C e atmosferas com 17% O₂ / 83% N₂ (coluna esquerda) e 19% O₂ / 81% N₂ (coluna direita)

As imagens dispostas do lado esquerdo representam os materiais obtidos quando adicionado 17% de oxigênio (sendo os 83% restantes referentes ao N₂) no processo de queima. A coluna à direita exibe os materiais provenientes da queima com 19% de O₂ e 81% de N₂.

As imagens apontam que nanoestruturas foram formadas, porém em volume reduzido quando comparadas ao que foi apresentado pelos resíduos da biomassa. Outro fator de destaque, quando comparadas às estruturas formadas através do emprego de resíduos de pneus e biomassa é relacionado ao tamanho dos fios formados. Menores dimensões dos fios foram relatadas aos pneus, em torno de 30 μm , o que decresce o valor agregado aos nanomateriais.

O processo de combustão com 17% de oxigênio apresentou um maior volume de material produzido, como pode ser observado com uma comparação das imagens 52 (A e D) e 53 (A e D).

Experimentos realizados com a queima a 1000°C e adições de 19% de O_2 apresentaram estruturas com dimensões acima da escala nanométrica, podendo ser consideradas fibras (imagem 53-E).

Os experimentos que tiveram temperatura de queima de 900°C apresentaram imagens com um aspecto mais “limpo”, ou seja, com uma menor quantidade de impurezas.

As imagens obtidas com o microscópio eletrônico de transmissão para as estruturas formadas a partir da pirólise/combustão de pneus inservíveis estão apresentadas nas Figuras 54 e 55. A coluna do lado esquerdo (imagens A, B e C) exhibe os materiais produzidos em experimentos onde foram adicionados jatos com 17% de O_2 no processo de queima. A coluna à direita (imagens D, E e F) exhibe os materiais provenientes da queima dos pneus inservíveis com adições 19% de oxigênio.

Figura 54 - Imagens obtidas por MET dos materiais produzidos com a pirólise/combustão de pneus inservíveis a 900°C e atmosferas com 17% O₂ / 83% N₂ (coluna esquerda) e 19% O₂ / 81% N₂ (coluna direita)

Figura 55 - Imagens obtidas por MET dos materiais produzidos com a pirólise/combustão de pneus inservíveis a 1000°C e atmosferas com 17% O₂ / 83% N₂ (coluna esquerda) e 19% O₂ / 81% N₂ (coluna direita)

Através de uma análise das imagens 54-A, 54-C, 55-A e 55-C, é possível observar as dimensões dos fios formados, sendo que comprimentos na ordem de 40 μm foram detectados. As imagens obtidas com o microscópio de transmissão revelaram que os materiais produzidos a partir da pirólise/combustão dos pneus apresentaram formas circulares impregnadas sob a superfície de estruturas tubulares. As Figuras 54-A e 54-B são as que melhor mostram este fenômeno. Estas estruturas podem ser classificadas como inclusões de negro de fumo (carbono amorfo) nas paredes externas dos nanotubos de carbono.

O ponto de terminação de um nanotubo pode ser observado na imagem 54-B, sendo este ponto representado pela parte escura de maior área apresentada no centro da figura. Nesta imagem tem-se um nanotubo formado (parte superior direita) e o início de um novo nanotubo (parte esquerda). Os materiais formados com o emprego dos pneus são nanotubos de carbono de paredes múltiplas, como pode ser observado nas imagens obtidas como o MET de alta resolução (54-C, 54-F, 55-C, 55-F). Outra imagem que apresenta de uma forma bem clara a formação dos nanotubos é a 55-E. Nesta imagem observa-se o formato circular e oco dos nanotubos, bem como o diâmetro médio dos CNTs produzidos (em torno de 40 nm).

Experimentos realizados com o emprego da SBR pura (principal matéria-prima dos pneus), realizados para avaliar a influência dos compostos adicionados durante o processo de produção dos pneus, apontaram que estruturas semelhantes foram obtidas quando comparados os nanomateriais sintetizados a partir dos pneus. Portanto, os compostos minoritários adicionados durante a produção de pneus não influenciam diretamente na estrutura dos nanomateriais formados, sendo a borracha de butadieno estireno o principal percussor dos CNTs [136].

5.6.4 Garrafas PET pós-consumo

Os resultados da análise por MEV dos materiais sintetizados a partir da pirólise/combustão de garrafas PET pós-consumo estão exibidas na Figura 56. As imagens dispostas à esquerda da figura (A, B e C) representam os materiais provenientes da queima a 600°C, e os estabelecidos na coluna direita (D, E e F) representam produtos da queima a 1000°C.

Figura 56 - Imagens obtidas por MEV dos materiais produzidos com a pirólise/combustão de resíduos de PET a 600°C (coluna esquerda - A, B e C) e 1000°C (coluna direita - D, E e F)

Os resultados evidenciaram a síntese de materiais nos experimentos que tiveram a temperatura de pirólise/combustão de 600°C. Um emaranhado de fibras de carbono com comprimentos na ordem de 40 µm foi formado sob a tela catalisadora, como pode ser observado nas imagens 56-A, B e C. Os experimentos realizados com temperatura de queima de 1000°C apresentaram a formação de estruturas características do negro de fumo, como exibido nas imagens 56-D, E, e F.

As micrografias de transmissão dos materiais sintetizados a partir da queima a 600°C dos resíduos de PET são apresentadas na Figura 57.

Figura 57 - Imagens obtidas por MET dos materiais produzidos com a pirólise/combustão de resíduos de garrafas PET a 600°C

As imagens MET do produto sintetizado a partir da queima de garrafas PET a 600°C comprovou a formação de microfibras com diâmetros entre 90-140 nm, como pode ser observado nas imagens 57-A e 57-B. A imagem 57-C (obtida com MET de alta resolução) mostra as placas de grafite empilhadas ao longo de um eixo principal, característica das microfibras de carbono.

5.7 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi utilizada neste trabalho para uma investigação das impurezas presentes no pó obtido após a imersão das telas metálicas em etanol. As principais impurezas relatadas aos processos de síntese de nanomateriais são folhas de grafite, carbono amorfo e partículas do catalisador [137].

A Figura 58 exibe as curvas do comportamento térmico (com taxa de aquecimento de 10 °C/min) dos materiais produzidos a partir da pirólise do bagaço da cana-de-açúcar com temperaturas de 600°C e 1000°C. Os resultados são referentes a ensaios com uma atmosfera inerte (controlada por N₂), utilizada visando uma não influência do gás na decomposição dos materiais.

As curvas TGs dos materiais produzidos apresentam aumento acelerado na perda de massa após a temperatura de 800°C, tal fato está relacionado à decomposição dos nanomateriais. As perdas em torno de 10% para a pirólise a 1000°C (Figura 58-A) e 13% para a pirólise a 600°C (Figura 58-B) da massa inicial a temperaturas abaixo de 800°C indicam a presença das impurezas presentes no pó recolhido. Portanto, os resultados apontam que cerca de 90% (pirólise a 1000°C) e 87% (pirólise a 600°C) dos materiais coletados no sistema catalisador são compostos por estruturas cristalinas de carbono.

Curvas semelhantes foram relatadas por Dikio et al. [138] em pesquisas relacionadas a síntese de nanotubos de carbono de paredes múltiplas via CVD empregando Co-Zn-Al como catalisador. Perdas de massas iniciais em torno de 20% foram creditadas a decomposição de materiais carbonosos, sendo que em torno de 750°C foi iniciada uma acelerada redução de massa correlatada pelos autores à decomposição dos CNTs.

Da mesma forma como realizado no presente trabalho, Abuilawi et al. [139] e Li et al. [140] utilizaram gases inertes (argônio e nitrogênio, respectivamente) para uma avaliação do comportamento térmico de MWCNTs produzidos através de diferentes formas. Ambos os trabalhos relataram perdas de massas iniciais relativas a materiais amorfos e uma fase de decomposição estável com início próxima a 700°C.

Figura 58 - Curva TG dos materiais produzidos a partir da pirólise do bagaço da cana-de-açúcar a 600°C (A) e 1000°C (B)

A Figura 59 exibe as curvas de TG dos materiais produzidos a partir da pirólise do DDGS, quando empregadas temperaturas de pirólise de 600°C e 1000°C.

Figura 59 - Curva TG dos materiais obtidos com a pirólise do DDGS a 600°C (A) e 1000°C (B)

Da mesma forma que para os materiais produzidos a partir do bagaço da cana, os materiais sintetizados a partir do DDGS apresentaram um decaimento de massa acentuado após 800°C, sendo que as perdas iniciais de 11% (pirólise a 600°C) e 8% (pirólise a 1000°C) representam as impurezas contidas no pó recolhido. Portanto, aproximadamente 89% (pirólise a 600°C) e 92% (pirólise a 600°C) dos materiais coletados no sistema catalisador são compostos por estruturas cristalinas de carbono.

As Figuras 60 e 61 exibem, respectivamente, as curvas de TG dos materiais produzidos a partir da pirólise/combustão de pneus inservíveis e garrafas PET pós-consumo.

Figura 60 - Curva TG dos materiais produzidos a partir da pirólise/combustão de pneus inservíveis a 900°C e com 17% de O₂ adicionado

Figura 61 - Curva TG dos materiais produzidos a partir da pirólise/combustão, a 600°C, de garrafas PET pós-consumo

Os materiais sintetizados através dos gases de pirólise/combustão dos resíduos de pneus e PET apresentaram comportamento térmico semelhantes. Novamente foi apresentado um decréscimo acelerado da perda de massa após a passagem da temperatura em torno de 800°C. Foram identificadas aproximadamente 35% (para pneus) e 37% (para PET) de impurezas no pó recolhido do sistema catalisador, sendo assim, é possível afirmar que 65% do material coletado em experimentos utilizando pneus e 63% em experimentos usando PET são compostos por estruturas cristalinas de carbono.

Através de uma análise geral do comportamento térmico das amostras é possível afirmar que o material coletado no sistema catalisador dos experimentos onde foi empregado o processo de pirólise/combustão apresentou cerca de três vezes mais impurezas do que quando empregado somente a pirólise. Tal fato está relacionado com a maior quantidade de produtos de combustão incompleta gerada por este sistema.

5.8 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite a diferenciação entre as diferentes formas alotrópicas do carbono: nanotubos, grafite ou carbono amorfo. No caso dos nanotubos de carbono, os modos vibracionais tangenciais são responsáveis pela banda G, associada a nanotubos perfeitos e com faixa de frequência a cerca de 1.500 e 1.600 cm^{-1} . A banda D, visualizada entre 1.200 e 1.400 cm^{-1} é atribuída à presença de estruturas desordenadas, como CNTs com estruturas defeituosas ou carbono não cristalino [141,142]. O pico G é atribuído às ligações de estiramento dos pares de átomos sp^2 em anéis ou cadeias, enquanto que o pico D é relatado aos modos de respiração dos átomos sp^3 nos anéis. Outro pico característico dos nanotubos, G', é apresentado na faixa de frequência 2500-2700 cm^{-1} [112, 143].

As Figuras 62 e 63 mostram, respectivamente, os espectros Raman dos materiais produzidos a partir do bagaço da cana-de-açúcar e do DDGS, sendo exibidas as curvas para materiais pirolisados a 600 e 1000 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 62 - Espectros Raman dos materiais produzidos a partir do bagaço da cana-de-açúcar, com temperaturas de pirólise de 600 $^{\circ}\text{C}$ e 1000 $^{\circ}\text{C}$

Figura 63 - Espectros Raman dos materiais produzidos a partir do DDGS, com temperaturas de pirólise de 600°C e 1000°C

A presença das bandas G, D e G' são coerentes com a forma estrutural dos nanotubos de carbono. Uma maior intensidade da banda G em relação a banda D indica uma maior proporção de nanotubos perfeitos [141, 142]. Os materiais sintetizados a partir do DDGS geraram uma maior quantidade de estruturas gráficas do que os produzidos com o bagaço da cana-de-açúcar.

O espectro Raman do material produzido a partir de pneus inservíveis, com temperatura de pirólise/combustão de 600°C e 17% de O₂ adicionado, está exibido na Figura 64, enquanto que o espectro do material sintetizado a partir de garrafas PET pós-consumo, com temperatura de pirólise/combustão de 600°C, é apresentado na Figura 65.

Figura 64 - Espectros Raman dos materiais produzidos a partir do resíduo de pneus, com temperatura de pirólise/combustão de 900°C e 17% de O₂ adicionado

Figura 65 - Espectros Raman do material produzido a partir do resíduo de PET, com temperatura de pirólise/combustão de 600°C

Novamente, a presença das bandas G, D e G' indicam a forma estrutural de materiais cristalinos de carbono. Uma maior razão I_D/I_G indica uma maior presença de impurezas gráficas ou carbono amorfo, fato que decresce o valor agregado destes materiais mas não descarta uma gama de aplicações relacionadas principalmente aos nanotubos de carbono com baixa pureza.

5.9 Sugestões para trabalhos futuros

A metodologia proposta neste trabalho apresenta vantagens com relação ao tratamento de resíduos, geração de energia e beneficiamento de nanotubos. Visando o emprego industrial dos materiais produzidos, propõe-se a realização de testes específicos das propriedades destes materiais em atividades onde os nanotubos e as microfibras de carbono são atualmente empregados.

Outra idéia que pode ser desenvolvida em trabalhos futuros é o uso de luvas cirúrgicas como matéria-prima para a produção de nanomateriais seguindo a mesma proposta apresentada neste trabalho. Tal proposta se baseia no grande volume de resíduos deste material e, em muitos casos, na necessidade de queima após o uso. Testes preliminares foram realizados a este respeito tendo sido verificada a viabilidade desta proposta, entretanto outros ensaios e caracterizações devem ser realizados. A Figura 66 apresenta imagens, obtidas por MEV, de experimentos preliminares realizados empregando a queima de luvas cirúrgicas para a produção de nanomateriais.

Figura 66 - Imagens obtidas por MEV dos materiais produzidos com a queima de luvas cirúrgicas pós-consumo

6. CONCLUSÕES

Os processos de queima do bagaço da cana-de-açúcar, DDGS, pneus inservíveis e garrafas PET pós-consumo produziram hidrocarbonetos leves atualmente utilizados como fontes de carbono para a produção de nanomateriais.

O emprego da tela de aço inoxidável reduziu as emissões dos hidrocarbonetos leves para todas as situações testadas, atuando com destaque no decréscimo das emissões de metano, um dos principais gases agravadores do efeito estufa.

Os materiais coletados no sistema catalisador para os experimentos nos quais foram empregados somente pirólise (bagaço da cana e DDGS) são constituídos por aproximadamente 90% de materiais carbonosos com estrutura cristalina. Este valor decresce para 65% nos experimentos que também envolveram combustão (resíduos de pneus e PET). A espectroscopia Raman comprovou que os materiais produzidos possuem a ordenação estrutural característica dos materiais cristalinos de carbono, dentre os quais se encontram os nanotubos de carbono.

Dentro da metodologia proposta, o emprego de pneus inservíveis e bagaço da cana-de-açúcar possibilitou a formação de nanotubos de carbono de parede múltiplas com comprimentos de 20 a 50 μm e diâmetros entre 20 e 50 nm. O uso do DDGS e de garrafas PET pós-consumo produziu microfibras de carbono com comprimentos em torno de 40 μm e diâmetros entre 80 e 200 nm. Os experimentos que utilizaram o bagaço da cana-de-açúcar destacaram-se dos demais devido a um maior volume e melhor organização estrutural dos CNTs produzidos.

REFERÊNCIAS

- 1 CAPONERO, J. **Reciclagem de Pneus**. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002, 169p.
- 2 GEIVER, L., JESSEN, H. International Ethanol Report: 2010. **Ethanol Producer Magazine**. July 2010 Issue. Disponível em: <<http://www.ethanolproducer.com>>. Acesso em: 10 out. 2010.
- 3 KIM, S., DALE, B.E. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 4, p. 361-375, 2004.
- 4 KIM, S., DALE, B.E. Environmental aspects of ethanol derived from no-tilled corn grain: nonrenewable energy consumption and greenhouse gas emissions. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 5, p. 475-489, 2005.
- 5 RAUSCH, K.D., BELYEA, R.L. Coproducts from bioprocessing of corn. In: ASAE ANNUAL INTERNATIONAL MEETING. **Proceedings...** Tampa, EUA, 2005, p. 17-20.
- 6 HUANG, H., TANG, L. Pyrolysis treatment of waste tire powder in a capacitively coupled RF plasma reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 3, p. 611-617, 2009.
- 7 OICA. Production Statistics. **International Organization of Motor Vehicle Manufacturers**. Disponível em: <<http://oica.net/category/production-statistics>>. Acesso em: 30 set. 2010.
- 8 HOPEWELL, J., DVORAK, R., KOSIOR, E. Plastics Recycling: Challenges and Opportunities. **Philosophical Transactions of the Real Society B: Biological Sciences**, v. 364, p. 2115-2126, 2009.
- 9 NAPCOR. Report on post consumer PET container recycling activity. **National Association for PET Container Resources**. Disponível em: <http://www.napcor.com/PET/landing_petrecycling.html>. Acesso em: 20 set. 2010.
- 10 BAUGHMAN, R. H., ZAKHIDOV, A. A., HEER, W. A. Carbon nanotubes - the route toward applications. **Science**, v. 297, p. 787-792, 2002..
- 11 HOOGWIJK, M., FAAIJ, A., VRIES, B., TURKENBURG, W. Exploration of regional and global cost-supply curves of biomass energy from short-rotation crops at abandoned cropland and rest land under four IPCC SRES land-use scenarios. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 1, p. 26-43, 2009.
- 12 BNDES, CGEE. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. 1ª ed., Rio de Janeiro, 2008, 316 p.

- 13 GAZZONI, D. L. Álcool - Etanol Brasileiro. **Portal do Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/energia/alcool/etanol.htm>>. Acesso em: 02 out. 2010.
- 14 NASTARI, P. A pendente integração do açúcar no Mercosul. **Portal do Agronegócio**. Disponível em: <<http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=42101>>. Acesso em: 10 ago. 2010.
- 15 MASIERO, G., LOPES, H. Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e da Ásia. Revista **Brasileira de Política Internacional**, v. 51, n. 2, 2008.
- 16 EDITORA ABRIL. Energia - Etanol e biodiesel. **Portal Planeta Sustentável**. Disponível em: <<http://planetasustentavel.abril.com.br/pops/etanol-biodiesel-pop.shtml>>. Acesso em: 04 out. 2010.
- 17 BFS/FAO. Second FAO technical consultation on bioenergy and food security. **Summary Proceedings**, Roma, fev. 2008.
- 18 MONSANTO. Alimento e Biocombustíveis: esta não é uma equação "ou/ou". **Monsanto**. Disponível em: <http://www.monsanto.com.br/institucional/para_sua_informacao/alimento_biocombustiveis.asp>. Acesso em: 28 jul. 2010.
- 19 PORTO, S. I., SILVA, A. C. P., OLIVEIRA, E. P. Relatório da produção brasileira de cana-de-açúcar. **CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/1cana_de_acucar>. Acesso em: 11 jan. 2010.
- 20 UNICA. Histórico da produção de cana, açúcar e álcool - Brasil. **União das Indústrias de Cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>>. Acesso em: 02 out. 2010.
- 21 MERCOSUL. Brasil deve ter a primeira cana transgênica do mundo. **Mercosul News**. Disponível em: <<http://www.mercosulnews.com/leitura.php?id=7968>>. Acesso em: 26 ago. 2010.
- 22 ANFAVEA. Estatística das vendas de carros flex no Brasil. **Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores**. Disponível em: <<http://www.anfavea.com.br>>. Acesso em: 30 set. 2010.
- 23 WYMAN, C. E. Handbook on bioethanol: production and utilization. **Applied Energy Technology Series**. Washington: Taylor & Francis, 1996.
- 24 MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 47-54, 2002.

- 25 SUGIMOTO, L. Palha e bagaço na 'linha de produção'. **Jornal da Unicamp**. Edição Temática 402. Disponível em: <http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje>. Acesso em: 11 jan. 2010.
- 26 BAXTER, L. Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy. **Fuel**, v. 84, p. 1295-1302, 2004.
- 27 ANEEL. Banco de informações de geração. **Agência Nacional de Energia Elétrica**. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br>>. Acesso em: 15 ago. 2009.
- 28 SEABRA, J. E. A. **Análise de opções tecnológicas para uso integral da biomassa no setor de cana-de-açúcar e suas implicações**. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 2008.
- 29 PIÑEIRO, G., JOBBÁGY, E.G., BAKER, J., MURRAY, B.C., JACKSON, R.B. Set-asides can be better climate investment than corn-ethanol. **Ecological Applications**, v. 19, n. 2, 2009, p. 277–282.
- 30 SADHUKHANA, J., MUSTAFAA, M. A., MISAILIDISB, N., MATEOS-SALVADORA, F., DUB, C., CAMPBELL, G. M. Value analysis tool for feasibility studies of biorefineries integrated with value added production. **Chemical Engineering Science**, v. 63, 2008, p. 503-519.
- 31 SAUNDERS, J.A., ROSENTRATER, K.A. Properties of solvent extracted low-oil corn distillers dried grains with soluble. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 10, 2009, p. 1486-1490.
- 32 XU, W., REDDY, N., YANG, Y. Extraction, characterization and potential applications of cellulose in corn kernels and Distillers' dried grains with solubles (DDGS). **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 4, 2009, p. 521-527.
- 33 WU, F., MUNKVOLD, G.P. Mycotoxins in ethanol co-products: Modeling economic impacts on the livestock industry and management strategies. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 11, 2008, p. 3900-3911.
- 34 O'BRIEN, D. M.. Distillers grains supply-use under e-10, e-12 and e-15 ethanol blends. **AgMRC Renewable Energy & Climate Change Newsletter**. Disponível em: <<http://www.agmrc.org>>. Acesso em: 21 set. 2010.
- 35 DEUTSCHER, H. The Economics of Distillers Grains. **Ethanol Producer Magazine**. Disponível em: <<http://www.ethanolproducer.com/article.jsp>>. Acesso em: 30 jan. 2010.
- 36 WANG, L., HANNA, M. A. WELLER, C. L., JONES, D. D. Technical and economical analyses of combined heat and power generation from distillers grains and corn stover in ethanol plants. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 7, p. 1704-1713, 2009.

- 37 FERRER, G. The economics of tire remanufacturing. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 19, n. 4, p. 221-55, 1997.
- 38 EPA. Scrap tires. **US Environmental Protection Agency**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/conservation/materials/tires/basic.htm>>. Acesso em: 21 nov. 2009.
- 39 CAPONERO, J., TENORIO, J. A. S. Study of the pyrolysis reactions of brasilian waste tires using TGA and DTA. In: 130th TMS Annual Meeting & Exhibition. **Proceedings...** New Orleans, EUA, 2001.
- 40 MURUGAN, S., RAMASWAMY, M.C., NAGARAJAN, G. The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines. **Waste Management**, v. 28, n. 12, p. 2743-2749, 2008.
- 41 IBAMA. **Instrução Normativa nº 01**. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Brasil, 18 de março de 2010.
- 42 LEI Nº 12.305. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasil, 02 de agosto de 2010.
- 43 CAPONERO, J., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Análise crítica das tecnologias aplicadas a destinação final de pneus. In: 55º Congresso Anual da ABM. **Anais...** Rio de Janeiro - RJ, 2000.
- 44 KHAIS, I. , REALI, A., REALI, M., REZNIK, I. Tire recycling process. **Journal of Cleaner Production**, v. 5, n. 4, p. 316-317, 1997.
- 45 MORRISON, G. R., STEL, R., HESP, S. A. M. Modification of asphalt binders and asphalt concrete mixes with crumb and chemically devulcanized waste rubber. **Transportation Research Record**, v. 1515, p. 56-63, 1995.
- 46 LEVENDIS, Y.A., ATAL, A., CARLSON, J., DUNAYEVSKIY, Y., VOUREOS, P. Comparative study on the combustion and emissions of waste tire crumb and pulverized coal. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 9, p. 2742-2754, 1996.
- 47 CAPONERO, J., TENORIO, J.A.S., LEVENDIS, Y.A., CARLSON, J. Emissions from batch combustion of waste tire chips: The afterburner effect. **Energy & Fuels**, v. 17, p. 225-239, 2003.
- 48 CAPONERO, J., TENORIO, J.A.S., LEVENDIS, Y.A., CARLSON, J.. Emissions of batch combustion of waste tire chips: the hot flue-gas filtering effect. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 1, p. 102-115, 2004.
- 49 HUANG, H., TANG, L. Pyrolysis treatment of waste tire powder in a capacitively coupled RF plasma reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 3, p. 611-617, 2009.

- 50 ANDRADY, A. L. **Plastics and the environment**. Hoboken, N.J. Wiley Interscience, 2003.
- 51 MANCINI, S. D., ZANIN, M. Influência de meios reacionais na hidrólise de PET pós-consumo. **Polímeros**, v.12, n.1, p. 34-40, 2002.
- 52 ROMÃO, W., SPINACÉ, M. A. S., PAOLI, M. A. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.
- 53 MANCINI, S. D., BEZERRA, M. N., ZANIN, M. Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo. **Polímeros**, v. 8, n. 2, p. 68-75, 1998.
- 54 ABIPET. 5º Censo da Reciclagem de PET no Brasil. **Associação Brasileira da Indústria do PET**. Disponível em: <<http://www.abipet.com.br>>. Acesso em: 10 jun. 2010.
- 55 CURTI, P. S., RUVOLLO, A. F. Estudo cinético da reação heterogênea de despolimerização do PET pós-consumo em meio alcalino: influência da velocidade de agitação. **Polímeros**, v. 16, n. 4, p. 276-285, 2006.
- 56 ZAMPAROLLI, D., JORGE, C. PET reciclado grau alimento promete revolução. **Revista Plástico Moderno**, p. 33-40, 2008.
- 57 GONCALVES, C.K. **Pirólise e combustão de resíduos plásticos: polietileno e poliestireno**. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002, 113p.
- 58 GONCALVES, C.K., TENORIO, J.A.S., LEVENDIS, Y.A., CARLSON, J.B. Emissions from the premixed combustion of gasified polyethylene. **Energy Fuels**, v. 22, n. 1, p. 372-381, 2007.
- 59 REA. Determination of biomass energy content of fuels. **Renewable Energy Association**. Disponível em: <<http://www.ftc.gov/os/comments/carbonworkshop/533254-00014.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2010.
- 60 CAPONERO, J., TENÓRIO, J. A. S. Laboratory testing of the use of phosphate-coating sludge in cement clinker. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 29, p. 169-179, 2000.
- 61 LUNDQUIST, L., LETERRIER, Y., SUNDERLAND, P., MANSON, J. E. **Life cycle engineering of plastics - Technology, economy and the environment**. Oxford, N.Y., Elsevier, 2000.
- 62 ALVES, L. A. Para onde vai o lixo?. **Planeta Sustentável**. Disponível em: <<http://planetasustentavel.abril.com.br>>. Acesso em: 23 jan. 2010.

- 63 PSOMOPOULOS, C. S., BOURKA, A., THEMELIS, N. J. Waste-to-energy: A review of the status and benefits in USA. **Waste Management**, v. 29, p. 1718-1724, 2009.
- 64 KHAN, M. R., DAUGHERTY, K. E. Clean energy from waste and coal. **Clean energy from waste: Introduction**, American Chemical Society, p. 1-13, 1993.
- 65 NEEFT, J. P. A., MAKKEE, M., MOULIJN, J. A. Diesel particulate emission control. **Fuel Process and Technology**, v. 47, n. 1, p. 01-69, 1996.
- 66 SCHNABEL, W. **Polymer degradation**. New York, Macmillan Publishing Co. Inc., p.25-63, 1981.
- 67 BLUMENTHAL, M. H. Tires. Cap. 18 p. 18.1-18.64 In. LUND, H. F. **The McGraw-Hill Recycling Handbook**. New York, McGraw-Hill, 1993.
- 68 SARAF, S., MARSH, J. A., CHA, C. Y., GUFFEY, F. D. Reactive coprocessing of scrap tires and heavy oil. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 13, n. 1, p. 01-13, 1995.
- 69 ÇENGEL, Y. A., BOLES, M. A. **Thermodynamics: an engineering approach**, 2^a ed., McGraw-Hill, N. Y., p. 733-780, 1994.
- 70 LUCCHESI, A. M., MARZORATI, L. Catálise de transferência de fase. **Química Nova**, v. 23, n. 5, p. 641-652, 2000.
- 71 HERNADI, K., FONSECA, A., NAGY, J. B., SISKI, A., KIRICSI, I. Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds. **Applied Catalysis A**, v. 199, pp. 245-255, 2000.
- 72 BADDOUR, C. E., FADLALLAH, F., NASUHOGLU, D., MITRA, R., VANDSBURGER, L., MEUNIER, J.-L. A simple thermal CVD method for carbon nanotubes synthesis on stainless steel 304 without the addition of an external catalyst. **Carbon**, v. 47, p. 313-347, 2008.
- 73 VANDER WAL R. L., HALL L. J. Carbon nanotube synthesis upon stainless steel meshes. **Carbon**, v. 41, n. 4, p. 659-72, 2003.
- 74 VANDER WAL R. L., HALL L. J., BERGER, G. M. Optimization of Flame Synthesis for Carbon Nanotubes Using Supported Catalyst. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 13122-13132, 2002.
- 75 EMMENEGGER, C. BONARDB, J.-M., MAURONA, P., SUDANA, P., LEPORAC, A., GROBETY, B., ZUTTEL, A., SCHLAPBACH, L. Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism. **Carbon**, v. 41, p. 539-547, 2003.

- 76 SEE, C. H., HARRIS, A. T. A review of carbon nanotube synthesis via fluidized-bed chemical vapor deposition. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 4, p. 997-1012, 2007.
- 77 SONG, R., JIANG, Z., BI, W., CHENG, W., LU, J., HUANG, B., TANG, T. The combined catalytic action of solid acids with nickel for the transformation of polypropylene into carbon nanotubes by pyrolysis. **Chemistry European Journal**, v. 13, 3234-3240, 2007.
- 78 WU C., WILLIAMS P. T. Hydrogen production by steam gasification of polypropylene with various nickel catalysts. **Applied Catalysis B: Environment**, v. 87, n. 3-4, p. 152-161, 2009.
- 79 ARCELORMITTAL INOX. Aço inoxidável: a solução perfeita para o desenvolvimento sustentável. **ArcelorMittal Inox Brasil**, Catálogo de Produtos, 2010.
- 80 BACHMANN, P. K., LEERS, D., LYDTYN, H. Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 1, n. 1, p. 1-12, 1991.
- 81 PETHERBRIDGE, J. R., MAY, P. W., ASHFOLD, M. N. R. Modeling of the gas-phase chemistry in C-H-O gas mixtures for diamond chemical vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 89, p. 5219-5223, 2001.
- 82 PITKETHLY, M. J. Nanoparticles as building blocks. **Nano Today**, v. 36, p. 36-42, 2003.
- 83 LENZ e SILVA, G.F.B. **Nanotecnologia: Avaliação e análise dos possíveis impactos à saúde ocupacional e segurança do trabalhador no manuseio, síntese e incorporação de nanomateriais em compósitos refratários de matriz cerâmica**. Monografia - Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho, Escola de Engenharia, UFMG, 2008.
- 84 BARONE, P.W., BAIK, S., HELLER, D.A., STRANO, M.S. Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes. **Nature Materials**, v. 4, p. 86-92, 2005.
- 85 ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM E2456-06 - Standard terminology relating to nanotechnology**. Disponível em: <<http://www.bsigroup.com>>. Acesso em: 11 fev. 2011.
- 86 BSI - British Standards. **PAS 71:2005 - Vocabulary nanoparticles**. Disponível em: <<http://www.astm.org/standards/E2456.htm>>. Acesso em: 10 fev. 2011.
- 87 ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1484-1490, 2007.

- 88 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
- 89 BELIN, T., EPRN, F. Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review. **Materials Science and Engineering B**, v. 119, p. 105-118, 2005.
- 90 GROBERT, N. Carbon nanotubes - becoming clean. **Materials Today**, v. 10, n. 1-2, p. 28-35, 2007.
- 91 GUO, T., NIKOLAEV, P., THESS, A., COLBERT, D. T., SMALLEY, R. E. Catalytic growth of single-walled carbon nanotubes by laser vaporization. **Chemical Physics Letters**, v. 243, p. 49-54, 1995.
- 92 THOSTENSON, E. T., RENB Z., CHOUA, T. W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1899-1912, 2001.
- 93 ZHENG B., LU C., GU G., MAKAROVSKI A., FINKELSTEIN G., LIU J. Efficient CVD growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces using carbon monoxide precursor. **Nano Letters**, v. 2, n. 8, p. 895-898, 2002.
- 94 ZHANG Q, HUANG J-Q, ZHAO M-Q, QIAN W-Z, WEI F. Modulating the diameter of carbon nanotubes in array form via floating catalyst chemical vapor deposition. **Applied Physics A**, v. 94, n. 4, p. 853-860, 2009.
- 95 OLIVEIRA, B. L. **Síntese de nanotubos de carbono (NTC) por deposição química de vapor empregando Fe/CaCO₃ e Fe/NTC como catalisador.** Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 117p., 2009.
- 96 TESSONNIER, J-P., ROSENTHAL, D., HANSEN, T.W., HESS, C., SCHUSTER, M.E., BLUME, R., et al. Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures. **Carbon**, v. 47, p. 1779-1798, 2009.
- 97 GONG, K., DU, F., XIA, Z., DURSTOCK, M., DAI, L. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. **Science**, v. 323, p. 760-764, 2009.
- 98 AVOURIS, P. Carbon nanotube electronics. **Chemical Physics**, v. 281, p. 429-445, 2002.
- 99 SILVA, C. A. **Purificação e caracterização de nanotubos de carbono para utilização como suporte de catalisadores em eletrodos de células a combustível.** Monografia final de graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 78 p., 2006.
- 100 MANO, E. B. **Introdução a polímeros.** 1ª ed., Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1985.

101 ASTM. ASTM E2016 - 06 Standard specification for industrial woven wire cloth. **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2006.

102 LARSEN, C. A., LEVENDIS, Y. A., SHIMATO, K. Filtration assessment and thermal effects on aerodynamic regeneration in silicon carbide and cordierite particulate filters. **SAE Technical Paper Series**, 1999, Report No.: 1999-01-0466.

103 ALVES, J. O. Síntese de nanotubos de carbono através do uso do bagaço da cana-de-açúcar como matéria-prima. In: UNESCO, MBC, RECyt/ MERCOSUL, CNPq. (Org.). **Nanotecnologia para o mercosul: edição 2010 do prêmio mercosul de ciência e tecnologia**. 1ª ed., Brasília: UNESCO, 2010, v. 1, p. 57-74.

104 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Microstructural analysis of nanomaterials synthesized from unserviceable tires. TMS 140th Annual Meeting & Exhibition. **Proceedings...** San Diego - EUA, 2011.

105 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Catalytic conversion of wastes from the bioethanol production into carbon nanomaterials. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3-4, p. 433-444, 2011.

106 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Análise dos hidrocarbonetos leves gerados durante o processo de pirólise do bagaço da cana-de-açúcar. In: 65º Congresso da ABM - Internacional, Rio de Janeiro. **Anais...** p. 766-773, 2010.

107 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Análise das emissões gasosas geradas durante o processo de pirólise do DDGS. In: XXVIII Congresso Nacional de Milho e Sorgo, Goiânia. **Anais...** Associação Brasileira de Milho e Sorgo, p. 3743-3749, 2010.

108 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Analysis of light hydrocarbon gases in the pyrolysis and combustion processes of waste tires. In: 139th TMS Annual Meeting & Exhibition, Seattle - EUA. **Proceedings...** p. 703-709, 2010.

109 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Analysis and control of light hydrocarbon gases in the pyrolysis-combustion process of several solid wastes. TMS 140th Annual Meeting & Exhibition. **Proceedings...** San Diego - EUA, 2011.

110 ERGUT, A., GRANATA, S., JORDAN, J., CARLSON, J., HOWARD, J.B., RICHTER, H., LEVENDIS, Y. A. PAH formation in one-dimensional premixed fuel-rich atmospheric pressure ethylbenzene and ethyl alcohol flames. **Combustion and Flame**, v. 144, n. 4, p. 757-772, 2006.

- 111 JORIO, A., PIMENTA, M. A., SOUZA FILHO, A. G., SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. **New Journal of Physics**, v. 5, n. 139, p. 1-17.
- 112 LOBO, A. O., MARTIN, A. A., ANTUNES, E. F., TRAVA-AIROLDI, V. J., CORAT, E. J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.
- 113 KONG, J., CASSELL, A. M., DAI, H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 292, p. 567-574, 1998.
- 114 COLOMER, J.-F., STEPHAN, C., LEFRANT, S., VAN TENDELOO, G., WILLEMS, I., KONYA, Z., FONSECA, A., LAURENT, C., NAGY, J. B. Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method. **Chemical Physics Letters**, v. 317, n. 1-2, p. 83-89, 2000.
- 115 MYERS, R. L. **The 100 most important chemical compounds: a reference guide**. Westport, CT: Greenwood Publishing Group, 352 p., 2007.
- 116 METZ, B., DAVIDSON, O.R., BOSCH, P.R., DAVE, R., MEYER, L.A. **Climate Change 2007: Mitigation**. IPCC - Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, USA., 851p., 2007.
- 117 HARRISON, R. M., SMITH, D. J. T., LUHANA, L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 825-832, 1996.
- 118 OXTOBY, D.W., GILLIS, H.P., CAMPION, A. **Principles of modern chemistry**. 6ª ed., Thomson Brooks/Cole Publishers, 956 p., 2007.
- 119 YU, Z., CHEN, D., TØTDAL, B., ZHAO, T., DAI, Y., YUAN, W., HOLMEN, A. Catalytic engineering of carbon nanotube production. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, p. 223-233, 2005.
- 120 WAGNER, R. S., ELLIS, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. **Applied Physics Letters**, v. 4, p. 89-90, 1964.
- 121 BAKER, R. T. K., HARRIS, P. S., THOMAS, R. B., WAITE, R. J. Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene. **Journal of Catalysis**, v. 30, n. 1, p. 86-95, 1973.
- 122 BAKER, R. T. K. Catalytic growth of carbon filaments. **Carbon**, v. 27, n. 3, p.315-323, 1989.

- 123 LITTLE, R. B. Mechanistic aspects of carbon nanotube nucleation and growth. **Journal of Cluster Science**, v. 14, p. 135-185, 2003.
- 124 REILLY, P. T. A., WHITTEN, W. B. The role of free radical condensates in the production of carbon nanotubes during the hydrocarbon CVD process. **Carbon**, v. 44, p. 1653-1660, 2006.
- 125 SINNOTT, S. B., ANDREWS, R., QIAN, D., RAO, A. M., MAO, Z., DICKEY, E. C., DERBYSHIRE, F. Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition. **Chemical Physics Letters**, v. 315, n. 1-2, p. 25-30, 1999.
- 126 YUAN, L., LI, T., SAITO, K. Growth mechanism of carbon nanotubes in methane diffusion flames. **Carbon**, v. 41, p. 1889-1896, 2003.
- 127 KHAVRUS', V. A., LEMESH, N. V., GORDEICHUK, S. V., TRIPOL'SKII, A. I., IVASHCHENKO, T. S., STRIZHAK, P. E. Catalytic synthesis of carbon nanotubes from ethylene in the presence of water vapor. **Theoretical and Experimental Chemistry**, v. 42, n. 4234-8, 2006.
- 128 LIAO, H., HAFNER, J. H. Low-temperature single-wall carbon nanotube synthesis by thermal chemical vapor deposition. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 22, p. 6941-6943, 2004.
- 129 BENITO, A. M., MANIETTE, Y., MUNOZ, E., MARTINEZ, M. T. Carbon nanotubes production by catalytic pyrolysis of benzene. **Carbon**, v. 36, n. 5, p. 681-683, 1998.
- 130 LYU, S. C., LIU, C. B., LEE, J. C., KANG, H. K., YANG, C. W., PARK, C. Y. High-quality double-walled carbon nanotubes produced by catalytic decomposition of benzene. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 3951-3954, 2003.
- 131 ZHONG, G., HOFMANN, S., YAN, F., TELG, H., WARNER, J. H., EDER, D., et al. Acetylene: a key growth precursor for single-walled carbon nanotube forests. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 17321-17325, 2009.
- 132 ZHAO, N., HE, C., JIANG, Z., LI, J., LI, Y. Fabrication and growth mechanism of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition. **Materials Letters**, v. 60, n. 2, p. 159-163, 2006.
- 133 VIEIRA, R., PHAM-HUU, C., KELLER, N., LEDOUX, M. J. Novos materiais à base de nanofibras de carbono como suporte de catalisador na decomposição da hidrazina. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 665-669, 2003.
- 134 ZABETTA, E. C., HUPA, M. **Gas-born carbon particles generated by combustion: a review on the formation and relevance**. Report 05-01, Combustion and Materials Chemistry Group, Process Chemistry Centre, Biskopsgatan8, Finland, 2005.

- 135 DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SURIHARA, K., SPAIN, I. L., GOLDBERG, H. A. **Graphite fibers and filaments**. Berlin: Springer, 1988.
- 136 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Microstructural Analysis of Carbon Nanomaterials Produced from Pyrolysis/Combustion of Styrene-Butadiene-Rubber (SBR). **Materials Research**, v. 14, n. 4, 2011.
- 137 LOBACH, A. S., SPITSINA, N. G., TEREKHOV, S. V., OBRAZTSOVA, E. D. Comparative analysis of various methods of purification of single-walled carbon nanotubes. **Physics of the Solid State**, v. 44, n. 3, p. 475-477, 2002.
- 138 DIKIO, E. D., THEMA, F. T., DIKIO, C. W., MTUNZI, F. M. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethyne using co-zn-al catalyst. **International Journal of Nanotechnology and Applications**, v. 4, n. 2, p. 117-124, 2010.
- 139 ABUILAIWI, F. A. LAOUI, T., AL-HARTHI, M. Modification and functionalization of multiwalled carbon nanotube (MWCNT) via fischer esterification. **The Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 35, n. 1C, p. 37-48, 2010.
- 140 LI, J., TONG, L., FANG, Z., GU, A., XU, Z. Thermal degradation behavior of multi-walled carbon nanotubes/polyamide 6 composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2046-2052, 2006.
- 141 DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, p. 47-99, 2005.
- 142 EKLUND, P. C., HOLDEN, J. M., JISHI, R. A. Vibrational modes of carbon nanotubes: spectroscopy and theory. **Carbon**, v. 33, p. 959-972, 1995.
- 143 Endo, M., Kim, Y. A., Fukai, Y., Hayashi, T., Terrones, M., Terrones, H., Dresselhaus, M. S. Comparison study of semi-crystalline and highly crystalline multiwalled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 10, p. 1531-1533, 2001.