



COPPE/UFRJ

ESTUDO DO SISTEMA Pt/C EM FIBRAS-OCAS DE CARBONO OXIDADAS E
METALIZADAS POR PLASMA PARA O DESENVOLVIMENTO DE
MEMBRANAS CATALÍTICAS

Leandro von Mühlen

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim
Carlos Alberto Achete

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2010

ESTUDO DO SISTEMA Pt/C EM FIBRAS-OCAS DE CARBONO OXIDADAS E
METALIZADAS POR PLASMA PARA O DESENVOLVIMENTO DE
MEMBRANAS CATALÍTICAS

Leandro von Mühlen

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof^a. Vera Maria Martins Salim, D. Sc.

Prof. Carlos Alberto Achete, D. Sc.

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D. Sc.

Prof^a. Renata Antoun Simão, D. Sc.

Prof^a. Naira Maria Balzaretto, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2010

von Mühlen, Leandro

Estudo do Sistema Pt/C em Fibras-Ocas de Carbono Oxidadas e Metalizadas por Plasma para o Desenvolvimento de Membranas Catalíticas/ Leandro von Mühlen. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XI, 191 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Carlos Alberto Achete

Tese – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 183-191.

1. Sistema Pt/C. 2. Membrana de carbono. 3. Tecnologia de Plasma. 4. Nanotecnologia. I. Salim, Vera Maria Martins *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Aos meus pais Hércio e Eliane e aos meus
irmãos Lisandro e Lisiane

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais pelo apoio incondicional e pela força que sempre me deram e aos meus irmãos, todos sempre presentes apesar da distância.

Deixo aqui um agradecimento especial à Michele, pelo amor, carinho, apoio, compreensão e incentivo, de fundamental importância no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

Muito obrigado à Prof^a Vera Maria Martins Salim pela excelente oportunidade de trabalho, orientação e confiança. Agradeço ainda pela contínua prontidão e disponibilidade, além da atenção e pelas discussões dos resultados.

Ao Prof. Carlos Achete pela orientação, discussão dos resultados, pela oportunidade de trabalho e por disponibilizar a infra-estrutura, fundamental para o desenvolvimento desta tese.

Agradeço à Prof^a Renata Simão pelo auxílio com o AFM e pelas discussões sempre valiosas.

Deixo aqui meu muito obrigado à Prof^a Naira Balzaretto pelo auxílio na discussão de resultados.

Quero agradecer ao pessoal da Petrobras, pelo apoio e grandes amizades formadas. Um agradecimento especial aos amigos e colegas da Gerência de Gás e Energias Renováveis do CENPES.

Agradeço ao pessoal do INPI, pelo companheirismo e pelas grandes amizades lá formadas.

Aos meus amigos, sem os quais este trabalho não teria tido êxito.

Muito obrigado à galera do PEQ, principalmente do NUCAT e do PAM, e ao pessoal do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE/UFRJ.

Agradeço ao pessoal do NUCAT/PEQ/COPPE pelo companheirismo e pelas análises/discussão dos resultados, em especial ao Carlos André e ao Anacleto. Deixo aqui um agradecimento especial também ao pessoal do INMETRO.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro, de fundamental importância para a realização deste trabalho.

Finalmente, gostaria de agradecer Àquele que sempre me ouviu quando pedi e sempre me orientou nessa jornada, principalmente nos momentos mais difíceis.

DESIDERATA

“Caminha placidamente em meio ao ruído e à pressa e pensa na paz que pode existir no silêncio. Mantêm boas relações com todas as pessoas a qualquer preço, menos o da tua abdicação. Fala a tua verdade com serenidade e clareza, e escuta os outros, mesmo os enfadonhos e os ignorantes, pois eles também têm a sua história. Evita as pessoas espalhafatosas e agressivas: elas causam vexames ao espírito. Se te comparas com os outros, podes tornar-te vaidoso ou amargo; porque encontrarás sempre pessoas de mais ou menos importância que tu. Deleita-te com as tuas realizações bem como com os teus planos. Conserva-te interessado na tua carreira, por mais humilde que ela seja; é um bem real em meio às fortunas transitórias do tempo. Sê cauteloso em teus negócios, porque o mundo está cheio de trapaças. Mas não permitas que isso te faça cego às virtudes; muitas pessoas lutam em prol de altos ideais, e por toda a parte a vida está cheia de heroísmo. Sê tu mesmo. Especialmente, não finjas afeições. Não sejas cínico no amor; porque, apesar de toda aridez e desencanto, ele é perene como a relva. Aceita com indulgência o conselho da idade, renunciando com graça as coisas da mocidade. Alimenta a fortidão de espírito para que ela te sirva de escudo contra a súbita desaventurança. Não te angusties, porém, ante coisas imaginárias. Muitos medos nascem da fadiga e da solidão. À parte uma sensível disciplina, sê bondoso contigo mesmo. És um filho do universo, não menos que as árvores e as estrelas; tem o direito de estar aqui. E, quer compreendas isso quer não, o universo vai se expandindo como deve. Vive portanto em paz com Deus, seja qual for a idéia que d’Ele tenhas, e, sejam quais forem teus labores e aspirações na ruidosa confusão da vida, procura ficar em paz com a tua alma. Com todas as imposturas, lidas servis e sonhos desfeitos, este ainda é um belo mundo. Sê cauteloso. Esforça-te por ser feliz.”

Max Ehrmann, 1927.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO DO SISTEMA Pt/C EM FIBRAS-OCAS DE CARBONO OXIDADAS E METALIZADAS POR PLASMA PARA O DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CATALÍTICAS

Leandro von Mühlen

Fevereiro/2010

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Carlos Alberto Achete

Programa: Engenharia Química

Superfícies de fibras ocas de carbono foram tratadas e metalizadas utilizando a tecnologia de plasma. Plasma de oxigênio foi utilizado para modificar a superfície, sendo que as superfícies modificadas foram metalizadas por *sputtering* de um alvo de Pt. Foram depositadas partículas com dimensões da ordem de 2 nm até algumas dezenas de nanômetros, dependendo do teor de Pt, seguindo o modelo crescimento de formação de ilhas. Os tratamentos foram realizados objetivando um aumento da interação entre a Pt e a superfície de carbono, focando o estudo do sistema Pt/C no desenvolvimento de membranas catalíticas. Dados de XPS evidenciaram a oxidação da superfície através da incorporação de grupos funcionais oxigenados, enquanto que não foram verificadas modificações significativas por TPD de forma que pode-se inferir que a oxidação ocorre apenas nas camadas mais superficiais da fibra. Modificações morfológicas decorrentes dos tratamentos também foram verificadas por MEV. Após os tratamentos as amostras foram metalizadas com Pt sendo que o sistema formado foi estudado por MEV e XPS. Tratamentos térmicos foram então realizados para avaliar a estabilidade térmica do sistema Pt/C, sendo que modificações químicas e morfológicas decorrentes do tratamento foram verificadas por MEV, DRX, XPS e espectroscopia Raman. Testes de reforma seca do etanol foram realizados para avaliar a produção de hidrogênio. A tecnologia de plasma é promissora no desenvolvimento de membranas catalíticas de carbono, uma vez que permite modificações superficiais, mantendo as propriedades mássicas da membrana inalteradas.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF THE Pt/C SYSTEM ON CARBON HOLLOW FIBERS OXIDIZED AND METALLIZED BY PLASMA FOR CATALYTIC MEMBRANE DEVELOPMENT

Leandro von Mühlen

February/2010

Advisors: Vera Maria Martins Salim

Carlos Alberto Achete

Department: Chemical Engineering

Carbon hollow fiber surfaces were treated and metallized using plasma techniques. Oxygen plasma was used to perform the surface modification, whereas sputtering of a Pt target was used to metallize the pre-treated surfaces. The treatments were performed aiming an interaction improvement between Pt and the carbonaceous surfaces, concerning on the Pt/C system study for the development of catalytic membranes. Particles with about 2 nm up to several nanometers were deposited, depending on the Pt loading, following island growth. XPS data showed a surface oxidation by the incorporation of oxygen containing groups, while no changes were observed by TPD, indicating that the oxidation occurs only at the topmost layers of the outer surface of the carbon hollow fibers. Morphological modifications due to the treatments were also observed by SEM. Treated carbon surfaces were metallized by sputtering of a Pt target and the resulting system was studied by XPS and SEM. Thermal treatments were then performed in order to investigate the Pt/C system thermal stability and chemical and morphological modifications were investigated by SEM, XRD, XPS and Raman spectroscopy. Ethanol reforming experiments were also performed to investigate hydrogen production. Plasma technology is a promising tool for the development of carbon catalytic membranes once allows surface modification while membrane bulk properties remain unchanged.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Métodos Físicos de Deposição e Membranas Catalíticas	1
1.2 O Sistema Pt/C.....	5
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	8
2.1 A Tecnologia de Plasma	8
2.2 Geração de Plasmas Frios	9
2.3 Produção de H ₂ e Membranas catalíticas.....	11
2.3.1 Produção de Hidrogênio e sua Purificação com Membranas.....	11
2.3.2 Membranas Catalíticas.....	14
2.4 Modificações de Suportes de Carbono Utilizando Tratamentos Convencionais Objetivando maior Estabilidade do sistema Pt/C.....	18
2.5 Modificação de Superfícies Utilizando Plasmas Frios	21
2.6 Processos de <i>Sputtering</i> Aplicados à Catálise.....	29
2.6.1 Deposição de metais nobres por <i>Sputtering</i>	29
2.6.2 Deposição de óxidos e deposição simultânea por sputtering	38
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	42
3.1 Pirólise Controlada de Fibras Poliméricas	42
3.2 Oxidação por Plasma das Fibras ocas de Carbono	44
3.3 Metalização das Fibras Oxidadas.....	46
3.4 Avaliação das Oxidações	48
3.4.1 Dessorção a Temperatura Programada - TPD.....	48
3.4.2 Espectroscopia Fotoelétrons de Raios X - XPS	49
3.5 Avaliação das Metalizações	49
3.5.1 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X - XPS	49
3.5.2 Difração de Raios X - DRX “in Situ”	50
3.5.3 Fluorescência de Raios X – FRX.....	51
3.5.4 Quimissorção de Hidrogênio	51
3.6 Avaliação das Modificações Morfológicas.....	52
3.6.1 Microscopia de Força Atômica - AFM.....	52
3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	52
3.6.3 Microscopia Raman	53
3.7 Tratamentos Térmicos	53
3.8 Testes Reacionais.....	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 Tratamento por Plasma para Modificação Superficial das fibras ocas de carbono.....	56

4.1.1 Avaliação das Modificações Químicas decorrentes dos Tratamentos por Plasma	56
4.1.1.1 Termodesorção a Temperatura Programada - TPD	57
4.1.1.2 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X – XPS.....	61
4.1.2 Avaliação de Modificações Estruturais decorrentes dos tratamentos	68
4.1.2.1 Avaliação das Modificações por AFM e MEV.....	69
4.1.2.1.1 Amostra Branco	69
4.1.2.1.2 Amostra após Tratamento por Plasma de Oxigênio.....	77
4.1.2.2 Avaliação das Modificações por RAMAN	95
4.2 Metalização das Fibras ocas Tratadas.....	99
4.2.1 Quimissorção de H ₂ e Fluorescência de Raios x (FRX) - Área Metálica e dispersão .	100
4.2.2 Difração de Raios X - DRX.....	101
4.2.3 Avaliação das Metalizações por XPS	102
4.2.4 Avaliação das Modificações Estruturais Decorrentes da Metalização – AFM e MEV	110
4.3 Avaliação da Estabilidade Térmica das Amostras Metalizadas.....	134
4.3.1 Difração de Raios X - DRX	135
4.3.2 Avaliação os Tratamentos Térmicos por XPS	139
4.3.4 Avaliação das Modificações Estruturais Decorrentes dos tratamentos termicos – AFM e MEV	146
4.3.4 Avaliação dos Tratamentos Térmicos por Raman	159
4.4 Testes de Reatividade	166
4.4.1 Pulso de etanol realizado apenas na fibra, sem Pt.....	167
4.4.2 Reforma seca de etanol com CO ₂ , amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3	167
4.4.3 Pulso de etanol na amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3	171
4.4.3 Reforma seca de etanol com CO ₂ , amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3	173
4.4.4 Reforma seca de etanol com CO ₂ , amostra 0.5% Pt/Fibra Plasma 3	173
5. CONCLUSÕES	177
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	181
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	183

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1 MÉTODOS FÍSICOS DE DEPOSIÇÃO E MEMBRANAS CATALÍTICAS

As camadas superficiais dos sólidos desempenham papel preponderante em uma série de fenômenos interfaciais, sendo o seu conhecimento fundamental na área de catálise, uma vez que as reações ocorrem na superfície dos catalisadores. Assim sendo, a possibilidade de alterar a superfície de materiais, de forma controlada, levando os mesmos a apresentarem propriedades específicas, é de grande interesse no desenvolvimento de novos catalisadores.

Dentre as classes de catalisadores que necessitam um controle rigoroso das suas propriedades superficiais pode-se citar os catalisadores metálicos nanoestruturados suportados. De um modo geral, um bom catalisador deve apresentar as seguintes características:

- Promover elevada taxa da reação nas condições de operação;
- Apresentar longo tempo de uso;
- Ser resistente a venenos catalíticos;
- Ter boa resistência mecânica;
- Apresentar alta seletividade, acelerando apenas a reação desejada;
- Apresentar boa redutibilidade.

As propriedades finais desses catalisadores dependem fortemente da maneira com que são produzidos, uma vez que suas propriedades superficiais podem ser controladas através do método de preparo do material.

Do ponto de vista tecnológico há basicamente dois métodos de preparo para sintetizar partículas metálicas com atividade catalítica: métodos físicos e químicos (VEITH, 2005). Os mais conhecidos e difundidos na área de catálise são os métodos químicos de impregnação e deposição por precipitação, ambas utilizando soluções de sais que contenham o metal a ser depositado na superfície de um suporte sólido, produzindo dessa forma catalisadores metálicos suportados. No entanto, estas técnicas

apresentam alguns inconvenientes quando o objetivo é metalizar apenas a superfície externa de um determinado suporte, ou seja, quando não existe a necessidade de metalizar a superfície porosa interna, como é o caso, por exemplo, de membranas catalíticas (a Figura 1.1 apresenta esquematicamente um reator com membranas catalíticas do tipo fibra oca). Nestes casos apenas a área externa da membrana, em contato com o meio reacional necessita ser metalizada, enquanto que tanto os poros na seção transversal da membrana, quanto a superfície do lado interno (“lado oco”) devem permanecer sem deposição.

Neste tipo de configuração as fibras servem, ao mesmo tempo, de suporte para a deposição da fase ativa e de barreira seletiva a um dos produtos da reação que se processa no interior de um reator. A remoção de um dos produtos da reação tende a deslocar o equilíbrio da reação, possibilitando um aumento da conversão e a diminuição da temperatura do processo.

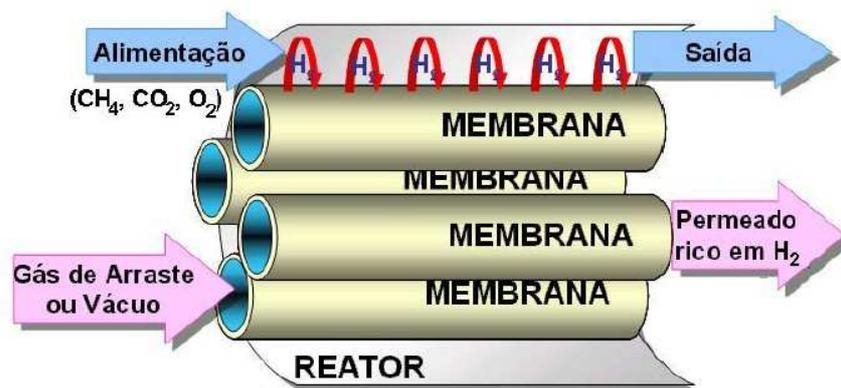


Figura 1.1: Ilustração de um reator com membranas catalíticas. (BARBOSA-COUTINHO, 2004)

Quando se objetiva metalizar a superfície externa de membranas do tipo fibra oca, podem-se citar algumas dificuldades encontradas quando técnicas convencionais de metalização são empregadas:

- Se o objetivo é metalizar apenas a superfície externa, existe um motivo econômico que torna as técnicas tradicionais inconvenientes, uma vez que toda a área exposta à solução precursora, incluindo a área porosa e a superfície interna acaba por ser metalizada. Como estes metais são geralmente muito caros, como por exemplo a Pt, não faz sentido utilizar esta técnica quando não há a necessidade de metalizar poros internos. Além disso, apenas a superfície externa, em contato com os reagentes

deve ser metalizada, uma vez que as reações devem ocorrer apenas na superfície externa e não no interior de poros.

- Por se tratarem de técnicas que utilizam soluções, todo o material do suporte é exposto às mesmas, sendo que tanto propriedades químicas quanto físicas do suporte podem ser afetadas pelos precursores presentes. Sabe-se também que metais com atividade catalítica são muito sensíveis a contaminantes que podem estar presentes na solução. Além disso, os precursores devem ser removidos após a precipitação, o que nem sempre é realizado com sucesso. Traços do precursor podem permanecer presentes no catalisador obtido e interferir na atividade do metal.
- Várias etapas são necessárias até a obtenção do produto final, ou seja, o catalisador suportado. Geralmente são empregadas as seguintes etapas:
 1. Precipitação do metal
 2. Lavagem
 3. Secagem
 4. Calcinação
 5. Redução

Os fenômenos interfaciais que ocorrem durante estas etapas ainda não são completamente conhecidos. Como diversos passos devem ser seguidos, podem ocorrer dificuldades de reprodução, há uma demanda de tempo e muitas vezes, elevados gastos energéticos.

Todas estas razões motivam a busca de técnicas alternativas de metalização de superfícies, principalmente quando objetiva-se metalizar apenas a superfície externa de um determinado suporte. Os métodos físicos de deposição envolvem a produção de átomos ou clusters metálicos em fase gasosa e podem ser uma alternativa aos métodos químicos convencionais.

Para que os métodos físicos sejam úteis na produção de catalisadores metálicos suportados, é necessário que haja uma interação adequada entre o metal e a superfície do suporte, uma vez que se pretende depositar uma fase metálica ativa sobre um determinado material. Do ponto de vista catalítico esta interação não deve ser muito intensa, mas também não pode ser muito fraca. Caso a interação com o suporte seja muito intensa, o metal perde sua função de catalisador, uma vez que estará numa forma tão estável que não haverá interação entre o metal e os reagentes.

Por outro lado, uma interação muito fraca também não é interessante, uma vez que muitas reações ocorrem a elevadas temperaturas e as partículas metálicas podem coalescer e sinterizar, formando partículas maiores. Quando isso ocorre, perde-se eficiência, uma vez que a área superficial metálica diminui.

Desta forma, uma interação adequada entre o metal e o suporte é essencial para o sucesso da utilização de técnicas físicas de metalização de suportes. Além disso, os métodos físicos devem apresentar vantagens com relação aos métodos convencionais, seja com relação às desvantagens tecnológicas apresentadas pelas técnicas clássicas de preparo do catalisador, seja do ponto de vista econômico.

Um grande desafio que surge no desenvolvimento de membranas catalíticas diz respeito à quantidade adequada da fase ativa a ser depositada, uma vez que uma quantidade muito elevada depositada pode constituir-se numa barreira adicional à permeação de gases. Se a deposição recobrir completamente a superfície, poros superficiais serão bloqueados. É importante que parte da superfície da membrana permaneça acessível aos produtos da reação, para que ocorra a permeação preferencial de um dos produtos, deslocando o equilíbrio da reação no sentido dos produtos.

Técnicas físicas de metalização de superfícies, conhecidas por PVD (*Physical Vapor Deposition*) vêm sendo empregadas há várias décadas no desenvolvimento de materiais como, por exemplo, o desenvolvimento de dispositivos microeletrônicos. Uma importante técnica de PVD que permite a deposição controlada de metais (além de outros materiais, como óxidos e carbetos) é a técnica de *sputtering*. Nesse caso, um alvo feito do material a ser depositado é submetido a um bombardeio de íons, geralmente Ar^+ , de forma que átomos desse alvo são ejetados e difundem através do reator até depositar sobre o suporte (GRILL, 1994; OHRING, 1992). É possível controlar as propriedades superficiais de catalisadores através do ajuste adequado dos parâmetros de operação durante a deposição por *sputtering*, controlando inclusive a quantidade da fase ativa depositada na superfície do suporte. (SLAVCHEVA, 2009)

Algumas vantagens verificadas no uso da técnica de *sputtering* para a obtenção de catalisadores metálicos suportados, quando comparada as técnicas convencionais de preparo de catalisadores são: não há contaminação advinda do solvente ou do precursor; não há necessidade de aquecimento do material para decompor o precursor; o processo é ambientalmente vantajoso, uma vez que não há produção de rejeitos líquidos; é possível que seja economicamente vantajoso, uma vez que é necessário um menor

número de etapas. Além disso, o processo é adaptável a uma elevada gama de materiais e é relativamente fácil de ser colocado em escala industrial. (VEITH, 2006)

1.2 O SISTEMA Pt/C

Membranas de carbono do tipo fibra oca vêm sendo desenvolvidas em colaboração entre os laboratórios de Processos com Membranas (PAM/PEQ/COPPE) e o Núcleo de Catálise (NUCAT/PEQ/COPPE), ambos pertencentes ao Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, sendo que o desenvolvimento de membranas catalíticas através da metalização da superfície externa das fibras ocas de carbono, utilizando a técnica de *sputtering* de um alvo de Pt, também tem sido realizado (BARBOSA-COUTINHO, 2005 e 2006; MOREIRA, 2004 e 2008). No entanto, sabe-se que processos de sinterização da Pt, ou seja, seu coalescimento e conseqüente perda de área metálica disponível, ocorrem durante o aquecimento de materiais carbonosos. (MOREIRA, 2004; AKSOYLU *et al.*, 2001; ROMÁN-MARTÍNEZ *et al.*, 1995; COLOMA *et al.*, 1997; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO *et al.*, 1998)

Uma das formas de contornar este problema consiste em oxidar a superfície da fibra que será posteriormente metalizada. Apesar de não haver consenso na literatura, diversos autores defendem a tese de que a oxidação da superfície do carbono leva a uma melhor ancoragem da Pt, ou seja, seria possível promover uma maior interação entre a Pt e a superfície de carbono através da incorporação de grupos funcionais oxigenados. No entanto, muitos desses autores promovem a oxidação da superfície utilizando soluções aquosas ácidas (ROMÁN-MARTÍNEZ *et al.*, 1995; COLOMA *et al.*, 1997; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO *et al.*, 1998, PRADO-BURGUETE *et al.* 1989). Estas soluções interagem com toda a estrutura do material, podendo levar a modificações morfológicas dos suportes. No caso de membranas de carbono, os efeitos destas modificações mássicas podem ser danosos, uma vez que propriedades de seletividade e permeabilidade, que necessitam ser cuidadosamente ajustadas durante o processo de obtenção das fibras, podem ser afetadas.

Uma forma de modificar a superfície de materiais carbonosos sem alterar a sua estrutura mássica (*bulk*) é através do uso de plasmas. Plasmas de gases como o oxigênio, levam à funcionalização da superfície de carbono, com a vantagem de não alterar as propriedades intrínsecas do suporte (sem alterar a estrutura mássica do material), além disso, modificações morfológicas também ocorrem de maneira intensa,

de forma que é possível modular as propriedades das superfícies expostas ao plasma através do ajuste dos parâmetros utilizados durante os tratamentos superficiais. (PAREDES J. I. *et al.*, 2003; BOUDOU *et al.*, 2003; BRUSER *et al.*, 2004; MONTES-MORÁN *et al.*, 2005) Pode-se considerar que nova superfície é formada, apresentando características químicas e morfológicas distintas do material original.

Assim sendo, pode-se modificar as propriedades físico-químicas da superfície externa de membranas de carbono do tipo fibra oca de forma controlada, preparando-a para uma posterior metalização. O conhecimento das propriedades do sistema Pt/C sintetizado é de fundamental importância para o desenvolvimento de membranas catalíticas de Pt/C.

Uma vez que é possível efetuar a modificação de superfícies de fibras ocas de carbono e sua metalização, de forma controlada, utilizando a tecnologia de plasma, verifica-se que o seu uso constitui-se em uma alternativa aos métodos químicos convencionais de preparo de catalisadores, tanto no que diz respeito à modificação superficial da fibra, quanto ao que diz respeito à metalização da superfície modificada, apresentando potencial aplicação na obtenção de membranas catalíticas.

Inserido neste contexto o presente trabalho pretende dar seguimento aos trabalhos já realizados no PEQ/COPPE/UFRJ e investigar com maior profundidade o sistema Pt/C, sendo que os principais objetivos perseguidos são:

- modificar somente a superfície externa de fibras ocas de carbono, utilizando plasma de oxigênio e avaliar as modificações químicas e estruturais superficiais decorrentes dos tratamentos por plasma;
- metalizar a superfície modificada utilizando a técnica de *sputtering* de um alvo de Pt estudar o sistema Pt/C formado, bem como a forma que a Pt deposita sobre a superfície previamente modificada;
- avaliar a estabilidade térmica dos sistema Pt/C formado, bem como das modificações químicas e morfológicas decorrentes dos tratamentos térmicos;
- realizar testes de reforma com etanol objetivando o estudo do comportamento catalítico do sistema Pt/C sintetizado.

Assim sendo, esta tese encontra-se dividida da seguinte forma: no Capítulo 2 apresenta-se uma revisão da literatura, onde trabalhos relevantes na área são

apresentados objetivando a contextualização do problema e servindo como base para discussões e um melhor entendimento dos resultados obtidos. No Capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos utilizados para a obtenção dos resultados que são apresentados e discutidos no Capítulo 4.

Com relação aos resultados, a seguinte estratégia foi adotada para o estudo do sistema Pt/C: primeiramente foi realizada a pirólise controlada de fibras poliméricas para obter as fibras ocas de carbono. Uma vez que as fibras de carbono foram obtidas, sua superfície externa foi atacada com plasma de oxigênio, sendo que modificações químicas e morfológicas decorrentes dos ataques foram avaliadas. Após as modificações as fibras foram metalizadas por *sputtering* utilizando um alvo de Pt, sendo que as metalizações foram então avaliadas. Em seguida, passou-se para a etapa de tratamento térmico objetivando investigar a estabilidade térmica do sistema Pt/C formado. As modificações químicas e morfológicas decorrentes dos tratamentos térmicos também foram analisadas. Por fim foram realizados testes reacionais de reforma seca de etanol/CO₂, objetivando avaliar as reações envolvidas.

Já as conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 5.

CAPÍTULO II

Neste capítulo descreve-se brevemente as principais características da tecnologia de plasma. Apresenta-se uma revisão de trabalhos relevantes encontrados na literatura que discutem: i) modificações de materiais carbonáceos utilizando técnicas convencionais; ii) modificação de superfícies de materiais carbonáceos utilizando plasmas; iii) metalização de superfícies utilizando a tecnologia de sputtering para a obtenção de materiais com atividade catalítica.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A TECNOLOGIA DE PLASMA

De um modo geral, pode-se classificar os plasmas em dois tipos. Os plasmas de baixa temperatura, conhecidos como plasmas frios, ou plasmas de descarga luminescente e os plasmas de alta temperatura.

Em um estado de plasma, um gás é constantemente ionizado, gerando espécies reativas tais como átomos neutros, íons positivos e negativos e elétrons. Uma vez que espécies se recombinaem durante a ionização, fótons e luz ultravioleta também são gerados, de maneira que o plasma emite luz, cuja cor depende do gás que está sendo utilizado. Um plasma frio é gerado quando um gás, a baixas pressões, é exposto a um campo elétrico, sob a influência de rádio-freqüências ou freqüências de microondas, sendo que campos magnéticos também podem ser utilizados. (STUART, 1983)

Em um plasma frio, espécies neutras e íons gasosos apresentam temperaturas que variam entre a temperatura ambiente e algumas centenas de graus Celsius. Os elétrons, por sua vez, apresentam energias correspondentes a valores de temperaturas extremamente elevadas. Desta forma, o sistema não se encontra em equilíbrio térmico e daí o nome de plasmas frios, uma vez que os elétrons apresentam baixa capacidade de trocar calor com o ambiente, sendo que a temperatura do plasma é governada pela temperatura das “espécies pesadas”. (GRILL, 1994)

Uma vez que os plasmas frios são gerados sob vácuo, é necessário que sejam gerados no interior de uma câmara, sendo que os principais componentes utilizados em sistemas de plasma frio são os seguintes: uma câmara de vácuo, um sistema de bombas,

um dispositivo para a admissão de gás e uma fonte de excitação, que irá produzir radiação eletromagnética, geralmente na faixa de rádio-frequências (no caso de plasmas RF), o que irá gerar e sustentar o plasma. Os principais parâmetros de controle de um plasma são a potência aplicada pelo gerador de radiofrequência, o gás utilizado, a pressão de trabalho. O tempo em que uma amostra é submetida ao plasma é outro fator importante quando metalizações ou tratamentos superficiais são realizados.

Plasmas térmicos, por sua vez, são produzidos a pressões atmosféricas, sendo que as temperaturas variam na faixa de 1 a 4×10^4 K. Em plasmas térmicos a distribuição de energia de moléculas gasosas, íons e elétrons é mais uniforme, de forma que o sistema encontra-se em equilíbrio térmico, uma vez que as espécies apresentam aproximadamente a mesma temperatura.

A característica de possibilitar uma série de reações químicas a baixas temperaturas tem promovido a utilização de plasmas frios em uma série de aplicações, desde fabricação de dispositivos microeletrônicos, a modificação superficial de membranas poliméricas e a síntese de catalisadores. Plasmas frios são muito utilizados em modificações de superfícies, sendo que é possível gerar plasmas utilizando uma ampla gama de gases, tais como Ar, O₂, N₂, NH₃, vapores orgânicos, ar, entre outros, capazes de modificar as superfícies de materiais expostos ao mesmo. Plasmas de oxigênio, por exemplo, levam a oxidações superficiais através da incorporação de grupos funcionais oxigenados e ao mesmo tempo levam a modificações morfológicas. A técnica de *sputtering*, por sua vez, é bastante utilizada para metalizar diferentes suportes.

Neste trabalho as discussões serão voltadas a processos que envolvem a utilização de plasmas frios, principalmente no que diz respeito a modificações de superfícies e à deposição de partículas metálicas por *sputtering*.

2.2 GERAÇÃO DE PLASMAS FRIOS

Conforme já mencionado, para a geração de plasmas frios utiliza-se um campo elétrico externo aplicado a um gás. Dentre as variações que podem existir na forma como este campo é aplicado, destacam-se os plasmas gerados por corrente direta (DC), utilizando radiofrequências (RF) ou microondas (MW). Existem diversas variações nos processos de geração de plasmas, incluindo a utilização de campos magnéticos e

diferentes desenhos de reatores (GRILL, 1994; BOGAERTS *et al.*, 2002; ROSSNAGEL, 1990).

Os plasmas gerados por corrente direta (DC) envolvem geralmente as configurações mais simples. A Figura 2.1 mostra esquematicamente um sistema DC. Neste tipo de sistema, o alvo é uma placa do material a ser depositado, sendo também conhecido por catodo, conectado a um terminal negativo de uma fonte DC. O material sobre o qual ocorrerá a deposição é o substrato, que é colocado no anodo, ou seja, em frente ao alvo.

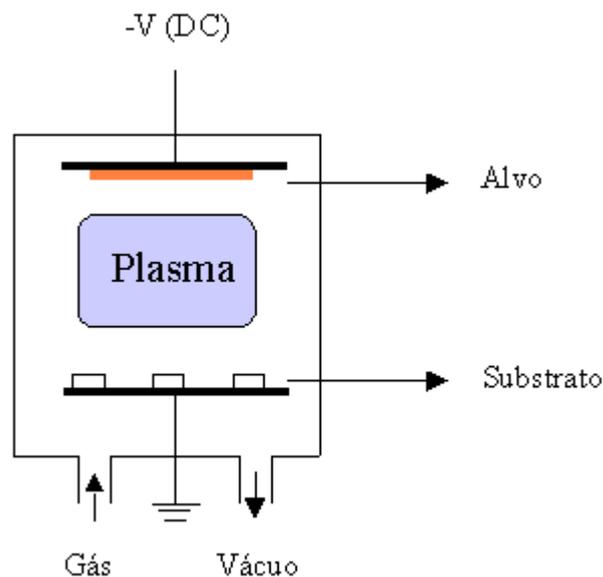


Figura 2.1: Esquema de reator DC

Após ser realizado vácuo na câmara, um gás, geralmente argônio, é introduzido na mesma a uma pressão de alguns mTorr. Então aplica-se uma diferença de potencial aos eletrodos, geralmente algumas dezenas a centenas de Volts são aplicados ao sistema. Elétrons livres presentes entre os eletrodos sofrem uma aceleração em direção ao anodo e, durante seu percurso, colidem com as moléculas do gás, podendo ionizá-lo parcialmente. Desta forma, íons positivos são criados e acelerados em direção ao catodo. Cada íon formado perde elétrons que por sua vez irão gerar mais íons.

Ao atingirem o catodo os íons bombardeiam o alvo, transferindo energia aos átomos superficiais, criando uma cascata de colisões de tempo de vida muito curto

(10^{-11} a 10^{-12} segundos). Esta cascata muito rápida e de dimensões muito reduzidas pode promover processos de *sputtering*, sendo um fenômeno importante que ocorre em plasmas frios. Trata-se da ejeção de material (átomos ou moléculas) da superfície de um sólido causada pelo bombardeio dos íons com elevada energia. A produção de *sputtering*, definida como sendo o número de átomos ejetados por cada íon incidente, depende, entre outros parâmetros da energia do íon incidente e da razão entre as massas do íon incidente e do átomo ejetado.

Processos de *sputtering* podem ser utilizados para depositar partículas metálicas sobre substratos posicionados no eletrodo oposto ao qual o processo ocorre. Átomos ejetados do alvo difundem através do plasma e atingem o substrato, sobre o qual podem ser depositados (GRILL, 1994). Membranas de carbono podem ser utilizadas como suporte para a deposição de uma fase ativa em sua superfície, sendo que é possível o preparo de membranas catalíticas utilizando esta tecnologia.

2.3 PRODUÇÃO DE H₂ E MEMBRANAS CATALÍTICAS

2.3.1 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E SUA PURIFICAÇÃO COM MEMBRANAS

Elevados níveis de demanda aliados a tensões geopolíticas têm mantido os preços do barril de petróleo em níveis muito elevados nos últimos anos, fator que pode afetar a economia global. Além do elevado preço internacional, questões ambientais, e a consciência de que o petróleo é uma fonte de energia não renovável estimulam a comunidade científica e os governos a procurarem fontes alternativas para sua matriz energética.

O hidrogênio tem sido visto como uma alternativa promissora para substituir o petróleo nas próximas décadas. O fato de o hidrogênio poder ser obtido de fontes de energia renovável e menos poluentes que o petróleo é uma das vantagens de seu uso em células de combustível que geram eletricidade, constituindo-se desta forma em uma fonte alternativa de energia. Muitas pesquisas vêm sendo feitas para encontrar as rotas de produção mais econômicas e viáveis.

A principal matéria prima para a geração do hidrogênio atualmente produzido é o gás natural. Como matéria-prima alternativa para a geração de hidrogênio pode-se citar o etanol. A reação de reforma do etanol com CO₂ é favorecida na presença de um

catalisador de Pt, que geralmente encontra-se disperso na superfície de suportes inorgânicos.

Uma vez gerado, é necessário que o hidrogênio seja purificado. De um modo geral, após o processamento da reação o H₂ produzido é separado dos demais produtos gasosos em unidades de adsorção do tipo PSA (*Pressure Swing Adsorption*), onde o uso de peneiras moleculares permite realizar a purificação do hidrogênio.

O uso de membranas para separar e purificar o hidrogênio vem sendo estudado, apresentando crescente interesse devido à possibilidade de diminuir os custos no processo de sua obtenção. Membranas para purificar hidrogênio são geralmente formadas por materiais inorgânicos termicamente estáveis e de acordo com o mecanismo de separação podem ser classificados em dois grupos (CHECCHETTO *et al* , 2004):

membranas porosas, geralmente feitas com cerâmicas inorgânicas ou aço inoxidável;

membranas metálicas densas, muitas vezes confeccionadas com Pd e ligas de Pd.

O primeiro grupo permite a obtenção de membranas com custo relativamente baixo apresentando maiores fluxos, mas baixa seletividade ao hidrogênio. Membranas do segundo grupo apresentam elevada seletividade, em detrimento de baixo fluxo devido à espessura requerida para conferir estabilidade mecânica (da ordem de 100 micrometros), além disso seu custo é elevado.

Sob este ponto de vista, existe um aspecto fortemente motivador no desenvolvimento de membranas compostas para a purificação do hidrogênio. Membranas estas constituídas de um substrato poroso, recoberta por um filme metálico de alguns micrometros de espessura: enquanto que o suporte poroso confere estabilidade mecânica ao sistema, uma fina camada metálica provê a seletividade requerida.

CHECCHETTO, *et al* , (2004) desenvolveram uma membrana de Pd preparada por *sputtering*, sendo que utilizaram um suporte poroso de aço inoxidável para conferir estabilidade mecânica ao sistema. Entre o suporte de aço inoxidável e o recobrimento de Pd depositaram uma camada de material polimérico, constituído de policarbonato (PC), objetivando a preparação de uma superfície menos porosa, adequada para a deposição do filme de Pd. No entanto, esta camada de material adicional torna-se uma barreira a mais para a difusão de gases através da membrana. Os autores sugeriram que o transporte do hidrogênio através da membrana é dado por um mecanismo de solução-

difusão do H₂ através da superfície de Pd e de transporte do gás no regime de *Knudsen* através da camada de policarbonato. A molécula de H₂ adsorve dissociativamente na superfície do Pd, átomos de H difundem através das camadas de Pd e se recombina (dessorção associativa) na interface Pd-PC. Os autores chamaram a atenção ao fato de que a estrutura nanocristalina das camadas de Pd afeta a permeação aumentando a difusividade do hidrogênio. A difusão nos contornos de grão é mais rápida devido a um maior volume livre, sendo que materiais nanocristalinos apresentam maior difusividade ao hidrogênio do que materiais microcristalinos.

ZHAO *et al.* (2000) prepararam membranas compostas de Pd-Ag (depositados por *sputtering*) sobre um suporte poroso de alumina. Os autores também utilizaram uma camada intermediária constituída de um material distinto para diminuir a porosidade do suporte principal e com isso, formar uma superfície que apresentasse uma morfologia mais lisa, adequada para a deposição de um filme homogêneo da liga metálica. A camada intermediária era constituída de gama-alumina, enquanto que o suporte, mais poroso, era constituído de alfa alumina. Os autores conseguiram a deposição de um filme homogêneo sobre o suporte e mostraram que as membranas obtidas apresentaram-se adequadas para a separação de H₂ em uma mistura de H₂/N₂.

Um fato importante a ser mencionado consiste na forma de crescimento do filme depositado. Pontos elevados (suporte altamente rugoso, ou altamente poroso) presentes em uma superfície que estiver crescendo durante uma deposição, receberão uma quantidade maior de átomos do que as depressões, resultando em um crescimento colunar, sendo que as estruturas mais elevadas podem fazer “sombras” nos vales presentes, resultando em um filme não homogêneo.

Materiais alternativos para a confecção de membranas também vêm sendo estudados, dentre eles as membranas de carbono, que podem apresentar boas propriedades de permeabilidade e seletividade uma vez que dependendo do modo de fabricação apresentam propriedades de peneira molecular, podendo ser utilizadas para separar e purificar hidrogênio. Estas membranas apresentam poros com dimensões da ordem de grandeza das moléculas a serem separadas (PARK *et al.* 2002 e 2005; SÁ *et al.*, 2009; ITOH *et al.* , 2000; ISMAIL, 2001). Portanto, a separação é dada por um mecanismo de exclusão por tamanho, onde apenas as menores moléculas presentes em uma mistura de gases passam pelos poros, enquanto que as maiores permanecem retidas, sendo a permeação inteiramente atribuída à estrutura porosa das membranas.

BARBOSA-COUTINHO (2006) em sua tese de doutorado e BARBOSA-COUTINHO *et al.* (2005) obtiveram membranas de carbono do tipo fibra oca através de pirolises controladas de fibras ocas poliméricas constituídas de Poli(eterimida) tendo como aditivo a Poli(vinilpirrolidona). As fibras ocas de carbono apresentaram estabilidade térmica e mecânica adequadas para sua aplicação a elevadas temperaturas.

MOREIRA *et al.* (2008) em sua tese de doutorado obteve membranas de carbono do tipo fibra oca, alterando a composição das fibras constituídas por Poli(eterimida) e Poli(vinilpirrolidona) que apresentaram boas propriedades de seletividade, apesar de baixa permeabilidade a gases. Os autores buscaram aperfeiçoar as propriedades de permeabilidade através da utilização de sílica para originar uma estrutura mais microporosa. Esta estratégia tem sido reportada na literatura como sendo adequada para melhorar as propriedades de transporte de gases em membranas de carbono. (PARK, *et al.* 2002 e 2005)

Tanto BARBOSA-COUTINHO (2006) e BARBOSA-COUTINHO *et al.* (2005) quanto MOREIRA *et al.* (2008) concluíram que as fibras ocas de carbono obtidas são adequadas para serem utilizadas em reatores com membranas catalíticas.

2.3.2 MEMBRANAS CATALÍTICAS

Alternativamente aos processos convencionais, a produção e a purificação do hidrogênio podem ser realizadas em uma única etapa. Processos vêm sendo desenvolvidos, nos quais as etapas de reação e separação encontram-se integradas, podendo estar acopladas em um mesmo reator. A remoção de um dos produtos da reação permite aumentar o desempenho do processo através do deslocamento do equilíbrio da reação. Neste caso, membranas encontram-se associadas a uma fase ativa, ou seja, membranas podem ser empregadas para realizar a purificação do hidrogênio e, ao mesmo tempo, servirem de suporte para a fase ativa, constituindo-se em membranas catalíticas.

Sistemas utilizando membranas do tipo fibra oca apresentam alta relação área/volume, quando comparados com membranas planas, o que os torna mais atrativos economicamente. No caso do desenvolvimento de membranas catalíticas do tipo fibra oca, os reagentes são geralmente alimentados no lado externo da membrana, sendo que na superfície externa da mesma encontra-se depositado a fase ativa.

No caso da produção de hidrogênio, a membrana serve de barreira seletiva, permitindo a passagem preferencial do hidrogênio ao seu interior, que, por sua vez, é recolhido com o auxílio de vácuo, ou de um gás de arraste, de forma que o equilíbrio da reação é deslocado no sentido dos produtos. Conforme já foi mencionado, neste caso, a fase ativa à reação deve estar depositada apenas na superfície externa da fibra, já que é esta a região em contato com os reagentes para a produção do hidrogênio. Além disso, não é necessária a deposição de um filme sobre a fibra, pelo contrário, espera-se que haja a deposição da fase ativa altamente dispersa na superfície, uma vez que a membrana deve servir de suporte e de barreira seletiva ao hidrogênio, ou seja, caso um filme muito espesso da fase ativa seja depositado sobre a membrana, este se constituiria em mais uma barreira para a permeação do gás, e, além disso, a fase ativa apresentaria baixa área superficial.

Conforme já foi mencionado, métodos tradicionais de impregnação utilizados no preparo de catalisadores acarretam em uma interação muito grande entre o substrato e o solvente, bem como entre o suporte e o precursor da fase ativa, sendo que a dispersão da fase ativa geralmente é influenciada por esta etapa de preparo, de modo que tanto características morfológicas quanto químicas do substrato podem ser alteradas. Caso o substrato (suporte) seja uma membrana, cujas propriedades texturais são cuidadosamente obtidas durante o seu preparo, a etapa da metalização não deve modificar estas propriedades. No caso de membranas catalíticas, é necessário que apenas a superfície externa da mesma seja metalizada com a fase ativa, não havendo a necessidade de que a área interna da mesma contenha o catalisador, o que acarretaria em desperdício de material. Ou seja, as técnicas convencionais de preparo de catalisadores não são adequadas para a metalização apenas da superfície externa de fibras ocas objetivando o desenvolvimento de membranas catalíticas.

Deve-se considerar ainda o fato de que após a impregnação, os catalisadores produzidos passam por um processo térmico, de modo a eliminar os precursores. Nesta etapa pode ocorrer uma modificação na dispersão da fase metálica, uma vez que processos de sinterização, ou coalescimento do metal podem ocorrer. (SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 1998)

Assim sendo, a utilização da deposição de metais pelo processo de *sputtering* possibilita a deposição da fase ativa apenas na superfície externa de uma membrana, sem que a estrutura intrínseca do material seja afetada, de forma que esta é uma técnica promissora no desenvolvimento de membranas catalíticas. Pode-se obter elevado grau

de dispersão do metal que geralmente é um fator preponderante no desempenho de um catalisador metálico, uma vez que está relacionado a sua superfície ativa.

Considerando o desenvolvimento de membranas catalíticas do tipo fibra oca, deve existir uma quantidade ótima de fase ativa sobre as fibras para que apresente elevada área e elevada atividade catalítica. É importante que, além de apresentar elevado grau de dispersão, a fase ativa permaneça dispersa a altas temperaturas, ou seja, deve apresentar boa interação com o suporte.

Processos de sinterização da fase ativa podem ocorrer devido ao aquecimento de um catalisador. A sinterização de metais suportados envolve fenômenos físicos e químicos complexos, incluindo a dissociação/emissão de átomos metálicos de cristalitos, difusão de átomos e cristalitos através da superfície do suporte, molhamento da superfície pelas partículas, nucleação de partículas, coalescimento ou formação de “pontes” entre duas partículas, captura de átomos por partículas, formação de líquido, vaporização de átomos metálicos e a volatilização de complexos metálicos (BARTHOLOMEW, 1997).

Estes fenômenos podem ocorrer durante as etapas térmicas de obtenção do catalisador, mas principalmente durante as reações, já que muitas vezes elevadas temperaturas são empregadas, como por exemplo no caso de obtenção de hidrogênio. A Figura 2.2 mostra um difratograma de um catalisador de Pt/Al₂O₃ preparado por *sputtering*, enquanto que a Figura 2.3 mostra este catalisador preparado por técnicas convencionais de impregnação (BARBOSA-COUTINHO *et al.*, 2006). Ao estreitamento do pico da Pt (mostrado no detalhe) pode-se associar um aumento do tamanho do cristalito do metal. Os autores verificaram que ambos os catalisadores, antes de testes catalíticos apresentaram partículas muito diminutas, ou então presentes de forma amorfa, que não puderam ser quantificadas. Observaram que o catalisador preparado por impregnação apresentou planos de difração ainda detectáveis, indicando que este está menos disperso que o catalisador preparado por *sputtering*. A análise das figuras mostra claramente que houve um crescimento dos cristalitos, associado ao estreitamento do pico de difração, para ambos os catalisadores após os testes catalíticos, ou seja, houve a sinterização da Pt.

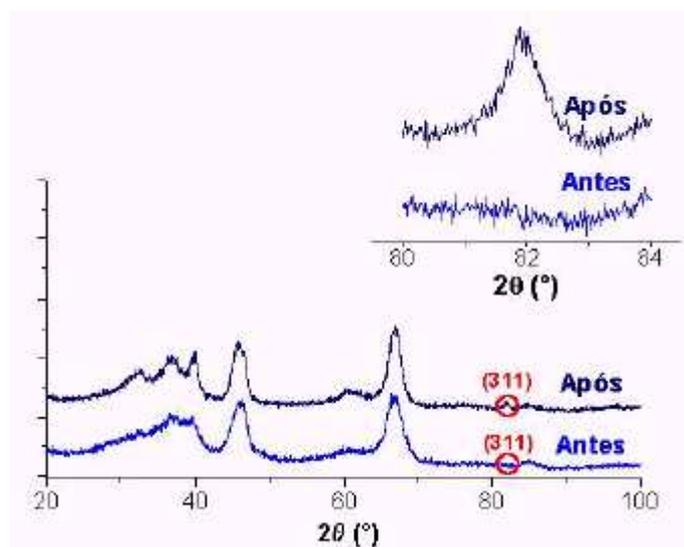


Figura 2.2: Difratoograma de Raios-X do catalisador preparado por *sputtering* antes e após testes catalíticos (BARBOSA-COUTINHO, 2004)

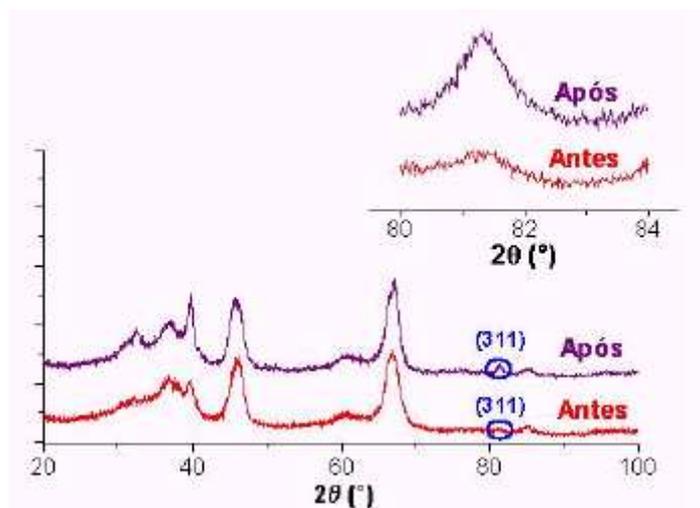


Figura 2.3: Difratoograma de Raios-X do catalisador preparado por impregnação antes e após testes catalíticos (BARBOSA-COUTINHO, 2004)

MOREIRA (2004) em sua tese de mestrado preparou catalisadores de Pt suportados em membranas de carbono utilizando a técnica de deposição física por plasma (*sputtering* de um alvo de Pt). Foram realizadas modificações químicas nas fibras antes das metalizações, objetivando aumentar a interação da Pt com o suporte. Testes catalíticos e de estabilidade térmica foram realizados para avaliar o desempenho do sistema de Pt/C formado, sendo que verificaram que o suporte é altamente

microporoso e estável termicamente em atmosferas de CO₂ e na presença de O₂ até 550 °C. A membrana catalítica obtida apresentou elevada dispersão, no entanto verificaram a sinterização do catalisador após tratamentos térmicos, mesmo tendo oxidado o suporte.

2.4 MODIFICAÇÕES DE SUPORTES DE CARBONO UTILIZANDO TRATAMENTOS CONVENCIONAIS OBJETIVANDO MAIOR ESTABILIDADE DO SISTEMA Pt/C

Apesar de não haver consenso na literatura, uma alternativa que vem sendo estudada para diminuir os efeitos de coalescimento da Pt depositada em superfícies de carbono, decorrentes principalmente de tratamentos térmicos consiste em promover uma maior fixação do metal através da inserção de grupos funcionais oxigenados à superfície do suporte, que funcionam como centros de ancoragem da Pt (MOREIRA, G. F., 2004; COLOMA, F., 1997; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A., 1998, RODRÍGUEZ-REINOSO, 1997). Estes pré-tratamentos, utilizando oxidações em atmosferas com CO₂ ou O₂ a elevadas temperaturas ou soluções aquosas como H₂O₂, HNO₃, levam à formação de grupos oxigenados como carboxilas, carbonilas, fenóis e lactonas, entre outras, na superfície do carbono. No entanto, estes pré-tratamentos convencionais geralmente consomem energia, demandam tempo e muitas vezes podem causar danos à superfície dos materiais carbonosos, o que motiva o estudo de novas formas de oxidação superficial. O uso de um plasma de um gás oxidante pode levar à oxidação da superfície externa de materiais carbonosos, bem como à sua modificação estrutural, conforme será discutido mais adiante, sem modificar as propriedades intrínsecas do material.

Diversos autores vêm estudando os efeitos da oxidação de suportes de carbono objetivando uma maior interação com a Pt. COLOMA *et al* (1997) oxidaram suportes de carbono em uma solução de H₂O₂, sendo que trataram termicamente a amostra oxidada com o objetivo de remover os grupos funcionais menos estáveis. Ao estudarem as modificações texturais promovidas pela oxidação e tratamento térmico, verificaram que em ambas as amostras houve pouca diferença quando comparado à amostra original. Após metalizarem por impregnação as amostras com 1% Pt, encontraram que houve pouca diferença na composição química dos materiais, já que os perfis de TPD

permaneceram semelhantes aos encontrados para as amostras antes de serem metalizadas. Ao estudarem a dispersão da Pt depositada, encontraram que, para superfícies oxidadas com elevados teores de grupos funcionais ácidos, a dispersão da Pt foi menor, uma vez que estes grupos funcionais são mais instáveis termicamente, sendo decompostos durante processos de redução do metal, levando a uma maior mobilidade da Pt, prejudicando desta forma a dispersão.

Em outro estudo realizado por COLOMA *et al* (1994), os autores prepararam catalisadores de Pt/C suportados em carbono pré-grafitizado (tratado termicamente a 1800 °C) oxidado ou não. Verificaram que houve uma melhor interação entre o suporte e o agente precursor de Pt, uma vez que a superfície de carbono apresentou maior molhabilidade quando oxidado. No entanto, verificaram que após a redução do catalisador em fluxo de H₂ a 350 °C, a maior parte dos grupos oxigenados se decompõe, sendo que a permanência dos grupos mais estáveis afetou negativamente a dispersão final da Pt, bem como sua resistência à sinterização. Os grupos oxigenados remanescentes interagem eletronicamente com os cristaliticos de grafite, o que diminuiu a capacidade destes atuarem como centros de ancoragem da Pt.

Segundo VERDE *et al* (2004) as principais vantagens de se utilizar materiais carbonosos como suportes para processos eletroquímicos residem no fato destes materiais serem altamente porosos, facilitando, desta forma, a difusão dos reagentes aos sítios ativos do catalisador, bem como dos produtos após a reação; apresentam elevada área superficial, o que permite uma alta dispersão da fase ativa. Os autores depositaram Pt por impregnação após tratar o suporte de carbono com H₂O₂. De acordo com os dados apresentados pelos autores, a oxidação dos suportes não alterou as propriedades físicas do mesmo, enquanto que as propriedades químicas foram modificadas através da incorporação de grupos funcionais ácidos. Encontraram picos de dessorção de CO₂, durante experimentos de TPD, na faixa de 250-400 °C e 600-700 °C, ao que atribuíram a presença de grupos carboxílicos, enquanto que a dessorção do CO ocorreu por volta de 800-900 °C.

AKSOYLU *et al* (2001) reportaram a obtenção de catalisadores de Pt/C usando diferentes suportes e dois meios distintos de oxidação: oxidação em fase gasosa, com 5% de O₂ e oxidação em fase líquida, com HNO₃. Segundo os autores, quando metalizações são efetuadas por meio de impregnação do suporte, grupos oxigenados com características ácidas diminuem o caráter hidrofóbico do carbono, favorecendo o acesso dos precursores do metal à superfície de carbono. Já grupos funcionais menos

ácidos, aumentam a interação do precursor metálico e de partículas metálicas com o suporte, minimizando, desta forma, efeitos de sinterização decorrentes de tratamentos térmicos. Os autores verificaram que o tipo de suporte afetou as propriedades do catalisador de Pt/C, sendo que modificações químicas foram pronunciadas para ambos os tratamentos, enquanto que modificações na textura dos suportes foi pequena. Oxidações feitas com HNO₃ levaram à incorporação de grupos oxigenados ácidos, enquanto que a oxidação física apresentou grupos mais estáveis termicamente (menos ácidos). Os autores encontraram ainda que os grupos funcionais oxigenados aumentaram a dispersão da Pt na superfície do catalisador.

KANG *et al* (2005) trataram termicamente suportes de carbono ativado a elevadas temperaturas (1300 a 1500 °C) para verificar como o tratamento influencia nas propriedades texturais do suporte e conseqüentemente nas propriedades do catalisador após metalização com Pt utilizando solução aquosa de hexacloreto de platina. Verificaram a ocorrência de processos de grafitação do suporte para temperaturas da ordem de 1400 °C, sendo que, com o aumento da temperatura, o volume total de microporos e a área microporosa diminuiu. Por outro lado, com o aumento da temperatura de tratamento a concentração de Pt⁰ aumentou enquanto que a de PtO e PtO₂ diminuiu. Segundo os autores, a presença dos planos grafíticos aumentou a interação do metal com o suporte, bem como aumentou a resistência do suporte de carbono contra efeitos de gaseificação em atmosfera oxidante.

PRADO-BURGUETE *et al* (1989) também estudaram os efeitos de grupos oxigenados presentes em suportes de carbono na dispersão da Pt em catalisadores de Pt/C. Segundo os autores, a presença de grupos funcionais ácidos (mais instáveis termicamente e que evoluem a CO₂) seriam responsáveis por uma melhor distribuição do precursor metálico sobre a superfície do suporte de carbono, já que aumentam a molhabilidade superficial, facilitando o acesso da solução aquosa utilizada para impregnar o suporte ao interior da estrutura porosa. Por outro lado, uma vez que o metal encontra-se bem distribuído faz-se necessário mantê-lo desta forma durante as etapas de tratamento térmico e redução. Segundo os autores o metal pode melhorar sua interação com o suporte através da presença de grupos funcionais oxigenados, minimizando desta forma os efeitos de migração da Pt. Verificaram que grupos oxigenados estáveis (que evoluem a CO durante aquecimento) previnem estes efeitos devido a um aumento da interação com o suporte, diminuindo, desta forma, a sinterização das partículas metálicas.

2.5 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES UTILIZANDO PLASMAS FRIOS

A utilização de plasmas frios para o processamento de materiais vem sendo empregada em diversas áreas, desde a metalurgia até a fabricação de chips de computadores, incluindo uma série de materiais, como metais, semicondutores e polímeros. Muitas aplicações de plasmas frios estão baseadas nas propriedades destes plasmas em promover processos químicos, que não ocorreriam ou aconteceriam muito lentamente em condições ambientais, à temperatura da superfície. É possível, por exemplo, efetuar modificação de superfícies e erosão de camadas superficiais e a deposição de filmes finos.

O bombardeio de uma determinada superfície por partículas energéticas também pode afetar as reações químicas que ocorrem na superfície e as taxas dessas reações. Reações que podem ocorrer numa superfície exposta a um plasma podem ser afetadas por radiações ultravioleta e de raios-X. No entanto, bombardeio de elétrons e especialmente íons são muito mais efetivos no sentido de modificar e promover reações superficiais no substrato.

Devido à formação de radicais altamente reativos, energia térmica não é necessária aos processos e por isso as reações podem ocorrer a baixas temperaturas (< 200 °C). Os diferentes processos químicos decorrentes do plasma são os fatores determinantes dos tipos de processamentos que levam a produtos finais distintos. Em alguns casos de aplicações de modificação de superfícies, os gases dissociados no plasma formam radicais que interagem com a superfície podendo levar à incorporação de uma série de grupos funcionais. (KRAMER *et al.* , 1989; CHOI *et al.* , 2003).

Sendo assim, o tratamento químico ou modificação de um catalisador utilizando plasmas consiste em um processo no qual o plasma promove a quebra de ligações químicas de determinados gases, tais como oxigênio, nitrogênio, amônia e gases inertes, que tornam-se desta forma espécies muito reativas. Estas espécies entram em contato com a superfície do suporte (ou catalisador) onde reagem química ou fisicamente. No caso de plasmas a baixa pressão, como em descargas luminescentes, radicais e moléculas excitadas são as espécies mais importantes, além dos elétrons.

Em trabalho anterior desenvolvido no LASFF/PEMM/COPPE, VON MÜHLEN, (2004) atacou um filme de carbono amorfo hidrogenado contendo nitrogênio (a-C:H(N)) com plasmas de oxigênio e nitrogênio, sendo que verificou que ambos os gases

levam a uma erosão significativa do material depositado, dependendo da voltagem aplicada, do tipo de gás utilizado e do tempo de exposição ao plasma. Verificou que para um ataque com plasma de oxigênio a $V_b = -240$ V, durante 3 minutos, a espessura do filme (originalmente de cerca de 0.16 micrometros) diminuiu mais de 70 %. A Figura 2.4 apresenta a diminuição da espessura do filme em função da voltagem bias aplicada para um tempo fixo de 3 minutos.

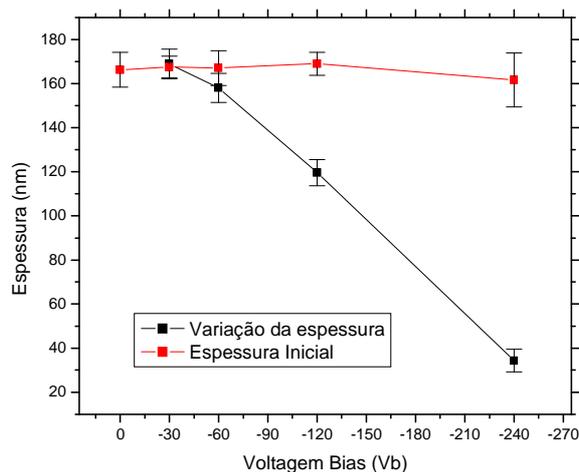


Figura 2.4: Diminuição da espessura do filme de a-C:H(N) devido a um ataque com plasma de oxigênio a -240 V durante 3 min.(VON MÜHLEN, 2004)

Plasmas de nitrogênio também foram utilizados, no entanto, a intensidade da remoção do material do filme de a-C:H(N) foi menor, provavelmente devido a uma menor reatividade do nitrogênio frente ao oxigênio quando estes gases encontrarem-se em fase de plasma, interagindo com a superfície do suporte.

Verificou através de medidas de XPS, a funcionalização das superfícies de filmes de a-C:H(N) com grupos oxigenados após tratamentos com plasmas de oxigênio. Devido à presença destes grupos hidrofílicos a molhabilidade da superfície foi aumentada. A Figura 2.5 apresenta a deconvolução do pico do carbono para um filme atacado com plasma de oxigênio, -240 V durante 3 minutos.

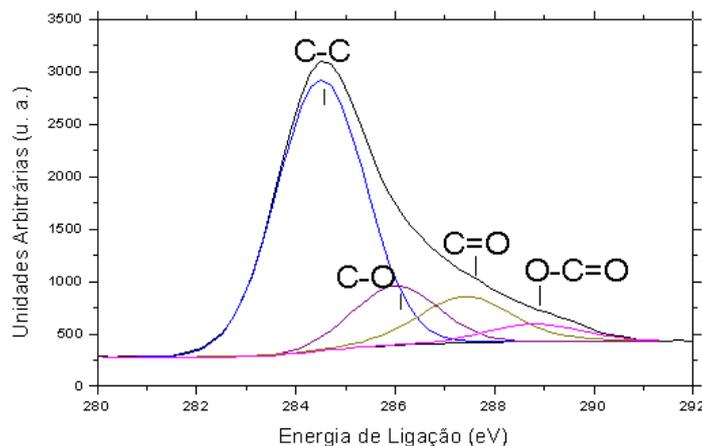


Figura 2.5: Deconvolução do pico C 1s para um filme de a-C:H(N) atacado com plasma de oxigênio a -240 V durante 3 min. (VON MÜHLEN, 2004)

Conforme já mencionado, tratamentos a plasmas frios podem ser feitos a baixas temperaturas, o que permite tratar as superfícies, podendo-se ajustar suas propriedades sem afetar as características texturais mássicas do material. O tipo de gás utilizado pode afetar as modificações superficiais. O oxigênio, por exemplo, leva à oxidação de superfícies de carbono; o nitrogênio e a amônia introduzem espécies contendo nitrogênio; o argônio pode levar a uma ativação da superfície. Além disso, é possível obter diferentes efeitos decorrentes do tratamento através do ajuste dos parâmetros do plasma (potência aplicada, tempo de tratamento, pressão do sistema) sem modificar o gás utilizado.

A modificação de superfícies de materiais carbonosos apresenta grande importância em diversas áreas, tais como biomedicina, eletroquímica, microeletrônica e na área de tecnologia de filmes finos. Diferentes formas de modificar a superfície têm sido empregadas como: modificações térmicas, químicas em fase aquosa, tratamento por plasma. O principal objetivo dos tratamentos é modificar a química superficial e a microestrutura do material, de forma a modular diversas propriedades, tais como: biocompatibilidade, rugosidade, reatividade, condutividade entre outras.

Modificações superficiais utilizando plasmas de oxigênio permitem introduzir uma série de grupos funcionais oxigenados às superfícies de carbono, de uma maneira rápida, com uma perda mínima de material (*burn-off*), sem alterar suas propriedades mássicas (intrínsecas). A concentração de grupos funcionais introduzidos em materiais carbonáceos é resultado de dois efeitos que competem entre si: a remoção de átomos

superficiais através do processo de erosão química (*etching*) e as reações de adição de espécies oxigenadas. Em ambos os casos o tratamento por plasma modifica apenas as camadas mais superficiais do material, uma vez que as espécies que atingem a superfícies são muito reativas, o que faz com que as reações com o carbono superficial ocorram na superfície, impedindo sua difusão para o interior do material.

As oxidações de superfícies de carbono por plasma são mais fáceis de ocorrerem em superfícies contendo defeitos do que em materiais com natureza mais gráfica (PAREDES, 2003), sendo que o tempo de tratamento necessário para modificar a natureza química da superfície varia de alguns segundos a alguns minutos. É possível ainda que, após o tratamento, ocorram reações durante a estocagem do material, quando oxigênio pode ser quimissorvido, levando o sistema a um novo estado de equilíbrio termodinâmico, o que pode acarretar em uma reestruturação da superfície, modificando sua natureza química.

MONTES-MORÁN *et al* (2005) modificaram superfícies de fibras de carbono utilizando plasma de oxigênio para estudar o comportamento das fibras em materiais compósitos. Comparando as oxidações realizadas por plasma com uma oxidação eletroquímica, verificaram um aumento na relação O/C devido ao tratamento, bem como constataram que a oxidação por plasma foi mais específica à superfície da fibra. Ao analisar os dados de XPS encontraram que a fibra sem tratamento apresenta uma concentração muito baixa de grupos carboxílicos, enquanto que, após o tratamento a contribuição relativa a estes grupos funcionais aumentou, principalmente para uma condição mais agressiva de tratamento.

Além da modificação química, encontraram ainda modificações morfológicas significativas decorrentes dos tratamentos por plasma. Houve um aumento da rugosidade da fibra, sendo que a sua superfície, que era bastante lisa passou a apresentar microestruturas globulares.

BOUDOU *et al* (2003) modificaram a superfície de fibras de carbono utilizando plasma de oxigênio. Verificaram que na escala microscópica os tratamentos não alteraram significativamente a estrutura da fibra, sendo que a mesma permanece lisa e mantém seu diâmetro inicial. Por outro lado, encontraram modificações substanciais na morfologia das fibras na escala nanométrica, havendo um aumento na rugosidade o que levou a um aumento da área superficial quando comparado à fibra não tratada. Embora a fibra já se apresentasse como sendo um material carbonáceo altamente desordenado, o tratamento levou a um aumento nessa desordem, conforme verificado por dados de

espectroscopia Raman o que pode ser explicado, segundo os autores, pela remoção de carbono da superfície da fibra devido a reações que ocorrem entre o carbono e espécies reativas presentes no plasma, principalmente átomos de oxigênio. Quanto a modificações químicas encontraram que grupos funcionais oxigenados estáveis foram incorporados principalmente à superfície do material, ocorrendo uma saturação na incorporação destes grupos, sendo que tratamentos longos e a elevadas potências não levaram a modificações significativas se comparados com tratamentos mais curtos e a potências menores. Ocorreu a incorporação principalmente de grupos carboxílicos.

FUKUNAGA *et al* (1999) modificaram a superfície de fibras de carbono usando plasma de oxigênio e argônio e verificaram um aumento na área superficial do material devido ao ataque com oxigênio, bem como um aumento significativo da banda D (1360 cm^{-1}) do espectro Raman, de forma que o tamanho dos cristalitos presentes na amostra diminuiu.

PAREDER *et al* (2000) realizaram um estudo onde compararam oxidações realizadas por plasma e pelo ar à temperatura de 650 °C em grafite pirolítico altamente ordenado (HOPG). Segundo os autores, os tratamentos por plasma levaram a modificações estruturais mais intensas do que a oxidação térmica com ar. Uma vez que o plasma é constituído por íons, elétrons e espécies atômicas de oxigênio, muito reativas, e como a superfície do material fica exposta a estas espécies, modificações químicas e físicas ocorrem intensamente. As espécies reativas presentes no plasma, principalmente os átomos de oxigênio, reagem com o carbono superficial formando espécies voláteis como CO e CO₂, promovendo as modificações químicas, sendo que o bombardeio da superfície por íons (principalmente O²⁺) é o principal responsável pelas modificações físicas. O bombardeio da superfície aumenta ainda a possibilidade de espécies voláteis serem dessorvidas, o que aumenta a taxa de erosão superficial. Os autores sugerem ainda a incorporação de grupos funcionais oxigenados à superfície.

PAREDES J. I. *et al* (2003) utilizaram a técnica de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) para estudar as superfícies de fibras de carbono modificadas por plasma de oxigênio. Encontraram evidências de que carbono é removido da superfície, acarretando defeitos no material que, por sua vez, tornam-se sítios onde espécies oxigenadas podem ser incorporadas durante e após o tratamento por plasma. Verificaram que tratamentos da ordem de 3 minutos (75W) foram suficientes para saturar a superfície, ou seja, após este tempo não ocorreram modificações significativas na estrutura da amostra, sendo

que tratamentos muito curtos (1 minuto, por exemplo) não foram suficientes para modificar a superfície de forma homogênea.

BRUSER *et al* (2004) utilizaram plasmas de NH_3 , O_2 , CO_2 , H_2O e ácido fórmico (HCOOH) para funcionalizar a superfície de nanofibras de carbono. Encontraram que as fibras foram funcionalizadas com grupos nitrogenados quando tratadas em plasma de NH_3 . Quando tratadas em plasma com atmosferas oxidantes, verificaram que o plasma de oxigênio foram os mais eficientes na incorporação de grupos oxigenados. Plasmas gerados com O_2 e CO_2 levaram a uma maior concentração de grupos oxigenados do tipo COOH e C=O quando comparados com plasmas de H_2O e HCOOH .

KOROVCHENKO *et al* (2005) utilizaram plasmas de oxigênio, ar e H_2 para estudar os efeitos da oxidação da superfície de carbonos ativados antes da impregnação de Pd utilizando soluções de Na_2PdCl_4 e $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, com o objetivo de regular a natureza química da superfície para controlar a dispersão do Pd. Encontraram que a área específica do carbono ativado aumentou de $925 \text{ m}^2/\text{g}$ para $1018 \text{ m}^2/\text{g}$ depois de tratamento com plasma utilizando ar. Verificaram, por medidas de TPD e XPS que há um aumento da acidez do material. Verificaram ainda que a oxidação seletiva da superfície pode favorecer a remoção de grupos carboxílicos, de forma que grupos oxigenados fenólicos (mais estáveis termicamente) permaneçam presentes. Realizaram ainda um pós tratamento por plasma de oxigênio e hidrogênio, objetivando substituir as etapas térmicas normalmente empregadas na obtenção de catalisadores.

TANG *et al.* (2007) trataram superfícies de carbono utilizando plasma de Ar, H_2 e O_2 , sendo que encontraram modificações químicas e texturais significativas para todas as formas de tratamento. Os autores sugerem duas vantagens no uso de plasma para tratar superfícies, quais sejam: primeiro, as reações ocorrem apenas na superfície do material, não afetando a sua estrutura intrínseca; segundo, é possível utilizar diferentes atmosferas, tais como oxidantes, inertes e redutoras. Devido ao não equilíbrio e comportamento não isotérmico alcançado pelos gases ionizados durante o tratamento por plasma, resultados diferentes daqueles reportados por tratamentos convencionais podem ser encontrados quando superfícies de carbono são tratadas utilizando esta tecnologia. Tratamentos por plasma podem modificar a microestrutura de materiais carbonáceos, bem como introduzir grupos funcionais em sua superfície e provocar a remoção de camadas superficiais, pela formação de compostos voláteis durante os tratamentos. Por exemplo, CO_2 pode ser formado quando um suporte de carbono é tratado em plasma de oxigênio que desorve da superfície, modificando sua estrutura.

Os autores encontraram, por medida de XPS, que o tratamento com plasma de oxigênio aumentou a concentração de oxigênio na superfície do carbono, quando comparado à amostra original e às demais amostras tratadas. Reportam ainda que houve uma melhoria na interação entre a Pt e o carbono para a amostra tratada com plasma de oxigênio. Apesar disso, verificaram que esta amostra não apresentou bons resultados em testes de eletrooxidação de metanol, atribuindo este fato às modificações físicas introduzidas pelo tratamento, uma vez que diminuiu significativamente a área superficial e o volume de poros do suporte e às modificações químicas que teriam proporcionado um efeito danoso ao sistema.

GARCIA *et al* (1997) modificaram a superfície de carbonos ativados com plasma de oxigênio objetivando o estudo de modificações texturais provocadas pelo tratamento. Verificaram que houve uma diminuição da área superficial e da porosidade devido ao tratamento, sendo que este efeito foi atribuído ao alargamento de poros expostos ao plasma, sendo que sua contribuição para a área diminuiu. A reatividade do suporte atacado depende da área exposta para interagir com o plasma. Uma vez que o carbono utilizado apresenta elevada área interna, apenas a superfície exposta tornou-se mais ácida após o tratamento, através da incorporação de grupos funcionais ácidos, enquanto que a superfície interna permaneceu sem alterações. Ou seja, a textura interna permanece inalterada. Os autores sugerem que tratamentos por plasma devem ser úteis apenas nos casos em que somente a superfície externa deve ser tratada, ou então quando é necessário introduzir grupos funcionais apenas nas camadas mais externas do material, preservando as características internas do mesmo.

KIM *et al* (2006) utilizaram plasmas de nitrogênio para tratar suportes de carbono objetivando melhorar a dispersão da Pt depositada após o tratamento. Verificaram modificações químicas na superfície do material, através da incorporação de grupos funcionais nitrogenados na superfície, sendo que tratamentos da ordem de 30 segundos foram suficientes para modificar a natureza química da superfície. Segundo os autores, tratamentos mais longos não influenciaram significativamente as modificações químicas. Encontraram ainda que a capacidade de deposição da Pt aumentou, decorrente do aumento dos grupos funcionais presentes, sendo que reportaram ainda um aumento do tamanho médio dos cristalitos, após os tratamentos. Embora os autores não tenham apresentado dados referentes a modificações morfológicas da superfície do material, é bastante provável que o tratamento por plasma de nitrogênio tenha alterado

ainda as características estruturais da superfície do suporte, o que também deve ter efeito no processo de metalização.

OKAJIMA *et al* (2005) atacaram superfícies de carbono ativado com plasma de uma mistura de Ar-oxigênio, sendo que, dependendo da porcentagem de oxigênio usado durante o tratamento verificaram um aumento de até aproximadamente 30 % na área superficial e no volume de poros da amostra (resultado obtido quando a concentração de oxigênio no plasma foi de 10%, para um tratamento durante 1 min., aplicando uma potência de 30W à fonte geradora de RF). Verificaram ainda a incorporação significativa de grupos funcionais oxigenados em decorrência dos ataques.

Em outro trabalho, BOUDOU *et al* (2000) modificaram superfícies de carbono ativado utilizando tratamentos por plasma sendo que encontraram uma relação CO_2/CO da ordem de 0.34 ao aquecer a amostra em atmosfera inerte após o tratamento, valor este da mesma ordem de magnitude observado quando houve tratamento por ar na faixa de 200-500 °C, em oxigênio puro a 500 °C ou em ozônio a 100 °C. Geralmente esta relação é maior quando carbonos ativados são tratados com HNO_3 . Os autores encontraram uma leve diminuição da área superficial amostras tratadas por plasma. Segundo este trabalho, a superfície apresentou-se mais ácida em decorrência da incorporação de grupos funcionais ácidos devido ao tratamento por plasma. Os autores sugerem que seria possível oxidar a superfície interna dos poros, através de um processo no qual espécies de oxigênio neutras, resultantes da recombinação de radicais oxigenados poderiam se difundir ao interior dos poros e reagir com a superfície interna desses poros, inserindo grupos funcionais internamente.

Com relação à utilização de plasmas para modificação de superfícies cabe ainda ressaltar os trabalhos de VIDAURRE (2001), VASQUEZ *et al* (1997, 2000 e 2001) e VILANI (2006) desenvolvidos no LASFF/PEMM. De um modo geral, estes autores modificaram a superfície de membranas poliméricas com o objetivo de melhorar suas características de seletividade e permeabilidade. Estes trabalhos, juntamente com os trabalhos já citados desenvolvidos no NUCAT/PEQ e PAM/PEQ evidenciam a possibilidade de um trabalho integrado, para o desenvolvimento de membranas catalíticas utilizando a tecnologia de plasma.

A metalização por *sputtering* da superfície de uma fibra oca de carbono merece ser investigada, pois a combinação das etapas de tratamento das superfícies por plasma de oxigênio e posterior metalização pode levar a uma menor sinterização da Pt que ocorre a altas temperaturas.

2.6 PROCESSOS DE *SPUTTERING* APLICADOS À CATÁLISE

Diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos utilizando a técnica de *sputtering*, seja para a deposição de metais sobre suportes para a produção de catalisadores metálicos suportados, seja para a produção de óxidos com atividade catalítica.

A possibilidade de confecção de eletrodos com elevada pureza e a utilização de gases de alta pureza permitem a deposição de uma série de metais através da técnica de *sputtering*. Diferentes metais como Pt, Pd, Ru, Rh, Co, Au, Ni, Cr podem ser depositados sobre um suporte adequado, de forma que se obtenha um catalisador metálico suportado. Uma das vantagens dessa forma de deposição é a maneira controlada pela qual a quantidade de metal é depositada através da manipulação dos parâmetros do plasma. É possível depositar clusters metálicos com morfologia definida, bem como depositar filmes metálicos muito finos sobre o suporte. A possibilidade de deposição de partículas muito pequenas é questão que merece atenção quando busca-se desenvolver catalisadores, uma vez que geralmente objetiva-se preparar materiais com elevada área específica.

2.6.1 DEPOSIÇÃO DE METAIS NOBRES POR *SPUTTERING*

Diversos trabalhos vêm sendo realizados com o intuito de depositar Pt em forma de nanopartículas, em vários tipos de suportes, sendo que o suporte de carbono vem sendo bastante estudado. A natureza da interação entre metais e o carbono na interface Me-C é importante em diversos aspectos tecnológicos, como no desenvolvimento de materiais compósitos, na microeletrônica e na área da catálise heterogênea. A forma de crescimento de um metal sobre um suporte depende da energia livre de superfície do metal, do suporte e da interface metal-suporte, bem como da morfologia do suporte e da sua natureza química. Dependendo da forma de interação entre o metal e a superfície, podemos distinguir três modelos de crescimento de filmes:

- 1) Volmer-Weber – crescimento em clusters
- 2) Franck van der Merwe – crescimento *layer by layer* (camada por camada)
- 3) Stranski-Krastanow – crescimento em monocamada, seguido de crescimento em clusters

MARCUS *et al* (1997) utilizaram a técnica de XPS para estudar os estágios iniciais de crescimento de Cu, Ni e Pt sobre HOPG (*High Oriented Pyrolytic Graphite*). Verificaram que o Ni cresce seguindo o modelo de Volmer-Weber (crescimento em clusters) Cu segue o modelo de Frank van der Merve (crescimento *layer by layer*). Os autores indicam que a deposição da Pt leva a reações interfaciais, com alguma transferência de carga da Pt para o carbono, havendo formação de clusters de Pt na superfície do grafite, indicando um crescimento de ilhas, sendo que este tipo de interação superficial não foi verificada para o Cu e o Ni. A espessura da camada na qual as propriedades eletrônicas dos filmes metálicos ultrafinos tornam-se idênticas às do metal mássico (propriedades de *bulk*) cresce na seguinte ordem:

Cu (8Å) - Ni (12 Å) – Pt (25 Å)

ANDREAZZA *et al* (2002) estudaram os primeiros estágios de crescimento de um filme de Pt depositado por *sputtering*, utilizando plasmas de Ar e, como alvo, um fio de Pt carregado negativamente. As deposições foram efetuadas sobre carbono amorfo e sobre a-SiO₂/Si. Verificaram que pequenos clusters nucleiam na superfície do substrato e crescem em ilhas na fase condensada. Isto ocorre quando a energia coesiva é maior que a energia adesiva da Pt com o substrato. Os suportes também sofrem a ação de íons argônio gerados no plasma.

As Figuras 2.6a e 2.6b apresentam imagens de TEM dos filmes do sistema Pt/a-C. Verifica-se claramente que a menores pressões o crescimento em duas dimensões é favorecido em detrimento da nucleação de novas ilhas. Este fato deve-se principalmente à energia cinética dos átomos de Pt incidentes no substrato e à razão entre o fluxo de íons e o fluxo de átomos. Estes fatores levam a uma maior mobilidade dos átomos de Pt sobre a superfície, de forma que as ilhas tendem a se interconectar ao invés de crescer em altura.

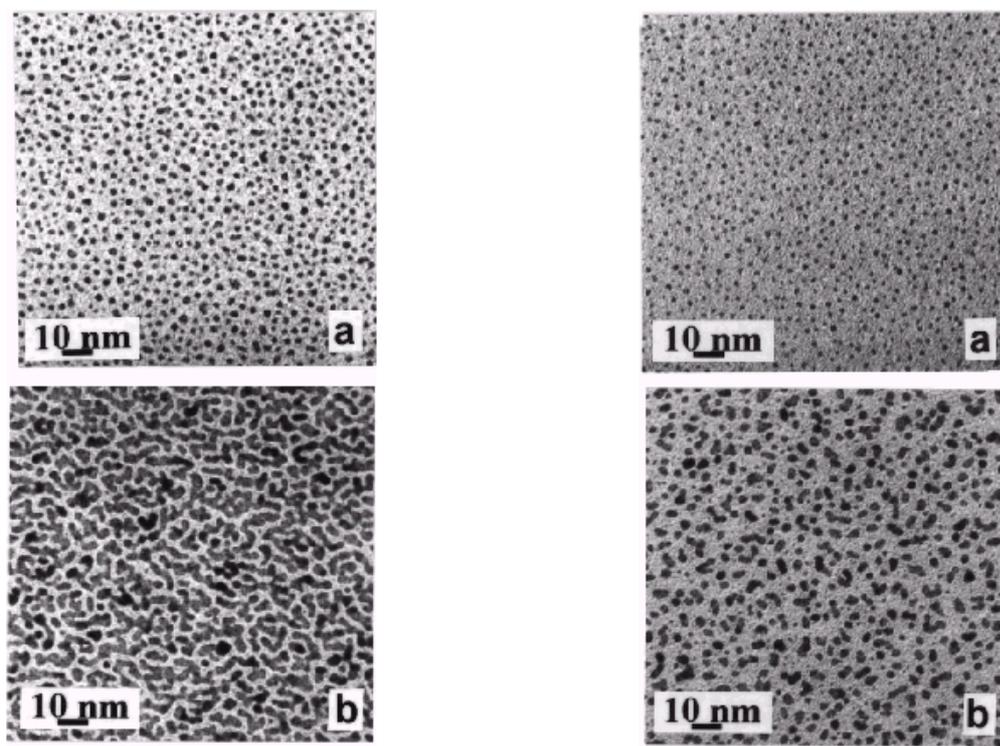


Figura 2.6a: Pt depositada a 1 mtorr. (a) 1.5×10^{15} ; (b) 5.3×10^{15} átomos/cm² (Fonte: ANDREAZZA, *et al* (2002))

Figura 2.6b: Pt depositada a 100 mtorr. (a) 1.5×10^{15} ; (b) 5.3×10^{15} átomos/cm² (Fonte: ANDREAZZA, *et al* (2002))

Outras combinações de metais e suportes também são reportadas na literatura. THOMANN *et al* (2000) estudaram a formação e crescimento de nanoclusters de Pd. As deposições foram feitas através de *sputtering* de um fio de Pd (sistema parecido ao utilizado por ANDREAZZA *et al* (2002)). Utilizaram 2 substratos, um de Si(100) e outro de carbono amorfo (a-C), sendo que verificaram que independentemente do substrato, a taxa de deposição foi a mesma. Além disso, verificaram que, apesar do crescimento de clusters geralmente depender do substrato, nesse caso a morfologia e o crescimento dos clusters foi similar para ambos os substratos.

A Figura 2.7 mostra imagens de TEM (*Microscopia Eletrônica de Transmissão*) de sistemas Pd/a-C, depositados em diferentes tempos. Verifica-se claramente o crescimento e coalescimento dos clusters de Pd com o aumento do número de átomos de Pd na superfície, o que é função do tempo de deposição.

Verificaram que a deposição de Pd depende da energia e do fluxo dos átomos de Pd que atingem o substrato, mas também depende da energia e fluxo dos íons de Ar⁺ que também atingem o substrato, uma vez que este encontra-se imerso no plasma. Nesse caso, elétrons e radiação UV devem ter pouco efeito sobre o filme que está crescendo.

Partículas energéticas (principalmente íons) afetam o crescimento dos clusters após o passo de coalescência, quando a área recoberta é suficientemente alta. O efeito desse bombardeio de íons sobre o substrato não mostrou-se no sentido de formar novos sítios de nucleação. As espécies energéticas aumentam a possibilidade de difusão dos clusters e aumentam a mobilidade dos átomos, de forma que os clusters aparecem mais empacotados no caso em que há menos espécies energéticas atingindo a superfície. Segundo os autores, a energia dessas espécies não é suficiente para gerar *sputtering* do filme.

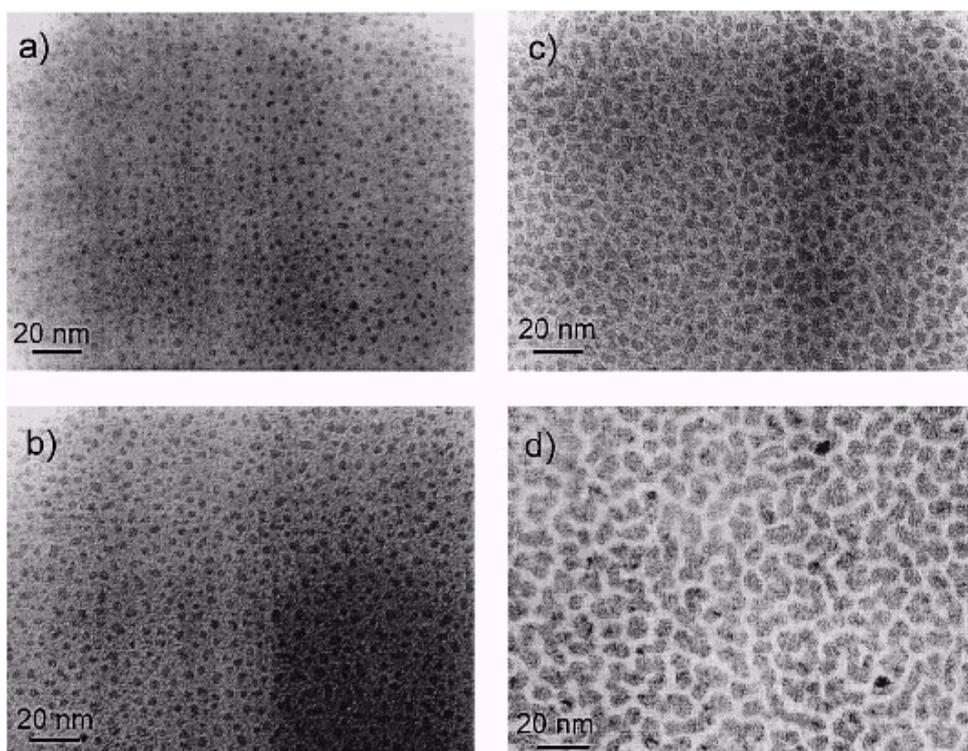


Figura 2.7: Imagens de TEM de Pd/a-C para diferentes tempos de deposição. (a) 3 min., (b) 5 min., (c) 10 min., (d) 15 min. (Fonte: THOMANN, *et al* (2000))

Resultado semelhante foi encontrado por BRAULT *et al* (2001), que verificaram que os parâmetros determinantes na morfologia obtida durante a deposição de Pd sobre substratos amorfos são a razão entre o fluxo de íons incidentes e a taxa de deposição assim como a energia cinética dos átomos ejetados.

A área específica de agregados metálicos é mais alta se comparada à área de um filme metálico depositado. No entanto, esta não é a única razão pela qual agregados metálicos são interessantes em aplicações catalíticas. Átomos metálicos em pequenos clusters encontram-se em um ambiente muito especial (por exemplo, a forma como

interagem com o suporte), exibindo propriedades eletrônicas, estruturais e químicas muito particulares, que devem estar relacionadas a sua atividade catalítica.

RABAT, *et al.* (2009) depositaram filmes de Pt sobre um suporte formado por um filme de carbono depositado sobre silício. A superfície do filme obtido apresentou estruturas colunares, com cerca de 200 nm de espessura e diâmetro de 10-25 nm. Sobre estas estruturas depositaram Pt variando as condições de deposição. A Pt também depositou na forma de estruturas colunares, variando seu diâmetro ao longo das colunas de 10-19 nm na base a 24-43 nm no topo.

CAILLARD *et al.* (2005), por sua vez, metalizaram carbono poroso (E-TEK, numa mistura de carbon Black (80%) e Politetrafluoretileno – PTFE) utilizado em eletrodos para células de combustíveis a baixas temperaturas. Por medidas de RBS (*Rutherford Backscattering*) verificaram que a Pt difunde para o interior do substrato poroso, sendo que parâmetros utilizados durante a deposição, tais como a Voltagem aplicada e a distância entre os eletrodos afetam a difusividade da Pt para o interior dos poros. Desta forma, pode-se controlar a difusão da Pt através de ajustes durante a deposição.

A difusão dos átomos ao interior dos poros pode ser favorecida por um ganho de energia durante o processo de *sputtering*, ou devido a um bombardeio de íons de Ar, dependendo da configuração do sistema. De acordo com os ajustes do Plasma, o fluxo dos átomos, das partículas energéticas e dos íons é alterada.

ALVISI (2005) também depositaram Pt sobre carbono poroso (contendo 15% de PTFE) e verificaram por imagens de SEM que a deposição por *sputtering* permitiu a metalização uniforme das partículas do suporte. Verificaram um crescimento em ilhas ao depositar um filme com espessura equivalente a 1 nm. Clusters de Pt com tamanho médio de 3-4 nm cobrindo uniformemente as partículas de carbono foram encontrados. Com o aumento da espessura equivalente (6 nm), os clusters coalescem. Segundo apresentado pelos autores, o material comercial, com 10% Pt/C E-TEK, apresenta clusters menos dispersos e com uma faixa de tamanhos mais larga (5-15 nm).

Através de experimentos de voltametria cíclica encontraram uma superfície eletroquimicamente ativa superior para os catalisadores produzidos por *sputtering*, bem como uma maior atividade na oxidação de metanol. Os autores verificaram que é possível controlar o tamanho dos clusters bem como obter uma distribuição uniforme das partículas nanométricas na superfície do carbono, com a vantagem de usar uma carga de metal muito menor se comparado à comercial. Como o teor da Pt é inferior à

utilizada quando técnicas convencionais de deposição são empregadas, ocorre uma redução de custos com este material na confecção de células a combustível.

Segundo os autores, a fácil preparação dos catalisadores, aliada à baixa carga de Pt obtida, juntamente com uma relativa facilidade na transferência de tecnologia para a escala industrial, já que a deposição por *sputtering* já é utilizada em outros processos, torna a técnica potencialmente útil no desenvolvimento de eletrodos para célula a combustível em larga escala.

MAKINO *et al* (2005) prepararam um catodo para células a combustível pela deposição por *sputtering* de Pt sobre um suporte de carbono, sendo que encontraram partículas de Pt de alguns nanômetros, quando o teor de metal é reduzido, até cerca de 1 micrometro quando o teor de metal aumenta. Verificaram que, mesmo para teores de Pt menores do que as obtidas quando métodos convencionais de deposição são utilizados, a eficiência de utilização mássica da Pt foi maior. No entanto, quando o teor de Pt é aumentada, a eficiência mássica diminui, de forma que uma maior massa de metal eletroquimicamente inativo está sendo depositado.

Outro exemplo de material que vem sendo metalizado por *sputtering* é o Nafion, importante na confecção de células a combustível. O'HAYRE, (2002) metalizaram o Nafion 117 através de *sputtering* de um alvo de Pt. Verificaram que a capacidade de produção de energia de uma célula de combustível aumentou significativamente quando a espessura do filme de Pt foi de 5-10 nm. A rugosidade do suporte influenciou nos resultados, uma vez que pode afetar a continuidade do filme. Para o sistema estudado, a vantagem de usar *sputtering* reside no fato de o catalisador depositado encontra-se altamente concentrado na interface da membrana. Este fato configura uma elevada utilização da Pt, compensando sua baixa carga.

A performance da célula variou algumas ordens de grandeza, dependendo da espessura do filme depositado. Uma observação importante feita pelos autores foi que a área ativa da Pt atinge um máximo na espessura de 5 nm, após a qual declina com o aumento da espessura do filme. Com o aumento da espessura, os reagentes podem não chegar à interface membrana-catalisador, o que diminui a eficiência da célula. Por outro lado, o filme passa a rachar para espessuras elevadas, e apenas as regiões de rachaduras permitem a entrada dos reagentes. Os autores sugerem que o crescimento da Pt sobre o *Nafion* ocorra seguindo um modelo de coalescimento de ilhas.

Em outro trabalho, MA *et al* (2003) depositaram uma camada de Pt/Pd-Ag/Pt na superfície do Nafion, objetivando uma redução na difusão do metanol através da

membrana em direção ao catodo, onde envenena o catalisador depositado em sua superfície. No entanto, verificaram que a liga apresentou defeitos, não formando um filme homogêneo, o que possibilita o fluxo de algum metanol. Segundo os autores, a deposição de um filme isento de falhas deve resolver o problema da difusão do metanol, levando a uma melhor performance da célula.

Outro suporte foi testado por ENEA e McEVOY, (1998). Utilizaram a técnica de *sputtering* para depositar Pt sobre um suporte poroso de vidro, com a finalidade de obter um eletrodo e verificar as propriedades eletroquímicas das estruturas nanométricas obtidas. Como apenas as camadas mais superficiais devem ser ativas, uma penetração do metal no interior do substrato torna-se desnecessária. Conseqüentemente, um sistema simples de deposição por *sputtering* DC é suficiente para atingir este objetivo, em detrimento de técnicas mais elaboradas de PVD, ou mesmo se comparado com técnicas convencionais de preparação por impregnação, já que neste caso toda a massa do suporte é metalizada. O bombardeio das superfícies pelo material que está sendo depositado pode produzir alguma rugosidade adicional ao suporte e, desta forma, aumentar a interação entre o metal e a superfície, promovendo uma melhor aderência de clusters metálicos ao suporte. Os autores verificaram a formação de agregados de 70 a 130 nm, formados por clusters de partículas de Pt com 10 a 20 nm de diâmetro.

MIZSEI *et al* (1998) utilizaram a técnica de *sputtering* para depositar filmes finos (3-40 nm) de Pt, Pd, Au e Ag sobre SiO₂ e sobre SnO₂ com o objetivo de estudar as propriedades morfológicas e de condutividade elétrica dos filmes formados antes e após tratamento térmico. Com a deposição de metais nobres sobre filmes semicondutores é possível melhorar a sensibilidade das superfícies semicondutoras no preparo de sensores a gases. Verificaram que a condutividade do sistema diminuiu, a partir de uma determinada temperatura, o que foi atribuído à formação de descontinuidades do filme, devido à formação de clusters na superfície, sendo este efeito devido ao tratamento térmico. Dentre os metais estudados, a Pt apresentou a maior temperatura na qual a aglomeração teve início. Por medidas de difração de Raios-X verificaram que após o tratamento térmico que a Pt, Au e Ag permaneceram em sua forma metálica, enquanto que o Pd formou o óxido PdO.

THOMANN *et al* (2003) estudaram o efeito de um tratamento térmico sobre a morfologia de nanoclusters de Pd depositados por *sputtering* sobre substratos de Si. Verificaram que os clusters não são estáveis à temperatura testada (873K), sendo que os clusters tendem a migrar e coalescer com os vizinhos mais próximos. O tratamento

térmico levou à formação de clusters esféricos, em duas faixas de distribuição de tamanho (2 nm e 10-30 nm), sendo que o tamanho dos clusters recém depositados foi da ordem de 5 nm. Durante o tratamento térmico, clusters em processo de coalescimento têm energia suficiente para se rearranjar, sendo que juntos formam uma nova estrutura. Outro fato verificado pelos autores foi o surgimento de áreas contendo baixas concentrações de clusters, em detrimento de outras áreas com altas densidade.

Conforme já foi mencionado anteriormente, deposições de metais utilizando a técnica de *sputtering* também são possíveis sobre suportes em pó. VEITH *et al* (2005) utilizaram a técnica de *sputtering* para depositar nanopartículas de ouro sobre alumina em pó. O reator utilizado pelos autores contém uma cuba giratória, movida por um motor de passo, de forma que puderam depositar o metal sobre o substrato em pó. Esta configuração permitiu que os autores preparassem um catalisador, empregado na reação de oxidação do CO, tão ativo quanto catalisadores preparados por métodos químicos convencionais de preparo. Os resultados mostraram que o catalisador apresentou atividade em temperatura ambiente, convertendo 40% do CO após 6 horas de experimento. (para uma razão de CO/O₂ de 1:4)

Encontraram que as partículas de Au apresentavam tamanho médio de 2,3 nm e que 85% das partículas apresentavam tamanho menor que 3 nm. As partículas apresentaram um formato aproximadamente esférico, uniformemente distribuídas na superfície da alumina.

Mesmo após tratamento térmico a 400 °C por 2 horas, verificaram que as partículas apresentaram tamanho de até 9 nm e 75% delas continuaram menores que 3 nm. Este é outro trabalho que exemplifica a versatilidade da técnica, uma vez que foi possível depositar o metal sobre um suporte em pó.

Como pode ser observado, o crescimento de filmes finos depende da técnica de obtenção, de forma que o filme obtido pode apresentar diferenças na sua estrutura e morfologia (e conseqüentemente, em suas propriedades físicas e químicas), dependendo da sua espessura final. Alguns autores comparam as propriedades de metais depositados por *sputtering* e por outros métodos físicos, como a evaporação do metal. A deposição por *sputtering* permite uma taxa de deposição mais estável que a evaporação por feixe de elétrons e, além disso, é mais fácil depositar filmes uniformes em substratos de elevada área. FORNANDER (1999) estudaram o crescimento de filmes de Pd sobre MgO depositados por meio de *sputtering* e evaporação por feixe de elétrons, sendo que não verificaram grandes diferenças na estrutura dos filmes quando a espessura foi maior

que 2.5 nm. Verificaram que o Pd nucleia e cresce em partículas nas três dimensões, apresentando uma tendência a um crescimento epitaxial.

Para filmes com espessura nominal abaixo de 0.5 nm, diferenças entre o filme evaporado e o depositado por *sputtering* foram encontradas. As partículas de Pd apresentaram-se maiores para o filme depositado por *sputtering*, o que sugere que as partículas energéticas presentes durante a deposição aumentam a difusividade superficial dos átomos de Pd durante o crescimento. Para os filmes mais espessos, mudanças estruturais decorrentes do coalescimento mascaram as diferenças causadas pela presença de espécies energéticas durante o processo de *sputtering*, de forma que as diferenças morfológicas tornam-se menos evidentes.

BERTHET *et al* (2000) depositaram Pd sobre um substrato de SiC utilizando dois métodos físicos de deposição: deposição por evaporação, na qual uma fonte de Pd é aquecida, sendo que os átomos que evaporam depositam sobre o substrato; e deposição por *sputtering* de um fio de Pd.

Utilizando diversas técnicas de caracterização verificaram que, para ambos os métodos empregados, finas camadas de metal foram depositadas sobre o substrato, sendo que a deposição por feixe de elétrons leva a um crescimento em duas dimensões, com o metal apresentando forte interação com o substrato, enquanto que para a deposição por *sputtering*, o crescimento ocorre preferencialmente com a nucleação e crescimento de clusters (tamanho variando entre 2 a 5 nm), ou seja, um crescimento em 3 dimensões.

Utilizando dados de XPS, verificaram que amostras depositadas por *sputtering*, contendo baixa quantidade de metal ($\sim 5.2 \times 10^{14}$ átomos/cm²) também apresentaram forte interação com o substrato. Com o aumento da quantidade de metal depositado, a interação do metal com o substrato passou a ser menor. Os catalisadores obtidos foram testados para a reação de hidrogenação do 1,3-Butadieno, sendo que a amostra depositada por *sputtering*, com maior quantidade de metal ($\sim 1. \times 10^{16}$ átomos/ cm²) mostrou-se tão reativa quanto Pd (111), pois a interação do metal com o suporte não foi tão intensa. Este trabalho mostra que uma deposição muito baixa de metal pode não ser indicada, caso a interação do metal com o suporte seja muito intensa.

2.6.2 DEPOSIÇÃO DE ÓXIDOS E DEPOSIÇÃO SIMULTÂNEA POR SPUTTERING

É possível a deposição de mais de um material simultaneamente, o que pode ser realizado com o uso de dois alvos.

WATANABE *et al* (1995) utilizaram um *sputtering* simultâneo de Pt e óxidos metálicos MO_x (onde M pode ser Al, Si, Ti, Zr, Sn ou Ce). O objetivo foi o de estudar o papel de sinergia entre a Pt e o óxido metálico na reação de NO + CO, onde o CO reduz o NO. Prepararam catalisadores Pt/óxido metálico de forma que minimizaram as diferenças na dispersão e no tamanho de partícula da Pt nas diversas amostras, ou seja, estas características foram muito semelhantes mesmo para óxidos diferentes.

O melhor resultado encontrado na redução do NO foi utilizando o catalisador Pt/SiO₂, enquanto que a amostra Pt/TiO₂ mostrou-se inativa para essa reação. Este resultado é diferente dos reportados anteriormente, em que o sistema Pt/TiO₂ é o mais ativo. Esta diferença nos resultados encontrados é atribuída ao diferente método de preparo da amostra, que leva a diferentes dispersões da Pt, bem como a diferentes tamanhos de partícula. Além disso, o estado de oxidação do metal pode ser diferente.

Verificaram que a reação de redução do NO depende fortemente do óxido metálico utilizado. Para condições em que a quantidade de Pt é a mesma, e existe uma diferença mínima entre o tamanho de partícula das amostras, as propriedades catalíticas variam com a combinação feita entre a Pt e o óxido metálico, ou seja, a propriedade catalítica da Pt depende do óxido utilizado. Este trabalho mostra que, em função do controle possibilitado pela deposição por *sputtering*, foi possível verificar a influência do óxido metálico na reação estudada.

Outra forma de preparar nanopartículas de Au em uma matriz de alumina é através da deposição simultânea do metal e do óxido, conforme preparado por GARCÍA-SERRANO (2003). Para preparar o nanocomposto, constituído de pequenas partículas de metal embebidas na alumina, colocaram pequenos fios de Au sobre a superfície do alvo de alumina, de tal forma que ocorra o *sputtering* simultâneo de ambos os materiais sobre um suporte de vidro. Obtiveram nanopartículas de Au distribuídas uniformemente na matriz de alumina, com tamanho médio variando de 3.2 a 46 nm, dependendo da temperatura de tratamento térmico a que foram submetidas as amostras. Para um tratamento térmico a 600 °C as partículas de Au agregaram-se em partículas com tamanho médio entre 25 e 46 nm.

Nanopartículas geralmente apresentam propriedades distintas das apresentadas pelos materiais mássicos. Muitas destas propriedades apresentam forte dependência do seu tamanho e forma.

Conforme discutido nos parágrafos anteriores, a tecnologia de plasma pode ser utilizada com sucesso para o preparo de partículas metálicas com propriedades catalíticas. Da mesma forma é possível preparar uma série de óxidos com propriedades catalíticas distintas, bem como ligas metálicas podem ser depositadas. Óxidos como Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , CaO , MgO podem ser preparados por técnicas de plasma. (KIZLING e JARÁS, 1996)

AMRANI e HAMZAOU (2004) utilizaram um processo de *sputtering* reativo para depositar filmes de ZnO. Utilizaram uma mistura de Ar e O_2 e bombardearam um alvo de ZnO para depositar os filmes. Verificaram que, dependendo da pressão de operação o filme depositado apresenta uma orientação cristalográfica distinta. Ou seja, os parâmetros de ajuste do plasma podem permitir o controle da orientação cristalográfica do filme formado.

KAWABE *et al* (2001) prepararam filmes de SnO_2 utilizando um *sputtering* RF em atmosfera reativa. De acordo com os parâmetros de operação, os filmes apresentaram morfologias distintas, sendo que um deles apresentou estrutura densa enquanto que outro apresentou estrutura colunar. O filme com estrutura densa apresentou maior reatividade para a reação de oxidação do metano do que o filme colunar. Verificaram que a oxidação foi afetada pela morfologia do filme, pois espécies adsorvidas na superfície mostraram-se dependentes da estrutura.

ZHANG *et al* (2004) utilizaram o método de *magnetron sputtering* para depositar filmes de TiO_2 dopados com Cu, com a finalidade de estudar as propriedades fotocatalíticas do material obtido. Utilizaram uma mistura de Ar e oxigênio para realizar o *sputtering* simultâneo de dois alvos, um de Ti e outro de Cu. Colocaram pequenos pedaços de Cu sobre o alvo de Ti e, variando o tamanho dos pedaços de cobre, alteraram a composição do filme. Os filmes apresentaram propriedades fotocatalíticas distintas, dependendo da quantidade de cobre no filmes.

VISINESCU *et al* (2005) também utilizaram um *sputtering (dc magnetron)* reativo de alvos de Ti e Ni para preparar catalisadores para a degradação fotocatalítica da acetona. Utilizaram uma mistura de Ar e H_2O para fazer as deposições. A dopagem com o Ni elevou a atividade catalítica dos filmes de titânio em 60%, sendo que o nível de dopagem depende da forma de preparo do catalisador.

A deposição de metais com atividade catalítica, dispersos em uma matriz de carbono é uma outra alternativa para a produção de partículas metálicas nanométricas. Neste tipo de deposição, o gás utilizado para fazer o *sputtering* do alvo é polimerizável, como por exemplo o metano e a técnica é conhecida por *sputtering* reativo. Íons formados durante o plasma servem para ejetar material do alvo metálico, mas como são polimerizáveis, também levam à deposição de carbono, geralmente DLC (*Diamond-like carbon*).

Estes filmes são chamados Me-DLC, onde Me é o metal (Me pode ser Au, Cr, Cu, Fe, Nb, Ni, Pt, Si, Sn, Ta, Ti e W). A maior parte dos trabalhos que vêm sendo publicados mostram que a incorporação de metais na estrutura dos filmes DLC melhora as propriedades mecânicas dos filmes. Menores valores de tensão interna e melhores adesões aos substratos são reportados. Propriedades elétricas também podem ser modificadas de forma controlada.

Como exemplos, pode-se citar os trabalhos de WANG-yu, WU e TING, JYH-MING (2002) e TING, JYH-MING e LEE (2002), que depositaram partículas de Pt menores que 5 nm em uma matriz de carbono através de um *sputtering* de um alvo de Pt utilizando uma mistura de metano e argônio. A estrutura do filme depende de uma série de fatores, como a pressão, a razão entre os gases, a potência aplicada e distância entre os eletrodos. Verificaram que a Pt distribuiu-se uniformemente na matriz de carbono, apresentando formatos esféricos.

Todos estes trabalhos mostram que as técnicas físicas de deposição proporcionam uma grande versatilidade no que diz respeito ao preparo de partículas metálicas. Uma série de propriedades das partículas pode ser controlada, dependendo dos parâmetros de deposição, além disso, em determinados casos, as técnicas físicas apresentam vantagens em relação aos métodos convencionais de preparo. Por exemplo, pode-se citar as deposições feitas na superfície de membranas. Uma vez que não se faz necessária a metalização da área interna presente na fibra, a metalização por *sputtering* parece ser a mais adequada para a deposição de uma fase ativa na superfície externa de fibras ocas de carbono quando se objetiva o desenvolvimento de membranas catalíticas.

Tendo em vista o que foi descrito nos parágrafos anteriores verifica-se que o tratamento da superfície externa das fibras ocas de carbono utilizando plasma de oxigênio deve levar a modificações químicas e morfológicas. A metalização por *sputtering* de um alvo de Pt desta superfície modificada deve levar a uma interação distinta entre o metal e o suporte de carbono. Desta forma, o principal objetivo do

presente trabalho consiste estudar o sistema Pt/C obtido através da modificação da superfície de fibras ocas de carbono utilizando plasma de oxigênio e posterior metalização por *sputtering*.

Tratamentos térmicos podem levar a uma modificação na morfologia dos agregados metálicos depositados sobre diversos suportes. Desta forma são realizados tratamentos térmicos nas amostras para avaliar as modificações químicas e morfológicas. Testes reacionais de reforma seca do etanol também serão discutidos.

CAPÍTULO III

Neste capítulo descreve-se as metodologias seguidas para a obtenção das fibras pirolisadas, bem como os procedimentos seguidos para as oxidações e metalizações dessas fibras utilizando-se a tecnologia de plasma. As seguintes técnicas foram empregadas para caracterizar as amostras: TPD (Termodessorção a Temperatura Programada); XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X); DRX (Difração de Raios-X); FRX (Fluorescência de Raios-X); AFM (Microscopia de Força Atômica); MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura); Quimissorção de H₂, Espectroscopia Raman e testes reacionais .

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 PIRÓLISE CONTROLADA DE FIBRAS POLIMÉRICAS

Para o preparo das fibras de carbono, utilizou-se a pirólise controlada de fibras ocas poliméricas obtidas por BARBOSA-COUTINHO (2004) pelo método de inversão de fases, tendo como polímero base a poli(éter-imida) – PEI (ULMTEC® 1000, G.E.) e como aditivo a poli(vinil pirrolidona) (K90) – PVP (Fluka). No preparo das soluções o autor utilizou o solvente N-metil-2-pirrolidona – NMP (Aldric), numa composição mássica de 13/17/70 (PEI/PVP/NMP).

As pirólises das fibras ocas poliméricas foram realizadas em um reator tubular de quartzo (altura = 50cm; diâmetro interno = 2,65cm; volume = 276,8mL), inserido em um forno cilíndrico (32,5cm de comprimento) com controle de temperatura (controlador/programador, Therma - TH2031, termopar tipo K - cromel-alumel) e alimentação de ar ou N₂ com vazão constante de 1500 mL/min., ajustada por um rotâmetro (AALBORG Instruments, 102-05ST). Foram utilizadas 4 etapas distintas de aquecimento: (de acordo com a metodologia descrita por BARBOSA-COUTINHO, (2004)

- 1) Aquecimento das fibras ocas a uma taxa constante de 3 °C /min. até atingir 400 °C, em atmosfera de ar sintético;

- 2) As fibras ocas foram mantidas a 400 °C durante 1 hora em atmosfera de ar sintético;

3) Aquecimento de 3 °C /min. até a temperatura de 800 °C em atmosfera de N₂;) Amostras mantidas a 800 °C durante 1 hora em atmosfera de N₂. Após esta etapa as amostras permaneciam em atmosfera de N₂ durante o resfriamento até a temperatura ambiente.

4) Resfriamento em atmosfera inerte até a temperatura ambiente.

Durante este protocolo de aquecimento, diferentes reações geralmente ocorrem até a obtenção de fibras de carbono a partir do polímero precursor. Normalmente ocorrem reações de desidrogenação, ciclização e reticulação, levando à evolução de água, hidrogênio, CO, CO₂, metano, entre outros gases. Os mecanismos de pirólise de fibras poliméricas encontram-se descritos em detalhes nos trabalhos de BARBOSA-COUTINHO (2003 e 2004) e MOREIRA (2008).

Em determinados experimentos verificou-se a completa combustão das fibras, o que motivou a adaptação de um filtro na linha de gás inerte, constituído de peneira molecular, paládio e sílica, para garantir a ausência de oxigênio e umidade nesta linha. Este procedimento minimiza os riscos da presença de agentes oxidantes nas etapas térmicas em que as temperaturas são mais elevadas.

Colocou-se um máximo de 10 fibras ocas poliméricas em cada batelada de pirólise, pois com um número maior as fibras ficavam muito próximas podendo haver o contato entre elas, levando à formação de fibras ocas de carbono defeituosas. Verificou-se ainda que apenas a extensão das fibras que se encontravam dispostas na parte central do reator (forno) apresentavam-se adequadas para serem utilizadas. O material restante foi descartado pois não apresentava-se uniforme. A Figura 3.1 mostra as fibras antes e após a pirólise.

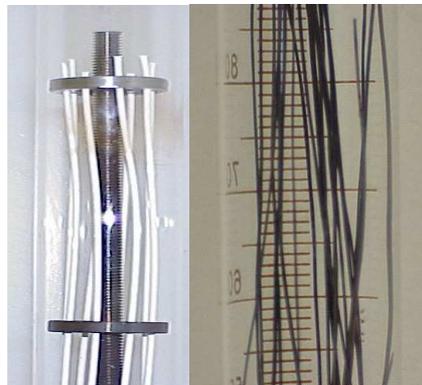
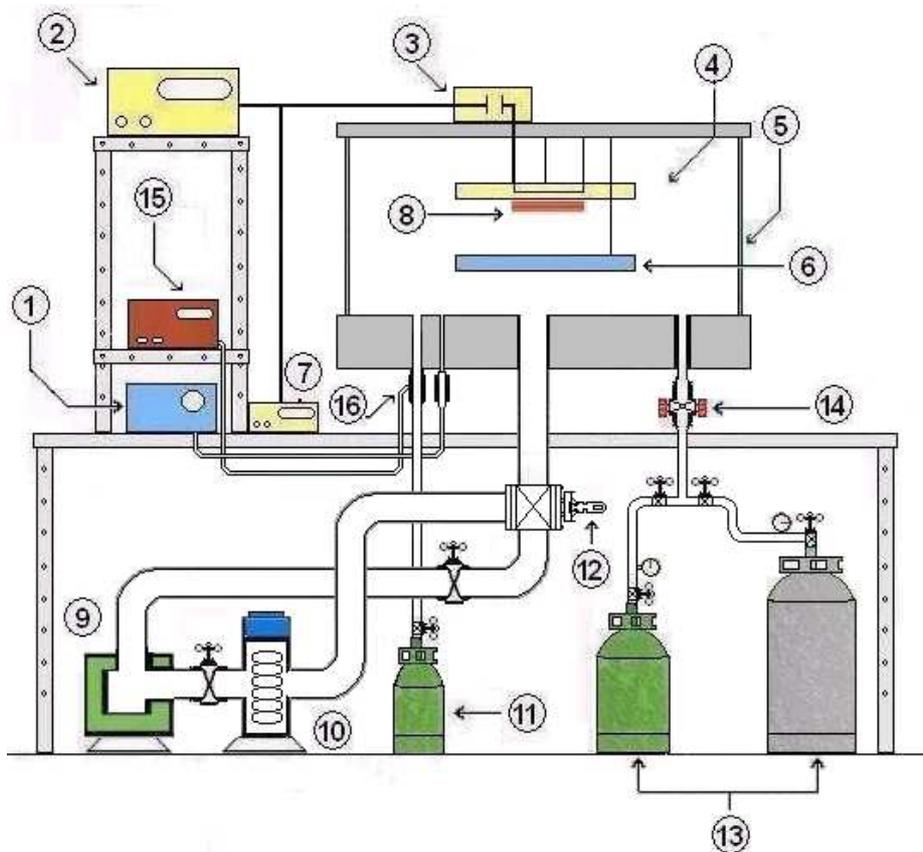


Figura 3.1: Fibras antes e após a pirólise (Foto de autoria de BARBOSA-COUTINHO, 2004)

3.2 OXIDAÇÃO POR PLASMA DAS FIBRAS OCAS DE CARBONO

Para oxidar as fibras ocas de carbono foi utilizado um sistema de descarga luminescente (*glow discharge*) de radiofrequência autopolarizada disponível no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - PEMM/COPPE/UFRJ.

A figura 3.2 representa esquematicamente o sistema utilizado.



- | | |
|--|--|
| 1 – Medidor de pressão | 9 – Bomba mecânica |
| 2 – Fonte de RF | 10 – Bomba difusora |
| 3 – Casador de impedância | 11 – Cilindro com gás precursor |
| 4 – Eletrodo – Catodo | 12 – Válvula principal |
| 5 – Câmara do tipo Campânula | 13 – Cilindros com gases precursores |
| 6 – Eletrodo – Anodo | 14 – Válvula manual |
| 7 – Voltímetro | 15 – Controlador da válvula automática |
| 8 – Substrato (fibras ocas de carbono) | 16 – Válvula automática |

Figura 3.2: Esquema do sistema utilizado para a deposição de filmes e ataques por plasma.

Trata-se de um reator da marca Varian, com um sistema de descarga luminescente por radiofrequência. Consiste basicamente de uma câmara de vácuo do tipo campânula, no interior da qual estão montados dois eletrodos circulares de aço inoxidável planos e paralelos, com área aproximada de 370 cm² espaçados entre si aproximadamente 3 cm.

O eletrodo superior, no caso o catodo, é alimentado pela fonte de radiofrequência de 13,56 MHz, enquanto que o inferior, o ânodo é aterrado. Antes de ativar o plasma, é realizado vácuo no interior da câmara. Para tal, o sistema conta com uma bomba mecânica acoplada a uma bomba difusora. Primeiramente, bombeou-se o sistema utilizando a bomba mecânica até que a pressão atingisse em torno de 10⁻² Pa. Após atingir este patamar de pressão, a bomba difusora foi ligada, sendo que o sistema foi bombeado até que uma pressão de base de 10⁻⁵ Torr fosse atingida.

Uma vez atingido o vácuo no interior da câmara, o gás oxigênio ultrapuro (99,99%) fornecido pela empresa White Martins foi admitido até que a pressão chegasse a 8 Pa. A admissão desse gás foi feita através de uma válvula manual. Após a admissão do gás, aguardou-se alguns instantes de modo que a pressão interna ao reator estabilizasse.

Para iniciar o plasma a fonte geradora de RF de 13.56 MHz, foi acionada até uma determinada potência, à qual está associada uma tensão de autopolarização V_b (*self bias*) desejada, que é medida entre os eletrodos. Nestas condições de operação inicia-se uma descarga luminescente (plasma), que leva à modificação das propriedades superficiais de amostras expostas no catodo, no caso as fibras ocas de carbono, uma vez que estas fibras são bombardeadas por uma série de espécies altamente energéticas, tais como íons, átomos e elétrons.

Plasmas utilizando oxigênio levam à oxidação das superfícies das fibras, devido à incorporação de uma série de grupos funcionais oxigenados, tais como álcoois, éteres e cetonas, além de modificarem a morfologia das superfícies.

Para a oxidação das amostras, a tensão de autopolarização, ou voltagem bias (V_b) e o tempo de ataque foram ajustados em três níveis:

$V_b = -30V$, durante 1 minuto, ou seja, as amostras foram obtidas em uma condição branda de oxidação. Esta amostra foi chamada de Fibra Plasma 1.

$V_b = -135V$, durante 2 minutos, sendo uma condição intermediária de oxidação. Esta amostra foi chamada de Fibra Plasma 2.

$V_b = -240V$, durante 3 minutos, sendo a condição de oxidação mais agressiva utilizada. Esta amostra foi chamada de Fibra Plasma 3.

Os valores de Voltagem bias utilizados foram baseados em trabalho anterior (VON MÜHLEN, 2004), onde superfícies de filmes de carbono amorfo nitrogenado foram modificados com plasma de oxigênio. Foi realizado ainda um planejamento experimental, de forma que se fixou como condição mais agressiva de ataque a voltagem a $V_b = -240V$ por 3 minutos.

Para garantir a homogeneidade das oxidações utilizou-se um porta-amostra para prender as fibras no reator sendo que, para cada experimento, toda a extensão externa das fibras foi oxidada. Para uma amostra oxidada por 1 minuto, por exemplo, as fibras ocas de carbono foram fixadas sobre o catodo, sendo que um lado permanecia em contato com o eletrodo e o outro lado permanecia em contato com a superfície livre que ficava efetivamente exposta ao plasma. Terminada a primeira etapa da oxidação, a câmara foi aberta e o porta-amostra contendo as fibras ocas de carbono foi girado, de forma que a superfície das fibras que antes estava em contato com o eletrodo foi colocada exposta à superfície livre, que fica efetivamente exposta ao plasma durante a oxidação. Feito isto, nova oxidação durante 1 minuto foi efetuada de forma a homogeneizar as modificações químicas superficiais.

Foram oxidadas, em cada experimento, de 10 a 15 fibras, cujo comprimento situava-se entre 3 e 10 cm.

3.3 METALIZAÇÃO DAS FIBRAS OXIDADAS

Assim como a oxidação superficial, a metalização das superfícies das fibras também pode ser feita utilizando-se a tecnologia de plasmas. Uma técnica bastante utilizada em metalizações de superfícies é o *sputtering*. Neste caso, íons gerados devido a uma diferença de potencial aplicada entre dois eletrodos são acelerados em direção ao catodo, constituído de um alvo de alta pureza. A superfície do alvo é submetida a um bombardeio destes íons, geralmente Ar^+ , de forma que átomos desse alvo são ejetados, devido à transferência de momentum, e difundem através do reator até depositar sobre o suporte, afixado, neste caso, sobre o anodo. É possível depositar partículas nanométricas de metais bem como de óxidos e carbetos utilizando esta tecnologia.

As amostras foram metalizadas através da técnica de *sputtering*, em um Quick Auto Coater da JEOL (JFC-1500), acoplado a uma bomba mecânica (ULVAC, G-20D). Utilizou-se um alvo de platina de 50mm de diâmetro e diferença de potencial de 1kV (0-20mA) entre o alvo (catodo) e a base (anodo), sobre a qual foram colocadas as amostras a serem metalizadas. As amostras foram colocadas em uma placa de Petri e metalizadas, sendo homogeneizadas em intervalos regulares, conforme descrito por BARBOSA-COUTINHO (2004). Utilizou-se argônio para gerar o plasma. A Figura 3.3 mostra o metalizador utilizado.

Para cada experimento, foram metalizadas de 10 a 30 fibras.



Figura 3.3: Vista equipamento utilizado para efetuar as metalizações. Quick Auto Coater da JEOL (JFC-1500).

As seguintes amostras foram geradas após as metalizações:

2% Pt/Fibra Branco

2% Pt/Fibra Plasma 1 (amostra oxidada por 1 minuto, $V_b = -30V$, com 2% nominal de Pt)

2% Pt/Fibra Plasma 2 (amostra oxidada por 2 minutos, $V_b = -135V$, com 2% nominal de Pt)

2% Pt/Fibra Plasma 3 (amostra oxidada por 3 minutos, $V_b = -240V$, com 2% nominal de Pt)

0.1 %Pt/Fibra Plasma 3 (amostra oxidada por 3 minutos, $V_b = -240V$, com 0.1% nominal de Pt)

0.5 %Pt/Fibra Plasma 3 (amostra oxidada por 3 minutos, $V_b = -240V$, com 0.5% nominal de Pt)

3.4 AVALIAÇÃO DAS OXIDAÇÕES

3.4.1 DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA - TPD

Com o objetivo de avaliar as oxidações realizadas, empregou-se a técnica de TPD (*Thermo Programed Dessorption*). Nesta técnica a amostra é submetida a um aquecimento a uma taxa constante, em atmosfera inerte, sendo que os produtos da decomposição térmica da amostra são acompanhados por um espectrômetro de massa. Os produtos de maior interesse no caso das amostras oxidadas são CO (acompanhado pelo sinal correspondente à massa $m/e = 28$) e CO₂ (acompanhado pelo sinal correspondente à massa $m/e = 44$), uma vez que estes compostos estão relacionados à estabilidade térmica dos grupos funcionais presentes em amostras de carbono. De um modo geral, grupos funcionais que evoluem a CO (como éteres e carbonilas) são mais estáveis termicamente do que os grupos que evoluem a CO₂ (como carboxilas). Desta forma, a relação CO/CO₂ pode nos fornecer um indicativo da estabilidade térmica dos grupos funcionais incorporados.

As análises foram realizadas em uma Unidade de Testes Multipropósito, acoplada a um Espectrômetro de Massas Balzers com quadrupolo Prisma QMS 200.

Para cada experimento foram utilizadas aproximadamente 60 mg de fibras, sendo que foi realizado um pré-tratamento nas amostras, sob atmosfera de He, a uma vazão de 30 mL/min. a 150 °C, por duas horas, seguido de um resfriamento até a temperatura ambiente. Apesar desse pré-tratamento é possível que nem todos os gases e umidade adsorvidos nas amostras sejam totalmente removidos.

O aquecimento da amostra, em atmosfera de He foi feito a uma taxa de 10 °C /min. até 800 °C, com uma vazão de gás de 30 mL/min., permanecendo nessa temperatura até o retorno à linha de base dos sinais acompanhados.

Cabe ressaltar que a técnica de TPD consiste em uma análise de *bulk*, ou seja, não há como fazer uma distinção quanto à localização dos grupos funcionais, uma vez que toda a amostra sofre o aquecimento e os produtos de decomposição são provenientes de toda a extensão da amostra, não somente da superfície externa, exposta aos ataques por plasma. Como as fibras são ocas, os produtos de decomposição, provenientes da superfície interna das mesmas também são acompanhados, bem como os produtos provenientes do interior de poros com acesso à superfície.

3.4.2 ESPECTROSCOPIA FOTOELÉTRONS DE RAIOS X - XPS

Dando continuidade aos estudos das oxidações realizadas, utilizou-se a técnica de XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*). Esta técnica permite determinar a composição química superficial das fibras antes e após as oxidações, proporcionando um estudo mais preciso no que diz respeito a modificações superficiais, já que os resultados são representativos das primeiras camadas atômicas da superfície das amostras.

Estas análises foram feitas no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Super Superfícies no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - PEMM/COPPE utilizando-se um analisador de energia hemisférico (SPECS PHOIBOS) com uma fonte de raios-X (SPECS XR50) com radiação $AlK\alpha$ de 1486,6 eV a uma potência de 200-250 W (12,5 kV, 16-20 mA). A pressão na câmara ficou na ordem de 10^{-9} torr e as amostras foram analisadas sem *sputtering* (desbaste superficial).

As modificações químicas superficiais devidas aos ataques com plasmas de oxigênio podem ser identificadas mediante a deconvolução do pico do C1s. Para tal efetuou-se um procedimento de correção de carga, utilizando-se como pico padrão o pico do C1s, sendo a energia relacionada a esse fotoelétron de 284,6 eV e correspondendo a ligações do tipo C-C. A energia de ligação referente ao pico O1s foi de aproximadamente 532 eV. Para a identificação dos grupos funcionais oxigenados foram utilizadas as seguintes energias relacionadas ao envelope do C1s: 286 eV para a ligação C-O, correspondendo a grupos tais como álcool e éter, 287,4 eV para a ligação C=O, correspondendo a grupos do tipo aldeído e cetona e 288,8 eV para a ligação O-C=O correspondendo a funções carboxílicas. (VASQUEZ-BORUCKI, 2001, MÉDARD, 2002)

Para cada análise foram utilizadas aproximadamente 5 fibras que foram presas ao porta-amostra uma ao lado da outra.

3.5 AVALIAÇÃO DAS METALIZAÇÕES

3.5.1 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X - XPS

A metalização das amostras com Pt também foi avaliada por XPS. O mesmo equipamento utilizado para avaliar as oxidações foi utilizado para avaliar as metalizações. Foi realizada a deconvolução do pico da Pt 4f de modo que a posição de

cada banda da Pt 4f e o deslocamento dos dupletos fosse coerente com cada espécie presente, uma vez que espécies oxidadas de Pt foram encontradas. O pico da Pt 4f_{7/2} no seu estado metálico corresponde a uma energia de ligação de aproximadamente 71,2 eV, enquanto que para o óxido PtO este valor é de aproximadamente 72,2 eV e para o óxido PtO₂ este valor é da ordem de 74,2 eV (KURIBAYASHI, 2001). Os valores de energia de ligação encontrados na literatura para os óxidos apresentam alguma variação.

3.5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X - DRX “*in Situ*”

A determinação do tamanho médio dos cristalitos de platina foi realizada através da difração de Raios-X *in situ* utilizando um difratômetro Rigaku DMAx 2200 PC equipado com monocromador de grafite, utilizando radiação Cu K α (40KV e 40mA). O tamanho médio dos cristalitos (d) pode ser relacionado com o alargamento do sinal que ocorre na presença de partículas nanométricas. Utilizou-se o pico referente ao plano (111) da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt em torno de $2\theta \sim 39^\circ$ e empregou-se a equação de Scherrer (4.1); entretanto, se as partículas são muito diminutas, o método torna-se insensível (BOND, 1987).

$$d = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (4.1)$$

onde:

d = tamanho médio dos cristalitos

K = constante de Scherrer (0,89)

$\beta_{1/2}$ = largura do pico de difração a meia altura (em radianos)

θ = ângulo de incidência de Raios – X (ângulo de difração)

λ = comprimento de onda da radiação utilizada (1,5418 Å)

Cada amostra foi aquecida até 600 °C na taxa de 10 °C/min. em atmosfera inerte, permanecendo cerca de 30 minutos nas seguintes temperaturas: 25, 200, 300, 400, 500, 600 °C.

Para cada análise foram necessárias em torno de 4 fibras, com aproximadamente 3 cm de comprimento.

3.5.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X – FRX

O teor metálico dos catalisadores foi determinado por medidas de FRX (Fluorescência de Raios-X), utilizando-se um Espectrômetro Sequencial RIGAKU (RIX 3100) com tubo de Rh

Utilizou-se aproximadamente 100 mg de amostra, que foi moída e diluída em grafite para que se conseguisse o empastilhamento do material.

3.5.4 QUIMISSORÇÃO DE HIDROGÊNIO

A área metálica e dispersão dos catalisadores foram determinadas por quimissorção estática de H₂ em um aparelho ASAP 2000C (Micromeritics). A amostra foi pré-tratada a 150 °C por 1 hora, sob vácuo, sendo resfriada a 35°C. Nesta temperatura foram levantadas as isotermas de adsorção de H₂.

Considerando-se uma estequiometria de adsorção de uma molécula de H₂ para cada dois átomos de Pt e que a Pt, apresentando uma massa molar de 195,090 g/mol, ocupa uma área de 0,0800 nm²/átomo, pode-se obter a área metálica do catalisador pela equação 4.2. A dispersão pode ser obtida pela equação 4.3.

$$\text{Área}(m^2 / g_{Pt}) = \frac{\text{volume de H}_2 \text{ adsorvido} * \text{fator estequiométrico} * \text{área ocupada por átomo de Pt}}{\text{Teor de Pt total} * \text{massa do catalisador}} \quad (4.2)$$

$$\text{Dispersão} (\%) = \frac{\text{Massa Molecular da Pt} * \text{Volume de H}_2 \text{ adsorvido} * \text{Fator estequiométrico}}{\text{Teor de Pt Total}} \quad (4.3)$$

Para a medida de área metálica foram utilizadas aproximadamente 300 mg de amostra.

3.6 AVALIAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES MORFOLÓGICAS

3.6.1 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA - AFM

A Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) é uma das técnicas de imageamento mais recentes no estudo de superfícies. As imagens são geradas por medidas das forças de atração e repulsão entre a superfície da amostra e uma ponta que varre a superfície por intermédio de um sistema de cerâmicas piezoelétricas, com deslocamento nos eixos x, y e z, de forma que é possível obter imagens tridimensionais da amostra.

Um microscópio de força atômica da marca TopoMetrix, modelo Accurex IIL disponível no Laboratório de Filmes Finos (PEMM/COPPE), foi utilizado para caracterizar a morfologia das fibras antes e após as oxidações/metalizações. Foram feitas imagens da topografia das amostras, bem como imagens utilizando o canal *Internal Sensor* que fornece uma “imagem de erro”, representando a topografia das superfícies das fibras.

As imagens foram feitas utilizando-se o modo de não contato, em áreas que variaram entre de $20 \mu m \times 20 \mu m$, até $0.5 \mu m \times 0.5 \mu m$. Após a aquisição, as imagens foram tratadas utilizando-se o *software Topospm*.

Para fazer as imagens, prendeu-se uma fibra em fita dupa-face, que por sua vez estava presa sobre uma placa de vidro.

3.6.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

As imagens de MEV foram obtidas no microscópio Nova Nanolab 600, disponível na Divisão de Metrologia de Materiais - INMETRO, que combina um feixe de íons focalizado e a alta resolução do microscópio eletrônico de varredura com filamento de emissão de campo MEV-FEG. O microscópio é também equipado com um sistema de deposição de Pt e um micromanipulador de amostras. O FIB (utiliza um feixe de íons de Ga altamente focalizado para varrer a superfície da amostra. Através da utilização de altas correntes, o feixe de íons causa *sputtering* através da amostra, onde amostras de seção transversal, abaixo da superfície da amostra podem ser preparadas. Ao varrer a superfície da amostra com correntes mais baixas, elétrons secundários (ou íons secundários) podem ser detectados e imagens de varredura podem ser formadas. O

FIB pode realizar *milling* de secções muito finas (~ 100 nm) permitindo a preparação de amostras para a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Além disso, imagens de varredura de alta resolução usando um feixe de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) podem ser obtidas com o auxílio de um estágio motorizado com 5 eixos de movimentação: x, y, z, inclinação (*tilt*) e rotação.

3.6.3 MICROSCOPIA RAMAN

Os experimentos foram realizados no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – IF/UFRGS. Trata-se de um sistema para microespectroscopia Raman construído no laboratório a partir de um microscópio Olympus com um filtro Super Notch Plus da Kaiser, um monocromador da Jobin Yvon e um detector do tipo CCD (*charged coupled device*) refrigerado a nitrogênio líquido da EG&G. Foi utilizado um laser de HeNe com potência na faixa de 10 mW como fonte de excitação.

3.7 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica do sistema Pt/C sintetizado, tratamentos térmicos foram realizados em atmosfera inerte e em atmosfera reativa. Os tratamentos em atmosfera inerte foram realizados em fluxo de He com uma vazão de 30 mL/min, ocorrendo o aquecimento da amostra na taxa de 10 °C/min. Cada amostra foi aquecida até 600 °C na taxa de 10 °C/min. em atmosfera inerte, permanecendo cerca de 30 minutos nas seguintes temperaturas: 25, 200, 300, 400, 500, 600 °C. Os tratamentos térmicos em atmosfera reativa foram realizados de forma semelhante, mas neste caso as amostras foram expostas a uma atmosfera de etanol/vapor d'água, numa proporção molar de 1:3, simulando uma reação de reforma com vapor d'água.

3.8 TESTES REACIONAIS

Par avaliar o desempenho, estabilidade e atividade do sistema Pt/C sintetizado, foram realizados testes reacionais de reforma do etanol com CO₂ para a geração de hidrogênio.

Os testes foram realizados em uma Unidade de Testes Multipropósito equipada com um saturador, controladores de fluxo mássico (Matheson), acoplada a um espectrômetro de massa Balzers com quadrupolo Prisma QSM 200, sendo realizada a injeção de pulsos dos reagentes (mistura de CO₂ e etanol) em diferentes temperaturas. Foi adotada a seguinte metodologia:

- 1- Pré-tratamento: Para cada experimento cerca de 60 mg de fibras, foram pré-tratadas sob atmosfera de He, a uma vazão de 30 mL/min. até 150 °C, permanecendo nesta temperatura por duas horas, seguido-se um resfriamento até a temperatura ambiente.
- 2- Pulsos de etanol: Foram realizados pulsos de etanol para avaliar a estabilidade térmica do etanol na presença da amostra Fibra Branco nas temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C e novamente a 500 °C.
- 3- Reforma com CO₂: Foram realizados pulsos de etanol na faixa de 500°C a 700 °C utilizando uma mistura de 10% de CO₂/He como gás de arraste. Ao final de cada experimento novos pulsos a 500 °C foram realizados com o objetivo de avaliar a desativação da fase ativa. Os testes foram realizados em amostras com diferentes teores da fase ativa (amostra 0,1% Pt/Fibra Plasma 3, 0,5% Pt/Fibra Plasma 3 e 2% Pt/Fibra Plasma 3), para avaliar a influência do seu teor na reação.

CAPÍTULO IV

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho. As modificações químicas decorrentes de tratamentos por plasma de oxigênio realizadas na superfície das fibras ocas de carbono são avaliadas utilizando-se as técnicas de TPD, XPS e EDS. Sobre as superfícies modificadas foi depositada a fase ativa utilizando a técnica de sputtering de um alvo de Pt, sendo que a dispersão, homogeneidade e estabilidade térmica dos agregados depositados foi analisada. A identificação da natureza química das espécies presentes na superfície foi realizada com o auxílio das técnicas de XPS e EDS. Resultados de DRX “in situ” indicaram uma maior estabilidade térmica da fase metálica neste sistema, quando comparada com os sistemas Pt/fibra oca de carbono preparados anteriormente pelo grupo. Acredita-se que este melhor desempenho é devido às modificações na morfologia superficial das fibras decorrentes dos tratamentos, uma vez que foi verificado um aumento da rugosidade superficial, bem como devido à incorporação de uma série de grupos funcionais oxigenados após os tratamentos. Medidas de FRX e quimissorção de H₂ foram aplicadas para calcular a dispersão e a área metálica da fase ativa para o caso em que foi realizada a metalização com 2% de Pt em massa nominal. A morfologia das fibras antes e após tratamento térmico foi investigada utilizando-se a técnica de AFM e MEV. A Microscopia Raman também foi empregada para avaliar as modificações da estrutura da fibra devido aos ataques por plasma e devido a tratamentos térmicos realizados nas amostras metalizadas. Imagens de MEV e AFM mostraram a presença de agregados da fase ativa depositados de forma homogênea e em escala nanométrica. Testes de reatividade, realizados com o intuito de verificar o desempenho catalítico do sistema Pt/fibra oca de carbono frente a reação de reforma do etanol com CO₂ mostraram que houve uma conversão total do etanol a temperaturas da ordem de 500 °C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TRATAMENTO POR PLASMA PARA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DAS FIBRAS OCAS DE CARBONO

Fibras ocas de carbono foram obtidas através de um processo de pirólise controlada de fibras poliméricas de PEI/PVP, conforme descrito na seção 3.1, sendo que as condições adequadas para a obtenção das fibras foram estabelecidas nos trabalhos de anteriores (BARBOSA-COUTINHO 2003 e 2004 e MOREIRA 2008). A superfície externa das fibras ocas de carbono foi tratada com plasma de oxigênio, com o objetivo de modificar as propriedades superficiais das fibras para promover uma maior interação entre o suporte e a fase ativa posteriormente depositada por *sputtering* de um alvo de Pt. Modificações químicas e morfológicas foram verificadas em decorrência do tratamento por plasma de oxigênio.

4.1.1 AVALIAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DECORRENTES DOS TRATAMENTOS POR PLASMA

Diversos autores têm estudado a interação entre a Pt e o suporte de carbono com o objetivo de melhorar a estabilidade térmica da fase ativa, uma vez que processos de sinterização do metal são observados devido ao aumento da temperatura. Uma forma de prevenir os efeitos de coalescimento da Pt depositada em superfícies de carbono consiste em promover uma maior fixação do metal através da inserção de grupos funcionais oxigenados à superfície do suporte, que funcionam como centros de ancoragem da Pt. No entanto, não há consenso a respeito dos benefícios do emprego desta estratégia (MOREIRA, 2004; COLOMA, 1997; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 1998; VERDE, 2004; PRADO-BURGUETE, 2004).

A maioria dos pré-tratamentos, reportados utiliza oxidações em soluções aquosas como H_2O_2 , HNO_3 ou oxidações em atmosferas com CO_2 ou O_2 a elevadas temperaturas, levando à formação de grupos oxigenados como carboxilas, carbonilas, fenóis e lactonas, entre outras, na superfície do carbono. Os tratamentos convencionais geralmente consomem energia, demandam tempo e podem causar danos à superfície dos suportes, o que motiva o estudo de novas formas de oxidação superficial.

Desta forma as fibras de carbono obtidas por pirólise foram atacadas utilizando-se plasma de oxigênio objetivando a incorporação de grupos oxigenados estáveis na sua superfície. Ressalte-se ainda que modificações estruturais decorrentes do ataque por plasma são esperadas, e também serão abordadas no presente trabalho.

Para a avaliação das oxidações as seguintes amostras foram preparadas: Fibra Branco; Fibra Branco Vácuo (amostra pré-tratada em vácuo); Fibra Plasma 1 (amostra oxidada em plasma de oxigênio a $V_b = -30V$, durante 1 minuto, ou seja, uma condição branda de ataque); Fibra Plasma 2 (ataque com oxigênio a $V_b = -135V$, durante 2 minutos), constituindo-se uma condição intermediária de ataque) e Fibra Plasma 3 (amostra oxidada em plasma de oxigênio a $V_b = -240V$, durante 3 minutos, uma condição mais agressiva).

Com relação à incorporação de grupos funcionais oxigenados em superfícies de carbono, sabe-se que, dependendo de sua natureza química, os mesmos podem ser termicamente instáveis, decompondo-se em temperaturas relativamente baixas ($\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$), enquanto que outros são mais estáveis, suportando temperaturas mais elevadas ($\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$). Acredita-se que a presença de grupos oxigenados estáveis termicamente, que se decomponham na faixa entre 600 e $800\text{ }^\circ\text{C}$, deve ser benéfica no sentido de aumentar a estabilidade térmica do sistema Pt/C.

Desta forma a identificação dos grupos oxigenados incorporados é de fundamental importância quando o objetivo é avaliar os efeitos da oxidação das superfícies de carbono nos processos de sinterização da Pt, uma vez que após os ataques as superfícies oxidadas foram metalizadas e tratadas termicamente. As técnicas de TPD e XPS foram utilizadas para avaliar os grupos funcionais oxigenados incorporados.

4.1.1.1 TERMODESORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA - TPD

Com o objetivo de avaliar as oxidações realizadas, empregou-se a técnica de TPD, conforme descrito na seção 3.4.1. Acompanhando-se os sinais correspondentes às massas $m/e = 28$ (CO) e $m/e = 44$ (CO₂) pode-se ter um indicativo da natureza química dos grupos funcionais oxigenados incorporados durante as oxidações e, conseqüentemente, pode-se avaliar sua estabilidade térmica, uma vez que grupos funcionais que evoluem a CO (tais como éteres e carbonilas) são mais estáveis termicamente (e menos ácidos) do que os grupos que evoluem a CO₂ (tais como

carboxilas). Desta forma, pode-se utilizar a relação CO/CO₂ para avaliar a estabilidade térmica dos grupos funcionais incorporados .

Os gráficos da Figura 4.1 e Figura 4.2 apresentam, respectivamente, os perfis de TPD do CO e do CO₂ das amostras analisadas. As amostras Fibra Branco e Fibra Branco Vácuo, apesar de não terem sido submetidas a processos de oxidação por plasma apresentam a evolução de CO e CO₂, o que indica a presença de grupos oxigenados mesmo para as amostras que não foram oxidadas, sendo que estes compostos podem ser provenientes da estrutura mássica da fibra (*bulk*). Verifica-se um perfil de CO muito semelhante para todas as amostras analisadas, apresentando um pico de dessorção próximo a 800 °C.

No caso do perfil do CO₂ as amostras apresentaram um comportamento semelhante apenas no primeiro pico de dessorção que ocorre por volta de 300 °C. As amostras Fibra Branco e Fibra Plasma 3 apresentaram um segundo pico em aproximadamente 600 °C e 650 °C, respectivamente. Estes picos podem estar relacionados à presença, (em uma maior quantidade) de grupos oxigenados específicos nestas amostras. Por outro lado, estes picos podem ser devido a eventuais processos de difusão do CO₂ já adsorvido nas amostras, que podem ocorrer durante o aquecimento. Já para as amostras Fibra Branco Vácuo e Fibra Plasma 1, ao invés de um segundo pico pronunciado, verifica-se a apenas a ocorrência de um ombro após o primeiro pico de dessorção.

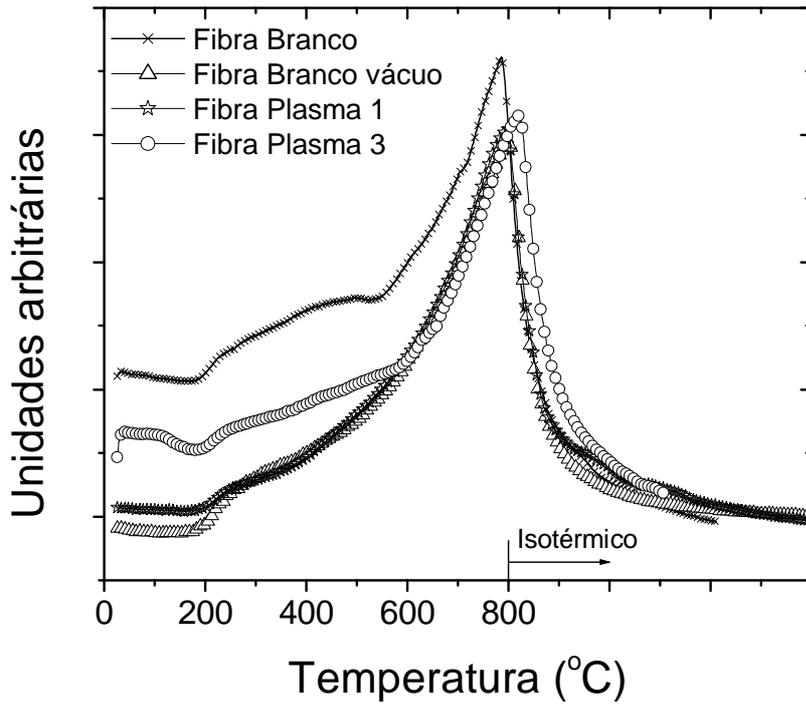


Figura 4.1: Perfil de evolução do CO em TPD de gás inerte até 800 °C

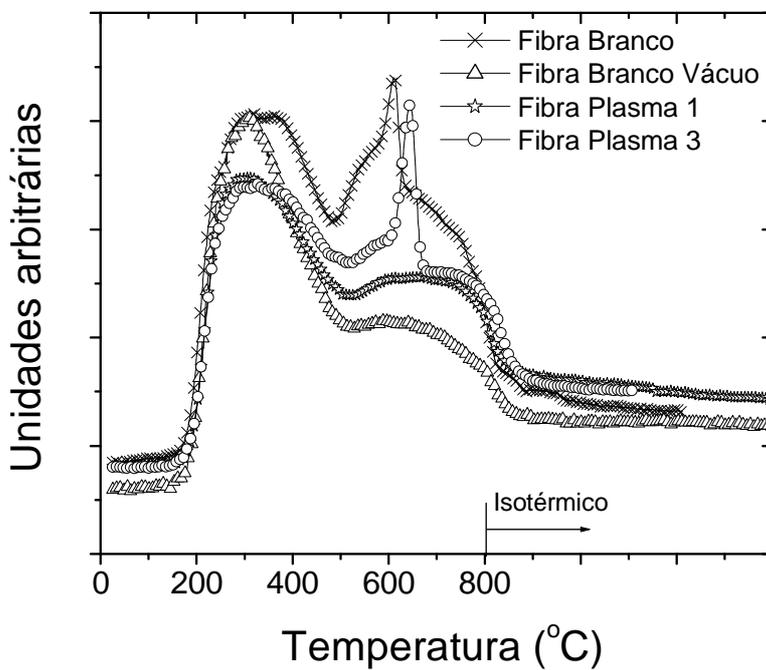


Figura 4.2: Perfil de evolução do CO₂ em TPD de gás inerte até 800 °C.

Integrando-se as curvas das Figuras 4.1 e 4.2, pode-se obter a quantidade de CO e CO₂ desorvido por massa de amostra. Estes dados aparecem listados na Tabela 4.1.

Cabe ressaltar que os gráficos representam apenas um comportamento qualitativo, não sendo possível ser conclusivo apenas pela análise dos mesmos.

Tabela 4.1: Quantificação de CO e CO₂. TPD com inerte até 800 °C

	CO ($\mu\text{mol/g}$)	CO ₂ ($\mu\text{mol/g}$)	CO/CO ₂
Fibra Branco	609	361	1,69
Fibra Branco Vácuo	680	295	2,31
Fibra Branco Vácuo (réplica)	696	251	2,77
Fibra Plasma 1 (O ₂ 30V 1 min.)	688	354	1,94
Fibra Plasma 3 (O ₂ 240V 3 min.)	521	244	2,13

Comparando-se os valores encontrados para as amostras oxidadas e não oxidadas verifica-se que os valores de CO e CO₂ são muito semelhantes, apresentando uma relação CO/CO₂ de aproximadamente 2.

A semelhança de comportamento, inferida pela análise qualitativa dos perfis de termodessorção e os valores das relações CO/CO₂, mostram que, dentro da margem do erro experimental, não há uma inserção significativa de grupos oxigenados nas amostras tratadas por plasma quando comparadas às amostras não tratadas.

É importante registrar que nossos dados diferem dos apresentados na literatura que apresenta uma série de trabalhos que utilizam dados de TPD para caracterizar oxidações de materiais de carbono (ROMÁN-MARTÍNEZ, 1994; COLOMA, 1997 a, b MOREIRA, 2004), mostrando que a técnica permite extrair informações quanto à quantidade, estabilidade e natureza dos grupos oxigenados. Cabe ressaltar que nestes trabalhos, as amostras são oxidadas via úmida e, desta forma, toda a estrutura do material sofre tratamento químico, enquanto que no presente trabalho apenas a superfície externa das fibras fica exposta ao ataque por plasma. Assim sendo, as oxidações se concentram na superfície externa da amostra, incorporando uma quantidade menor de oxigênio total, quando comparada a uma oxidação via aquosa realizada num suporte carbonáceo com elevada área superficial. Além disso, a quase totalidades dos resultados provêm de estudos realizados em materiais carbonáceos na forma de pó, com elevada área superficial e portanto distintos do estudado no presente trabalho.

4.1.1.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X – XPS

A técnica de TPD apresenta informação a respeito de toda a estrutura mássica da amostra. Já a técnica de XPS proporciona informações restritas às primeiras camadas da superfície da amostra originando informações diferentes e complementares à técnica de TPD, apresentadas no item anterior. Desta forma, dados de XPS foram utilizados com o objetivo de caracterizar a oxidação da superfície externa das fibras ocas de carbono.

A Figura 4.3 apresenta o espectro total de XPS das amostras Fibra Branco, Fibra Plasma 1 e Fibra Plasma 3. É possível verificar um aumento relativo no pico de oxigênio em decorrência dos tratamentos por plasma. Foi observada ainda a presença de substâncias diferentes do carbono e do oxigênio, como N, Si, Al e Ca, em pequenas quantidades quando comparadas ao carbono e ao oxigênio. A tabela 4.2 apresenta os dados da relação $O/(C+\text{outras substâncias})$ para estas amostras, assim como o valor da relação O/C para uma amostra de fibra moída oxidada através de um processo em fase aquosa, com o emprego de ácido nítrico (HNO_3) (amostra denominada Pó/ HNO_3). (Estes dados foram inseridos neste trabalho para efeitos de comparação, e são de autoria de MOREIRA, 2004). A normalização realizada objetivou uma melhor comparação entre os dados.

Analisando-se o gráfico da Figura 4.3 e os dados quantitativos da Tabela 4.2 pode-se constatar a oxidação superficial das amostras, utilizando a técnica de plasma. A relação O/C da amostra Pó/ HNO_3 , oxidada pelo processo aquoso apresenta uma relação O/C de aproximadamente 0.26. No caso da amostra Fibra/Plasma 1 o valor da relação $O/(C+\text{outras substâncias})$ este valor passa a ser de aproximadamente 0.31. Por sua vez, para amostra Fibra Plasma 3, este valor é de aproximadamente 0.32. Assim sendo, verificou-se que a oxidação por plasma levou a uma maior oxidação superficial quando comparada à oxidação realizada por meio de uma solução aquosa ácida.

A presença de substâncias diferentes do C e O é provavelmente decorrente de diferentes origens. Uma vez que a amostra Fibra Branco, sem tratamento apresenta em sua composição N, Ca e Si, além do C e O, é possível que a fibra polimérica, antes de ser pirolisada, contenha estas substâncias, por contaminação durante a etapa de fiação ou ainda, que tenha ocorrido a contaminação durante o processo de pirólise. Já para o caso das fibras oxidadas a contaminação também pode ter ocorrido nas etapas correspondentes ao manuseio do material, fixação em porta amostra e a própria oxidação.

A caracterização do material diferente de C e O foi feita pelo espectro de EDS das amostras quando foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o estudo das modificações morfológicas decorrentes dos tratamentos, conforme será apresentado mais adiante. Com relação ao O para a amostra Fibra Branco, é de se esperar a presença, de espécies adsorvidas no material, tais como CO, CO₂ e H₂O.

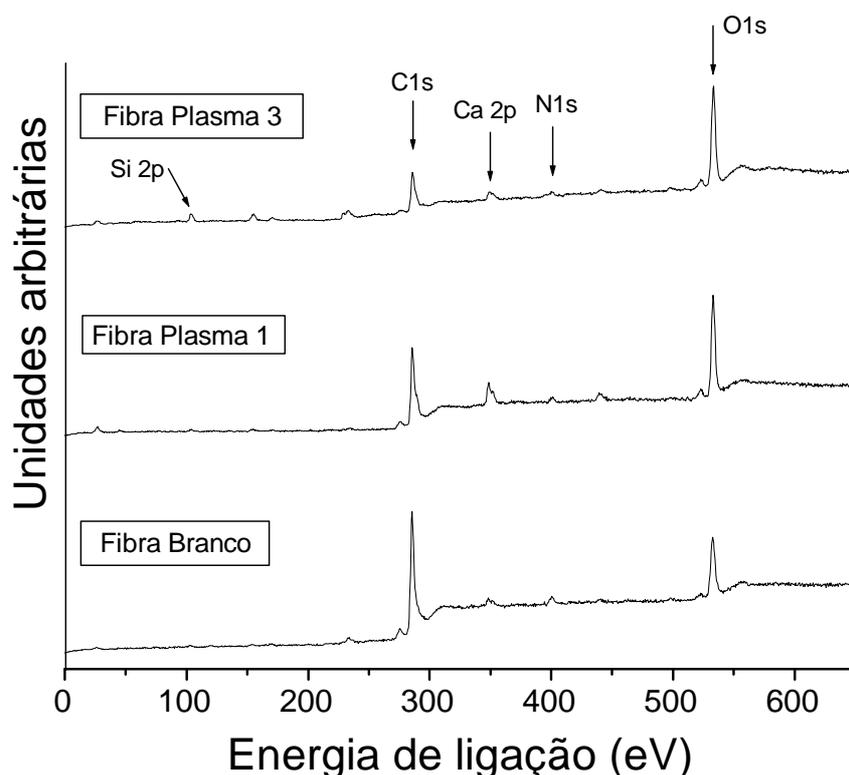


Figura 4.3: Espectro total das fibras antes e após ataques. Fibra Branco: sem ataque; Fibra Plasma 1: Ataque com plasma O₂, - 30V, 1 min; Fibra Plasma 3: O₂, - 240V, 3 min.

Com o objetivo de identificar os grupos funcionais oxigenados presentes na superfície das fibras decorrentes do tratamento por plasma, efetuou-se a deconvolução do pico do C1s, ajustando as energias de ligação nos valores descritos na seção 3.4.2. A Figura 4.4 apresenta os envelopes do C1s das amostras oxidadas. As Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam as deconvoluções desse pico, efetuadas para as amostras Fibra Branco, Fibra Plasma 1 e Fibra Plasma 3, respectivamente, enquanto que a Tabela 4.2 apresenta os valores relativos das áreas das curvas ajustadas pelas deconvoluções.

Tabela 4.2: Comparação da relação O/(C+outras substâncias) e de grupos funcionais em função da oxidação superficial. (medidos por XPS)

Amostra	Relação O/(C+outras substâncias)	Relação C-O/C-C	Relação C=O/C-C	Relação O-C=O/C-C
Fibra/Branco	0,15	0,39	0,07	ND
Pó/HNO ₃ *	0,26	-	-	-
Fibra Plasma 1	0,31	0,28	0,16	0,21
Fibra Plasma 3	0,32	0,43	0,22	0,24

* Dados de Moreira G. F. (2004). Não é reportada a presença de outras substâncias, sendo este valor relativo apenas à relação O/C.

Verifica-se claramente um alargamento no pico C1s (Figura 4.4) para as amostras oxidadas, o que indica a funcionalização da superfície. Conforme já mencionado a amostra Fibra Branco apresentou grupos oxigenados na superfície, sendo constituídos basicamente por grupos relacionados à ligação C-O (286 eV), e em menor quantidade à ligações do tipo C=O (287,4 eV) (Figura 4.5 e Tabela 4.2).

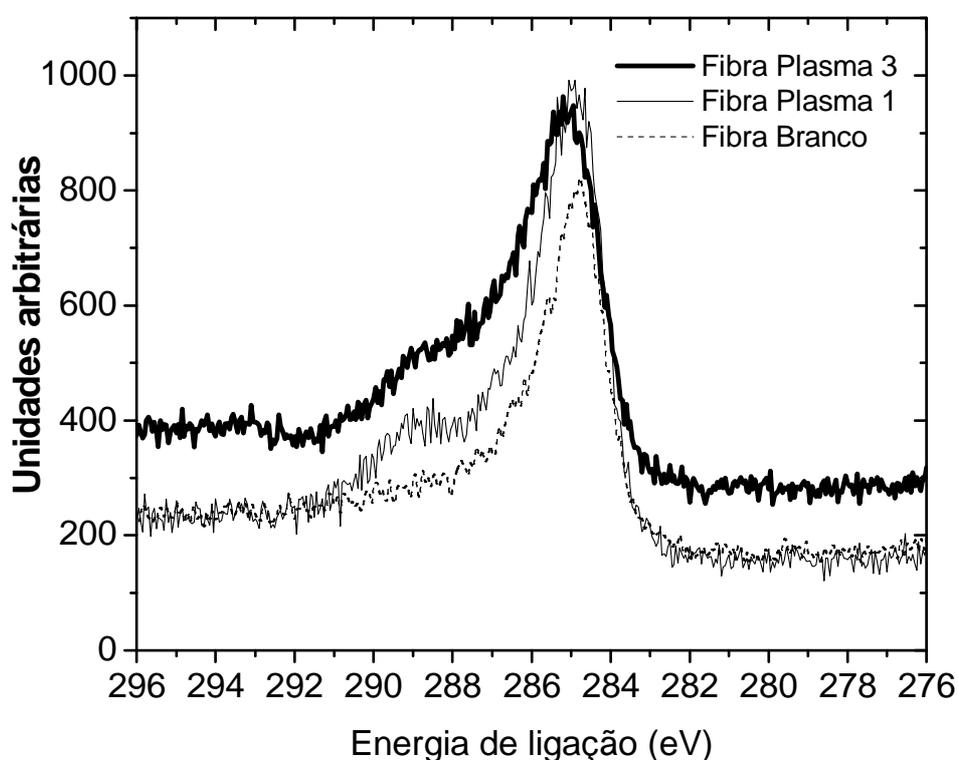


Figura 4.4: Pico do Carbono C1s das fibras antes e após ataques. Fibra Branco: sem ataque; Fibra Plasma 1: Ataque com plasma O₂, - 30V, 1 min; Fibra Plasma 3: O₂, - 240V, 3 min.

A amostra Fibra Plasma 1 apresentou uma diminuição relativa na quantidade dos grupos relacionados à ligação do tipo C-O e um aumento na ligação relacionada a grupos C=O e principalmente às ligações do tipo O-C=O (288,8 eV).

Neste momento, cabe ressaltar que grupos relacionados a ligações C-O e C=O (p. ex.: fenóis e carbonilas) apresentam uma natureza menos ácida e uma maior estabilidade térmica (decomposição na faixa de 600-900 °C), enquanto que grupos relacionados à ligação O-C=O (p. ex.: carboxilas) apresentam caráter ácido e menor estabilidade térmica (decomposição na faixa de 100 a 600°C).

Já a amostra Fibra Plasma 3 apresenta uma relação C-O ligeiramente superior à amostra Fibra Branco, mas ao contrário desta, apresenta relações C=O e O-C=O mais intensas. A presença, em maior quantidade de grupos O-C=O pode estar levando à formação de superfícies mais ácidas, uma vez que estes grupos praticamente não são encontrados na amostra Fibra Branco. Resultado semelhante foi encontrado por MONTES-MORÁN *et al* (2005) que, ao analisar dados de XPS verificaram que a superfície da fibra de carbono estudada apresentou uma concentração muito baixa de grupos carboxílicos, enquanto que, após tratamento com plasma de oxigênio a contribuição relativa a estes grupos funcionais aumentou, principalmente para uma condição mais agressiva. BOUDOU *et al* (2003) também reportou a incorporação de grupos funcionais oxigenados, principalmente os carboxílicos, à superfície de fibras de carbono em decorrência de tratamentos com plasma de oxigênio.

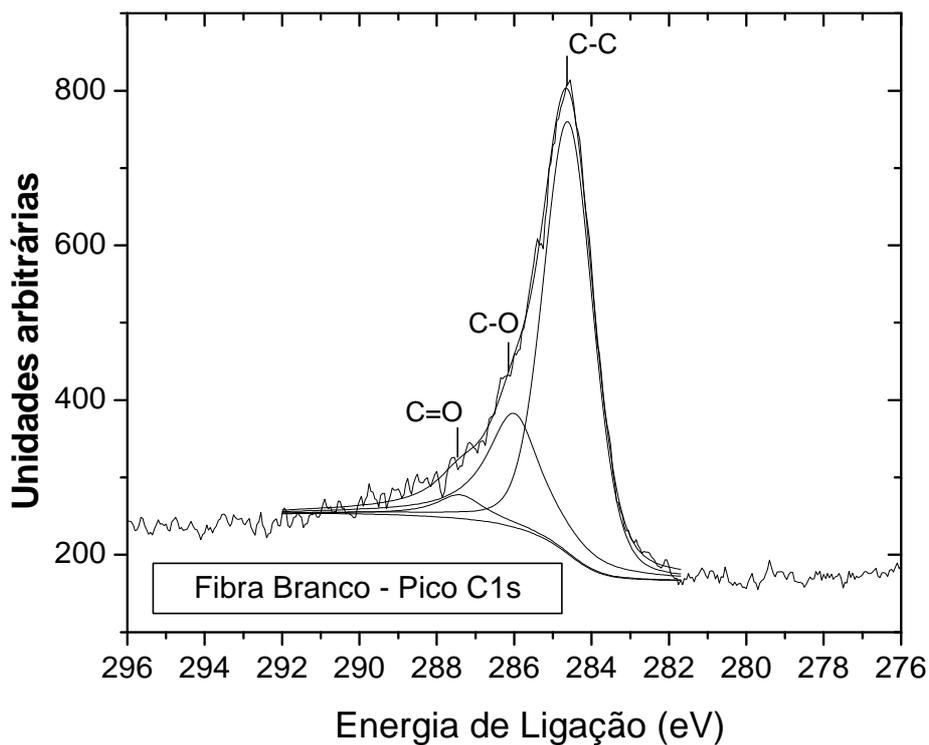


Figura 4.5: Deconvolução Pico C1s da amostra Fibra Branco

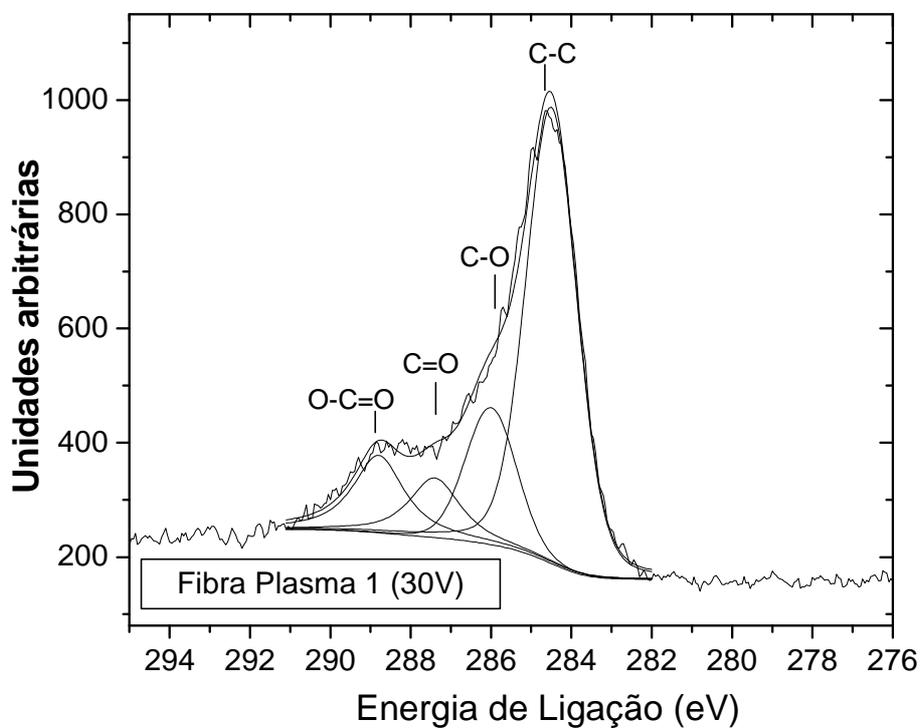


Figura 4.6: Deconvolução Pico C1s da amostra Fibra Plasma 1 (-30V, 1 minuto)

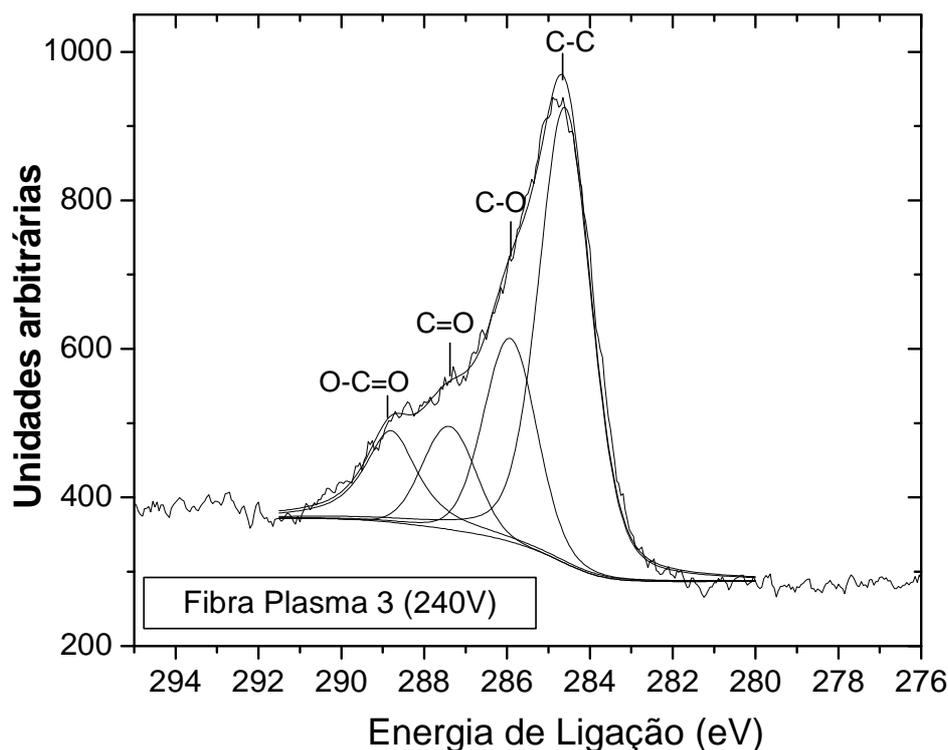


Figura 4.7: Deconvolução Pico C1s da amostra Fibra Plasma 3 (-240V 3 minutos)

Resumindo, pode-se verificar que os tratamentos por plasma atuam no sentido de incorporar grupos ácidos à superfície das fibras, o que ocorre de forma mais intensa com o aumento da *Voltagem bias* aplicada durante as oxidações. Por outro lado, grupos de natureza menos ácida, e mais estáveis termicamente, também são incorporados de maneira significativa. Deve-se destacar que a dispersão e a estabilidade térmica da fase ativa suportada, que foi depositada sobre as superfícies modificadas conforme será abordado adiante depende fortemente da interação metal-suporte que depende, entre outros fatores, da natureza química do suporte, dos sítios de ancoragem presentes na superfície bem como da morfologia superficial.

Como as superfícies das fibras ocas de carbono modificados por plasma, apresentaram grupos funcionais distintos, tanto no que diz respeito a sua quantidade e a sua natureza química, espera-se que as metalizações destes suportes levem à obtenção de sistemas Pt/fibra oca de carbono com propriedades distintas. Além disso, sabe-se que o ataque de superfícies de carbono por plasma leva a modificações morfológicas da superfície, que serão discutidas adiante.

Ao comparar os resultados de TPD com os resultados de XPS verifica-se que as oxidações feitas por plasma ocorreram predominantemente na superfície das fibras, uma

vez que os dados de TPD não mostraram variações significativas para as quantificações das espécies oxidadas, enquanto que os resultados de XPS comprovaram uma significativa oxidação superficial. MONTES-MORÁN *et al* (2005) verificaram por dados de XPS que a oxidação de fibras de carbono por plasma de oxigênio foi mais específica à superfície quando comparada a uma oxidação eletroquímica. Segundo GARCÍA, 1997, carbonos ativados tratados por plasma apresentaram modificações químicas apenas em sua superfície externa, resultado semelhante ao encontrado neste trabalho.

A Figura 4.8 mostra o pico do C1s para a amostra Fibra Plasma 3 após um aquecimento em atmosfera inerte de He até 800 °C. Verifica-se que o pico do carbono apresenta um menor alargamento, o que já era esperado, uma vez que grupos funcionais presentes na amostra oxidada se decompõem durante o tratamento térmico, formando espécies voláteis que são desorvidas, conforme já discutido. A inserção de grupos funcionais oxigenados seguida de um tratamento térmico para a remoção dos grupos mais instáveis possibilita ajustar a natureza química dos grupos funcionais que permanecem incorporados na amostra após o aquecimento. COLOMA, *et al.* (1997) realizaram tratamentos térmicos em amostras de carbono oxidadas em uma solução de H₂O₂, sendo que verificaram uma melhor dispersão da Pt para a amostra tratada termicamente quando comparada com a amostra sem tratamento.

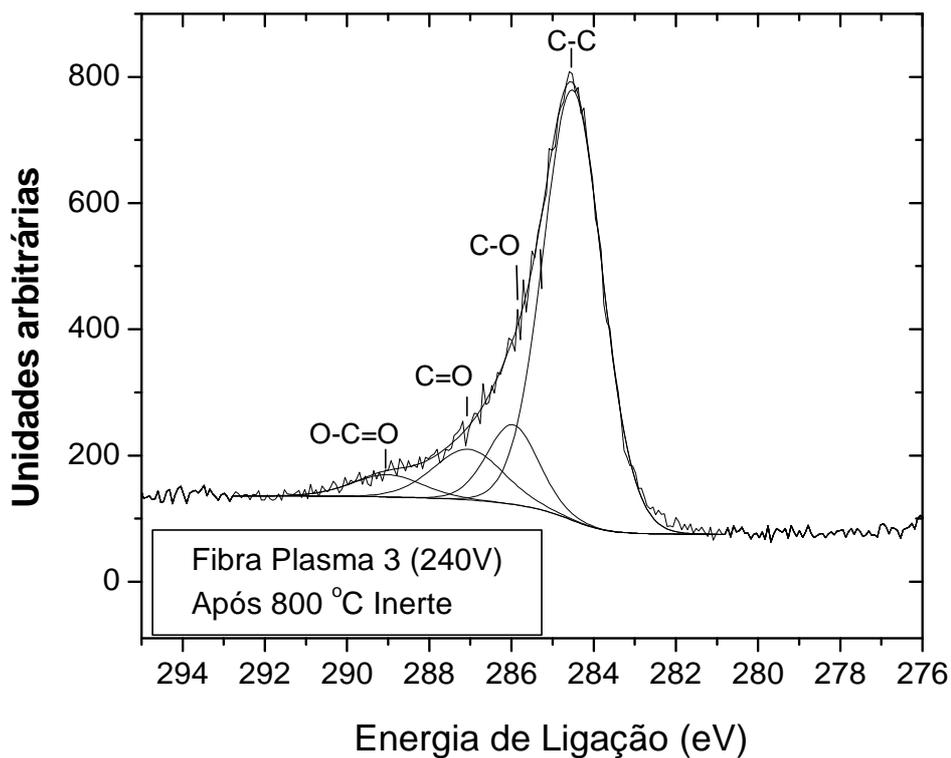


Figura 4.8: Pico do C1s da amostra Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.) após TPD de inerte até 800 °C.

CARVALHO (2006) encontrou uma maior estabilidade térmica para a Pt depositada por *sputtering* sobre fibras ocas de carbono oxidadas por soluções aquosas de HNO_3 e tratadas termicamente quando comparada a amostras oxidadas sem tratamento térmico. Embora não tenham sido realizados no presente trabalho tratamentos térmicos para a remoção dos grupos funcionais instáveis termicamente, este resultado indica que o tratamento térmico de fibras ocas de carbono oxidadas por plasma se constitui numa alternativa a ser avaliada em trabalhos futuros.

4.1.2 AVALIAÇÃO DE MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DECORRENTES DOS TRATAMENTOS

O ataque de superfícies de carbono utilizando plasmas de oxigênio leva a modificações morfológicas sendo que imagens de AFM e de MEV foram utilizadas para avaliar estas modificações. A técnica de Raman também foi empregada, com o intuito de identificar modificações na estrutura do carbono após os ataques.

4.1.2.1 AVALIAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES POR AFM E MEV

4.1.2.1.1 AMOSTRA BRANCO

A Figura 4.9 mostra uma imagem de MEV da amostra Fibra Branco após a pirólise (sem tratamento por plasma). Verifica-se que as fibras ocas de carbono apresentam uma estrutura homogênea, livre de defeitos a nível microscópico, sendo que resultados semelhantes foram obtidos por BARBOSA-COUTINHO (2004) e MOREIRA G. F. (2004 e 2008). Foram encontradas ainda algumas estruturas constituídas de contaminantes presentes na amostra tais como; Si, Al, Fe, Ca e também de formações de carbono, conforme será apresentado a seguir, por resultados de EDS.

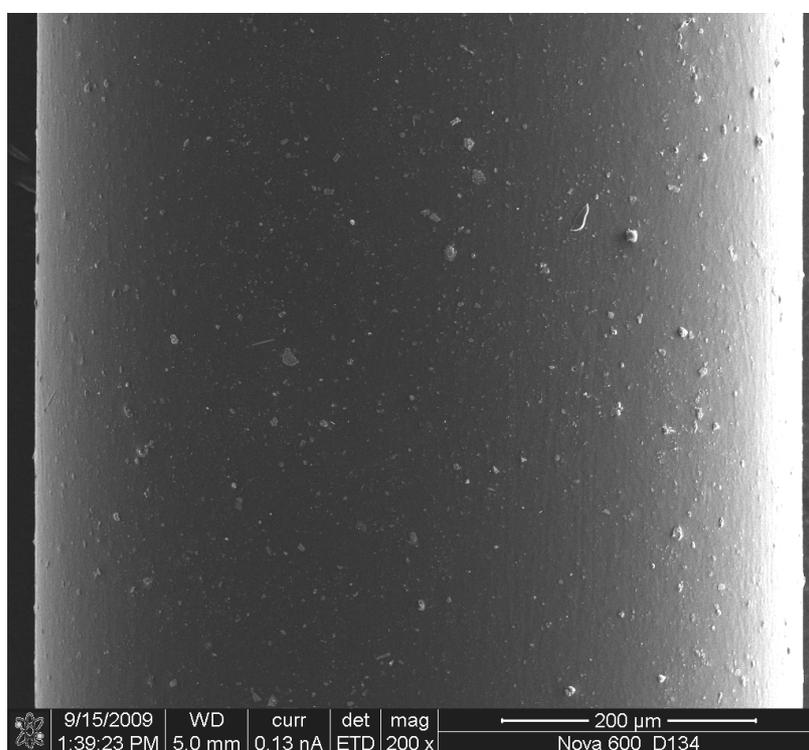


Figura 4.9: Amostra Fibra Branco

A Figura 4.10 mostra uma imagem da mesma fibra, desta vez em escala nanométrica. Conforme pode ser verificado, após a pirólise a superfície da fibra oca apresentou-se bastante lisa e homogênea, isenta de defeitos também nesta escala. Resultado semelhante foi obtido por imagens de AFM, conforme pode ser verificado na imagem de AFM da Figura 4.11, que apresenta a topografia da amostra Fibra Branco, sendo que, apesar de percebermos a presença de detalhes topográficos, a amostra é relativamente lisa em escala nanométrica.

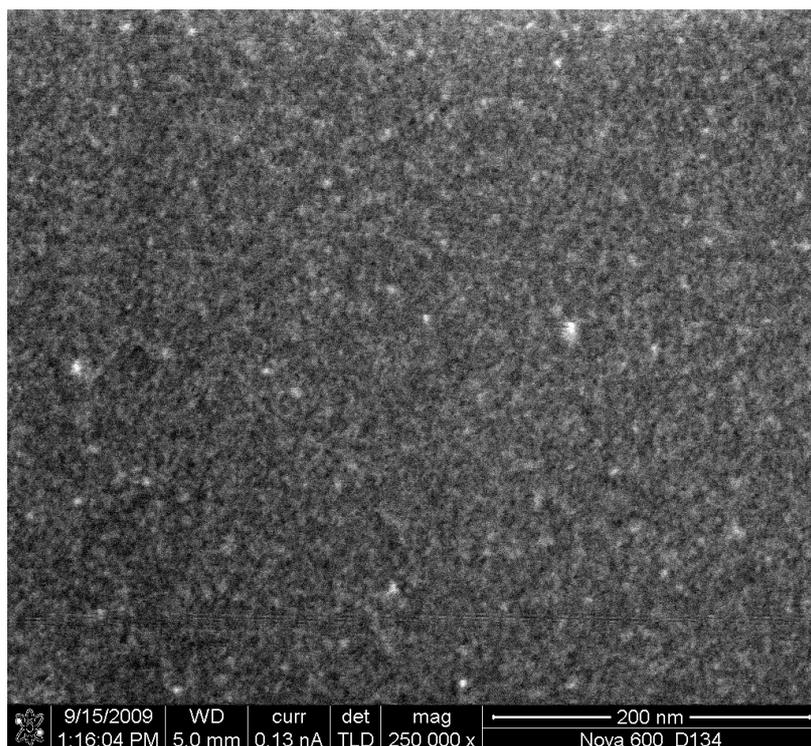


Figura 4.10: Amostra Fibra Branco. Escala nanométrica mostrando amostra bastante lisa

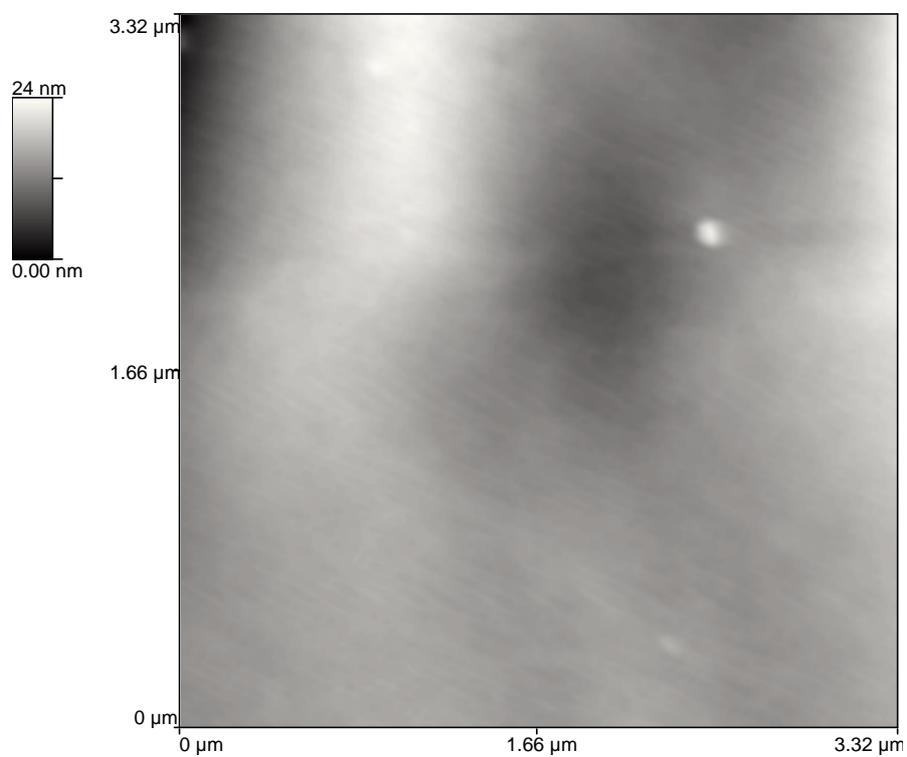


Figura 4.11: Topografia da amostra Fibra Branco

A Figura 4.12 mostra a presença de poros da ordem de alguns nanômetros na superfície da amostra Fibra Branco. Na mesma imagem pode-se verificar a presença de algumas estruturas esféricas com alguns nanômetros de diâmetro. A existência de poros desta ordem de magnitude sugere implicações na seletividade e na permeabilidade das fibras ocas de carbono, uma vez que o diâmetro dos mesmos é significativamente superior ao diâmetro cinético característico de moléculas gasosas. O diâmetro cinético do H_2 , por exemplo, é de 0.287 nm (PARK, 2005). Assim sendo a presença destes poros poderia ser prejudicial à separação do hidrogênio em mistura com outros gases como, por exemplo, O_2 , CO_2 , CH_4 presentes como produtos de reações de reforma de metano ou etanol para a produção de hidrogênio. No entanto, é importante ressaltar que, para sua aplicação na confecção de membranas catalíticas, a superfície externa das fibras ocas de carbono passará por um tratamento com plasma de oxigênio e posteriormente será metalizada com Pt o que modifica sua estrutura original, sendo que acredita-se que a maioria, senão a totalidade destes poros será recoberta pela fase ativa.

As imagens das Figuras 4.13 e 4.14 mostram a presença de um poro da ordem de 6 nm, conforme medida apresentada.

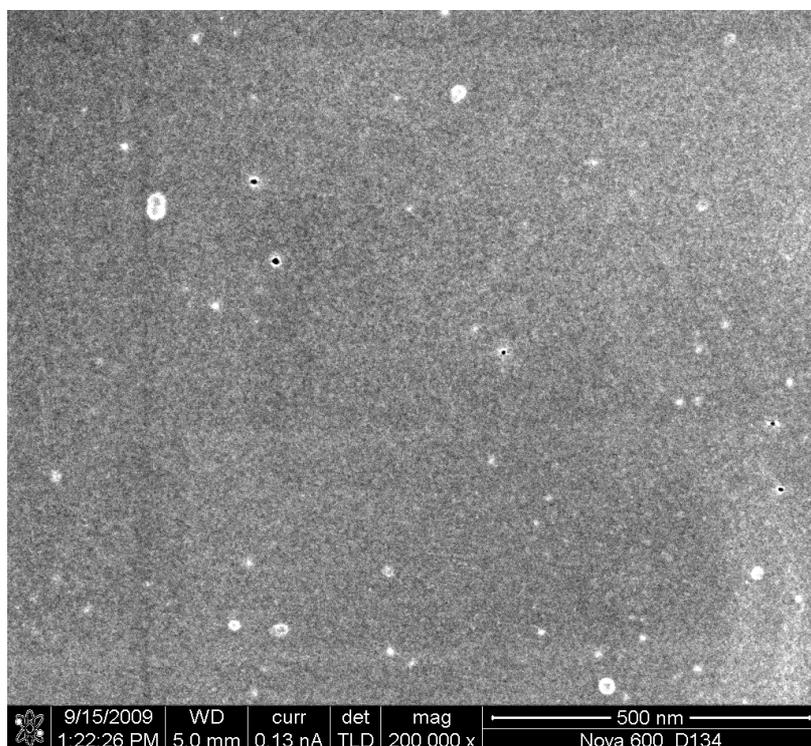


Figura 4.12: Amostra Fibra Branco.

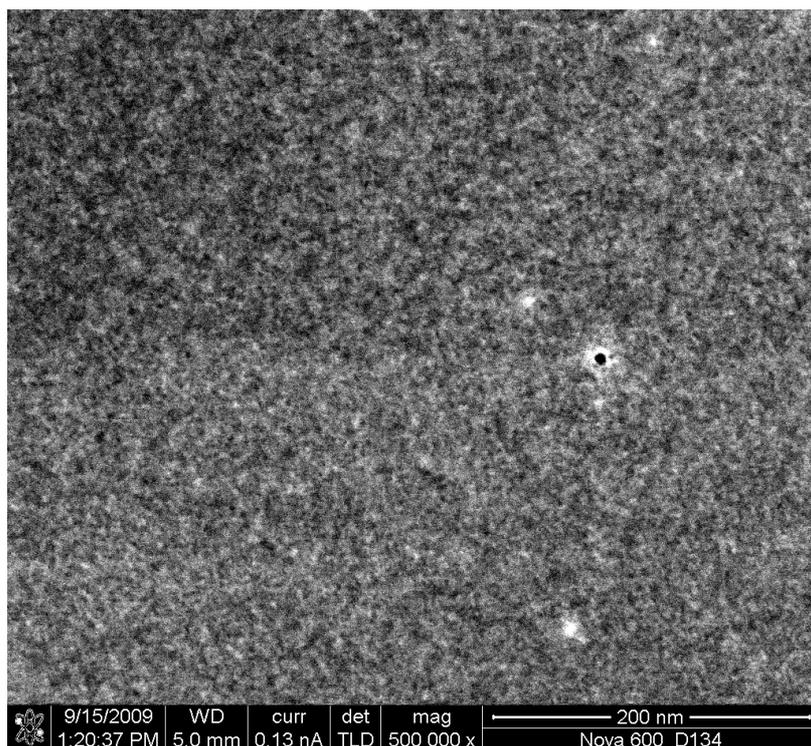


Figura 4.13: Amostra Fibra Branco.

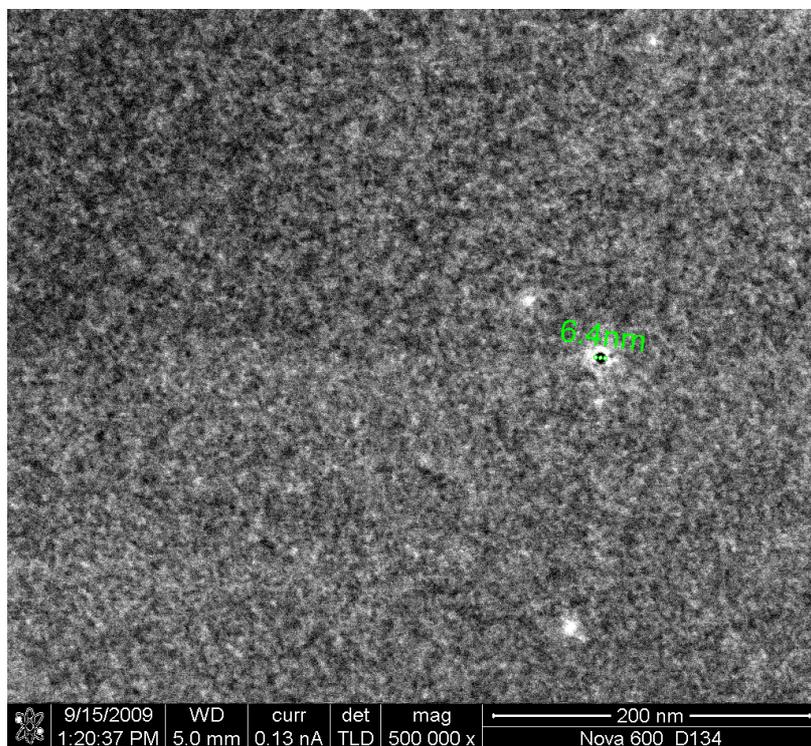


Figura 4.14: Amostra Fibra Branco.

A Figura 4.15 mostra em detalhe uma das estruturas encontradas na imagem da Figura 4.12.

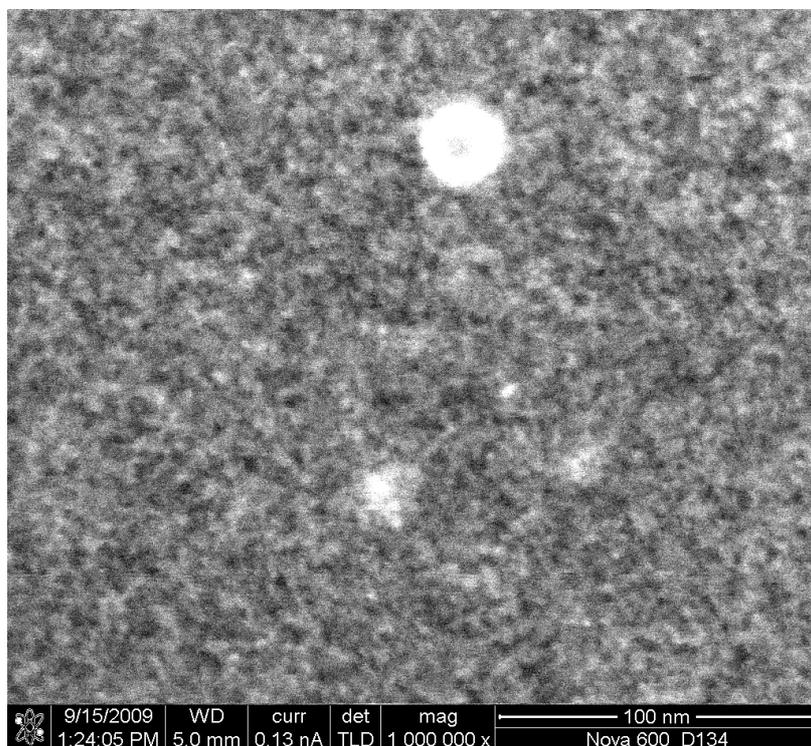


Figura 4.15: Amostra Fibra Branco. Presença de estrutura nanométrica

A imagem da Figura 4.16 da amostra Fibra Branco revela novamente a presença de um poro, sendo que na Figura 4.17 é apresentado o espectro de EDS da região em que foi realizada esta imagem. Verifica-se que em escala nanométrica a fibra é constituída basicamente de carbono, havendo ainda a presença de oxigênio, o que já era esperado, mesmo para a amostra não tratada, o que é coerente com os resultados de XPS já apresentados. Gases como CO_2 , e a própria molécula de água, proveniente da umidade do ar adsorvem-se facilmente no material em estudo.

O que merece ser destacado é o fato de que, apesar de as fibras ocas de carbono apresentarem a presença de algumas estruturas microscópicas, as mesmas apresentam-se bastante lisas em escala nanométrica, sendo que após o tratamento por plasma estas fibras apresentaram estrutura morfológica bastante distinta, rugosa, conforme será apresentado a seguir.

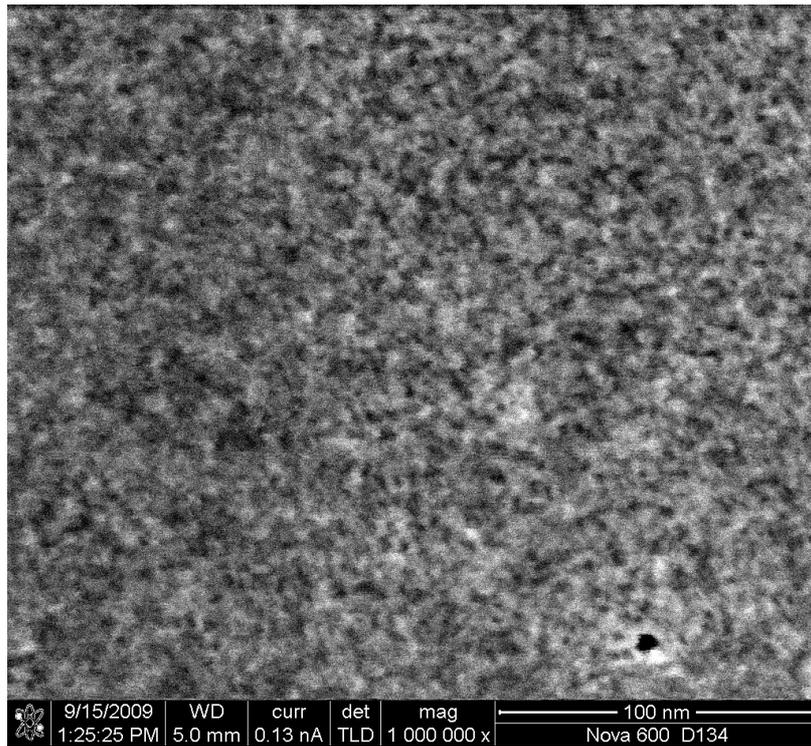


Figura 4.16: Amostra Fibra Branco.

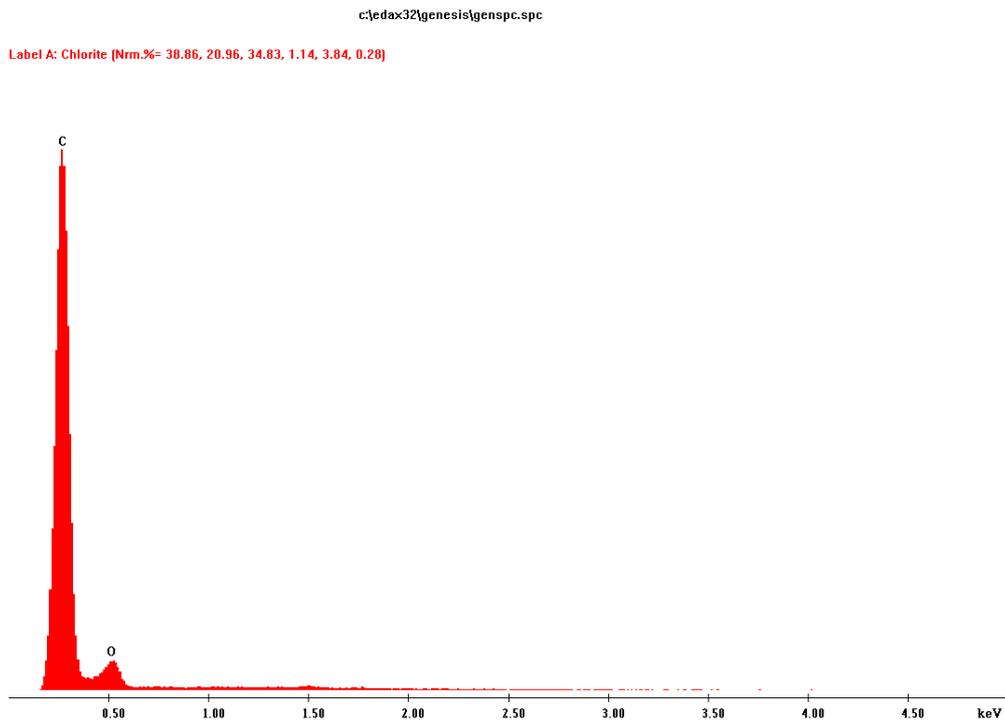


Figura 4.17: Amostra Fibra Branco. EDS mostrando presença de C e O predominantemente

Nas Figuras 4.18 e 4.20 apresenta-se imagens onde diferentes estruturas presentes na superfície da fibra são destacadas e a identificação dos componentes químicos presentes nestas estruturas é realizada através do espectro de EDS de cada imagem.

Verifica-se a presença de Al, Si e Ca, presentes na forma de agregados de diferentes formas e tamanhos. Por outro lado, conforme será mostrado mais adiante, nem todas as estruturas observadas na superfície das fibras são constituídas de materiais distintos de carbono, sendo que algumas das estruturas observadas são basicamente constituídas por carbono. (e obviamente sempre há a presença de oxigênio advindo de espécies adsorvidas).

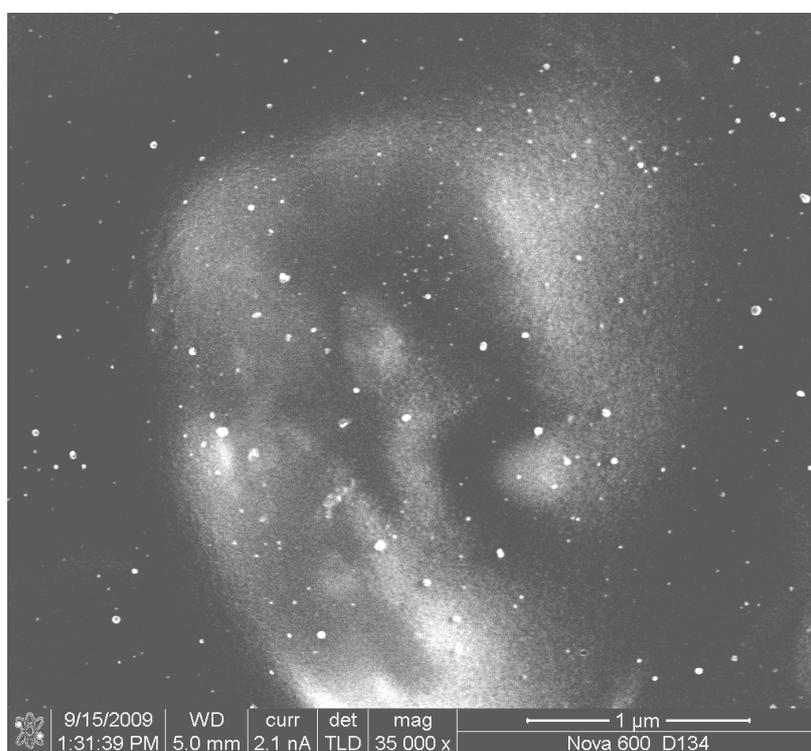


Figura 4.18: Amostra Fibra Branco. Presença de estruturas micrométricas

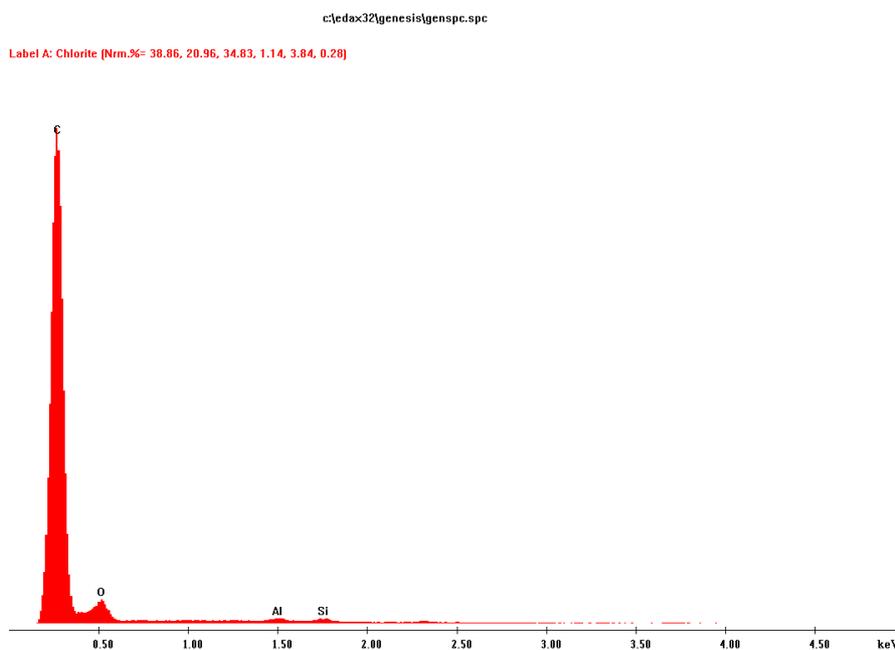


Figura 4.19: Amostra Fibra Branco. EDS evidenciando presença de contaminantes

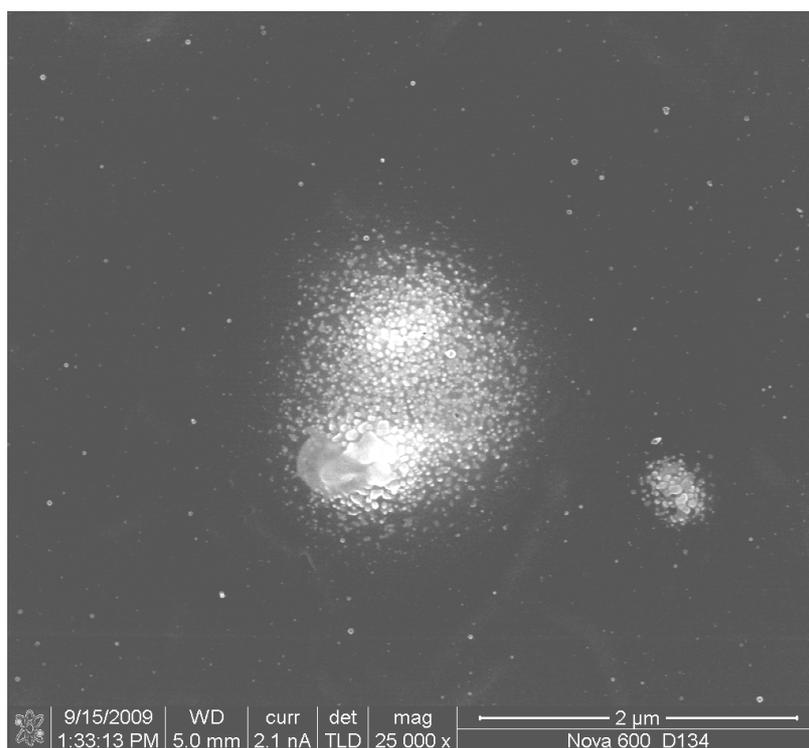


Figura 4.20: Amostra Fibra Branco. Evidenciando presença de estruturas em escala micrométrica

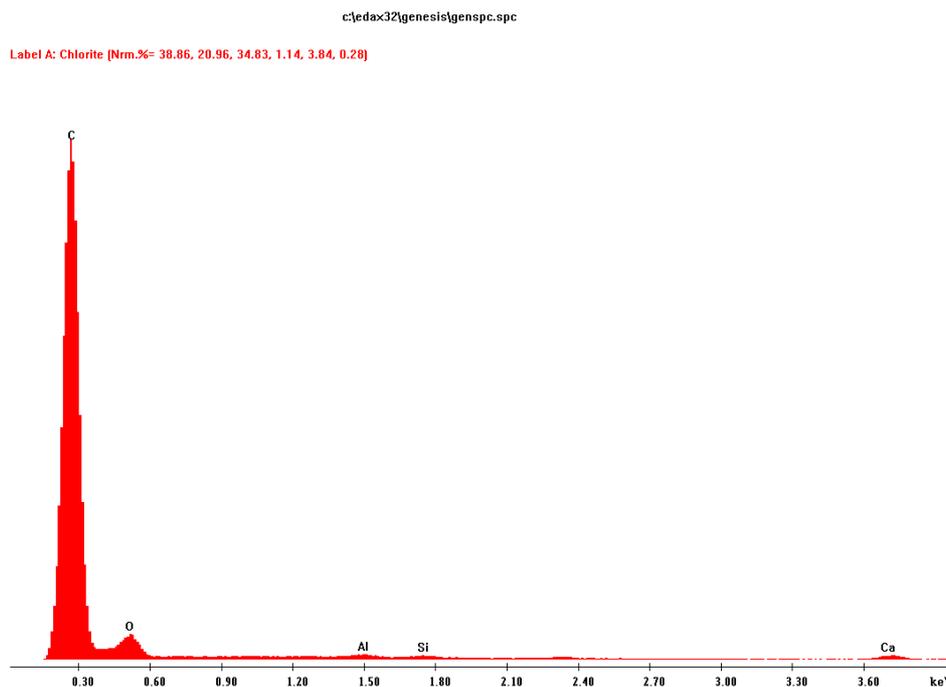


Figura 4.21: Amostra Fibra Branco. EDS evidenciando presença de contaminantes

4.1.2.1.2 AMOSTRA APÓS TRATAMENTO POR PLASMA DE OXIGÊNIO

Conforme já abordado anteriormente, tratamentos por plasma de oxigênio foram realizados na superfície externa das fibras ocas de carbono com o objetivo de modificar suas propriedades físico-químicas. Os tratamentos levaram a modificações químicas através da incorporação de grupos funcionais oxigenados à superfície das fibras, sendo que modificações estruturais significativas também foram observadas.

A Figura 4.22 apresenta uma imagem da amostra Fibra Plasma 3 (ou seja, da fibra oca pirolisada após tratamento por plasma com $V_b = -240V$ durante 3 minutos). Verifica-se que após o tratamento as fibras ocas apresentaram uma superfície externa homogênea, livre de defeitos macroscópicos e com a presença de estruturas de diferentes formatos.

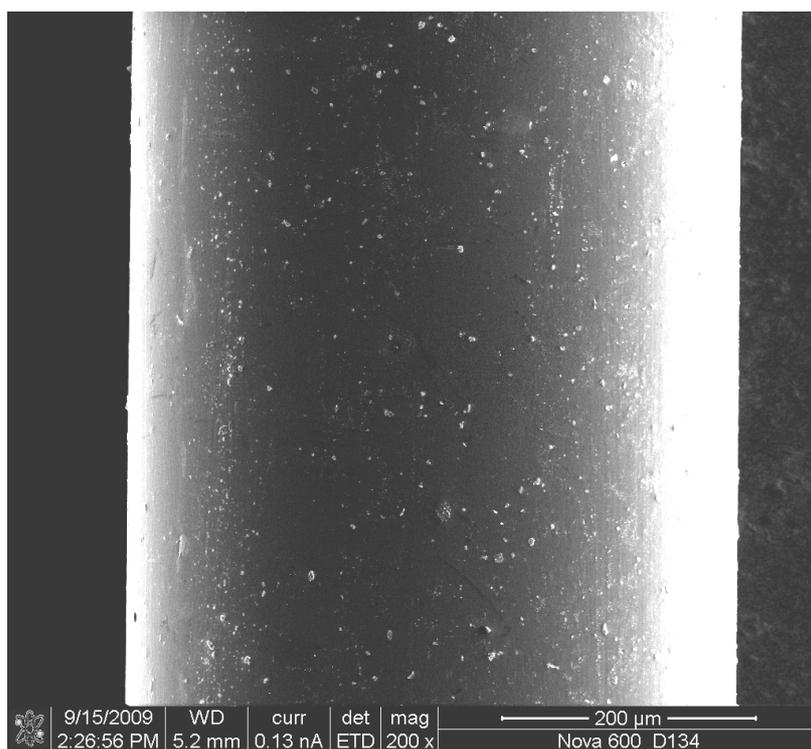


Figura 4.22: Amostra Fibra Plasma 3

A Figura 4.23 mostra a imagem da superfície da amostra Fibra Plasma 3 em escala microscópica. Verifica-se que após o tratamento sua superfície apresentou-se bastante rugosa, com estruturas pontiagudas, diferentemente da amostra Fibra Branco antes do tratamento, que continha poucos detalhes topográficos em escala nanométrica, sendo bastante lisa. O espectro de EDS da Figura 4.24 mostra que estas estruturas são formadas basicamente por carbono e oxigênio.

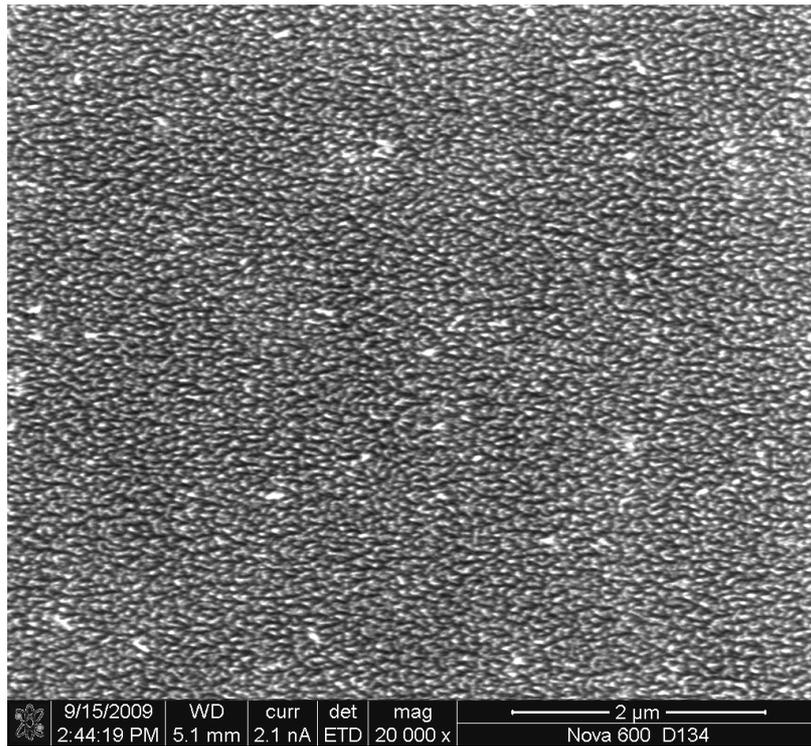


Figura 4.23: Amostra Fibra Plasma 3. Evidenciando modificações estruturais

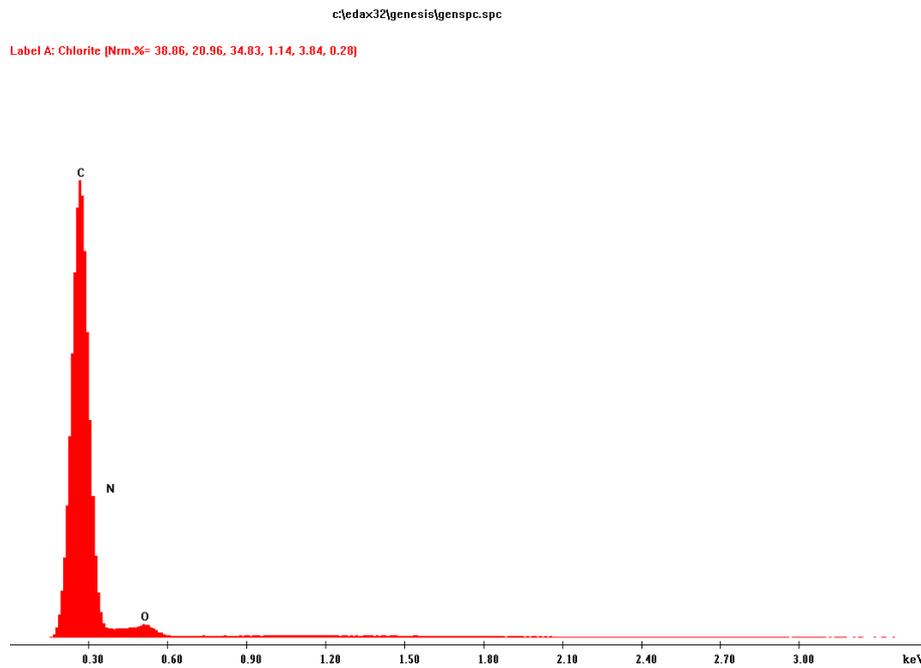


Figura 4.24: Amostra Fibra Plasma 3. EDS evidenciando a presença basicamente de carbono e oxigênio na região isenta de estruturas em escala micrométrica

As Figuras 4.25 a 4.30 mostram com maior detalhamento o formato dessas estruturas, que parecem se sobrepor, formando uma superfície nanoestruturada apresentando uma regularidade em sua morfologia. A modificação estrutural já era esperada, uma vez que o fenômeno de desbaste químico (*etching*) ocorre quando plasma de oxigênio é usado para tratar a superfície de materiais de carbono (GRILL, 1994). Devido à incidência de partículas altamente energéticas, dentre as quais átomos e íons de oxigênio, é possível que ocorram diversas reações superficiais com a formação de espécies voláteis, tais como CO₂ e CO, que são desorvidas da superfície, levando a um desbaste do carbono constituinte das fibras.

A regularidade das estruturas formadas merece ser destacada. Resultado semelhante foi reportado por MONTES-MORÁN *et al* (2005), que verificaram a formação de microestruturas globulares na superfície de fibras de carbono após tratamentos com plasma de oxigênio. Os autores encontraram um aumento da rugosidade superficial, já que a fibra inicial apresentava-se bastante lisa. BOUDOU *et al* (2003) também modificaram a superfície de fibras de carbono utilizando plasma de oxigênio e verificaram que na escala microscópica os tratamentos não alteraram significativamente a estrutura da fibra, sendo que a mesma permanece lisa e mantém seu diâmetro inicial. Por outro lado, encontraram modificações substanciais na morfologia das fibras na escala nanométrica, havendo um aumento na rugosidade o que levou a um aumento da área superficial quando comparado à fibra não tratada. WU (2004) também tratou a superfície de fibras de carbono utilizando plasma de oxigênio. Segundo o autor não ocorreu dano à fibra, embora faça inferência a um aumento de área superficial devido aos tratamentos. Há que se destacar que as imagens de MEV apresentadas não apresentaram elevadas magnificações, não chegando a nível nanométrico. VON MÜHLEN (2004 e 2006) também verificou o aumento da rugosidade superficial de filmes de carbono amorfo nitrogenado (a-C:H(N)) quando os mesmos foram atacados com plasmas de oxigênio e nitrogênio.

A deposição da Pt foi realizada sobre estas superfícies modificadas, conforme será discutido na seção 4.2, sendo que a modificação estrutural decorrente do tratamento por plasma pode exercer influência no processo de deposição da Pt e, conseqüentemente, na estrutura dos agregados metálicos formados. O crescimento de partículas de Pt ao serem depositadas sobre uma superfície rugosa deve ser distinto daquele que ocorre sobre uma superfície lisa.

Além disso, a intensidade desta modificação pode ser um fator tão importante na fixação da Pt quanto as modificações químicas já discutidas, já que é esperada uma menor difusão da Pt durante o aquecimento devido à presença de barreiras físicas impostas pelas modificações estruturais, sendo que efeitos de sinterização da fase metálica podem ser minimizados.

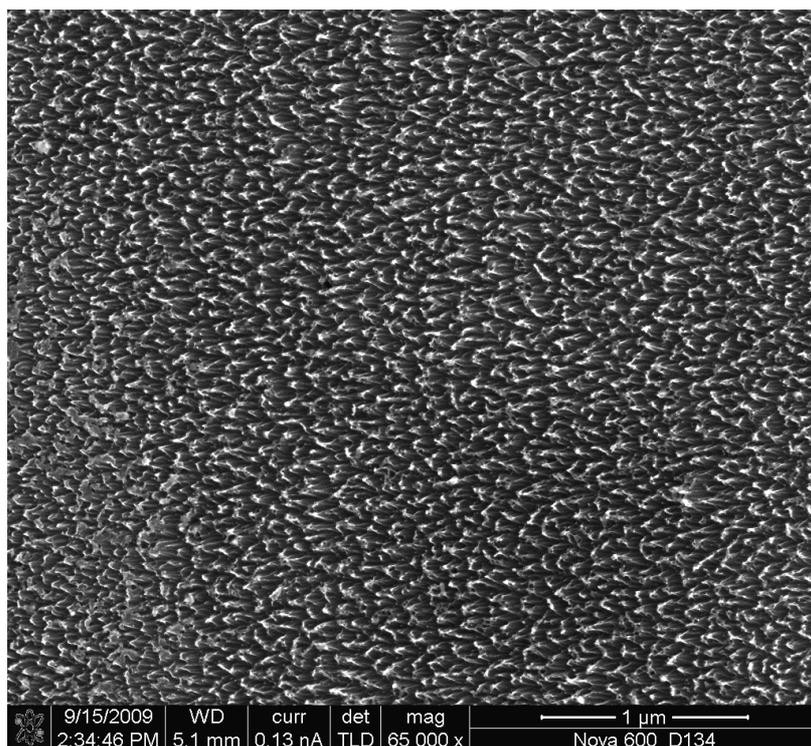


Figura 4.25: Amostra Fibra Plasma 3. Detalhamento das modificações estruturais

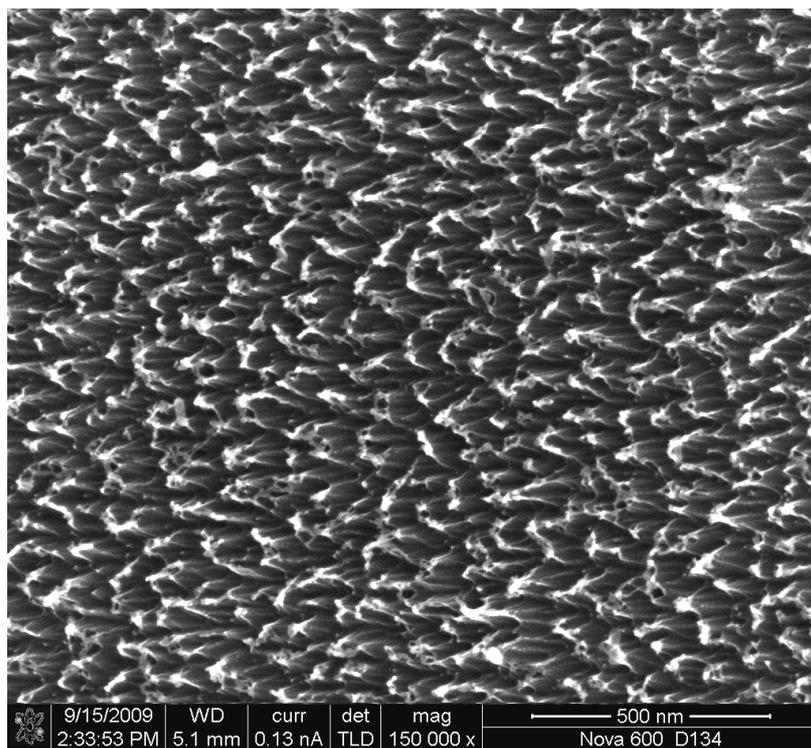


Figura 4.26: Amostra Fibra Plasma 3. Detalhamento das modificações estruturais

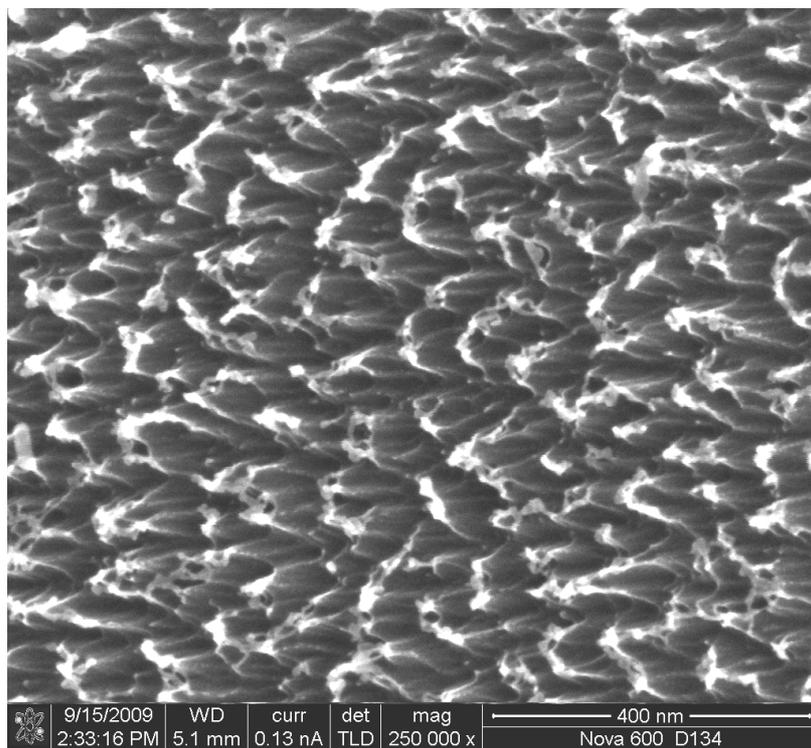


Figura 4.27: Amostra Fibra Plasma 3. Detalhamento das modificações estruturais

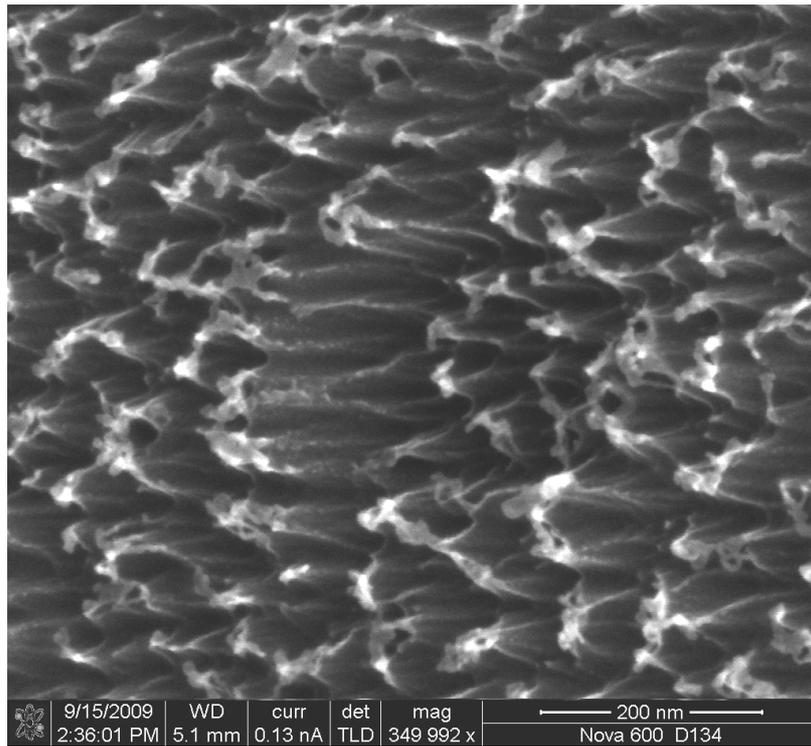


Figura 4.28: Amostra Fibra Plasma 3. Detalhamento das modificações estruturais

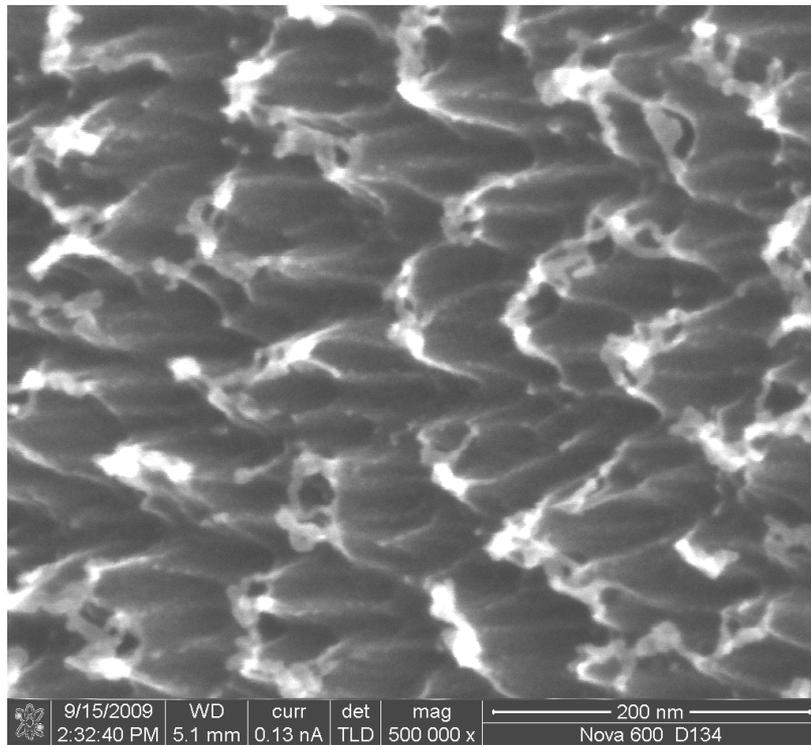


Figura 4.29: Amostra Fibra Plasma 3. Detalhamento das modificações estruturais

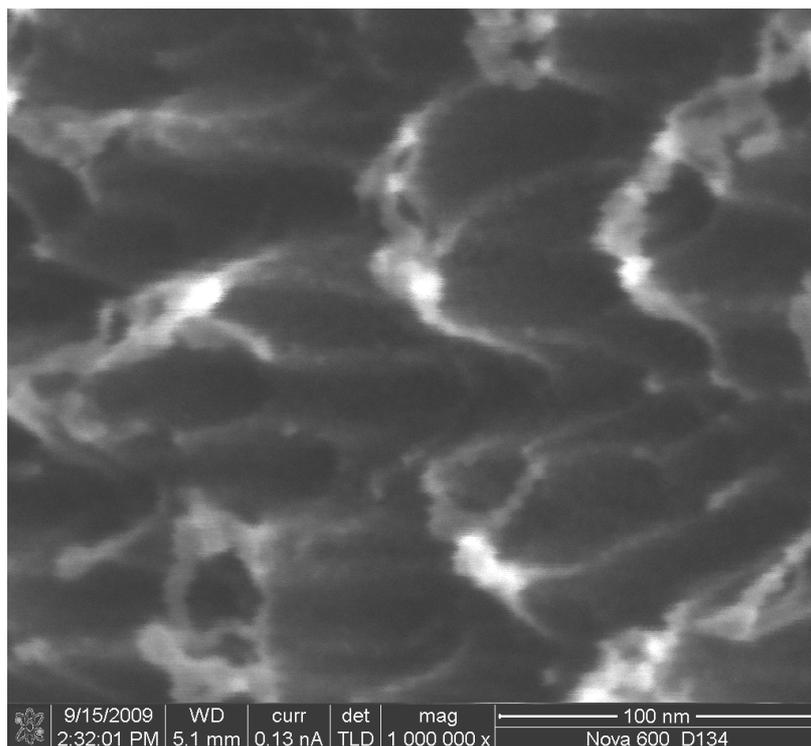


Figura 4. 30: Amostra Fibra Plasma 3. Detalhamento das modificações estruturais

Na Figura 4.31 verifica-se a presença de estruturas de formato irregular, com dimensões na ordem de alguns micrometros, enquanto que na Figura 4.32 é apresentado o espectro de EDS dessa região. Conforme pode ser verificado, a superfície da amostra é constituída basicamente de carbono (a presença de oxigênio também é esperada), mesmo que o espectro de EDS esteja sendo feito sobre a região contendo as estruturas irregulares mencionadas mostrando que algumas estruturas irregulares presentes em escala micrométrica na superfície da fibra são constituídas de carbono.

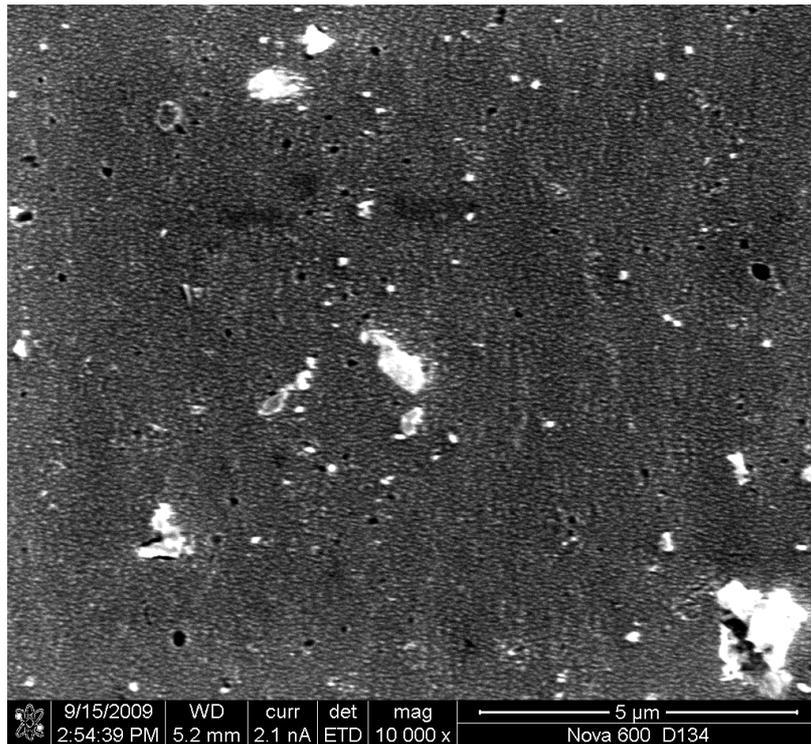


Figura 4.31: Amostra Fibra Plasma 3. Evidenciando a presença do carbono em diferentes estruturas

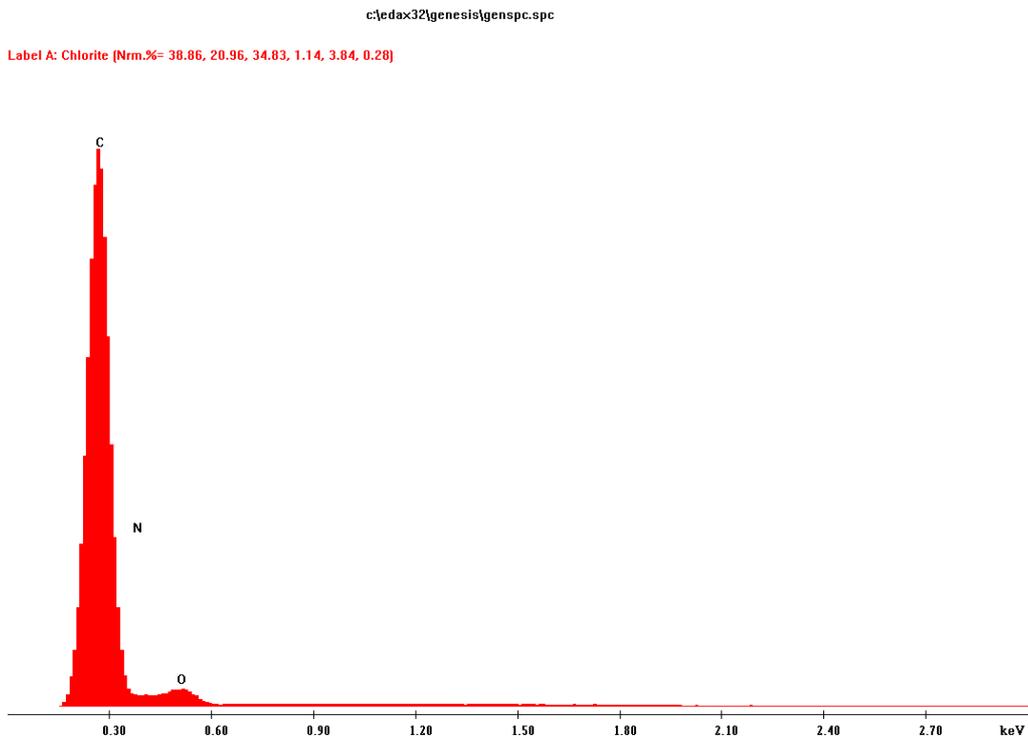


Figura 4.32: Amostra Fibra Plasma 3. EDS mostrando que algumas estruturas micrométricas são formadas por carbono

As Figuras 4.33 a 4.37 mostram formações de carbono presentes na superfície da fibra com formato distinto do apresentado até o presente momento. Novamente pode-se supor que estas estruturas já se encontravam presentes nas fibras, decorrentes do processo de pirólise realizado para obter as fibras ocas de carbono, fazendo parte da sua estrutura, sendo reveladas após o tratamento.

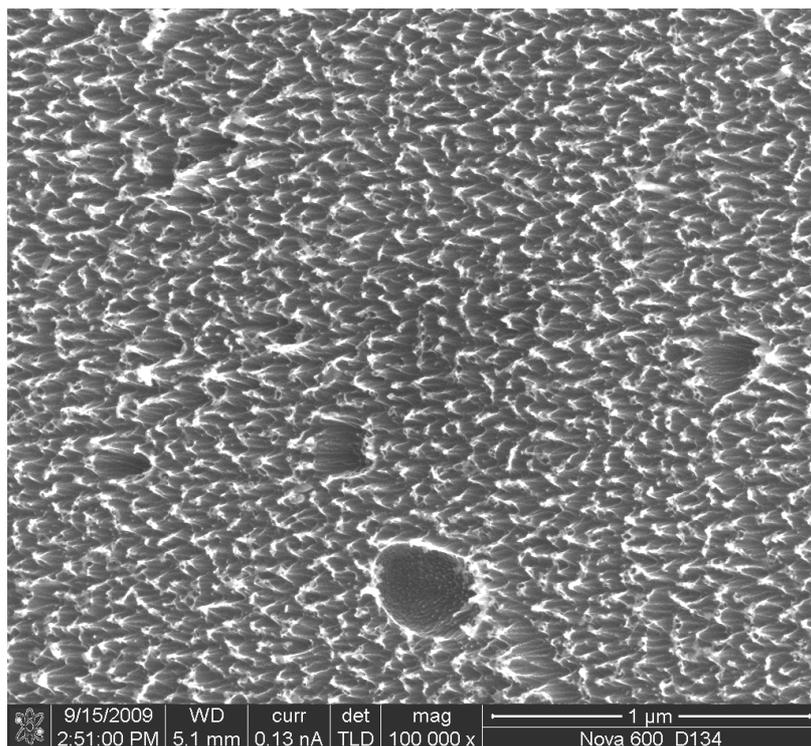


Figura 4.33: Amostra Fibra Plasma 3. Evidenciando a presença do carbono em diferentes estruturas

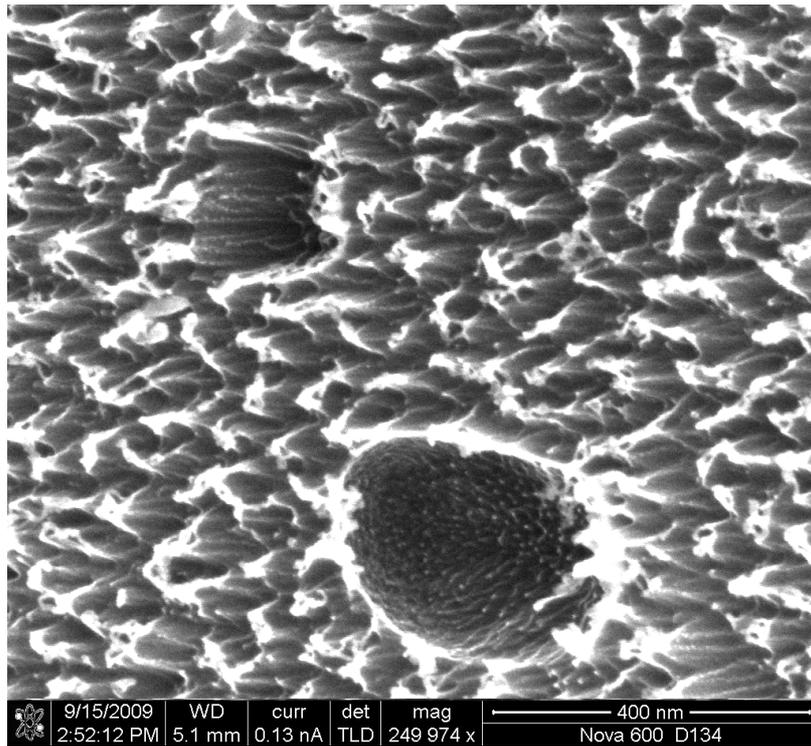


Figura 4.34: Amostra Fibra Plasma 3. Evidenciando a presença do carbono em diferentes estruturas

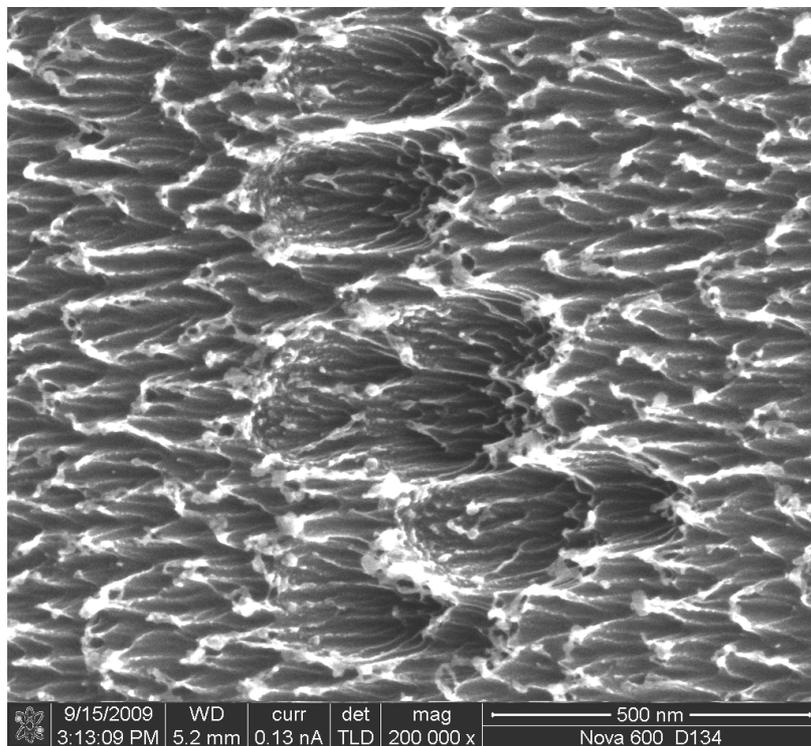


Figura 4.35: Amostra Fibra Plasma 3. Evidenciando a presença do carbono em diferentes estruturas

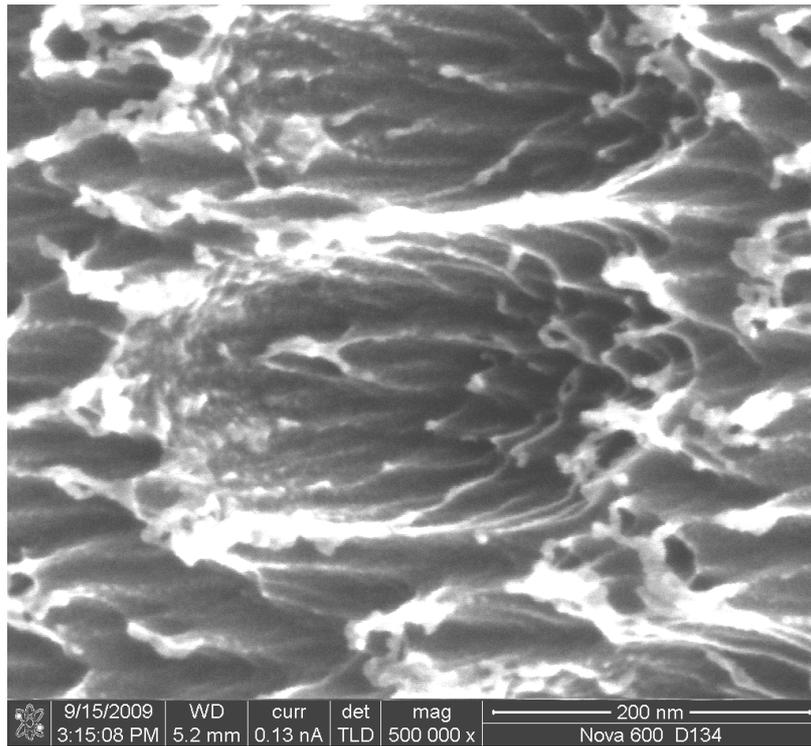


Figura 4.36: Amostra Fibra Plasma 3. Evidenciando a presença do carbono em diferentes estruturas

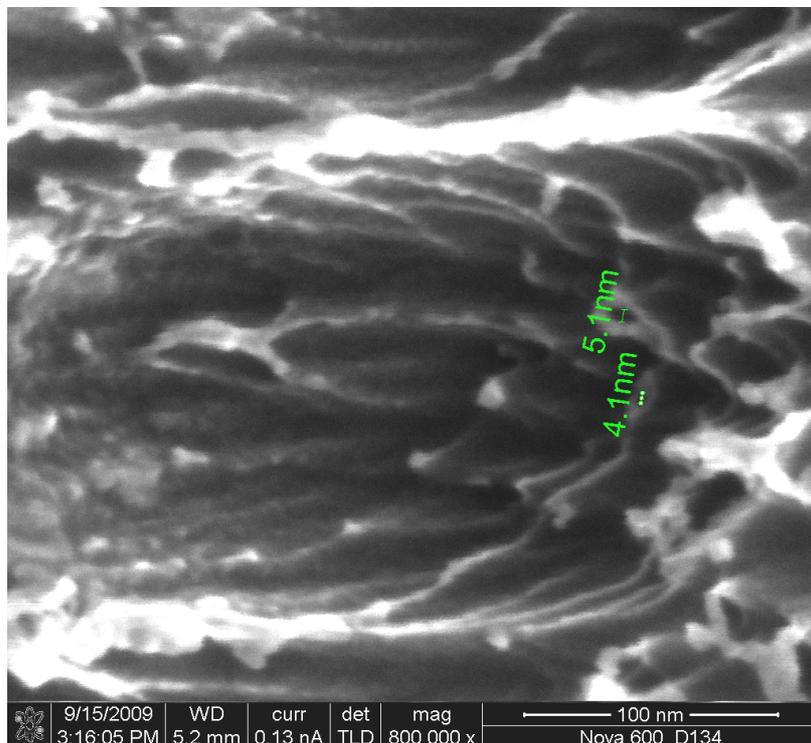


Figura 4.37: Amostra Fibra Plasma 3. Detalhe das estruturas de carbono

As imagens das Figuras 4.38 a 4.42 apresentam cavidades, estruturas estas não encontradas na amostra Fibra Branco. A dimensão destas cavidades é da ordem de algumas dezenas de nanômetros, podendo ser consequência do tratamento por plasma. Uma vez que o ataque causa a erosão da superfície da fibra, levando às modificações estruturais que estão sendo apresentadas, é de se esperar que o ataque também revele estruturas irregulares previamente existentes.

Aumentando-se a resolução das imagens, é possível verificar a presença de poros internos e que as paredes internas destas cavidades também apresentam uma superfície irregular.

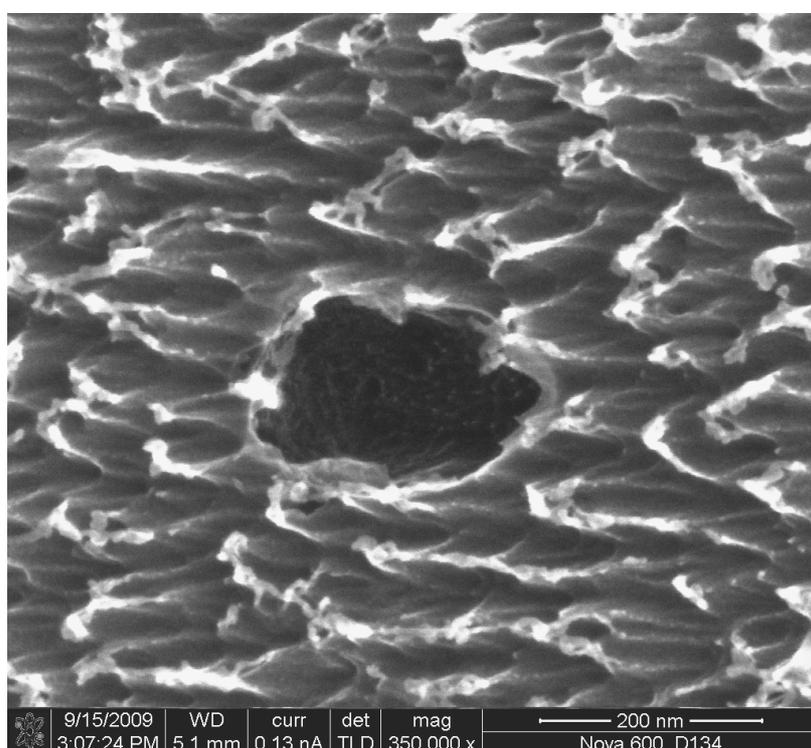


Figura 4.38: Amostra Fibra Plasma 3. Detalhamento de uma cavidade da ordem de dezenas de nanômetros

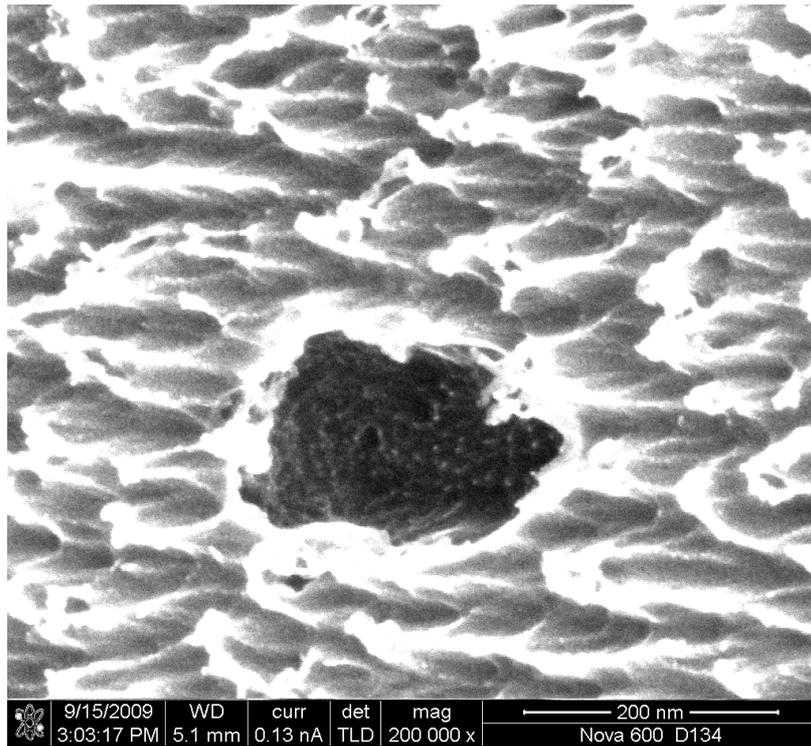


Figura 4.39: Amostra Fibra Plasma 3. Evidenciando presença de cavidades da ordem de dezenas de nanômetros

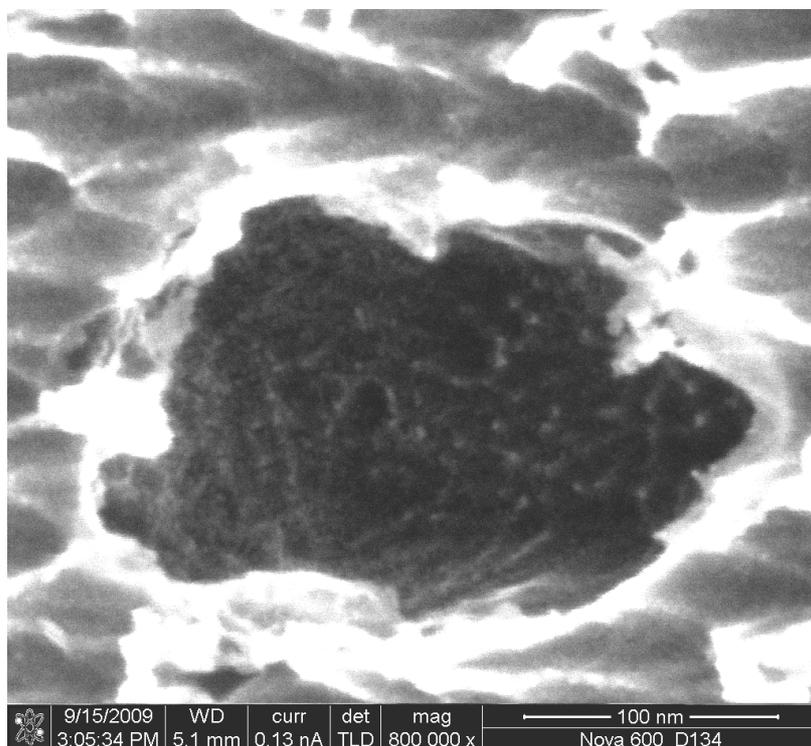


Figura 4.40: Amostra Fibra Plasma 3. Detalhamento de uma cavidade da ordem de dezenas de nanômetros

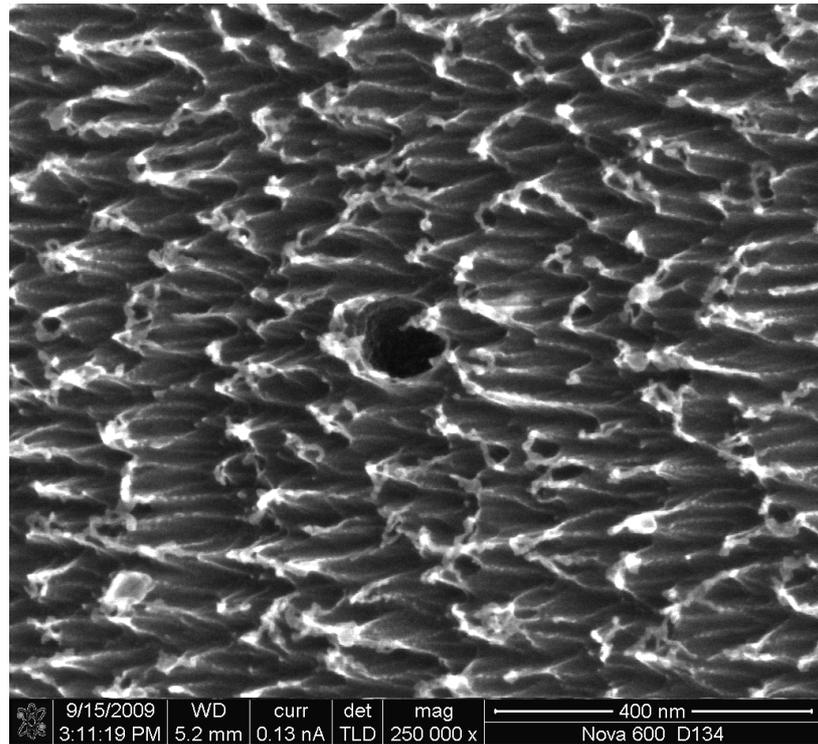


Figura 4.41: Amostra Fibra Plasma 3 Evidenciando a presença de cavidades da ordem de dezenas de nanômetros

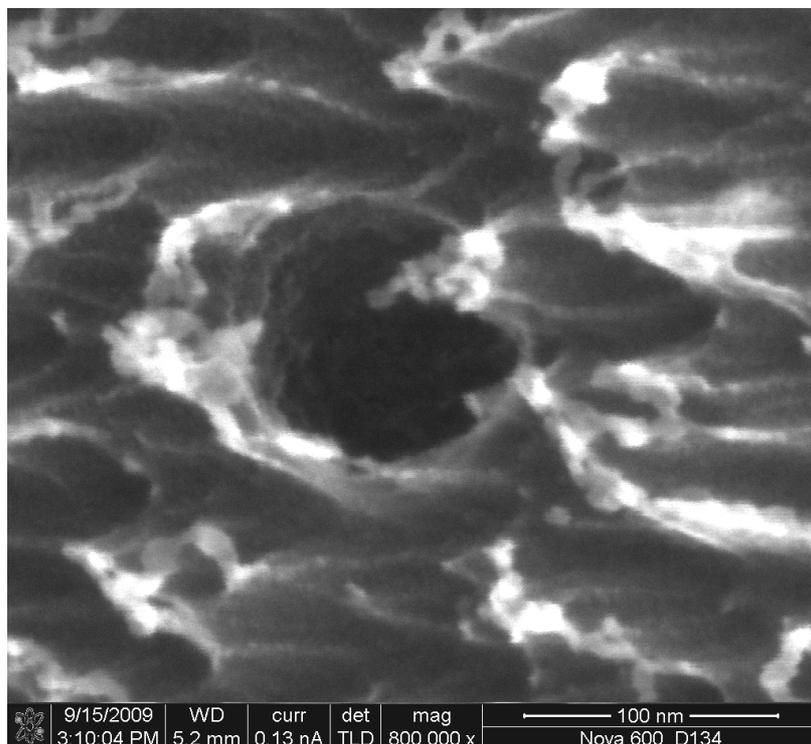


Figura 4.42: Amostra Fibra Plasma 3. Evidenciando a presença de cavidades da ordem de dezenas de nanômetros

As Figuras 4.43 e 4.44 mostram imagens da seção transversal da amostra Fibra Plasma 3, destacando a superfície que foi exposta ao plasma, sendo possível verificar que as cavidades são reveladas durante os tratamentos e não estão interconectadas no interior da fibra. A Figura 4.45 mostra a seção transversal do “lado oco” da fibra de carbono, ou seja, destaca-se nesta imagem a superfície interna da mesma amostra, que não fica exposta diretamente ao plasma. Pode-se perceber que nesta imagem a superfície é, isenta de estruturas pontiagudas, confirmado que apenas a superfície exposta ao plasma é modificada.

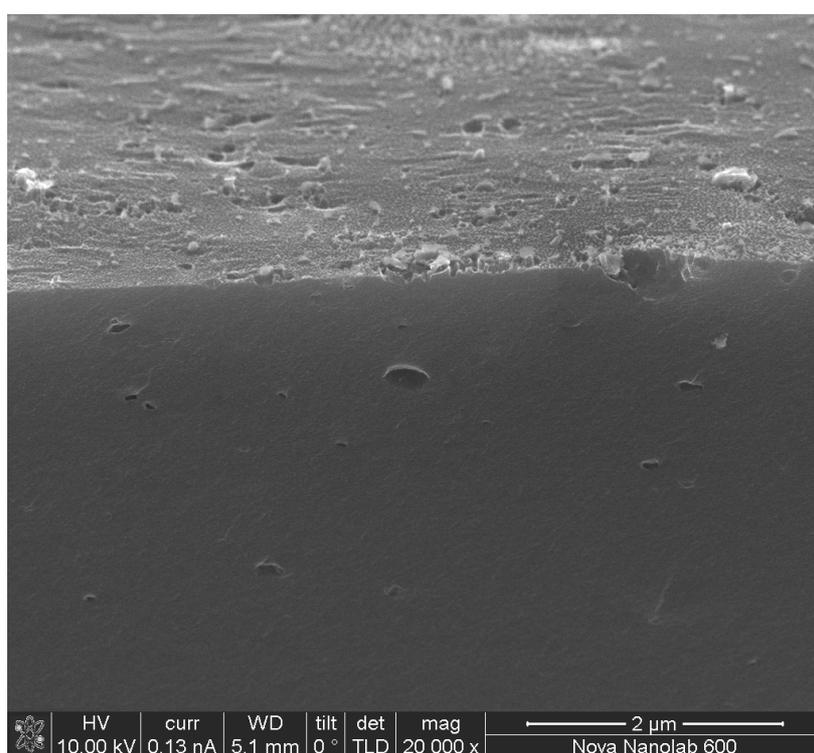


Figura 4.43: Seção transversal da amostra Fibra Plasma 3. Detalhe da superfície exposta ao plasma, evidenciando a presença de cavidades

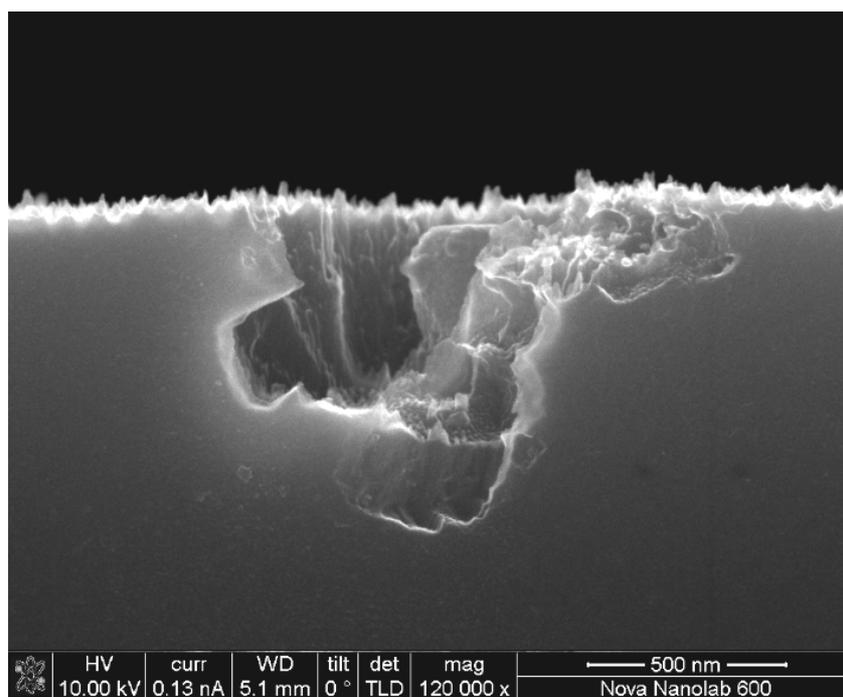


Figura 4.44: Seção transversal da amostra Fibra Plasma 3. Detalhe da superfície exposta ao plasma, evidenciando a presença de cavidades

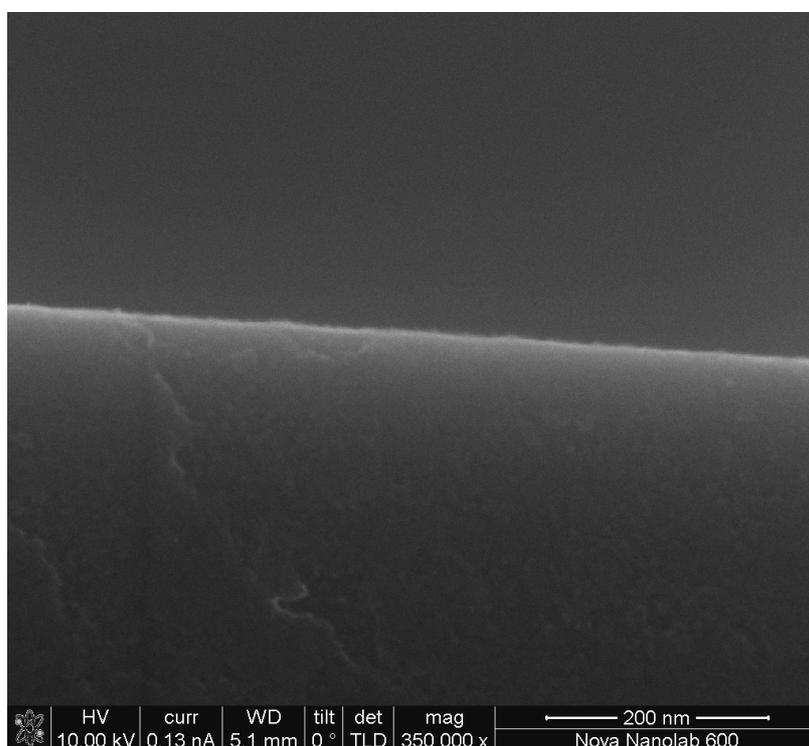


Figura 4.45: Seção transversal da amostra Fibra Plasma 3. Detalhe da superfície do lado oposto que não é exposta ao plasma.

Embora não seja o escopo do presente trabalho, a avaliação das modificações morfológicas causadas pelos ataques, tanto no que diz respeito à exposição de poros e/ou ao alargamento dos poros presentes na superfície, quanto no que diz respeito à estruturação da fibra, com a formação das estruturas pontiagudas mencionadas, deve ser realizada, uma vez que diferentes propriedades de permeabilidade e seletividade à permeação de gases são esperadas. Trabalhos anteriores que vêm sendo desenvolvidos pelo grupo têm mostrado que as fibras ocas de carbono apresentam boas propriedades de seletividade ao He na separação da mistura de He/CO₂, no entanto a permeabilidade do material é baixa, na faixa de 0,7 GPU. (MOREIRA, 2008). Neste sentido pode-se investigar o uso da tecnologia de plasma para modular as propriedades de permeabilidade das membranas que já vem sendo estudadas.

Assim como realizado para a amostra Fibra Branco (sem tratamento) a natureza química dos agregados presentes em escala microscópica também foi avaliada. Conforme já mencionado, alguns agregados presentes são constituídos de carbono, no entanto, outros são constituídos de materiais distintos, conforme verificado pelo espectro de EDS. (Figuras 4.46 e 4.47). Além do Si, Al e Ca já presentes na amostra sem tratamento, neste caso foi encontrado ainda Fe e Na.

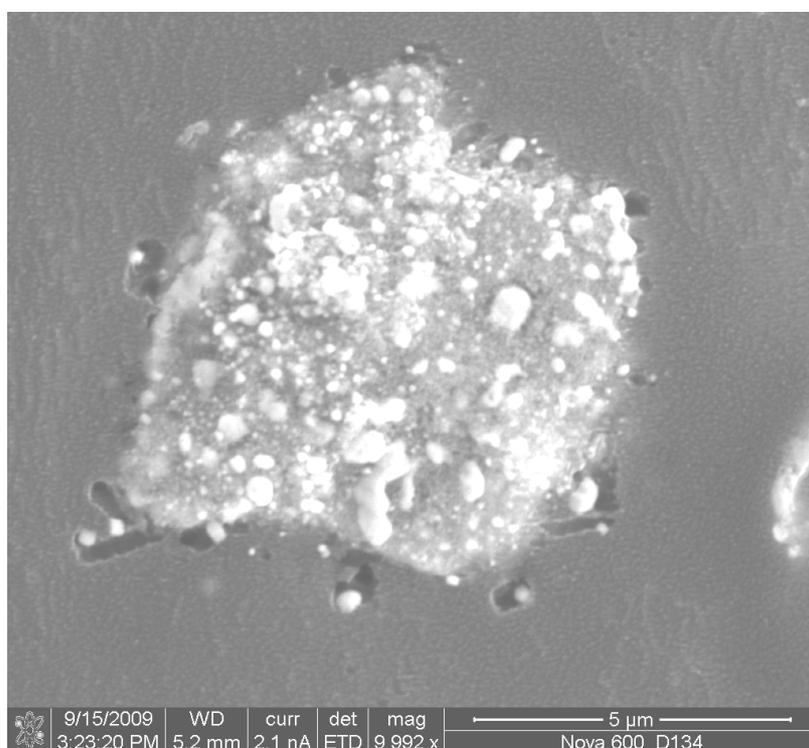


Figura 4.46: Amostra Fibra Plasma 3. Evidenciando presença de contaminantes em escala micrométrica

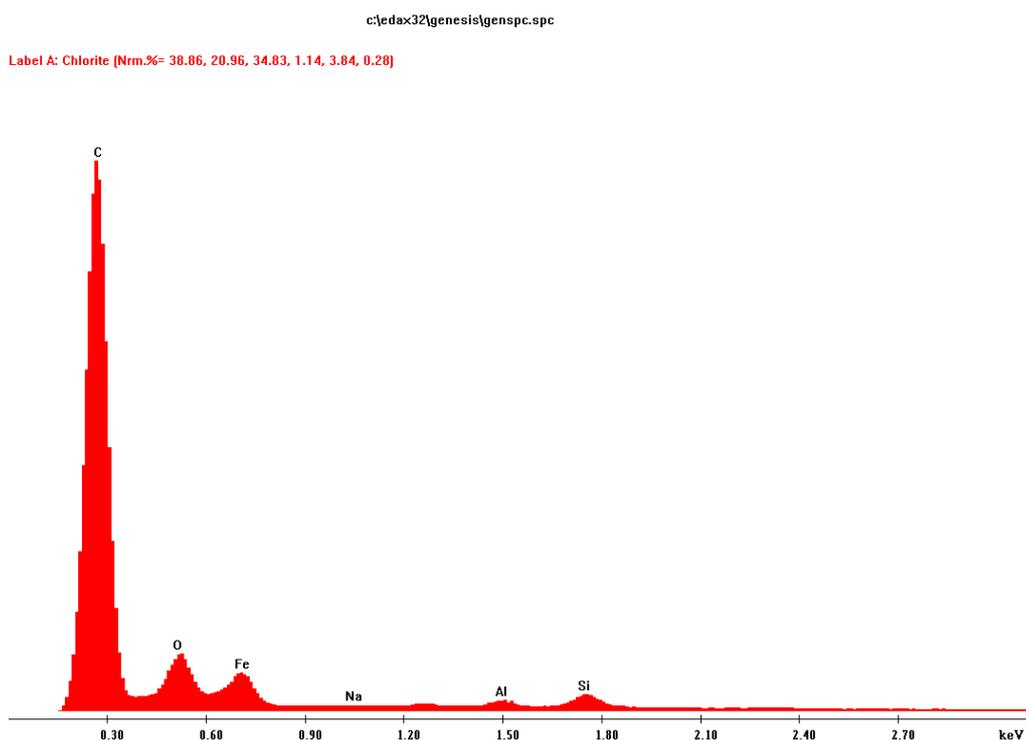


Figura 4.47: Amostra Fibra Plasma 3. EDS evidenciando presença de contaminantes

4.1.2.2 AVALIAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES POR RAMAN

A espectroscopia Raman é utilizada como uma ferramenta para a caracterização de materiais carbonáceos parcialmente ordenados. Os tratamentos por plasma podem induzir modificações no tipo de carbono presente no material. O espectro Raman de primeira ordem apresenta, para todas as amostras analisadas, duas bandas centradas em aproximadamente 1360 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , correspondendo às bandas D e G, respectivamente, que se sobrepõem.

Estas duas bandas são comuns a carbonos policristalinos desordenados e a carbonos grafiticos não cristalinos. A banda G (G significa *graphitic*) é a única banda observada em cristais de grafite, e em grafites pirolíticos altamente ordenados (HOPG – *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*). A banda D (D significa *disorderer*), acompanha a banda G nas formas desordenadas de carbonos sp^2 . Sua intensidade relativa à banda G (I_D/I_G) é fortemente dependente do grau de desordem. O comprimento de onda, a largura das bandas a meia altura, e a intensidade I_D/I_G são muitas vezes utilizados como “índices de grafitização”, tornando possível relacionar dados de Raman com a estrutura de

materiais carbonosos. Desta forma, o estreitamento das bandas, principalmente da banda G, reflete um aumento na ordenação estrutural da componente grafítica. (FREIRE, *et al* 1994).

As Figuras 4.48 a 4.50 mostram os espectros de Raman juntamente com as deconvoluções realizadas para as amostras Fibra Branco, Fibra Plasma 2 e Fibra Plasma 3. Verifica-se a presença de dois picos largos, referidos à banda D e à banda G, indicando que o carbono presente nas fibras apresenta caráter amorfo e hidrogenado. Diferentes estruturas de carbono podem ser verificadas, uma vez que dois modos distintos aparecem nos gráficos, sendo o mais proeminente relacionado à banda D.

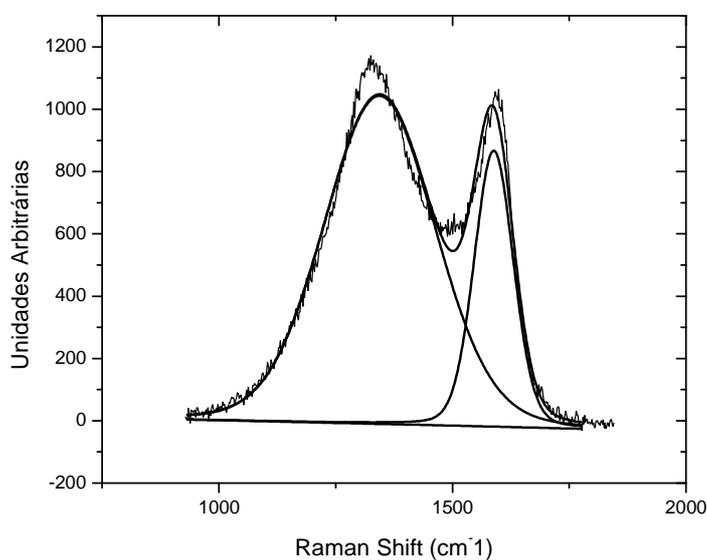


Figura 4.48: Espectro Raman da amostra Fibra Branco

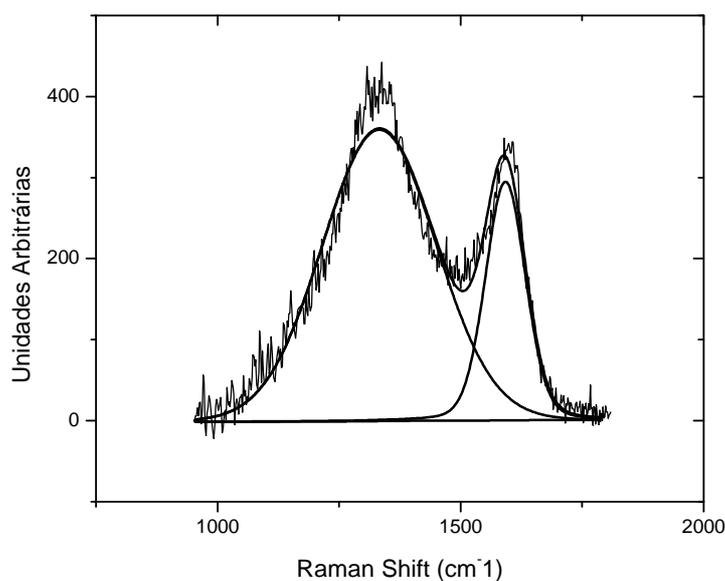


Figura 4.49: Espectro Raman da amostra Fibra Plasma 2 (135V 2 min.) somente oxidada

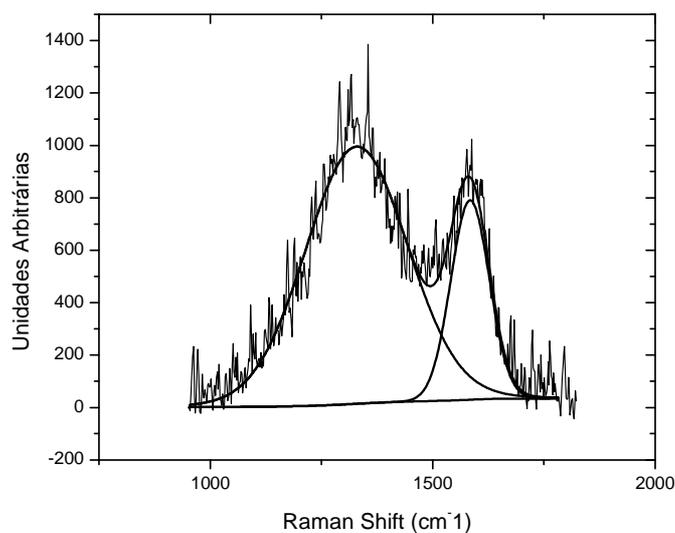


Figura 4.50: Espectro Raman da amostra Fibra Plasma 3 (240V 3 min.) somente oxidada

A Figura 4.51 apresenta as intensidades relativas (I_D/I_G), as larguras das bandas (Γ_D), suas intensidades relativas (Γ_D/Γ_G), e bem como as posições (ω_i) das diferentes bandas que constituem o espectro Raman de primeira ordem. Estes parâmetros foram obtidos através dos ajustes aos dados experimentais. A determinação precisa dos

parâmetros espectroscópicos é dificultada devido a erros experimentais e à sobreposição dos picos D e G.

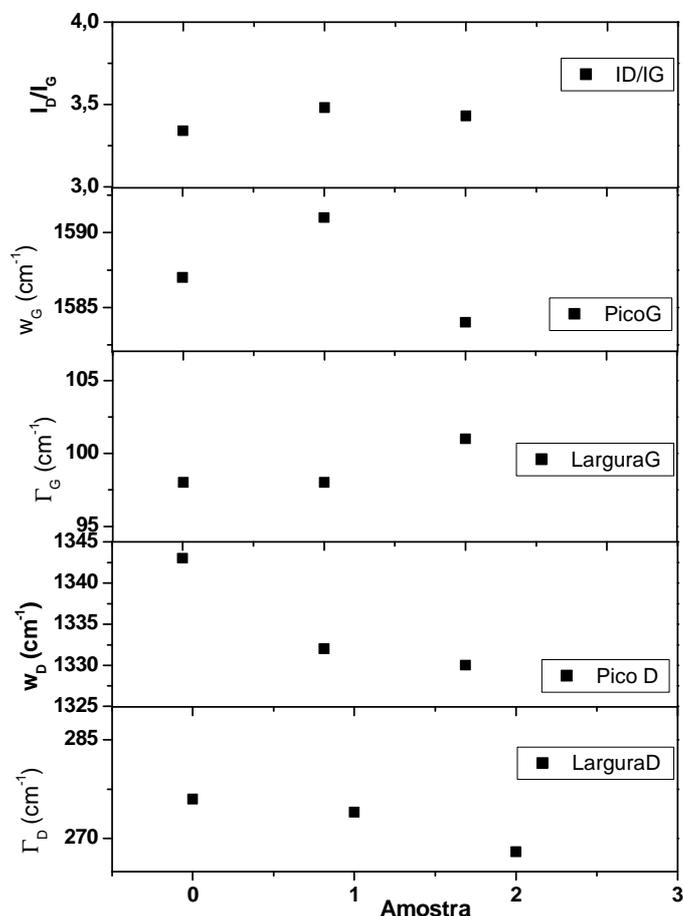


Figura 4.51: Parâmetros dos dados de Raman para as amostras. 0 – Amostra Branco; 1 – amostra oxidada (-135 V); 2 - amostra oxidada (-240 V)

Percebe-se que a largura do pico a meia altura do modo G, relacionado ao componente grafítico do carbono, apresentou-se mais estreita do que a largura do modo D. Conforme já mencionado o grau de ordenamento de um material carbonáceo está associado a um aumento na frequência do modo G, bem como a uma diminuição da sua largura a meia altura e a uma diminuição na relação I_D/I_G , o que reflete um aumento de ligações sp^2 em relação a ligações sp^3 , ou seja, o material torna-se mais grafítico.

Ao estudar modificações estruturais causadas por plasma de oxigênio em fibras de carbono, BOUDOU *et al.* (2003) encontraram que, embora a fibra já se apresentasse

como sendo um material carbonáceo altamente desordenado, o tratamento levou a um aumento nessa desordem, conforme verificado por dados de espectroscopia Raman o que pode ser explicado, segundo os autores, pela remoção de carbono da superfície da fibra devido a reações que ocorrem entre o carbono e espécies reativas presentes no plasma.

HO, (2007) obtiveram resultado semelhante ao tratarem fibras de carbono utilizando plasma de uma mistura de clorodifluormetano e nitrogênio à pressão atmosférica. Verificaram modificações químicas e morfológicas apenas na superfície das amostras tratadas, enquanto que propriedade mássicas das amostras permaneceram inalteradas. Modificações superficiais significativas foram observadas já no primeiro minuto de tratamento, quando íons e espécies energéticas iniciam os processos de *sputtering* da superfície das fibras, levando a modificações morfológicas significativas. O espectro Raman de primeira ordem apresentado pelos autores é semelhante ao encontrado no presente trabalho.

Apesar de estes trabalhos reportarem variações na estrutura do carbono, decorrentes de tratamentos por plasma, verificados no espectro Raman, no presente caso não foi possível constatar modificações significativas nos parâmetros analisados, não sendo possível ser conclusivo a esse respeito. Uma vez que a técnica utilizada permite obter informações da ordem de alguns micrometros de espessura da amostra, caso as modificações induzidas pelos tratamentos estivessem ocorrendo na seção transversal das fibras, em direção ao seu interior, esperaria-se que as modificações seriam captadas. Do contrário, pode-se inferir que as modificações estruturais podem estar ocorrendo apenas nas camadas mais superficiais das amostras, conforme verificado pelas imagens de MEV.

4.2 METALIZAÇÃO DAS FIBRAS OCAS TRATADAS

Uma vez realizadas as modificações químicas e morfológicas da superfície das fibras, efetuou-se sua metalização utilizando a técnica de *sputtering* de um alvo metálico de Pt, de acordo com o procedimento descrito na seção 3.3. As seguintes amostras foram geradas após as metalizações, todas com teores nominais de Pt:

2% Pt/Fibra Branco

2% Pt/Fibra Plasma 1 (amostra oxidada por 1 minuto, $V_b = -30V$, com 2% nominal de Pt)

2% Pt/Fibra Plasma 2 (amostra oxidada por 2 minutos, $V_b = -135V$, com 2% nominal de Pt)

2% Pt/Fibra Plasma 3 (amostra oxidada por 3 minutos, $V_b = -240V$, com 2% nominal de Pt)

4.2.1 QUIMISSORÇÃO DE H_2 E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX) - ÁREA METÁLICA E DISPERSÃO

A área metálica e o teor real de Pt da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3, que mostrou maior estabilidade térmica dentre as amostras tratadas por plasma e metalizadas, conforme será apresentado na seção 4.3, foram determinados por experimentos de Quimissorção de H_2 e Fluorescência de Raios-X (FRX). Por dados de FRX verificou-se que a quantidade experimental de Pt depositada foi de 2,03%.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados de quimissorção e área metálica obtidos para a amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. A título de comparação são apresentados os dados de MOREIRA (2004) para uma amostra metalizada com um alvo de Pt com um alvo de Pt/Au, 78/22 (uma liga contendo Pt e Au).

A elevada dispersão encontrada para a amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3, da ordem de 107%, com uma área metálica de $280 \text{ m}^2/\text{g}_{Pt}$, pode ser justificada pelo processo de *spill over*, no qual átomos de H migram para o suporte após serem dissociados sobre a Pt durante a análise. Assim sendo, os dados apresentados na Tabela 4.4 devem ser usados apenas a título de comparação com o resultado obtido em trabalhos anteriores.

Tabela 4.4 – Dispersão e área metálica dos catalisadores preparados por *sputtering*

Testes Quimissorção			
Amostra	Condição	Dispersão (%)	Área Metálica (m^2/g_{Pt})
2% Pt/Fibra Plasma 3	35 °C	117	280
1% Pt/Fibra*	35 °C	86,3	213,0

* Dados de MOREIRA (2004)

Foi realizada ainda a metalização de amostras com um menor teor nominal de Pt para avaliar a influência do teor da fase ativa nas propriedades físico-químicas do

sistema Pt/C, uma vez que processos de sinterização da fase ativa que ocorrem com o aumento da temperatura, a serem abordados quando tratamentos térmicos realizados nas amostras forem discutidos, tendem a ser menos pronunciados para amostras com um menor teor de metal (BARTHOLOMEW, 1997). Uma reta de calibração para quantidades inferiores a 2% de Pt é apresentada na Figura 4.52, onde as “contagens” referem-se a um parâmetro ajustado no equipamento para determinar a quantidade da fase ativa a ser depositada.

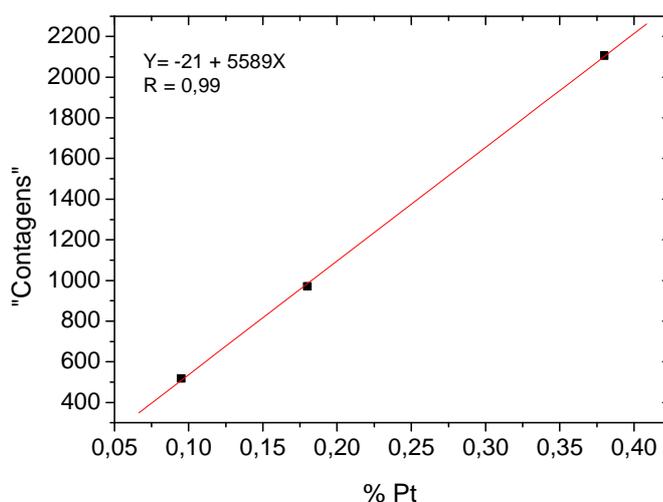


Figura 4.52: Curva de calibração para a metalização por *sputtering*

Assim sendo, as seguintes amostras também foram preparadas:

0.1% Pt/Fibra Plasma 3 (amostra oxidada por 3 minutos, $V_b = -240V$, com 0.1% nominal de Pt)

0.5% Pt/Fibra Plasma 3 (amostra oxidada por 3 minutos, $V_b = -240V$, com 0.5% nominal de Pt)

4.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X - DRX

Utilizou-se a técnica de DRX para caracterizar a fase ativa obtida após a metalização. O tamanho médio dos cristalitos da Pt pode ser estimado pela largura à meia altura do pico cristalográfico (111) da Pt ($2\theta = 39$). A Figura 4.53 mostra o

difratograma de raios-X para a amostra 2% Pt/Fibra Plasma 1 à temperatura ambiente. Verifica-se que não é possível distinguir o pico da Pt, resultado que indica que a fase ativa encontra-se num estado amorfo, sem ordenamento cristalográfico de longo alcance ou com tamanho de cristalito reduzido. Não há registro na literatura consultada trabalhos semelhantes, utilizando fibras ocas de carbono como suporte e metalização por *sputtering*, além dos reportados pelo grupo, que possibilitassem uma comparação com os dados obtidos. Ao comparar este resultado com o obtido por MOREIRA (2004) que encontrou um tamanho de cristalito de 76 angstroms para a amostra 1% Pt/Fibra oca de carbono, infere-se que as modificações com plasma de oxigênio, realizadas na superfície do suporte antes da metalização levam à formação de um sistema distinto com tamanho médio de cristalito menor.

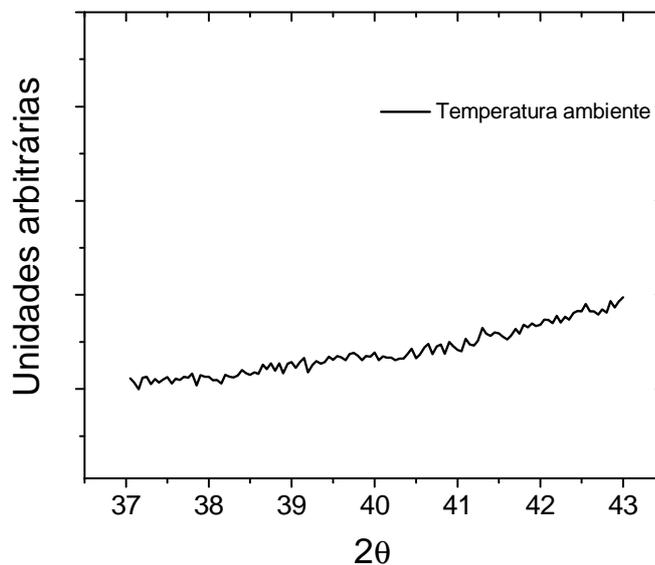


Figura 4.53: Difratograma de Raios-X para a amostra 2%Pt/Fibra Plasma 1 na temperatura ambiente

4.2.3 AVALIAÇÃO DAS METALIZAÇÕES POR XPS

Medidas de XPS foram efetuadas para avaliar a deposição da fase ativa. A Figura 4.54 mostra o espectro total de XPS da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 enquanto que a Figura 4.55 mostra o espectro da amostra após a realização de *sputtering* no interior da câmara de XPS, que leva a um desbaste superficial, expondo camadas mais

internas da fibra. É possível identificar claramente os picos da Pt, do carbono e do oxigênio.

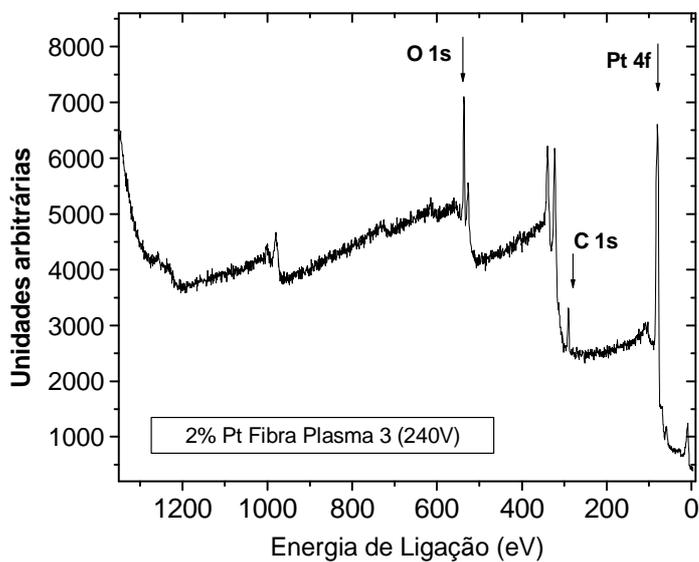


Figura 4.54: Espectro de XPS da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.)

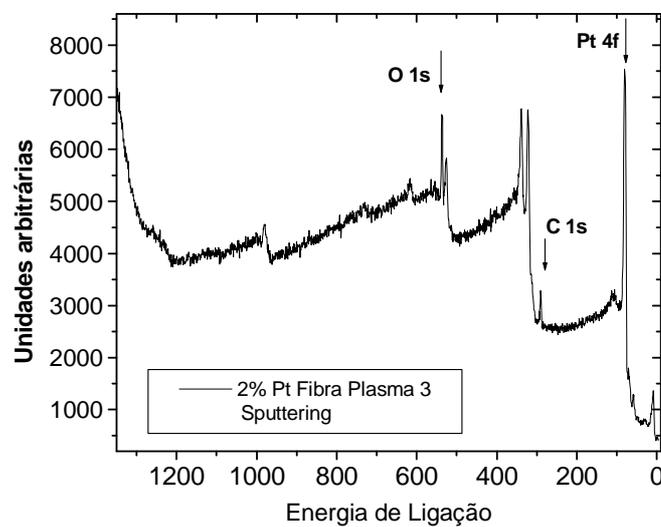


Figura 4.55: Espectro de XPS da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.). Após *sputtering*.

Realizou-se o estudo do pico da Pt 4f para averiguar qualitativamente a natureza da Pt após a deposição. Ao analisar o pico referente à Pt 4f para a amostra 2%Pt/Fibra Plasma 3 (Figura 4.56 e Figura 4.57), verifica-se que a fase ativa não se deposita em seu estado metálico. Este resultado já havia sido reportado por MOREIRA (2004).

É possível verificar que o pico da Pt 4f apresenta-se largo e possivelmente representa a superposição de diferentes estados de oxidação, sendo que, para analisar o estado de oxidação da Pt, cada pico foi decomposto em dupletos. A deconvolução foi efetuada de modo que a posição de cada banda da Pt 4f e o deslocamento dos dupletos fosse coerente com cada espécie presente. Percebe-se que a amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 apresenta a Pt na forma oxidada.

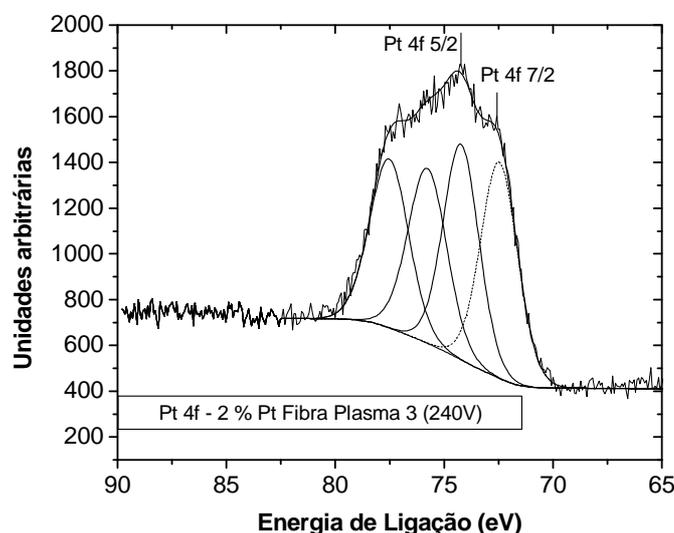


Figura 4.56: Pico da Pt 4f da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.)

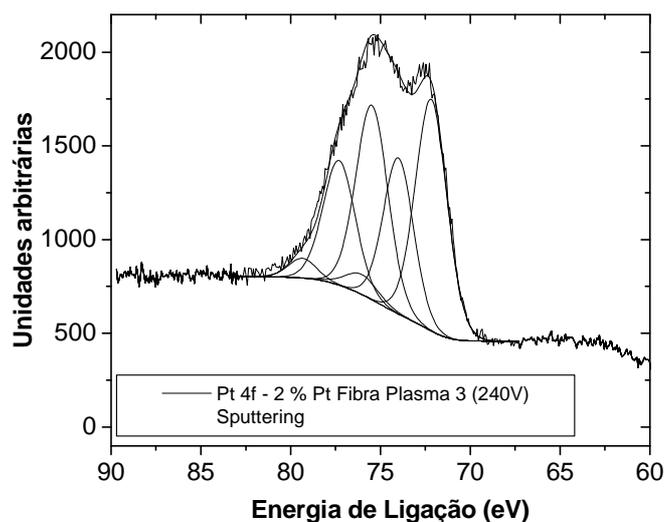


Figura 4.57: Pico da Pt 4f da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.).
Após *sputtering*

A Figura 4.58 apresenta o espectro total da amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3 (oxidada a 240V, por 3 minutos e metalizada com 0.1% em massa de Pt). A Figura 4.59 apresenta o espectro da amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3 após *sputtering*. Verifica-se que, apesar da quantidade em massa ser substancialmente menor do que para a amostra 2%Pt Fibra Plasma 3 o pico referente à Pt é bastante pronunciado, indicando a presença significativa do metal na superfície da fibra. De acordo com os dados quantitativos apresentados na Tabela 4.5 verifica-se que a amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3 apresenta uma concentração superficial de Pt da ordem de 22%, valor inferior aos 29% apresentados pela amostra 2%Pt/Fibra Plasma 3, ou seja, a quantidade de metal exposta superficialmente nas duas amostras é semelhante, enquanto que o teor de carbono difere significativamente de uma amostra para outra, sendo de aproximadamente 36% para a amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3, enquanto que para a amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3 este valor é da ordem de 52%. Imagens de MEV revelaram diferenças na morfologia da superfície de ambas as amostras, conforme será apresentado adiante.

Ainda com relação aos dados de XPS para a amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3, verifica-se novamente que a fase ativa é depositada como um óxido de Pt, conforme gráficos das Figuras 4.60 e 4.61. Novamente, é possível verificar que o pico da Pt apresenta-se largo, provavelmente em decorrência da presença de diversos estados de oxidação.

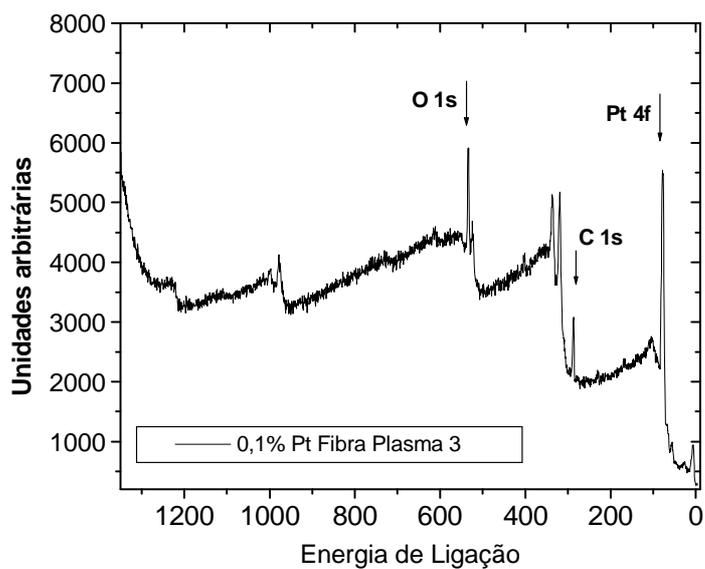


Figura 4.58: Espectro de XPS da amostra 0,1% Pt/Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.)

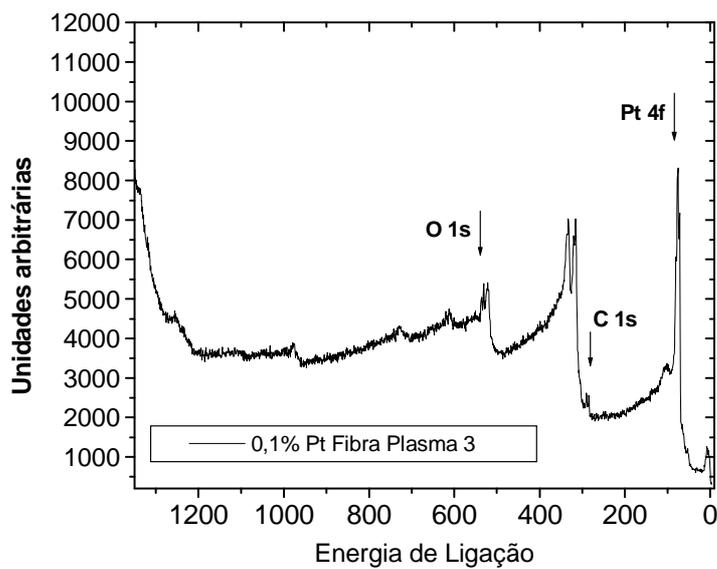


Figura 4.59: Espectro de XPS da amostra 0,1% Pt/Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.). Após *sputtering*

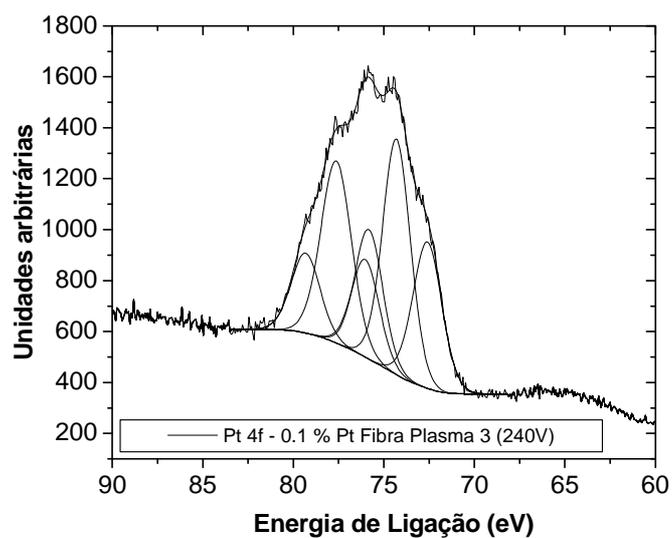


Figura 4.60: Pico 4f da amostra 0,1% Pt/Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.)

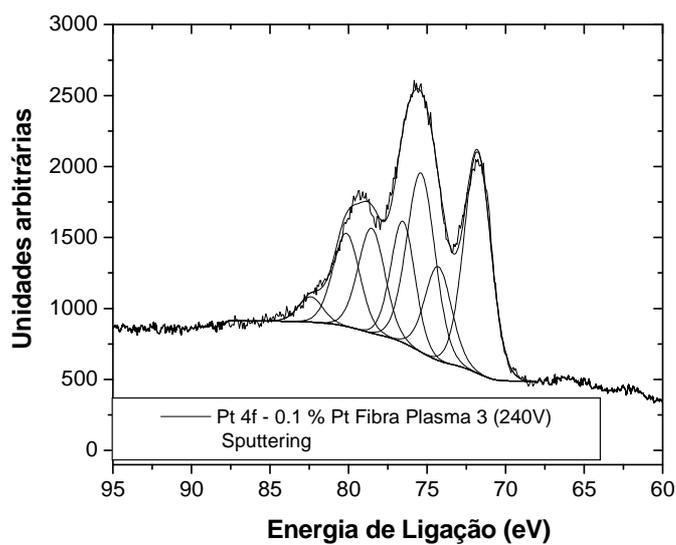


Figura 4.61: Pico 4f da amostra 0,1% Pt/Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.). Após *sputtering*

Tabela 4.5: Composição química superficial (Medido por XPS)

Amostra	C	O	Pt
2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V/3 min 2% Pt)	36.6	34.1	29.3
2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V/3 min 2% Pt) <i>Sputtering</i>	33.1	30.5	36.3
0,1% Pt/Fibra Plasma 3 (240V/3 min 0,1% Pt)	52.1	25.9	22
0,1% Pt/Fibra Plasma 3 (240V/3 min 0,1% Pt) <i>Sputtering</i>	26.5	15.6	57.9

PAAL *et al* (1983) estudaram a composição de catalisadores de Pt-C e verificaram que uma fração considerável da Pt encontrava-se no estado oxidado, ligado a oxigênio e também a grupos CO superficiais. De acordo com os autores, o pico duplo apresentado pelo O 1s confirma a presença de dois tipos de oxigênio (Pt-O e CO, respectivamente). Os autores realizaram hidrogenações *in situ* que levaram a uma remoção do oxigênio das espécies Pt-O e também de espécies PtCx, deixando a maior parte das espécies CO intactas. Acima de 200 °C em atmosfera redutora, ocorre a sinterização do catalisador de Pt-C ao mesmo tempo em que ocorre um aumento do tamanho de cristalito.

Em decorrência de tratamentos térmicos, carbono superficial presente em uma forma irregular transforma-se em uma camada superficial de grafite, sendo que a segregação do carbono dissolvido, inicia-se por volta de 400 °C. Com relação ao pico da Pt, verificaram que interações químicas da Pt desviam o pico para valores com energias de ligação maiores quando comparado com a Pt reduzida, sendo que os autores encontraram um maior desvio para maiores temperaturas de tratamento térmico. É reportado na literatura que o deslocamento causado pela presença de espécies oxidadas como PtO é da ordem de 0.9 a 2.5 eV e o causado por espécies do tipo PtO₂ é da ordem de 2.9 a 3.8 eV. Os autores sugerem que óxidos não metálicos, como por exemplo CO interagem com a Pt como o próprio oxigênio interage.

MUHLER *et al* (1991) também citaram que a oxidação da Pt leva a um deslocamento do seu pico para valores de energias de ligação mais altos. Um espectro composto por Pt(0):Pt(II) = 1:1 aparece como sendo um pico composto bastante largo entre 70 e 77 eV, enquanto que a presença de Pt(IV) faz com que o espectro apresente 3

picos, com máximos em torno de 71, 74 e 78 eV, sendo que o pico $4f_{7/2}$ da Pt(IV) coincide com o pico $4f_{5/2}$ da Pt(0).

KATRIB *et al* (1985) verificaram que há um deslocamento da energia de ligação da Pt 4f para valores maiores quando o metal está ligado ao suporte através do oxigênio. Segundo os autores, dióxido de platina (PtO_2) apresenta duas linhas distintas a 76.2 eV ($4f_{7/2}$) e 79.5 ($4f_{5/2}$), sendo que ao bombardear a amostra com um feixe de argônio, identificaram 3 linhas espectrais a 72.7, ~76.0 e 79.6 eV. As duas últimas linhas correspondendo a linha da PtO_2 , enquanto que as outras duas correspondendo a um novo estado, de menor valência. Após um bombardeio mais intenso, duas linhas a 72.2 e 75.5 eV foram encontradas, que não se modificaram mais, indicando que houve a formação de um complexo óxido estável, já que há um desvio de ~1eV do estado elementar da Pt. Os autores sugerem que a platina pode se encontrar no estado oxidado PtO_2 ou então ligada ao suporte de SiO_2 através de ligações com o oxigênio, -Pt-O-Si-O-. Os estados de energia de ligação maiores estariam relacionados a PtO_2 , enquanto que os valores menores estariam relacionados à interação entre o metal e o suporte.

ROTH *et al* (2001) prepararam catalisadores de Pt-Ru- WO_x/C , sendo que verificaram por microscopia que as partículas depositadas, com tamanhos variando de 1 – 2 nm, ficaram dispersas nos cantos (*edges*) dos grãos de carbono. Analisando o pico da Pt 4f, verificaram que o mesmo era dividido em 3 dupletos. O primeiro pico a 71.4 eV atribuíram a Pt metálica, o segundo, com uma energia de ligação 0.8 eV maior foi atribuído a Pt(+II), com uma energia de ligação comparada à Pt em $Pt(OH)_2$, enquanto que um terceiro duplete, localizado a 73.6 eV foi atribuído a Pt em algum tipo de oxidação superficial. Ao promover um tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio, verificaram que o tamanho de partícula aumentou de 2 nm para 20 nm após 600 °C. Há que se ressaltar que o teor de metal no catalisador era da ordem de 39% em massa.

HALL *et al* estudaram catalisadores de Pt/C e verificaram que dados de XPS indicam a presença de três diferentes espécies de Pt, quais sejam, Pt^0 , Pt^{2+} e Pt^{4+} .

É possível verificar que diversos trabalhos da literatura associam ao alargamento do pico da Pt 4f algum estado de oxidação. Quando se compara os gráficos apresentados na literatura com os gráficos do pico da Pt 4f obtidos no presente trabalho, pode-se inferir que a Pt depositada por *sputtering* encontra-se presente em diferentes estados de oxidação, possivelmente na forma de Pt^0 , Pt^{2+} e Pt^{4+} . Comparando-se os picos da Pt 4f da amostra 2%Pt/Fibra Plasma 3 (Figura 4.56) e da amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3 (Figura 4.60) verifica-se que esta última apresenta-se mais oxidada, uma vez que o pico

encontra-se mais deslocado para energias de ligação maiores. Com os tratamentos térmicos, percebeu-se uma tendência à Pt se reduzir, conforme será discutido mais adiante.

4.2.4 AVALIAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DECORRENTES DA METALIZAÇÃO – AFM E MEV

De acordo com OHRING (1992), o mecanismo de nucleação e crescimento de filmes finos pode ser descrito pela seqüência de eventos: Após a exposição do substrato aos átomos incidentes ocorre a distribuição uniforme de pequenos agregados ou ilhas com elevada mobilidade na sua superfície. Os núcleos iniciais são formados incorporando mais átomos impingentes, crescendo em tamanho. Na próxima etapa ocorre o coalescimento das estruturas formadas, o que diminui a densidade de ilhas presentes na superfície, resultando em áreas não recobertas, onde novos processos de nucleação podem ocorrer. O coalescimento continua formando uma rede interconectada com a presença de canais. Continuando a deposição estes canais passam a ser preenchidos e encolhem, deixando alguns espaços vazios que são preenchidos na seqüência, formando um filme homogêneo. No presente estudo não é necessária a formação de um filme homogêneo da fase ativa na superfície das fibras ocas de carbono, conforme será discutido mais adiante.

Para avaliar a topografia das amostras obtidas após a metalização, foram realizadas imagens das amostras; 2% Pt/Fibra Plasma 1; 2% Pt/Fibra Plasma 2 e 2% Pt/Fibra Plasma 3 e 0.1% Pt/Fibra Plasma 3.

A Figura 4.62 apresenta uma imagem de topografia referente à amostra 2% Pt/Fibra Plasma 1. O processo de metalização deposita Pt na superfície externa da amostra, o que altera sua morfologia. Percebe-se uma maior rugosidade superficial quando comparado à amostra Fibra Branco, caracterizada pela presença de aglomerados com tamanho variando na faixa de 40 a 120 nm, possivelmente correspondendo à fase ativa depositada sobre a fibra. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a serem discutidas ainda nesta seção, indicam que a Pt deposita-se formando clusters constituídos de partículas menores, de escala nanométrica. Apenas pela imagem topográfica não é possível identificar inequivocamente a natureza química desses aglomerados. Cabe lembrar que, durante a oxidação as amostras são bombardeadas por

uma série de espécies energéticas presentes no plasma, que alteram as características morfológicas da superfície, conforme já apresentado.

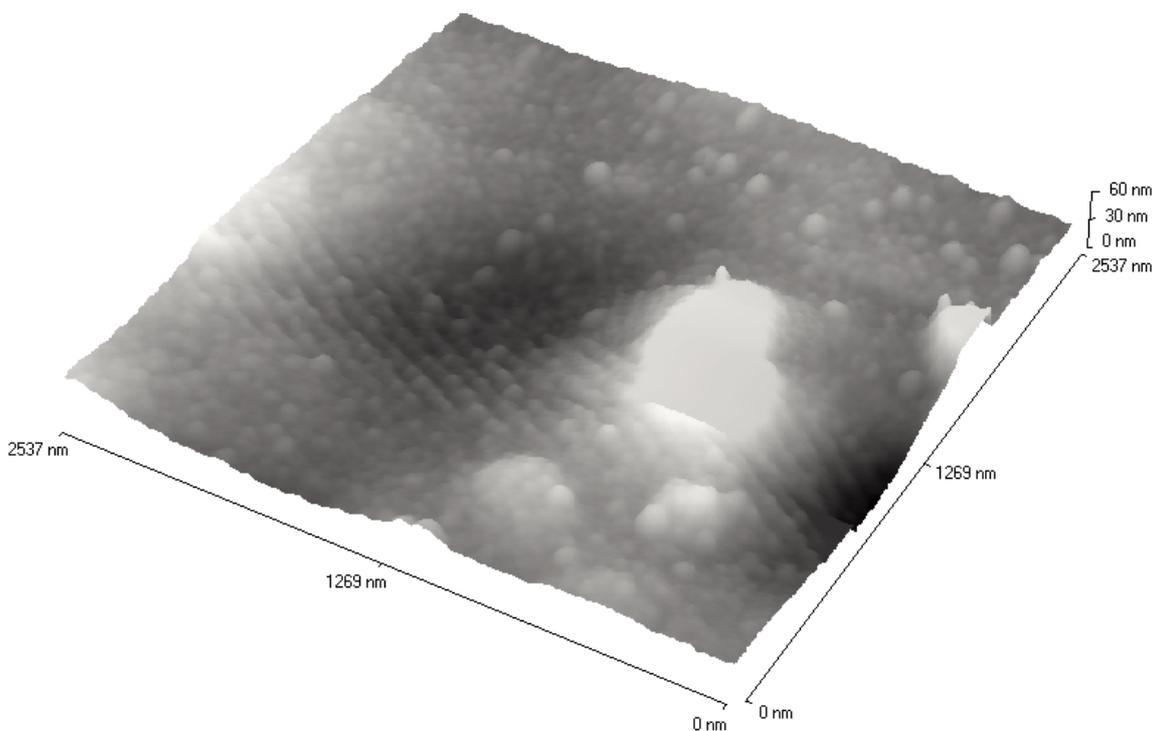


Figura 4.62: Imagem 3D da topografia da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 1 (30V, 1 min.)

A Figura 4.63 apresenta a imagem de erro da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. Esta amostra recebeu um tratamento por plasma mais agressivo do que a amostra 2% Pt/Fibra Plasma 1 antes da deposição da fase ativa. Esta imagem também apresenta uma rugosidade superficial caracterizada pela presença de uma série de aglomerados na superfície, provenientes dos processos de deposição. Embora não seja possível identificar a natureza química desses aglomerados analisando apenas imagens de AFM, por dados de MEV e EDS foi verificado que os mesmos representam a Pt, provavelmente oxidada, conforme revelado pelos dados de XPS apresentados.

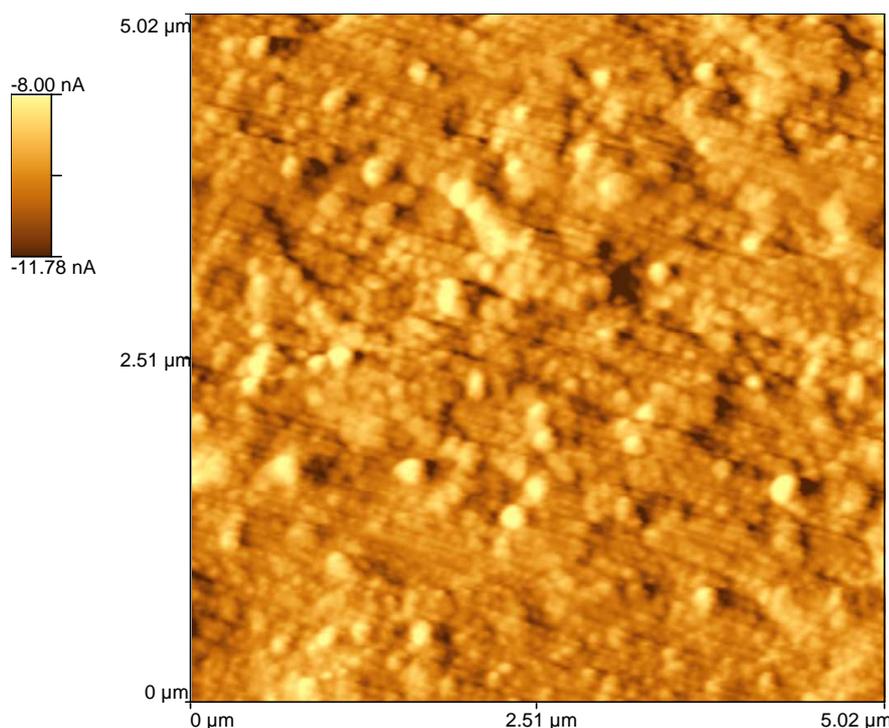


Figura 4.63: Imagem de erro da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3, representando a topografia da amostra

As imagens de MEV apresentadas nas Figuras 4.64 a 4.75 são referentes à amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. Verifica-se a formação de estruturas irregulares, com algumas dezenas de nanômetros constituídas por partículas menores, sendo que a fibra encontra-se recoberta com a fase ativa por toda a extensão das imagens.

O espectro de EDS apresentado na Figura 4.68 referente à imagem da Figura 4.67 mostra uma presença significativa da Pt, embora ainda seja possível perceber a presença de C e O, sendo estes resultados coerentes com os dados de XPS. A presença de carbono é devida, provavelmente pelo fato de que não é depositado um filme homogêneo de Pt sobre a fibra (o que na realidade não é o objetivo), havendo muitos espaços entre os aglomerados de Pt, possivelmente dando acesso à superfície de carbono.

Durante o processo de metalização átomos da fase ativa condensam sobre a superfície do suporte, iniciando processos de difusão, podendo ser novamente desorvidos ou então permanecerem adsorvidos em sítios de baixa energia, o que é mais provável. Uma vez incorporados na superfície, os átomos adsorvidos podem continuar movimentos de difusão, até encontrarem posições de equilíbrio. (OHRING, 1992)

Uma vez que após o tratamento por plasma a superfície da fibra apresenta-se rugosa, espera-se que ocorra o crescimento de agregados na superfície, sem a formação de um filme homogêneo de Pt. Estruturas colunares são formadas, conforme será apresentado a seguir.

Esta morfologia obtida é desejada, uma vez que o sistema Pt/C resultante deve apresentar propriedades de permeação a gases. Caso ocorresse a deposição de um filme homogêneo o mesmo representaria uma barreira adicional ao processo de permeação. Além disso o mecanismo de separação deixaria de ser um mecanismo de exclusão por tamanho e possivelmente passaria a ser mecanismo de sorção difusão. Assim sendo, os vazios que ocorrem entre os agregados da fase ativa são necessários e sua ocorrência é um objetivo a ser perseguido. Os vazios entre as estruturas colunares formadas levam ainda a uma elevada área exposta da fase ativa.

Conforme já foi mencionado, não é o escopo do presente trabalho o estudo das propriedades de permeabilidade e seletividade do sistema Pt/C resultante, mas cabe lembrar que quanto menor for a barreira imposta pela deposição da Pt, melhor será a permeabilidade. Assim sendo, acredita-se que a deposição de Pt deve ser mínima, mas suficiente para garantir propriedades catalíticas ao sistema. A quantidade adequada de Pt a ser depositada também merece ser estudada futuramente.

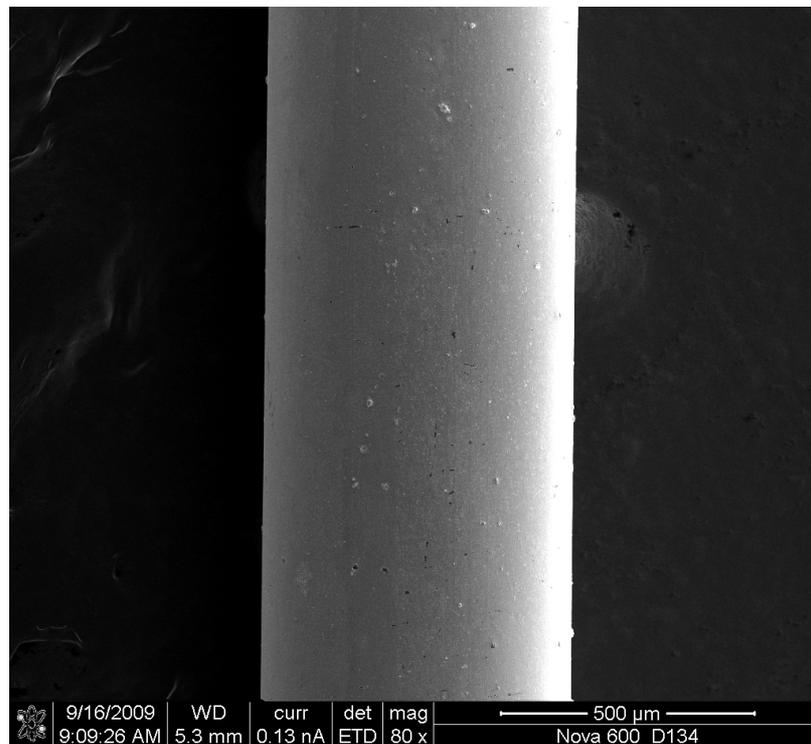


Figura 4.64: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3

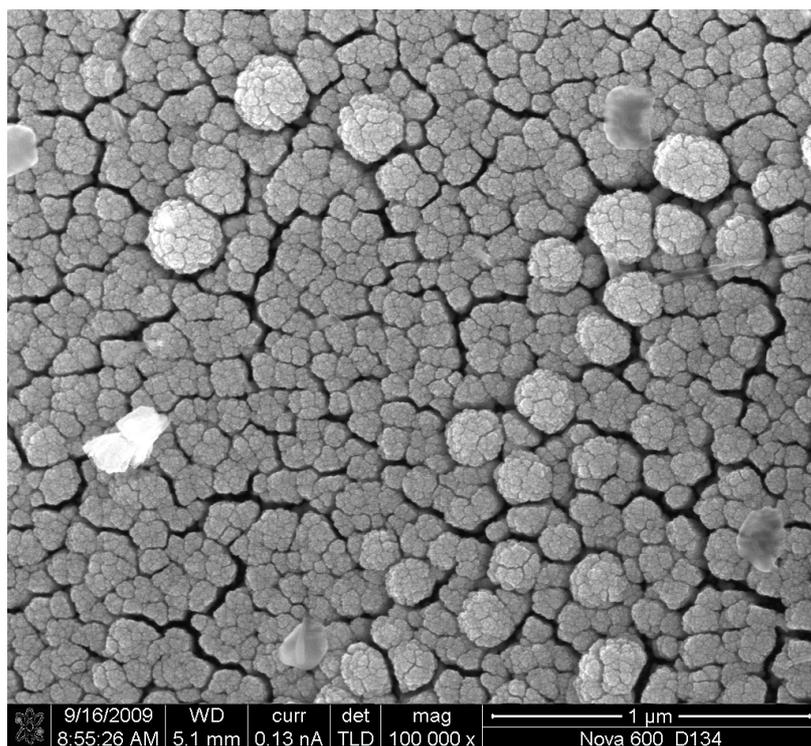


Figura 4.65: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3

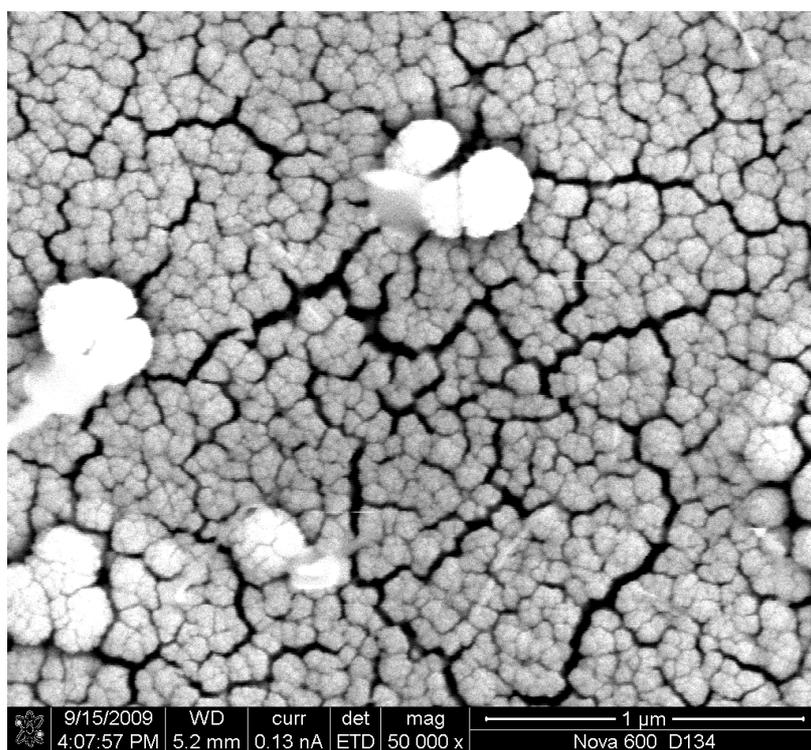


Figura 4.66: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3

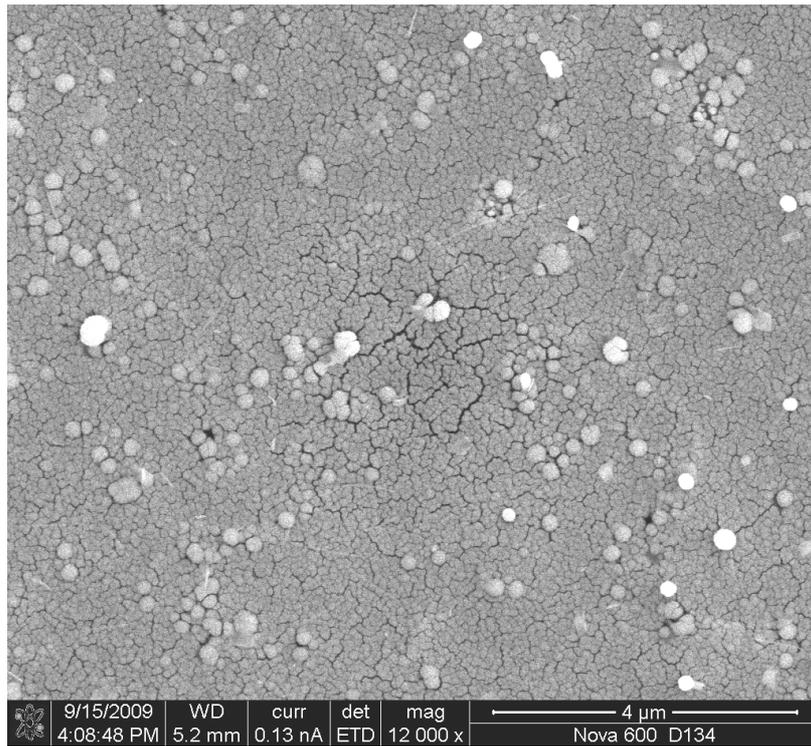


Figura 4.67: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. Presença de Pt na superfície da fibra

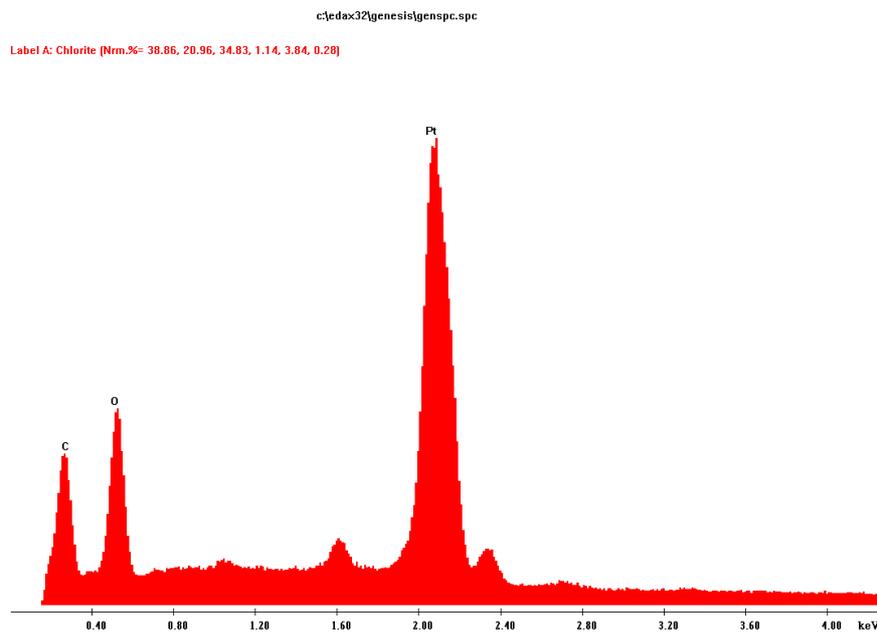


Figura 4.68: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. EDS evidenciando a presença da Pt. Note-se a intensidade do pico da Pt.

Ao analisar as figuras em escala nanométrica, percebe-se que partículas com dimensões bastante diminutas (alguns nanômetros) se aglomeram formando agregados da ordem de algumas dezenas de nanômetros de tamanho. (Figuras 4.69 a 4.74)

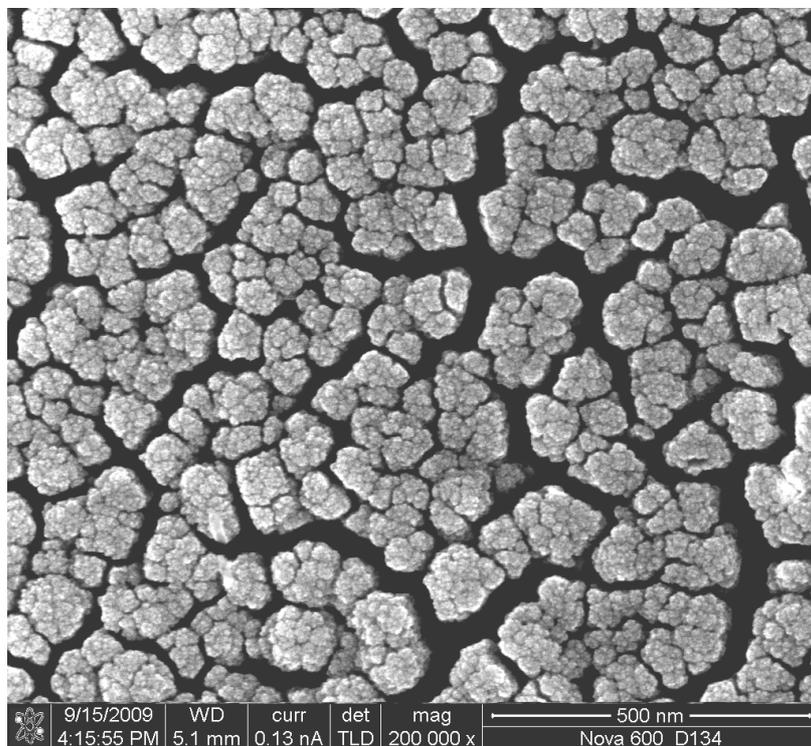


Figura 4.69: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. Detalhamento das partículas de Pt

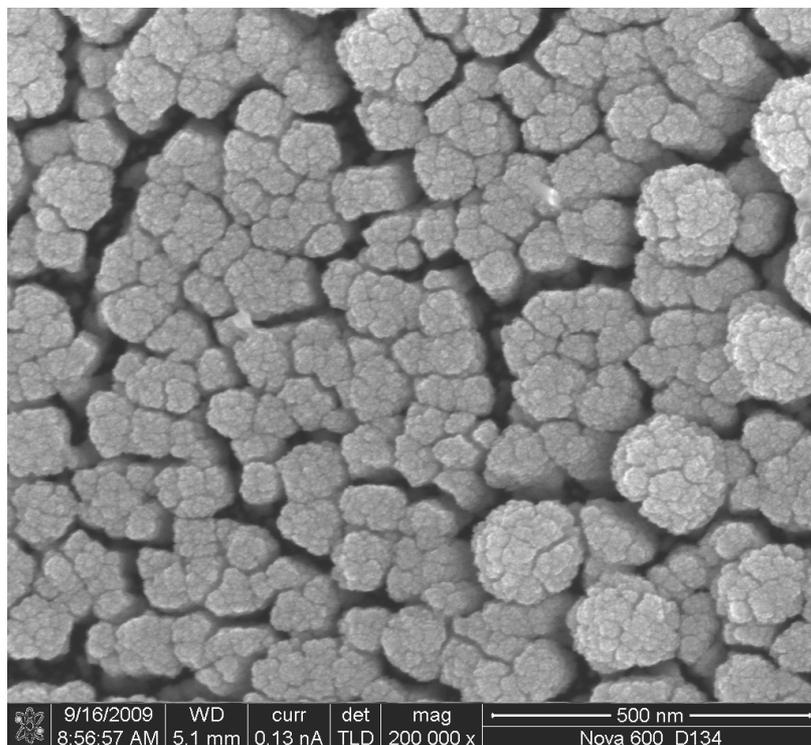


Figura 4.70: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. Detalhamento das partículas de Pt

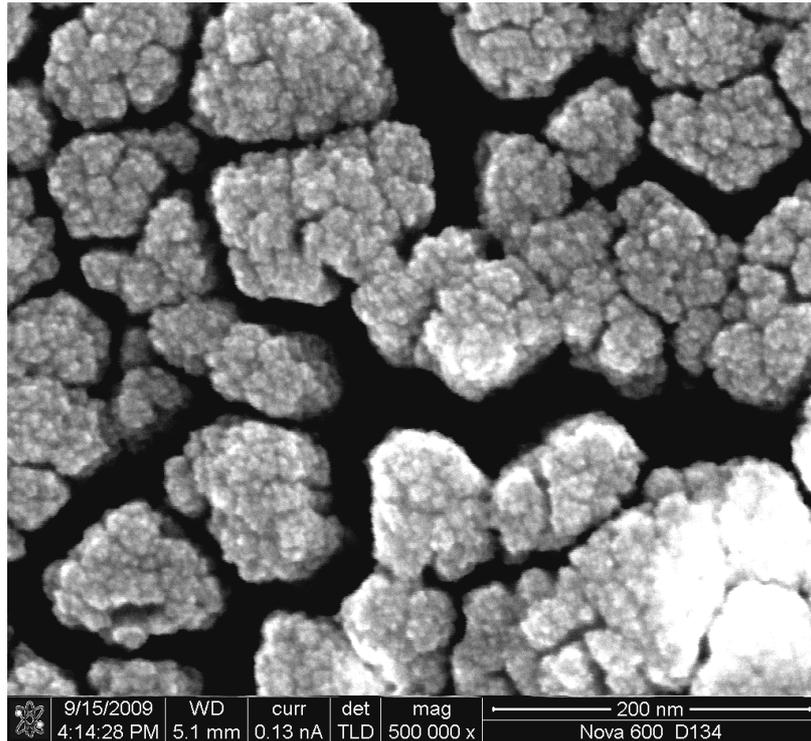


Figura 4.71: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. Detalhamento das partículas de Pt

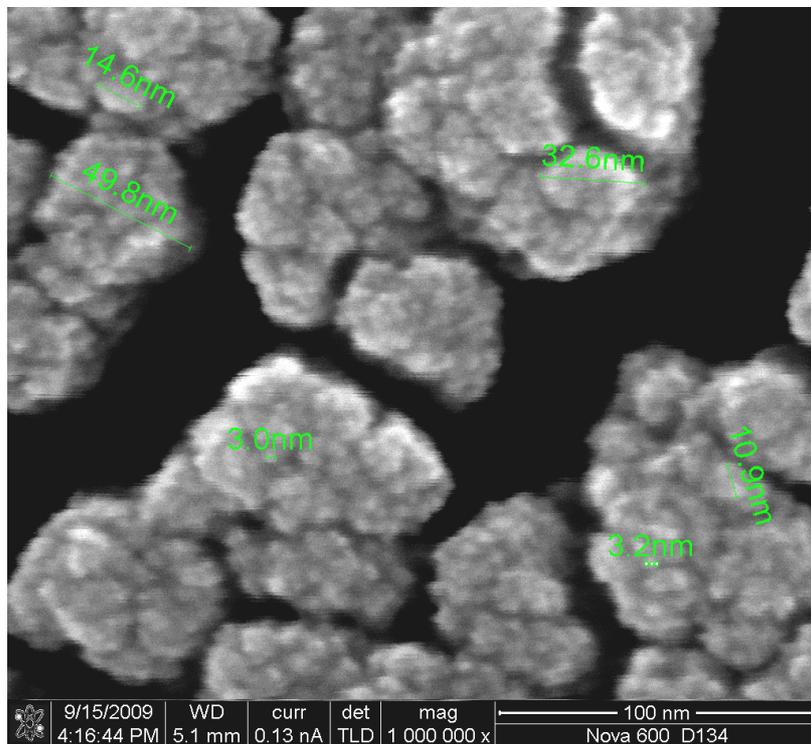


Figura 4.72: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. Detalhamento das partículas de Pt

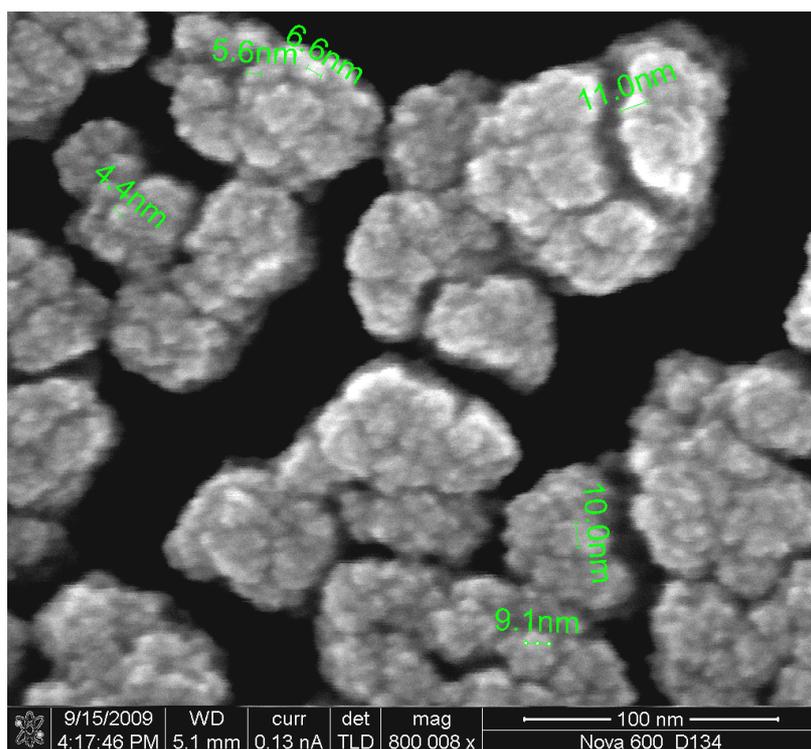


Figura 4.73: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. Detalhamento das partículas de Pt

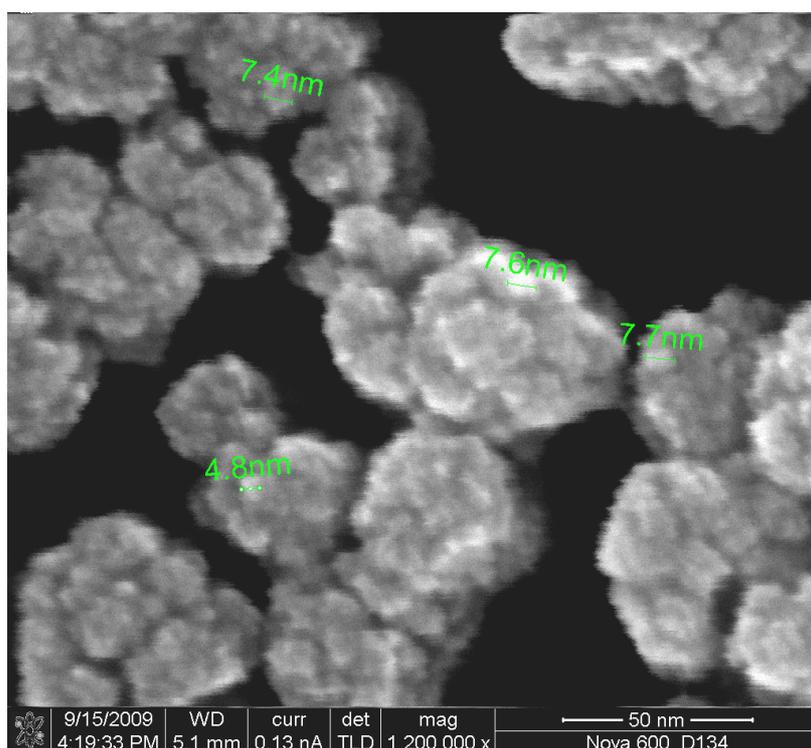


Figura 4.74: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. Detalhamento das partículas de Pt

As Figuras 4.75 a 4.78 mostram imagens obtidas com um ângulo de inclinação de 52 graus. Nestas figuras fica clara a formação de estruturas colunares durante a

deposição da fase ativa, sendo constituídas por partículas nanométricas. Estruturas colunares são geralmente observadas quando a mobilidade dos átomos depositados é baixa. Além disso, efeitos de “sombreamento” decorrentes da rugosidade apresentada pelos suportes em decorrência dos tratamentos, favorecem a formação destas estruturas. (OHRING, 1992). RABAT, *et al.* (2009) depositaram filmes de Pt sobre um suporte de carbono com estrutura colunar, sendo que a Pt depositada também apresentou esta morfologia.

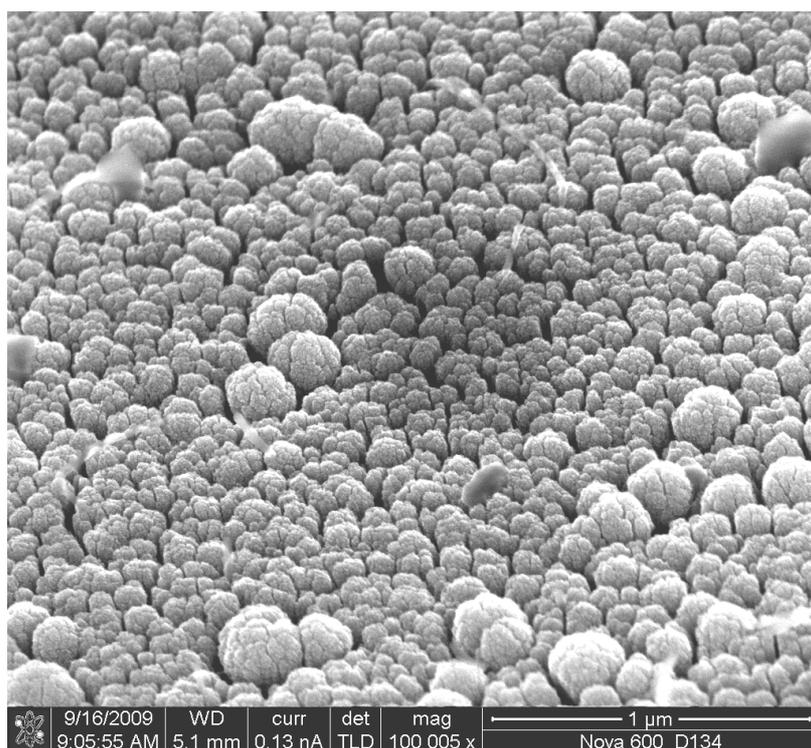


Figura 4.75: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. Detalhamento das partículas de Pt

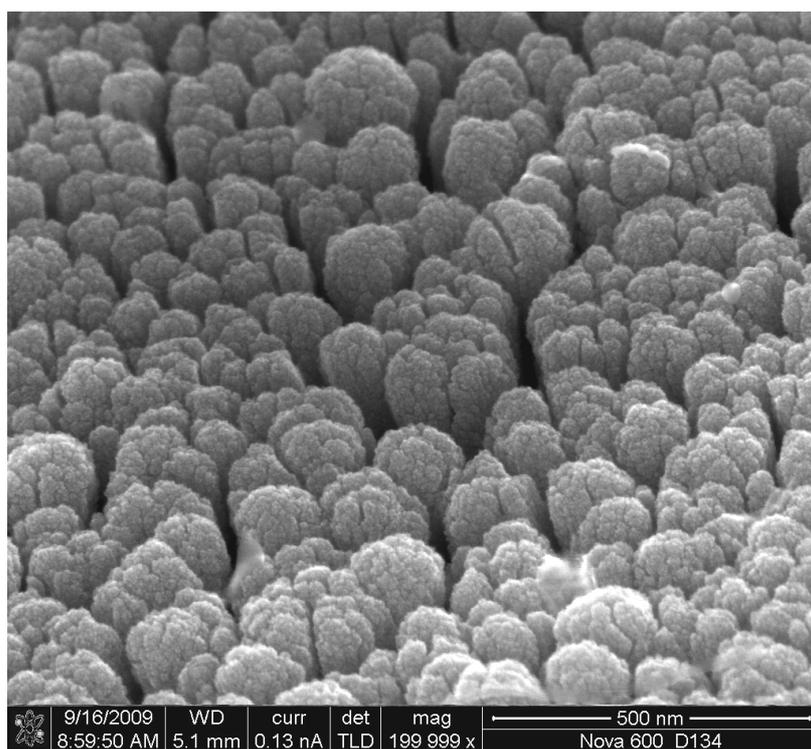


Figura 4.76: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. Detalhamento das partículas de Pt

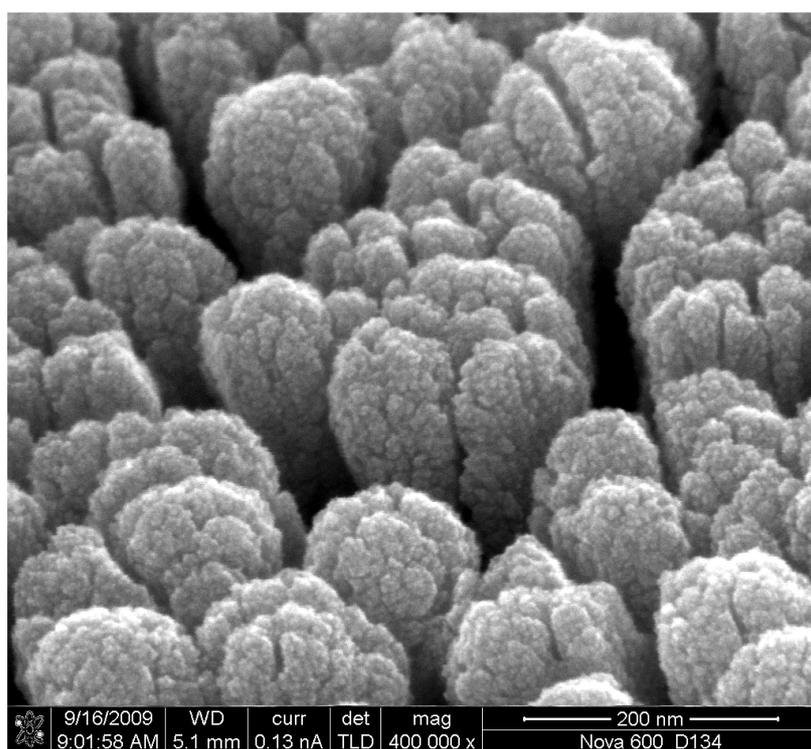


Figura 4.77: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. Detalhamento das partículas de Pt

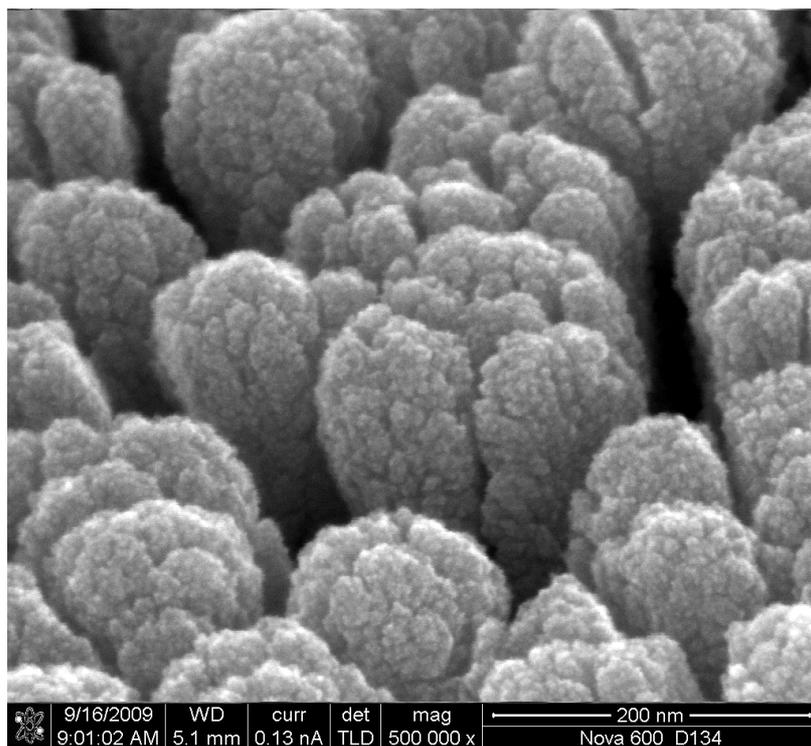


Figura 4.78: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. Detalhamento das partículas de Pt

Apesar da porcentagem mássica de fase ativa ser pequena, a Pt se concentra apenas na superfície externa da fibra, em decorrência do método de deposição, diferentemente do que aconteceria se um método químico convencional de deposição tivesse sido empregado para metalizar a amostra, tal como o método de impregnação utilizando soluções aquosas. Neste caso, a superfície interna da fibra (já que a mesma é oca) teria sido metalizada, desnecessariamente. O fato de ser possível metalizar apenas a superfície externa da fibra, que se encontrará exposta ao meio reacional quando a mesma estiver sendo utilizada em um reator como membranas catalíticas, torna a metalização por *sputtering* a mais adequada, do nosso ponto de vista, ao desenvolvimento de membranas catalíticas.

SANDERSON, *et al* (2002) metalizaram fibras ocas de carbono com Pt utilizando diversas técnicas de preparação de catalisadores: por impregnação, por evaporação e por *sputtering*. Verificaram que a técnica de *sputtering* demonstrou-se útil no preparo de membranas catalíticas, embora o filme de Pt depositado apresentasse descontinuidades. Apesar de os autores não terem realizado maiores comentários comparando as técnicas de deposição empregadas, acredita-se que a técnica de *sputtering* tenha sido a mais apropriada para a obtenção de membranas catalíticas. BASILE, *et al* (1995) também reportaram que não houve o completo recobrimento de

uma membrana cerâmica quando utilizaram a técnica de *sputtering* para recobri-la com Pd. Conforme já foi mencionado, é de interesse não recobrir completamente a superfície do suporte, de forma que permaneçam caminhos para que a difusão de gases seja possível, ou seja, não é objetivo recobrir completamente a superfície da membrana

Com o objetivo de avaliar a influência do teor de Pt no recobrimento da superfície externa das amostras, da atividade catalítica do sistema Pt/C formado, bem como da dimensão dos agregados metálicos depositados, amostras contendo um menor teor da fase ativa foram preparadas. As Figuras 4.79 a 4.82 mostram uma fibra de carbono metalizada com 0.1% em massa de Pt. Constata-se que na escala microscópica a morfologia da fibra pouco muda, se comparada com a amostra sem tratamento e mesmo se compararmos com a amostra tratada. Conforme já discutido, há a presença de estruturas irregulares com dimensões de algumas dezenas de micrometros, provavelmente constituídas de C, O, Al, Si, Ca e Na.

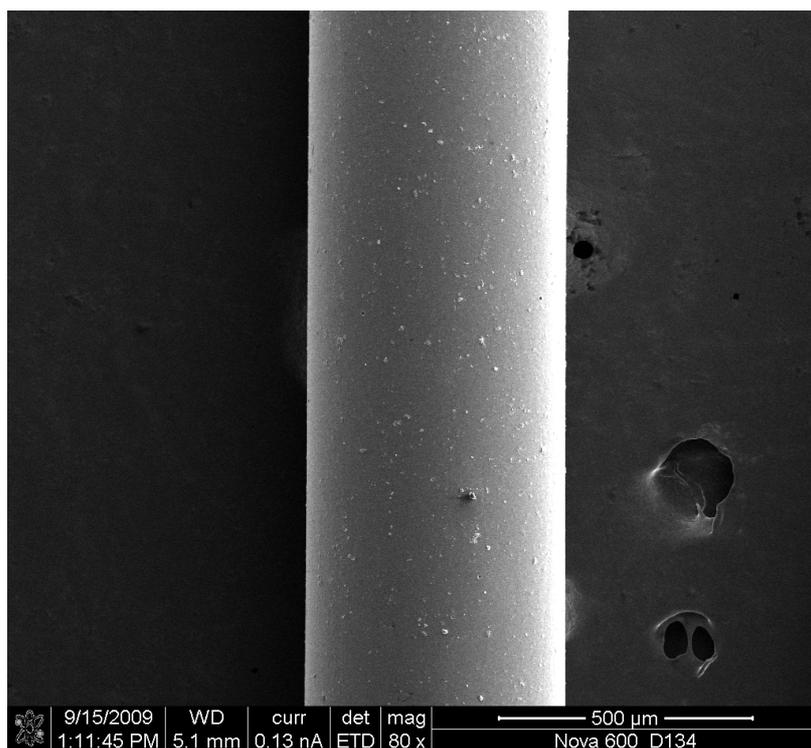


Figura 4.79: Amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3

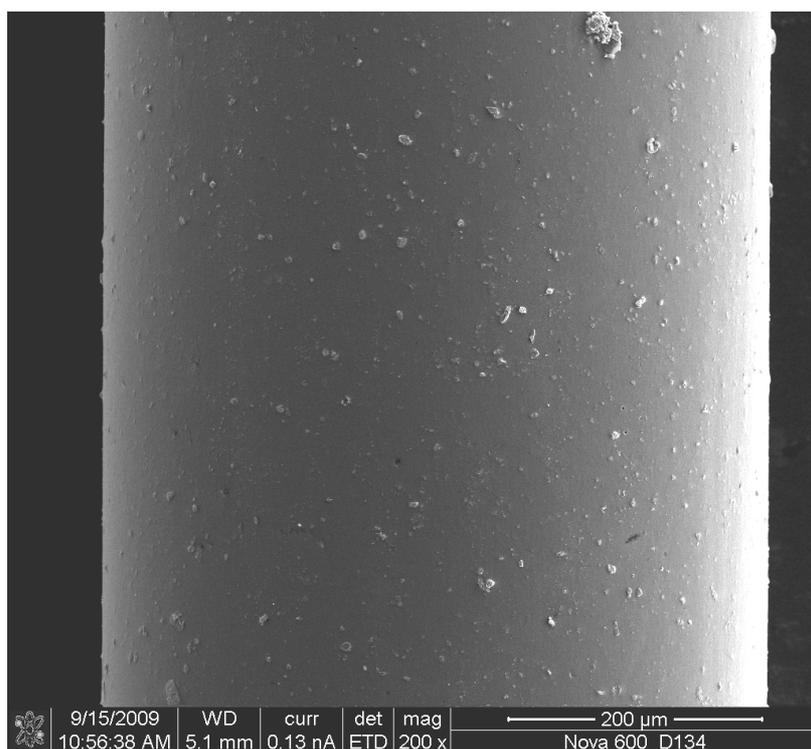


Figura 4.80: Amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3

Aumentando-se a resolução das imagens, percebe-se a presença de partículas em escala nanométrica depositadas na superfície da fibra. Verifica-se que estas partículas apresentam diversos tamanhos, variando da ordem de alguns nanômetros a algumas dezenas de nanômetros.

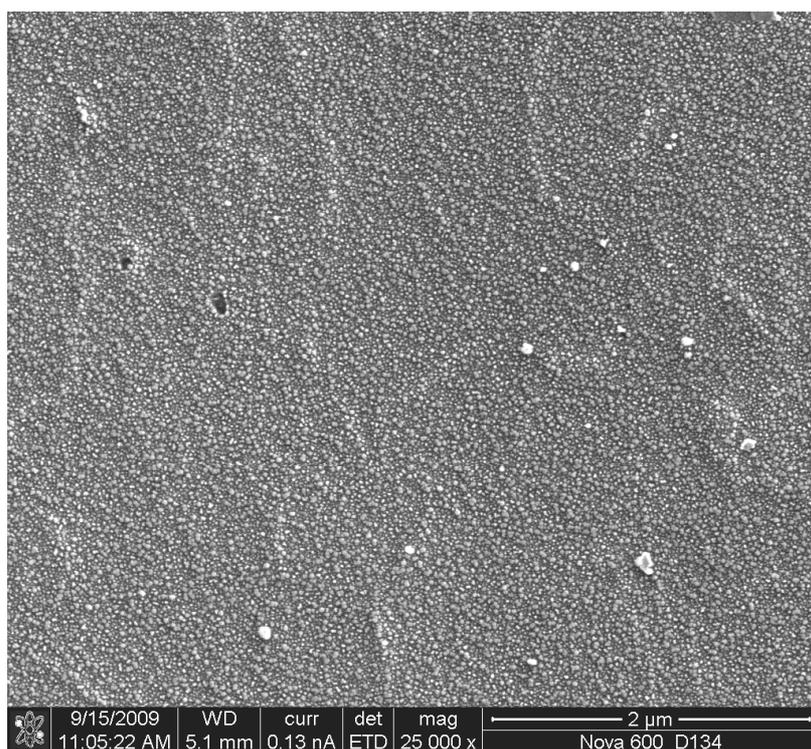


Figura 4.81: Amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3. Cavidades e Pt em escala nanométrica

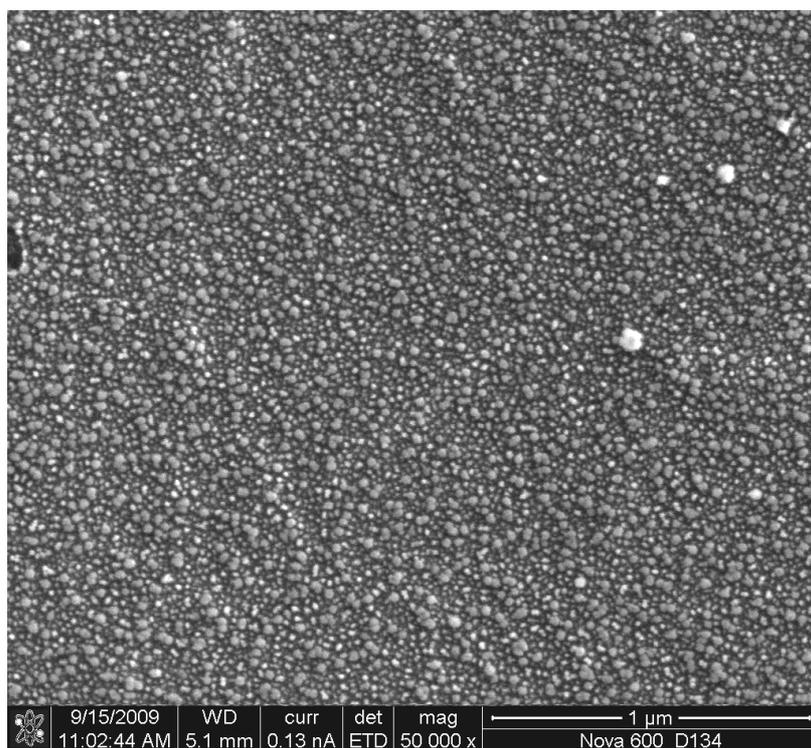


Figura 4.82: Amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3. Evidenciando a presença de Pt em escala nanométrica

As imagens das Figuras 4.83 a 4.87 mostram que as partículas de Pt estão coalescendo e crescendo, formando estruturas maiores. Constata-se claramente que após a deposição não houve o recobrimento completo do suporte.

À medida que a Pt é depositada espera-se que ocorra o crescimento de agregados na superfície da amostra. MARCUS *et al* (1997), estudaram o mecanismo de crescimento de Ni, Cu e Pt sobre carbono grafítico altamente ordenado (HOPG) sendo que os autores sugerem que ocorra a formação de ligações Pt-C entre o suporte e o metal depositado e a formação de clusters de Pt na superfície, indicando a formação de ilhas. Resultado semelhante foi encontrado por ANDREAZZA *et al* (2002) ao estudarem os estágios iniciais de crescimento de Pt sobre carbono amorfo. A energia com que os átomos de Pt incidem sobre a superfície durante a deposição deve afetar a morfologia final das estruturas formadas. Outras espécies energéticas, principalmente íons de Ar, presentes no plasma também podem atingir a superfície e exercer influência na deposição devido à transferência de energia.

No presente caso, acredita-se que o mecanismo de crescimento em ilhas esteja ocorrendo preponderantemente. O crescimento em ilhas ocorre quando agregados estáveis presentes no substrato nucleiam e crescem em três dimensões. Isto ocorre quando a ligação entre os átomos é mais forte do que a ligação dos átomos com o suporte. (OHRING. 1992; ANDREAZZA *et al* , 2002). Conforme já foi discutido, quando a quantidade em massa de Pt é de 2%, é possível verificar a presença de grandes agregados na superfície, ocorrendo um crescimento dos mesmos, constituídos por partículas nanométricas formando estruturas colunares.

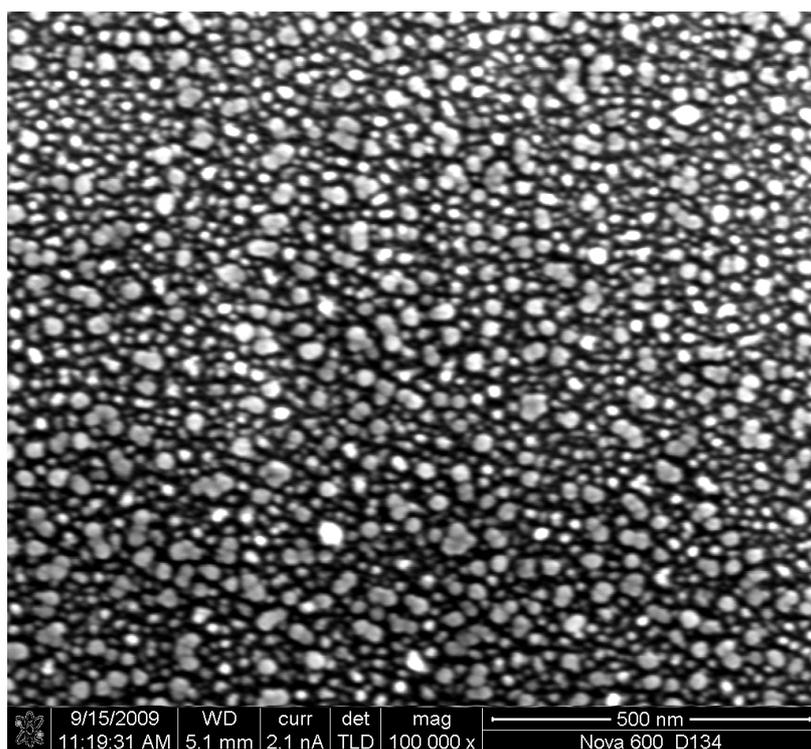


Figura 4.83: Amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3. Evidenciando a presença de Pt em escala nanométrica; percebe-se que algumas partículas parecem estar coalescendo.

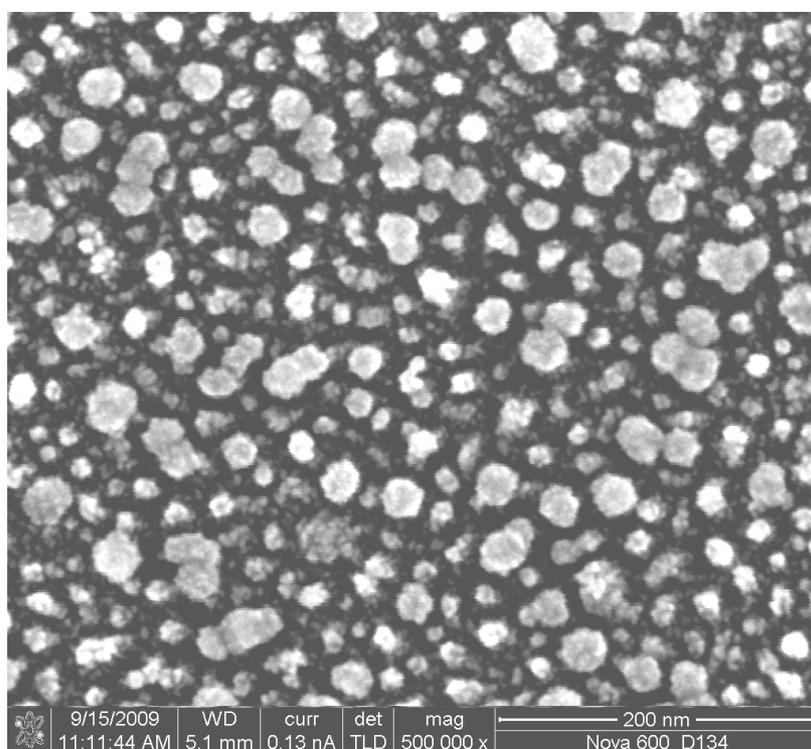


Figura 4.84: Amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3. Evidenciando a presença de Pt em escala nanométrica; percebe-se que algumas partículas parecem estar coalescendo

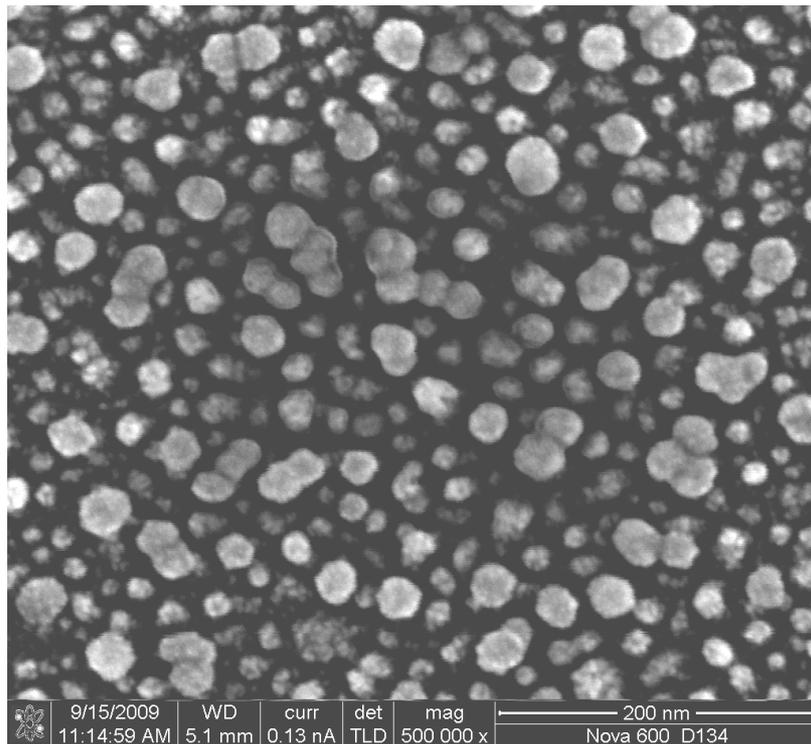


Figura 4.85: Amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3. Evidenciando a presença de Pt em escala nanométrica; percebe-se que algumas partículas parecem estar coalescendo

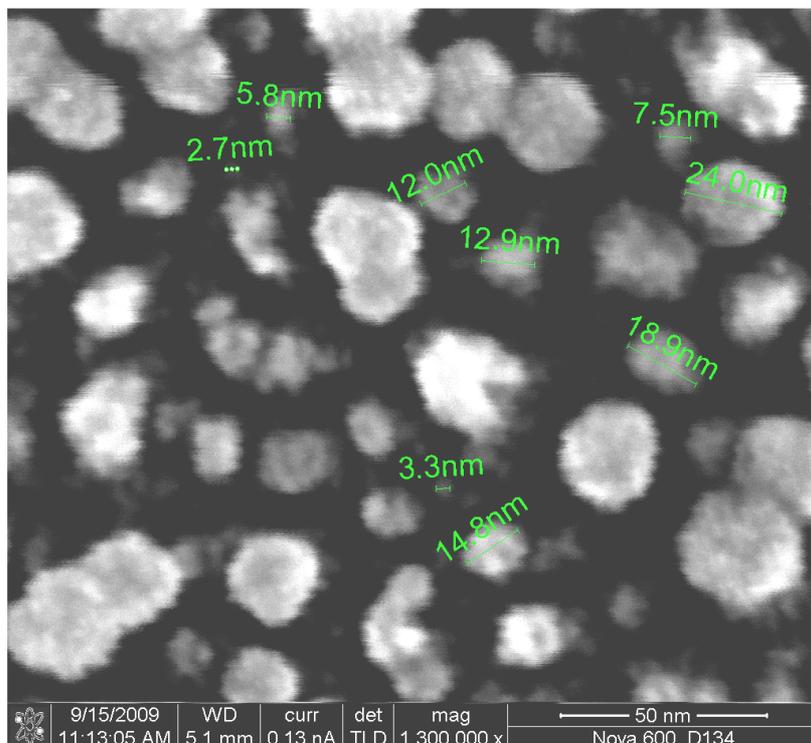


Figura 5. 86: Amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3. Partículas nanométricas de Pt; aparentemente formadas por partículas menores

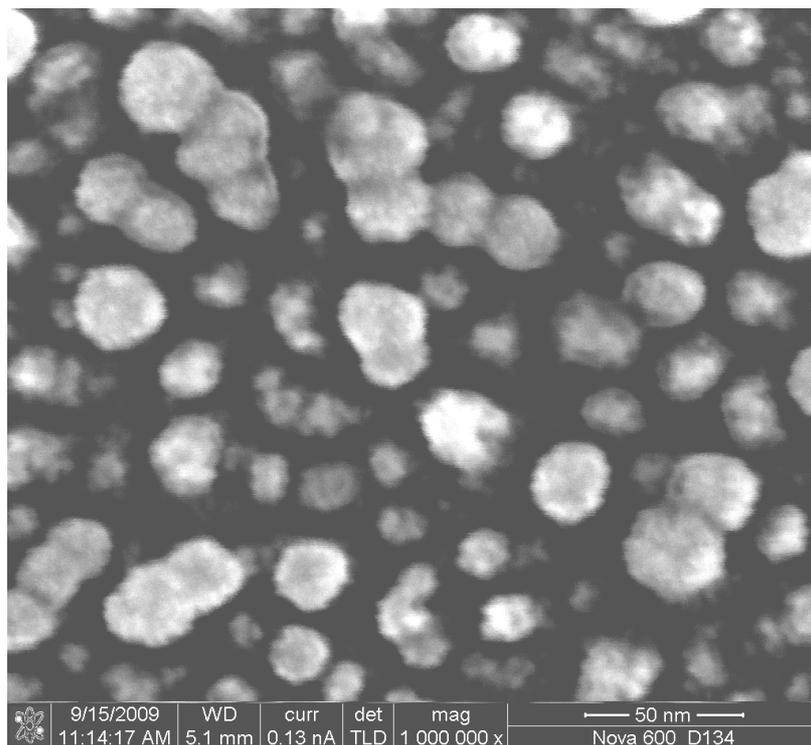


Figura 4.87: Amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3. Partículas nanométricas de Pt; aparentemente formadas por partículas menores

As Figuras 4.88 e 4.89 mostram imagens obtidas com um ângulo de inclinação de 52 graus. Nestas figuras fica clara a presença de partículas muito pequenas na base de outras partículas maiores. Muitos sistemas envolvendo a deposição de metais sobre materiais isolantes ou sobre grafite apresentam o mecanismo de crescimento através da formação de ilhas. (OHRING 1992).

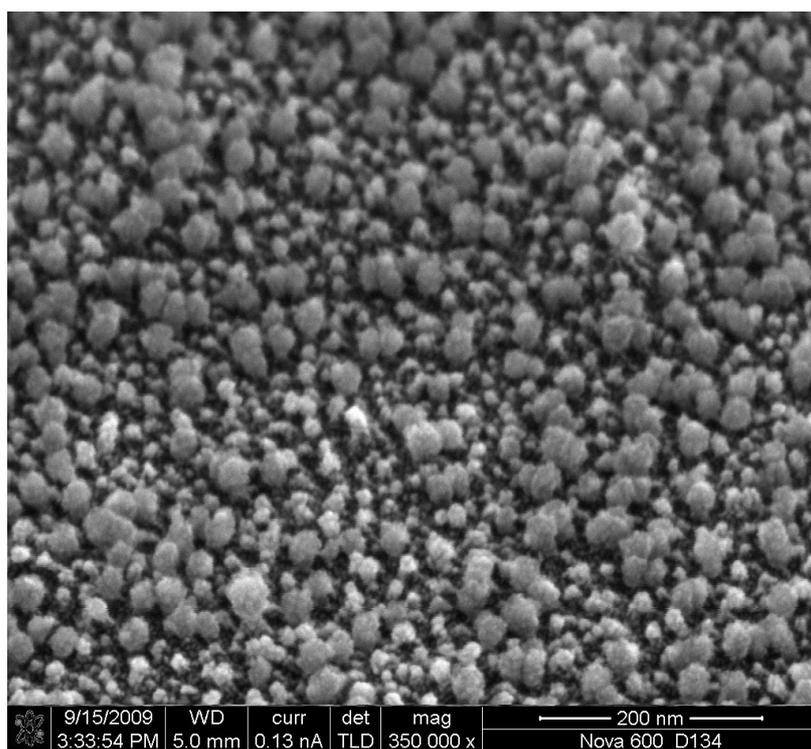


Figura 4.88: Amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3. Imagem efetuada com a inclinação da amostra. Partículas nanométricas na base de outras partículas maiores

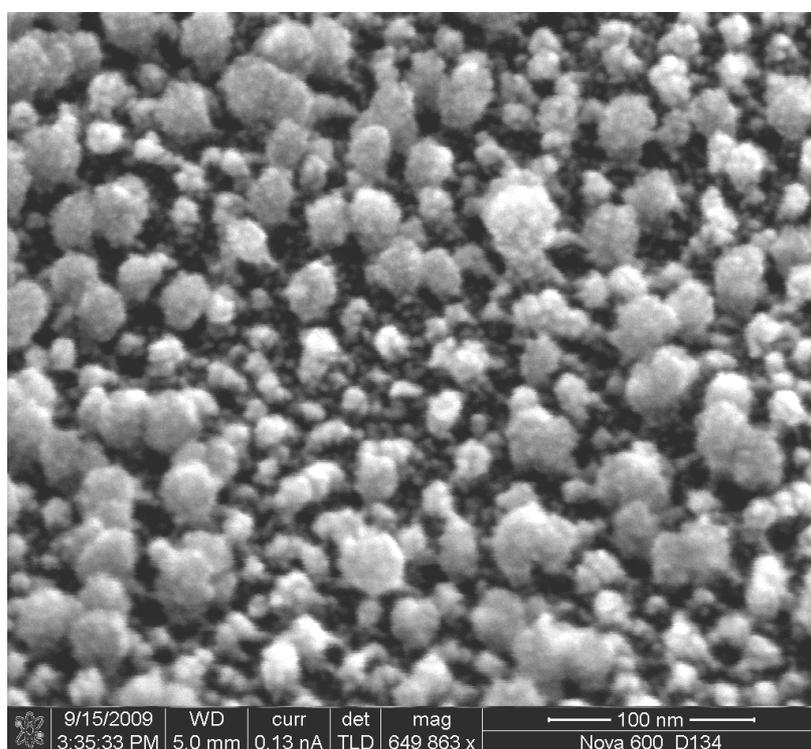


Figura 4.89: Amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3. Imagem efetuada com a inclinação da amostra. Partículas nanométricas na base de outras partículas maiores

A Figura 4.90 mostra a imagem de uma região em que foi realizado um espectro de EDS (Figura 4.91) para a amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3. Pode-se verificar que o material que aparece nesta imagem é constituído basicamente de C, O e Pt, conforme já era esperado.

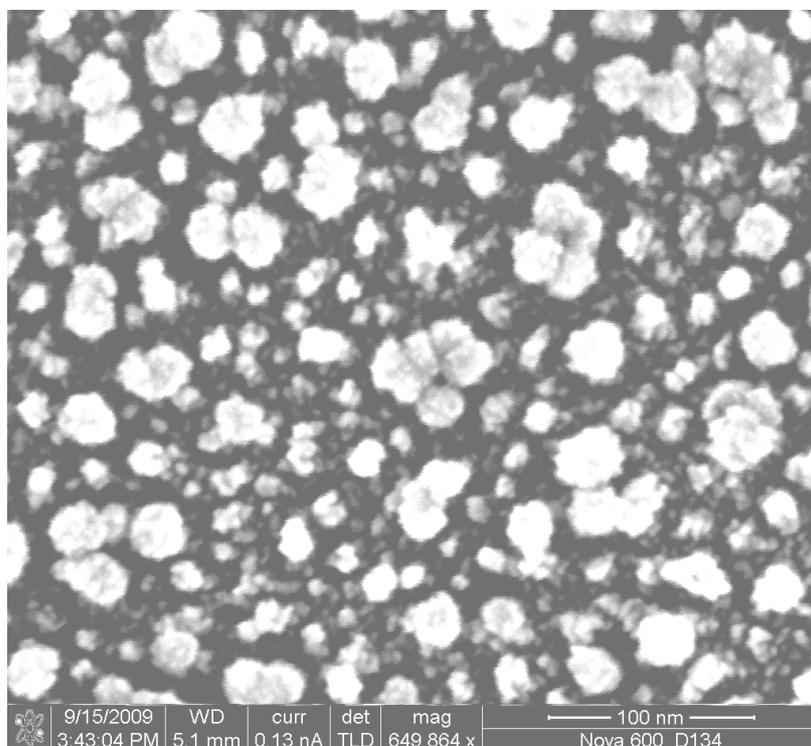


Figura 4.90: Amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3. Partículas nanométricas presentes na base de outras maiores

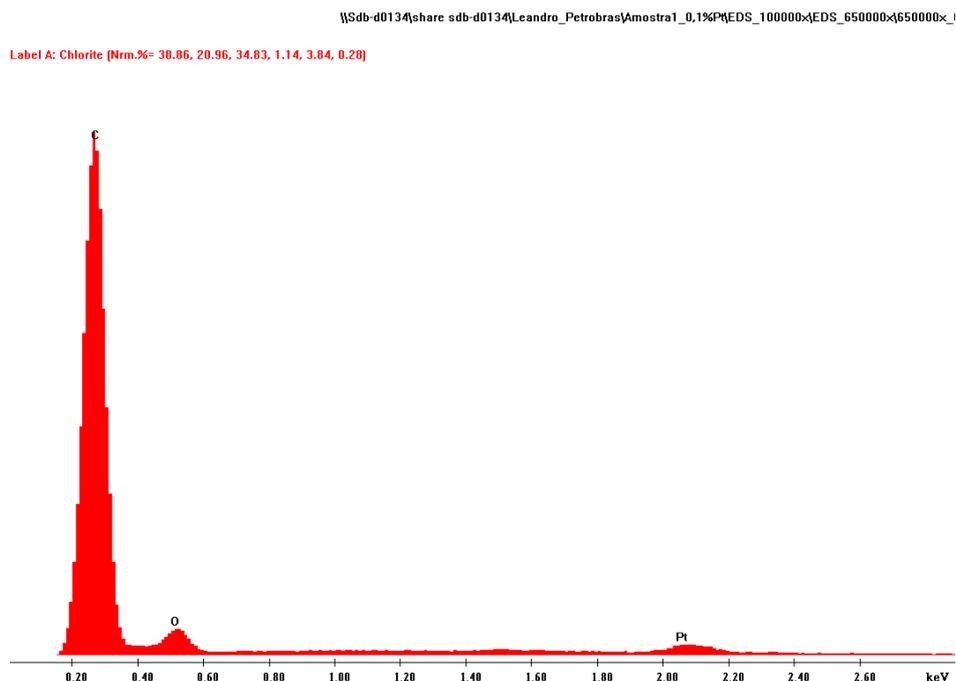


Figura 4.91: Amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3. EDS evidenciando a presença de Pt, juntamente com carbono e oxigênio. Note-se que a intensidade do pico da Pt é menos intenso se comparado com a a mostra 2% Pt/Fibra Plasma 3

Assim como realizado para as amostras anteriores, neste caso, também foi realizada a identificação química das estruturas microscópicas que aparecem nas imagens (Figura 4.92 e 4.93). Percebe-se a presença de Si, Al, Ca, Mg nessas estruturas. É importante destacar que estas espécies químicas estão presentes em estruturas relativamente grandes, quando comparadas às partículas de Pt depositadas, sendo que devem estar exercendo pouca influência na questão da interação da Pt com a superfície da fibra. De acordo com a imagem da Figura 4.92 praticamente não é verificada a deposição da fase ativa sobre a contaminação que aparece no detalhe.

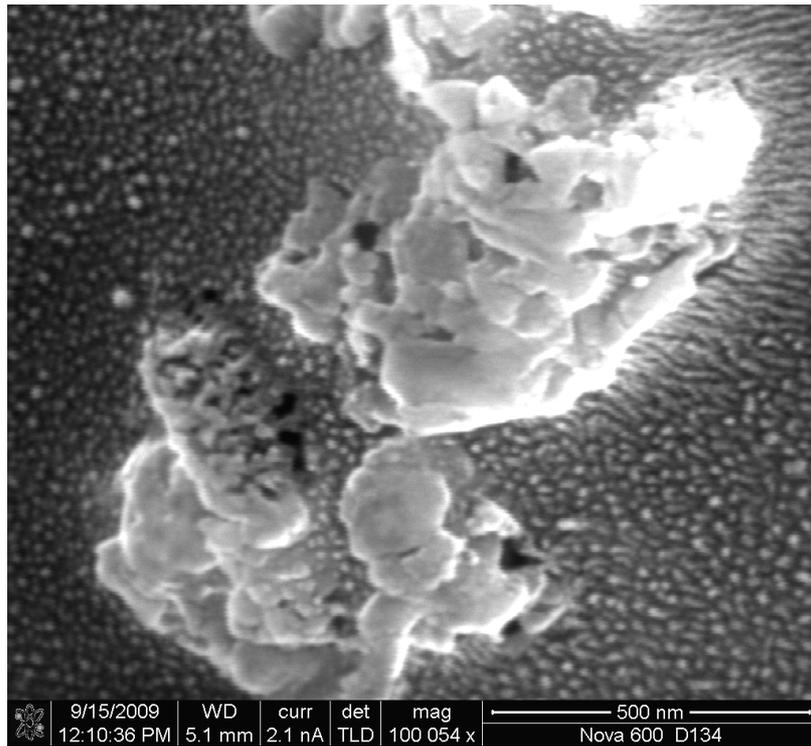


Figura 5 92: Amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3. Presença de contaminantes

\\Sdb-d0134\share sdb-d0134\Leandro_Petrobras\Amostra1_0.1%Pt\EDS_100000x\EDS_650000x\100000x_1

Label A: Chlorite [Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28]

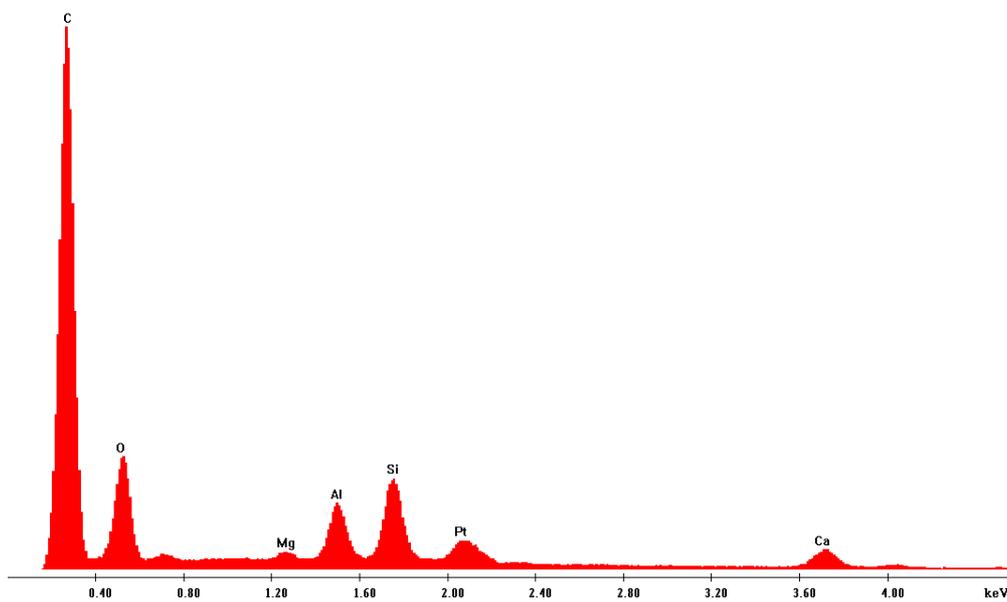


Figura 4.93: Amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3. EDS evidenciando a presença de contaminantes

A Figura 4.94 apresenta a imagem de uma cavidade da ordem de algumas dezenas de nanômetros. Para averiguar a deposição de Pt no interior dessa cavidade foi obtida a imagem da Figura 4.95 sendo que, apesar do aumento de escala, não foi possível verificar a deposição da fase ativa no seu interior. Este resultado indica que, com menores teores depositados pode-se preservar a estrutura morfológica inicial do suporte confirmando que é possível modular as propriedades morfológicas das fibras ocas de carbono durante a deposição. Efetuando-se a deposição com teores diferenciados da fase ativa é possível conservar as cavidades existentes, ou depositar a fase ativa em seu interior, possibilitando inclusive, seu preenchimento.

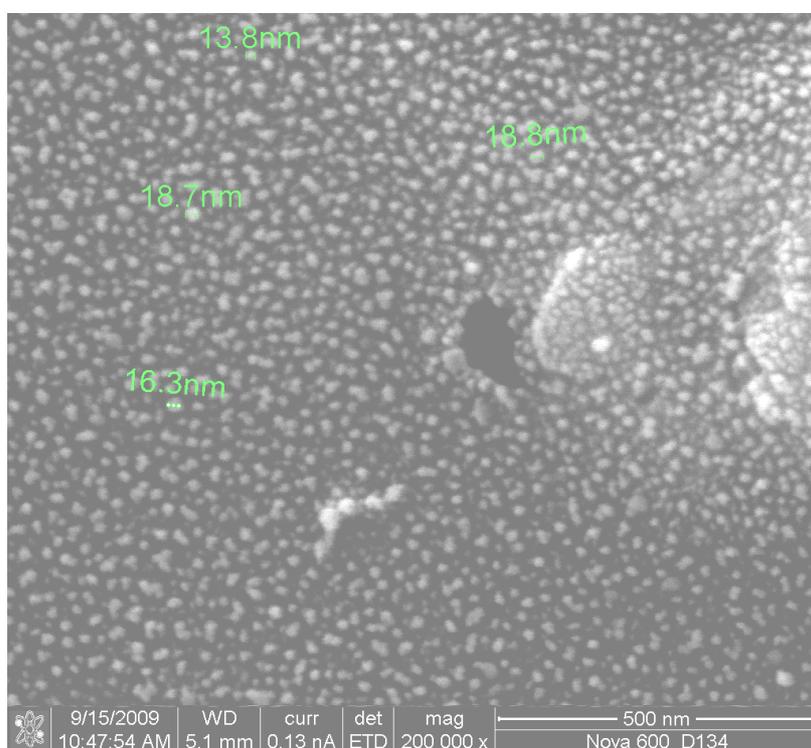


Figura 4.94 Amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3. Pt em escala nanométrica em torno de uma cavidade na superfície

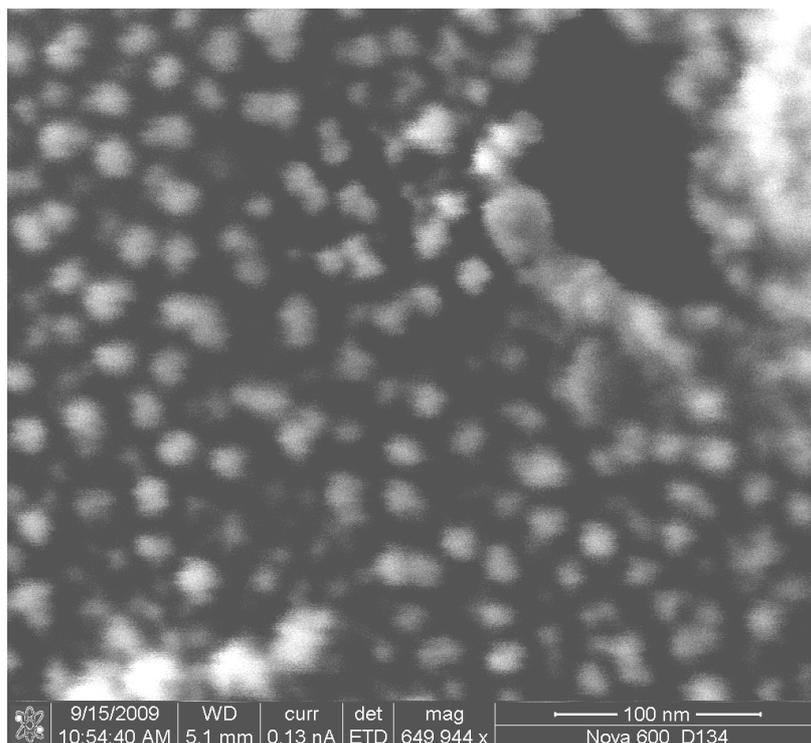


Figura 4.95: Amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3. Pt em escala nanométrica em torno de uma cavidade na superfície

4.3 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DAS AMOSTRAS METALIZADAS

O estudo da estabilidade térmica das amostras metalizadas foi realizado com o auxílio da técnica de DRX *in situ*, sendo que foi acompanhada a variação do tamanho do cristalito da Pt durante o aquecimento das amostras metalizadas em atmosfera inerte, uma vez que processos de sinterização da Pt são esperados. A técnica de XPS foi utilizada para avaliar modificações químicas superficiais decorrentes de tratamentos térmicos realizados tanto em atmosfera inerte quanto em atmosfera reativa de ETOH:H₂O. Imagens de MEV e de AFM foram obtidas com o intuito de verificar modificações morfológicas devidas aos tratamentos térmicos. Dados de espectroscopia Raman também foram obtidos para averiguar alterações na estrutura do carbono presente na amostra.

4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X - DRX

Utilizou-se a técnica de DRX para averiguar a variação do tamanho médio dos cristalitos da Pt devido a tratamentos térmicos. Ao estreitamento do pico cristalográfico (111) à meia altura da Pt (em $2\theta = 39$), pode-se associar um aumento do tamanho do cristalito, o que indica que um processo de sinterização, ou seja, o coalescimento de partículas formando outras maiores esteja ocorrendo.

Desta forma, foram efetuados experimentos de DRX *in situ*, nos quais as amostras foram aquecidas em atmosfera de He. A tabela 4.3 apresenta os valores dos tamanhos médios dos cristalitos da Pt em função do aumento da temperatura. Comparando-se os dados da amostra Fibra/Branco* com os dados das amostras 2% Pt/Fibra Plasma 1, 2% Pt/Fibra Plasma 2 e 2% Pt/Fibra Plasma 3 (Tabela 4.3 e Figuras 9.96, 9.97 e 9.98), verifica-se que o tratamento por plasma da superfície da fibra, antes da metalização, parece estar minimizando os efeitos de sinterização da Pt com o aumento da temperatura, efeito mais pronunciado a altas temperaturas, uma vez que o tamanho médio do cristalito da amostra sem tratamento, a 600 °C é de aproximadamente 170 angstroms, enquanto que, para a mostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 o tamanho médio dos cristalitos da Pt, na mesma temperatura foi da ordem de 110 angstroms.

Para as amostras oxidadas por plasma, analisadas à temperatura ambiente, não foram encontrados sinais da Pt nos difratogramas, o que indica a presença de partículas muito diminutas, ou então presentes em um estado amorfo. Por outro lado, com o aquecimento da amostra verificou-se o surgimento de um pico em torno de $2\theta = 39^\circ$. Este pico apresentou-se mais estreito com o aumento da temperatura, indicando um aumento do tamanho do cristalito da Pt. É interessante notar que o maior aumento do tamanho do cristalito (Tabela 4.3) ocorre a temperaturas relativamente baixas, sendo que até cerca de 300 °C ocorre o maior aumento relativo no tamanho do cristalito da Pt, ou seja, os processos de sinterização ocorrem de maneira pronunciada já nessa faixa de temperatura.

Conforme já discutido, as oxidações levaram à incorporação de grupos ácidos, que apresentam estabilidade térmica relativamente baixa, podendo ser decompostos a temperaturas baixas. De qualquer forma, a presença dos grupos funcionais parece estar contribuindo para a dispersão inicial do metal, já que não foi possível detectar a Pt a temperatura ambiente, quando as amostras foram previamente tratadas por plasma,

enquanto que para as outras amostras a Pt foi detectada apresentando um tamanho de cristalito na faixa de 70 angstroms.

Novamente chama-se à atenção para a modificação estrutural da superfície em decorrência dos tratamentos por plasma. Conforme já apresentado, o tratamento por plasma leva a uma intensa modificação na estrutura da fibra que se apresenta relativamente lisa antes do tratamento. Esta modificação estrutural pode levar a diferentes formas de crescimento das partículas de Pt durante a deposição por *sputtering*. Além disso, a rugosidade do suporte em que a fase ativa se encontra depositada influencia no processo de sinterização do metal (BARTHOLOMEW, 1997).

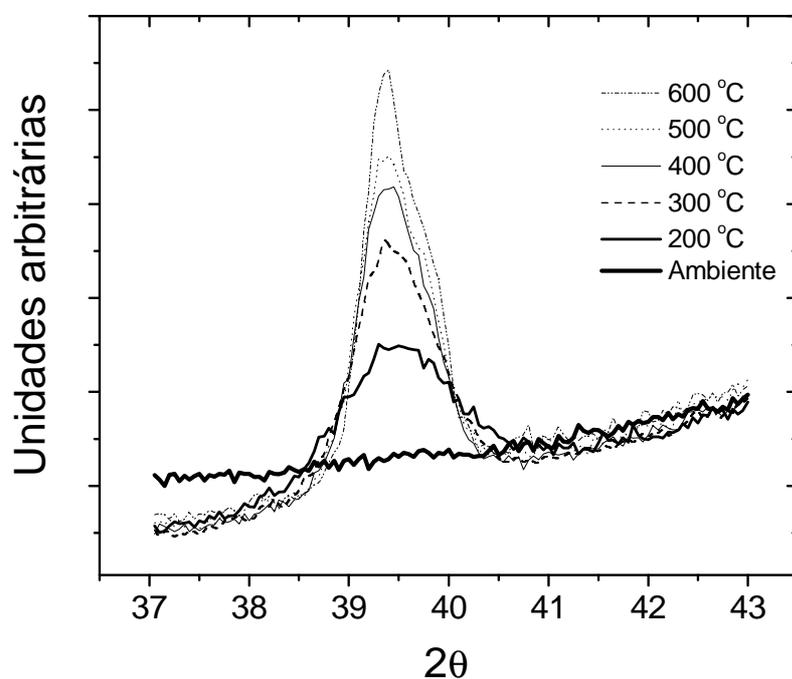


Figura 4.96: Difratograma de Raios-X do catalisador 2% Pt/Fibra Plasma 1. (30V 1 minuto)

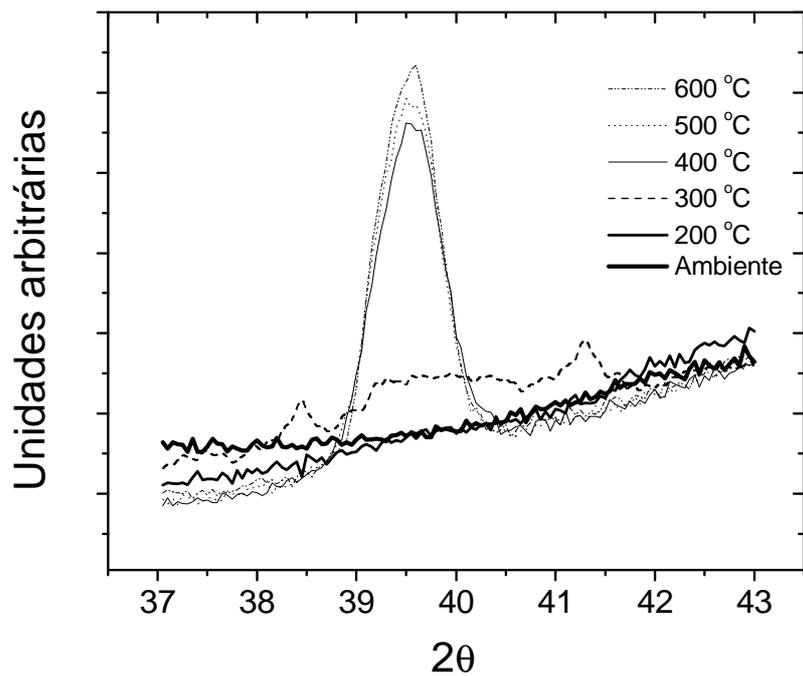


Figura 4.97: Difratoograma de Raios-X do catalisador 2% Pt/Fibra Plasma 2. (135V 2 minutos)

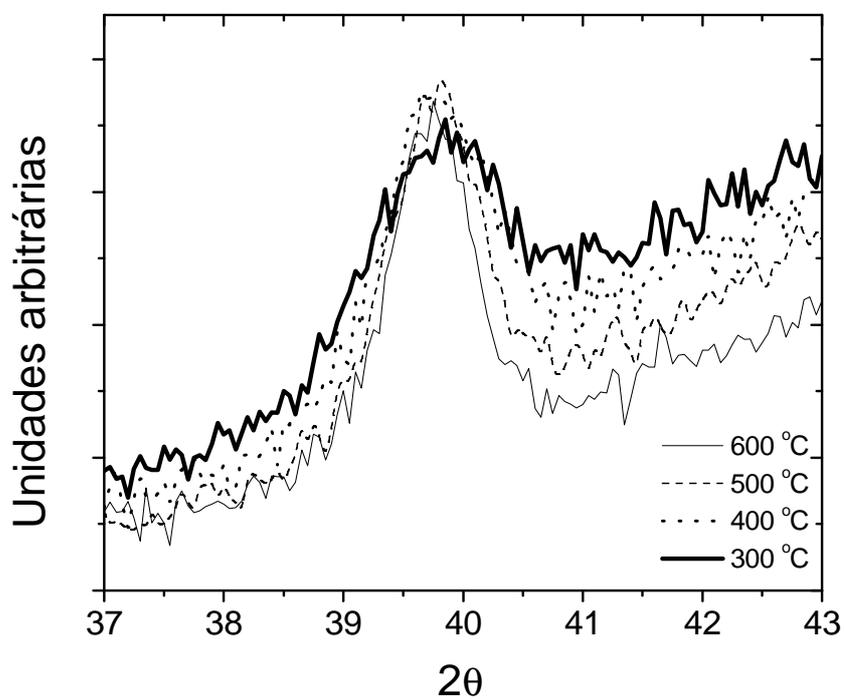


Figura 4.98: Difratoograma de Raios-X do catalisador 2% Pt/Fibra Plasma 3. (240V, 3 minutos)

Tabela 4.3: Comparação entre o tamanho do cristalito da Pt em função da forma de oxidação superficial. (medidos por DRX)

Amostra	Tamanho do cristalito (Å)						
	Temperatura de análise (°C)						
	25	100	200	300	400	500	600
1% Pt/Fibra Branco*	76	-	-	92	113	174	170
Pó/HNO ₃ *	96	-	96	120	156	197	-
Fibra Trat. Térm. **	71	-	-	80	102	144	149
2% Pt/Fibra Plasma 1	ND	-	66	89	103	108	120
2% Pt/Fibra Plasma 2	ND	-	-	ND	121	128	136
2% Pt/Fibra Plasma 3	ND	-	-	72	85	98	108

* Dados de MOREIRA (2004)

** Dados de BERTGES (2005)

Para efeitos de comparação, a Tabela 4.3 também apresenta dados de trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo. CARVALHO (2006) efetuou um tratamento térmico após oxidar (utilizando solução aquosa ácida) as fibras, com o objetivo de remover grupos funcionais oxigenados menos estáveis termicamente. Verificou que o aumento do tamanho médio do cristalito da Pt foi menos pronunciado se comparado aos dados encontrados por MOREIRA (2004), que não promoveu tratamento térmico nas amostras após as oxidações, indicando que a remoção de grupos instáveis termicamente pode favorecer uma menor sinterização da Pt.

Por outro lado, no presente trabalho verificou-se que o sinal da Pt não foi detectado à temperatura ambiente, de forma que o novo sistema formado após o tratamento por plasma, (incluindo modificações estruturais e a inclusão de grupos funcionais, estáveis termicamente ou instáveis) deve estar influenciando a deposição do metal.

Analisando-se a tabela 4.3 percebe-se que o melhor resultado encontrado foi para a amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. Ao comparar com a amostra 1% Pt/Fibra Branco* sem tratamento, verifica-se que o tamanho médio do cristalito a 600 °C é em torno de 35% menor, ou seja, o tratamento superficial da fibra de carbono por plasma está contribuindo para que a Pt depositada sobre a fibra permaneça com um tamanho de cristalito menor após o aquecimento.

4.3.2 AVALIAÇÃO OS TRATAMENTOS TÉRMICOS POR XPS

As Figuras 4.99 e 4.100 mostram espectros de XPS da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 tratada termicamente em atmosfera inerte, antes e após *sputtering* realizado no interior da câmara, enquanto que as Figuras 4.101 e 4.102 mostram o espectro de XPS da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 tratada termicamente em atmosfera reativa, antes e após *sputtering*. Para facilitar comparações entre amostras com e sem tratamento térmico, foi elaborada a Tabela 4.5, que apresenta quantitativamente os dados de XPS da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3, antes e após tratamentos térmicos em atmosfera inerte e em atmosfera reativa, sem *sputtering*. Mais adiante será apresentada uma tabela (Tabela 4.6) reunindo os resultados quantitativos de XPS obtidos para todas as amostras, tratadas termicamente ou não.

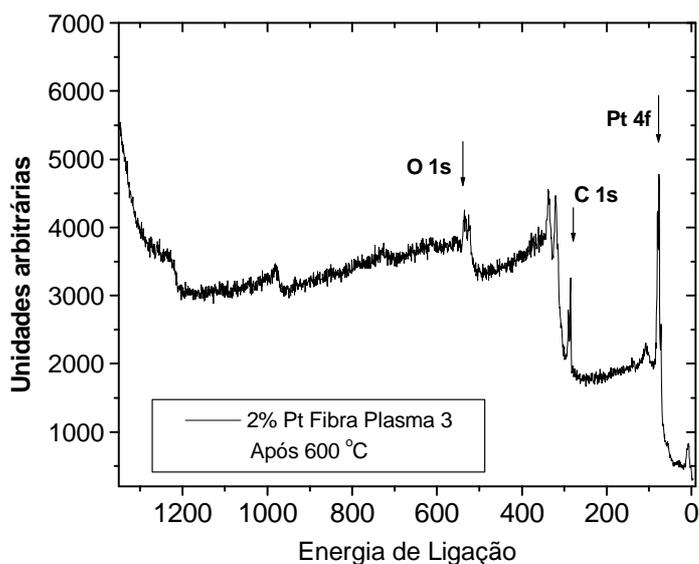


Figura 4.99: Espectro de XPS da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.). Após tratamento térmico em atmosfera inerte de He até 600 °C

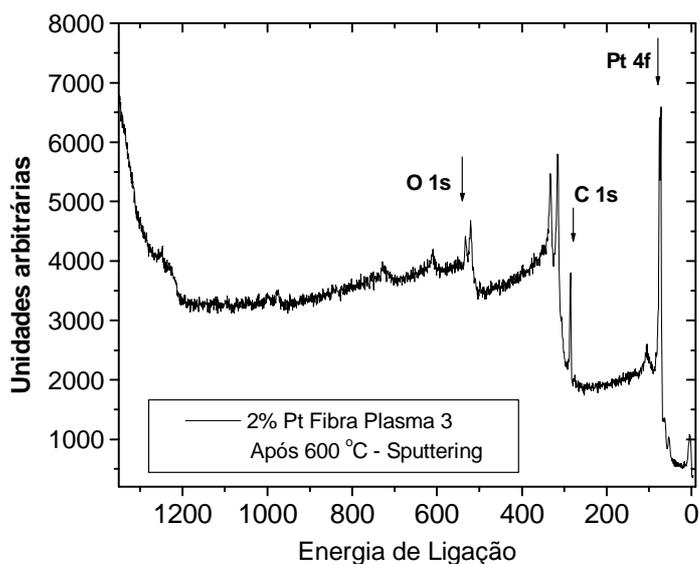


Figura 4.100: Espectro de XPS da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.). Após tratamento térmico em atmosfera inerte de He até 600 °C. Após *sputtering*.

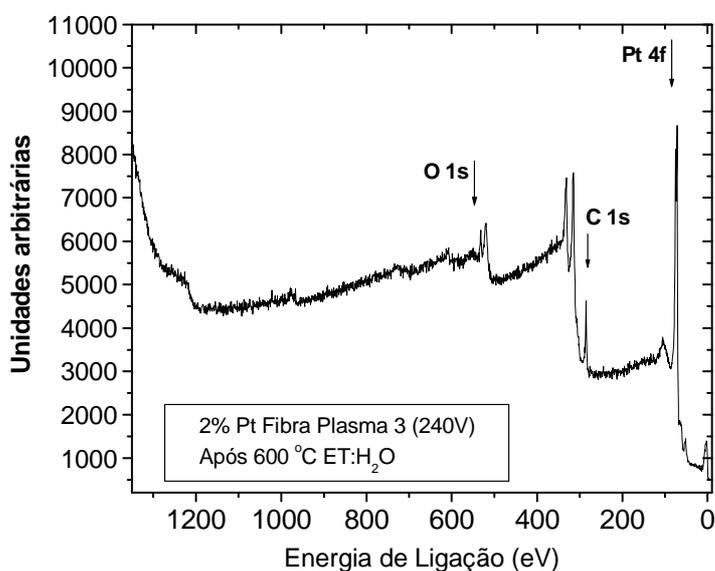


Figura 4.101: Espectro de XPS da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.). Após tratamento térmico em atmosfera reativa de ETOH: H₂O (1:3) até 600 °C

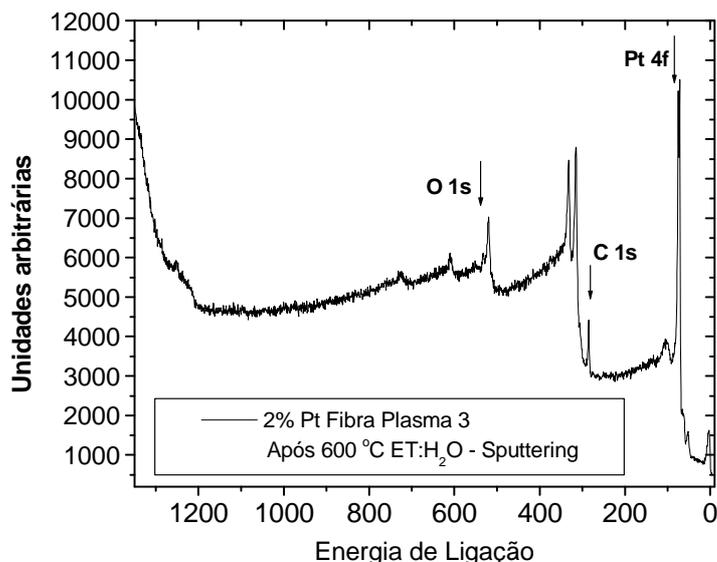


Figura 4.102: Espectro de XPS da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.). Após tratamento térmico em atmosfera reativa de ETOH: H₂O (1:3) até 600 °C. Após *sputtering*

A atmosfera em que se encontra o catalisador influencia nos processos de sinterização e redispersão da fase ativa. A sinterização de metais é relativamente lenta em atmosferas de H₂ e N₂ enquanto que é mais intensa em atmosferas contendo oxigênio, dependendo das condições do processo. (BARTHOLOMEW, 1997). Assim sendo os testes conduzidos em atmosfera reativa objetivaram o estudo do comportamento do sistema Pt/C em um meio reacional. Verifica-se que, para a amostra metalizada, sem tratamento térmico, a quantidade de Pt superficial fica em torno de 29%, enquanto que a quantidade de carbono é de cerca de 36% e a de oxigênio fica na faixa de 34%. Já para a amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3, tratada termicamente em atmosfera inerte de He até a faixa de 600 °C, verifica-se que os valores das quantidades superficiais modificaram-se consideravelmente. A quantidade de Pt passou para algo em torno de 19%, a quantidade de carbono para aproximadamente 70% enquanto que a quantidade de oxigênio passa para algo em torno de 10%.

Tabela 4.5. Composição química das amostras metalizadas (porcentagens atômicas - medidas por XPS)

Amostra	C	O	Pt
2% Pt/Fibra Plasma 3	36,6	34,1	29,3
2% Pt/Fibra Plasma 3 (600 °C em inerte)	70,6	9,8	19,5
2% Pt/Fibra Plasma 3 (600 °C em ETOH:H ₂ O)	58,9	9,1	32

Ou seja, verifica-se que após o aquecimento em atmosfera inerte houve uma diminuição da quantidade da Pt na superfície da amostra e ao mesmo tempo um aumento da quantidade de carbono, sendo que a quantidade de oxigênio superficial também diminuiu. GORNOSTAYEV *et al* (2007) reportaram a formação de cristais de grafite quando aqueceram coque a uma temperatura de 200 °C, na presença de partículas de Fe. Os autores reportaram um processo de cristalização do grafite catalisado pelo Fe. Sugerem que o ferro se funde e penetra no carbono através de sequencias de dissolução-precipitação, deixando para trás formas de carbono grafítico ordenado, na forma de pequenos cristais de carbono grafítico que podem ser recristalizar e formar *flakes* maiores. Fazendo uma analogia com os resultados encontrados no presente trabalho, é possível que processos de dissolução da Pt no carbono da fibra possam estar ocorrendo e/ou processos de difusão do carbono para a superfície da amostra.

Por outro lado, quando o aquecimento ocorre em uma atmosfera reativa, no caso uma mistura de H₂O:Etanol (3:1) a quantidade de Pt superficial, passa para algo em torno de 32%, valor este similar ao encontrado para a amostra sem aquecimento.

Já a quantidade de carbono superficial encontrada para a amostra aquecida em atmosfera reativa passa para algo em torno de 59%, ou seja, menos do que os 70% encontrados para a amostra aquecida em atmosfera inerte, mas maior do que os 36% encontrados para a amostra sem aquecimento. A quantidade de oxigênio superficial encontrada para a amostra tratada em atmosfera reativa foi de aproximadamente 9%, sendo que este valor é semelhante ao encontrado para as amostras tratadas termicamente, independentemente do meio reacional.

Estes resultados indicam que o fato de a amostra ser tratada em atmosfera reativa está levando a uma diminuição de processos de difusão do carbono para a superfície das fibras ou então o carbono presente na superfície pode estar reagindo com espécies reativas presentes no meio reacional, sofrendo processos de combustão, catalisados pela presença de Pt.

Ou seja, a presença em maior quantidade da Pt na superfície da amostra tratada termicamente em atmosfera reativa pode ser devido à reatividade da Pt. Como a Pt é reativa para reações de desidrogenação, pode estar havendo uma competição entre reações com espécies presentes na atmosfera reativa e carbono proveniente do suporte. Para o caso do tratamento térmico realizado em atmosfera inerte, as reações

preferenciais devem estar ocorrendo com o próprio suporte de carbono quando as temperaturas mais elevadas são atingidas.

As Figuras 4.103 e 4.104 mostram os espectros da Pt 4f para a amostra tratada termicamente em atmosfera inerte, antes e após *sputtering* no interior da câmara, enquanto que as Figuras 4.105 e 4.106 mostram os espectros da Pt 4f para a amostra tratada termicamente em atmosfera reativa. Verifica-se que em decorrência do tratamento térmico a amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 apresenta um caráter mais metálico se comparada com a amostra antes do tratamento térmico, já que a contribuição referente a presença de fases oxidadas diminuiu. Este fato indica que a Pt é reduzida durante seu aquecimento. O efeito da presença da Pt na fase metálica torna-se ainda mais evidente quando a amostra é tratada em uma atmosfera reativa. A presença de espécies redutoras na atmosfera reativa devem estar contribuindo para uma maior redução do metal.

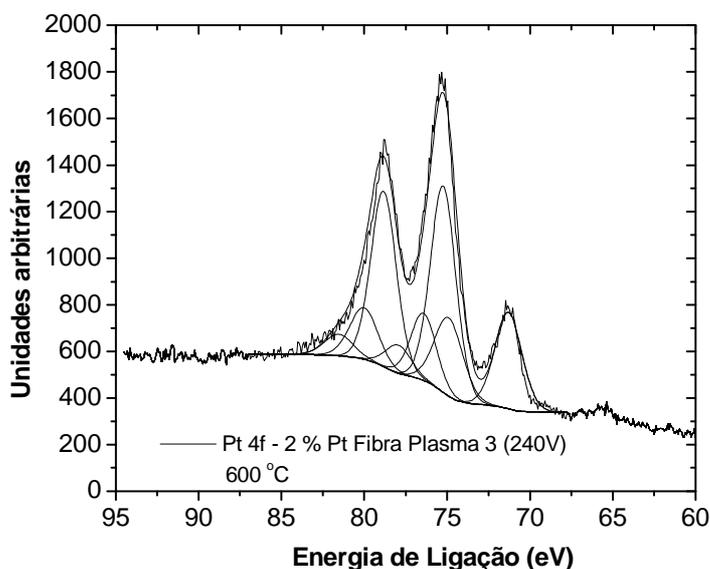


Figura 4.103: Pico 4f da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.). Após tratamento térmico em atmosfera inerte de He até 600 °C.

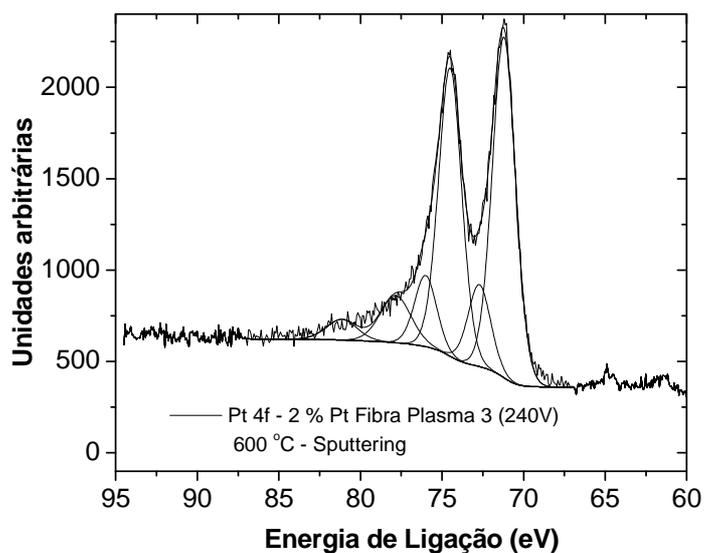


Figura 4.104: Pico 4f da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.). Após tratamento térmico em atmosfera inerte de He até 600 °C. Após *sputtering*

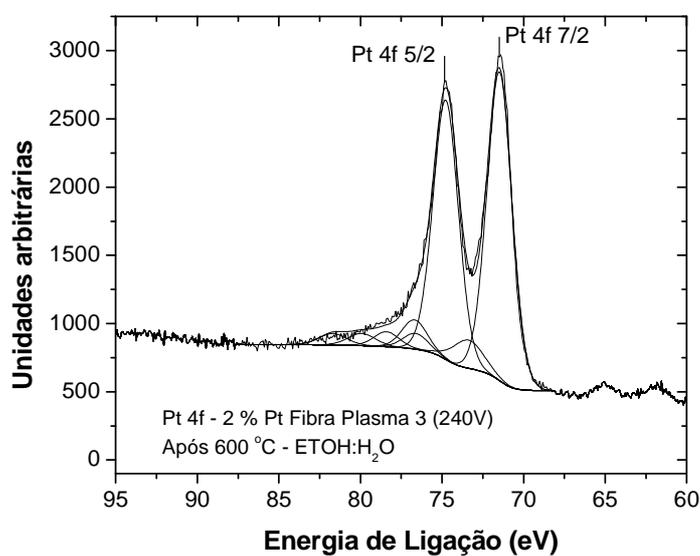


Figura 4.105: Pico 4f da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.). Após tratamento térmico em atmosfera reativa de ETOH: H₂O (1:3) até 600 °C

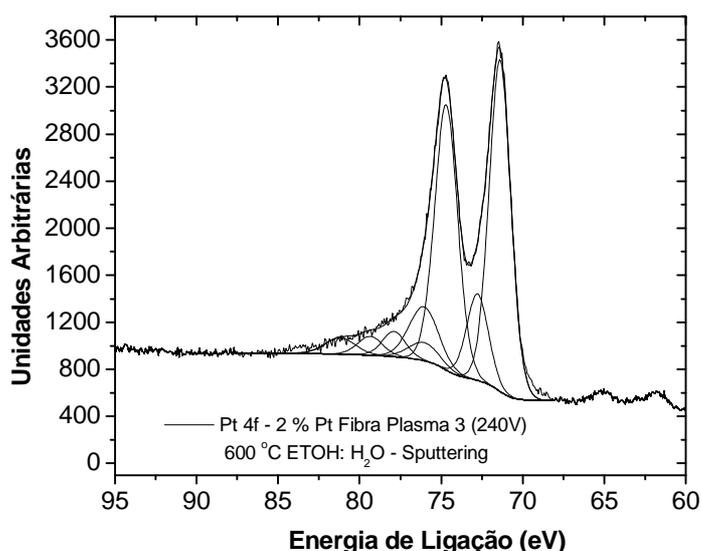


Figura 4.106: Pico 4f da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.). Após tratamento térmico em atmosfera reativa de ETOH: H₂O (1:3) até 600 °C. Após *sputtering*.

A tabela 4.6 apresenta um resumo das composições químicas encontradas por XPS para as diversas amostras metalizadas e tratadas termicamente ou não tratadas.

Tabela 4.6: Composição química superficial (Medido por XPS)

Amostra	C	O	Pt
2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V/3 min 2% Pt)	36.6	34.1	29.3
2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V/3 min 2% Pt) <i>Sputtering</i>	33.1	30.5	36.3
2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V/3 min 2% Pt) Após 600 °C	70.6	9.8	19.5
2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V/3 min 2% Pt) Após 600 °C. <i>Sputtering</i>	68.2	6.2	25.6
2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V/3 min 2% Pt) Após 600 °C em ETOH:H ₂ O	58.9	9.1	32
2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V/3 min 2% Pt) Após 600 °C em ETOH:H ₂ O. <i>Sputtering</i>	51.3	5.9	42.8
0,1% Pt/Fibra Plasma 3 (240V/3 min 0,1% Pt)	52.1	25.9	22
0,1% Pt/Fibra Plasma 3 (240V/3 min 0,1% Pt) <i>Sputtering</i>	26.5	15.6	57.9

A redução da Pt em seus óxidos, decorrente de efeitos causados pelo aumento da temperatura já foi reportada na literatura. KURIBAYASHI (2001) depositaram filmes de Pt-PtOx sobre Si (100), através de *sputtering* reativo (mistura de Ar/O₂) de um alvo de Pt. Filmes depositados em temperaturas inferiores a 600 °C mostraram-se mais amorfos e mais oxidados do que filmes depositados a 700 °C. Os autores sugeriram que a temperaturas superiores a 600 °C os óxidos de platina se decompõem em platina metálica e oxigênio. Ao analisarem o espectro de XPS dos filmes depositados encontraram que a contribuição da Pt metálica no filme depositado a 600 °C foi de aproximadamente 34%, bastante superior aos 2 % encontrados para o filme depositado a temperatura ambiente. Além disso, o pico correspondente ao PtO₃O₄ (ou Pt₂O₃) diminuiu consideravelmente, permanecendo o pico correspondente a PtO. TAKAYUKI *et al* (2003) também reportaram a decomposição de filmes de Pt-O, pela remoção de oxigênio em temperaturas próximas a 600 °C. DE MIGUEL, *et al.*, (1998) verificaram que, após tratamento térmico em He a 400 °C, a Pt depositada sobre suportes de carbono foi reduzida a seu estado metálico.

4.2.4 AVALIAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DECORRENTES DOS TRATAMENTOS TERMICOS – AFM E MEV

A Figura 4.107 apresenta a imagem de erro da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 1 após tratamento térmico a 600 °C em atmosfera inerte. A imagem apresenta uma topografia distinta, se comparada com as imagens já discutidas. A superfície da amostra aparece formada por estruturas globulares, indicando algum tipo de reorganização superficial após o tratamento térmico.

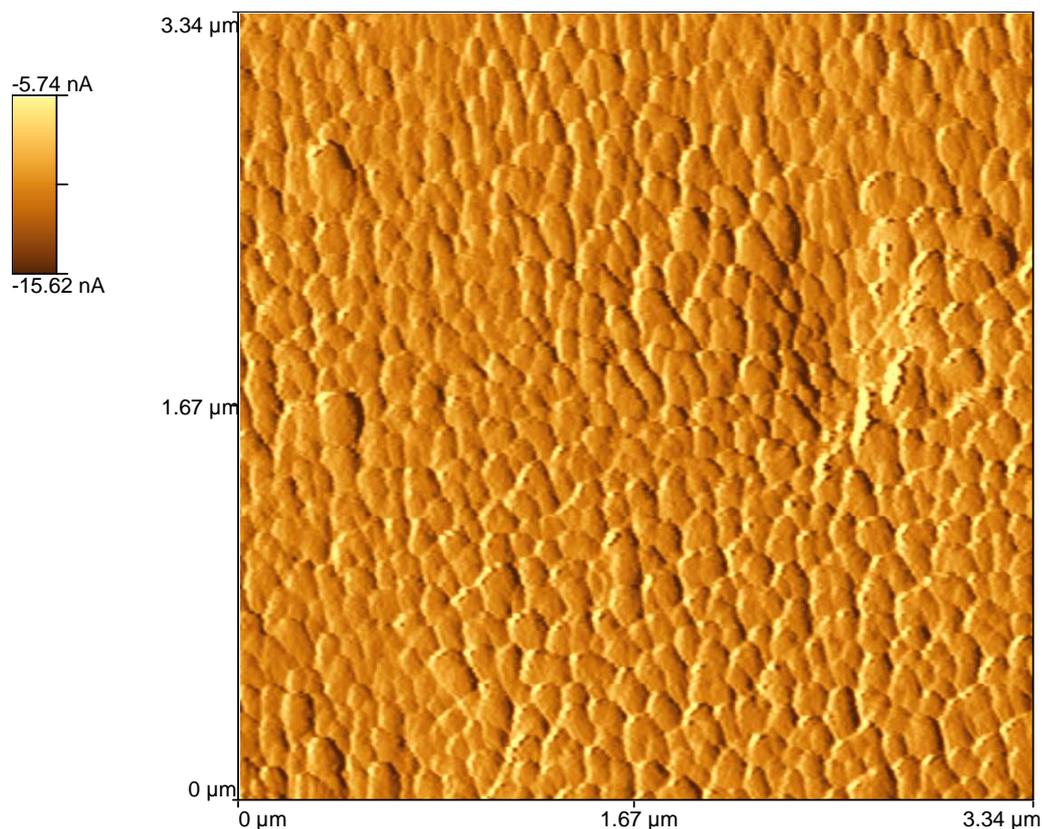


Figura 4.107: Imagem de erro da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 1 após 600 °C, representando a topografia da amostra

A imagem da Figura 4.108 apresenta os detalhes topográficos da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 após um tratamento térmico a 600 °C. Percebe-se claramente que a topografia dessa amostra é distinta das amostras anteriores (embora lembre, de certa forma, a imagem da Figura 4.107). A amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 após aquecimento apresenta estruturas hexagonais, representando uma reorganização do material presente na superfície das amostras metalizadas devido ao tratamento térmico.

No entanto, uma análise mais apurada faz-se necessária para verificar a natureza química dessas estruturas presentes nesta imagem. A amostra apresenta ainda outras estruturas na forma de pequenos agregados que ainda necessitam ser identificados.

De qualquer forma, percebe-se que as estruturas topográficas das amostras são distintas, o que motiva a continuação dos estudos e o entendimento dos fenômenos superficiais.

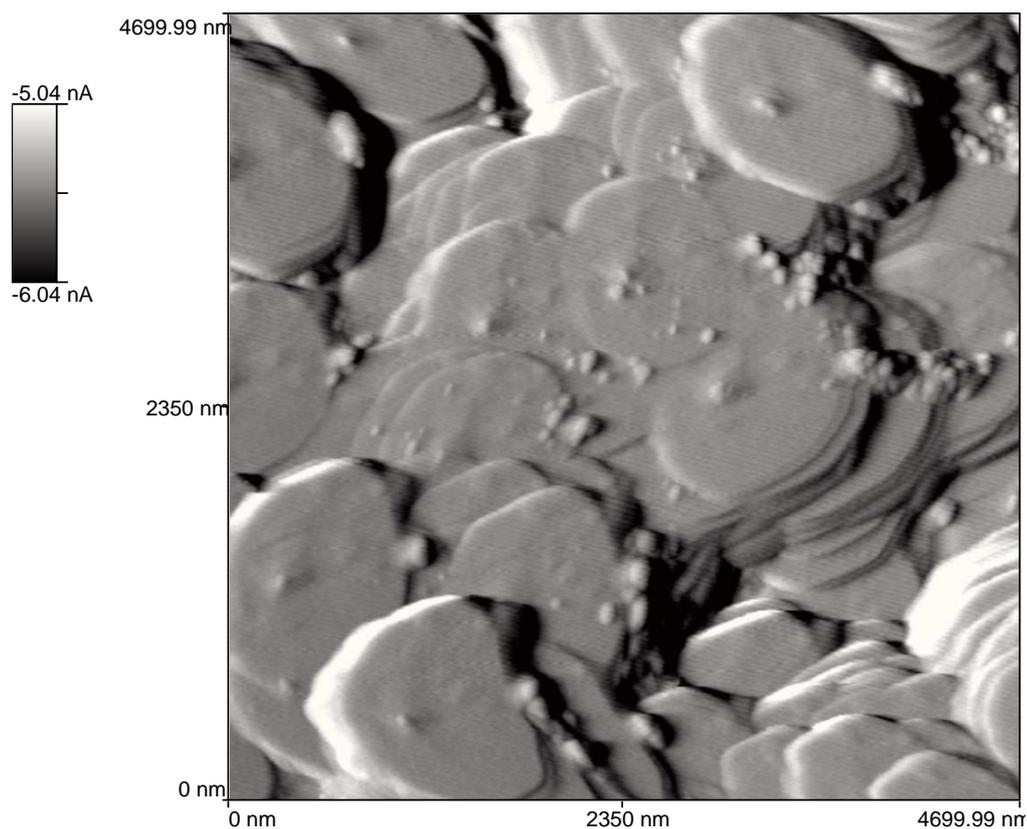


Figura 4.108: Imagem de erro da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 (240V, 3 min.) após tratamento térmico em atmosfera inerte de He, representando a topografia da amostra

A Figura 4.109 mostra a superfície da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 2 após tratamento térmico a 600 °C em atmosfera inerte. As Figuras 4.110 a 4.111 apresentam imagens que aparecem em uma seqüência de ampliações realizadas para avaliar as estruturas ovaladas de que a superfície é constituída.

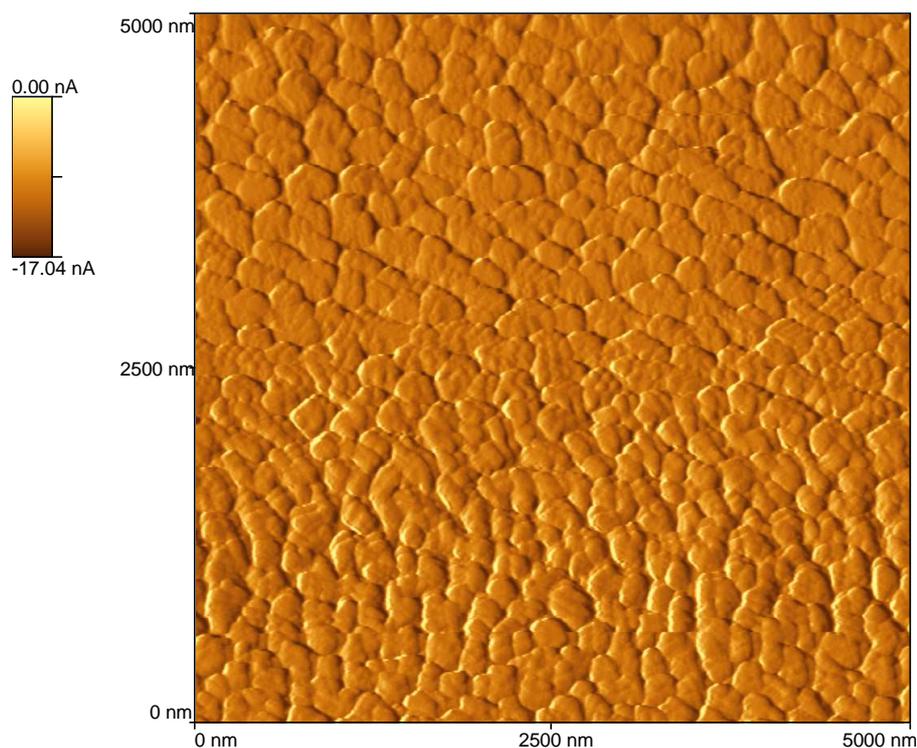


Figura 4.109: Imagem de erro da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 2 após 600 °C, representando a topografia da amostra

A Figura 4.110 apresenta uma ampliação da imagem que aparece na Figura 4.109, onde verifica-se que os agregados parecem sobrepor-se uns aos outros, sendo formados, por sua vez, por estruturas de formato semelhante, porém menores e menos alongadas, o que pode ser visto melhor na imagem da Figura 4.111.

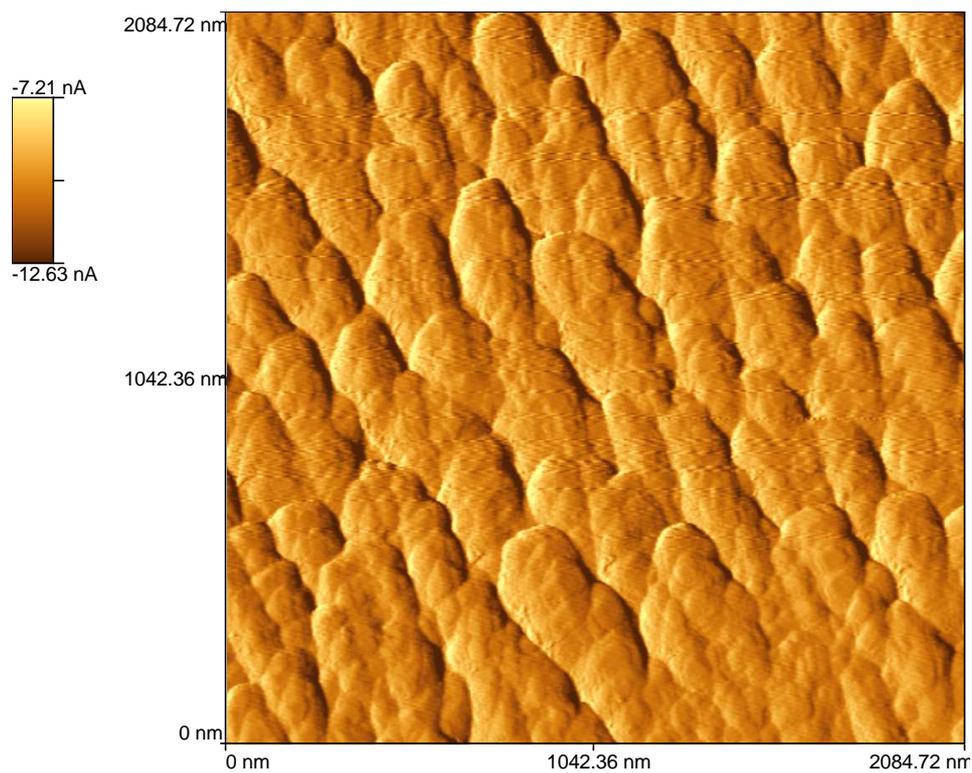


Figura 4.110: Imagem de erro da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 2 após 600 °C, representando a topografia da amostra

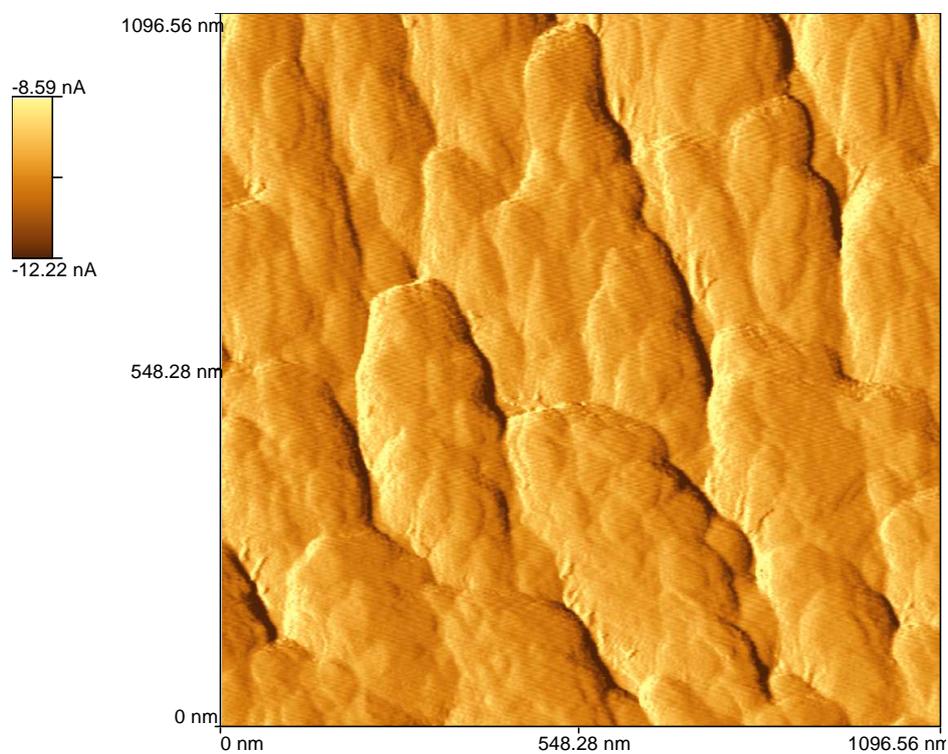


Figura 4.111: Imagem de erro da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 2 após 600 °C, representando a topografia da amostra

Verifica-se que após o tratamento térmico ocorre uma reordenação da superfície das fibras metalizadas. Estruturas com certo grau de ordenação são encontradas para as amostras metalizadas e tratadas termicamente, independentemente do tratamento recebido pela amostra antes da metalização. Por imagens de AFM não é possível identificar a natureza química dessas estruturas. No entanto, dados de XPS indicam um aumento do teor de carbono na superfície das amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 após o tratamento térmico, o que também deve estar ocorrendo para as demais amostras metalizadas e tratadas termicamente. Imagens de MEV confirmam esta reordenação, conforme será apresentado a seguir, mostrando ainda uma maior presença de carbono na superfície após o tratamento térmico (medidas de EDS)

As imagens de MEV das Figuras 4.112 a 4.121 referem-se à amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 após tratamento térmico em atmosfera inerte. Mais uma vez percebe-se em escala microscópica a presença de estruturas com diferentes formatos e tamanhos (Figuras 4.112 a 4.114). Já na escala nanométrica (Figuras 4.115 a 4.120) a superfície da amostra apresenta-se bastante diferente da amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 sem tratamento térmico, o que já havia sido observado ao analisar as imagens de AFM.

Ao se comparar as imagens de MEV das amostras antes e após o tratamento térmico verifica-se que ocorre uma reordenação superficial bastante intensa, sendo que a amostra tratada termicamente apresenta uma quantidade de carbono significativamente superior àquela apresentada pela amostra não tratada, conforme pode ser visto pelos espectros de EDS, resultado este que já havia sido encontrado por medidas de XPS.

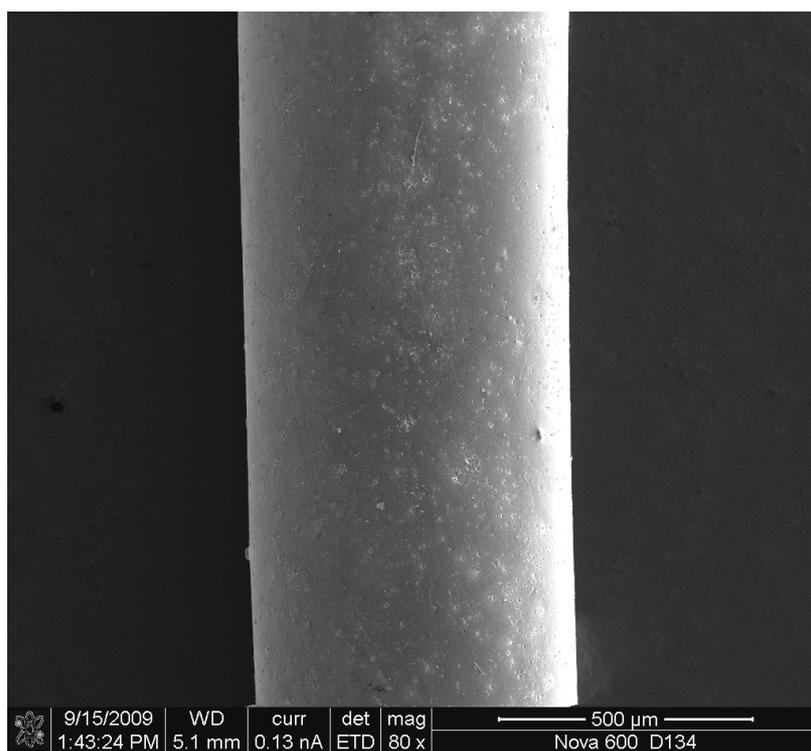


Figura 4.112: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 após tratamento térmico em atmosfera inerte

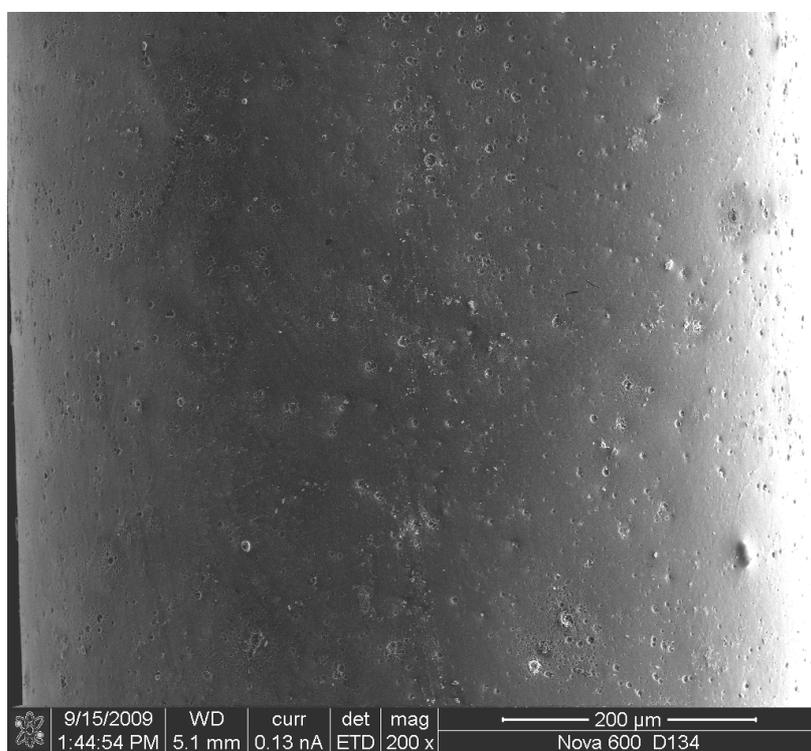


Figura 4.113: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 após tratamento térmico em atmosfera inerte

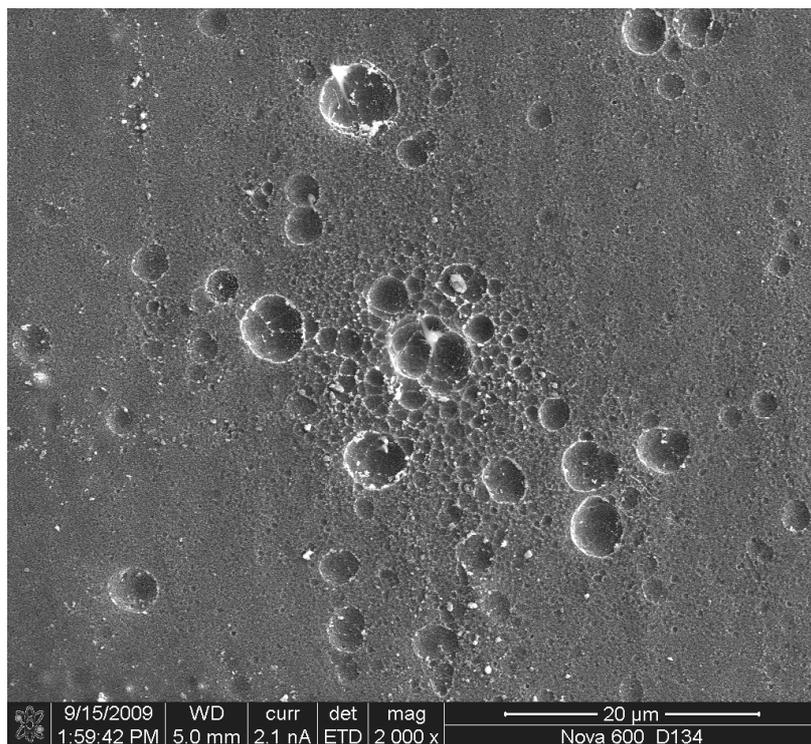


Figura 4.114: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 após tratamento térmico. Evidenciando modificações estruturais

Ao analisar as imagens das Figura 4.115 a Figura 4.120 verifica-se a presença de estruturas relativamente grandes, com algumas dezenas de nanômetros, provavelmente formadas por Pt, bem como de estruturas menores, possivelmente formadas por Pt, envolvida por carbono. As imagens de AFM já mostravam a presença de diferentes estruturas na superfície da amostra após o tratamento térmico, no entanto, não era possível identificar sua natureza química. Com o auxílio do espectro de EDS mostrado na Figura 4.122, pode-se verificar agora a presença de uma maior quantidade de carbono superficial. O espectro de EDS mostra ainda a presença de Na, o que não era esperado.

Apesar da presença do Na, chama-se à atenção mais uma vez, para a diferença na quantidade de carbono e Pt para as amostras antes e após o tratamento térmico, dado pelos espectros de EDS distintos (Figuras 4.68 e Figura 4.122). Da mesma forma deve-se atentar para o fato de que a estrutura apresentada é distinta para ambas as amostras.

Segundo SEVILLA, *et al*, materiais carbonáceos contendo estruturas gráficas podem ser obtidos a temperaturas relativamente baixas (menores que 1000 °C) através de grafitação proporcionada pela adição de catalisadores metálicos, tais como Fe, Co,

Ni, Mn. A temperaturas superiores a 800 °C, as partículas metálicas atuam como catalisadores na conversão de carbono amorfo em estruturas mais ordenadas, sendo que estruturas gráficas são formadas ao redor das partículas do metal. Neste trabalho, verificaram que as partículas metálicas da ordem de 20 a 50 nm apresentaram-se envolvidas em uma camada gráfica de aproximadamente 10 a 15 nm de espessura após o tratamento térmico em atmosfera com nitrogênio. Segundo os autores, a formação das estruturas gráficas em torno das partículas metálicas durante o aquecimento segue um mecanismo que envolve a dissolução do carbono amorfo nas partículas metálicas seguido pela precipitação de carbono gráfico. Resultado semelhante foi reportado por BABONNEAU *et al.* (1998), que sugerem a cristalização de carbono amorfo por meio de um processo de “dissolução-difusão-precipitação” levando à formação de carbono gráfico. Segundo WAKATSUKI *et al.* (APUDE OYA *et al.*, 1978) metais do grupo VIII são capazes de dissolver o carbono. As estruturas de carbono que aparecem em volta das partículas de Pt nas Figuras 4.115 a 4.120 devem ser decorrentes de processos semelhantes, catalisados pela Pt.

Uma vez que o desenvolvimento do material em estudo pode levar a seu uso em sistemas com membranas catalíticas, é importante o conhecimento destas modificações estruturais e químicas. As modificações químicas e morfológicas observadas podem afetar o desempenho catalítico do sistema, bem como as propriedades de permeação e seletividade do suporte de fibras ocas de carbono.

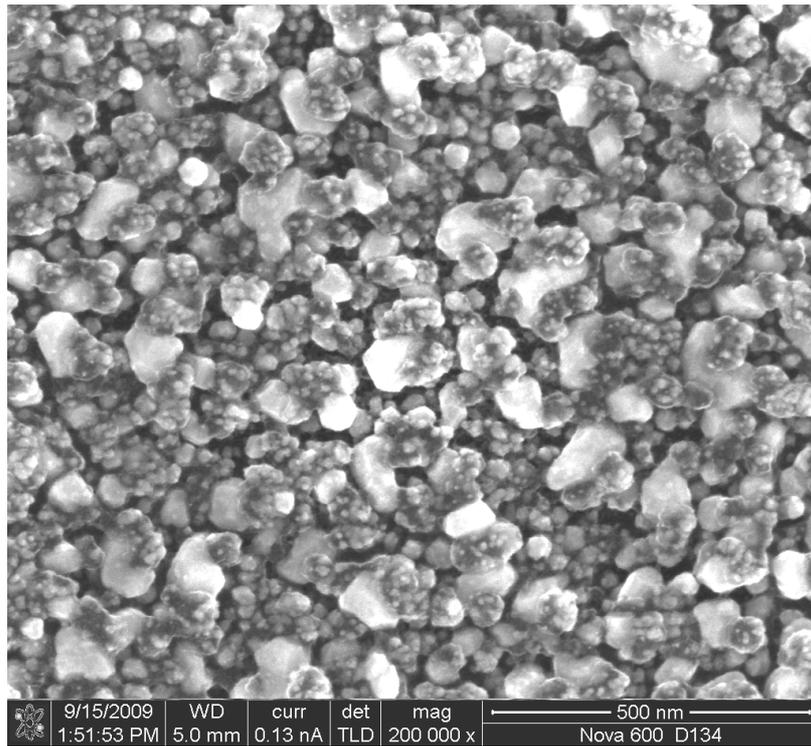


Figura 4.115: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 após tratamento térmico. Evidenciando modificações estruturais

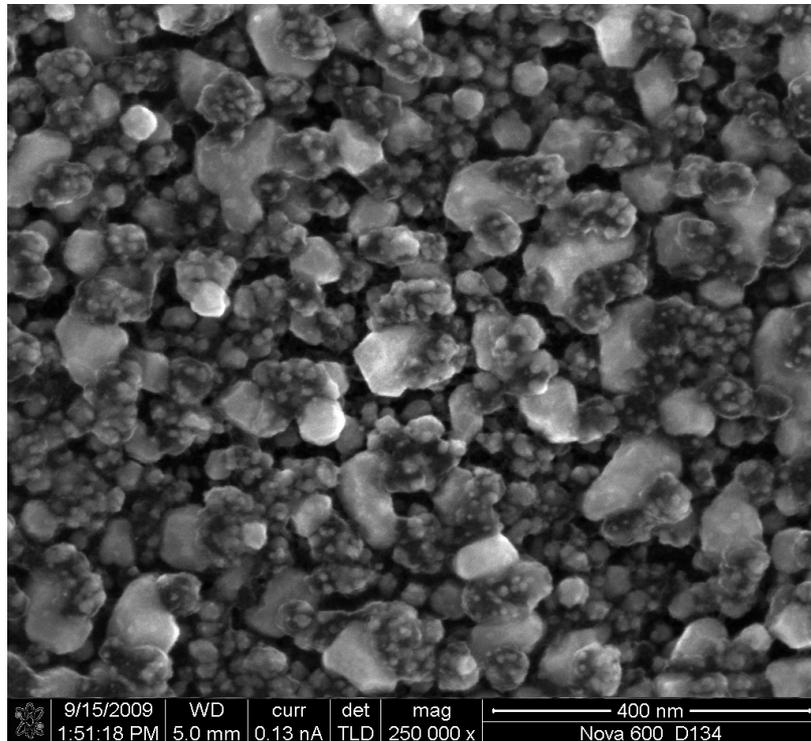


Figura 4.116: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 após tratamento térmico. Evidenciando modificações estruturais

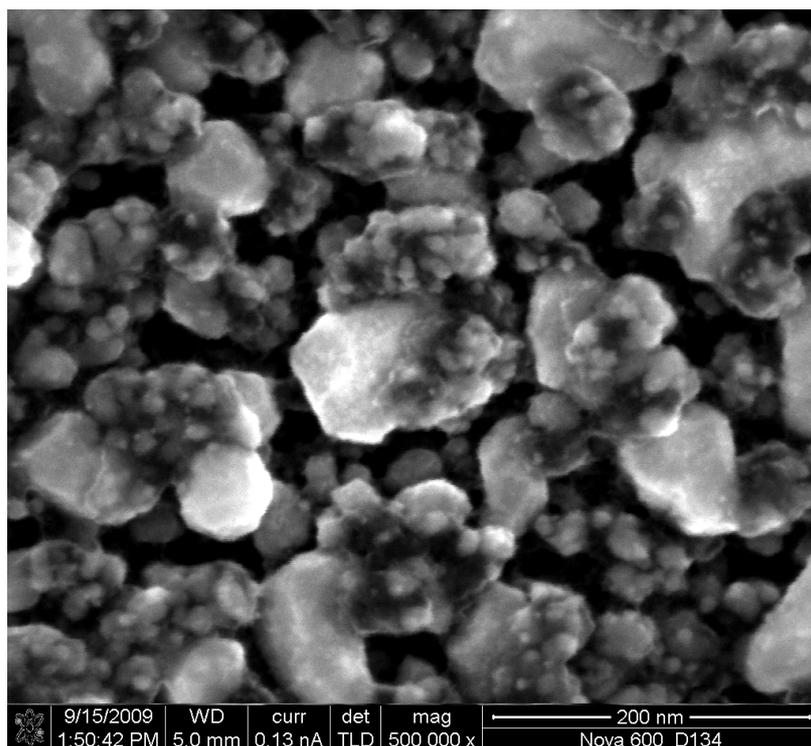


Figura 4.117: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 após tratamento térmico. Evidenciando modificações estruturais

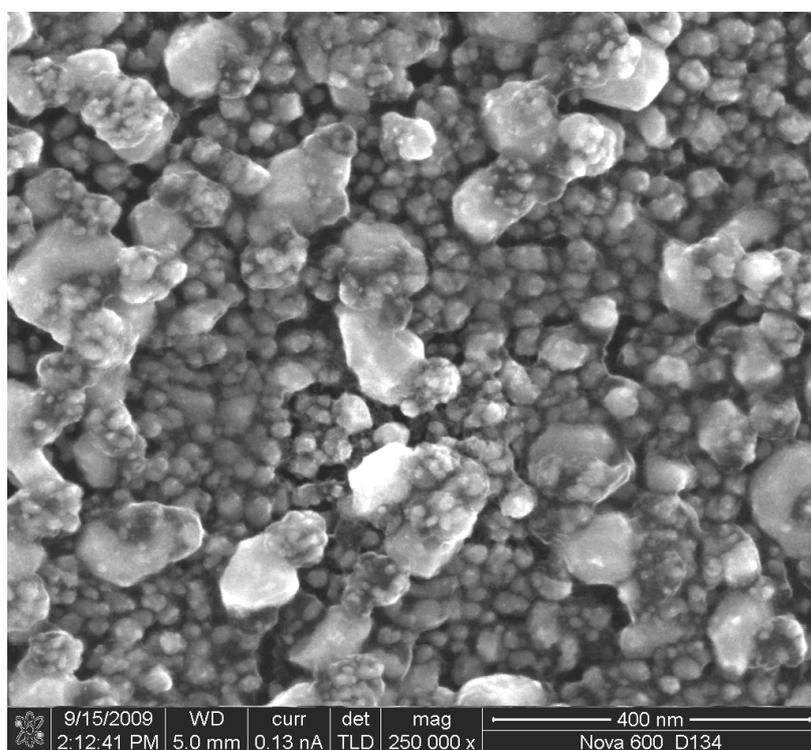


Figura 4.118: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 após tratamento térmico. Evidenciando modificações estruturais

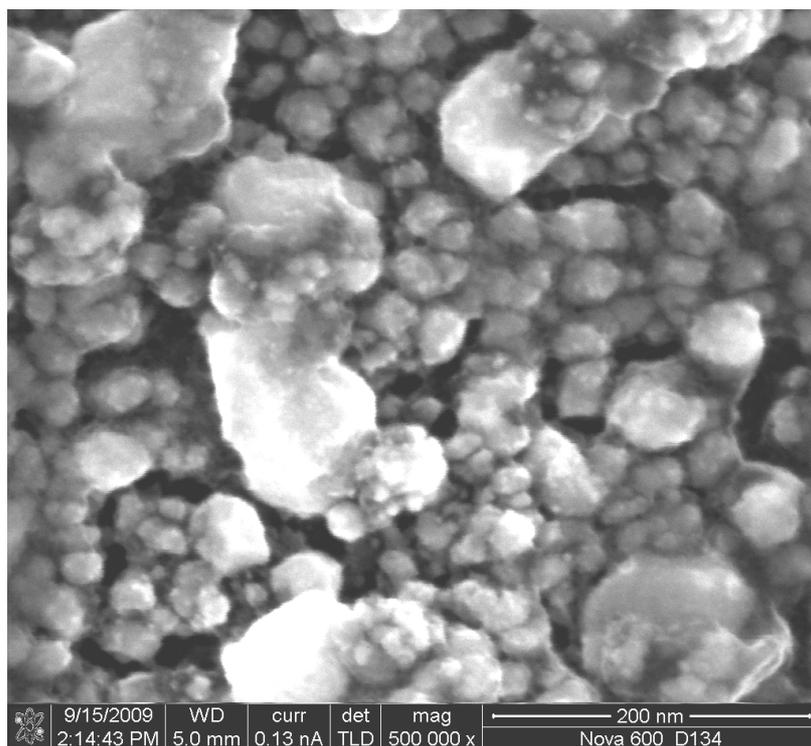


Figura 4.119: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 após tratamento térmico. Evidenciando modificações estruturais

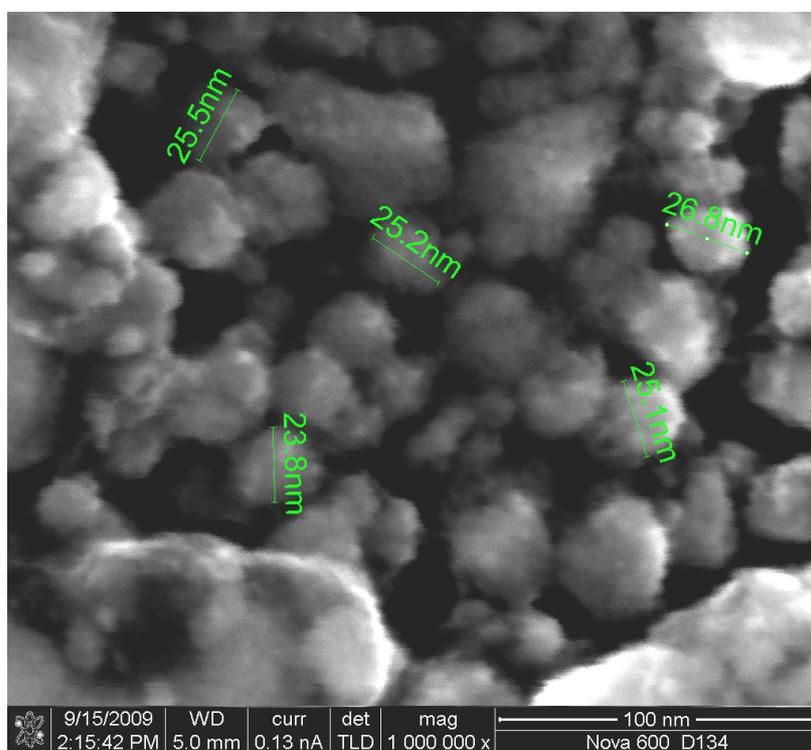


Figura 4.120: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 após tratamento térmico. Evidenciando modificações estruturais

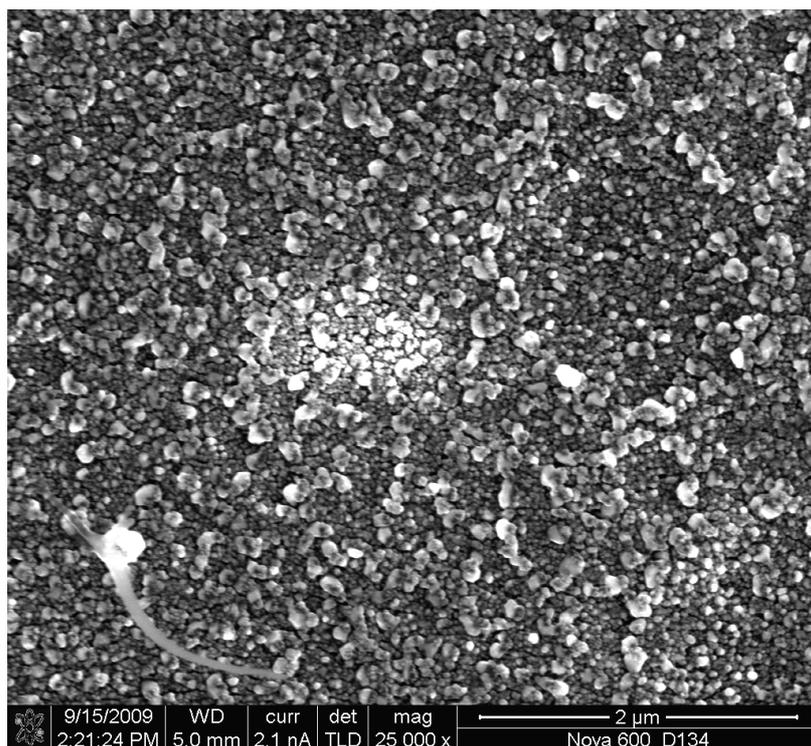


Figura 4.121: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 após tratamento térmico.

c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label A: Chlorite [Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28]

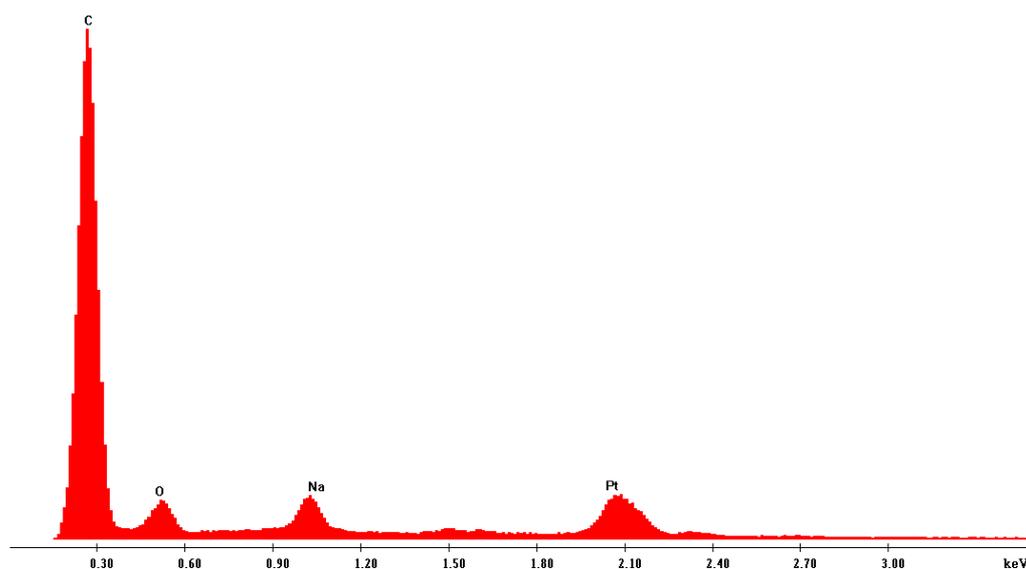


Figura 4.122: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 após tratamento térmico. EDS evidenciando que o pico da Pt diminuiu e o de carbono aumentou, se comparado com a amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 sem tratamento térmico

4.3.4 AVALIAÇÃO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS POR RAMAN

Uma vez que dados de XPS mostraram uma maior concentração de carbono na superfície após os tratamentos térmicos e as imagens de MEV e AFM mostraram modificações na estrutura das superfícies decorrentes dos tratamentos, procurou-se identificar a natureza do carbono presente nas amostras por medidas de Espectroscopia Raman. Os gráficos das Figuras 4.123 a 4.125 mostram o espectro Raman para as amostras oxidadas, metalizadas e tratadas termicamente em atmosfera inerte.

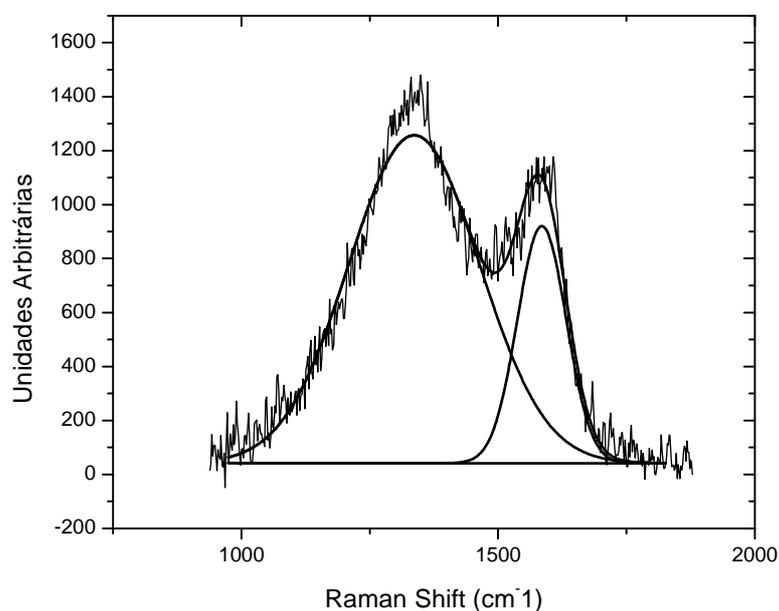


Figura 4.123: Espectro de Raman para a amostra 2% Pt/Fibra Plasma 1 (amostra oxidada -30 V, 1 minuto e metalizada) tratada termicamente a 600 °C

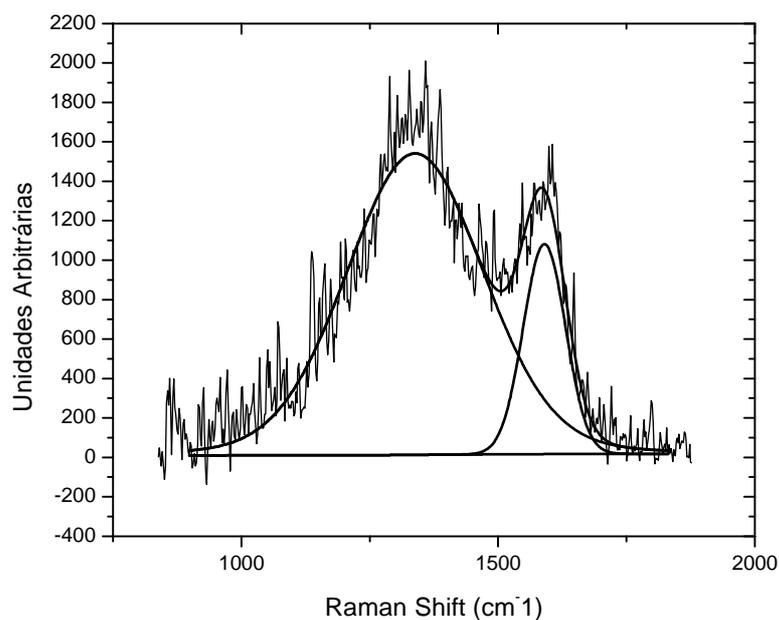


Figura 4.124: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 2 (amostra oxidada -135 V, 2 minutos e metalizada) tratada termicamente a 600 °C

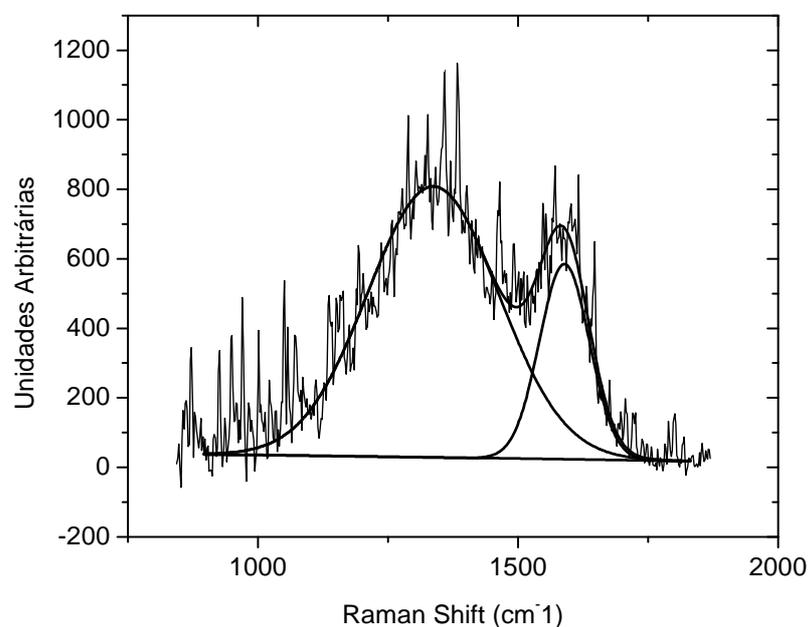


Figura 4.125: 2% Pt/Fibra Plasma 3 (amostra oxidada -240 V, 3 minutos e metalizada) tratada termicamente a 600 °C

A Figura 4.126 mostra uma comparação com os espectros de Raman para as amostras oxidadas, metalizadas e tratadas termicamente. Os valores dos parâmetros são apresentados gráficos da Figura 4.127. As dificuldades já mencionadas tornam a análise estrutural bastante complicada, sendo que novamente não foi possível obter informações conclusivas a respeito de modificações estruturais no carbono do suporte como consequência dos tratamentos térmicos.

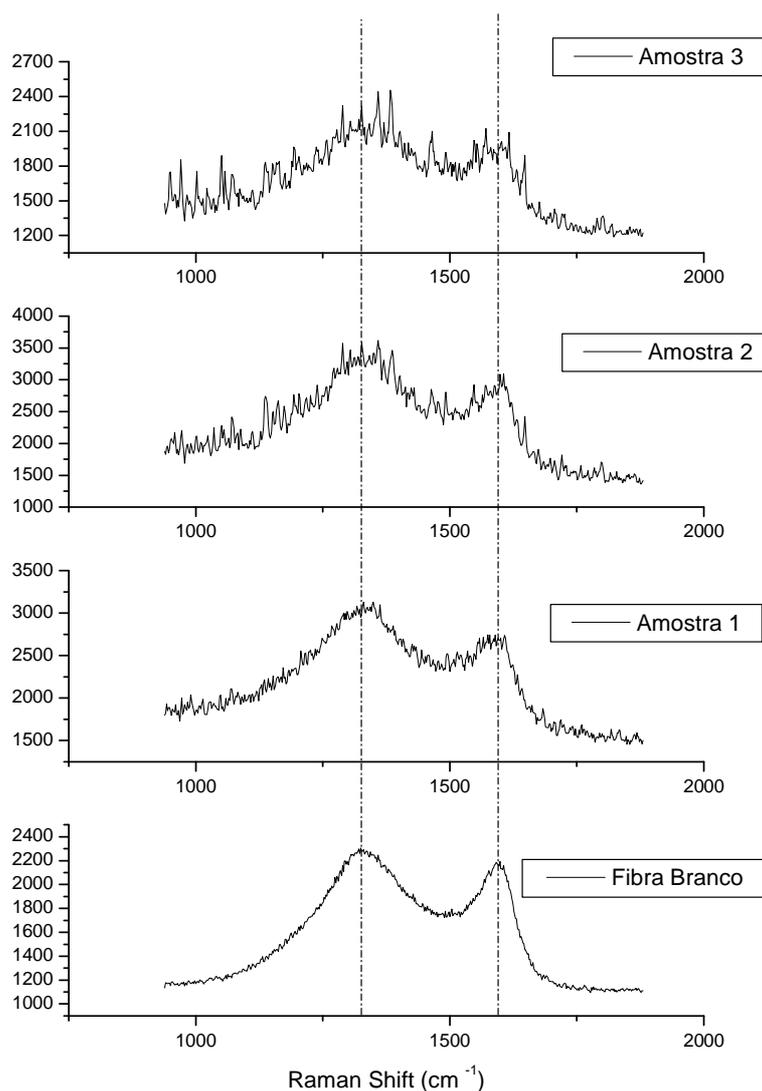


Figura 4.126: Amostra Branco; 1 – 2% Pt amostra oxidada (-30 V), metalizada e tratada termicamente a 600 °C; 2 - 2% Pt amostra oxidada (-135 V), metalizada e tratada termicamente a 600 °C; 3 - 2% Pt amostra oxidada (-240 V), metalizada e tratada termicamente a 600 °C

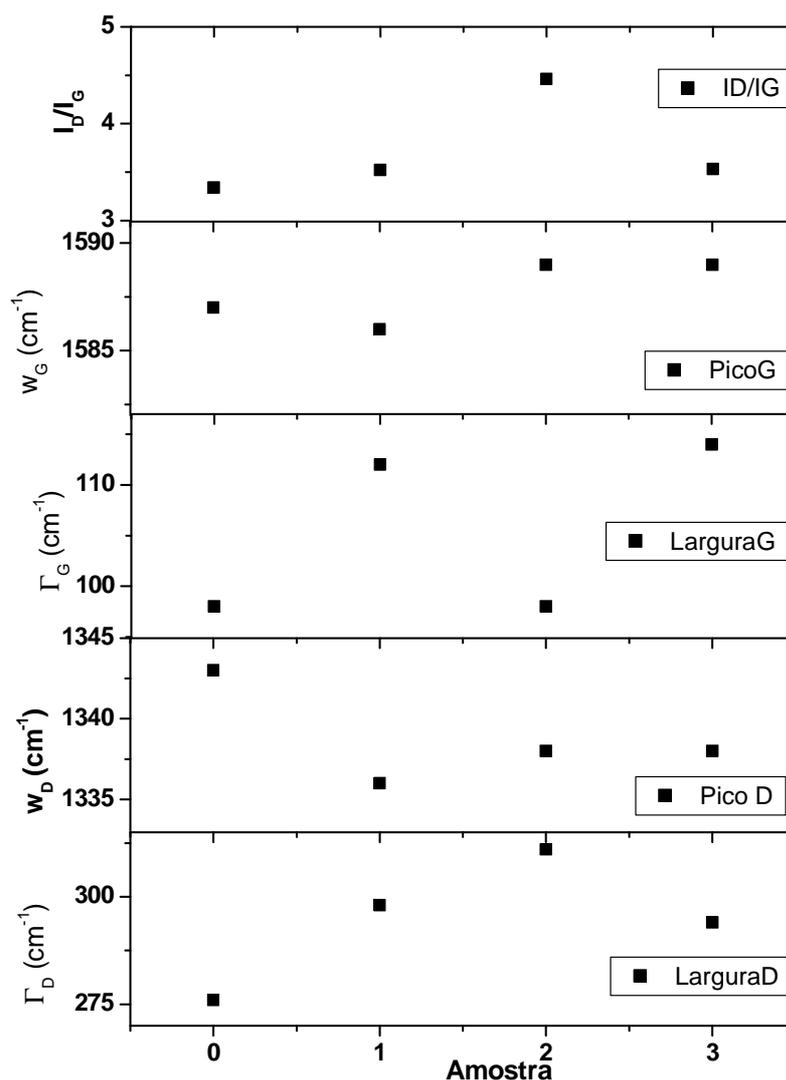


Figura 4.127: Parâmetros dos dados de Raman para as amostras. 0 – Amostra Branco; 1 – 2% Pt amostra oxidada (-30 V), metalizada e tratada termicamente a 600 °C; 2 - 2% Pt amostra oxidada (-135 V), metalizada e tratada termicamente a 600 °C; 3 - 2% Pt amostra oxidada (-240 V), metalizada e tratada termicamente a 600 °C

A título de comparação, pode-se citar o trabalho de DILLON *et al* , que realizaram tratamentos térmicos em filmes de carbono amorto e verificaram um nítido aumento da relação I_D/I_G com o aumento da temperatura até 800 °C, ocorrendo uma queda dessa relação para temperaturas superiores. No presente estudo, as fibras são obtidas por pirólise do material polimérico a temperaturas elevadas, da ordem de 800 °C, sendo que permanecem nessa temperatura pelo período de 2 horas, de forma que as fibras já devem apresentar características de materiais tratados termicamente a essa

temperatura, antes mesmo de qualquer ataque por plasma ou tratamento térmico. A amostra Fibra Branco apresenta uma relação I_D/I_G da ordem de 3,5, enquanto que DILLON *et al* encontraram valores de pico na faixa de 2,8 para amostras de DLC (*Diamond Like Carbon*) tratadas termicamente a 800 °C. Os autores encontraram ainda que a posição da banda G foi da ordem de 1590 cm^{-1} para materiais tratados a 800 °C, valor semelhante aos encontrados no presente estudo. Para a banda D, os autores encontraram valores próximos a 1350 cm^{-1} , valor um pouco superior aos encontrados neste trabalho. A largura da banda G foi da ordem de 100 cm^{-1} e a largura da banda D foi de aproximadamente 200 cm^{-1} , sendo que esse parâmetro mais oscilou dentre as amostras estudadas pelos autores. Os parâmetros encontrados no presente trabalho estão próximos a estes valores.

Os autores verificaram que mudanças estruturais substanciais ocorreram na faixa de 400-600 °C, ou seja, a temperaturas bastantes inferiores à qual a fibra do presente trabalho foi submetida durante a etapa de pirólise, sendo que as mudanças estruturais devem ser intensas durante o processo de obtenção das fibras e como a temperatura de tratamento térmico é da ordem de 600 °C, é possível que a não observação de mudanças significativas nas amostras analisadas se deve ao fato de que temperaturas superiores às temperaturas de tratamento térmico já haviam sido alcançadas na etapa de obtenção da fibra.

FREIRE *et al* verificaram que filmes de carbono amorfo nitrogenado, quando tratados termicamente, apresentaram modificações estruturais, sendo que a relação I_D/I_G aumentou até temperaturas da ordem de 500 °C, permanecendo constante acima dessa temperatura. Verificaram ainda uma diminuição da largura das bandas D e G com o aumento da temperatura, sendo que atribuíram estes resultados a uma reordenação microestrutural dos filmes tendendo a um processo de grafitização. O processo de grafitização ocorreu simultaneamente com uma diminuição da concentração de hidrogênio presente nos filmes.

XIE *et al.* (2009) também verificaram por dados de Raman um aumento na grafitização de membranas de carbono obtidas de Poliacrilonitrila (PAN) com o aumento do tempo de tratamento térmico a 800 °C ao qual o material foi submetido durante o processo de obtenção das fibras ocas.

Os gráficos das Figuras 4.128 e 4.129 apresentam o perfil de evolução do hidrogênio para as amostras Fibra Branco e 2%Pt/Fibra Plasma 3 durante aquecimento em atmosfera inerte. Verifica-se a evolução de hidrogênio ocorre a temperaturas

menores para a amostra metalizada se comparado com a amostra Fibra Branco. Este resultado indica que a Pt presente na superfície da fibra oca de carbono deve estar catalisando reações de desidrogenação do suporte.

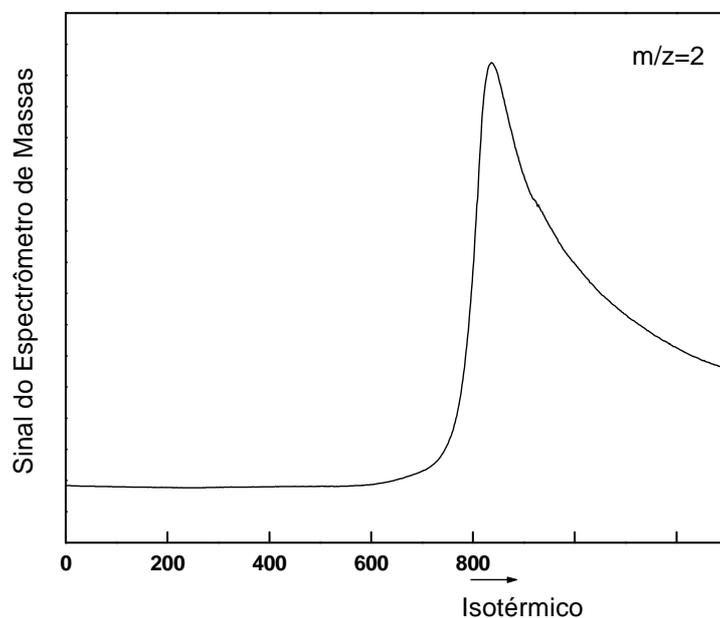


Figura 4.128: Fibra Branco. Membrana de carbono sem Pt, com aquecimento em atmosfera inerte

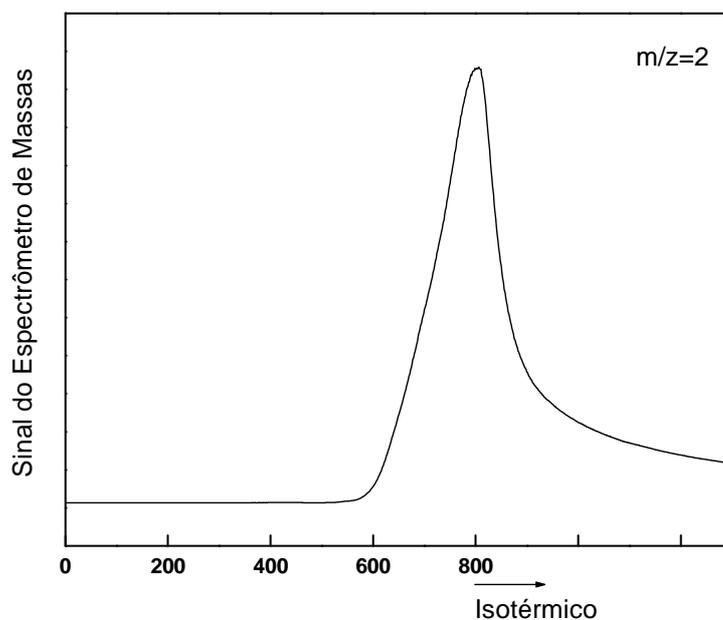


Figura 4.129: Amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. Membrana de carbono 2% Pt, com aquecimento em atmosfera inerte

É interessante notar que a evolução de hidrogênio para a amostra suporte inicia por volta de 650 – 700 °C, enquanto que para a amostra metalizada o sinal do hidrogênio começa a aumentar em torno de 580 – 600 °C, ou seja, a uma temperatura menor, o que indica que a Pt depositada na superfície do suporte influencia a dinâmica da evolução dessa substância. Uma vez que a Pt apresenta propriedades desidrogenantes, acredita-se que a sua presença esteja catalisando reações de desidrogenação do suporte de carbono. Este fato pode estar levando a formação de outras fases de carbono superficial.

Este resultado está coerente com as modificações superficiais observadas pelas imagens de AFM e MEV e com os dados de XPS. A partir desses resultados é de se esperar, em princípio, que as fibras de carbono, quando utilizadas como suporte para catalisadores metálicos com características desidrogenantes, não devem ser submetidas a temperaturas superiores a 550 °C.

No entanto, conforme pôde ser verificado pelos dados de XPS, quando o sistema Pt/C é submetido a uma atmosfera reativa, os mecanismos de interação entre o metal e o suporte de carbono aparentemente são distintos dos observados quando o sistema encontra-se em uma atmosfera inerte. Isto pode ser verificado quando se analisa o percentual de Pt presente na superfície em amostras submetidas a diferentes atmosferas reacionais. Conforme já discutido, após o aquecimento da amostra metalizada em atmosfera inerte, ocorre uma diminuição da Pt superficial, acompanhada por um aumento da quantidade de carbono. No entanto, quando o aquecimento ocorre em atmosfera reativa (ETOH:H₂O) há um ligeiro aumento da quantidade de Pt superficial.

Sistemas de metal depositado sobre carbono podem sofrer processos de degradação, onde o metal catalisa reações de combustão do carbono do suporte. Segundo YU *et al* (2007) estudos feitos para verificar a possibilidade de combustão (perda de massa) de sistemas Pt/C quando aquecidos em ar mostraram que, quando apenas o suporte foi aquecido a 195 °C, mesmo após 3000 h não ocorreu a perda de massa. No entanto, ao ser metalizado com Pt, a perda de massa aumenta, (possivelmente devido à combustão do carbono), quando a temperatura é elevada de 125 a 195 °C e quando o teor de Pt aumenta. Ou seja, é possível que o comportamento distinto apresentado pelas amostras aquecidas em diferentes atmosferas pode estar relacionado a processos de combustão do carbono presente na superfície exposta ao meio reacional. A Pt pode estar atuando como catalisador de combustão quando espécies reativas estão

presentes, o que pode estar inibindo a presença de carbono na superfície do metal após testes em atmosfera reacional.

Voltando à análise dos dados de Raman, verifica-se que não é possível ser conclusivo a respeito de processos de grafitação do carbono de que é constituído o suporte, embora as imagens de AFM e MEV tenham mostrado um reordenamento da superfície da amostra.

É importante mencionar que as medidas de Raman realizadas no presente trabalho englobam informação relativa a alguns micrometros de penetração do laser nas amostras. Como são nítidas as modificações apresentadas pelas imagens já discutidas, e como não é possível se identificar alterações na estrutura do carbono ao se analisar os dados de Raman, que no presente caso não se constitui uma técnica sensível à superfície, já que incorpora informações da massa do material, podemos inferir que a modificação estrutural verificada ocorre apenas na superfície das fibras, sendo que propriedades estruturais mássicas devem permanecer inalteradas ou ao menos semelhantes às apresentadas pela amostra antes de sofrer qualquer tipo de modificação/tratamento.

Claramente os dados de AFM e MEV mostram uma reorganização da estrutura das amostras devido aos tratamentos por plasma e devido aos tratamentos térmicos das amostras metalizadas. Para o caso das amostras metalizadas e tratadas termicamente, verifica-se uma maior quantidade de carbono presente na superfície do material, conforme já discutido ao analisar os dados de XPS. Os dados de XPS também confirmam a reordenação da superfície do material após tratamentos térmicos, uma vez que a quantidade de carbono após os tratamentos térmicos aumenta, enquanto que a quantidade de Pt diminui.

4.4 TESTES DE REATIVIDADE

Foram realizados testes reacionais com o objetivo de comparar qualitativamente o desempenho catalítico do sistema Pt/C obtido em diferentes amostras. Os resultados são apresentados a seguir.

4.4.1 PULSO DE ETANOL REALIZADO APENAS NA FIBRA, SEM Pt

Para averiguar a estabilidade térmica do etanol e sua reatividade frente ao suporte, foram realizados pulsos de etanol, sendo que o reator continha apenas a fibra de carbono no seu interior, sem a deposição de Pt. Os gráficos da Figura 4.130 apresentam os sinais correspondentes ao H₂ (m/z=2), metano (m/z=15), água (m/z=18), eteno (m/z=26), CO (m/z=28), acetaldeído (m/z=29), etanol (m/z=31) e CO₂ (m/z=44).

Verifica-se que ocorre um consumo crescente do etanol com o aumento da temperatura, sendo totalmente convertido a 700 °C. Esse resultado indica, conforme já era esperado, que ocorre um comportamento clássico de a degradação térmica do etanol com o aumento da temperatura.

Ao se acompanhar o sinal referente ao hidrogênio verifica-se que, ao realizar os pulsos, o mesmo é produzido como resultado dessa decomposição térmica. Simultaneamente ocorre a formação de eteno, acetaldeído, metano e água. É esperada ainda a formação de CO e CO₂.

4.4.2 REFORMA SECA DE ETANOL COM CO₂, AMOSTRA 2% Pt/FIBRA PLASMA 3

Para verificar a reatividade do sistema Pt/C frente a uma reação de produção de hidrogênio, foram efetuados pulsos de uma mistura de Etanol/CO₂ a diferentes temperaturas para a amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3. A Figura 4.131 apresenta sinais correspondentes ao H₂ (m/z=2), metano (m/z=15), água (m/z=18), eteno (m/z=26), CO (m/z=28), acetaldeído (m/z=29), etanol (m/z=31) e CO₂ (m/z=44). Observa-se que o etanol é totalmente consumido para todas as temperaturas testadas, diferentemente da Fibra Branco não metalizada, demonstrando a atividade catalítica do sistema.

Com relação ao sinal de hidrogênio, verifica-se que para esta amostra, além dos picos decorrentes da injeção dos reagentes, ocorre ainda a evolução do mesmo durante os aquecimentos, o que não foi observado para a amostra Fibra Branco. Aparentemente uma parte do hidrogênio produzido durante os pulsos é liberado apenas durante o aquecimento da amostra. Isso leva a crer que uma parte do hidrogênio gerado permanece adsorvido na superfície, havendo um retardamento na sua dessorção, provavelmente devido a forças de adsorção distintas ou por processos de difusão diferenciados.

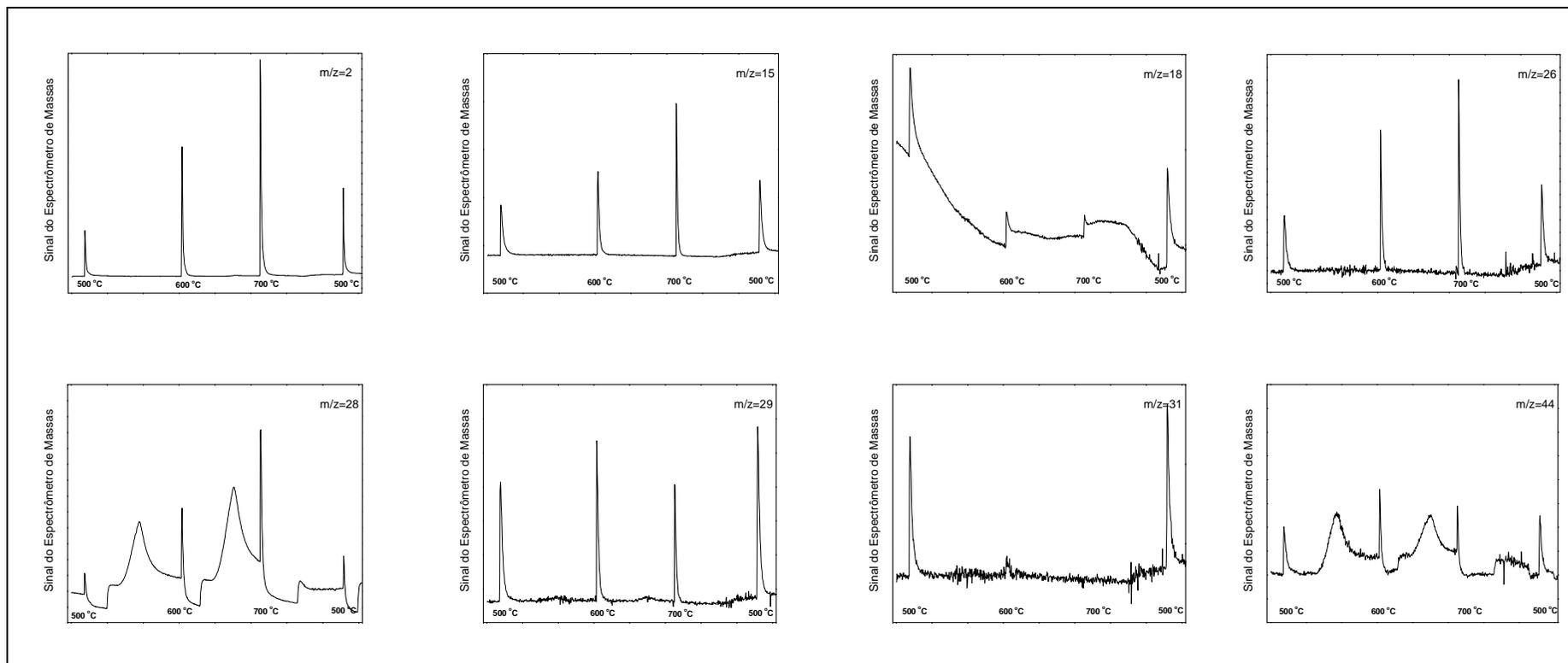


Figura 5. 130: Pulso de Etanol apenas na fibra. Amostra Fibra Branco.

Cabe lembrar que, após 600 °C era esperada a evolução de hidrogênio proveniente da fibra, conforme já discutido. Nota-se novamente a evolução CO e CO₂ durante o aquecimento da amostra

Um problema que muitas vezes ocorre em reações de reforma do etanol para a produção de hidrogênio é a elevada formação de coque sobre o catalisador, que geralmente é composto de um suporte com propriedades ácidas, como alumina e sílica, tendo um metal como fase ativa, como Rh, Pt, Pd, Ni e Cu. As propriedades ácidas dos suportes favorecem a desidratação do etanol, levando à produção de eteno o que por sua vez leva à formação de coque por reações de polimerização, desativando o catalisador (NI, 2007, FATSIKOSTAS *et al.*; 2002; COMAS *et al.*, 2004).

GALVITA *et al.* (2001) verificaram que apenas hidrogênio, metano, CO e CO₂ foram produzidos em testes de reforma a vapor do etanol, utilizando catalisadores de Pd/C, encontrando uma conversão de 100% do etanol entre 330 °C - 360 °C, dependendo da razão etanol/água empregada. Quando empregaram um catalisador comercial de Ni utilizado industrialmente na reforma de metano encontraram uma alta deposição de coque.

No presente caso não foi verificada a formação de eteno, o que possivelmente é devido ao fato do suporte de carbono ser um material mais inerte do que os suportes usualmente empregados. Estes resultados indicam que o catalisador de Pt/C é ativo e seletivo para a decomposição do etanol a metano, hidrogênio, CO e CO₂ embora tenha sido observada alguma formação de acetaldeído.

A repetição do teste a 500 °C foi realizada com o objetivo de avaliar a estabilidade catalítica nas condições do teste de desempenho realizado. Observa-se que nestas condições não houve desativação da fase ativa uma vez que novamente ocorreu a conversão total do etanol e um perfil semelhante na distribuição dos produtos de reação foi encontrado. Novamente foi verificada pouca formação de acetaldeído, e novamente não houve a formação de eteno.

Resultados semelhantes a estes foram reportados por MOREIRA (2004) que realizou testes de reforma seca de etanol e de oxidação parcial do etanol utilizando catalisadores de Pt/C.

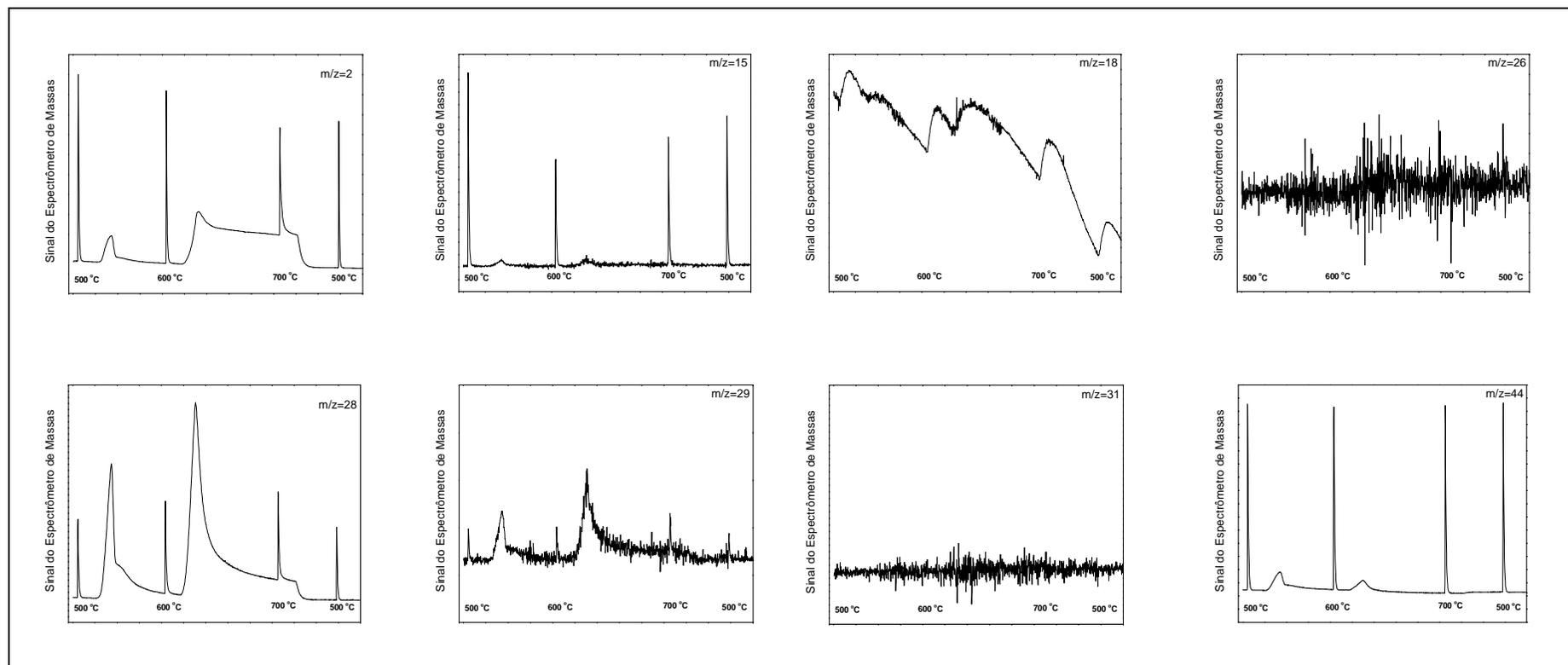


Figura 4.131: Reforma seca com ETOH e CO_2 (10% CO_2), amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3

4.4.3 PULSO DE ETANOL NA AMOSTRA 2% Pt/FIBRA PLASMA 3

Após realizado o teste de reforma seca, foram efetuados pulsos de etanol na amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3, com o objetivo de verificar a reatividade (avaliar fenômenos de desativação) do sistema Pt/C ao reagente, mesmo que a amostra já tivesse sido levada até 700 °C. Analisando a Figura 4.132 percebe-se que o sinal do hidrogênio apresenta comportamento semelhante ao apresentado no teste de reforma seca, ou seja, novamente verifica-se a evolução do mesmo durante o aquecimento.

Neste caso, todo o etanol é consumido, da mesma forma como na reforma seca e diferentemente da amostra Fibra Branco. Novamente não ocorre a formação de eteno e, neste caso, tampouco há formação de acetaldeído. Já a produção de metano parece não sofrer variações significativas com o aumento da temperatura. Assim como nos casos anteriores, o sinal referente à água não se encontra estável, de tal forma que torna-se muito difícil qualquer análise quantitativa no que diz respeito aos produtos formados durante as reações.

Estes resultados indicam que o catalisador de Pt/C é ativo para as reações de decomposição do etanol.

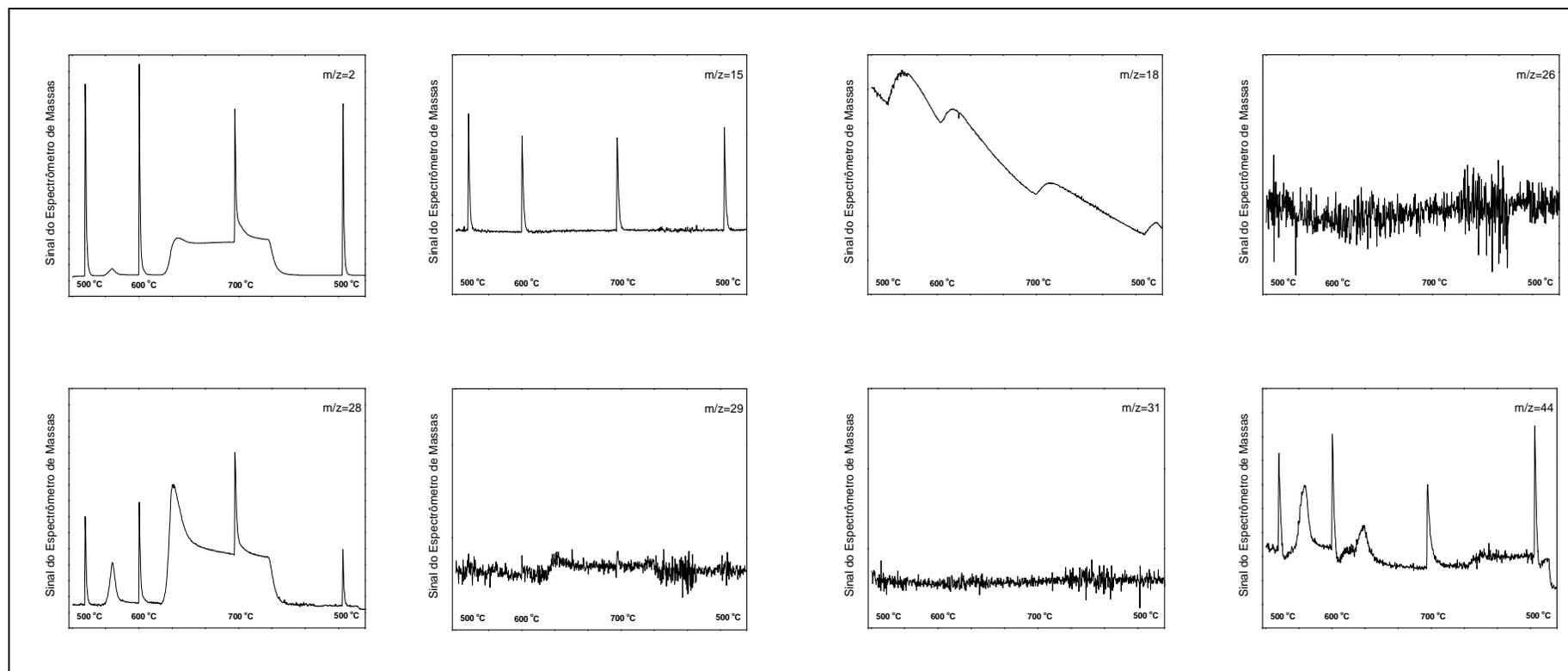


Figura 4.132: Pulso de Etanol após reforma seca, amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3

4.4.3 REFORMA SECA DE ETANOL COM CO₂, AMOSTRA 0.1% Pt/FIBRA PLASMA 3

Foi realizado um teste de desempenho utilizando a amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3, ou seja, um catalisador com um menor teor de Pt. De acordo com a Figura 4.133 verifica-se que o sistema apresentou-se menos ativo, uma vez que não houve o completo consumo do etanol a 500 °C, diferentemente do que foi encontrado para a amostra 2%Pt/Fibra Plasma 3. Conforme verificado por XPS para esta amostra a Pt encontra-se mais oxidada, o que deve interferir na sua atividade. Além disso, comparando-se as imagens de MEV para a amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3 com a amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 verifica-se que esta última apresenta uma maior quantidade de fase ativa disponível para a reação dado pelas estruturas em forma colunar encontradas. Ou seja, os dados de desempenho catalítico estão coerentes com as caracterizações realizadas uma vez que para a amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3 não ocorre uma textura adicional que é apresentada pelo crescimento da Pt e porque esta encontra-se mais oxidada.

Além disso, ocorre a formação de eteno em decorrência dos pulsos de reagentes, o que é coerente com maior exposição do suporte que apresenta grupos funcionais oxigenados ácidos. As características ácidas do suporte favorecem as reações de desidratação do etanol levando à formação de eteno.

4.4.4 REFORMA SECA DE ETANOL COM CO₂, AMOSTRA 0.5% Pt/FIBRA PLASMA 3

Foi realizado ainda um teste de desempenho catalítico com uma amostra contendo um teor intermediário da fase depositada sobre o suporte (0.5% Pt/Fibra Plasma 3) e os resultados são apresentados na Figura 4.134. Não foram verificadas alterações significativas nos perfis de produtos quando comparados com a amostras 0.1% Pt/Fibra Plasma 3, apresentando um comportamento semelhante, sendo menos ativo que a amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3.

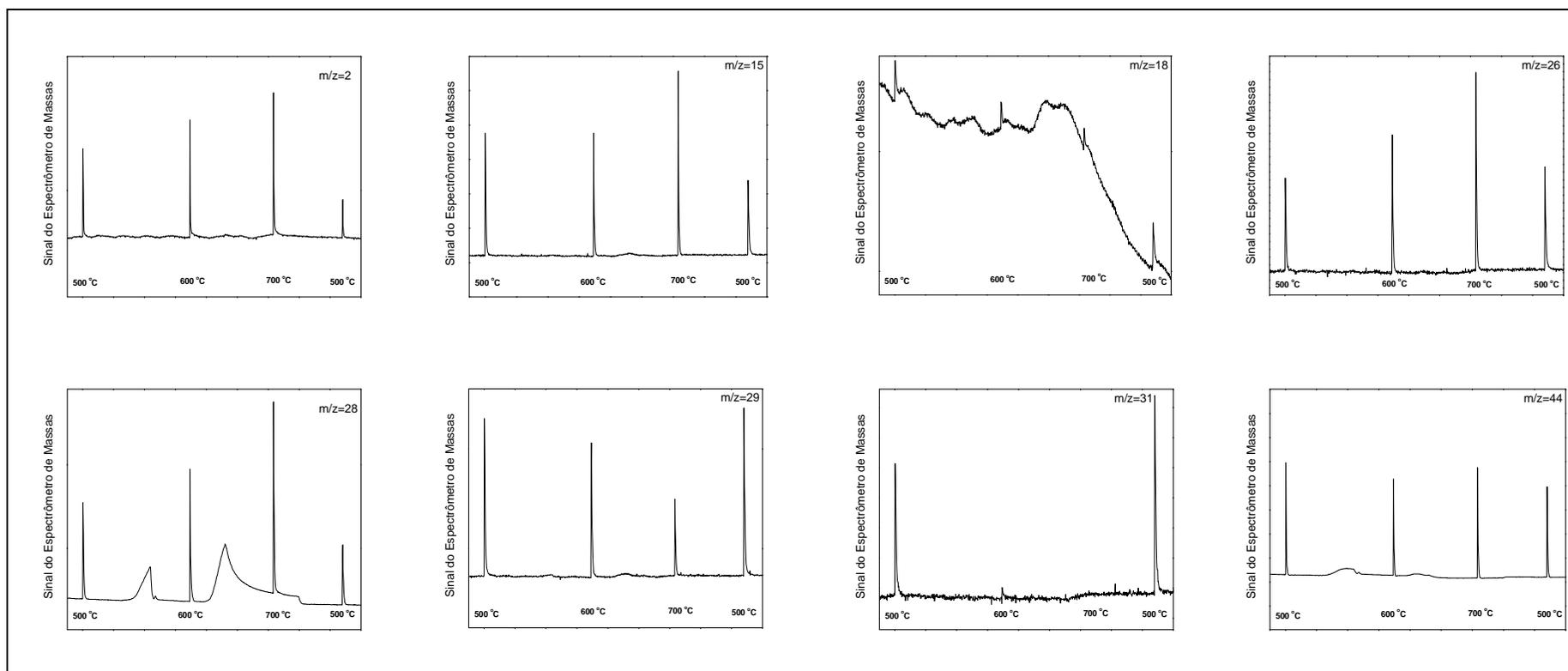
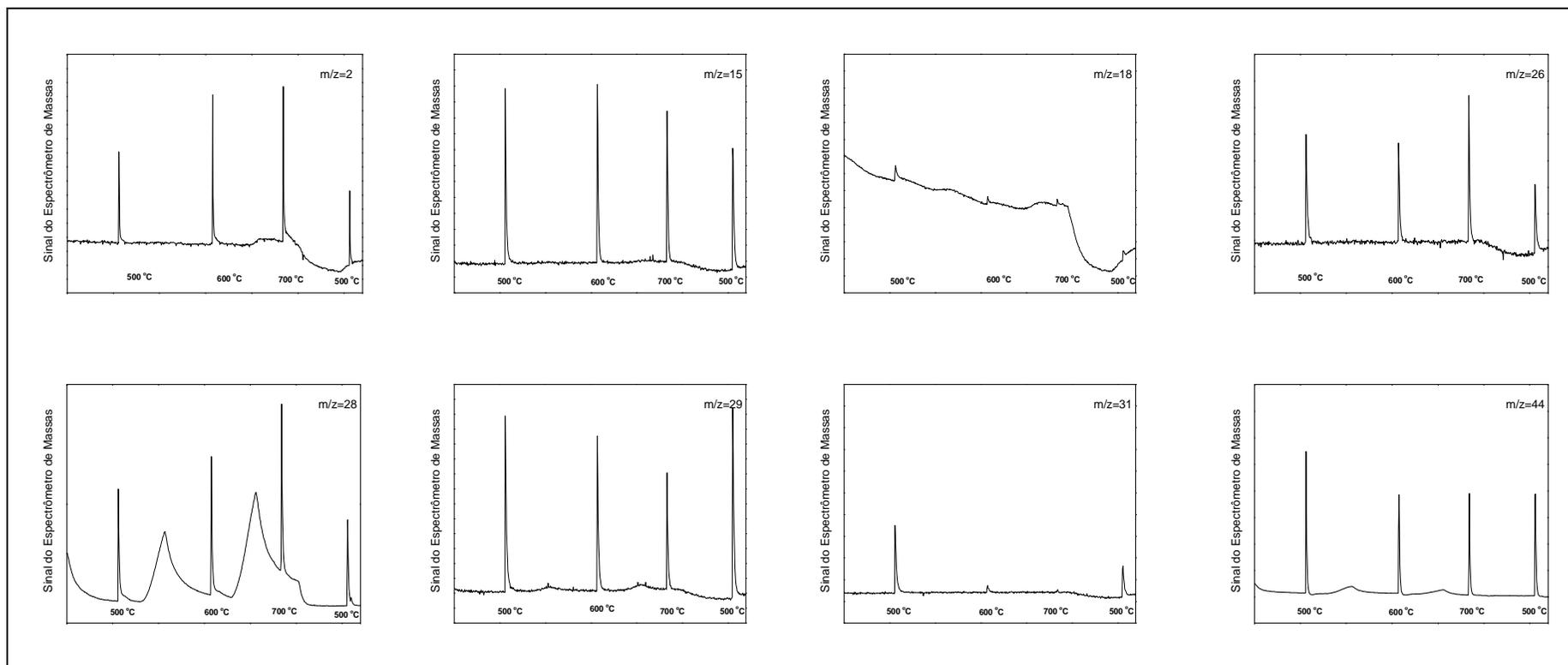


Figura 4.133: Reforma seca com ETOH e CO₂ (10% CO₂), amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3

Figura 4.134: Reforma seca com ETOH e CO₂ (10% CO₂), 0.5% Pt/Fibra Plasma 3

De um modo geral os testes de atividade catalítica mostraram que, nas condições em que os experimentos foram realizados, o catalisador 2% Pt/Fibra Plasma 3 mostrou-se o mais ativo e seletivo para a reforma seca do etanol. Os resultados apontam ainda que um teor adequado de Pt depositado na superfície das fibras ocas de carbono deve ser encontrado para que o sistema apresente o melhor desempenho possível, o que merece ser investigado em trabalhos futuros.

Outro ponto que merece destaque é o resultado encontrado para a amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 em que foi realizado o pulso apenas do etanol após o teste de desempenho de reforma com CO₂. A amostra apresentou um desempenho semelhante antes e após o aquecimento. Ao realizar o pulso a 500 °C, o perfil dos produtos permaneceu semelhante ao encontrado antes das maiores temperaturas terem sido atingidas, indicando uma boa estabilidade térmica. É importante destacar ainda os resultados encontrados por GALVITA *et al.* (2001) que obtiveram elevadas conversões de etanol em testes de reforma com vapor empregando catalisadores de Pd/C a temperaturas em torno de 360 °C, sendo que o sistema manteve-se estável por um período de 100 horas de operação, apesar de metano ser formado como um dos produtos. Acredita-se que para o caso do sistema Pt/C em estudo, resultados semelhantes possam ser encontrados. Nesta faixa de temperatura os processos de sinterização da fase ativa e de modificações morfológicas encontradas no presente trabalho possivelmente encontram-se ainda em um estágio inicial, afetando menos as propriedades do catalisador. Assim sendo, testes de desempenho de reforma com vapor, nesta faixa de temperatura deveriam ser realizados, para avaliar os catalisadores.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

Este trabalho se insere dentro da linha de pesquisa desenvolvida nos laboratórios do Núcleo de Catálise - NUCAT/PEQ/COPPE e do Laboratório de Processos a Membranas - PAM/PEQ/COPPE e conta com o apoio do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos - LASFF/PEMM/COPPE e do INMETRO para o estudo do sistema Pt/C no desenvolvimento de membranas catalíticas de Pt/C.

O principal foco do presente trabalho foi estudar a interação da Pt com a superfície de uma membrana do tipo fibra oca de carbono, objetivando o desenvolvimento de membranas catalíticas de Pt suportadas, obtidas através do uso da tecnologia de plasma. Modificações químicas e morfológicas do suporte decorrentes de ataques com plasma de oxigênio foram verificadas. Após atacadas por plasma as amostras foram metalizadas por *sputtering* de um alvo de Pt, sendo que a estabilidade térmica do sistema formado foi avaliada, bem como as modificações químicas e morfológicas decorrentes dos tratamentos térmicos. Diversas técnicas de caracterização foram utilizadas para avaliar o sistema antes e após os ataques e metalizações, bem como após tratamentos térmicos. Testes reacionais de reforma seca do etanol com CO₂ também foram realizados. As principais observações e conclusões obtidas foram as seguintes:

- Os testes de TPD não mostraram alterações significativas na quantidade de CO e CO₂ produzidos quando as amostras foram aquecidas em atmosfera inerte. Este resultado indica que não é possível verificar inequivocamente as modificações químicas decorrentes dos ataques por plasma de oxigênio utilizando esta técnica. Cabe ressaltar que a técnica não é sensível apenas à superfície externa da fibra oca de carbono que permanece diretamente exposta aos ataques por plasma, sendo que as informações obtidas são decorrentes de toda a estrutura mássica da fibra, já que todo o material é aquecido;

- Já as medidas realizadas utilizando a técnica de XPS, sensível apenas às primeiras camadas superficiais, contém informações relativas a poucos nanômetros de profundidade, ou seja, restritas apenas à superfície externa da fibra de carbono, diretamente exposta ao plasma de oxigênio. Por medidas de XPS verificou-se um aumento na quantidade de oxigênio superficial. Para a amostra sem tratamento a relação O/C foi de aproximadamente 0.15. Para as amostras Fibra/Plasma 1 e Fibra/Plasma 3, a relação normalizada foi de aproximadamente 0.30. Alguns contaminantes como Si, Al, Ca e Fe também foram encontrados na superfície da fibra de carbono, tanto antes quanto depois dos ataques.
- Comparando-se os dados de TPD e de XPS pode-se chegar à conclusão de que as modificações químicas estão ocorrendo apenas na superfície externa da fibra, uma vez que a técnica de TPD, neste caso, não mostra modificações substanciais na quantificação dos grupos oxigenados, enquanto que a técnica de XPS, sensível apenas à superfície caracterizou a oxidação do material;
- O estudo do pico do C1s mostrou que em decorrência dos ataques por plasma, ocorre a incorporação significativa de diferentes grupos funcionais, principalmente os relacionados a funções carboxílicas do tipo O-C=O e de funções relacionadas a ligações do tipo C=O. Assim sendo, pode-se concluir que a superfície apresenta uma característica mais ácida após os ataques por plasma de oxigênio;
- A fibra oca de carbono apresentou-se lisa em escala nanométrica, conforme verificado por imagens de AFM e MEV. Já para a amostra Fibra/Plasma 3, atacada a uma $V_b = -240V$ por 3 minutos foi verificada uma intensa estruturação da superfície da fibra, aumentando significativamente sua rugosidade.
- Apesar de ser bastante lisa, a fibra oca de carbono apresentou a presença poros, da ordem de alguns nanômetros, conforme pôde ser visto em imagens de MEV. Quando a amostra foi atacada por plasma, cavidades da ordem de 200 nm foram encontradas, sendo que foi possível verificar que a superfície interna dessas cavidades é formada por estruturas irregulares, que lembram as estruturas formadas na superfície externa das

fibras. No interior das cavidades, foi constatada a presença de outros poros, na ordem de alguns nm. É de se esperar que as propriedades de seletividade e permeabilidade das fibras ocas, sejam alteradas em decorrência dos ataques, o que merece ser investigado futuramente.

- Imagens de MEV evidenciaram a deposição de nanopartículas de Pt na superfície das fibras tratadas. Para a amostra 0.1% Pt/Fibra Plasma 3 foi verificado que partículas da ordem de alguns poucos nanômetros encontram-se na base de estruturas maiores, mas também formadas por partículas nanométricas. Foi possível verificar que a deposição não leva à formação de um filme de Pt sobre a superfície. Quando a quantidade de Pt aumenta para 2%, ou seja, para a amostra 2% Fibra Plasma 3, mais uma vez verificou-se que a Pt não forma um filme na superfície da amostra. Neste caso, mais uma vez foi observada a presença de partículas nanométricas, desta vez da ordem de algumas dezenas de nanômetros, formadas por partículas menores. Ou seja, ao se depositar, a Pt formou estruturas constituídas por partículas de alguns nanômetros de diâmetro. Aparentemente, partículas muito diminutas, ao se depositarem na superfície da fibra coalescem, formando estruturas maiores, crescendo formando ilhas.
- Conforme foi verificado por dados de XPS, a Pt não é depositada apenas em seu estado metálico, mas dado pelo largo pico da Pt 4f encontrado tanto para a amostra 0.1% Fibra Plasma 3 quanto para a amostra 2% Fibra Plasma 3, pode-se concluir que a mesma encontra-se depositada em diferentes estados de oxidação;
- Dados de DRX *in situ* indicaram que o tratamento por plasma levou a um aumento da estabilidade térmica da Pt, depositada sobre as fibras ocas de carbono, durante tratamentos térmicos em atmosfera inerte. O tamanho médio dos cristalitos da Pt, a 600 °C foi da ordem de 11 nm para a amostra 2% Pt/Fibra/Plasma 3 (tratada a $V_b = -240V$ por 3 minutos), menor do que o valor encontrado para a amostra sem tratamento por plasma, que foi da ordem de 18 nm. Acredita-se que as modificações químicas introduzidas na superfície da fibra, juntamente com as modificações morfológicas decorrentes dos ataques estejam atuando no

sentido de diminuir os processos de sinterização do metal devido ao tratamento térmico.

- Dados de XPS evidenciaram que após tratamento térmico a Pt diminuiu seu caráter oxidado, sendo que a contribuição do estado metálico aumenta, ou seja, ocorre a sua redução durante o aquecimento, seja em atmosfera inerte, seja em uma atmosfera reativa. Foi verificado ainda que ocorre uma migração do carbono para a superfície das fibras quando a amostra é aquecida, o que é mais pronunciado quando o tratamento térmico ocorre em atmosfera inerte. A quantidade de carbono superficial para a amostra 2% Pt Fibra Plasma 3, que era da ordem de 36% para ser de aproximadamente 70 % após o aquecimento em atmosfera inerte, enquanto que o teor de Pt cai de 29% para aproximadamente 20%. Mesma tendência é observada quando o aquecimento ocorre em atmosfera reativa, no entanto, nesse caso o teor de Pt é praticamente o mesmo para a amostra antes e após o tratamento térmico, enquanto que o teor de carbono é um pouco menor (60%). Pode-se inferir que este comportamento distinto é decorrente de reações catalisadas pela própria Pt entre o carbono que migra para a superfície e espécies reativas presentes no meio reacional.
- As modificações morfológicas decorrentes dos tratamentos térmicos mostraram-se bastante intensas, conforme pôde ser verificado por imagens de MEV e AFM, e confirmam os dados de XPS, já que uma maior quantidade de carbono foi verificada na superfície das amostras. Estas modificações na morfologia da fibra merecem ser estudadas com maior profundidade, uma vez que as propriedades de permeabilidade e seletividade da membrana podem ser alteradas.
- Medidas de Raman não foram conclusivas para averiguar diferentes formas de carbono superficial, embora uma maior grafitação fosse esperada para as amostras tratadas termicamente. Este fato pode ser devido à profundidade de penetração do laser durante os experimentos. Uma vez que as informações são provenientes de alguns micrometros de profundidade, e como não foi possível verificar por medidas de Raman modificações significativas, mas ao mesmo tempo, por microscopia e AFM foi encontrada uma intensa modificação superficial, pode-se inferir

que as modificações estejam ocorrendo apenas nas camadas mais superficiais das fibras.

- Testes reacionais mostraram que é possível obter hidrogênio utilizando as fibras ocas metalizadas. Foi verificado ainda que parte do hidrogênio gerado permanece adsorvido nas fibras, uma vez que, durante o aquecimento das amostras, verifica-se a evolução de hidrogênio. Também é possível que processos de difusão retardada do hidrogênio estejam ocorrendo.
- Os testes reacionais mostraram ainda que a amostra 2% Pt/Fibra Plasma 3 mostrou-se a mais ativa e seletiva para a reforma seca do etanol.
- Pode-se verificar que a tecnologia de plasma é útil no desenvolvimento de membranas catalíticas do tipo fibras ocas de carbono metalizadas com Pt.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho focou no estudo da interação da Pt com o suporte de carbono, formado por fibras ocas de carbono, sendo que a tecnologia de plasma foi utilizada tanto para tratar a superfície da fibra, utilizando plasma de oxigênio, como para metalizar a superfície modificada utilizando o *sputtering* de um alvo de Pt, de forma que foram empregadas tecnologias alternativas para o desenvolvimento de novos materiais para a geração de hidrogênio. Para aprofundar os conhecimentos a respeito do sistema Pt/C obtido por estes processos alternativos, podemos sugerir:

- Uma vez que foram observadas intensas modificações estruturais na superfície da fibra em decorrência dos ataques por plasma, é sugerido que sejam efetuados testes de permeabilidade e seletividade com as membranas obtidas após os ataques.
- A quantidade de Pt depositada na superfície externa da fibra oca de carbono deve ser tal que permita um bom desempenho catalítico ao sistema, no entanto, acredita-se que deve ser a menor quantidade possível, tanto por questões de economia de um material de elevado custo, quanto pela questão de permeabilidade, uma vez que uma camada muito espessa de Pt pode se

caracterizar como sendo uma barreira adicional durante a permeação de gases. Desta forma, sugere-se investigar o teor de Pt depositada na superfície da fibra, tanto em testes catalíticos quanto em testes de permeabilidade e seletividade da fibra.

- Complementando as duas sugestões anteriores, acredita-se que a confecção de um reator com membranas catalíticas pode fornecer informações tanto no que diz respeito à permeabilidade e seletividade das fibras quanto no que diz respeito à quantidade de Pt depositada na superfície das mesmas. Assim sendo, sugere-se que sejam efetuados testes de longa duração, em fluxo contínuo utilizando o sistema Pt/Membrana de carbono acoplado a um reator.
- Apesar dos testes de reatividade terem demonstrado a possibilidade de produção de hidrogênio é necessário um estudo mais aprofundado no mecanismo das reações envolvidas. Testes reacionais de longa duração, em fluxo contínuo merecem ser realizados, podendo-se obter informações mais detalhadas a respeito da conversão e seletividade ao hidrogênio, bem como a respeito da geração de sub-produtos como etileno, acetaldeído, metano, CO e CO₂.
- Sugere-se a confecção de um dispositivo que permita tanto a modificação quanto a metalização das fibras ocas de carbono de forma automática. Ou seja, um mecanismo que faça as fibras girarem em torno do próprio eixo durante os ataques e durante as metalizações, se possível em um mesmo reator;
- Uma vez que foram verificadas modificações morfológicas bastante intensas em decorrência dos tratamentos térmicos, sugere-se que seja avaliada qual a temperatura em que estas modificações começam a se tornar mais pronunciadas. Da mesma forma, a migração do carbono para a superfície das fibras também merece ser investigada.
- Conforme discutido durante a defesa desta tese, (BORGES, 2010) seria interessante obter as fibras ocas de carbono com a camada seletiva no lado oco (interno) da fibra, deixando a superfície porosa do lado externo das fibras e então realizar a deposição da fase ativa sobre a superfície externa.

CAPÍTULO VI

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKSOYLU, A. E.; MADALENA, M.; FREITAS, A., *et al* , “The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts”, *Carbon*, v. 39, pp. 175-185, 2001
- AMRANI, B.; HAMZAOUTI, S., “Characterization of ZnO films prepared by reactive sputtering at different oxygen pressures”, *Catalysis Today* v. 89, pp. 331-335, 2004
- ANDREAZZA, P.; ANDREAZZA-VIGNOLLE, C., *et al* , “Nucleation and initial growth of platinum islands by plasma sputter deposition” *Surface Coatings and Technology*, v. 151-152, pp. 122-127, 2002.
- BARBOSA-COUTINHO, E.; SALIM, V.; BORGES, C. P. “Preparation of carbon hollow fiber membranes by pyrolysis of polyetherimide”, *Carbon*, v.41, pp. 1707-1714, 2003.
- BARBOSA-COUTINHO, E.; BORGES, C. P.; SALIM, V. “Deposição por plasma de Pt sobre Al₂O₃ no preparo de catalisador para processo combinado de reforma com dióxido de carbono e oxidação parcial do metano”. 12º Congresso Brasileiro de Catálise
- BARBOSA-COUTINHO, E., 2004, *Membranas Catalíticas para Produção de Hidrogênio*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BASILE, A.; DRIOLI, E.; SANTELLA, F., *et al* ., “A study on catalytic membrane reactors for water gas shift reaction” *Gas. Sep. Purif.* , v. 10, pp. 53-61, 1995.
- BARTHOLOMEW, C. H., “Sintering and redispersion of supported metals: perspectives from the literature of the past decades”, *Catalyst Deactivation*, 1997.
- BERTHET, A.; THOMANN, A. L.; AIRES, F. J. C. S.; *et al* ., “Comparison of Pd/(Bulk SiC) catalyst prepared by atomic beam deposition and plasma sputtering deposition: characterization and catalytic properties”, *Journal of Catalysis*, v. 190, pp. 49-59, 2000.
- BOGAERTS, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R.; *et al* ., “Gas discharge and their applications”, *Spectrochimica Acta Part B*, v. 57, pp. 609-658, 2002.
- BOUDOU, J. P.; PAREDES, J. I.; CUESTA, A.; *et al* ., “Oxygen plasma modification of pitch-based isotropic carbon fibers” *Carbon*, v. 41, pp. 41-56, 2003.

- BOUDOU, J. P.; MARTINEZ-ALONSO, A.; Tascon, J. M. D., "Introduction of acidic groups at the surface of activated carbon by microwave-induced oxygen plasma at low pressure" *Carbon*, v. 38, pp. 1021-1029, 2000.
- CARVALHO, R. B. S.; MOREIRA, G. F.; BORGES, C. P., *et al.*, "Estudo das interações da Pt sobre superfícies carbonáceas oxidadas para aplicações em membranas catalíticas, Congresso, 2006.
- CHECCHETTO, R.; BAZZANELLA, N.; PATTON, B.; MIOTELLO, A., *et al.*, "Palladium membranes prepared by r.f. magnetron sputtering for hydrogen purification" *Surface and Coatings Technology*, 177-178, pp. 73-79, 2004.
- CHOI, H-S; KIM, Y-S; ZHANG, Y.; *et al.*, "Plasma-induced graft co-polymerization of acrylic acid onto the polyurethane surface", *Surface Coatings and Technology*, in press, 2003.
- COLOMA, F.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; FIERRO, J. L. G.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F., "Preparation of platinum supported on pregraphitized carbon blacks", *Langmuir*, v. 10, pp. 750-755, 1994.
- COLOMA, F.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; FIERRO, J. L. G.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F., "Gas phase hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/Activated carbon catalysts. Influence of the oxygen surface groups on the support", *Applied Catalysis A: General*, v. 150, pp. 165-183, 1997.
- COMAS, J.; MARIÑO, F.; LABORDE, M, *et al.* "Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst", *Chemical Engineering Journal*, v. 98, pp. 61-68, 2004.
- DE MIGUEL, S. R.; SCELZA, O. A.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C., "States of Pt in Pt/C catalyst precursors after impregnation, drying and reduction steps", *Applied Catalysis A: General*, v. 170, pp. 93-103, 1998.
- ENEA, O.; MCEVOY, A. J, *et al.*, "Electrooxidation reactions on gas-diffusion electrodes catalysed by DC sputtered Pt", *Electrochimica Acta*, v. 44, pp. 1441-1445, 1998.
- FATSIKOSTAS, A. N.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E., "Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol", *Catalysis Today*, v. 75, pp. 145-155.
- FORNANDER, H.; BIRCH, J.; SANDSTRÖM, P.; *et al.*, "Structure evolution of epitaxial Pd grown on MgO(001): a comparison between sputtering and electron-beam evaporation", *Thin Solid Films*, v. 349, pp. 4-9, 1999.

- FREIRE, F. L. JR.; ACHETE, C. A.; MARIOTO, G., *et al.*, “Amorphous nitrogenated carbon films: Structural modifications induced by thermal annealing”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, v. 12(6), pp. 3048, 1994.
- FUKUNAGA, A.; KOMANI, T.; UEDA, S., *et al.* “Plasma treatment of pitch-based ultra high modulus carbon fibers”, *Carbon*, v.37, pp.1087-1091, 1999.
- FURUKAWA, K.; TIAN, S. R., *et al.* “Characterization of H-Y zeolite modified by a radio-frequency CF₄ plasma”, *Chemical Physics Letters*, v. 318, pp. 22-26, 2000.
- GALVITA, V. V.; SEMIN, G. L.; BELYAEV, V. D., “Synthesis gas production by steam reforming of ethanol”, *Applied Catalysis A: General*, v. 220, pp. 123-127, 2001.
- GARCÍA, A. B., MARTÍNEZ-ALONSO, A., LEON Y LEON, C. A, *et al.*, “Modification of the surface properties of an activated carbon by oxygen plasma”, *Fuel*, v. 77, pp. 613-624, 1997.
- GARCÍA-SERRANO, J.; PAL, U., “Synthesis and characterization of Au nanoparticles in Al₂O₃ matrix”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 28, pp.637-640, 2003.
- GORNOSTAYEV, S. S.; HÄRKKI, J. J., “Graphite crystals in blast furnace coke”, *Carbon*, v. 45, pp. 1145-1151, 2007.
- GRILL, A., *Cold Plasmas in Materials Fabrication – From Fundamentals to Applications*, New York, IEEE Press, 1994.
- HALVERSON, D. E. e COCKE, D. L., “Ruthenium impregnation of plasma grown alumina films”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, v. 7, pp. 40-48, 1989.
- HO, K. K. C.; LEE, A. F.; BISMARCK, A. “Fluorination of carbon fibres in atmospheric plasma”, *Carbon*, v. 45, pp. 775-784, 2007.
- ISMAIL, A. F.; DAVID, L. I. B. “A review on the latest development of carbon membranes for gas separation”, *Journal of Membrane Science*, v.193, pp.1-18, 2001.
- ITO, N.; HARAYA, K., “A carbon membrane reactor”, *Catalysis Today*, v. 56, pp. 103-111, 2000.
- KANG, M.; BAE, Y-S.; LEE, C-H., “Effect of heat treatment of activated carbon supports on the loading and activity of Pt catalyst”, *Carbon*, v. 43, pp. 1512-1516, 2005.

- KAWABE, T.; TABATA, K.; SUZUKI, E., *et al.*, “Morphological effects of SnO₂ thin films on the selective oxidation of methane”, *Catalysis Today*, v. 71, pp. 21-29, 2001.
- KATRIB, A.; STALISLAUS, A.; YOUSEF, R. M., “XPS investigations of metal-support interactions in Pt/SiO₂, Ir/SiO₂ and Ir/Al₂O₃ systems”, *Journal of Molecular Structure*, v.129, pp. 151-163, 1985.
- KHAN, M. A.; AL-JALAL, A. A., “Enhanced decoking of a zeolite catalyst using a glow discharge in Ar-O₂ gas mixture”, *Applied Catalysis A: General*, v. 272, pp. 141-149, 2004.
- KIM, S.; CHO, M-H; LEE, J-R, “Influence of plasma treatment of carbon blacks on electrochemical activity of Pt/carbon Black catalysts for DMFCs”, *Journal of Power Sources*, v.159, pp. 46-48, 2006.
- KIZLING, M. B.; JÄRAS, S. G., “A review of use of plasma techniques in catalyst preparation and catalytic reactions”, *Applied Catalysis A: General* v. 147, pp 1 – 21, 1996.
- KOROVCHENKO, P.; RENKEN, A.; KIWI-MINSKER, L., “Microwave plasma assisted preparation of Pd-nanoparticles with controlled dispersion on woven activated carbon fibers”, *Catalysis Today* v.102-103, pp. 133-141, 2005.
- KRAMER, P., W.; YEH, Y.-S.; YASUDA, H., “Low temperature plasma for the preparation of separation membrane”, *Journal of Membrane Science*, v. 46, pp. 1-28, 1989.
- KURIBAYASHI, K.; KITAMURA, S., “Preparation of Pt-PtOx thin films as electrode for memory capacitors”, *Thin Solid Films*, v. 400, pp. 160-164, 2001.
- MA, Z. Q.; CHENG, P.; ZHAO, T. S., “A palladium-alloy deposited Nafion membrane for direct methanol fuel cells”, *Journal of Membrane Science*, V. 215, PP. 327-336, 2003.
- MAKINO, K.; FURUKAWA, K; OKAJIMA, K. *et al.* . “Optimization of the sputter-deposited platinum cathode for a direct methanol fuel cell”, *Electrochimica Acta*, v. pp. , 2005
- MARCUS, P.; HINNEN, C., “XPS study of the early stages of deposition of Ni, Cu and Pt on HOPG”, *Surface Science*, v. 392, pp. 134-142, 1997.
- MIZSEI, J.; SIPILÄ, P; LANTTO, V., “Structural studies of noble metal catalysts on oxide surfaces”, *Sensors and actuators B Chemical*, v. 47, pp. 139-144, 1998.

- MONTES-MORÁN, M. A.; VAN HATTUM, F. W. J.; NUNES, J. P. *et al.* “A study of the effect of plasma treatment on the interfacial properties of carbon fibre-thermoplastic composites”, *Letters do the Editor / Carbon*, v.43, pp. 1778-1814, 2005.
- MOREIRA, G. F. “Catalisadores de platina suportados em membrana de carbono para a geração de hidrogênio”. Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE, 2004.
- MOREIRA, G. F. “Membranas tipo fibras ocas de carbono a partir da pirólise controlada de fibras poliméricas de PEI/PVP para separação de gases em escala moleltular e altas temperaturas”. Tese de Doutorado, PEQ/COPPE, 2008.
- MUHLER, M.; PAAL, Z.; SCHLOGL, R., “XPS of platinum in Pt/SiO₂ (Europt-1): possibilities and limitations of the method”, *Applied Surface Science*, v. 47, pp. 281-285, 1991.
- NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H., “A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, pp. 3238-3247, 2007.
- O’HAYRE, R.; LEE, S-J; CHA, S-W., “A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading”, *Journal of Power Sources*, v. 109, pp. 483-493, 2002.
- OHRING, M., *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, 1992.
- OKAJIMA, K.; OHTA, K; SUDOH, M., “Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment”, *Electrochemica Acta*, v.50, pp. 2227-2231, 2005.
- OYA, A.; OTANI, S., “Catlytic graphitization of carbons by various metals”, *Carbon*, v. 17, pp. 131-137, 1979.
- PAAL, Z.; TETENYI, P.; PRIGGE, D. *et al* “Study of morphology and composition of Pt-black catalyst. III. XPS study of Pt-black”, *Applications of Surface Science*, v. 14, pp. 307-320, 1983.
- PARK, H. B.; LEE, S. Y.; LEE, Y. M., “Novel pyrolytic carbon membranes containing silica: preparation and characterization”, *Chem. Mater*, v.14, pp. 3034-3046, 2002.
- PARK, H. B.; LEE, S. Y.; LEE, Y. M., “Pyrolytic carbon membranes containing silica: morphological approach on gas transport behavior”, *Journal of Molecular Structure*, v.739, pp. 179-190, 2005.

- PAREDES, J. I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D., “Atomic-scale scanning tunneling microscopy study of plasma-oxidized ultrahigh-modulus carbon fiber surfaces”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.258, pp.276-282, 2003.
- PAREDES, J. I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D., “Comparative study of the air and oxygen plasma oxidation of highly oriented pyrolytic graphite: a scanning tunneling and atomic force microscopy investigation”, *Carbon*, v.38, pp.1183-1197, 2000.
- PRADO-BURGUETE, C.; LINARES-SOLANO, A; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. *et al* . “The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/Carbon catalysts”, *Journal of Catalysis*, v.115, pp. 98-106, 1989.
- RABAT, H.; ANDREAZZA, C.; BRAULT, P. *et al*. “Carbon/platinum nanotextured films produced by plasma sputtering”, *Carbon*, v. 47, pp. 209-214, 2009.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. “The role of carbon materials in heterogeneous catalysis”, v. 97, pp. 159-175, 1998.
- ROSSNAGEL, S. M.; CUOMO, J. J.; WESTWOOD, W. D., *Handbook of Plasma Processing Technology – Fundamentals, Etching, Deposition and Surface Interactions*, New Jersey, Noyes Publications, 1990.
- ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A., *et al*. “Metal-support interaction in Pt/C catalysts. Influence of the support chemistry and the metal precursor”, *Carbon*, v.33, pp.3-13, 1995.
- ROTH, C.; GOETZ, M; FUESS, H., “Synthesis and characterization of carbon-supported Pt-Ru-WO_x catalysts by spectroscopic and diffraction methods”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 31, pp. 793-798, 2001.
- SÁ, S.; SILVA, H.; SOUZA, J. M. *et al*. “Hydrogen production by methanol steam reforming in a membrane reactor: palladium vs carbon molecular sieve membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 339, pp. 160-170, 2009.
- SANDERSON, R. D.; SADIKU, E. R. “Synthesis and morphology of platinum-coated hollow-fiber carbon membranes”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, pp. 1051-1058, 2003.
- SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; COLOMA, F.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. “Platinum catalysis supported on carbon blacks with different surface chemical properties” *Applied Catalysis A: General* v. 173, pp 247 – 257, 1998.

- SEVILLA, M.; FUERTES, A. B., “Catalytic graphitization of templated mesoporous carbon” *Carbon*, v. 44, pp. 468-474, 2006.
- SHIMA, T.; TOMINAGA, J., “Optical transmittance study of the thermal decomposition of sputtered Pt-Ag-O films” *Thin Solid Films*, v. 425, pp. 31-34, 2003.
- SHIMOMOURA, T.; HIRAKAWA, M.; MURASE, I.; *et al* ., “Preparation of polyacrylonitrile reverse osmosis membrane by plasma treatment”, *Journal of Applied Polymer Science* v. 38 pp. 173 – 183, 1984.
- SLAVCHEVA, E.; GANSKE, G.; TOPALOV, G. *et al*. “Effect of sputtering parameters on surface morphology and catalytic efficiency of thin platinum films” *Applied Surface Science* v. 255, pp. 6479-6486, 2009.
- STUART, R. V., *Vacuum Technology, Thin Films and Sputtering*, Academic Press, 1983.
- TAKAYUSHI, S.; TOMINAGA, J., “Optical transmittance study of the thermal decomposition of sputtered Pt-Ag-O films”, *Thin Solid Films* v. 425, pp. 31-34, 2003.
- TANG, Z.; LI, Q.; LU, G., “The effect of plasma pre-treatment of carbon used as a Pt catalyst support for methanol electrooxidation”, *Carbon* v. 45, pp 41-46, 2007.
- THOMANN, A. L.; ROSENBAUM, J. P., *et al* , “Pd nanoclusters grown by plasma sputtering deposition on amorphous substrates” *Applied Surface Science* v. 158, pp 172 – 183, 2000.
- THOMANN, A. L.; SALVETAT, J. P.; BRETON, Y. *et al* , “Thermal stability of metal nanoclusters formed by low-pressure plasma sputtering”, *Thin Solid Films* v. 428, pp. 242-247, 2003.
- TING, J-M., LEE, H., “DLC composite thin films by sputter deposition”, *Diamond and Related Materials*, v. 11, pp. 1119-1123, 2002.
- VASQUES-BORUCKI, S.; ACHETE, C. A.; JACOB, W., “Hydrogen plasma treatment of poly(ethylene terephthalate)”, *Surface and Coatings Technology*, v. 138, pp. 256-263, 2001.
- VASQUES-BORUCKI, S.; ACHETE, C. A.; JACOB, W., “Amorphous hydrogenated carbon films as barrier for gas permeation through polymer films”, *Diamond and Related Materials*, v. 9, pp. 1971-1978, 2000.
- VASQUES-BORUCKI, S.; ACHETE, C. A.; BORGES, C. P; *et al.*, “Structure and properties of a-C:H films deposited onto polymeric substrates”, *Diamond and Related Materials*, v. 6, pp. 551-554, 1997.

- VILANI, C., 2006, *Modificação por plasma da superfície de membranas de poliuretano para pervaporação de misturas metanol/MTBE*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- VIDAURRE, E. F. C., “Membranas poliméricas compostas para pervaporação preparadas por tecnologia de plasma”, tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 2001.
- VEITH, G. M.; LUPINI, A. R.; PENNYCOOK, S. J.; *et al*. “Nanoparticles of gold on γ -Al₂O₃ produced by dc magnetron sputtering”, *Journal of Catalysis*, v. 231, pp. 151-158, 2005.
- VEITH, G. M.; LUPINI, A. R.; PENNYCOOK, S. J.; *et al*. “The use of magnetron sputtering for the production of heterogeneous catalysts”, *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, pp. 71-78, 2006.
- VERDE, Y.; ALONSO, G.; RAMOS, V., *et al*. “Pt/C obtained from carbon with different treatments and (NH₄)₂PtCl₆ as a Pt precursor”, *Applied Catalysis A: General*, v.277, pp. 201-207, 2004.
- VISINESCU, C. M.; SANJINES, R.; LÉVI, F., *et al*. “Photocatalytic degradation of acetone by Ni-doped titania thin films prepared by dc reactive sputtering”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 60, pp. 155-162, 2005.
- VON MÜHLEN, L. “Modificação por plasma de filmes de carbono amorfo contendo nitrogênio para a utilização em processos a membranas”. Tese de mestrado, PEMM/COPPE, 2004.
- VON MÜHLEN, L.; SIMAO, R. A.; ACHETE, C. A “Surface modification of a-C:H(N) thin films by plasma treatment”, *Microscopy and Microanalysis*, v.11, (supp 3), 2005.
- WANG, J-G.; LIU, C-J; ZHANG, Y-P, *et al*., “Partial oxidation of methane to syngas over glow discharge plasma treated Ni-Fe/Al₂O₃ catalyst”, *Catalysis Today*, v. 89, pp. 183-191, 2004.
- WATANABE, Y.; HYODO, S-A, *et al*., “Catalytic properties of thin films by simultaneous oblique sputter deposition of two materials from different directions”, *Thin Solid Films*, v. 256, pp. 68-72, 1995.
- WU, W-Y.; TING, J-M., “Growth and characterization of carbon films with nano-sized metal particles”, *Thin Solid Films*, v. 420-421, pp. 166-171, 2002.
- WU, G. M., “Oxygen plasma treatment of high performance fibers for composites”, *Materials Chemistry and Physics*, v.85, pp. 81-87, 2004.

XIE, W.; CHEN, H-F.; CHU, Z-Y. *et al* “Effect of carbonization time on the structure and electromagnetic parameters of porous hollow carbon fibers”, *Ceramics International*, v. 35, pp. 2705-2710, 2009.

ZHANG, W.; LI, Y., ZHU, S., *et al* ., “Copper doping in titanium oxide catalyst film prepared by dc reactive magnetron sputtering”, *Catalysis Today*, v., 93-95, pp. 589-594, 2004.

ZHAO, H.-B.; XIONG, G.-X.; BARON, G. V. “Preparation and characterization of palladium-based composite membranes by electroless plating and magnetron sputtering”, *Catalysis Today*, v., 56, pp. 89-96, 2000.