

Felipe Antonio Cassini

**Desenvolvimento de Reator de Plasma AC Aplicado
à Conversão de Hidrocarbonetos**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestrado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nito Angelo
Debacher

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Cassini, Felipe Antonio
Desenvolvimento de Reator de Plasma AC Aplicado à
Conversão de Hidrocarbonetos / Felipe Antonio Cassini ;
orientador, Nito Angelo Debacher - Florianópolis, SC, 2014.
110 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Plasma . 3. Reator de plasma AC. 4.
Pirólise. 5. Negro de carbono . I. Debacher, Nito Angelo .
II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Química. III. Título.

Felipe Antonio Cassini

Desenvolvimento de Reator de plasma AC aplicado à conversão de hidrocarbonetos

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Química, e aprovado em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 27 de Novembro de 2014.

Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nito Angelo Debacher
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Clederson Paduani
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho ao meu pai José,
minha mãe Sonia, meus dois irmãos
Daniele e José Henrique e minha
companheira Joanna.

AGRADECIMENTOS

A finalização deste trabalho marca uma etapa muito importante em minha vida, a qual não teria ocorrido sem esforço e dedicação ao aprendizado deste magnífico quarto estado da matéria que sempre me intrigou desde a primeira vez que o conheci.

Agradeço ao meu pai José e a minha mãe Sonia por ter me ensinado desde pequeno a ser esta pessoa esforçada e dedica aos meus sonhos com simplicidade e humildade. Agradeço também a minha irmã Daniele e ao meu irmão José Henrique pelo apoio, força e incentivo até hoje.

Agradeço a minha companheira Joanna Ferreira Godinho pelo apoio, carinho, amor, compreensão incondicional durante o período de execução do trabalho e pelas várias vezes em que ficou ouvindo minhas duvidas e discussões sobre plasma.

Agradeço ao Prof. Dr. Nito Ângelo Debacher pela grande oportunidade de ter começado a trabalhar estudar o plasma desde o início da minha graduação e até hoje. Agradeço também ao Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza pelo aprendizado em eletrônica, plasma e outros demasiados conhecimentos que ampliaram minha visão.

Agradeço a todo o pessoal do Laboratório 214 pelos muitos momentos de convivência, descontrações, discussões e alegrias vivenciadas durante todo este período em que caminhamos juntos fazendo a ciência.

Agradeço a Marly S. Soldi pelas conversas que me ensinaram e incentivaram a ter um olhar além sobre os resultados obtidos por mais que eles não sejam como esperamos.

Agradeço aos funcionários do Departamento de Química pela ajuda durante todo o período de minha formação.

Agradeço a Dr Deise R. Consoni e ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica pelas análises e contribuições que engrandeceram meu trabalho.

Agradeço a Central de Análise pelas análises do material sólido sem as quais não teria conseguido finalizar meu trabalho.

Agradeço ao Instituto de Eletrônica de Potência, ao Prof. Dr Denizar Martins e ao Eng. Odair José Custódio pelo suporte e apoio nas medições elétricas.

*“Deixem que o futuro diga a verdade e avalie
cada um de acordo com o seu trabalho e
realizações. O presente pertence a eles, mas o
futuro pelo qual eu sempre trabalhei pertence a
mim”*

(Nikola Tesla)

RESUMO

A degradação do meio ambiente está ligada à ação direta do homem através de atividades industriais e da produção de bens de consumo que aumentam a emissão de gases nocivos e o consumo de energia. Desta forma, se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias e de fontes de energia mais limpas e renováveis, possibilitando o desenvolvimento de economias mais sustentáveis e ambientalmente amigáveis. Neste contexto processos a plasma surgem como uma alternativa, possibilitando a geração de materiais com valor agregado como a produção de hidrogênio e de diferentes formas alotrópicas de carbono sólido. Pensando nisso, o foco principal desta dissertação, é o desenvolvimento, construção e teste de um sistema constituído de uma fonte elétrica, uma tocha de plasma AC acoplada a um reator utilizado na pirólise de um hidrocarboneto gasoso (C_3H_8). A tocha, a fonte elétrica e o reator foram desenvolvidos para este trabalho. O uso de capacitores e indutores na fonte elétrica para limitar a corrente foi de extrema importância para o funcionamento estável do sistema de plasma em diferentes atmosferas gasosas inclusive com a adição de vapor de água. Contudo, a potência explorada nos experimentos ficou limitada às condições das instalações elétricas do laboratório. Os resultados mostraram que a tocha de plasma pode ser utilizada tanto na pirólise de hidrocarbonetos gasosos quanto na oxidação parcial ou completa dos mesmos. A caracterização do sistema de plasma foi através das medições de tensão e corrente pelo tempo, com o auxílio de um osciloscópio. Os resultados mostraram que a tocha é do tipo *gliding-arc*. O material sólido obtido foi caracterizado através de espectroscopia Raman, MEV, MET, DXR e análise Termogravimétrica. Os resultados da caracterização mostram que o material é o negro de carbono policristalino turbostrático, sendo constituído por uma mistura de diferentes negros de carbono. Entretanto a estrutura que prevalece é um negro de carbono do tipo folha amassada.

Palavras-chave: Plasma, Negro de carbono, Pirólise, Tocha de plasma.

ABSTRACT

Several environmental problems are linked to human activities such as industrial production of goods with increases the emission of harmful gases into the atmosphere and energy consumption. Thus, it is necessary to develop new technologies and sources of cleaner and renewable energy, enabling to develop a more sustainable and environmentally friendly process. In this context, the plasma technology is an alternative process to produce materials such as hydrogen and solid carbon with different allotropic forms. The main focus of this study is the development, construction and test of a plasma system consisting of a power source, a torch AC coupled to a reactor applied to the pyrolysis of a gaseous hydrocarbon (C_3H_8). The torch, the electric source and the reactor were developed specific for this work. The use of capacitors and inductors in the power supply is extremely important to limit the current and stabilize the operation of the plasma system in different gaseous atmospheres even with the addition of water vapor. However, the power used in the experiments was limited to the existing facilities in the laboratory. The results showed that the plasma torch can be used either in the pyrolysis or in the partial or complete oxidation of gaseous hydrocarbons. The characterization of the plasma system was done by measuring voltage and current over time, using an oscilloscope and the results showed that the torch is of a gliding arc-type. The solid material obtained was characterized by Raman spectroscopy, SEM, TEM, DXR and thermogravimetric analysis. The results of characterization showed that the material is carbon black turbostratic and polycrystalline, consisting of a mixture of different carbon blacks. However, the structure prevails is a carbon black like clamped paper sheet.

Keywords: Plasma, Back Carbon, Pyrolysis, Plasma torch.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ocorrência do plasma (natural ou artificial) de acordo com a temperatura e a densidade de elétrons.....	29
Figura 2 – Representação esquemática da temperatura do elétron e das partículas pesadas em ETL e em <i>non</i> -ETL.	32
Figura 3 – Gráfico de V vs I mostrando as subclassificações das descargas elétricas.....	35
Figura 4 – Distribuição do potencial ao longo do arco elétrico.	36
Figura 5 – Representação esquemática da estrutura básica de uma tocha de plasma a arco DC: 1) Catodo; 2) Entrada do gás de plasma; 3a) e 3b) Refrigeração dos eletrodos (catodo e anodo, respectivamente); 4) Anodo (câmara de descarga); 5) Isolante entre os eletrodos; 6) Coluna de plasma; 7) Campo magnético para estabilização (solenóide ou magneto permanente); 8) Jato de plasma.....	39
Figura 6 – Esquema representando: a) tocha de arco transferido; b) tocha de arco não transferido.	40
Figura 7 – Diagrama esquemático mostrando os tipos de tochas de arco não transferido: a) catodo do tipo <i>rod</i> ; b) catodo tubular.	41
Figura 8 – Classificação das tochas de plasma lineares. Características V vs I dos três tipos de tocha.	42
Figura 9 – Representação esquemática das formas de conexão de uma tocha de plasma conectada com a fonte de alimentação ignição: a) Paralelo b) Série. C – capacitor; L – indutor, P_3 – Faiscador.....	44
Figura 10 – Representação esquemática dos orbitais hibridizações sp^1 , sp^2 e sp^3 . Os orbitais hachurados representam orbitais contendo ligações fracas e os orbitais sem hachuras correspondem às ligações fortes.	48
Figura 11 – Representação da estrutura do grafeno e as diferentes disposições espaciais que ele pode proporcionar; a) fulereno, b) nanotubo de carbono e c) grafite.....	49
Figura 12 – Vista perpendicular do empilhamento das camadas que forma o grafite; a) cristal hexagonal e b) cristal romboédrico.....	50
Figura 13 – Modelo representando a estrutura dos materiais carbonosos: a) grafitizáveis; b) não-grafitizáveis e c) antracito.....	51
Figura 14 – Estrutura do carbono turbostrático.....	52
Figura 15 – Categorias da classificação do negro de carbono a partir da sua forma do agregado.	54
Figura 16 - Esquema demonstrando as etapas executadas durante a metodologia experimental do trabalho.	58
Figura 17 – Disposição entre os eletrodos (1) EB e (2) EC da tocha de plasma, (3) ímãs permanentes de Neodímio. A região de formação do plasma se dá logo após o degrau interno presente no EC.....	59
Figura 18 – Imagem ilustrativa da tocha de plasma desenvolvida para o trabalho.....	59

Figura 19 – Esquema representativo da fonte elétrica e do sistema de medidas elétricas. 1) Transformador variável; 2) Transformador; 3) Resistência; 4) Osciloscópio para PC; 5) Computador; 6) Capacitor; 7) Indutor Externo; 8) Ponteira para medição de corrente; 9) Ponteira de alta tensão; 10) Tocha de plasma e 11) Osciloscópio.....	62
Figura 20 – Câmara utilizada no processo de pirólise. A tocha de plasma foi acomodada na parte superior da câmara, junto ao trocador de calor. a) Vista frontal da câmara de pirólise; b) seção transversal da câmara de pirólise.....	63
Figura 21 - Forma de onda da tensão medida entre os eletrodos da tocha de plasma até o instante em que ocorre a formação do arco elétrico. Todas as imagens foram obtidas utilizando 10 L.min ⁻¹ de N ₂ . Valores RMS a) 452V – 103mA; b)909 V – 98,8 mA; c) 1,25 kV – 111 mA; d) 1,54 kV – 108 mA; e) 1,85 kV – 120 mA; f) 2,15 kV – 121 mA; g) 2,31 kV – 109 mA e h) 842 V – 4,69 A.....	69
Figura 22 – Formas de onda tensão e corrente com o tempo para a tocha em funcionamento com uma vazão de N ₂ de 15 L.min ⁻¹ . Valores RMS: a) 1,03 kV – 4,87 A; b) 664 V – 5,40 A; c) 638 V – 5,71 A; d) 608 V – 5,82 A; e) 576 V – 6,03 A; f) 727 V – 6,48 A. Eletrodo com geometria de superfície plana.....	71
Figura 23 – Formas de onda tensão e corrente com o tempo para a tocha em funcionamento com uma vazão de N ₂ de 10 L.min ⁻¹ e as respectivas vazões de C ₃ H ₈ : 0; 0,2; 0,6; 1,0; 1,2; 1,5; 2,0e 2,5 L.min ⁻¹ . Valores RMS: a) 635 V – 5,10 A; b) 866 V – 5,47 A; c) 798 V – 5,58 A; d) 732 V – 5,22 A; e) 708 V – 5,11 A; f) 738 V – 5,15 A. Eletrodo com geometria de superfície plana.	72
Figura 24 – Representação esquemática das diversas descargas formadas no interior do EC. As descargas são representadas pelas linhas vermelhas.....	73
Figura 25 – Comparação entre as formas de onda medidas no resistor <i>shunt</i> (vermelho) com as formas de ondas da corrente entre os eletrodos da tocha (rosa). As formas de onda de tensão são apresentadas na cor azul e verde. As imagens a) e c) são referentes as informações coletadas com o osciloscópio para computador e as imagens b) e d) referentes as coletadas com o osciloscópio <i>Tektroniks</i>	74
Figura 26 – Curvas representando as características <i>V vs I</i> da tocha de plasma contendo EB com uma ponta cônica. Cada caso é específico para uma determinada vazão de N ₂ . Somente o caso b) apresenta um comportamento de aumento da tensão com aumento da corrente. Todos os outros casos apresentaram comportamento descendentes.....	76
Figura 27 – Curvas representando as características <i>V vs I</i> da tocha de plasma contendo EB com a superfície plana. Cada caso é específico para uma determinada vazão de N ₂ . Somente o caso d) apresentou uma característica descendentes, todos os outros casos apresentaram ambas as características.....	77
Figura 28 – Representação esquemática da evolução da descarga no regime <i>gliding-arc</i> gerado pela tocha de plasma utilizando 15 L.min ⁻¹ de N ₂ e geometria do eletrodo EB com superfície plana. a) Forma de onda tensão e corrente; b) Esquema representando os pontos descritos na imagem anterior.	79

Figura 29 – Imagem mostrando o material de carbono sólido depositado na extremidade do eletrodo EB após cada experimento.	81
Figura 30 – Difratomogramas das amostras do negro de carbono. Perfil típico de carbono turbostrático.	82
Figura 31 – Espectros Raman gerados a partir das amostras de carbono sólido.	85
Figura 32 – Termograma referente à amostra AM1. $N_2 = 15 \text{ L.min}^{-1}$; $C_3H_8 = 1 \text{ L.min}^{-1}$	87
Figura 33 – Termograma referente à amostra AM2. $N_2 = 25 \text{ L.min}^{-1}$; $C_3H_8 = 1 \text{ L.min}^{-1}$	88
Figura 34 – Termograma referente à amostra AM3. $N_2 = 25 \text{ L.min}^{-1}$; $C_3H_8 = 2 \text{ L.min}^{-1}$	88
Figura 35 – Termograma referente à amostra AM4. $N_2 = 15 \text{ L.min}^{-1}$; $C_3H_8 = 2 \text{ L.min}^{-1}$	89
Figura 36 – Análise de EDS referente às amostras de carbono geradas. Esta análise serve como informação adicional sobre a composição superficial do material analisado.	90
Figura 37 – Imagens de MEV referentes à amostra AM1. Aglomerados de carbono do tipo lamelas e aglomerados do tipo esponja.	91
Figura 38 – Imagens de MEV referentes à amostra AM2. As imagens C e D possuem um contraste para diferenciação entre cola a base de prata e material de carbono.	91
Figura 39 – Imagens de MEV referentes à amostra AM3. As imagens C e D possuem um contraste que diferencia a cola a base de prata e o material de carbono.	92
Figura 40 – Imagens de MEV referentes à amostra AM4. As imagens C e D possuem um contraste que diferencia a cola a base de prata e o material de carbono.	92
Figura 41 – Imagens de MEV mostrando os agregados formadores dos aglomerados para todas as amostras de carbono geradas.	93
Figura 42 – Padrão de difração de elétrons para a amostra AM2. a) Área selecionada para obter o padrão; b) Padrão de difração gerado contendo as indicações dos planos de reflexão; c) Padrão de difração simulado utilizando o software <i>JENS</i>	95
Figura 43 – Imagem campo claro AM1. Em destaque as diferentes estruturas do negro de carbono.	96
Figura 44 – Imagem de campo claro AM2. Em destaque estruturas do tipo folha amassada de carbono.	96
Figura 45 – Imagem de campo claro AM3. EM destaque estruturas do tipo folha amassada. Na imagem 44B mostra a separação entre as lamelas da estrutura. ..	97
Figura 46 – Imagem de campo claro AM4. Em destaque diferentes estruturas do negro de carbono.	97
Figura 47 – A) Imagem de campo escuro da partícula de carbono; B) Imagem de campo claro da mesma partícula apresentada.	98

Figura 48 – Imagens de HRTEM obtidas a partir da amostra AM2 de negro de carbono. As setas da figura 48A indicam as franjas de *Bragg* e na Figura 48D a interferência de *Moiré*.99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principal diferença entre plasmas que se encontram em ETL e em <i>non</i> -ETL.	32
Tabela 2 – Classificação dos processos de reforma de hidrocarbonetos de acordo as reações envolvidas.	45
Tabela 3 – Características energéticas de processos específicos utilizando plasma na reforma de hidrocarbonetos.	47
Tabela 4 – Condições experimentais adotadas para as medições elétricas tanto utilizando N ₂ quanto C ₃ H ₈	61
Tabela 5 – Condições experimentais adotadas durante a produção das amostras de negro de carbono.	63
Tabela 6 – Valores RMS da alimentação primária em que ocorreu a formação do arco elétrico na tocha de plasma. Comparação entre as duas geometrias testadas para o trabalho.	70
Tabela 7 – Razão entre a corrente medida entre os eletrodos (I_2) com a tensão medida no resistor <i>shunt</i> (V_B). Valores representados com seus respectivos desvios padrões. Geometria do eletrodo ponta cônica.	75
Tabela 8 – Razão entre a corrente medida entre os eletrodos (I_2) com a tensão medida no resistor <i>shunt</i> (V_B). Valores representados com seus respectivos desvios padrões. Geometria do eletrodo com superfície plana.	75
Tabela 9 – Valores de corrente antes (I_1) e depois (I_2) do transformador variável. Tensão de alimentação no primário mantida constante em 170 V.	81
Tabela 10 – Valores calculados a partir dois difratogramas das amostras de carbono.	83
Tabela 11 – Valores calculados através dos espectros de Raman obtidos para as amostras de carbono sólido.	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AC – Corrente alternada (do inglês *Alternating current*)
BF – Campo Claro (do inglês *Brigh Field*)
DC – Corrente Contínua (do inglês *Direct Current*)
DF – Campo Escuro (do inglês *Dark Field*)
DXR – Difratometria de Raios-X
EB – Eletrodo Bastão
EC – Eletrodo Cilíndrico
EDS – Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X
ETC – Equilíbrio Termodinâmico Completo
ETL – Equilíbrio Termodinâmico Local
non – ETL – Equilíbrio Termodinâmico não Local
HF – Alta frequência (do inglês *High frequency*)
HRTEM – Microscopia Eletrônica de alta resolução (do inglês *High Resolution Transmission Electron Microscopy*)
ICP – Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês *Inductive Coupled Plasma*)
IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
NTC – Nanotubo de carbono
PD – Padrão de Difração
RF – Radiofrequência
RMS – Valor quadrático Médio (do inglês *root mean square*)
SAED – Difração de elétrons de área selecionada (do inglês *Selected Area Electrons Diffraction*)
UHF – Ultra-alta frequência (do inglês *Ultra High Frequency*)
VI – Característica Tensão Corrente

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 OBJETIVOS	26
1.1.1 Objetivo Geral.....	26
1.1.2 Objetivos específicos	26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 PLASMA	27
2.2 OCORRÊNCIAS DE PLASMA	28
2.3 TEMPERATURA DO PLASMA	30
2.4 FONTE DE PLASMA NA QUÍMICA	33
2.4.1 Descargas Elétricas	33
2.4.2 Regimes de descarga	34
2.5 TOCHAS DE PLASMA	36
2.5.1 Descrição Geral	36
2.5.2 Classificação das tochas de plasma	40
2.5.3 Fontes elétricas	43
2.6 PLASMA E HIDROCARBONETOS	45
2.6.1 Reforma de hidrocarbonetos	45
2.6.2 Materiais a base de Carbono	47
2.6.3 Negro de carbono	52
3 PARTE EXPERIMENTAL	57
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	57
3.1.1 Reagentes	57
3.1.2 Equipamentos.....	57
3.2 METODOLOGIA	58
3.2.1 Desenvolvimento e construção da tocha de plasma.....	58
3.2.2 Caracterização da tocha	60
3.2.3 Produção de negro de carbono	62
3.2.4 Difratometria de Raio – X.....	63
3.2.5 Análise morfológica do negro de carbono utilizando Microscopia....	64

3.2.6 Espectroscopia Raman	64
3.2.7 Análise Termogravimétrica	65
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1 RESULTADOS	67
4.2 MEDIÇÕES ELÉTRICAS	68
4.3 PIRÓLISE DO PROPANO	80
4.4 CARACTERIZAÇÕES DO NEGRO DE CARBONO	82
4.4.1 Difração de Raios-X.....	82
4.4.2 Espectroscopia Raman	84
4.4.4 Análise Termogravimétrica	87
4.4.3 Microscopia eletrônica	89
5 CONCLUSÃO	101
REFERÊNCIAS.....	103

1 INTRODUÇÃO

As recentes indicações de aquecimento global do planeta, causado principalmente, pela emissão de gases de efeito estufa, levam a crer que os métodos de produção industrial e alguns métodos de produção de energia não são compatíveis com o desenvolvimento sustentável da sociedade. No futuro, processos industriais mais sustentáveis e o uso de fontes de energia alternativas não poluentes levarão ao desenvolvimento de economias mais sustentáveis e ambientalmente amigáveis.

Neste contexto, a geração de H₂ e carbono sólido via pirólise de hidrocarbonetos, como gases de efeito estufa, utilizando processos a plasma apresentam grande vantagem em relação a outros processos que emitem gases poluentes.

O plasma pode manifestar-se naturalmente ou pode ser produzido em laboratórios ou na indústria. Possui uma versatilidade na sua utilização, o que promove uma ampla gama de oportunidades de aplicações em diferentes setores como, por exemplo: fusão termonuclear controlada, meio ambiente, geração de energia, ciências médicas, aeroespacial, militar, entre outros.

O processo de pirólise consiste na quebra das ligações entre o hidrogênio – carbono e carbono – carbono numa reação direta, liberando como produtos hidrogênio, um material carbonáceo sólido ou hidrocarbonetos mais leves, todos possuindo valor comercial agregado. O carbono produzido possui uma diversidade de aplicações, é do tipo negro de carbono e suas características dependem da forma como foi gerado pelo plasma.

Negro de carbono é utilizado como um termo genérico para uma família de produtos a base de carbono obtidos em processos de pirólise e/ou oxidação parcial, formado a partir de partículas finamente divididas, com formatos que dependem fortemente do processo de geração. São obtidos utilizando diferentes materiais orgânicos.

O negro de carbono comercial é obtido através da combustão incompleta de um hidrocarboneto em uma fornalha gerando CO e CO₂ como subprodutos. A principal aplicação do negro de carbono é como reforçante para borracha na fabricação de pneus, sendo também importante na constituição de vários produtos poliméricos, pigmentação, baterias e até mesmo em supercapacitores.

O consumo brasileiro de negro de carbono chega a 270 mil t/ano, com preço médio entre US\$ 600 a US\$ 700 por tonelada. O mercado

mundial de negro de carbono é estimado em 7 milhões de t/ano, com crescimento anual médio de 3% a 5% (Fairbanks, 2003).

Entre os processos utilizados para a pirólise pode-se destacar o uso de plasma. Os processos a plasma apresentam vantagens, como: a condução de reações não favoráveis através do uso de processo químicos convencionais e a alta temperatura (maior que na combustão), a não utilização de catalisadores, as elevadas taxas na conversão, os baixos custos na fabricação dos sistemas, a maior eficiência na transferência de calor, a maior rapidez nas reações químicas, o emprego de sistemas mais compactos, a facilidade de automação, o efeito sinérgico quando utilizado com catalisadores, entre outros.

Neste trabalho uma tocha de plasma AC foi idealizada, construída e caracterizada eletricamente para depois ser utilizada no processo de pirólise do propano, gerando ao final uma estrutura de carbono particular dependente do processo e hidrogênio. Esta estrutura de carbono foi submetida a caracterizações estruturais posteriores, que permitiram uma melhor compreensão do grau de cristalinidade das amostras sólidas de carbono.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal é desenvolver, construir e testar um reator de plasma AC e aplicar na conversão de hidrocarbonetos gasosos em carbono sólido e hidrogênio.

1.1.2 Objetivos específicos

- Definir e desenvolver uma fonte de alta tensão com corrente alternada;
- Definir e desenvolver uma tocha de plasma específica para operações em corrente alternada;
- Avaliar e caracterizar o reator através de medidas de tensão corrente e potência elétrica;
- Aplicar a tocha de plasma AC na pirólise do propano variando vazões de nitrogênio e propano.
- Caracterizar o sólido produzido através da análise de difração de raios-X, microscopia eletrônica, espectroscopia Raman e termogravimetria.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PLASMA

Do ponto de vista da ciência, a matéria pode ser classificada em quatro estados físicos: sólido, líquido, gasoso e plasma (Atkins e Jones, 1999). Todos estes estados são obtidos através do incremento da energia interna. Moléculas e átomos tornam-se mais energéticos e seguem as transformações físicas da matéria na seqüência listada acima. Gases parcialmente ou totalmente ionizados geralmente são chamados de plasma quando se encontram em neutralidade elétrica (densidade de elétrons está balanceada pela densidade de íons positivos) e possuem um número suficiente de partículas carregadas capazes de afetar seu comportamento e suas propriedades elétricas.

Assim, o termo plasma é utilizado na definição de uma ampla variedade de substâncias macroscopicamente neutras com uma grande interação entre elétrons livres, átomos e moléculas carregadas, ou neutras excitadas, exibindo um comportamento coletivo devido às forças de longo alcance de Coulomb (Bittencourt, 2004).

A presença de elétrons e íons movimentando-se livremente no interior do plasma o torna um meio eletricamente condutor, com fortes interações internas e fortes respostas a campos eletromagnéticos, diferentemente dos gases que não possuem condutividade elétrica considerável e interações fortes entre as partículas constituintes.

Podem-se destacar três características de grande interesse para aplicações de plasma, tanto no setor industrial quanto em processos químicos (Friedman, 2008):

- i) A temperatura de pelo menos um dos componentes do plasma e a densidade de energia excedem os processos químicos convencionais;
- ii) A elevada capacidade de produzir altas concentrações de espécies químicas ativas (elétrons, íons, átomos e radicais em estado excitado);
- iii) Pode fornecer elevada concentração de espécies químicas ativas, mantendo a temperatura da massa gasosa próxima a ambiente, ou seja, em estado de não equilíbrio termodinâmico.

2.2 OCORRÊNCIAS DE PLASMA

O plasma compreende a maior parte do universo visível que se conhece. Manifesta-se na forma de nebulosas, ventos solares, corona solar, galáxias, etc. Estima-se que 99% do universo visível seja constituído por plasma (Tendero, Tixier, Tristant *et al.*, 2006).

Em altitudes de aproximadamente 100 km, a atmosfera torna-se rarefeita e mais condutora, resultado dos processos de ionização e formação de plasma devido à incidência de radiação emitida pelo Sol. Em regiões mais próximas do espaço, as partículas carregadas emitidas interagem fortemente com o campo magnético da Terra, sendo aprisionadas e desviadas na direção do campo para regiões de alta densidade de linha magnéticas – pólos terrestres. Ao entrar em contato com a atmosfera mais densa, ocorre a ionização dos gases que a compõem, criando efeitos extraordinários de luzes e cores, chamado de aurora boreal. Os raios também são enquadrados como uma manifestação de plasma na superfície da Terra (Bittencourt, 2004; Peratt, 1996).

Nem todas as espécies estão necessariamente ionizadas em um plasma; muitas vezes o que acontece é a ionização parcial do gás. Se o grau de ionização – razão entre as principais espécies ionizadas e o número total de espécies do meio – for próximo à unidade, temos um plasma dito completamente ionizado. Isso ocorre, por exemplo, em sistemas de fusão nuclear e em plasmas estelares. Se o grau de ionização for baixo – na ordem de 10^{-7} a 10^{-4} – o plasma é denominado fracamente ionizado, condição comum de um plasma gerado em laboratório e usado em sistemas químicos (Friedman, 2008).

Há diferentes métodos de obtenção de plasmas em laboratório e, dependendo do método utilizado, o plasma obtido pode possuir altas ou baixas densidades, altas ou baixas temperaturas, ser estável ou instável, estacionário ou transiente, entre outros (Bittencourt, 2004). As formas mais comuns de obtenção de plasma em escala laboratorial e até mesmo industrial são por fotoionização ou por descargas elétricas. Outra forma possível de obter plasma é pelo aquecimento de um gás até condições onde colisões inelásticas entre os constituintes levam ao processo de ionização.

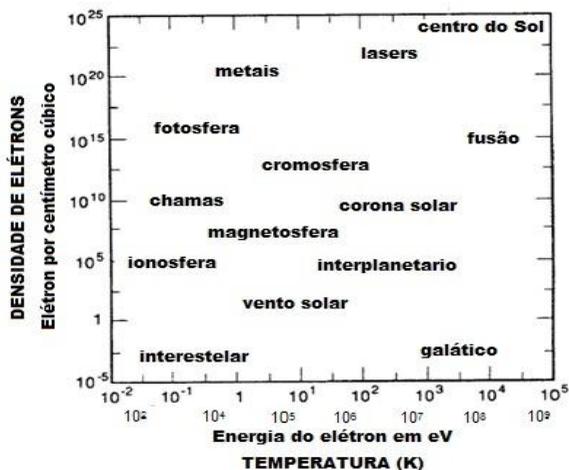
No processo de fotoionização tem-se a incidência de fótons com energia igual ou superior a energia de ionização do átomo absorvente, ocasionando a ionização do mesmo. Este excedente de energia fornecido ao átomo é transformado em energia cinética formando um par elétron-fóton (Bittencourt, 2004). Tomando como exemplo a energia potencial de

ionização do Argônio 15,76 eV, é necessária a incidência de fótons com comprimento de onda em torno de 78 nm – região do Ultravioleta distante – para ocorrer a ionização parcial do mesmo.

Descargas elétricas podem ser obtidas através da separação de contatos elétricos inicialmente em contato ou pelo rompimento de uma faísca entre eletrodos espaçados com o uso de um potencial externo de alta voltagem (Zhukov e Zasytkin, 2007). Inicialmente a energia contida no campo elétrico de alta intensidade (e\ou alta frequência) é transferida para os elétrons, arrancando-os dos átomos gerando um par elétron-íon. O elemento principal da ruptura de uma faísca é o processo de avalanche de elétrons. Basicamente o processo de rompimento de uma faísca se dá em quatro etapas: 1) primeiramente a geração de elétrons para iniciar o processo; 2) crescimento exponencial de portadores de cargas; 3) geração de elétrons secundários que sustentam a descarga e 4) propagação da descarga entre os eletrodos (Von Engel, 1994).

Natural ou produzido pelo homem, o plasma pode existir em uma ampla faixa de pressão, temperatura do elétron e densidade de elétrons como mostrado na Figura 1. Observa-se que mesmo obtidos de forma artificial, a temperatura do plasma pode estar em torno da temperatura ambiente ou a temperaturas comparáveis ao interior de estrelas.

Figura 1 – Ocorrência do plasma (natural ou artificial) de acordo com a temperatura e a densidade de elétrons.



Fonte: Peratt, 1996.

2.3 TEMPERATURA DO PLASMA

De uma forma geral, os sistemas de plasma podem ser classificados como sendo de baixa temperatura ou alta temperatura. Os últimos, para temperaturas superiores a 70000 K, possuem um forte interesse na área de fusão termonuclear controlada (D'haeseleer, 2003).

Os plasmas de baixa temperatura (3000 K – 70000 K) podem ser divididos ainda em duas subclasses: plasma térmico e plasma frio. Basicamente a distinção principal entre estes dois tipos de plasma está no fato de que um plasma térmico está em equilíbrio termodinâmico local (ETL) e um plasma frio está fora do equilíbrio termodinâmico local, podendo ser classificado em um equilíbrio termodinâmico não local (*non-ETL*) (Tendero *et al.*, 2006).

O equilíbrio termodinâmico completo (ETC) ocorre em um plasma quando a distribuição de velocidades das partículas é descrita através de uma função *Maxwelliana*, a população dos níveis de energia dos átomos e íons é descrita por uma função de *Boltzmann*, a intensidade espectral da radiação é calculada através da equação de *Planck* e a composição é definida utilizando a equação de *Saha* (Zhukov e Zasytkin, 2007). Além disso, todas as propriedades do plasma são univocamente relatadas somente por uma temperatura em toda sua extensão.

Plasmas em ETC são extremamente difíceis de ser obtidos em laboratório. Isto implicaria que as paredes do reservatório em que se encontra o plasma e a radiação teriam que estar à mesma temperatura (na ordem dos milhares de Kelvin) e não existem materiais que possam suportar as temperaturas tão altas do plasma.

Os sistemas reais encontram-se muito distantes do ETC. Além disso, a temperatura referente à radiação medida difere significativamente da temperatura cinética das partículas do meio, ou das temperaturas de ionização e excitação, pois o mesmo é opticamente fino (transparente). Então, a radiação não satisfaz a lei de *Planck* (de radiação em equilíbrio, ou radiação de corpo negro). Além das perdas por radiação, os plasmas sofrem perdas irreversíveis de energia por condução, convecção e difusão, o que perturba o equilíbrio termodinâmico. Sendo assim, a aproximação de ETL é amplamente utilizada na descrição de plasmas térmicos (Gleizes, Gonzalez e Freton, 2005).

A aproximação assume que mesmo que o volume interno do plasma não esteja termodinamicamente em equilíbrio, seus constituintes estão em um estado de equilíbrio microscópico (Zhukov e Zasytkin,

2007). Em um volume suficientemente pequeno, há um grande número de partículas com uma elevada frequência colisional, levando a uma distribuição de energia, e uma variação espacial das propriedades suficientemente pequenas (Gleizes, Gonzalez e Freton, 2005).

Em ETL, os processos de transição e de reações químicas devem ser governados por efeito colisional e não por efeitos radiativos, existindo micro reversibilidade entre os processos de colisão. Isto significa que cada tipo de colisão deve ser balanceado pelo inverso (excitação/retorno ao estado fundamental; ionização/recombinação; balanço cinético). Além disso, o ETL requer também que os gradientes locais das propriedades do plasma (temperatura, densidade, condutividade térmica, etc.) sejam suficientemente pequenos para que uma partícula que se difunde de um ponto para outro no plasma tenha suficiente tempo para equilibrar-se (o tempo de difusão deve ser da mesma ordem que o tempo da demora em alcançar o equilíbrio). A partir do tempo do equilíbrio e da velocidade das partículas pode-se calcular o comprimento para alcançar o equilíbrio, que é menor nas regiões onde as propriedades do plasma têm gradientes pequenos (Tendero *et al.*, 2006).

Quando a temperatura das espécies constituintes difere fortemente, tem-se um plasma em *non*-ETL. Para a descrição deste tipo de plasma faz-se necessário o uso de modelos que descrevem plasmas com mais de uma temperatura (Zhukov e Zasytkin, 2007), uma para o elétron e outra para os outros constituintes do plasma (íons, átomos excitados, moléculas excitadas, radicais, etc).

Assim, a análise do equilíbrio termodinâmico resume-se ao conhecimento da temperatura cinética dos constituintes do plasma. Para sistemas de plasma térmico temos que a temperatura das partículas pesadas aproxima-se da temperatura dos elétrons ($T_p \approx T_e$). Por outro lado, temos o plasma frio que apresenta fortes desvios de temperatura entre os elétrons e as partículas pesadas ($T_e \gg T_p$) (Friedman, 2008). A Tabela 1 mostra a principal diferença entre sistemas em ETL e sistemas em *non*-ETL.

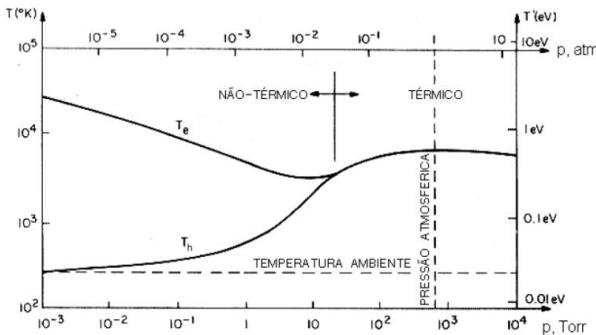
A Figura 2 mostra, de uma forma esquemática, as temperaturas cinéticas das partículas pesadas (T_h) e dos elétrons (T_e) como função da pressão em uma descarga elétrica. Vê-se que em regiões de baixa pressão (frequências colisionais baixas) tem-se a temperatura do elétron muito superior a das partículas pesadas. Já para regiões próximas a pressão atmosférica, temos uma aproximação das temperaturas cinéticas entre elétrons e partículas pesadas, sendo que, em pressões iguais ou superiores as pressões atmosféricas, a condição de ETL é satisfeita.

Tabela 1 – Principal diferença entre plasmas que se encontram em ETL e em *non*-ETL.

	<i>ETL</i>	<i>non-ETL</i>
<i>Nome usual</i>	Plasma Térmico	Plasma Frio
<i>Propriedades</i>	$T_e \approx T_p$ Alta densidade de elétrons ($10^{21} - 10^{26} \text{ m}^{-3}$)	$T_e \gg T_p$ Baixa densidade de elétrons ($< 10^{19} \text{ m}^{-3}$)
<i>Exemplos</i>	Arco de plasma $T_e \approx T_p \approx 10.000 \text{ K}$	Descarga luminosa $T_e \approx 10000\text{K} - 100000\text{K}$ $T_p \sim 300\text{K} - 1000\text{K}$

Fonte: Tendo, *et al*, 2006.

Figura 2 – Representação esquemática da temperatura do elétron e das partículas pesadas em ETL e em *non*-ETL.



Fonte: Roth, 1995.

É interessante notar que a temperatura do plasma é expressa em duas unidades, Kelvin e elétron Volt (*eV*). Ambas são utilizadas para medir temperatura cinética de partículas no plasma e estão relacionadas da seguinte maneira (Equação 1) (Roth, 1995):

$$kT \text{ (K)} \equiv eT' \quad (1)$$

Onde, *k* é a constante de *Boltzmann*, *e* a carga elementar do elétron, *T* a temperatura cinética em Kelvin e *T'* a temperatura cinética em *eV*. Assim, fazendo a razão *e/k*, encontra-se que 1 *eV* equivale a 11604 K.

Portanto, nos aspectos da aplicação de plasma, há certa diferença entre o uso de plasma térmico e plasma frio, sendo o último mais seletivo e quimicamente rico e o primeiro mais potente, com uma elevada densidade de energia concentrada em um volume pequeno (Friedman, 2008).

2.4 FONTE DE PLASMA NA QUÍMICA

2.4.1 Descargas Elétricas

O fenômeno de descarga elétrica é a forma mais comum de gerar plasma, utilizada tanto em laboratórios quanto nas indústrias. Este fenômeno é observado quando gases, ou vapores, tornam-se eletricamente condutores. Nestas condições, as cargas elétricas livres podem mover-se através do gás, geralmente sob a influência de um campo elétrico externo.

Estudos sobre descargas elétricas em gases são conhecidos somente a partir de 1808, quando *Sir Humphry Davy* produziu uma descarga de arco de corrente contínua (DC) e com o desenvolvimento de tubos de descarga elétrica DC de alta voltagem por *Michael Faraday* e outros na primeira metade do século XIX (Roth, 1995). Em 1879, após diversas pesquisas em descargas em baixas pressões, *Sir William Crookes* comentou em seu artigo que o fenômeno dentro dos tubos evacuados, revela para a Física um novo mundo, um mundo onde a matéria pode existir no quarto estado (Von Engel, 1994). Entretanto, o termo plasma foi primeiramente utilizado por Irving Langmuir em 1928, no qual o descreve como sendo uma região nas proximidades dos eletrodos que possui um balanço de cargas entre íons e elétrons em um gás ionizado, formando uma espécie de bainha em torno do eletrodo (Langmuir, 1928).

Dentro da química, as descargas elétricas geram a chamada Química de Plasma. Esta área da Química preocupa-se com as reações químicas que ocorrem na presença do plasma. Tais reações químicas podem envolver somente o plasma como participante (incluindo partículas neutras), ou em que componentes do plasma ou produtos de reações químicas desenvolvidas pelo plasma interagem com superfícies sólidas ou líquidas (Roth, 1995).

Desta forma, o uso de descargas elétricas na obtenção de plasma na química se difunde desde o uso como ferramenta para análise (plasma indutivamente acoplado – ICP) até ao uso em sistemas para a produção de reações químicas com alta eficiência, alta produtividade

específica e alta seletividade. Seu uso também se destaca em diversas outras áreas multidisciplinares: área de medicina (Pei, Lu, Liu *et al.*, 2012), controle de poluição (Chang, 2001; Gao, Yu e He, 2011), reformas catalíticas de hidrocarbonetos para a produção de gás de síntese, hidrogênio ou outros hidrocarbonetos (Chen, Lee, Chen *et al.*, 2008; Khalaf, Souza, Carasek *et al.*, 2011; Tao, Bai, Li *et al.*, 2011), na síntese de novos materiais como, por exemplo, os nanotubos de carbono (Baldissarelli, Benetoli, Cassini *et al.*, 2013; Cassini, 2012; Nozaki, Yoshida, Karatsu *et al.*, 2011), na área militar (Kuo, Koretzky e Orlick, 1999), no tratamento de resíduos líquidos (Benetoli, Cadorin, Postiglione *et al.*, 2011) ou sólidos (Hlina, Hrabovsky, Kavka *et al.*, 2014; Rath, Nayak, Mukherjee *et al.*, 2012), metalurgia (Tsvetkov, 1999), entre outros. Porém, para obter uma descarga elétrica, faz-se necessário gerar canais gasosos condutores, que ocorre quando um campo elétrico externo excede um valor limiar (por exemplo, a energia de ionização).

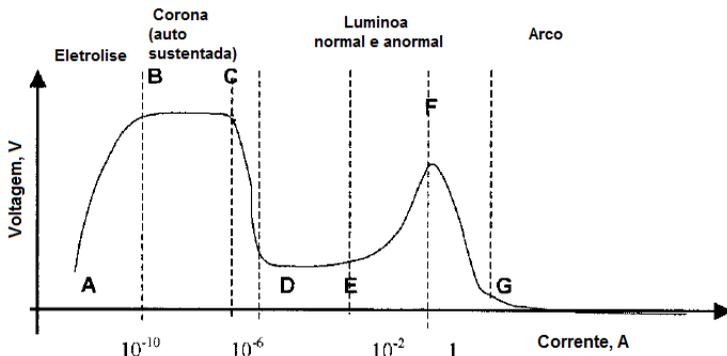
2.4.2 Regimes de descarga

As descargas elétricas se manifestam em uma ampla faixa de tensões e correntes a uma dada pressão, originando diferentes regimes de plasmas para cada condição. Assim, os regimes de plasma estão intrinsecamente relacionados com uma característica de tensão (V) e corrente (I) aplicadas através de uma fonte elétrica externa. Estas subclassificações dos regimes de plasma podem ser relacionadas em um gráfico V vs I , onde cada regime de plasma possui uma zona específica. Desta forma, os estudos de plasma se limitam a compreensão e uso destas descargas de forma a produzir o plasma desejado. Na Figura 3 observa-se as regiões onde pode-se enquadrar os regimes de plasmas obtidos por descargas elétricas aplicadas em um meio gasoso.

Os diferentes domínios apresentados na Figura 3 são obtidos através do aumento do potencial aplicado. Em potenciais baixos tem-se o domínio da eletroquímica clássica em meio aquosos. A zona AB é caracterizada por um rápido aumento de corrente com o aumento da tensão de uma forma quase que linear e a degradação das moléculas de solvente é governada pelas leis da eletrólise.

A região BC é chamada de descarga corona ou de *Townsend*. Nesta região tem-se uma corrente autossustentada sem um aumento significativo da tensão elétrica.

Figura 3 – Gráfico de V vs I mostrando as subclassificações das descargas elétricas.



Fonte: Brissert *et al*, 2008.

A região CD é uma zona de transição de descargas luminosas para descargas com intensidades maiores de corrente, Nesta região pode ocorrer o aparecimento de faíscas.

A região DF é chamada de descarga luminescente (ou luminosa). Essa região envolve a descarga luminosa normal (DE), para tensões em torno de 200 V e intensidade de corrente de 1 – 10 mA, e a descarga luminosa anormal (EF), que corresponde a um grande aumento da tensão com a corrente.

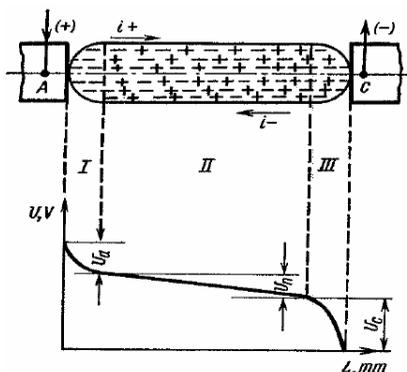
A região FG representa a transição da descarga luminosa para o regime de arco elétrico. Caracterizado por ser um processo descontínuo com o aumento da corrente e a queda da tensão.

Finalmente na região G tem-se o domínio do arco elétrico, caracterizado pelas altas densidades de corrente com baixos potenciais elétricos aplicados, tanto em alta quanto em baixa pressão. As principais características que pode-se destacar em um regime de arco elétrico são as altas correntes, as altas densidades de elétrons e uma elevada densidade de potência contida em sua extensão (Brisset, Moussa, Doubla *et al.*, 2008; Friedman, 2008). Assim, arcos elétricos são as maiores fontes para a geração de plasma térmico, destacando-se muitas vezes de processos convencionais de geração de calor.

De uma maneira ampla, em um arco elétrico há três regiões distintas, representadas na Figura 4: I) região próxima ao anodo, também formando uma bainha, porém com um acúmulo de elétrons; II) região da coluna de arco, onde contém o volume do arco elétrico; III) região próxima ao catodo, formando uma espécie de bainha que contém

íons positivos. Vale ressaltar que nas proximidades dos eletrodos há um desvio do ETL, o que leva a uma não neutralidade elétrica do plasma, resultando também em um não equilíbrio químico. Já para a coluna do arco elétrico a condição de ETL é satisfeita em seu núcleo. Porém, ao seu redor, ocorre a formação de uma aureola luminosa, região onde gases flamejantes que se encontram fora do ETL. Nestas regiões a Química de plasma pode ter lugar (Esibyan, 1973; Roth, 1995).

Figura 4 – Distribuição do potencial ao longo do arco elétrico.



Fonte: Esibyan, 1973.

Outra característica de um arco elétrico é a queda de potencial característica que há nas regiões próximas aos eletrodos, ficando na ordem de 10 V e intensidades de campos elétricos que podem chegar à ordem de 10^7 V/m. Já na coluna de arco não há uma queda significativa do potencial, mantendo-se aproximadamente constante e com intensidades de campos elétricos pequenos (na ordem de 10^3 V/m).

2.5 TOCHAS DE PLASMA

2.5.1 Descrição Geral

Existe uma infinidade de tochas que geram plasma através de descargas elétricas em diferentes condições de pressão e temperatura, proporcionando o seu funcionamento em uma zona específica de V vs I comentada anteriormente. Entre as diferentes formas, pode-se destacar o uso de arcos elétricos como fontes de energia térmica com alta eficiência, gerados a partir da passagem de corrente entre cátodo e ânodo em um dispositivo denominado tocha de plasma a arco. A elevada

eficiência na conversão da energia elétrica em elevadas temperaturas está no fato de que estes dispositivos utilizam a convecção forçada de um gás sobre o arco elétrico gerado por uma fonte elétrica auxiliar. Também há outros tipos de tocha, as quais são diferenciadas a partir da forma de excitação do plasma (i.e. rádio frequência, micro-ondas).

Portanto, uma tocha de plasma é um dispositivo designado para a produção de plasma de baixa temperatura $3 - 50 \times 10^3$ K. Atualmente, o arco elétrico é o método mais utilizado para a produção de plasmas de baixa temperatura. Assim, pode-se definir tocha de plasma como um dispositivo cujo elemento principal de geração de calor é o arco elétrico, apresentando-se na maioria das vezes na forma estacionária de aquecimento de gases a altíssimas temperaturas com elevada eficiência na conversão de energia elétrica em térmica, trocando calor de forma convectiva, condutiva e radiante (Zhukov e Zasytkin, 2007).

As tochas de plasma são altamente flexíveis, cobrindo uma ampla gama de aplicações que utilizam de suas características elétricas e térmicas. Estas tochas operam simultaneamente como dispositivos térmicos e eletroquímicos. Porém, suas aplicações devem satisfazer alguns requerimentos como (Fauchais e Vardelle, 1997):

- i) Habilidade de não usar somente gases inertes (i.e., Ar, He), mas também gases quimicamente ativos (i.e., N_2 , H_2 , O_2 , CO_2 , ar, CH_4);
- ii) Tempo de vida dos eletrodos considerável (20 – 1000 h);
- iii) Habilidade de controlar a entalpia do gás ou do aquecimento fornecido para algum material;
- iv) Perdas aceitáveis de calor para o aquecimento de até 50 % para dispositivos de baixa potência ($P < 60$ kW) e de até 10 % para dispositivos de alta potência ($P > 500$ kW);

Desta forma, não há um modelo universal para estes dispositivos devido à forte relação que possuem entre os requerimentos do processo e as características das tochas (Zhukov, 1996). A potência elétrica é controlada pela mudança da voltagem ou corrente do arco, variando na faixa de $1-10^3$ kW, dependendo do processo valores > 1 MW. O arco elétrico opera com boas eficiências na faixa de pressão de 20 – 500 kPa. Pode atingir temperaturas de até 8000 K em torno da coluna de plasma e de até 15.000 K no núcleo da coluna com densidade de partículas na ordem de 10^{23} m^{-3} ($T_e \approx T_p \approx 1 - 2$ eV). Assim, o design das tochas está fortemente ligado com as requisições da aplicação (Fauchais e Vardelle, 1997).

O arco estabelecido entre os eletrodos é forçado através do canal de saída (do inglês *nozzle*) pelo gás de trabalho (gás de plasma), o qual

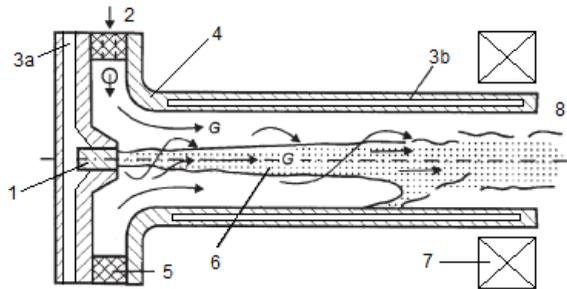
estabiliza o arco ao longo do eixo da tocha. Devido aos sistemas de tochas de plasma DC serem mais utilizados (Fauchais e Vardelle, 1997), a discussão será em torno da configuração disposta por este modelo, onde o catodo fica acima do fluxo de gás e o anodo abaixo do fluxo na tocha. Usualmente, o gás de trabalho é alimentado através de uma câmara que promove a rotação do gás na entrada. Este movimento circular provoca uma estabilização da coluna do arco e uma rotação das extremidades do mesmo. Isto ajuda na redução do processo de erosão dos eletrodos. Também o uso de campos magnéticos externos provê uma alta rotação do arco dentro do canal, gerando uma estabilização magnética (Hu, Wan(a), Xia *et al.*, 2013; Park, Kim, Hwang *et al.*, 2004; Roth, 1995; Zhukov e Zasytkin, 2007). Além destes, há outros métodos para estabilização do arco, como: estabilização por parede segmentada, estabilização por parede, por transpiração em parede porosa, por turbulência ou por injeção radial de gás (Friedman, 2008; Zhukov e Zasytkin, 2007). Estes métodos de estabilização do arco refletem no funcionamento estável da tocha e no aumento da eficiência térmica, já que os eletrodos geralmente são refrigerados com água, o que provoca redução nos valores de eficiência térmica da tocha (Fauchais e Vardelle, 1997).

Os elementos básicos que compõem uma tocha de plasma a arco DC ou AC (corrente alternada) são mostrados na Figura 5. A estrutura básica destes sistemas é praticamente a mesma, modificando apenas a forma de sustentação elétrica do arco e a geometria de como os eletrodos são dispostos.

No canal de saída emerge um jato de plasma, que se expande ligeiramente em volta da coluna de plasma e constringe a mesma no centro. Isto conduz ao aparecimento de gradientes axiais de pressão do campo magnético, acelerando o jato de plasma para fora da tocha. Em torno da coluna do arco a camada que a envolve mantém-se relativamente fria, formando uma camada de isolamento elétrica e térmica entre o jato e o canal (Roth, 1995). A interação do arco com o fluxo de gás e as paredes determina a distribuição de campo elétrico ao longo do canal, o comprimento do arco, as perdas térmicas e outros parâmetros.

Os anodos geralmente são refrigerados com água (frios). Entretanto os catodos podem ser quentes (termiônicos) ou frios. O catodo tem a função de liberar elétrons, produzindo a corrente através do plasma. O mecanismo de emissão eletrônica do catodo pode ser de dois modos: emissão termiônica, devido à alta temperatura da superfície do catodo, ou emissão por efeito de campo, devido à presença de intenso campo elétrico próximo ao catodo (Fauchais e Vardelle, 1997).

Figura 5 – Representação esquemática da estrutura básica de uma tocha de plasma a arco DC: 1) Catodo; 2) Entrada do gás de plasma; 3a) e 3b) Refrigeração dos eletrodos (catodo e anodo, respectivamente); 4) Anodo (câmara de descarga); 5) Isolante entre os eletrodos; 6) Coluna de plasma; 7) Campo magnético para estabilização (solenóide ou magneto permanente); 8) Jato de plasma.



Fonte: Zhukov e Zasyupkin, 2007.

A emissão termiônica basicamente é uma função da temperatura da superfície e do material do catodo. O aquecimento desta superfície é devido aos elétrons liberados inicialmente durante a ruptura do arco, e acelerados devido ao campo elétrico aplicado, adquirindo energia cinética suficiente para ionizar, por colisões, átomos neutros. Os íons positivos formados são acelerados diretamente para o catodo, transferindo suas energias para ele sob a forma de calor, dando assim uma continuidade no processo de emissão. Na emissão por efeito de campo, o campo que extrai os elétrons transforma o poço potencial numa barreira de potencial de largura finita. Em consequência, os elétrons podem escapar do metal por tunelamento. O resultado é a emissão eletrônica por efeito de campo (Von Engel, 1994).

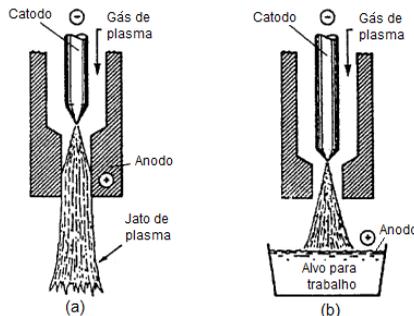
Nas últimas décadas muitos esforços no desenvolvimento de tochas de plasma foram realizados, tanto na área privada quanto em organizações governamentais (Friedman, 2008; Roth, 1995; Zhukov e Zasyupkin, 2007). Um rápido crescimento em pesquisa e desenvolvimento nesta área tem levado a um melhor entendimento de plasma, novos materiais para eletrodos, isolantes com maiores capacidades e desenvolvimento de sistemas mais robustos e compactos (Ghorui e Das, 2013).

2.5.2 Classificação das tochas de plasma

Como mencionado anteriormente, a classificação das tochas de plasma está relacionada com diferentes aspectos, e entre eles pode-se destacar a maneira como o plasma é produzido: tochas de arco elétrico DC, de arco elétrico AC, tochas de plasma de rádio frequência (RF), de alta frequência (HF), de ultra-alta frequência (UHF ou micro-ondas), etc. As tochas discutidas no presente trabalho se limitam a tochas de arco elétrico DC e AC. Estes dispositivos podem ser divididos em tochas de plasma de arco transferido e arco não transferido, como mostrado na Figura 6.

A diferença está na posição que ocupam os três elementos da tocha: catodo, anodo e canal. Nas de arco não transferido o canal é também um dos eletrodos. Nas de arco transferido o canal não tem papel de eletrodo (a não ser na ignição) e um dos eletrodos é externo ao reator, composto por um material eletricamente condutor (Bonizzoni e Vassallo, 2002).

Figura 6 – Esquema representando: a) tocha de arco transferido; b) tocha de arco não transferido.



Fonte: Bonizzoni e Vassallo, 2002.

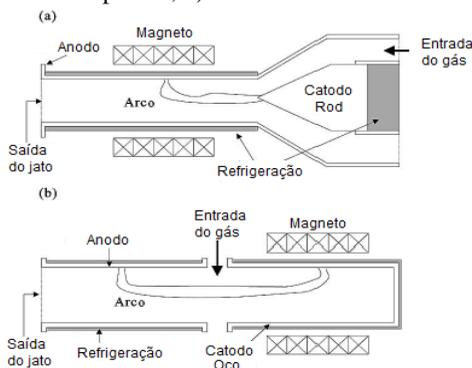
Inicialmente, as tochas de arco transferido foram desenvolvidas para processos metalúrgicos, como em fornos a arco para fusão de metais, soldas, corte de chapas metálicas, etc. Já as tochas de arco não transferido são amplamente utilizadas em processos químicos como deposição de materiais sobre superfícies, destruição de lixo urbano e tóxico, tratamento de gases, pirólise, etc.

Além disso, as tochas de arco não transferido podem ainda ser classificadas de acordo com o tipo de catodo, como mostrado na Figura

7. Ambas possuem a mesma configuração básica, porém o que as diferenciam é que uma possui catodo do tipo bastão (do inglês *rod cathode*) e o outro catodo do tipo tubular (catodo oco, do inglês pode ser classificada como *well-type cathode*). Estes tipos de tochas também podem ser chamados de tochas de plasma lineares (Park *et al.*, 2004; Zhukov e Zasykin, 2007).

Conhecendo-se os processos físicos fundamentais que ocorrem na câmara de descarga, é possível propor um esquema de classificação simples, reduzindo os múltiplos designs de tochas de plasma em três classes principais de acordo com o comprimento do arco, mostradas na Figura 8: i) tochas de plasma de comprimento de arco auto-estabelecido; ii) arco fixo; e, iii) inserção entre os eletrodos com arco fixo (Zhukov e Zasykin, 2007).

Figura 7 – Diagrama esquemático mostrando os tipos de tochas de arco não transferido: a) catodo do tipo *rod*; b) catodo tubular.

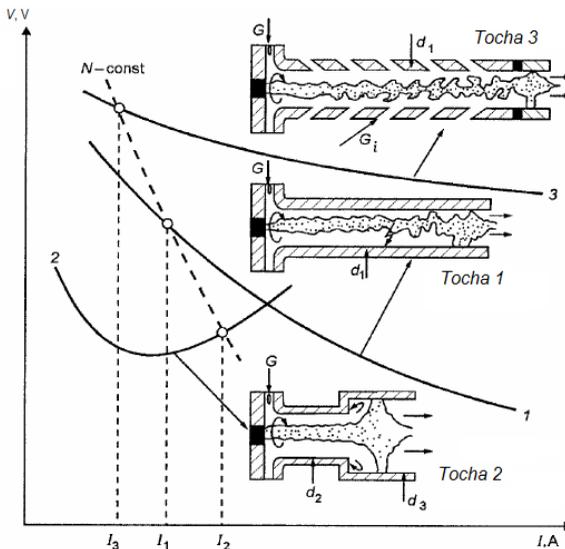


Fonte: Park, Kim *et. al.*, 2004.

Como mostrado na Figura 8, estes dispositivos podem apresentar características de V vs I (característica VI) descendentes (resistência diferencial negativa) ou ascendentes (resistência diferencial positiva) e estão fortemente relacionadas com as geometrias impostas pelos eletrodos. Na tocha de comprimento de arco auto-estabelecido (tocha 1, Figura 8), a ruptura espontânea entre o arco e a parede limita o comprimento (l_1) do arco no canal. Essa ruptura leva à limitação da potência e temperatura do jato de plasma, gerando um perfil de VI descendente para essa tocha. Os esquemas das tochas 2 e 3, na Figura 8, correspondem às tochas de comprimento de arco fixo menor e maior, respectivamente, em relação à de arco de comprimento auto-

estabelecido (sejam l_2 e l_3 os comprimentos dos arcos das tochas 2 e 3 respectivamente). Na tocha 2 o arco é fixo devido à expansão do canal a partir de d_2 , já que $d_3 > d_2$, formando um degrau. Esta configuração provoca uma forte turbulência logo após o degrau favorecendo a ruptura e fixação do tamanho do arco, fazendo com que $l_2 < l_1$. Neste caso, a característica VI tem tanto o ramo descendente, quanto o ascendente (forma de U). Já na característica VI para a tocha 3, é necessário criar na câmara de arco elétrico as condições para que o comprimento do arco seja maior que a do comprimento de arco auto-estabelecido, isto é, $l_3 > l_1$. Isso é atingido interpondo-se entre os eletrodos uma secção de comprimento $a > l$, eletricamente isolada entre dois eletrodos, a qual pode ou não ser usadas para a inserção de gás radialmente ao canal (Zhukov e Zasyplin, 2007).

Figura 8 – Classificação das tochas de plasma lineares. Características V vs I dos três tipos de tocha.



Fonte: Zhukov e Zasyplin, 2007.

A interação do arco com o fluxo do gás e as paredes do canal determina a distribuição de campo elétrico ao longo do canal da tocha, o comprimento do arco, as perdas térmicas, entre outros. Desta forma, estudos sobre o escoamento do gás no interior do canal da tocha e a sua interação com o arco elétrico e as paredes têm grande importância no

sentido de prever a característica da tocha, os caminhos para o aumento da eficiência, da potência e da entalpia do gás.

2.5.3 Fontes elétricas

Como visto na seção 2.4.2, fontes de plasma podem operar em uma ampla faixa de frequências de excitação. Cada zona desta faixa esta relacionada intimamente com uma característica VI do regime de plasma trabalhado. Este comportamento VI é gerado através do uso de fontes de alimentação elétricas, as quais são dispositivos elétricos que operam em uma dada frequência com uma faixa de tensão e corrente que abrange pontos de funcionamento estável dos reatores de plasma. Junto ao desenvolvimento industrial de reatores de plasma, o desenvolvimento de fontes de alimentação acompanhou com igual interesse o desenvolvimento e aperfeiçoamento destas fontes elétricas.

No caso do arco elétrico, a grande dificuldade está relacionada com sua característica VI descendente (Figura 8), o que leva a uma resistência diferencia (R_a) negativa (exceto para arco com comprimento fixo). Tanto para tochas DC quanto AC em baixas frequências valores podem chegar até $-1 \text{ Ohm } (\Omega)$.

A estabilização de tochas descendentes requer o uso de uma fonte de alimentação com características de uma fonte de corrente e o uso de um resistor *ballast* ($> R_a$) ligado em série, limitando a corrente, o que permitirá o funcionamento, porém com a desvantagem de grande parte da potência ser dissipada nesta resistência por efeito Joule (Fauchais e Vardelle, 1997; Zhukov e Zasytkin, 2007).

Fontes de corrente DC, para tochas DC, são possíveis através do uso de semicondutores, particularmente retificadores usando semicondutores do estado sólido. Estes dispositivos são capazes de proporcionar tempos de reação muito curto (menor que alguns milissegundos) necessários para a estabilização do arco de plasma. Também requerem o uso de um resistor *ballast* na estabilização das flutuações elétricas geradas pelo plasma e possui diferentes graus de complexidade nas topologias das fontes de alimentação (Fauchais e Vardelle, 1997).

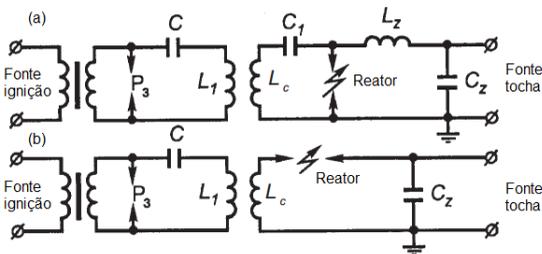
Nas tochas de plasma AC, as fontes AC possuem um circuito muito simplificado, composto basicamente por transformadores AC de potência, capacitores e bobinas de indução usadas na estabilização do arco na tocha. A simplicidade do sistema elétrico reduz o custo financeiro envolvido na sua fabricação (Zhukov e Zasytkin, 2007).

A tensão de saída máxima a partir da fonte de alimentação no regime de funcionamento deve ser maior do que a tensão de funcionamento momentânea do arco durante o funcionamento normal, ou seja, o sistema de alimentação deve ser superestimado (por exemplo, 160 V-1000 A para condições de funcionamento de 80 V e 800-900 A) (Fauchais e Vardelle, 1997).

A ignição do arco elétrico pode ser obtida através das seguintes maneiras: i) pelo curto circuito entre os eletrodos manualmente usando um terceiro fio condutor; ii) uma auto ruptura entre o gap dos eletrodos devido à voltagem da fonte de alimentação ser suficientemente alta; iii) através da formação de canais gasosos condutores resultantes do uso de um pulso de alta voltagem com alta frequência a partir de um oscilador (Zhukov e Zasyrkin, 2007).

O terceiro método é o mais comum no uso em sistemas para disparar arcos elétricos em tochas. As tochas, por sua vez, podem estar ligadas com a fonte de alimentação e a fonte de ignição de duas maneiras: em série ou paralelo. A Figura 9 representa esquematicamente as formas de conexão entre a fonte de alimentação e a fonte de ignição. Esta forma de conexão entre os componentes elétricos é válida para ambas às tochas, DC e AC. Atualmente as fontes para ignição são projetadas utilizando semicondutores que operam em elevadas faixas de frequência, capazes de proporcionar alta voltagem e alta frequência.

Figura 9 – Representação esquemática das formas de conexão de uma tocha de plasma conectada com a fonte de alimentação ignição: a) Paralelo b) Série. C – capacitor; L – indutor, P_3 – Faiscador.



Fonte: Zhukov e Zasyrkin, 2007.

A fonte de alimentação é a maior fração do custo total dos sistemas de processo a plasma e a potência elétrica é o maior contribuinte para este custo. Os níveis de potência podem variar de

alguns quilowatts até alguns megawatts e estão intimamente ligados ao processo a ser executado (Roth, 2001).

2.6 PLASMA E HIDROCARBONETOS

2.6.1 Reforma de hidrocarbonetos

A reforma de hidrocarbonetos é uma técnica que utiliza tanto reações de oxidação, em que O_2 , água ou CO_2 possuem um papel importante na oxidação, quanto à conversão direta do hidrocarboneto em carbono e H_2 (Petitpas, Rollier, Darmon *et al.*, 2007). Um dos principais focos da utilização desta técnica é para a produção de H_2 , pois o mesmo pode ser utilizado como um vetor energético ambientalmente favorável, pois sua abundância o torna atrativo como combustível, além de ser matéria-prima para algumas reações químicas, servindo como reagente.

O processo ocorre no interior de reatores com o auxílio de catalisadores e são classificados de acordo com as reações envolvidas na produção dos gases. Resumidamente a Tabela 2 mostra a principal classificação para os processos de reforma de acordo com as reações químicas envolvidas em cada processo.

Tabela 2 – Classificação dos processos de reforma de hidrocarbonetos de acordo as reações envolvidas.

<i>Processo</i>	<i>Reação</i>	
Oxidação parcial	$C_nH_m + n/2 O_2 \rightarrow nCO + \frac{m}{2}H_2$	Reação exotérmica
Reforma vapor	$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (m/2 + n)H_2$	Reação Endotérmica
Reforma a seco	$C_nH_m + nCO_2 \rightarrow 2nCO + m/2 H_2$	Reação Endotérmica
Pirólise	$C_nH_m \rightarrow nC_s + mH_2$	Reação Endotérmica

Fonte: Friedman, 2008.

Também observa-se na Tabela 2 que, além do H_2 como produto, há o monóxido de carbono. Juntos formam uma mistura denominada como gás de síntese ou *syngas*. Esta mistura gasosa é um importante intermediário na produção sintética, auxiliada por catalisadores, de diferentes compostos, pois a mesma é composta por elementos básicos para a formação de compostos orgânicos como metano, ácido acético,

gasolina leve, entre outras sínteses orgânicas. A produção de gás de síntese não está somente limitada ao uso de hidrocarbonetos gasosos, sendo também possível a partir do uso de carvão, borra de petróleo, biomassa e alguns outros compostos orgânicos (Tao *et al.*, 2011).

A tecnologia convencional, utilizando um processo termo catalítico, está limitada a uma produção específica relativamente baixa, uso de materiais altamente resistentes e grandes equipamentos, gerando certa dificuldade para o uso em pequenas e médias escalas de produções de H_2 . Neste cenário, o uso de plasma torna-se uma opção atrativa para a geração de *syngas* e H_2 em comparação com a tecnologia convencional.

O plasma estimula a produção de um gás mais rico em H_2 , resultando em um aumento na produtividade específica e uma redução considerável no tamanho do equipamento e nos custos com a manutenção, resposta rápida, compatibilidade com uma ampla variedade de hidrocarbonetos e a possibilidade do uso ou não de catalisadores (Fridman, 2008). Estes, por sua vez, se usados juntamente como plasma, originam um processo denominado catálise por plasma, que combina a alta seletividade que alguns catalisadores podem proporcionar com a inicialização rápida gerada pela técnica de plasma (Chen *et al.*, 2008). O ambiente altamente rico em espécies químicas e elétrons de alta energia, gerados a partir de uma descarga elétrica sustentando o plasma, promove fortemente a reforma dos hidrocarbonetos.

A produção de H_2 por plasma pode ser dividida em três aproximações, conforme listadas na Tabela 3: o processo de pirólise que decompõem diretamente o hidrocarboneto em hidrogênio e carbono sólido, a reforma a vapor (também pode-se ter a reforma a seco) de hidrocarbonetos com a produção de *syngas* e a oxidação parcial que também tem como produto *syngas*. Além disto, a Tabela 3 resume características energéticas da reforma por plasma de alguns hidrocarbonetos, indicando a entalpia do processo, a temperatura requerida para ocorrer o processo e a energia necessária para aquecer e atingir a temperatura do processo.

Dentre os processos citados na Tabela 3, destaca-se o processo de pirólise, que além de poder ser utilizado como método alternativo na produção de hidrogênio, minimizando emissões de gases do efeito estufa, pode ser utilizado para geração de carbono sólido. O carbono sólido produzido usualmente é chamado de negro de carbono. Este material representa o primeiro nanomaterial produzido no século XX em escala industrial. Desta forma, dois produtos com valor agregado podem ser obtidos através deste processo. No presente trabalho somente o

processo de pirólise foi realizado, pois um dos maiores interesses está na produção do material sólido.

Tabela 3 – Características energéticas de processos específicos utilizando plasma na reforma de hidrocarbonetos.

<i>Processo de reforma</i>	ΔH , <i>eV/mol</i>	<i>T, K</i>	<i>Energia</i> , <i>eV/mol</i>
Pirólise	Endotérmicas		
$CH_4 \rightarrow C_s + 2H_2$	0,9	1000-1100	0,39
$C_3H_8 \rightarrow 3C_s + 4H_2$	1,3	1000-1100	0,9
Vapor	Endotérmicas		
$C_s + H_2O \rightarrow CO + H_2$	1,3	900-1000	0,43
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	2,2	1000-1100	0,56
$C_3H_8 + 3H_2O \rightarrow 3CO + 7H_2$	5,4	1000-1100	0,79
Oxidação parcial	Exotérmicas		
$C_s + 1/2 O_2 \rightarrow CO$	-1,1		0,16
$CH_4 + 1/2 O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	- ,2	1000-1500	0,34
$C_3H_8 + 3/2 O_2 \rightarrow 3CO + 4H_2$	-2,1	1000-1600	0,45

Fonte: Friedman, 2008.

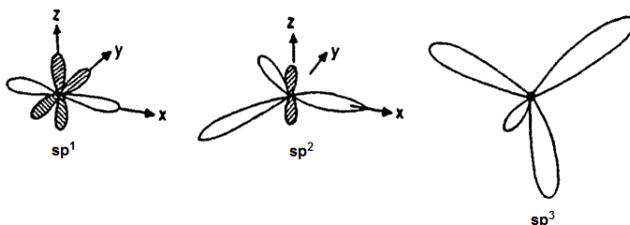
2.6.2 Materiais a base de Carbono

O carbono é o elemento mais versátil na natureza depois do hidrogênio, estando presente em uma infinidade de compostos e moléculas com estruturas e propriedades distintas. Esta capacidade é devida ao fato de que o carbono pode assumir orbitais híbridos durante a formação das ligações químicas. O fenômeno de hibridização favorece a ligação do carbono com outro carbono ou com outros elementos, alcançando assim o estado de menor energia para formação da ligação.

A configuração eletrônica do carbono no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$, originando quatro orbitais de valência ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$). A combinação linear das funções de onda que representam os orbitais atômicos $2s$ e $2p$ geram os novos orbitais, denominados orbitais híbridos. Três orbitais híbridos surgem da sobreposição das funções de onda s e p , sendo sp^1 , sp^2 e sp^3 . A Figura 10 exemplifica a representação espacial destes orbitais. Assim, a maior parte do carbono se apresenta ligado com outros elementos nos três estados físicos da matéria.

Somente o estado sólido será tratar para fins de discussão (Dresselhaus, Dresselhaus e Ekelund, 1996).

Figura 10 – Representação esquemática dos orbitais hibridizações sp^1 , sp^2 e sp^3 . Os orbitais hachurados representam orbitais contendo ligações fracas e os orbitais sem hachuras correspondem às ligações fortes.



Fonte: Dresselhaus, Dresselhaus e Ekelund *et al.*, 1996.

A estrutura dos sólidos formados a partir de carbono está intimamente ligada com a natureza da ligação, ou hibridização, que o carbono pode assumir com o outro carbono. O diamante, por exemplo, possui hibridização sp^3 e representa uma fase metaestável do carbono. Dentre as três possíveis hibridizações do carbono, a hibridização sp^2 pode gerar uma ampla variedade de materiais gráfiticos, formando distintas estruturas como esferas, tubos (abertos ou fechados) ou folhas que podem ser empilhadas, onde a disposição espacial do arranjo de átomos apresenta uma forma hexagonal, semelhante a um favo de mel (Popov, 2004).

Neste contexto, o grafeno é definido como sendo somente uma única folha bidimensional, formada por átomos de carbono com hibridização sp^2 . A sua rede, do tipo favo de mel, se estendida, é o bloco básico para a construção das outras formas alotrópicas do carbono. Pode ser empilhado para formar a estrutura 3D do grafite, enrolado gerando um nanotubo contendo uma estrutura 1D ou ser fechado completamente originando uma forma esférica contendo uma estrutura 0D (Allen, Tung e Kaner, 2009).

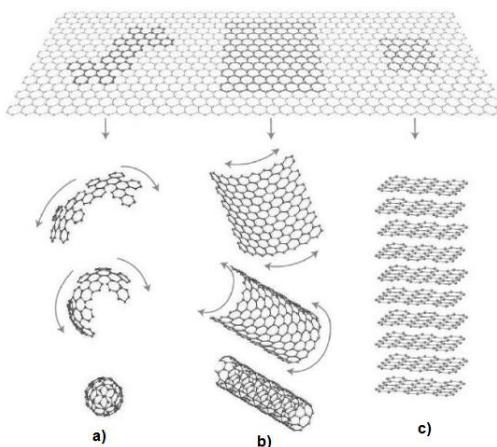
A molécula C_{60} , denominada de fulereno, foi descoberta no início dos anos 80. O arranjo espacial desta estrutura é semelhante a uma bola de futebol, onde cada gomo da bola constitui-se de um anel de carbono (Kroto, Heath, O'Brien *et al.*, 1985). Já no início dos anos 90 ocorre à descoberta de uma nova estrutura do carbono. Esta, por sua vez, possui

um arranjo espacial com a forma de um tubo e dimensões nanométricas, a qual foi denominada de nanotubo de carbono (NTC) (Iijima, 1991).

Os NTCs podem ser descritos como sendo uma folha de grafeno enrolada, configurando um tubo, com diâmetro de dimensões nanométricas e comprimento que pode chegar até alguns micrômetros. Se somente uma folha de grafeno for enrolada, configurando um tubo contendo a espessura de um átomo de carbono, tem-se um nanotubo de carbono de parede simples. Dois ou mais nanotubos de parede simples concêntricos, espaçados por aproximadamente um átomo de carbono, originam o que se chama de nanotubo de carbono de paredes múltiplas, contendo dimensões que variam de acordo com a quantidade de tubos dispostos (Danafar, Fakhru'l-Razi, Salleh *et al.*, 2009).

A Figura 11 mostra esquematicamente a disposição espacial de uma folha de grafeno e as possíveis formas alotrópicas que podem ser obtidas a partir do arranjo desta folha de diferentes formas (Geim e Novoselov, 2007).

Figura 11 – Representação da estrutura do grafeno e as diferentes disposições espaciais que ele pode proporcionar; a) fulereno, b) nanotubo de carbono e c) grafite.

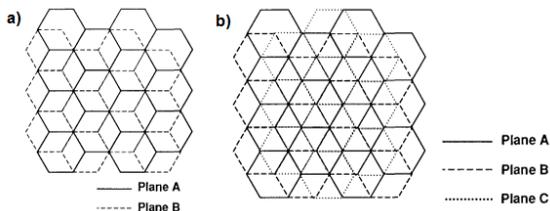


Fonte: Geim e Novoselov, 2007.

Ao se empilhar diversas camadas de grafeno, obtém-se o grafite. Este, por sua vez, é a forma mais estável em que o carbono se apresenta na natureza. De acordo como ocorre o empilhamento das camadas de grafeno, o grafite pode apresentar duas formas estruturais cristalinas

distintas: a romboédrica e a hexagonal, demonstradas na Figura 12 (Pierson, 1994). A estrutura romboédrica proporciona um empilhamento do tipo ABC, que ocorre localmente devido a defeitos no empilhamento. A estrutura hexagonal apresenta um empilhamento do tipo ABAB. Neste arranjo, os átomos A e B em camadas consecutivas estão um sobre os outros, gerando esta regularidade no empilhamento. À distância interatômica no plano basal em ambas as estruturas é de $1,42\text{Å}$ (Dresselhaus, Dresselhaus e Ekelund, 1996). O arranjo planar dos átomos de carbono proporciona ao grafite uma alta anisotropia nas principais propriedades químicas e físicas.

Figura 12 – Vista perpendicular do empilhamento das camadas que forma o grafite; a) cristal hexagonal e b) cristal romboédrico.



Fonte: Pierson, 1994.

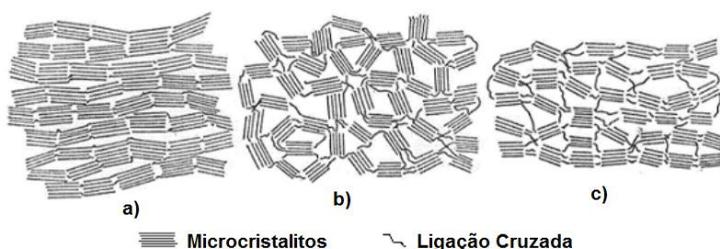
Estudos de difração de raios-X revelam que a reflexão mais intensa para a estrutura de grafite corresponde aos índices de Miller 002 e uma distância interplanar de $3,35\text{Å}$ (Oberlin, 1984). Os materiais carbonosos ainda podem ser classificados no que diz respeito a sua capacidade em se tornar um material grafítico através do processo de grafitação térmica. Esta classificação divide os materiais carbonosos em grafitizáveis e não-grafitizáveis.

Na Figura 13 pode-se visualizar a distinção entre os materiais. Em ambos os esquemas a estrutura básica é formada por unidades fundamentais representadas por microcristalitos tipo grafite e ligações cruzadas.

Estes materiais são classificados como grafitizáveis quando desenvolvem a estrutura do grafite 3D mediante uso de altas temperaturas. Apresentam uma forte tendência ao paralelismo dos microcristalitos de grafite dispostos na fase (Figura 13a). Já nos materiais não-grafitizáveis esta organização não ocorre, pois a orientação dos microcristalitos está de forma aleatória não paralela, existindo um sistema de ligações cruzadas intrincado, tornando a estrutura mais rígida, o que impede a grafitação (Figura 13b).

Geralmente são materiais mais duros, isotrópicos e com um alto grau de porosidade. Existe ainda o antracito, que não se encaixa no modelo de classificação dos materiais carbonosos descrito acima, pois o mesmo apresenta um forte sistema de ligações cruzadas que o tornam um material não-grafitizável. Porém, em temperaturas acima de 1800 °C este material pode se reorganizar e assumir a estrutura gráfica (Franklin, 1951).

Figura 13 – Modelo representando a estrutura dos materiais carbonosos: a) grafitizáveis; b) não-grafitizáveis e c) antracito.



Fonte: Franklin, 1951.

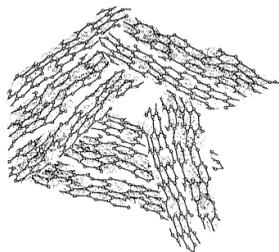
Os materiais carbonosos também podem apresentar defeitos ou falhas no arranjo dos planos, levando a uma estrutura desorganizada, onde os planos basais, além de desorientados, apresentam uma série de defeitos intrínsecos. A matriz como um todo é formada por agregados de microcristalitos do tipo grafite com uma pequena extensão, gerando um material policristalino. Esta estrutura é denominada de carbono turbostrático (Pierson, 1994).

A Figura 14 representa como seria a disposição aleatória dos microcristalitos na matriz carbonosa. Estes materiais podem ser grafitizáveis ou não e geralmente sua formação está associada com temperaturas inferiores às necessárias para que ocorra a grafitação. Apresentam uma distância interplanar em torno de 3,4 Å e as propriedades da matriz são essencialmente isotrópicas, diferentemente do grafite cristalino (Pierson, 1994).

Materiais carbonosos que não possuem nenhuma ordenação dos planos basais ou formação de microcristalitos que possam ser ordenados no interior de uma matriz (Figura 13) são denominados materiais completamente amorfos. Porém, se apresentarem a formação de microcristalitos, dispostos aleatoriamente em uma fase amorfa, tem-se um material policristalino. Estes, na maioria das vezes, são materiais na

forma turbostrática (Figura 14) e possuem um valor de distanciamento entre as camadas maior do que o grafite (Aomoa, Bhuyan, Cabrera *et al.*, 2013; Li, Lu, Xia *et al.*, 2007; Moreno-Couranjou, Monthieux, Gonzalez-Aguilar *et al.*, 2009; Zhao, Hong, Luo *et al.*, 2011). Como exemplo de material pode-se citar o chamado negro de carbono, obtido através do uso de plasma em reforma de materiais a base de carbono, geralmente hidrocarbonetos gasosos.

Figura 14 – Estrutura do carbono turbostrático.



Fonte: Pierson, 1994.

2.6.3 Negro de carbono

O termo negro de carbono usualmente é utilizado como um termo genérico para uma família de produtos a base de carbono obtidos em processos de pirólise e/ou oxidação parcial, formado a partir de partículas finamente divididas, com formatos que dependem fortemente do processo de geração. É obtido utilizando diferentes materiais orgânicos.

A IUPAC define o negro de carbono como sendo um material a base de carbono produzido industrialmente, composto basicamente por agregados de esferas fundidos ou esferas, variando o seu tamanho entre 10 e 1000 nm (Lahaye e Ehrburger-Dolle, 1994).

Em contraste com a fuligem clássica gerada a partir de chaminés, lamparinas ou motores à combustão que contêm contaminantes inorgânicos e extratos de resíduos orgânicos, os negros de carbono comerciais são essencialmente compostos por carbono. Podem chegar a 99% de carbono elementar em sua composição, dependendo do processo de produção (Fabry, Flamant e Fulcheri, 2001; Pierson, 1994).

O negro de carbono é amplamente utilizado como aditivo em outros materiais. Sua produção em larga escala é voltada para o uso em reforço de borrachas, pigmentação para tintas, provendo maior absorção

de luz ou proteção contra radiação ultravioleta, também é usado com o fim de prover propriedades elétricas em materiais não condutores ou melhorar as mesmas em materiais condutores (Fabry, Flamant e Fulcheri, 2001). A produção mundial atual de negro de carbono gira em torno de 8 bilhões de toneladas por ano. Entretanto, o maior consumo está no uso como aditivo na produção de borrachas e pneus (Fabry, Flamant e Fulcheri, 2001; Zhao *et al.*, 2011).

O uso do negro de carbono em cada processo está fortemente ligado a algumas características específicas do material de carbono, como: distribuição dos tamanhos de partículas, morfologia das partículas e agregados, área superficial, composição elementar, microestrutura elementar do grão, ligações químicas superficiais, entre outros (Aomoa *et al.*, 2013; Fabry, Flamant e Fulcheri, 2001). Estas propriedades, por sua vez, dependem do processo utilizado para a produção do negro de carbono (Aomoa *et al.*, 2013; Fulcheri, Probst, Flamant *et al.*, 2002; Pristavita, Mendoza-Gonzalez, Meunier *et al.*, 2010). Pode ser classificado como: negro de carbono de canal (do inglês *Channel black*); negro de carbono térmico (do inglês *Thermal black*); negro de carbono de acetileno (do inglês *Acetylene black*); negro de carbono de fornalha (do inglês *Furnace black*).

A junção das partículas primárias na produção do negro de carbono forma os agregados, formados a partir da colisão de partículas em regiões de altas temperaturas do processo. Diversos agregados podem se unir e juntos formar um aglomerado. Estes aglomerados quando quebrados liberam as unidades primárias de formação do negro de carbono.

As propostas de mecanismo de crescimento destes materiais estão intimamente ligadas aos materiais de partida. As teorias mais aceitas são: teoria da condensação do C_2 , teoria do acetileno, teoria do poliacetileno, teoria da polimerização e teoria da desidrogenação das moléculas do hidrocarboneto (Donnet, Bansal e Wang, 1993; Lahaye e Ehrburger-Dolle, 1994).

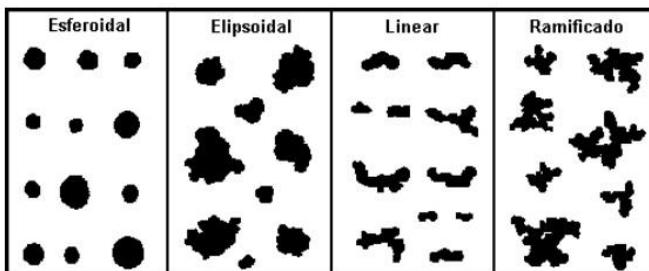
Apesar dos diferentes processos de obtenção de acordo com a matéria-prima utilizada, os estágios de mecanismos de formação são basicamente os mesmos e podem ser classificados em três diferentes estágios (Donnet, Bansal e Wang, 1993):

- i) Atomização e nucleação: formação do precursor do material a base de carbono, envolvendo a transformação de um sistema molecular para um sistema de particulado, dando origem as partículas primárias;

- ii) Agregação: envolve colisões entre um grande número de partículas minúsculas com dimensões na ordem de 12 nm produzidas pela atomização e nucleação. Este processo forma um agregado de esferas;
- iii) Aglomeração dos agregados gera longas cadeias que formam os aglomerados das partículas.

A Figura 15 mostra uma classificação do negro de carbono em categorias a partir da forma do seu agregado. Esta também pode ser uma forma de classificação deste material (Herd, Mcdonald, Smith *et al.*, 1993).

Figura 15 – Categorias da classificação do negro de carbono a partir da sua forma do agregado.



Fonte: Herd, Mcdonald *et al.*, 1993.

Todos os processos de manufatura de negro de carbono operam em altas temperaturas (tipicamente entre 1.700 a 2.500 K) e são baseados na reação de hidrocarbonetos para produção de negro de carbono. Um grande inconveniente desses processos é a geração de grandes quantidades de subprodutos como: H_2O , CH_4 e alguns poluentes como: CO_2 , SO_2 e NO_x (Fabry, Flamant e Fulcheri, 2001). Neste contexto, pode-se destacar o uso de sistemas que utilizam plasma para a geração de elevadas temperaturas e ambientes químicos ricos em espécies energéticas favoráveis ao processo de pirólise do hidrocarboneto. Em contraste com os processos convencionais de produção de negro de carbono, o plasma pode oferecer algumas vantagens como:

- i) A energia aplicada ao processo independe da reação química envolvida, caracterizando um processo alotérmico, no qual a entalpia necessária ao processo é fornecida por um arco elétrico externo (Fabry, Flamant e Fulcheri, 2001; Zhao *et al.*, 2011);

- ii) Processo limpo, onde as emissões de gases do efeito estufa e outros poluentes são ausentes (Fabry, Flamant e Fulcheri, 2001; Zhao *et al.*, 2011);
- iii) Obtenção unicamente de dois produtos, carbono e hidrogênio (Fabry, Flamant e Fulcheri, 2001; Zhao *et al.*, 2011);
- iv) A eficiência de conversão aproxima-se de 100% (Zhao *et al.*, 2011);
- v) Possibilidade de obtenção de novos produtos, pois a faixa de temperatura do plasma pode variar entre 1000-10000 K, grande o suficiente para a produção de novas nanoestruturas de carbono (Fabry, Flamant e Fulcheri, 2001; Zhao *et al.*, 2011)

Vários trabalhos podem ser encontrados na literatura que investigaram o uso do plasma térmico como ferramenta para a obtenção de negro de carbono (Aomoa *et al.*, 2013; Baldissarelli *et al.*, 2013; Fabry, Flamant e Fulcheri, 2001; Fulcheri *et al.*, 2002; Moreno-Couranjou *et al.*, 2009; Zhao *et al.*, 2011).

Atualmente, os processos de produção de negro de carbono, utilizando plasma não estão somente limitados aos laboratórios, existindo plantas industriais de produção em larga escala destes materiais através do uso de sistemas de plasma térmico. Um destes processos é chamado de processo Kvaerner na Noruega e outro na França utiliza um reator AC de plasma, trifásico (Moreno-Couranjou *et al.*, 2009).

O desenvolvimento de um reator de plasma AC aplicado à degradação de hidrocarbonetos gerando carbono sólido e hidrogênio, constituiu-se no principal objetivo da presente proposta de trabalho.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

3.1.1 Reagentes

Todos os reagentes foram usados no estado gasoso e sem purificação prévia. O nitrogênio (N_2), de grau industrial, foi adquirido da empresa *Air Products*. O propano (C_3H_8) utilizado foi o mesmo vendido comercialmente, contendo 45 kg e adquirido da empresa *Transporte e Distribuição de Gás 3F Ltda*.

3.1.2 Equipamentos

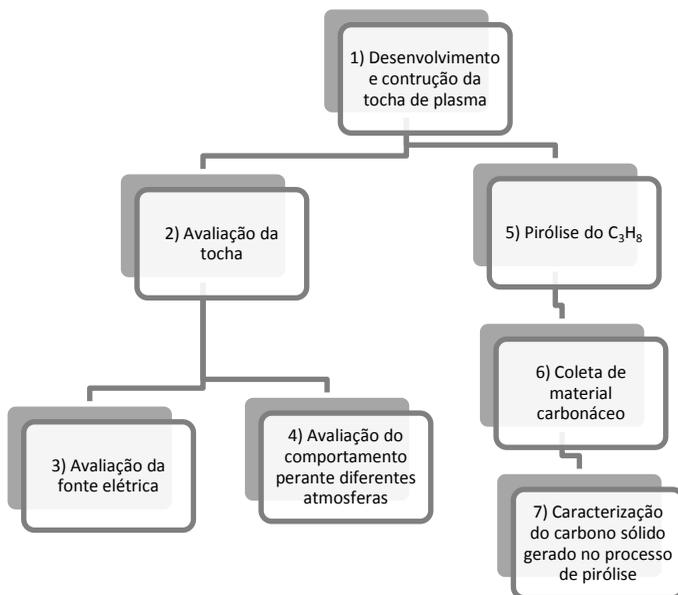
Os seguintes equipamentos foram utilizados para a execução do trabalho:

- Osciloscópio *Tektronix TDS3014B*;
- Ponteira de alta tensão *Tektronix P6015A*, atenuação 1000:1;
- Ponteira de Corrente *Tektronix TCP202A*, 15A;
- Transformador *C2M 15KVA*, 3000V;
- Variador de tensão *Varivolt*, 6KVA, 0 -240V;
- Osciloscópio *Microhard* para medições somente AC;
- Difrátômetro de Raios-X *Enraf-Nonius* modelo *Cade - 4*;
- Analisador Termogravimétrico *Shimadzu* modelo *TGA - 50*;
- Microscópio *Nikon* modelo *Eclipse Ci-L*;
- Balança analítica *Bel Mark 210 A*;
- Microscópio Eletrônico de Varredura *JEOL JSM-6390LVI*;
- Microscópio Eletrônico de Varredura *JEOL JEM 1011*;
- Microscópio Eletrônico de Varredura *JEOL JEM 2100*;
- Microscópio Raman *Renishaw*, modelo 2000.

3.2 METODOLOGIA

A metodologia empregada na execução do trabalho seguiu as etapas enumeradas na Figura 16.

Figura 16 - Esquema demonstrando as etapas executadas durante a metodologia experimental do trabalho.



Fonte: Autor.

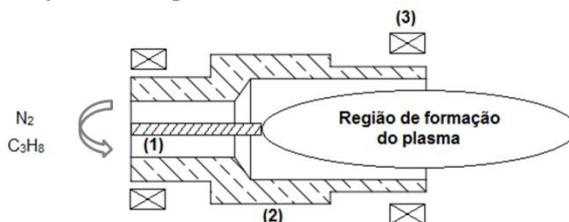
3.2.1 Desenvolvimento e construção da tocha de plasma

O diagrama da Figura 17 mostra o posicionamento entre os eletrodos e a região de formação do plasma. A Figura 17 também mostra a injeção radial do gás usado para gerar o plasma e da amostra gasosa a ser pirolisada. A injeção de ambos os gases ocorre antes da região de formação do plasma, assim ambos passam pelo mesmo canal. Como isolante foi utilizado uma cerâmica convencional de velas de ignição automotiva.

A Figura 18 mostra a imagem ilustrativa da tocha de plasma desenvolvida para este trabalho. A configuração empregada é de eletrodos concêntricos, separados por um material isolante cerâmico. Um dos eletrodos é do tipo bastão (EB) e o outro cilíndrico (EC). Este

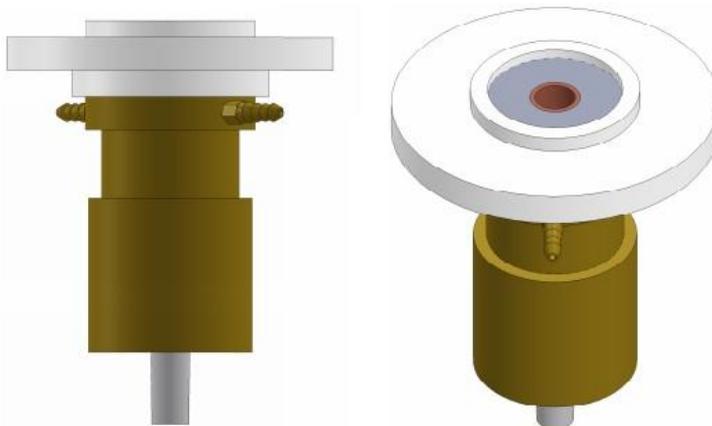
último contém uma chapa de aço inox fixada em sua extremidade de saída. O EC forma um canal em que ocorre a formação da descarga elétrica e, conseqüentemente, o jato de plasma.

Figura 17 – Disposição entre os eletrodos (1) EB e (2) EC da tocha de plasma, (3) ímãs permanentes de Neodímio. A região de formação do plasma se dá logo após o degrau interno presente no EC.



Fonte: Autor.

Figura 18 – Imagem ilustrativa da tocha de plasma desenvolvida para o trabalho.



Fonte: Autor.

Como EB foi utilizado um eletrodo de Tungstênio (W) dopado com 2% de Tório (Th). A adição de Th ao W reduz a função trabalho do W de 4,5 V para 2,6 V e aumenta a densidade de corrente admissível ao ponto de fusão por um fator de 1000, o que diminui a erosão devido à passagem da corrente. O cobre foi utilizado como material para o EC por possuir alta condutividade térmica e elétrica.

O canal interno do EC possui um degrau a fim de gerar uma geometria propícia para manter a descarga elétrica com um comprimento fixo no interior do canal

As vazões dos gases foram controladas utilizando rotâmetros. A descarga elétrica foi estabilizada pela injeção tangencial dos gases e pela disposição de ímãs de Neodímio (3 da Figura 17), com o formato de anel concêntrico com ambos os eletrodos. Entre os eletrodos (Figura 17) ocorre a produção do plasma e as reações químicas de interesse neste trabalho.

Para constituição da fonte de energia que mantém o plasma foi utilizado um transformador monofásico fabricado pela empresa *C2M*, em Palhoça – SC. O transformador foi projetado exclusivamente para este trabalho, com tensão de alimentação primária de até 220 V e capacidade de gerar uma voltagem secundária de até 3 kV, com potência nominal de 15 kVA. O controle da tensão de alimentação no primário foi realizado através de um transformador variável da marca *Varivolt*. No secundário foi conectado um banco de capacitores, com 3,95 μF e um indutor de 111 mH, ambos ligados em série. A disposição desses elementos forma o conjunto designado fonte elétrica, como mostrado na Figura 19.

3.2.2 Caracterização da tocha

A Figura 19 mostra o diagrama eletrônico completo de todo o reator. Também mostra os pontos de captura de sinais para o monitoramento dos parâmetros operacionais do sistema. As formas de onda características do sistema foram coletadas utilizando um Osciloscópio *Tektronix TDS3014B*. Para as medidas de tensão foi utilizada uma ponteira de alta tensão *Tektronix P6015A*, conectada em paralelo com os eletrodos. A corrente foi medida através de uma ponteira de corrente *Tektronix TCP202A*. A mesma utiliza um efeito indutivo para realizar as medições.

As formas de ondas características do sistema em estudo foram obtidas variando a voltagem de alimentação do transformador primário e as vazões de N_2 . O mesmo procedimento foi realizado para duas geometrias do EB, uma com ponta cônica e outra com uma superfície cilíndrica (sem ponta). Para o propano as medições elétricas foram realizadas mantendo-se a vazão de N_2 e a potência fixas, porém variando-se a vazão de C_3H_8 . Os valores experimentais adotados são mostrados na Tabela 4. Optou-se em utilizar N_2 com grau de pureza

industrial e C_3H_8 comercial devido ambos possuírem valores de mercado menores, reduzindo o custo operacional do equipamento.

Tabela 4 – Condições experimentais adotadas para as medições elétricas tanto utilizando N_2 quanto C_3H_8 .

<i>Vazão N_2 ($L.min^{-1}$) *</i>	10	15	20	25				
<i>Vazão C_3H_8 ($L.min^{-1}$) **</i>	0,2	0,6	1,0	1,2	1,5	2,0	2,5	

*Testes realizados com eletrodo bastão e eletrodo cônico

**Medições elétricas foram realizadas mantendo-se a vazão de N_2 e a potência fixas

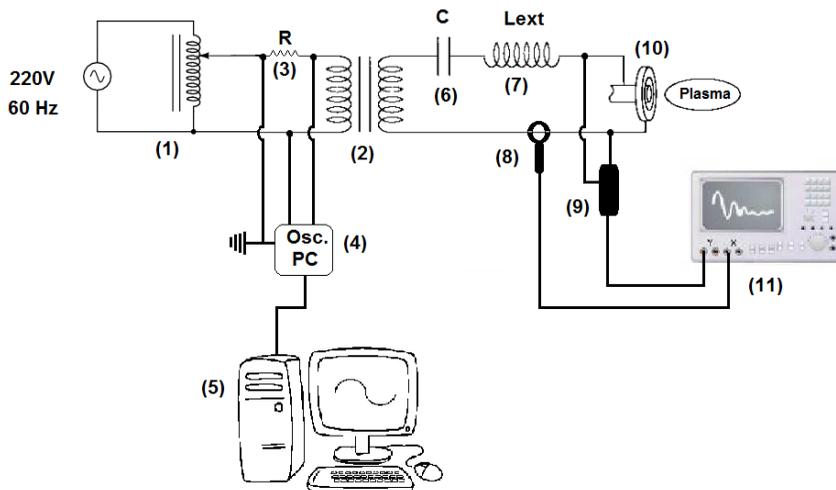
Fonte: Autor.

Os valores utilizados se enquadram nas condições fornecidas pelos rotâmetros utilizados para os experimentos, limitando a faixa de vazões estudadas.

Junto à saída do transformador variável foi conectado um osciloscópio para computador (4 da Figura 19). O mesmo é constituído por um divisor de tensão que gera dois canais de medição (Canal A e Canal B). Os dados são coletados através da entrada de áudio de uma placa de som convencional para computador. Para a leitura da forma da onda no computador foi utilizado o *Software Visual Analyser* (Accattatis, 2014). Este programa transforma o computador em um osciloscópio digital contendo múltiplas funções por um custo bem menor.

Com o osciloscópio para computador, da marca *Microhard*, foi possível acompanhar o funcionamento do reator através de medições elétricas realizadas na alimentação primária. Através do Canal A foi possível acompanhar a forma de onda referente à voltagem e através do Canal B, indiretamente foi possível acompanhar a forma de onda da corrente, medida através da queda de potencial sobre uma resistência ligada em série com a saída do transformador variável.

Figura 19 – Esquema representativo da fonte elétrica e do sistema de medidas elétricas. 1) Transformador variável; 2) Transformador; 3) Resistência; 4) Osciloscópio para PC; 5) Computador; 6) Capacitor; 7) Indutor Externo; 8) Ponteira para medição de corrente; 9) Ponteira de alta tensão; 10) Tocha de plasma e 11) Osciloscópio.



Fonte: Autor.

3.2.3 Produção de negro de carbono

A Figura 20 mostra a câmara utilizada no processo de pirólise. A câmara é composta por um tubo de 50 cm de comprimento e diâmetro de 60 mm, contendo em uma das extremidades um sistema de troca de calor utilizando aletas metálicas soldadas ao tubo central. Sobre o mesmo foram dispostos, em duas laterais do retângulo formado pelas aletas, ventiladores “cooler” convencional para computadores. Na extremidade que possui o trocador foi conectada a tocha de plasma.

O C_3H_8 foi injetado dentro da região de plasma (Figura 18), passando diretamente pela região da descarga. Após o processo de pirólise, o carbono formado é arrastado pelo fluxo do gás pelo interior da câmara, depositando-se nas paredes da mesma e sobre uma malha de metal disposta na extremidade inferior (Figura 20). O crescimento do negro de carbono ocorre de forma livre no interior da câmara de pirólise.

As condições experimentais adotadas para as vazões do N_2 e do C_3H_8 foram controladas através de rotâmetros e são mostradas na Tabela 5. Os experimentos foram mantidos durante 15 min e realizados em

duplicatas a fim de coletar material suficiente para análises posteriores, totalizando 4 amostras. Foi utilizada somente a geometria sem ponta para o EB durante a produção do negro de carbono.

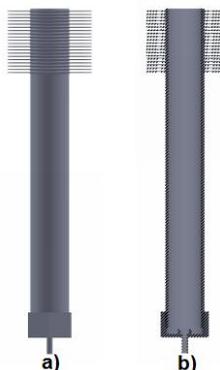
Tabela 5 – Condições experimentais adotadas durante a produção das amostras de negro de carbono.

	AM1*	AM2*	AM3*	AM4*
$N_2 (L.min^{-1})$	15	25	25	15
$C_3H_8 (L.min^{-1})$	1	1	2	2

*Testes realizados com eletrodo bastão

Fonte: Autor.

Figura 20 – Câmara utilizada no processo de pirólise. A tocha de plasma foi acomodada na parte superior da câmara, junto ao trocador de calor. a) Vista frontal da câmara de pirólise; b) seção transversal da câmara de pirólise.



Fonte: Autor.

3.2.4 Difractometria de Raios-X

A estrutura cristalina do negro de carbono foi avaliada através do uso da técnica de difratometria de Raio-X (DXR) utilizando um Difractômetro *Enraf – Nonius*. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente. O ângulo de difração ($0-2\theta$) foi variado de 10 a 90° em intervalo de 0,05° utilizando radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

3.2.5 Análise morfológica do negro de carbono utilizando Microscopia.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) obtidas neste trabalho foram realizadas utilizando um equipamento *Jeol JSM-6390LV*. As amostras foram suportadas sobre *stubs* (suportes metálicos) de alumínio utilizando cola prata para fixar o negro de carbono sobre os mesmos. Também foram dispersas em acetona e gotejadas sobre placas de silício. Somente as amostras fixadas utilizando cola foram recobertas com ouro para melhorar a condução dos elétrons na superfície do material. Junto às imagens de MEV foi realizada uma análise química elementar qualitativa por Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios X (EDS), selecionando as regiões de interesse.

Os equipamentos utilizados na microscopia de transmissão foram o *JEM 1011*, com voltagem de aceleração máxima de 100 kV e *JEM 2100*, voltagem de aceleração máxima 200 kV. A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) permite obter imagens em níveis atômicos e gerar padrões de difração que apresentam informações sobre a estrutura do cristal. A combinação do padrão de difração (PD) com a imagem geram informações muito valiosas na caracterização dos cristais e seus defeitos. Outro recurso que também pode ser utilizado em MET são as imagens de campo claro (do inglês *Bright Field (BF)*) e de campo escuro (do inglês *Dark Fiel (DF)*).

Para interpretar os padrões de difrações de elétrons foram usados os softwares *Digital Micrograph* versão 3.6.1 da *GATAN* e *JEMS (Java Electron Microscopy Software versão 3.7624U2012)* para calcular as medidas das distâncias interplanares e para executar a simulação dos padrões de difração, respectivamente. Todos os equipamentos pertencem ao LCME/UFSC.

3.2.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite obter dados complementares relacionados ao grau de cristalização em relação às ligações e à configuração dos átomos de carbono na estrutura. Átomos de carbono conjugados e átomos de carbono contendo dupla ligação possuem um sinal no espectro de Raman particularmente forte permitindo a caracterização de microestruturas à base de carbono, desde estruturas desordenadas até estruturas cristalinas.

Os espectros Raman foram coletados utilizando um equipamento *Renishaw*, modelo 2000. Como fonte de radiação foi usada um laser de

Argônio operando com comprimento de onda de 514,5 nm. O feixe de laser foi focado com o auxílio do microscópio utilizando lentes objetivas de 50 vezes. Coletaram-se os espectros na região que compreende 100-3200 cm^{-1} e realizada uma aquisição por amostras com 10 acumulações.

3.2.7 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica permite visualizar a evolução da perda de massa em função da temperatura e a estabilidade térmica do negro de carbono. Os registros foram feitos através de um termo analisador *Shimadzu* TGA-50. A perda de massa foi acompanhada através de uma micro balança. Amostras foram postas em um cadinho de platina e aquecidas da temperatura ambiente até 900 °C com uma rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ sobre um fluxo de ar de 50 mL.min⁻¹.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RESULTADOS

Uma tocha de plasma contendo um eletrodo do tipo EB e outro eletrodo do tipo EC foi desenvolvida e aplicada ao processo de pirólise do C_3H_8 , produzindo ao final negro de carbono e hidrogênio. Neste trabalho somente foi avaliado o negro de carbono gerado, não levando em conta análises dos efluentes gasosos.

A tocha apresentou um funcionamento estável durante os experimentos de pirólise, permanecendo ligada por um período maior do que 30 minutos. Entretanto, a potência aplicada ficou limitada a rede elétrica do laboratório. A tocha apresentou um bom desempenho em diferentes atmosferas gasosas (ar, argônio, CO_2 e N_2). No entanto, somente o N_2 foi utilizado para os experimentos de pirólise, evitando a geração de CO_2 em atmosfera fortemente oxidante. A tocha também funcionou de forma estável utilizando vapor de água arrastado pelo N_2 . Porém, apresentou deterioração do EB após certo período de funcionamento.

Os principais problemas apresentados no modelo da tocha testada estão ligados à vedação em relação à água utilizada para refrigeração.

O banco de capacitor (6 da Figura 19) e o indutor (7 da Figura 19) funcionaram como elementos *ballast* (limitadores de corrente) para a fonte do reator. Sem os limitadores de corrente, ao acionar a tocha de plasma, os disjuntores do laboratório eram desativados automaticamente, por exceder a capacidade de corrente permitida pelos mesmos. Ao adicionar o banco de capacitor e o indutor, ambos ligados em série, este problema deixava de ocorrer, a menos que a alimentação do primário do transformador fosse suficientemente alta o que excederia a corrente permitida pelo disjuntor.

Levando em conta um capacitor como elemento de um circuito AC, a reatância capacitiva é inversamente proporcional ao valor da capacitância. Assim, as variações dos valores de capacitância do banco de capacitor atuaram como limitadores de corrente para a tocha de plasma, onde o aumento do valor de capacitância elevava o valor final de corrente entre os eletrodos da tocha. Com isso, optou-se em utilizar um banco com o máximo valor de capacitância. A associação capacitor e indutor operava como um circuito ressonante em série, permitindo com que fosse fornecida ao sistema a máxima corrente permitida pelo transformador. Desta forma, o efeito *ballast* gerado pelos capacitores

ligados em série na saída do transformador foi essencial para o funcionamento estável da tocha de plasma.

4.2 MEDIÇÕES ELÉTRICAS

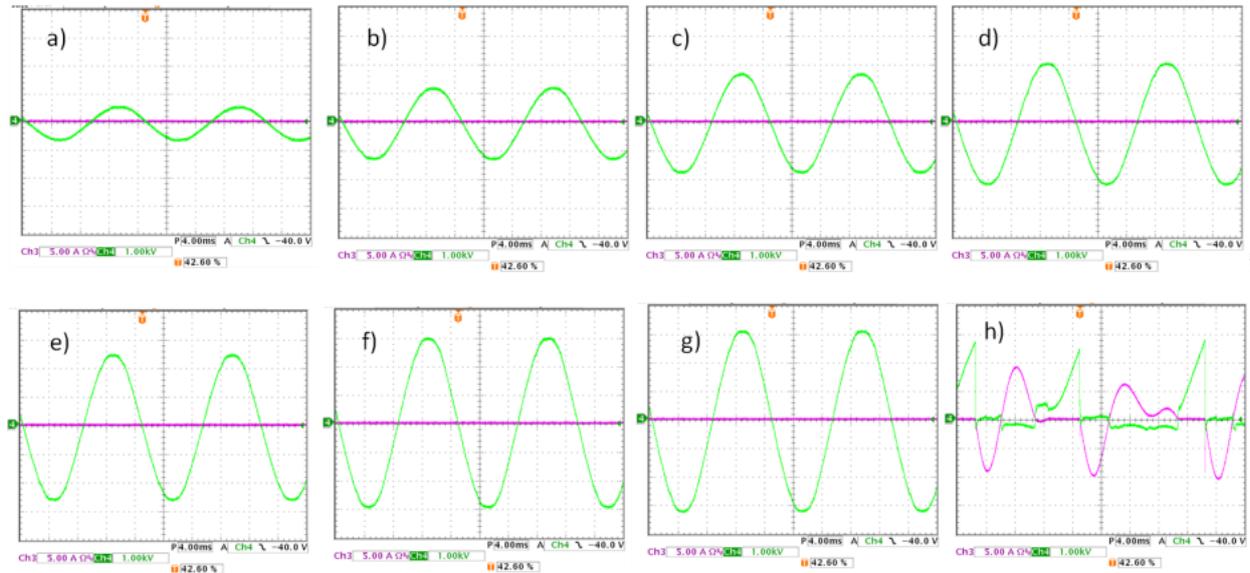
As formas de onda de tensão e corrente foram obtidas somente com N_2 como gás de plasma e com a inserção gradual de C_3H_8 , mantendo-se fixa a vazão de N_2 , como descrito na Seção 3.2.2. Também foram avaliadas duas geometrias diferentes para EB: uma geometria apresentando uma ponta cônica em uma das extremidades e a outra apresentando uma superfície plana (formato de cilindro). A Figura 21 mostra o aumento da tensão de saída do transformador até o instante em que ocorre a ruptura da atmosfera gasosa (formação do arco elétrico entre os eletrodos), originando o plasma. A forma de onda em verde representa a tensão aplicada e a forma de onda em rosa representa a corrente, sendo que a forma de onda da tensão sem carga apresentou a forma senoidal, a mesma da rede elétrica.

As imagens de *a* até *h* apresentadas na Figura 21 são referentes à geometria contendo a ponta cônica e a vazão de N_2 de $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, pois em todos os experimentos o perfil do aumento de tensão até o instante de ruptura do arco, é o mesmo.

A Tabela 6 apresenta os valores referentes às tensões de alimentação do primário do transformador em que ocorreu a formação do arco elétrico, para ambas as geometrias. Somente foram considerados os valores eficazes (RMS) de tensão e corrente, calculados por meio das formas de onda obtidas utilizando o osciloscópio para ambas as medições, tanto no primário quanto no secundário. A queda de potencial após a formação do arco elétrico é maior do que 900 V, como evidenciado na Figura 21, indicando que o sistema pode estar deslocado do equilíbrio termodinâmico.

O uso de uma ponta favoreceu com que ocorresse a formação do arco elétrico com maior facilidade em relação ao uso de uma superfície plana (formato cilindro), pois além do uso de um sistema AC, em que ocorre a formação de campos elétricos alternados não uniformes, a forma puntiforme eleva a concentração de cargas por unidade de área, elevando o valor do campo elétrico nas vizinhanças desta superfície a valores extremamente altos.

Figura 21 - Forma de onda da tensão medida entre os eletrodos da tocha de plasma até o instante em que ocorre a formação do arco elétrico. Todas as imagens foram obtidas utilizando $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . Valores RMS a) 452V – 103mA; b) 909 V – 98,8 mA; c) 1,25 kV – 111 mA; d) 1,54 kV – 108 mA; e) 1,85 kV – 120 mA; f) 2,15 kV – 121 mA; g) 2,31 kV – 109 mA e h) 842 V – 4,69 A.



Fonte: Autor.

Tabela 6 – Valores RMS da alimentação primária em que ocorreu a formação do arco elétrico na tocha de plasma. Comparação entre as duas geometrias testadas para o trabalho.

<i>Tensão de alimentação primária do transformador (V)</i>		
Vazões de N ₂ (L.min ⁻¹)	EB contendo ponta cônica	EB contendo superfície plana
10	>200	>200
15	180	>200
20	190	>200
25	>200	>200

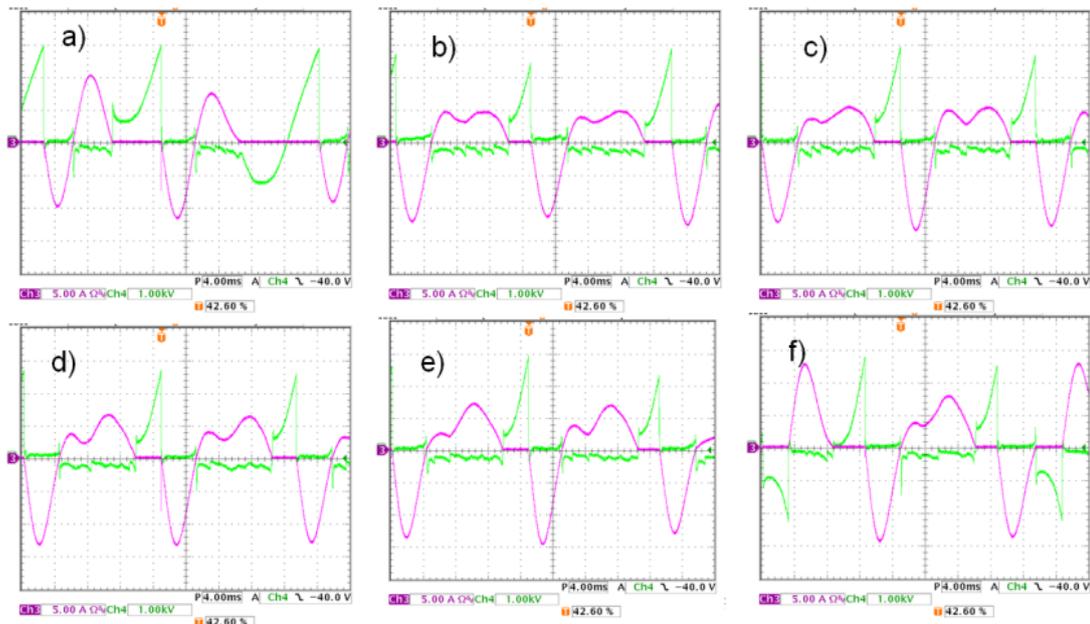
Fonte: Autor.

O uso do EB contendo uma ponta mostrou-se desfavorável devido à alta erosão provocada no eletrodo durante a pirólise em comparação com o EB contendo a forma cilíndrica, pois a ponta é gerada através da remoção de material da extremidade do eletrodo até o instante em que se obtêm a forma desejada. Sendo assim, optou-se em utilizar o EB cilíndrico, sem possuir uma ponta, pois apresentou uma menor erosão na superfície após o uso.

Tanto para a geometria de ponta cônica quanto para a superfície plana, as formas de onda medidas através do osciloscópio são semelhantes, gerando o mesmo perfil com valores de tensão e corrente em cada instante. Assim, optou-se mostrar somente uma das imagens geradas. A Figura 22 mostra um exemplo de perfil de onda de tensão e corrente em função do tempo para uma vazão de N₂ de 15 L.min⁻¹. A Figura 23 apresenta as formas de onda da tensão e da corrente para os experimentos utilizando propano. Neste caso, manteve-se a vazão do N₂ constante elevando-se gradualmente as vazões do C₃H₈. O perfil para as formas de onda é muito semelhante em todos os casos estudados, mesmo aqueles onde se injetou C₃H₈, o que sugere a ocorrência do mesmo regime de plasma em todas as situações.

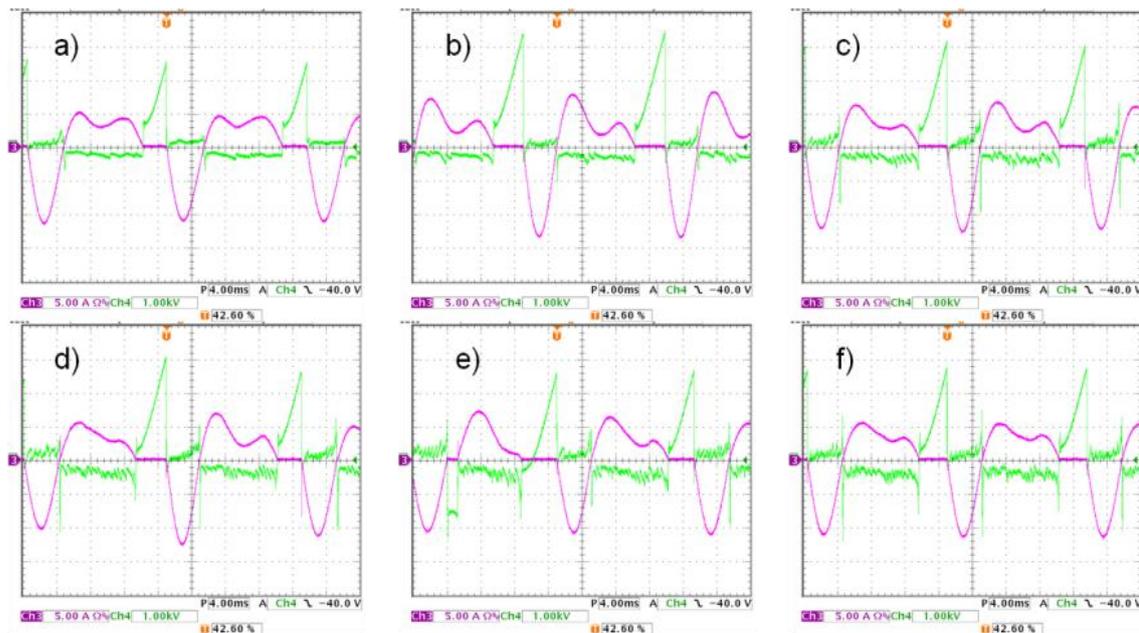
A partir de certo valor de tensão de alimentação, há o aparecimento de uma assimetria na corrente (Figura 22 e 23). Esta assimetria pode ser atribuída à assimetria na geometria dos eletrodos. O eletrodo EB possui uma área transversal menor e uma temperatura maior, comparado com o eletrodo EC. Também, o ombro no sinal de semiciclo positivo da corrente, sugere que o armazenamento de energia pelo banco de capacitor é maior no semiciclo positivo (Kuo, Koretzky e Orlick, 1999). Este efeito foi verificado em todos os experimentos.

Figura 22 – Formas de onda tensão e corrente com o tempo para a tocha em funcionamento com uma vazão de N_2 de $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Valores RMS: a) $1,03 \text{ kV} - 4,87 \text{ A}$; b) $664 \text{ V} - 5,40 \text{ A}$; c) $638 \text{ V} - 5,71 \text{ A}$; d) $608 \text{ V} - 5,82 \text{ A}$; e) $576 \text{ V} - 6,03 \text{ A}$; f) $727 \text{ V} - 6,48 \text{ A}$. Eletrodo com geometria de superfície plana.



Fonte: Autor.

Figura 23 – Formas de onda tensão e corrente com o tempo para a tocha em funcionamento com uma vazão de N_2 de $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e as respectivas vazões de C_3H_8 : 0; 0,2; 0,6; 1,0; 1,2; 1,5; 2,0e $2,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Valores RMS: a) 635 V – 5,10 A; b) 866 V – 5,47 A; c) 798 V – 5,58 A; d) 732 V – 5,22 A; e) 708 V – 5,11 A; f) 738 V – 5,15 A. Eletrodo com geometria de superfície plana.



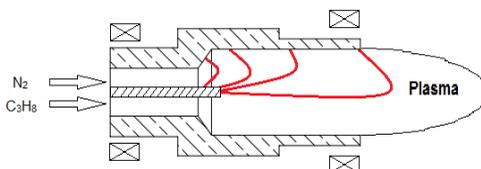
Fonte: Autor.

Durante o decorrer do experimento, observou-se diversos sinais harmônicos da tensão e da corrente na tela do osciloscópio, indicando instabilidade na descarga gerada. Ao observar-se internamente no EC com o auxílio de uma máscara com filtro para luminosidade e com a tocha em funcionamento, verificou-se a existência de diversas descargas elétricas secundárias no interior do EC. Estas descargas se estendem desde a extremidade de EB até a borda extrema do EC, empurradas pelo fluxo do gás, como representado na Figura 24. Em ambas as geometrias as descargas rotacionaram, sendo este efeito ligado com a dinâmica do gás no interior do canal e o uso de campos magnéticos externos.

O osciloscópio para computador foi útil na coleta de informações de tensão e corrente referentes à alimentação no primário. Durante os experimentos verificou-se que a forma da onda da tensão medida no resistor *shunt* (3 da Figura 19) é muito semelhante à forma de onda medida para a corrente passando entre os eletrodos, mostrado na Figura 25.

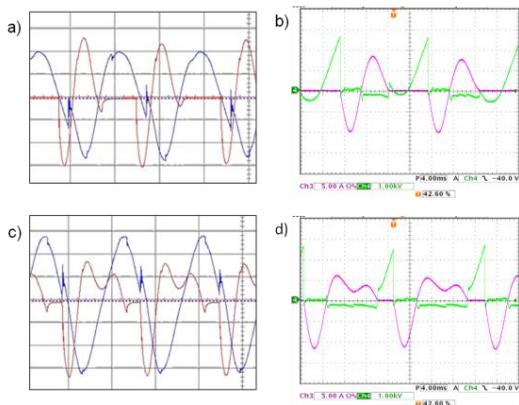
Também observa-se na Figura 25 que não há nenhuma semelhança entre as formas de onda relacionadas às tensões do primário e entre os eletrodos. Entretanto, a relação entre os valores da tensão medida sobre o resistor *shunt* e os valores de corrente entre os eletrodos, mostrados nas Tabelas 7 e 8, apresentaram um fator comum entre eles, independentemente da vazão do N_2 utilizada.

Figura 24 – Representação esquemática das diversas descargas formadas no interior do EC. As descargas são representadas pelas linhas vermelhas.



Fonte: Autor.

Figura 25 – Comparação entre as formas de onda medidas no resistor *shunt* (vermelho) com as formas de ondas da corrente entre os eletrodos da tocha (rosa). As formas de onda de tensão são apresentadas na cor azul e verde. As imagens a) e c) são referentes as informações coletadas com o osciloscópio para computador e as imagens b) e d) referentes as coletadas com o osciloscópio *Tektroniks*.



Fonte: Autor.

Os dados reportados nas Tabelas 7 e 8 nos levam a interpretação de que os valores de correntes fornecidos para a tocha não estão intimamente ligados com os valores de vazão de N_2 . Porém, a razão entre os dois valores apresentou um fator de multiplicação que pode ser levado em consideração para que se tenha uma idéia da corrente que circula entre os eletrodos, sem necessitar do uso de equipamentos mais sofisticados, além da redução dos riscos do operador frente à parte de alta tensão do sistema.

Apesar das diferentes condições de vazões utilizadas nos experimentos elétricos, à semelhança entre as formas de onda de tensão e corrente (Figuras 22 a 23) indicam que o regime de plasma gerado permanece o mesmo. Entretanto, as características VI da tocha mostraram diferentes comportamentos para cada vazão e geometria do eletrodo como mostrado nas Figuras 26 e 27.

Tabela 7 – Razão entre a corrente medida entre os eletrodos (I_2) com a tensão medida no resistor *shunt* (V_B). Valores representados com seus respectivos desvios padrões. Geometria do eletrodo ponta cônica.

<i>Vazões</i> N_2	I_2/V_B	
10 L.min ⁻¹	0,0755	± 0,0015
15 L.min ⁻¹	0,0746	± 0,0052
20 L.min ⁻¹	0,0748	± 0,0035
25 L.min ⁻¹	0,0754	± 0,0091
Média	0,0751	± 0,0047

Fonte: Autor.

Tabela 8 – Razão entre a corrente medida entre os eletrodos (I_2) com a tensão medida no resistor *shunt* (V_B). Valores representados com seus respectivos desvios padrões. Geometria do eletrodo com superfície plana.

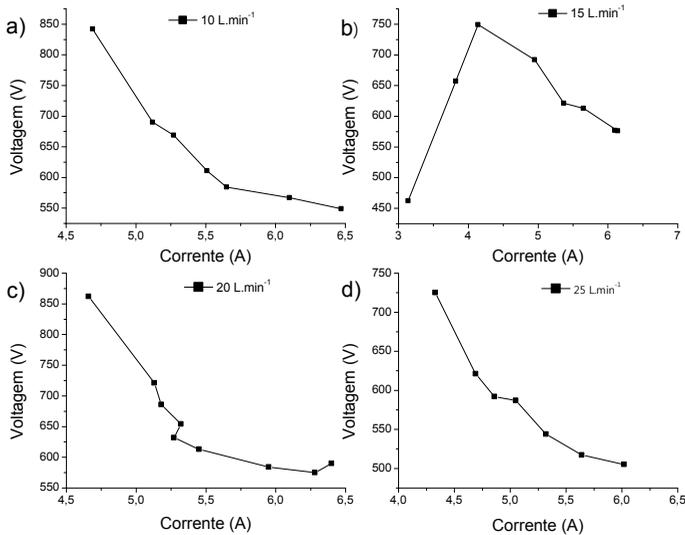
<i>Vazões</i> N_2	I_2/V_B	
10 L.min-1	0,0735	± 0,0014
15 L.min-1	0,0742	± 0,0027
20 L.min-1	0,0720	± 0,0021
25 L.min-1	0,0751	± 0,0016
Média	0,0739	± 0,0019

Fonte: Autor.

Em todos os casos tem-se uma faixa de valores de tensão em que o comportamento de resistência diferencial negativa é evidenciado (característica descendente da curva V vs I). Todavia, na situação da Figura 26b, para valores baixos de corrente, verificam-se baixos valores de tensão. Entretanto, com o aumento da corrente, ocorre um rápido aumento de tensão e, logo em seguida, uma queda. Este comportamento está relacionado com a transição do regime de descarga luminosa para o regime de arco elétrico. Também é possível verificar em algumas imagens o aparecimento de picos momentâneos de corrente. Os mesmo podem estar associados ao aparecimento de micro descargas no interior de EC. Somente o eletrodo contendo geometria de superfície plana

apresentou ambas as características, descendente e ascendente no comportamento VI .

Figura 26 – Curvas representando as características V vs I da tocha de plasma contendo EB com uma ponta cônica. Cada caso é específico para uma determinada vazão de N_2 . Somente o caso b) apresenta um comportamento de aumento da tensão com aumento da corrente. Todos os outros casos apresentaram comportamento descendentes.



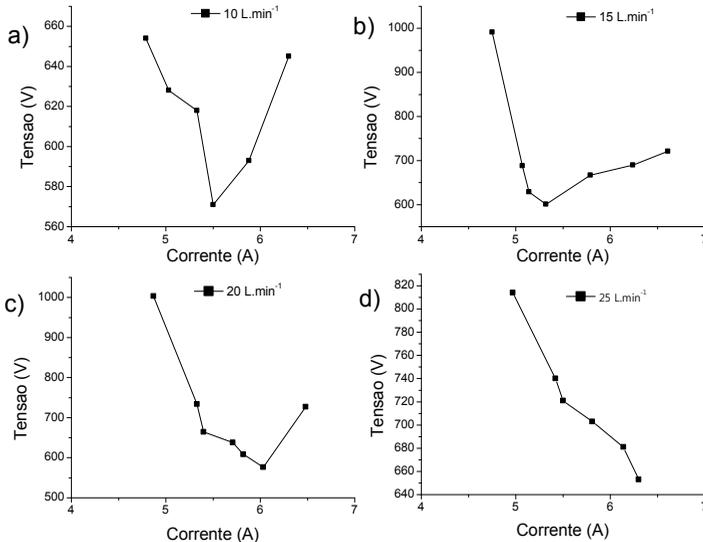
Fonte: Autor.

As características VI apresentadas na Figura 26 indicam a presença de um arco auto estabelecido, no qual o comprimento do arco é limitado pela ruptura do mesmo dentro do EC. Esta zona de ruptura está atrelada a efeitos eletromagnéticos e fluidodinâmicos produzidos internamente no EC e com a geometria de EB. O uso de um degrau na geometria de EC não ocasionou uma limitação no comprimento do arco.

Na Figura 27, observa-se somente o caso *d* apresentou característica unicamente descendente. Todos os outros apresentaram ambas as características. Neste caso, o arco elétrico encontra-se fixo, porém com comprimento menor comparado com os casos apresentados na Figura 27. A diminuição do comprimento do arco elétrico pode estar ligada diretamente as geometrias do EB e do EC, as quais estão

relacionadas diretamente na produção e no número de descargas geradas dentro do canal.

Figura 27 – Curvas representando as características V vs I da tocha de plasma contendo EB com a superfície plana. Cada caso é específico para uma determinada vazão de N_2 . Somente o caso d apresentou uma característica descendentes, todos os outros casos apresentaram ambas as características.



Fonte: Autor.

Para fins de discussão, será considerado o EB contendo a superfície plana. Nessa geometria, seccionando axialmente um cilindro, tem-se a formação de um retângulo (Figura 24). Levando em conta o efeito de acúmulo de campo elétrico, provocado nas bordas de um material condutor, todo o perímetro da extremidade pode se tornar um local possível para a formação da descarga (Figura 24). Sendo assim, haverá a formação de um número maior de descargas internamente de EC, devido à maior área disponível para a sua formação, comparado com a ponta cônica. Contudo, para um maior entendimento seria necessário utilizar técnicas de imagem que forneçam maiores informações que possibilitem a elucidação do problema.

Em todos os casos presenciavam-se elevadas quedas de potenciais após a formação do arco elétrico na tocha de plasma variando na faixa

entre 900 e 2800 V. Estas elevadas quedas de potenciais, contendo valores de corrente não superior a 7 A, evidenciam a presença de um regime de arco elétrico transitando entre um arco não térmico e um arco térmico (Roth, 1995).

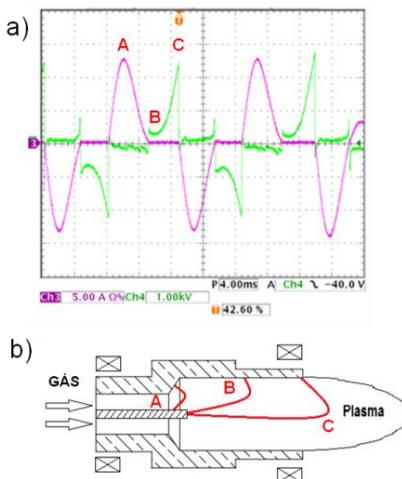
Além disso, com a ajuda da máscara com filtro para luminosidade, foi possível visualizar que as descargas deslizam no interior do canal do EC empurradas pelo fluxo do N_2 .

Este comportamento é típico de um tipo de descarga denominada descarga deslizante (do inglês *gliding-arc*). Este tipo de descarga combina uma densidade de elétrons, corrente e potência, todos relativamente elevados, típicos de plasma térmico, junto com uma temperatura relativamente baixa e elevados campos elétricos, típicos de plasma frio (*non-ETL*). Esta descarga consiste na transição periódica auto acionada de um arco térmico a pressão atmosférica (3000-5000K), movido pelo fluxo do gás entre dois eletrodos (sendo a forma mais típica eletrodos divergente), produzindo uma descarga fora do equilíbrio. Durante a transição, o plasma esfria rapidamente para temperaturas do gás em torno de 1000K ou menores, enquanto que os elétrons possuem uma temperatura que pode chegar a 1 eV, temperaturas vibracionais em torno de 3000-5000K e uma densidade de elétrons permanecendo em níveis de plasma térmico (Cheng, Tao, Jiayu *et al.*, 2012; Fridman, 2004; Kalra, Gutsol e Fridman, 2005; Zhao, Liu, Li *et al.*, 2014).

De modo geral, a evolução da descarga *gliding-arc* pode ser descrita da seguinte maneira: normalmente a descarga forma-se inicialmente em uma região onde a distância entre os eletrodos é pequena. Nestas regiões tem-se elevados valores para o campo elétrico. Em um tempo muito pequeno, a corrente eleva-se para o valor máximo, enquanto a voltagem cai para quase zero. Se a força do gás passando é forte o suficiente, então a descarga é empurrada, movendo-se sobre a superfície dos eletrodos divergentes e sendo alongada. Este alongamento da descarga leva a um aumento na resistência do arco, resultando em um aumento da voltagem e o decréscimo brusco da corrente. O comprimento do arco esta relacionado com a capacidade de potência que a fonte elétrica pode fornecer. O arco continua sendo alongado até o instante onde a potência suprida pela fonte é insuficiente para balancear a perda de energia com as vizinhanças. Assim o arco é esfriado e finalmente extingue-se. Nesse ponto a descarga auto inicia em um novo ciclo, como descrito anteriormente (Kalra, Gutsol e Fridman, 2005; Moreno-Couranjou *et al.*, 2009).

A Figura 28 apresenta um esquema da evolução da descarga, operando no regime de *gliding-arc*, dentro da tocha de plasma desenvolvida neste trabalho.

Figura 28 – Representação esquemática da evolução da descarga no regime *gliding-arc* gerado pela tocha de plasma utilizando 15 L.min^{-1} de N_2 e geometria do eletrodo EB com superfície plana. a) Forma de onda tensão e corrente; b) Esquema representando os pontos descritos na imagem anterior.



Fonte: Autor.

Primeiramente, a ruptura do arco ocorre na região com menor distanciamento entre os eletrodos (ponto A). Neste ponto temos um máximo de corrente, porém a voltagem cai significativamente. O fluxo do gás empurra a descarga formada começando seu alongamento e no instante da inversão de polaridade, inicia a descarga do capacitor (ponto B), elevando-se a tensão e comprimento da descarga na tocha. O aumento do comprimento da descarga é acompanhado pelo aumento da resistência do arco. Conseqüentemente ocorre um aumento da tensão até o máximo permitido pela potência da fonte utilizada (ponto C). Nesta região a descarga elétrica se extingue e recomeça um novo ciclo. Este fenômeno é evidenciado em ambos os ciclos, positivo e negativo, apresentados na Figura 28.

Nesta situação também é necessário o uso de técnicas de imagem para visualização do comportamento da descarga no interior do eletrodo

e técnicas espectroscópicas para obter parâmetros relacionados com o plasma.

4.3 PIRÓLISE DO PROPANO

Para os experimentos de pirólise mantiveram-se as condições elétricas de alimentação constantes. Assim, garante-se que o plasma gerado esteja na mesma condição em todos os experimentos.

Nos experimentos em que havia a presença de oxigênio, ocorreu a combustão, não gerando carbono sólido. Apesar desta evidência, a tocha de plasma mostrou-se um ótimo aparato para sistemas de combustão assistida ou sistemas com potências elétricas menores para geração de dispositivos térmicos, com elevadas eficiências na geração de calor aplicado em sistemas de convecção forçada (Korolev, Frants, Landl *et al.*, 2012).

A fonte elétrica foi mantida com uma alimentação primária de 170 V, pois em tensões menores o funcionamento da tocha ficou limitado e instável e em tensões maiores ocorreu um aquecimento excessivo do transformador variável e desligamento do disjuntor. Foram coletados os valores de corrente antes (I_1) e depois (I_2) do transformador variável com o auxílio de um multímetro digital com capacidade para medir corrente elétrica AC RMS. Estes reportados na Tabela 9.

A corrente medida antes do transformador variável é referente à corrente fornecida pela rede elétrica e a corrente medida após o transformador variável corresponde a corrente fornecida ao transformador de alta tensão. A potência fornecida para a tocha não modificou consideravelmente durante a realização dos experimentos, evidenciada pela pequena oscilação nos valores de corrente na alimentação. Contudo, para determinar a potência real aplicada ao sistema faz-se necessário integrar toda a curva de corrente e tensão em um determinado intervalo. Todavia, estes valores não são reportados neste trabalho. Somente foram considerados valores RMS.

Tabela 9 – Valores de corrente antes (I_1) e depois (I_2) do transformador variável. Tensão de alimentação no primário mantida constante em 170 V.

	AM1		AM2		AM3		AM4	
	I_1	I_2	I_1	I_2	I_1	I_2	I_1	I_2
Valores de corrente medidos (A)	40	54	39	56	40	54	39	55
	39	55	39	55	39	55	41	61
	38	55	38	55	40	55	37	53
					39	55	38	55

Fonte: Autor.

Ao final de todos os experimentos, observou-se a formação de uma estrutura de carbono na extremidade do EB. A Figura 29 mostra o material carbonáceo formado axialmente a partir na extremidade do eletrodo. Este material carbonáceo possui uma consistência dura, com uma coloração acinzentada em sua superfície. Seu crescimento ocorreu em uma região de elevada temperatura e elevados campos elétricos, ambas as condições contribuíram para a formação de um material com maior grau de grafitação. Não realizou-se nenhuma caracterização em relação a este carbono. Porém, verificou-se que com o mesmo dispositivo foi possível produzir mais de uma estrutura distinta de carbono sólido, fato que pode ocorrer ao se utilizar sistemas de plasma contendo arcos não térmicos (Moreno-Couranjo *et al.*, 2009).

Figura 29 – Imagem mostrando o material de carbono sólido depositado na extremidade do eletrodo EB após cada experimento.



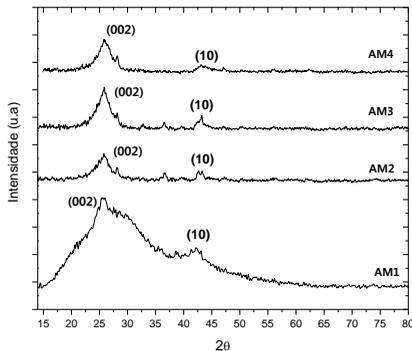
Fonte: Autor.

4.4 CARACTERIZAÇÕES DO NEGRO DE CARBONO

4.4.1 Difração de Raios-X

A Figura 30 mostra os difratogramas obtidos para as quatro amostras de carbono. O perfil dos difratogramas é reportado como sendo típico de estruturas de carbono turbostrático, entre cristalino e amorfo. Uma matriz contendo domínios quase cristalinos, que podem ser denominados cristalitas ou nanocristalitas (Aomoa *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2007; Moreno-Couranjou *et al.*, 2009; Ungár, Gubicza, Ribárik *et al.*, 2002; Ungár, Gubicza, Tichy *et al.*, 2005). O pico de maior intensidade está associado à reflexão no plano tridimensional hkl [002], apresentando-se com seu centro em torno de 26° . Também há o aparecimento de outro pico largo com baixa intensidade em torno de 43° . Este pico está associado a reflexões bidimensionais hk no plano [10]. Nesta região há uma indistinguibilidade entre os planos [100] e [101], por isso o mesmo apresenta-se com uma banda alargada, indicando a presença de estruturas desordenadas (Franklin, 1951; Liu, Hong, Feng *et al.*, 2014; Milev, Wilson, Kannangara *et al.*, 2008; Yuan, Hong, Wang *et al.*, 2014).

Figura 30 – Difratogramas das amostras do negro de carbono. Perfil típico de carbono turbostrático.



Fonte: Autor.

Durante a produção da amostra AM1 um anteparo metálico foi disposto a uma distância da zona de plasma, a fim de produzir um bloqueio para o fluxo do gás e coletar o material sólido. Entretanto, não

se mostrou eficiente para este objetivo. Contudo, o mesmo interferiu na formação do carbono sólido no interior da câmara e isto é evidenciado pelo perfil do difratograma mostrado na Figura 30, contendo o pico de maior intensidade alargado sobrepondo-se a outros picos. No entanto, ainda é possível verificar um pico associado ao plano bidimensional [10]. O perfil para esta amostra sugere que a estrutura formada possui um grau de grafitação menor, comparado com as outras amostras.

A Tabela 10 reporta os dados calculados para os espaçamentos d_{002} entre as camadas empilhadas dos microcristalitos do tipo grafite, o tamanho médio do cristalito no plano basal L_a e o tamanho médio do cristalito na direção do empilhamento, L_c . O valor para d_{002} é calculado utilizando o valor do ângulo referente ao pico de maior intensidade (reflexão no plano [002]) através da equação de *Bragg*. Os tamanhos médios dos cristalitos no plano (L_a) ou na direção do empilhamento (L_c) são calculados utilizando a Equação de *Scherrer*. Os valores de L_c são determinados a partir da reflexão no plano [002] e os valores de L_a a partir da reflexão [10]. Os valores do fator de forma, utilizados na equação de *Scherrer*, para L_a foram de 1,89 e para L_c 0,89 (Cuesta, Dhamelincourt, Laureyns *et al.*, 1998; Gruber, Zerda e Gerspacher, 1994; Milev *et al.*, 2008).

Tabela 10 – Valores calculados a partir dois difratogramas das amostras de carbono.

<i>Amostras</i>	d_{002} (Å)	L_a (nm)	L_c (nm)
AM1	3,481	2,76	0,588
AM2	3,468	12,75	2,558
AM3	3,460	16,01	2,994
AM4	3,436	8,193	2,856

Fonte: Autor.

O grau de grafitação das estruturas de carbono é inverso ao espaçamento d entre as camadas (Zhao *et al.*, 2011). Comparando com o valor reportado para o grafite $d_{002} = 3,354$ Å, todos os materiais gerados possuem distâncias d_{002} superiores. Porém, os valores em todos os materiais mantiveram-se próximos, indicando uma semelhança em sua estrutura geral e em seu grau de grafitação. O elevado afastamento leva a uma menor densidade no empilhamento das camadas e conseqüentemente, uma menor cristalinidade na direção L_c . As camadas estão paralelas, mas sua orientação mútua nas direções dos planos é aleatória (Tuinstra e Koenig, 1970).

Os valores reportados para L_a e L_c referentes à AM1 mostram que a mesma possui um alto grau de amorfismo, sendo composta de cristalitos com tamanhos no plano basal ($< L_a$) muito reduzidos e com pequena densidade no empilhamento das camadas de carbono ($< L_c$). Este elevado grau de amorfismo está relacionado com a disposição do anteparo de metal disposto no interior da câmara antes do experimento. A amostra AM4 também possui cristalitos com tamanhos menores na direção L_a . Entretanto, possui um maior grau de empacotamento na direção de L_c , com um valor comparável aos das outras amostras produzidas neste trabalho.

Os maiores valores de L_a são reportados para as amostras AM2 e AM3, indicando que o negro de carbono gerado nestas condições possui cristalitos com as maiores extensões, fato que pode estar ligado com a temperatura em que o material foi produzido na zona de plasma. As vazões dos gases N_2 e C_3H_8 geram diferentes gradientes de temperatura no interior do canal de plasma para cada situação e diferentes taxas de nucleação na formação do negro de carbono. A amostra AM2 apresentou menor comprimento na direção de L_c comparado com AM3 e AM4.

4.4.2 Espectroscopia Raman

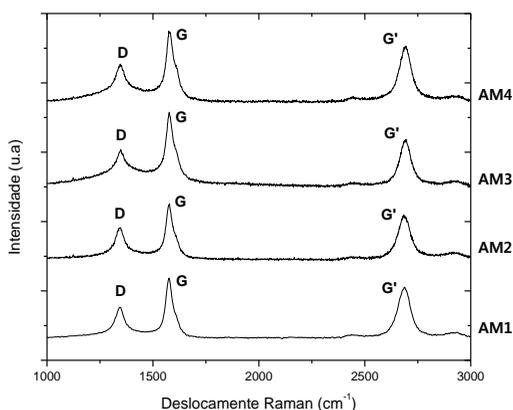
Os espectros de Raman obtidos para as amostras de carbono são apresentados na Figura 31. Caso somente existisse grafite ordenado, o espectro apresentaria somente uma banda em 1575 cm^{-1} , sendo a mesma deslocada para regiões de maior comprimento de onda quando cristalitos extremamente pequenos estão presentes nas amostras. Já para outros materiais de carbono, os espectros Raman apresentam picos em 1350 e 1575 cm^{-1} (Tuinstra e Koenig, 1970).

Todos os espectros mostram bandas nas regiões 1345 cm^{-1} e 1574 cm^{-1} correspondentemente com as bandas D e G do carbono, respectivamente. Geralmente, para materiais de carbono, picos em torno de 1345 cm^{-1} são associados com a desordem do material de carbono por apresentar uma estrutura aleatoriamente distribuída. A intensidade desta banda é inversamente proporcional ao tamanho do cristalito e serve para estimar o tamanho médio do cristalito na camada superficial de amostras de carbono (Tuinstra e Koenig, 1970).

Os picos em torno de 1574 cm^{-1} estão associados com a natureza gráfica do material de carbono, sendo relacionados com a cristalinidade do material. Assim valores maiores de intensidade

indicam maior grau de cristalinidade para o material (Zhao *et al.*, 2011). A forma destes picos depende do tamanho dos cristaltos (Gruber, Zerdá e Gerspacher, 1994; Nakamizo, Kammereck e Walker Jr, 1974; Ungár *et al.*, 2002; Ungár *et al.*, 2005). Quando há a presença de cristaltos grandes, os picos tornam-se mais finos e deslocam-se para regiões de maior frequência. Conseqüentemente, ocorre o aumento da intensidade da banda G comparada com a banda D (Knight e White, 1989; Ungár *et al.*, 2002).

Figura 31 – Espectros Raman gerados a partir das amostras de carbono sólido.



Fonte: Autor.

Na região de 1600 cm^{-1} ocorre o aparecimento de um ombro nos espectros. Este ombro pode estar associado ao pico D, com uma baixa intensidade. Também está associada com a desordem induzida no cristalito (Caçado, Pimenta, Neves *et al.*, 2004; Jawhari, Roid e Casado, 1995) e sua intensidade relacionada com o tamanho médio do cristalito no plano basal (L_a) e com a energia do laser utilizada. O pico em 2700 cm^{-1} é referente a um modo permitido em Raman de segunda-ordem, ativada pelo processo de dupla ressonância. Geralmente é denominado de G'. Através da análise desta banda é possível estimar o número de camadas de grafeno empilhadas. Materiais de carbono turbostrático apresentam somente um pico nesta região, sendo que deve ser tomado cuidado especial no estudo desta região para estimar o número de camadas empacotadas (Jorio, Dresselhaus, Saito *et al.*, 2011; Jorio, Ferreira, Caçado *et al.*, 2011).

A razão entre as intensidades dos picos D e G (I_D/I_G) fornece um parâmetro que pode ser utilizado para mensurar o grau de desordem, sugerindo a existência de carbono amorfo ou uma baixa cristalinidade (Aomoa *et al.*, 2013; Cançado, Jorio e Pimenta, 2007; Jorio, Ferreira, *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2014), sendo relatada com o inverso do tamanho médio do cristalito no plano basal (L_a^{-1}) através da relação de *Tuinstra* e *Koenig* (Tuinstra e Koenig, 1970; Ungár *et al.*, 2002). Atualmente, o método mais avançado para determinação dos valores de L_a é descrito pela equação 2, que inclui a dependência com o comprimento de onda de excitação do laser (Cançado, Jorio e Pimenta, 2007; Cançado *et al.*, 2004; Jorio, Ferreira, *et al.*, 2011):

$$L_a = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda^4 \left(I_D / I_G \right)^{-1} \quad (2)$$

A Tabela 11 reporta os valores calculados para I_D/I_G e também os valores calculados para L_a utilizando a equação descrita acima. Os valores para a razão I_D/I_G indicam que o material é policristalino com um grau de desordem semelhante em todas as amostras. Entretanto, a amostra AM3 apresentou os menores valores, tanto para I_D/I_G quanto para L_a , sugerindo que a amostra AM3 possui um grau de desordem menor comparado com as outras amostras. Contudo, todas as amostras possuem um alto grau de amorfismo da estrutura dos aglomerados.

Tabela 11 – Valores calculados através dos espectros de Raman obtidos para as amostras de carbono sólido.

<i>Amostras</i>	I_D/I_G	L_a (nm)
AM1	0,518	8,71
AM2	0,572	9,61
AM3	0,514	8,65
AM4	0,555	9,33

Fonte: Autor.

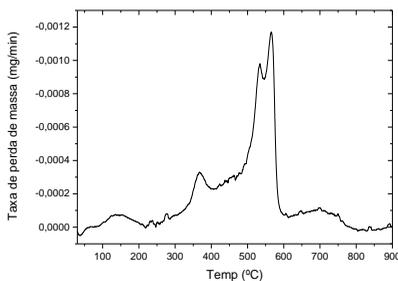
Os valores reportados para L_a são menores, comparados aos valores da Tabela 10; entretanto, possuem valores semelhantes, sugerindo novamente uma estruturação semelhante do material de carbono. Os valores para L_a apresentados na Tabela 10 são calculados a partir da banda [10]. A mesma apresentou uma baixa intensidade com uma largura considerável nas análises de DRX, diminuindo a confiabilidade dos dados obtidos. Também, a análise de Raman é focada

em uma área definida pela incidência do laser utilizado; logo, a intensidade do sinal é atrelada com a orientação dos cristалitos contidos na direção da incidência do laser. Isto não ocorre em análise de DXR, pois a mesma é realizada em um volume total, onde a amostra é pulverizada e o feixe de raios-X é incidido. Assim a reflexão é possível em todas as direções possíveis, pois a resposta está ligada a todas as possíveis orientações dos microcristalitos. Contudo, as técnicas de Raman e DXR são complementares e não equivalentes.

4.4.4 Análise Termogravimétrica

A Figura 32 apresenta o termograma referente à amostra AM1. Nele é possível verificar a presença de cinco perdas de massa significativas, correspondentes às temperaturas: $T_1 = 134,59\text{ °C}$, $T_2 = 367,35\text{ °C}$, $T_3 = 533,96\text{ °C}$, $T_4 = 566,39\text{ °C}$ e $T_5 = 696,59\text{ °C}$. A disposição do anteparo metálico induziu a formação de estruturas de carbono com diferente estabilidade térmica, as quais formam uma mistura de material de carbono contendo diferentes cristalinidades, como verificado na Seção 5.4.1 e 5.4.2.

Figura 32 – Termograma referente à amostra AM1. $N_2 = 15\text{ L.min}^{-1}$; $C_3H_8 = 1\text{ L.min}^{-1}$.



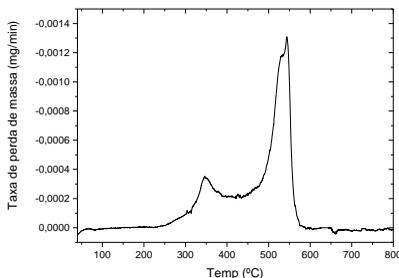
Fonte: Autor.

A perda de massa que ocorre em $134,59\text{ °C}$ possivelmente pode ser devido à presença de compostos orgânicos com pesos moleculares elevados, os quais possam estar adsorvidos sobre o material de carbono. Estes representam 3,50% da perda total de massa. Já a perda de massa que ocorre em $367,35\text{ °C}$ é referente ao carbono amorfo (Shi, Lian, Liao *et al.*, 2000) representando 14,58% da perda total de massa. Já as temperaturas $533,96\text{ °C}$, $566,39\text{ °C}$ são referentes aos materiais de

carbono presentes na amostra AM1 com maior cristalinidade, sendo que representam juntos 57,66%. Em 696,59 °C há uma perda de massa referente ao material de carbono com maior estabilidade térmica, o qual é responsável por 16,689% da perda de massa total analisada.

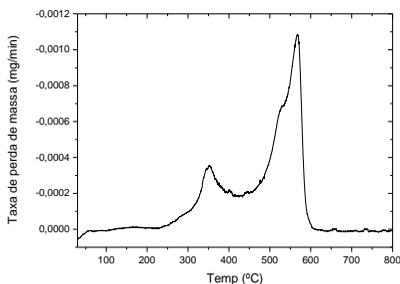
As Figuras 33 e 34 são referentes aos termogramas das amostras AM2 e AM3. Ambas apresentaram somente três perdas de massa significativas, sendo para AM2: $T_1 = 346,11$ °C, $T_2 = 530,40$ °C e $T_3 = 543,72$ °C e para AM3: $T_1 = 350,49$ °C, $T_2 = 529,38$ °C e $T_3 = 567,72$ °C.

Figura 33 – Termograma referente à amostra AM2. $N_2 = 25$ L.min⁻¹; $C_3H_8 = 1$ L.min⁻¹.



Fonte: Autor

Figura 34 – Termograma referente à amostra AM3. $N_2 = 25$ L.min⁻¹; $C_3H_8 = 2$ L.min⁻¹.



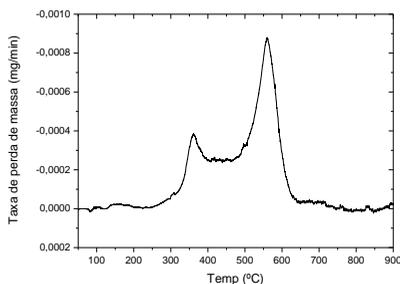
Fonte: Autor.

As três temperaturas de oxidação giram em torno de valores próximos, sugerindo, assim, que ambos os materiais possuem a mesma estabilidade térmica e/ou uma estrutura íntima muito semelhante.

A perda de massa relacionada com a menor temperatura, para ambas as amostras, está relacionada com a presença de carbono amorfo, sendo que para AM2 isto representa 20,92% da perda total de massa e para AM3 24,50%. As outras duas perdas de massa estão associadas com estruturas de carbono termicamente mais estáveis e que de certa forma possuem uma cristalinidade maior comparada com o material que contém a estrutura amorfa. Juntas representam 61,31% da perda total de massa para AM2 e 67,75% da perda total de massa para AM3.

A Figura 35 mostra o termograma referente à amostra AM4. Verifica-se a presença de duas perdas de massa significativas nas respectivas temperaturas: $T_1 = 361,50\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_2 = 559,36\text{ }^\circ\text{C}$. A perda de massa na menor temperatura está relacionada com a presença de carbono amorfo, representando 17,94% da perda total. Diferentemente das amostras anteriores, a amostra AM4 apresentou somente uma única perda de massa em torno de $550\text{ }^\circ\text{C}$, o que sugere certa semelhança na estrutura íntima do negro de carbono, comparada com as anteriores. Além disso, esta perda de massa corresponde 68,90% da perda total de massa analisada.

Figura 35 – Termograma referente à amostra AM4. $\text{N}_2 = 15\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; $\text{C}_3\text{H}_8 = 2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

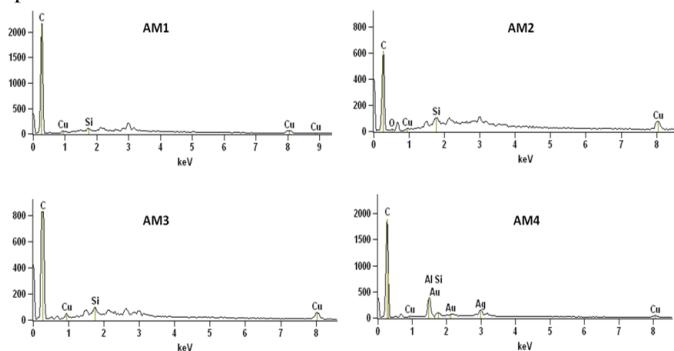


Fonte: Autor.

4.4.3 Microscopia eletrônica

A Figura 36 reporta as análises de EDS referente às amostras de carbono. Esta análise auxilia, de forma qualitativa, a verificar a composição superficial do material. Vê-se que basicamente é formada por carbono, sendo também detectado o aparecimento de cobre, possivelmente oriundo do eletrodo EC, e outros metais provenientes da cola utilizada para suportar o material de carbono sobre o *stub*.

Figura 36 – Análise de EDS referente às amostras de carbono geradas. Esta análise serve como informação adicional sobre a composição superficial do material analisado.



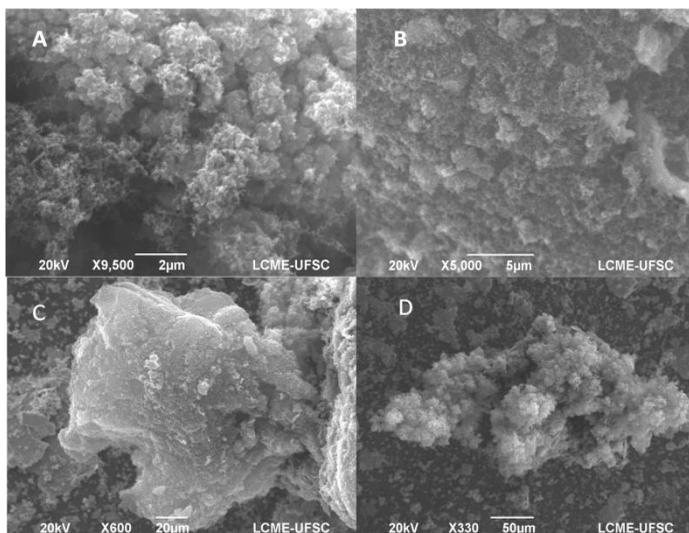
Fonte: Autor.

Com o auxílio da técnica de MEV foi possível avaliar a estrutura dos aglomerados de carbono. As imagens obtidas são mostradas nas Figuras 37 – 41. Todas as amostras apresentaram uma aparência esponjosa contendo estruturas semelhantes a esferas. Além disto, também apresentam estruturas do tipo lamelas empacotadas. Esta estrutura pode ser devido ao empacotamento durante seu armazenamento e transporte. Os tamanhos médios também são variados e, na maioria das vezes, maiores do que 100 μm . O aumento das vazões, tanto de N_2 quanto de C_3H_8 , não provocou mudanças significativas nos tamanhos dos aglomerados de negro de carbono.

Algumas das imagens possuem um contraste, diferenciando o negro de carbono da cola a base de prata utilizada como suporte. O carbono misturou-se junto da cola durante a secagem, um indício de que apesar de possuir aglomerados grandes, sua estrutura íntima se apresenta em um tamanho menor.

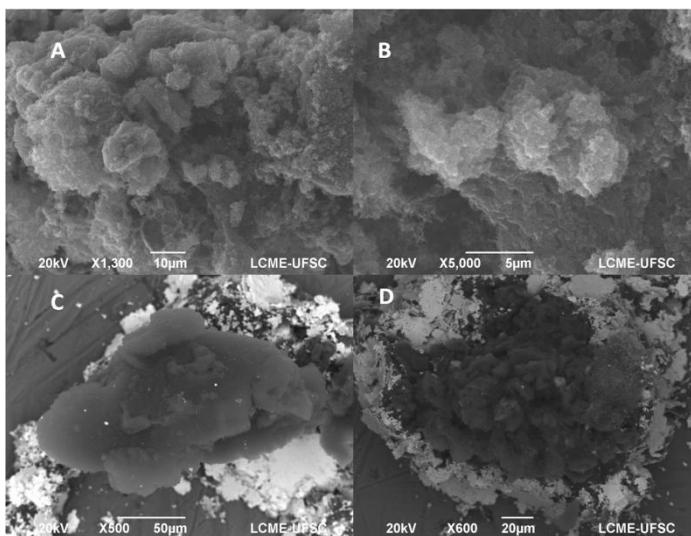
As imagens mostradas na Figura 41 foram preparadas através do gotejamento das amostras, dispersas em acetona com o auxílio de um ultrassom sobre placas de silício. Porém, as mesmas não foram submetidas ao recobrimento com ouro. Este modo de preparo permitiu visualizar a estrutura particular dos aglomerados de negro de carbono.

Figura 37 – Imagens de MEV referentes à amostra AM1. Aglomerados de carbono do tipo lamelas e aglomerados do tipo esponja.



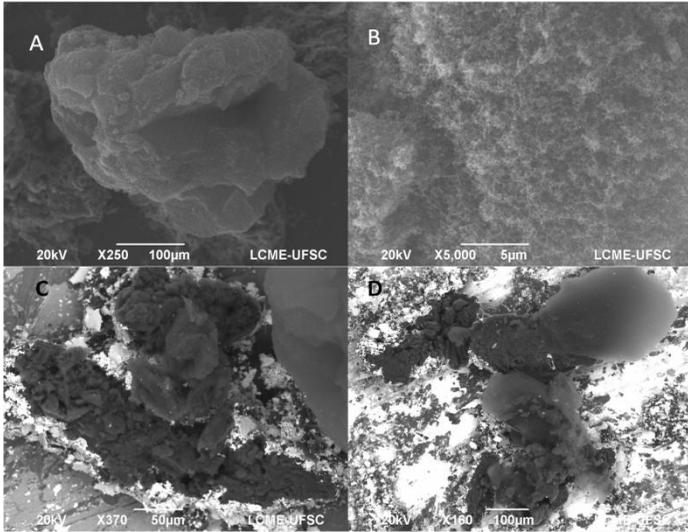
Fonte: Autor.

Figura 38 – Imagens de MEV referentes à amostra AM2. As imagens C e D possuem um contraste para diferenciação entre cola a base de prata e material de carbono.



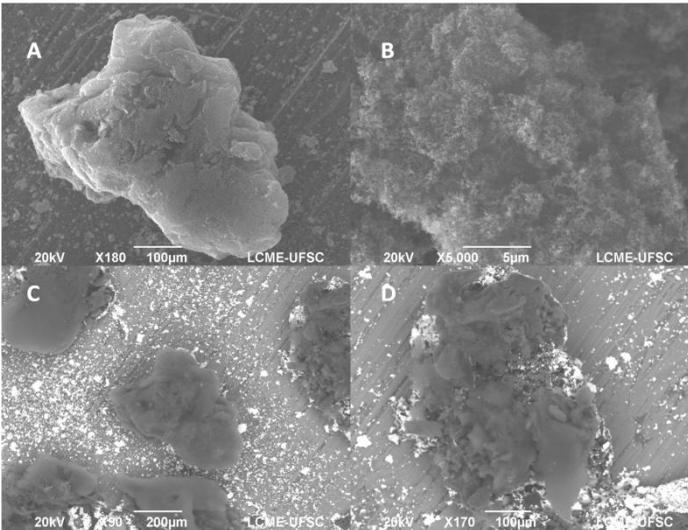
Fonte: Autor.

Figura 39 – Imagens de MEV referentes à amostra AM3. As imagens C e D possuem um contraste que diferencia a cola a base de prata e o material de carbono.



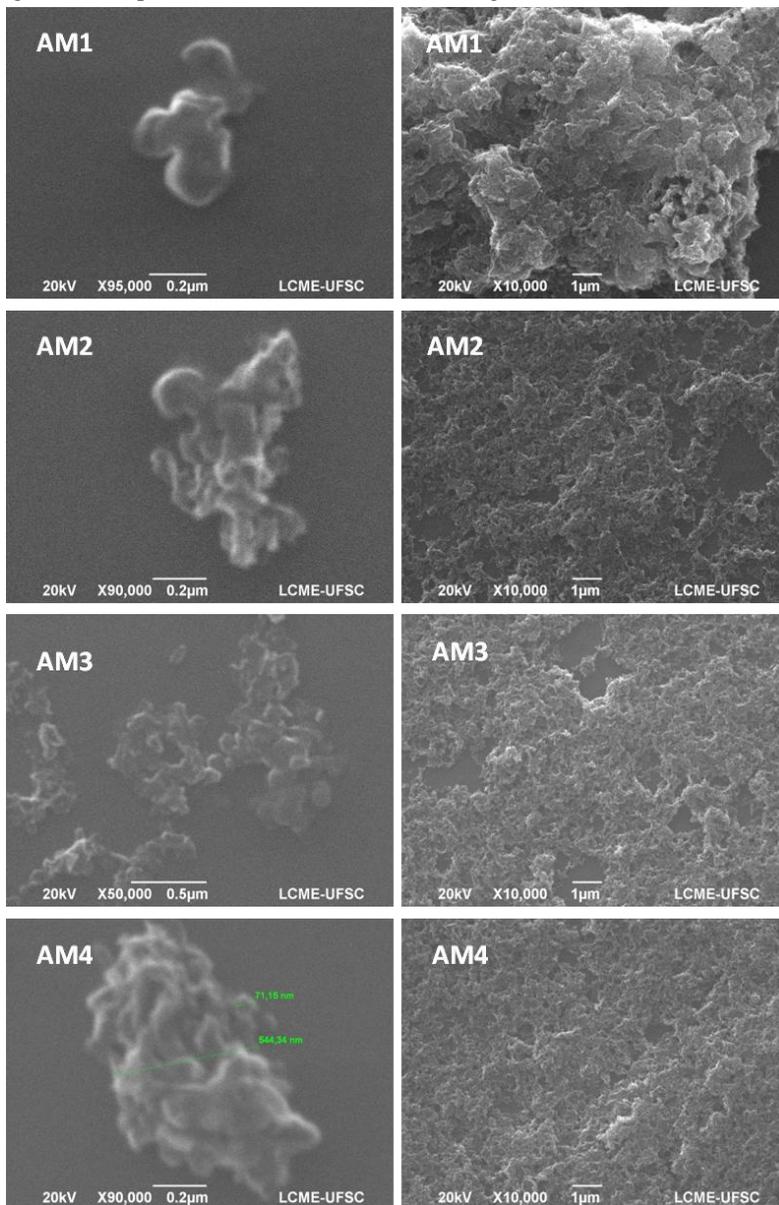
Fonte: Autor.

Figura 40 – Imagens de MEV referentes à amostra AM4. As imagens C e D possuem um contraste que diferencia a cola a base de prata e o material de carbono.



Fonte: Autor.

Figura 41 – Imagens de MEV mostrando os agregados formadores dos aglomerados para todas as amostras de carbono geradas.

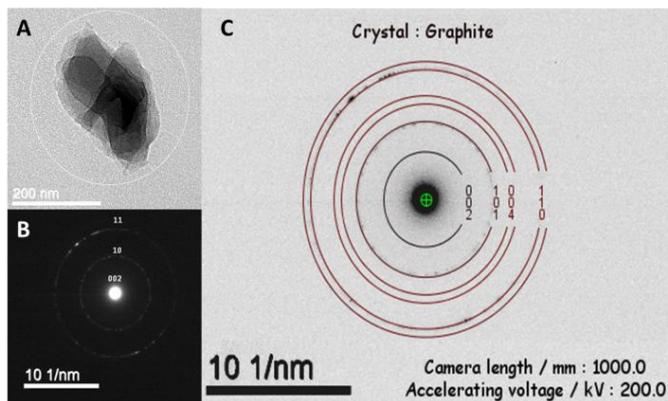


Fonte: Autor.

A Figura 41 mostra que os agregados menores do negro de carbono possuem uma estrutura ramificada, formada de estruturas ainda menores. Estas, por sua vez, possuem uma forma aleatória e desuniforme. Contudo, o material apresenta uma homogeneidade em sua distribuição geral, como mostrado na Figura 41 (coluna da direita). Os aglomerados menores, formadores das partículas maiores, possuem dimensões na escala de nanômetros. Estas imagens corroboram com o fato de que as estruturas lamelares visualizados nas imagens anteriores se formam devido ao empacotamento do material durante o processo de armazenamento e transporte. Movimentos do frasco, utilizado no armazenamento das amostras, favoreceram o empacotamento da mesma. A estrutura global do material apresenta um elevado grau de amorfismo, constatado na Figura 41.

Na Figura 42A vê-se uma imagem de campo claro (BF) do negro de carbono. O círculo em torno mostra a área selecionada para a obtenção do padrão de difração de elétrons (SAED), mostrado na Figura 42B. Os pontos do padrão de difração (PD) estão deslocados, indicando uma desordem no eixo c , ou seja, uma desordem no empilhamento dos planos, resultando em uma falta de seqüência, característico de materiais turbostrático. Na Figura 42B é possível visualizar os anéis de difração referente ao plano tridimensional 002 e aos planos hk 10 e 11. Os anéis mostrados na Figura 47B são fracos e, assim, revelam entidades com dimensões pequenas nas direções consideradas. Também o aparecimento de diversos pontos igualmente espaçados do centro revela a presença de uma estrutura policristalina (De Fonton, Oberlin e Inagaki, 1980; Moreno-Couranjou *et al.*, 2009). Todas as amostras apresentaram o mesmo padrão de difração de elétrons. Como comentado na Seção 4.2.6, foi possível calcular os valores referentes às distâncias interplanares e a simulação do padrão de difração com o auxílio de programas. A Figura 42C mostra o padrão de difração simulado. Os resultados simulados sugerem planos de difração que correspondem com os resultados obtidos com a técnica de DXR apresentada na seção 5.4.1. O valor calculado para o espaçamento interplanar d_{002} , mostrado na Figura 42B, resultou em um valor médio calculado de 3,557 Å. Este valor, por sua vez, confirma os resultados obtidos com DXR e é maior do que o reportado para o grafite (3,35 Å). Os planos sugeridos através da simulação também são verificados nas análises de DXR.

Figura 42 – Padrão de difração de elétrons para a amostra AM2. a) Área selecionada para obter o padrão; b) Padrão de difração gerado contendo as indicações dos planos de reflexão; c) Padrão de difração simulado utilizando o software *JENS*.

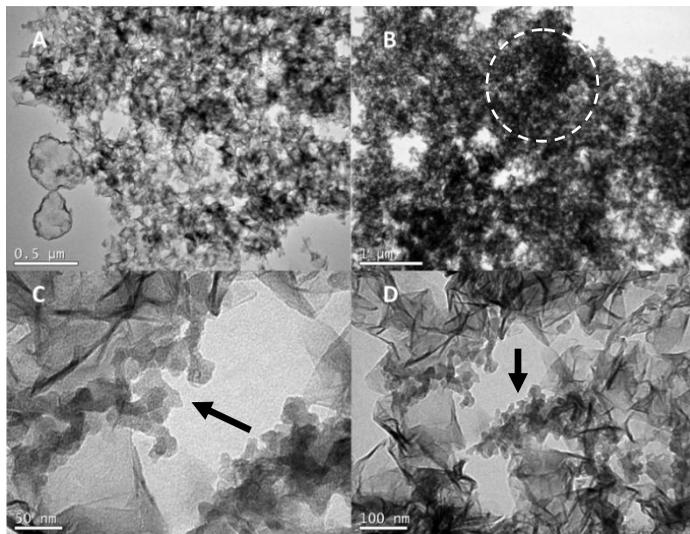


Fonte: Autor.

Com o auxílio da técnica de MET foi possível realizar uma análise mais precisa em relação à estrutura fina das partículas do negro de carbono. As Figuras 43 – 46 mostram as imagens de campo claro (BF) obtidas. Verifica-se que a aparência geral das amostras de negro de carbono é muito semelhante entre si, apresentando uma textura do tipo “folhas de papel amassado” (De Fonton, Oberlin e Inagaki, 1980; Moreno-Couranjou *et al.*, 2009; Oberlin, 1984), independente das condições experimentais adotadas. A aparência de folha amassada foi mais pronunciada nas amostras em que se utilizou a vazão maior de N_2 , fato que pode ter contribuído para um aumento na temperatura e velocidade do jato de plasma. Conseqüentemente, menores taxas de nucleação ocorrem durante a formação dos agregados do negro de carbono e menores tempos de contato com a área reativa do plasma.

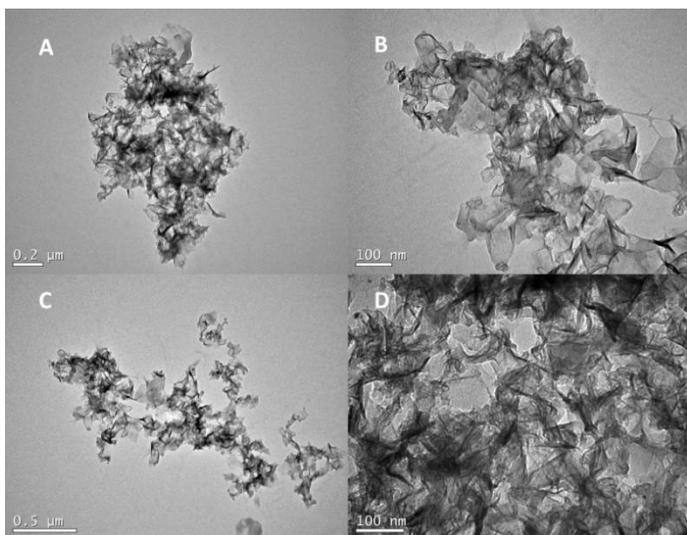
Além da presença deste tipo de estrutura, também foi possível visualizar mais dois tipos distintos de estrutura de carbono; estes, porém, presentes somente nas amostras geradas com as menores vazões de nitrogênio. Um dos tipos de estrutura atua como uma “cola” para o agregado de carbono, bastante presente na AM1 e razoavelmente presente na AM4, apresentando uma textura esponjosa, indicada com um círculo tracejado presente na Figura 43B e 46A.

Figura 43 – Imagem campo claro AM1. Em destaque as diferentes estruturas do negro de carbono.



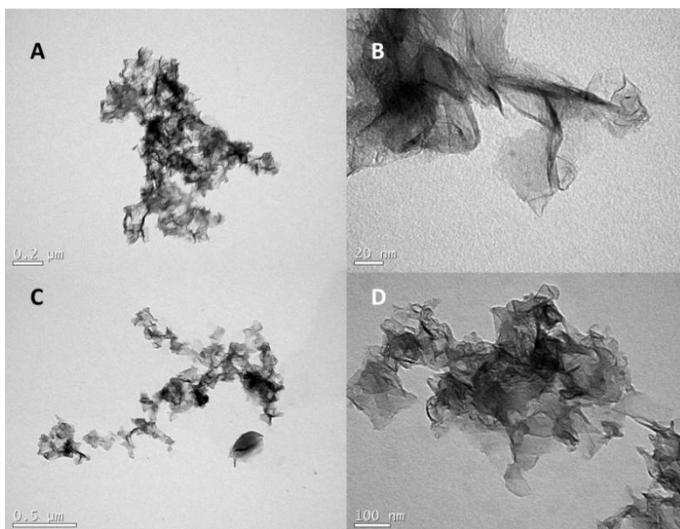
Fonte: Autor.

Figura 44 – Imagem de campo claro AM2. Em destaque estruturas do tipo folha amassada de carbono.



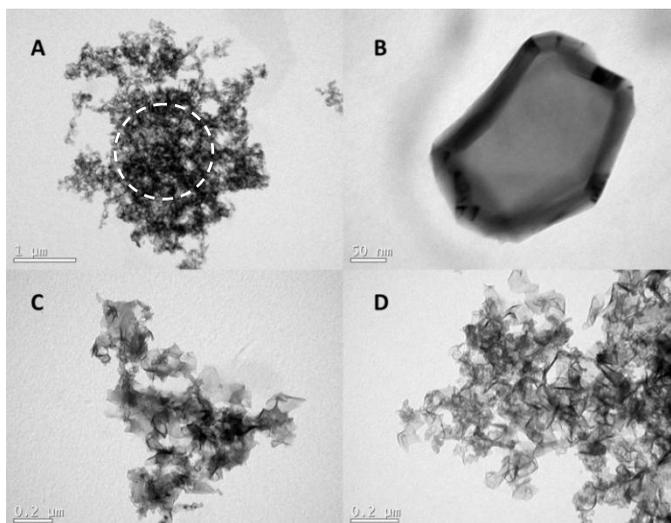
Fonte: Autor.

Figura 45 – Imagem de campo claro AM3. EM destaque estruturas do tipo folha amassada. Na imagem 44B mostra a separação entre as lamelas da estrutura.



Fonte: Autor.

Figura 46 – Imagem de campo claro AM4. Em destaque diferentes estruturas do negro de carbono.



Fonte: Autor.

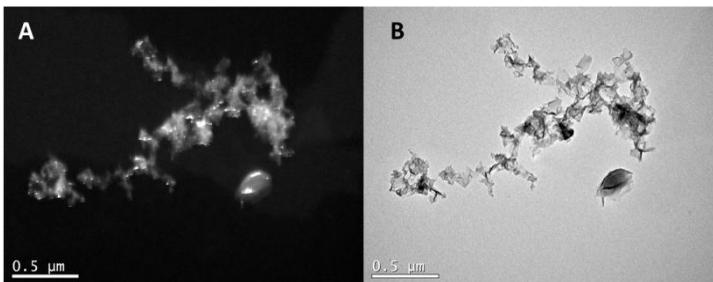
Os maiores tamanhos de agregados encontrados estão justamente presente nestas duas amostras. O outro tipo de carbono presente é típico de negros de carbono relatados na literatura, e podem ser classificados como, negros de carbono ramificados (Baldissarelli *et al.*, 2013; Herd *et al.*, 1993), o qual está indicado com uma seta nas Figuras 43C e 43D.

Ainda nas amostras AM1 e AM4 foram encontradas estruturas de carbono semelhantes a conchas (Figura 43A e 46B), formadas pelo empilhamento de camadas de grafeno com as bordas tensionadas (Figura 45B). Estas, possivelmente, podem ser as unidades formadoras dos agregados maiores após a junção de diversas destas unidades em uma partícula maior. Também se vê na Figura 44B a separação entre as camadas do agregado de negro de carbono.

A Figura 47A mostra a imagem de campo escuro (DF) gerada a partir da imagem de campo claro (BF), mostrada na Figura 46B. As imagens claras e escuras observadas na Figura 47A podem ser atribuídas a padrões de interferência de Moiré. Estes padrões são produzidos a partir de estruturas periódicas semelhantes sobrepostas contendo uma rotação entre si. Estas franjas confirmam novamente a presença de uma estrutura turbostrática.

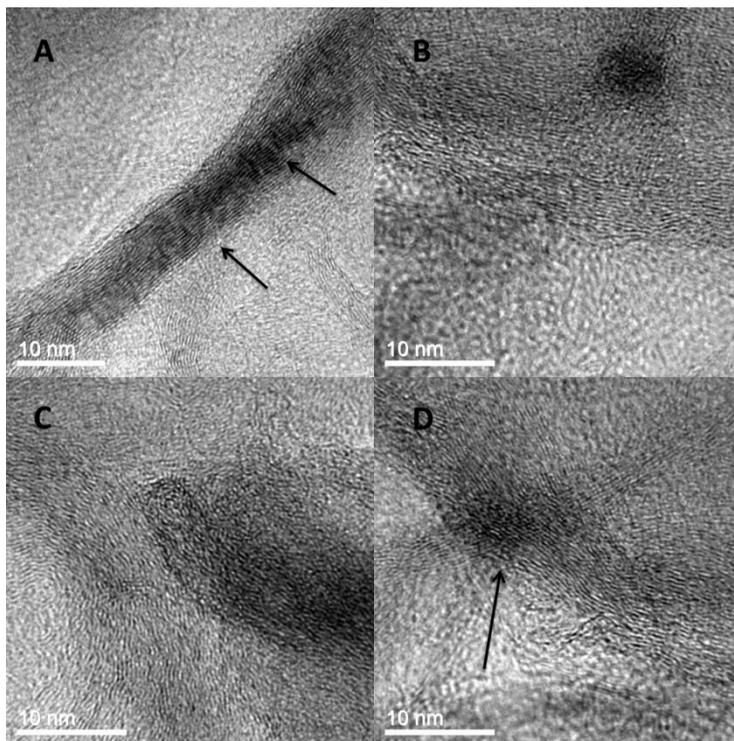
Também foram realizadas análises de MEV obtendo imagens em alta resolução (HRTEM). Imagens contendo esta resolução auxiliam na compreensão das estruturas dos materiais. As imagens de HRTEM são mostradas na Figura 48.

Figura 47 – A) Imagem de campo escuro da partícula de carbono; B) Imagem de campo claro da mesma partícula apresentada.



Fonte: Autor.

Figura 48 – Imagens de HRTEM obtidas a partir da amostra AM2 de negro de carbono. As setas da figura 48A indicam as franjas de *Bragg* e na Figura 48D a interferência de *Moiré*.



Fonte: Autor.

Vê-se nas imagens de HRTEM que o empacotamento das camadas de carbono não é uniforme em uma única direção, além de que os microcristalitos formadores não possuem uma extensão considerável, perdendo o sentido do crescimento logo nos primeiros nanômetros. Estas imagens, juntamente com os espectros de DXR, confirmam a hipótese de um material de carbono turbostrático policristalino. Contudo, a distribuição dos microcristalitos pela amostra mostra-se favorável para a ocorrência de um processo de grafitação da mesma com o uso de fontes de energia externas.

Vê-se na Figura 48A a presença de franjas de *Bragg* de pequenas extensões, indicadas pela seta preta. Estas tendem a ser menores do que o empilhamento das camadas, revelando uma falta de coerência no

empilhamento das camadas de grafeno. Na Figura 48D, tem-se indicado pela seta, um padrão de interferência de *Moiré*. Este, por sua vez, indica a presença de uma certa rotação ou deslocamento entre as camadas de grafeno empilhadas (Moreno-Couranjou *et al.*, 2009).

5 CONCLUSÃO

O reator foi idealizado e desenvolvido para o estudo da pirólise de hidrocarbonetos em estado gasoso, gerando plasma através de uma descarga elétrica entre um eletrodo do tipo bastão (EB) e um eletrodo cilíndrico (EC). A formação de plasma ocorre devido ao contato forçado do gás com a descarga elétrica. O limiar para ocorrer o disparo da tocha ocorria sempre acima dos 3000 V.

A tocha de plasma mostrou-se bastante versátil em relação aos tipos de gases usados, apresentando funcionamento em diferentes atmosferas, inclusive com a injeção de vapor de água. Contudo, a potência aplicada ao sistema ficou limitada pelas condições das instalações elétricas do laboratório.

As adições de novos componentes à fonte elétrica de alimentação da tocha de plasma atuaram como filtros dando estabilidade a tocha mantendo a mesma ligada continuamente.

As análises das imagens de tensão e corrente geradas permitiram concluir que a tocha de plasma construída é do tipo *gliding arc*, ou seja, um tipo de descarga deslizante ao longo dos eletrodos, independente do eletrodo ser plano ou cônico. Este tipo de descarga é gerado primeiramente no ponto mais próximo entre os eletrodos. Conseqüentemente, há a formação de um canal condutor de elevada temperatura formando um plasma em ETL. Em seguida, o canal condutor é estendido, gerando um plasma *non-ETL*. Deste modo, ocorrem os dois efeitos ao mesmo tempo: um do plasma em ETL e o outro do plasma em *non-ETL*.

A tocha apresentou funcionamento estável durante o processo de pirólise do C_3H_8 . Além disso, a tocha de plasma mostrou-se bastante versátil, de fácil construção e baixo custo para uso em pesquisas laboratoriais.

As análises de DXR e Raman permitiram concluir que o negro de carbono obtido experimentalmente é do tipo turbostrático, policristalino, contendo uma distância interplanar maior do que a do grafite, comprimentos na direção do empilhamento e tamanhos de cristalitos semelhantes.

As análises dos termogramas sugerem que as diferentes amostras de carbono possuem estruturas em comum e estabilidade térmica semelhantes, tendo uma taxa máxima de perda de massa em torno de 550 °C (a taxa máxima de perda de massa) e outra banda menos pronunciada em 330 °C, relacionada ao carbono amorfo.

Através da técnica de MEV conclui-se que a aparência geral dos aglomerados de carbono é muito semelhante em todas as amostras, apresentando uma aparência esponjosa contendo estruturas semelhantes às esferas. Também apresentam estruturas do tipo lamelas empacotadas. Em todas as amostras, a composição da superfície basicamente é carbono.

Independente da condição experimental, a aparência geral de todas as amostras de carbono observada pela técnica de MET mostrou-se semelhantes entre si e semelhantes a “folhas de papel amassadas”. Somente nas condições em que se utilizaram menores vazões de N_2 ocorreu a formação mais pronunciada de mais de uma estrutura de carbono, pois nestas condições a temperatura interna do sistema é maior. Já em vazões maiores de N_2 as partículas formadas possuem um tamanho menor e a presença de mais de uma estrutura de carbono ficou menos evidenciado.

O tipo de negro de carbono produzido pelo plasma pode ser classificado como um negro de carbono grafitizável, semelhante a uma folha de papel amassada. Dependendo da condição experimental há o aparecimento de uma estrutura esponjosa e de negro de carbono ramificado do tipo turbostrático policristalino.

REFERÊNCIAS

ACCATTATIS, A. Visual Analyser. 2014. Disponível em: < <http://www.sillanumsoft.org/> >. Acesso em: 05/04/2014.

ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 1, p. 132-145, 2010/01/13 2009. ISSN 0009-2665.

AOMOA, N.; BHUYAN, H.; CABRERA, A. L.; FAVRE, M.; DIAZ-DROGUETT, D. E.; ROJAS, S.; FERRARI, P.; SRIVASTAVA, D. N.; KAKATI, M. Rapid synthesis of carbon nanoparticles with an optimized combination of specific surface area and crystallinity by a plasma-assisted single-step process. **Journal of Physics D: Applied Physics** v. 46, n. 16, 2013.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Bookman, 1999. ISBN 9788573077391.

BALDISSARELLI, V. Z.; BENETOLI, L. O. B.; CASSINI, F. A.; SOUZA, I. G.; DEBACHER, N. A. Plasma-Assisted Production of Carbon Black and Carbon Nanotubes from Methane by Thermal Plasma Reform. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 25, p. 126-132, 2013.

BENETOLI, L. O. B.; CADORIN, B. M.; POSTIGLIONE, C. S.; SOUZA, I. G.; DEBACHER, N. A. Effect of Temperature on Methylene Blue Decolorization in Aqueous Medium in Electrical Discharge Plasma. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, p. 1669-1678, 2011.

BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of Plasma Physics**. 3rd. New York: Springer-Verlag, 2004. ISBN 0-387-20975-1.

BONIZZONI, G.; VASSALLO, E. Plasma physics and technology; industrial applications. **Vacuum Surface Engineering, Surface Instrumentation & Vacuum Technology**, v. 64, p. 327-336, 2002.

BRISSET, J.-L.; MOUSSA, D.; DOUBLA, A.; HNATIUC, E.; HNATIUC, B.; YUBI, G. K.; HERRY, J.-M.; NAÏTALI, M.; BELLON-FONTAIN, M.-N. Chemical Reactivity of Discharges and Temporal Post-Discharges in Plasma Treatment of Aqueous Media: Examples of Gliding Discharge Treated Solutions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 5761-5781, 2008.

CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; PIMENTA, M. A. Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size. **Physical Review B**, v. 76, n. 6, p. 064304, 2007.

CANÇADO, L. G.; PIMENTA, M. A.; NEVES, B. R. A.; DANTAS, M. S. S.; JORIO, A. Influence of the Atomic Structure on the Raman Spectra of Graphite Edges. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 24, p. 247401, 2004.

CASSINI, F. A. **Obtenção de estrutura ordenada de carbono utilizando pirólise de metano via plasma térmico**. 2012. 59 Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CHANG, J.-S. Recent development of plasma pollution control technology: a critical review. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, p. 571-576, 2001.

CHEN, H. L.; LEE, H. M.; CHEN, S. H.; CHAO, Y.; CHANG, M. B. Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production—Interaction, integration, and prospects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, n. 1–2, p. 1-9, 2008. ISSN 0926-3373.

CHENG, Z.; TAO, S.; JIAYU, X.; HAO, M.; LIWEI, D.; CHENGYAN, R.; PING, Y. A Gliding Discharge in Open Air Sustained by High-Voltage Resonant AC Power Supply. **Plasma Science, IEEE Transactions on**, v. 40, n. 11, p. 2843-2849, 2012. ISSN 0093-3813.

CUESTA, A.; DHAMELINCOURT, P.; LAUREYNS, J.; MARTINEZ-ALONSO, A.; M. D. TASCÓN, J. Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 12, p. 2875-2879, 1998. ISSN 0959-9428.

D'HAESELEER, W. D. The importance of fusion development towards a future energy source. **Fusion Engineering and Design**, v. 66–68, n. 0, p. 3-15, 2003. ISSN 0920-3796.

DANAFAR, F.; FAKHRU'L-RAZI, A.; SALLEH, M. A. M.; BIAK, D. R. A. Fluidized bed catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes—A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 1–2, p. 37-48, 2009. ISSN 1385-8947.

DE FONTON, S.; OBERLIN, A.; INAGAKI, M. Characterization by electron microscopy of carbon phases (intermediate turbostratic phase and

graphite) in hard carbons when heat-treated under pressure. **Journal of Materials Science**, v. 15, n. 4, p. 909-917, 1980/04/01 1980. ISSN 0022-2461.

DONNET, J.-B.; BANSAL, R. C.; WANG, M.-J. **Carbon Black: Science and Technology**. 2nd. CRC Press, 1993.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKELUND, M. **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**. Academic Press, 1996. ISBN 978-0-12-221820-0.

ESIBYAN, E. **Plasma Arc Equipment**. Beekman Books, Incorporated, 1973. ISBN 9780846407249.

FABRY, F.; FLAMANT, G.; FULCHERI, L. Carbon black processing by thermal plasma. Analysis of the particle formation mechanism. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 6, p. 2123-2132, 2001. ISSN 0009-2509.

FAIRBANKS, M. Negro de fumo: Degussa inaugura fábrica e quer 15% do mercado local. Barra funda, 2003. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/pquimica/quimica-2/negro-de-fumo-degussa-inaugura-fabrica-e-quer-15-mercado-local/>>. Acesso em: 28/10/2014.

FAUCHAIS, P.; VARDELLE, A. Thermal Plasma. **IEE Transactions on Plasma Science**, v. 25, p. 1258-1280, 1997.

FRANKLIN, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons **Proc. R. Soc. Lond.**, v. 209, p. 196-218, 1951.

FRIDMAN, A. **Physics and applications of the Gliding Arc discharge**. Plasma Science, 2004. ICOPS 2004. IEEE Conference Record - Abstracts. The 31st IEEE International Conference on. 1-1 July 2004, 2004. 410 p.

FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. 1. New York: Cambridge University Press, 2008.

FRIEDMAN, A. **Plasma Chemistry**. 1 edition. New York: Cambridge University Press, 2008.

FULCHERI, L.; PROBST, N.; FLAMANT, G.; FABRY, F.; GRIVEI, E.; BOURRAT, X. Plasma processing: a step towards the production of new grades of carbon black. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 169-176, 2002. ISSN 0008-6223.

GAO, J.; YU, B.; HE, L. N. Reduction of Carbon Dioxide to Energy-Rich Products. **Production and Purification of Ultraclean Transportation Fuels**, v. 1088, p. 143-174, 2011. ISSN 0097-6156.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183-191, 2007.

GHORUI, S.; DAS, A. K. Arc plasma devices: Evolving mechanical design from numerical simulation. **Pramana Journal of Physics**, v. 40, p. 685-699, 2013.

GLEIZES, A.; GONZALEZ, J. J.; FRETON, P. Thermal plasma modelling. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 38, p. 153-183, 2005.

GRUBER, T.; ZERDA, T. W.; GERSPACHER, M. Raman studies of heat-treated carbon blacks. **Carbon**, v. 32, n. 7, p. 1377-1382, 1994. ISSN 0008-6223.

HERD, C. R.; MCDONALD, G. C.; SMITH, R. E.; HESS, W. M. The Use of Skeletonization for the Shape Classification of Carbon-Black Aggregates. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 66, n. 4, p. 491-509, 1993/09/01 1993. ISSN 0035-9475.

HLINA, M.; HRABOVSKY, M.; KAVKA, T.; KONRAD, M. Production of high quality syngas from argon/water plasma gasification of biomass and waste. **Waste Management**, v. 34, n. 1, p. 63-66, 2014. ISSN 0956-053X.

HU, M.; WAN(A), S.; XIA, Y.; REN, Z.; WANG, H. Effect of an external magnetic field on plasma torch discharge fluctuation. **EPL**, v. 102, p. 55002, 2013.

IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, Nov 7 1991. ISSN 0028-0836.

JAWHARI, T.; ROID, A.; CASADO, J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. **Carbon**, v. 33, n. 11, p. 1561-1565, 1995. ISSN 0008-6223.

JORIO, A.; DRESSELHAUS, M. S.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G. **Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems**. Wiley, 2011. ISBN 9783527643905.

JORIO, A.; FERREIRA, E. H. M.; CANÇADO, L. G.; ACHETE, C. A.; CAPAZ, R. B. Measuring Disorder in Graphene with Raman Spectroscopy.

In: MIKHAILOV, D. S. (Ed.). **Physics and Applications of Graphene - Experiments**, 2011. ISBN 978-953-307-217-3.

KALRA, C. S.; GUTSOL, A. F.; FRIDMAN, A. A. Gliding arc discharges as a source of intermediate plasma for methane partial oxidation. **Plasma Science, IEEE Transactions on**, v. 33, n. 1, p. 32-41, 2005. ISSN 0093-3813.

KHALAF, P. I.; SOUZA, I. G. D.; CARASEK, E.; DEBACHER, N. A. Produção de gás de síntese por plasma térmico via pirólise de metano e dióxido de carbono. **Química Nova**, v. 34, p. 1491-1495, 2011. ISSN 0100-4042.

KNIGHT, D. S.; WHITE, W. B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy **Journal of Materials Research**, v. 4, p. 385-393, 1989.

KOROLEV, Y. D.; FRANTS, O. B.; LANDL, N. V.; KASYANOV, V. S.; GALANOV, S. I.; SIDOROVA, O. I.; YONGHO, K.; ROSOCHA, L. A.; MATVEEV, I. B. Propane Oxidation in a Plasma Torch of a Low-Current Nonsteady-State Plasmatron. **Plasma Science, IEEE Transactions on**, v. 40, n. 2, p. 535-542, 2012. ISSN 0093-3813.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985.

KUO, S. P.; KORETZKY, E.; ORLICK, L. Design and electrical characteristics of a modular plasma torch. **Ieee Transactions on Plasma Science**, v. 27, n. 3, p. 752-758, Jun 1999. ISSN 0093-3813.

LAHAYE, J.; EHRBURGER-DOLLE, F. Mechanisms of carbon black formation. Correlation with the morphology of aggregates. **Carbon**, v. 32, n. 7, p. 1319-1324, 1994. ISSN 0008-6223.

LANGMUIR, I. Oscillations in Ionized Gases. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 14, n. 8, p. 627-637, August 1, 1928 1928.

LI, Z. Q.; LU, C. J.; XIA, Z. P.; ZHOU, Y.; LUO, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. **Carbon**, v. 45, n. 8, p. 1686-1695, 2007. ISSN 0008-6223.

LIU, X. Y.; HONG, R. Y.; FENG, W. G.; BADAMI, D. Synthesis of structure controlled carbon nanomaterials by AC arc plasma process. **Powder Technology**, v. 256, n. 0, p. 158-165, 2014. ISSN 0032-5910.

MILEV, A.; WILSON, M.; KANNANGARA, G. S. K.; TRAN, N. X-ray diffraction line profile analysis of nanocrystalline graphite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 111, n. 2-3, p. 346-350, 2008. ISSN 0254-0584.

MORENO-COURANJOU, M.; MONTHIOUX, M.; GONZALEZ-AGUILAR, J.; FULCHERI, L. A non-thermal plasma process for the gas phase synthesis of carbon nanoparticles. **Carbon**, v. 47, n. 10, p. 2310-2321, 2009. ISSN 0008-6223.

NAKAMIZO, M.; KAMMERECK, R.; WALKER JR, P. L. Laser raman studies on carbons. **Carbon**, v. 12, n. 3, p. 259-267, 1974. ISSN 0008-6223.

NOZAKI, T.; YOSHIDA, S.; KARATSU, T.; OKAZAKI, K. Atmospheric-pressure plasma synthesis of carbon nanotubes. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 44, n. 17, May 4 2011. ISSN 0022-3727.

OBERLIN, A. Carbonization and graphitization. **Carbon**, v. 22, n. 6, p. 521-541, 1984. ISSN 0008-6223.

PARK, J. M.; KIM, K. S.; HWANG, T. H.; HONG, S. H. Three-Dimensional Modeling of Arc Root Rotation by External Magnetic Field in Nontransferred Thermal Plasma Torches. **IEEE Trans. Plasma Sci.**, v. 32, p. 479-487, 2004.

PEI, X.; LU, X.; LIU, J.; LIU, D.; YANG, Y.; OSTRIKOV, K.; CHU, P. K.; PAN, Y. Inactivation of a 25.5 μm Enterococcus faecalis biofilm by a room-temperature, battery-operated, handheld air plasma jet. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 16, p. 165205, 2012. ISSN 0022-3727.

PERATT, A. L. Advances in numerical modeling of astrophysical and space plasmas. **Astrophysics and Space Science**, v. 242, n. 1, p. 93-163, 1996. ISSN 0004-640X.

PETITPAS, G.; ROLLIER, J. D.; DARMON, A.; GONZALEZ-AGUILAR, J.; METKEMEIJER, R.; FULCHERI, L. A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 14, p. 2848-2867, 2007. ISSN 0360-3199.

PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and fullerenes**. New Jersey: Noyes Publications, 1994.

POPOV, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science & Engineering R-Reports**, v. 43, n. 3, p. 61-102, Jan 15 2004. ISSN 0927-796X.

PRISTAVITA, R.; MENDOZA-GONZALEZ, N.-Y.; MEUNIER, J.-L.; BERK, D. Carbon Blacks Produced by Thermal Plasma: the Influence of the Reactor Geometry on the Product Morphology. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 30, n. 2, p. 267-279, 2010/04/01 2010. ISSN 0272-4324.

RATH, S. S.; NAYAK, P.; MUKHERJEE, P. S.; CHAUDHURY, G. R.; MISHRA, B. K. Treatment of electronic waste to recover metal values using thermal plasma coupled with acid leaching – A response surface modeling approach. **Waste Management**, v. 32, p. 575-583, 2012.

ROTH, J. R. **Industrial Plasma Engineering: Principles**. London: Institute of Physics Publishing, 1995.

ROTH, J. R. **Industrial Plasma Engineering: Applications to Nonthermal Plasma Processing**. London: 2001. ISBN 0 7503 0544 4.

SHI, Z.; LIAN, Y.; LIAO, F. H.; ZHOU, X.; GU, Z.; ZHANG, Y.; IJIMA, S.; LI, H.; YUE, K. T.; ZHANG, S.-L. Large scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by arc-discharge method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 7, p. 1031-1036, 2000. ISSN 0022-3697.

TAO, X.; BAI, M.; LI, X.; LONG, H.; SHANG, S.; YIN, Y.; DAI, X. CH₄-CO₂ reforming by plasma – challenges and opportunities. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 2, p. 113-124, 2011. ISSN 0360-1285.

TENDERO, C.; TIXIER, C.; TRISTANT, P.; DESMAISON, J.; LEPRINCE, P. Atmospheric pressure plasmas: A review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 1, p. 2-30, 2006. ISSN 0584-8547.

TSVETKOV, Y. V. Plasma metallurgy: current state, problems and prospects. **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, p. 1853-1862, 1999.

TUINSTRÁ, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126-1130, 1970.

UNGÁR, T.; GUBICZA, J.; RIBÁRIK, G.; PANTEA, C.; ZERDA, T. W. Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis. **Carbon**, v. 40, n. 6, p. 929-937, 2002. ISSN 0008-6223.

UNGÁR, T.; GUBICZA, J.; TICHY, G.; PANTEA, C.; ZERDA, T. W. Size and shape of crystallites and internal stresses in carbon blacks. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 4, p. 431-436, 2005. ISSN 1359-835X.

VON ENGEL, A. **Ionized Gases**. Second Edition. New York: American Institute of Physics, 1994. ISBN 978-1-56396-272-.

YUAN, J. J.; HONG, R. Y.; WANG, Y. Q.; FENG, W. G. Low-temperature plasma preparation and application of carbon black nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, n. 0, 2014. ISSN 1385-8947.

ZHAO, S.; HONG, R.; LUO, Z.; LU, H.; YAN, B. Carbon Nanostructures Production by AC Arc Discharge Plasma Process at Atmospheric Pressure. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, p. 6, 2011.

ZHAO, T.-L.; LIU, J.-L.; LI, X.-S.; LIU, J.-B.; SONG, Y.-H.; XU, Y.; ZHU, A.-M. Temporal evolution characteristics of an annular-mode gliding arc discharge in a vortex flow. **Physics of Plasmas (1994-present)**, v. 21, n. 5, p. -, 2014.

ZHUKOV, M. F. Electric Arc Generators of Thermal Plasma (Review). **Plasma Devices and Operations**, v. 5, p. 1-36, 1996.

ZHUKOV, M. F.; ZASYPKIN, I. M. **Thermal Plasma Torches: Design, Characteristics, Applications**. Cambridge: Cambridge International Science Publishing Ltd, 2007.