

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LEILA COTTET

**PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO HIDROFÍLICOS
A PARTIR DE NEGRO DE CARBONO TRATADO POR
PLASMA FRIO EM MEIO LÍQUIDO**

Florianópolis
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LEILA COTTET

**PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO HIDROFÍLICOS
A PARTIR DE NEGRO DE CARBONO TRATADO POR
PLASMA FRIO EM MEIO LÍQUIDO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC para a obtenção de grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

Florianópolis
2015

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

COTTET, LEILA
PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO HIDROFÍLICOS A PARTIR
DE NEGRO DE CARBONO TRATADO POR PLÁSMIA FRIO EM MEIO
LÍQUIDO / LEILA COTTET ; orientador, Nito Angelo Debacher -
Florianópolis, SC, 2015.
186 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, . Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

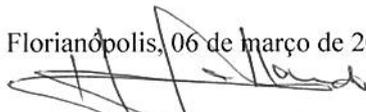
1. Química. 2. Plasma frio. 3. Nanotubos de carbono. 4.
Produção. I. Debacher, Nito Angelo. II. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Química. III. Título.

Leila Cottet

**PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR
DO NEGRO DE CARBONO TRATADO POR PLASMA
FRIO EM MEIO LÍQUIDO**

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título
de **Doutor em Química** no **Programa de Pós Graduação em
Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 06 de março de 2015.

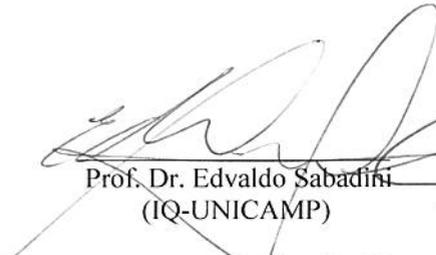


Prof. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Coordenador do Programa

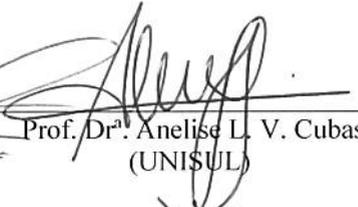
Banca Examinadora:



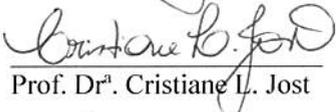
Prof. Dr. Nito A. Debacher
Orientador



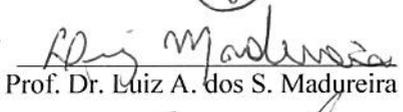
Prof. Dr. Edvaldo Sabadini
(IQ-UNICAMP)



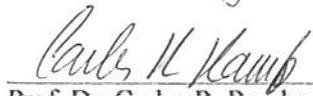
Prof. Dr.ª Anelise L. V. Cubas
(UNISUL)



Prof. Dr.ª Cristiane L. Jost



Prof. Dr. Luiz A. dos S. Madureira



Prof. Dr. Carlos R. Rambo



Prof. Dr. Luis O. de B. Benetoli

Aos meus pais, Idalino e Reni Cottet, por toda a compreensão, apoio, carinho e confiança em mim depositados.

AGRADECIMENTOS

Desafio tão grande quanto escrever esta tese, foi utilizar apenas duas páginas para agradecer as pessoas que fizeram parte de minha trajetória durante o doutorado.

Início os agradecimentos pela minha família, obrigada a meus pais, Idalino e Reni que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e incentivando.

Obrigada a meus avós Olívio e Alzira por serem exemplos para toda a família.

Obrigada a meus irmãos por de uma forma ou outra sempre me instigarem a buscar mais conhecimento.

Obrigada aos meus sobrinhos Gustavo, Gabriel, Julia e Laura por iluminarem e alegrarem o meu caminho, vocês são meu principal incentivo.

Obrigada as meninas do volei da AABB, Rita, Lorena, Karina, Mara, Tati, Pati, Estela, Janis, Lud e em especial a Bel, Neli e Vanessa, vocês são minha família em Florianópolis, tudo fica mais fácil com vocês por perto.

Obrigada a minhas eternas amigas Kátia, Keilla e Andréa pela eterna amizade. Em especial a Kátia por sempre me aguentar, me apoiar, me ouvir, me ajudar. Sua amizade não tem preço.

Agradeço a Leandro e Rambo, meus sócios e amigos por me darem sua confiança, apoio e incentivo.

Uma vez dentro da Universidade, algumas pessoas queridas sempre estiveram ao meu lado. Obrigada aos colegas do Laboratório 214, Alessandra, César, Felipe, Bruno, Ana, Taís, Karen. Nossas festas ficarão eternamente em minha memória.

Obrigada ao Serginho, pessoa maravilhosa que cruzou meu caminho e só me deu incentivos e alegrias.

Obrigada a Bruna Collet que teve a dedicação e a paciência de corrigir minha tese com capricho e carinho, também agradeço as palavras de incentivo e pela amizade.

Em especial agradeço a Vanessinha que sempre esteve ao meu lado como grande amiga, incentivadora e muitas vezes até como orientadora. Você tornou meu caminho mais brando e alegre.

Tenho que agradecer ao Professor e sempre amigo, Nito Angelo Debacher, por sempre me orientar, ensinar e me induzir a pensar criticamente sobre a ciência e a vida.

Estendo meus agradecimentos aos funcionários e professores da UFSC. Obrigada pela prontidão e ensinamentos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (CAPES). Agradeço esta instituição pelo apoio financeiro e, principalmente pelo interesse nesse estudo.

Agradecimento especial

Meu agradecimento especial só poderia ser dedicado ao meu querido colega de laboratório e agora novo Professor da UFSC Luís Otávio.

Obrigada pela dedicação pela ciência e pelo meu trabalho.

Obrigada por deixar que eu usasse parte do que você desenvolveu (plasma frio).

Obrigada pelas discussões que sempre enriqueceram e contribuíram muito com meu trabalho.

Obrigada pela amizade.

Não tenho dúvidas que sem sua ajuda este trabalho não seria possível.

Sou muito grata principalmente por nunca duvidar de mim como pesquisadora. Sua confiança no meu trabalho me deu coragem para continuar.

Finalizando, agradeço a DEUS por poder citar todas essas pessoas especiais e por tê-las colocado caprichosamente em meu caminho.

Somos arquitetos de nosso próprio destino.

(Albert Einstein)

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho foi estudar a produção de nanotubos de carbono (CNT) por plasma frio em meio líquido. O material de partida foi produzido pela degradação de metano por plasma térmico obtendo o negro de carbono (CB) e hidrogênio. Neste processo, a eficiência de degradação, rendimento de hidrogênio e identificação dos subprodutos formados também foram avaliados. Na sequência, foram apresentados detalhes sobre o método de produção de CNTs por plasma frio e o resultado de análises químicas que comprovam que um novo método de produção foi desenvolvido. Após, foi apresentado um estudo sobre as modificações químicas e estruturais que ocorreram no CB durante o tratamento por plasma frio e, conseqüente, a produção de CNT. Para isso, foram apresentados resultados de análises químicas comparando as estruturas do CB e do CNT. As reações químicas envolvidas no processo foram expostas e possíveis mecanismos de formação e crescimento de CNTs foram propostos, assim como modelos que descrevem como ocorreu a produção de CNTs a partir do tratamento de CB por plasma frio. Os resultados de degradação de metano mostraram que o método é eficiente para a produção de CB, chegando a uma porcentagem de degradação de 98,8% e uma seletividade para hidrogênio de 40,3% para hidrogênio. Os resultados também indicaram que um novo método de produção para CNTs foi desenvolvido e que o produto formado é composto por uma mistura de MWCNTs, SWCNTs e vestígios de CB. Análises como microscopias, energia dispersiva de raios-X, Espectroscopia Raman e difração de raios-X confirmaram a produção de CNTs. O rendimento de CNTs produzidos por plasma frio foi estimado por termogravimetria, que indicou um rendimento entre 50-60%. Resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, CHN, fisissorção e quimissorção indicaram que mudanças significativas ocorreram na superfície e na estrutura da amostra durante o tratamento por plasma frio. Os resultados das análises químicas e a identificação das espécies presentes no meio reacional possibilitaram que mecanismos de formação e crescimento de CNTs fossem sugeridos, assim como modelos que descrevem o que ocorreu durante o método de produção. As possíveis reações químicas envolvidas também foram descritas.

Palavras-chave: Plasma frio, Nanotubos de carbono, Produção.

ABSTRACT

The main objective of this study was to detail the production of carbon nanotubes (CNT) by cold plasma, but other issues were also addressed. Initially, a study on the degradation of thermal plasma methane to produce carbon black (CB) and hydrogen was shown, as well as some additional results regarding the degradation efficiency, yield hydrogen and identification of the formed products. Further, there are details about the method of production of CNTs by cold plasma and the results of chemical analysis showing that a new production method was developed. In the sequence there's a study of the chemical and structural changes that occurred in the CB during treatment by cold plasma and, consequently, the production of CNT, through results of chemical analyzes that compared the structures of the CNTs and CB. The chemical reactions involved in the process were exposed and possible mechanisms of formation and growth of CNTs have been proposed, as well as models that describe the production of CNTs from CB treatment by cold plasma. The results of methane degradation showed that the method is efficient for the production of CB, reaching a percentage of degradation of 98.8% and a selectivity of 40.3% for hydrogen to hydrogen. The results also indicated that a new method for production of CNTs has been developed and the product formed comprises a mixture of MWCNTs, SWCNTs and traces of CB. Analyses such as microscopy, energy dispersive X-ray, Raman spectroscopy and X-ray diffraction confirmed the production of CNTs. The yield of CNTs produced by cold plasma was estimated by thermogravimetry, which indicated a yield of 50-60%. Results from excited photoelectron spectroscopy by CHN, chemisorption and physisorption X-ray indicated that significant changes occurred on the surface and structure of the sample during treatment by cold plasma. The results of chemical analyzes and the identification of the species present in the reaction medium enabled that the formation and growth mechanisms of CNTs could be suggested, as well as models that describe what happened during the production method. Possible chemical reactions involved are also described.

Keywords: Non-thermal plasma, Carbon nanotubes, Production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática dos principais grupos funcionais que podem estar presentes no negro de carbono (CÁRDENAS-LÓPEZ, et al, 2007), (MOCHIDA, YOON, QIAO, 2006), (ICBA, 2004), (SANTOS, MOTA, RIVELINO, 2012).	40
Figura 2. Ilustração de geometrias para reatores de plasma frio do tipo DBD. Figura adaptada de: (VANDERBROUCKE, et al, 2011).	46
Figura 3. Representação esquemática da estrutura de nanotubos de carbono: (a) parede simples (SWCNTs); (b) parede dupla (MWCNTs). Imagem adaptada de: (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013).	48
Figura 4. Modelo de conformação de CNTs a partir de uma folha de grafeno (DORF, 2006).	49
Figura 5. Sequência de imagens de TEM de crescimento de CNT a partir de nucleação catalítica. (a-c) Tempo indicado e respectivas fotos de formação; (d-f) modelo esquemático do crescimento de SWCNT em relação ao tempo de formação. (Método de produção por CVD, registrado em 8.10^{-3} mbar, catalisador níquel e com C_2H_2 a $615\text{ }^\circ\text{C}$). Figura de: (HOFFMAN, et al, 2007).	52
Figura 6. Sequência de imagens de microscopias TEM mostrando o comportamento do catalisador durante o crescimento do CNT. (Camadas cultivadas in situ a $700\text{ }^\circ\text{C}$, com degradação de C_2H_2 por plasma CVD, catalisador níquel). Figura de: (HOFMANN, et al, 2007).	53
Figura 7. Imagem de TEM mostrando a interface do catalisador de níquel com o carbono. (a) Imagem de TEM mostrando os planos de carbono sendo formados a partir do catalisador; (b) modelo esquemático dos planos de carbono (Camadas in situ a $700\text{ }^\circ\text{C}$, com degradação de C_2H_2 por plasma CVD). Figura de: (HOFMANN, et al, 2007).	54
Figura 8. Imagem de TEM mostrando CNT do tipo bambu e sua seção interna. Figura de: (LIN, LIN, 2013).	54
Figura 9. Imagem de TEM mostrando nanopartículas de catalisadores encrustados na estrutura dos CNTs. Figuras de: (AHMED, et al, 2009), (DJOKIC, et al, 2014).	55
Figura 10. (a) Tocha de plasma térmico; (b) Tocha de plasma térmico com o jato de plasma (BALDISSARELLI, 2012), (PATENTE INPI, 2007), (KHALAF, 2009).	62
Figura 11. Sistema de plasma acoplada ao reator (BALDISSARELLI, 2012), (PATENTE INPI, 2007), (KHALAF, 2009).	62
Figura 12. Desenho esquemático do sistema de plasma térmico, indicando: cilindro de gases – Argônio (Ar); Metano (CH_4); rotâmetros (R); tocha de plasma (T); reator de plasma (RP); suporte para catalisador	

(SC); fonte corrente contínua (F); analisador de gases (A); ampola de vidro. Vazão: Ar 20 L.min ⁻¹ ; CH ₄ 1, 3, 5, 7 L.min ⁻¹ . Tocha de arco não transferido (BALDISSARELI, 2012).	63
Figura 13. Desenho esquemático do sistema de plasma frio, onde: (1) Cilindro de gás; (2) rotâmetro; (3) entrada de gás e eletrodo; (4) tampa de teflon inferior; (5) eletrodo inferior; (6) bolhas de gás/agitação de solução; (7) meio líquido; (8) superfície da água; (9) meio gasoso; (10) descarga de plasma; (11) camisa de água; (12) eletrodo superior; (13) entrada de água do banho termostatizado; (14) tampa de teflon superior; (15) lâ de vidro; (16) saída de gás; (17) banho termostatizado; (18) transformador de alta tensão; (19) saída de água do banho termostatizado (BENETOLI, et al, 2011) (BENETOLI, et al, 2012). ..	64
Figura 14. Vista lateral do reator de plasma frio com meio líquido durante a descarga de plasma (BENETOLI, et al, 2011), (BENETOLI, et al, 2012).	65
Figura 15. Negro de carbono produzido pela degradação de CH ₄ por plasma térmico. (a) CB seco; (b) CB em meio líquido (COTTET, et al, 2014-a).	75
Figura 16. Porcentagens de conversão do CH ₄ (■) e rendimento de H ₂ (▲) em diferentes vazões de CH ₄ (COTTET, et al, 2014-a).	78
Figura 17. Imagens do CB durante o tratamento por plasma frio. (a) CB em meio aquoso antes do tratamento por plasma frio, material hidrofóbico; (b) Após 5 minutos; (c) Após 30 minutos; (d) Após 120 minutos.	83
Figura 18. Microscopia FE-SEM do CB em dois aumentos. (a) agregados de CB; (b) superfície de um agregado de CB.	88
Figura 19. Espectro de energia dispersiva de raios-X da amostra CB.	89
Figura 20. Microscopias FEG do CNTs em diferentes aumentos. (a) aglomerado de tubos e CB; (b) CNTs e CB; (c) CNTs com paredes relativamente bem formadas; (d) CNTs com pontas abertas.	90
Figura 21. Análise de EDS da amostra de CNT. (a) Microscopia mostrando as bases focadas na análise; (b) tabela das bases e seus respectivos erros; (c) espectro de EDS da composição elementar da base 2.	91
Figura 22. Microscopias TEM do CB (a) presença de grafite; (b) carbono amorfo; (c) aglomerados de carbono amorfo.	93
Figura 23. Microscopia TEM de três regiões diferentes da amostra de CNT. (a) CB, MWCNT e SWCNT com ponta aberta; (b) CB, MWCNT e SWCNT com ramificações; (c) CB, MWCNT com uma ponta aberta e a outra fechada e SWCNT.	94

Figura 24. Microscopia TEM de SWCNTs encontrados na amostra de CNT. (a) SWCNTs com ramificações; (b) SWCNTs espessura das paredes interna e externa.	95
Figura 25. Microscopia TEM de SWCNTs em formação encontrados na amostra de CNT. (a) SWCNTs sendo formados a partir de CB.	96
Figura 26. Espectro Raman de CB antes do tratamento por plasma frio.	99
Figura 27. Espectros Raman em diferentes pontos da amostra CNT (a) CB; (b) MWCNT; (c) SWCNT.	100
Figura 28. Termogramas em atmosfera inerte. (a) CB; (b) CNT.	103
Figura 29. Termogramas em atmosfera oxidante. (a) CB; (b) CNT. .	105
Figura 30. Espectros de difração de raios-X. (a) CB; (b) CNT.	108
Figura 31. Imagem das amostras durante a análise de XPS. (a) amostra CB; (b) amostra CNT.	111
Figura 32. Pico 1s do carbono em 285 (eV) (JEONG, et al, 2008)....	112
Figura 33. Grupos funcionais analisados no espectro XPS.	113
Figura 34. Espectros das leituras de alta resolução dos picos do C1s e 1s do oxigênio (O1s) e porcentagem atômica. (a) CB; (b) CNT.	114
Figura 35. Deconvolução dos espectros dos picos do C1s. (a) CB; (b) CNT.	117
Figura 36. Isoterma de adsorção/dessorção do CB.	123
Figura 37. Isoterma de adsorção/dessorção do CNT.	123
Figura 38. Esquema ilustrativo do meio reacional de plasma frio, etapas de reação e do produto final produzido.	131
Figura 39. Esquema ilustrativo do meio reacional de plasma frio, etapas de reação e do produto final produzido.	132
Figura 40. Modelo ilustrativo da estrutura molecular do CB e das interações eletrostáticas e de Van der Waals que mantêm as partículas primárias de carbono aglomeradas (a) imagem do CB de microscopia FE-SEM; (b) imagem do CB de microscopia TEM; (c) ilustração da estrutura macromolecular do carbono amorfo (Modelo ilustrativo obtido através do software Avogrado); (d) ilustração das interações de Van der Waals mantendo as estruturas de carbono aglomeradas (Modelo ilustrativo obtido através do software Avogrado).	133
Figura 41. Modelo esquemático da funcionalização do CB por tratamento através do plasma frio em meio aquoso indicando a inserção de possíveis grupos funcionais.	136
Figura 42. Modelo ilustrativo da dispersão das partículas primárias de CB em meio aquoso após o tratamento por plasma frio.	138

Figura 43. Modelo ilustrativo das espécies de nitrogênio inseridas no CB e CNT através do tratamento por plasma frio em meio aquoso utilizando o gás nitrogênio como gás de plasma.....	141
Figura 44. Modelo ilustrativo de espécies com flúor inseridas no CB e CNT através do tratamento por plasma frio em meio líquido utilizando o gás nitrogênio como gás de plasma e um reator de plasma frio com tampa de teflon.....	143
Figura 45. Mecanismo de Criegee (LANGLAIS, et al, 1991), (OLIVEIRA, WOSCH, 2012).....	145
Figura 46. Modelo ilustrativo de espécies com oxigênio inseridas no CB e CNT através do tratamento por plasma frio em meio aquoso utilizando o gás nitrogênio como gás de plasma.....	148
Figura 47. Mecanismo de reação da abstração de hidrogênio e adição de acetileno para a formação e crescimento de compostos policíclicos aromáticos (SHUKLA, et al, 2008),(KHALAF, et al, 2011),.....	149
Figura 48. Mecanismo de reação de abstração de hidrogênio pelo radical hidroxila e inserção de hidrocarbonetos para a produção de CNTs por plasma frio.....	151
Figura 49. Modelo esquemático da produção de CNTs funcionalizados e hidrofílicos através do tratamento por plasma frio em meio aquoso.....	156
Figura 50. Modelo esquemático mostrando onde as funcionalizações podem ocorrer nos CNTs, quais foram os principais grupos funcionais inseridos e o produto final hidrofílico em meio aquoso.....	157
Figura 51. Imagens de um comparativo de solubilidade entre materiais carbonosos em meio aquoso. (a) CB produzido por plasma térmico; (b) CNT comercial (SIGMA ALDRICH – MWCNT 90%); (c) CNT produzido por plasma frio.....	158
Figura 52. Modelo da produção de CNTs ramificados e funcionalizados através do tratamento por plasma frio em meio aquoso.....	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diferenças entre plasma térmico e frio.....	32
Tabela 2. Detalhes da produção de CNTs por métodos de plasma térmico.....	57
Tabela 3. Produtos gasosos formados pela degradação de CH ₄ por plasma térmico (COTTET, et al, 2014-a).....	80
Tabela 4. Comparativo de valores estimados para variáveis experimentais do método de produção de CNT por plasma frio e por CVD.....	86
Tabela 5. Composição superficial de elementos químicos e proporção de O/C.....	115
Tabela 6. Medidas experimentais das ligações de carbono e grupos funcionais.....	118
Tabela 7. Medidas experimentais das ligações de oxigênio.....	119
Tabela 8. Resultados da análise elementar por CHN.....	120
Tabela 9. Tabela comparativa de resultados da análise elementar para CNTs.....	121
Tabela 10. Área superficial, volume e tamanho de poro das amostras CB e CNT.....	124
Tabela 11. Tabela comparativa da área superficial de CB e CNT.....	125
Tabela 12. Força dos sítios ácidos e básicos de CB e CNT.....	126
Tabela 13. Variação e densidade de sítios nas amostras de CB e CNT.....	127
Tabela 14. Resultados da cromatografia iônica do meio aquoso.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CB	Negro de carbono
CNT	Nanotubos de carbono
E	Campo elétrico
P	Pressão
Telétron	Temperatura do elétron
H•	Radical hidrogênio
OH•	Radical hidroxila
ETL	Equilíbrio termodinâmico local
DC/CC	Corrente contínua
AC/CA	Corrente alternada
RF	Plasma de rádio frequência
C6+	Hidrocarbonetos com mais de seis carbonos
RMS	Potência de audiofrequência
Raman	Espectroscopia Raman
C1S	Região 1s do carbono
Ar*	Argônio excitado
Ar**	Argônio metaestável
Ar+	Argônio atômico
Ar ₂	+ Íon molecular
SWNTs	Nanotubos de parede simples
MWNTs	Nanotubos de parede múltipla
CVD	Deposição química a vapor
CG	Cromatografia à gás
EDS	Energia dispersiva de raios-X
FE-SEM	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de Campo
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
BET	Determinação da área superficial, volume e tamanho de poros
π - π	Ligação π - π
O/C	Relação elementar oxigênio por carbono
O•	Radical oxigênio
O ₃ •	Radical ozônio
DBD	Descarga de barreira dielétrica
Arco DC	Descarga de arco deslizante
sp ²	Hibridização sp ² do carbono
sp	Hibridização sp do carbono
sp ³	Hibridização sp ³ do carbono
TGA	Termogravimetria

XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
CHN	Análise elementar
TPD	Dessorção com temperatura programada
C-C	Ligação carbono-carbono
C-H	Ligação carbono-hidrogênio
eV	Elétron-volt
CNT comercial	Nanotubos de carbono comerciais
OCNTs	Nanotubos de carbono com oxigênio inseridos
NCNTsC	Nanotubos de carbono obtidos por CVD e com grupos nitrogênio inseridos
IUPAC	União internacional de Química Pura e Aplicada
ppm	Partes por milhão
N•	Radica nídrogênio
e-	Elétron
PTFE	Teflon ou politetrafluoretileno
C-F	Ligação carbono-flúor
F•	Radical flúor
E°	Potencial de redução padrão
PAHs	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
Tpartículas	Temperatura das partículas
C _(s)	Carbono sólido
AR	Ar atmosférico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	29
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
2.1 PLASMA	31
2.2 PRODUÇÃO DO PLASMA E SUAS REAÇÕES QUÍMICAS	33
2.3 PLASMA TÉRMICO	35
2.3.1 Reforma de gases por plasma térmico	36
2.3.2 A degradação do metano por plasma térmico.....	37
2.3.3 Estrutura do negro de carbono	39
2.4 PLASMA FRIO	42
2.4.1 A química do plasma frio.....	43
2.4.2 Reatores de plasma frio.....	45
2.5 NANOTUBOS DE CARBONO	48
2.5.1 Estrutura, propriedades e funcionalização dos nanotubos de carbono	48
2.5.2 Métodos de obtenção e crescimento dos nanotubos de carbono	51
2.5.3 Métodos de produção dos nanotubos de carbono.....	56
3. OBJETIVOS	59
3.1 OBJETIVO GERAL	59
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	59
4. MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1 MATERIAIS.....	61
4.2 EQUIPAMENTOS	61
4.2.1 Sistema de plasma térmico.....	61
4.2.2 Sistema de plasma frio	63
4.3 FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DE PESQUISA DA TESE... 66	
4.4 METODOLOGIA	67
4.4.1 Degradação do metano por plasma térmico.....	67
4.4.2 Cálculos de degradação do metano	67
4.4.3 Tratamento por plasma frio	68
4.5 CARACTERIZAÇÃO	68
4.5.1 Cromatografia a gás	69
4.5.2 Microscopia eletrônica	69
4.5.3 Espectroscopia Raman	70
4.5.4 Termogravimetria	70
4.5.5 Difração de raios-X.....	71

4.5.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X..	71
4.5.7 Análise elementar	72
4.5.8 Determinação da área superficial específica, volume e diâmetro de poros.....	72
4.5.9 Dessorção com temperatura programada.....	73
4.5.10 Cromatografia iônica	73
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1 PRODUÇÃO DE NEGRO DE CARBONO	75
5.1.1 Produção do negro de carbono por plasma térmico	75
5.1.2 Porcentagem de degradação de CH ₄ e rendimento de H ₂	78
5.1.3 Produtos gasosos formados.....	80
5.1.4 Conclusões parciais	82
5.2 PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONOPOR PLASMA FRIO A PARTIR DO NEGRO DE CARBONO.....	83
5.2.1 Método de produção de nanotubos de carbono por plasma frio	83
5.2.2 Microscopia FE-SEM e Energia Dispersiva de Raios-X.....	88
5.2.3 Microscopia TEM.....	92
5.2.4 Espectroscopia Raman.....	98
5.2.5 Análise termogravimétrica	102
5.2.6 Difração de raios-X	108
5.2.7 Conclusões parciais	110
5.3 ESTUDO DAS MODIFICAÇÕES QUÍMICAS E ESTRUTURAIS OCORRIDAS DURANTE O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CNTS POR PLASMA FRIO.....	111
5.3.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X	111
5.3.2 Análise elementar CHN.....	120
5.3.3 Área superficial específica, volume e diâmetro de poros	122
5.3.4 Dessorção com temperatura programada (TPD)	125
5.3.5 Cromatografia iônica do meio aquoso.....	128
5.3.6 Conclusões parciais	128
5.4 PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO POR PLASMA FRIO.....	130
5.4.1 Definições e esquemas ilustrativos	130
5.4.2 Funcionalização do CB – 1ª etapa	132
5.4.2.1 Reações com o nitrogênio.....	138
5.4.2.2 Reações com flúor	142

5.4.2.3 Reações com grupos oxigênio.....	144
5.4.3 Adição de carbono e fechamento dos tubos.....	148
5.4.4 Mecanismo de ativação para a produção de CNTs por plasma frio.....	152
5.4.4.1 Produção de CNTs funcionalizados - 2ª Etapa.....	155
5.4.6 Conclusões Parciais	160
CONCLUSÕES	163
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	167

1. INTRODUÇÃO

A ciência atual tem como foco questões como a água, desenvolvimento de novos materiais, aproveitamento de resíduos urbanos, fontes alternativas de energia e o meio ambiente. O desenvolvimento sustentável e a conservação ambiental, aplicados a projetos científicos-tecnológicos, se tornaram temas de interesse mundial nos últimos anos.

A nanotecnologia alia estes conceitos, sobretudo as questões relacionadas ao desenvolvimento de novos produtos e as potencialidades de aplicação. Os nanotubos de carbono, por exemplo, permitem propor novas soluções para diferentes e importantes setores de produção, como o energético, o automobilístico, o esportivo, o farmacológico e o têxtil, entre outros.

Nesse contexto, técnicas químicas utilizadas para a produção de materiais nanoestruturados estão em crescente ascensão no meio científico e tecnológico, como por exemplo, as técnicas por plasma. Sistemas que utilizam plasma são excelentes ferramentas para a aceleração de processos químicos, apresentam sistemas compactos, podem produzir em larga escala e favorecem a redução do consumo energético, além de visarem um desenvolvimento sustentável e ambiental, considerando o conceito de química verde.

Sistemas de plasma térmico para a degradação de poluentes e para a produção de nanoestruturas têm sido amplamente estudados nos últimos anos. A degradação de poluentes, como o metano, tem alta eficiência e representa um ganho ambiental que compensa o custo energético do sistema. A degradação de metano também fornece produtos finais que podem ter valor agregado, como o negro de carbono e o gás hidrogênio, favorecendo sua aplicação industrial. A produção de nanotubos de carbono por sistemas de plasma térmico ainda apresenta alguns problemas, como alto custo operacional e dificuldades na produção em larga escala, fazendo com que pesquisadores e indústrias procurem novos métodos de produção.

Sistemas de plasma frio têm um custo energético muito menor em relação ao plasma térmico e, normalmente, são utilizados para tratamentos superficiais, degradação de poluentes, esterilização, entre outros. O plasma frio aplicado a tratamentos de materiais tem se destacado principalmente na área de tratamento de superfícies e tem sido aplicado no desenvolvimento de novas soluções para as áreas tecnológicas, industriais e científicas.

Devido ao exposto, este trabalho apresenta alguns objetivos voltados para o desenvolvimento de um novo método de produção de nanotubos de carbono por plasma frio. Para isso, o trabalho foi dividido em capítulos com objetivos específicos.

O capítulo 1 teve como objetivo principal a produção de negro de carbono a partir da degradação de metano por plasma térmico, mas resultados complementares em relação à eficiência de degradação do metano, o rendimento de hidrogênio e a identificação dos possíveis subprodutos formados durante a produção do negro de carbono também foram apresentados.

O capítulo 2 apresenta o método de produção de nanotubos de carbono hidrofílicos por plasma frio, que é o principal objetivo deste trabalho. Também mostra alguns diferenciais tecnológicos e um comparativo com técnicas já existentes. Após, são apresentados resultados de análises químicas que comprovam que um novo método de produção foi desenvolvido. Para tanto, caracterizações da amostra de partida (CB) e da amostra final (CNT) são apresentadas de forma comparativa para as análises de microscopias FEG e TEM, energia dispersiva de raios-X, espectroscopia Raman, termogravimetria e difração de raios-X.

No capítulo 3, as modificações químicas e estruturais ocorridas durante o método de produção de nanotubos de carbono hidrofílicos por plasma frio foram investigadas através das análises químicas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, CHN, fisissorção e quimissorção. Para o estudo do meio líquido presente no meio reacional, a análise de cromatografia iônica também será apresentada.

O capítulo 4 apresenta um estudo das reações químicas envolvidas no método de produção de nanotubos de carbono hidrofílicos por plasma frio. A discussão se baseia nos resultados das análises químicas apresentados nos capítulos anteriores e nos dados observados na literatura. A partir destas discussões, foram propostos possíveis mecanismos de formação e crescimento para as nanoestruturas formadas, com foco especial nos nanotubos de carbono.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PLASMA

O plasma é um gás ionizado, formado por uma mistura de íons, elétrons, espécies neutras, fótons e espécies excitadas geradas por ionização através de descargas elétricas entre dois eletrodos (KALIA, et al, 2013), (JIANG, et al, 2014). A principal diferença entre um gás e o plasma é o fato do plasma ser condutor de eletricidade devido à presença de cargas elétricas livres (elétrons e íons) entre seus constituintes, o que faz o plasma ser eletricamente condutor e responder fortemente a campos eletromagnéticos (FRIDMAN, 2008), (TENDERO, et al, 2006).

Existem dois tipos de plasma, os naturais e os gerados em laboratórios, e ambos cobrem uma ampla faixa de pressão e temperatura (FELIPINI, 2005). Exemplos de plasmas naturais são: aurora boreal, centro do sol, corona solar, ionosfera terrestre, vento solar, entre outros. Os plasmas produzidos em laboratório são subdivididos em: plasma físico, utilizado em fusão termonuclear, e plasmas térmico e frio, que serão utilizados neste trabalho (FELIPINI, 2005).

Para produzir uma descarga de plasma em laboratório é possível montar um sistema básico em que dois eletrodos são colocados em um reator de vidro contendo diversos gases ou vácuo, então uma fonte de alimentação é ligada aos eletrodos e uma tensão é aplicada entre eles. Uma voltagem mínima é aplicada e ocorre uma aceleração de partículas carregadas que dão origem ao plasma (descarga de plasma) (FRIDMAN, 2008).

As diferenças básicas entre o plasma térmico e o frio são a temperatura, e seus graus de liberdade. A temperatura é determinada pelas energias médias das espécies presentes (neutras ou carregadas) e seus graus de liberdade possíveis são rotação, translação, vibração e outros relacionados à excitação eletrônica (FRIDMAN, 2008). Os elétrons e partículas pesadas têm diferentes valores de temperatura devido ao efeito Joule e a processos colisionais. Estas diferenças normalmente são proporcionais à relação E/P , entre o campo elétrico (E) e a pressão (P). (FRIDMAN, 2008), (EMMERT, et al, 2013).

A relação E/P pode ser usada para diferenciar plasma frio de plasma térmico. Para isso, consideramos o conceito de equilíbrio termodinâmico local (ETL), ou seja, se os valores da relação E/P forem pequenos e as temperaturas dos elétrons e das partículas são aproximadas, temos o que é chamado de equilíbrio termodinâmico local

– ETL (FRIDMAN, 2008). Quando o plasma está em ETL, temos o plasma térmico. Quando as espécies quimicamente ativas não estão em ETL, normalmente com a temperatura dos elétrons com valores maiores que das partículas pesadas, o plasma é denominado como plasma frio e sua temperatura é basicamente determinada pela temperatura dos elétrons. Consequentemente, este tipo de plasma não é tão sensível a processos térmicos e de temperaturas dos gases (FRIDMAN, 2008) (BOULOS, 2011), (EMMERT, et al, 2013).

O plasma também pode ser caracterizado por seu grau de ionização. Quando o gás está completamente ionizado temos o plasma térmico, e quando apenas uma fração do gás está ionizada e a concentração dos elétrons é muito pequena para aquecer o gás temos o plasma frio (RADACSI, et al, 2013).

Outra característica que pode ser utilizada para diferenciar o plasma térmico do frio é o tipo de descarga elétrica, os principais tipos são: descarga de arco, descarga corona, descarga por radiofrequência ou microondas, descarga de barreira dielétrica, entre outras. O tipo de descarga muda as propriedades físico-químicas e, consequentemente, as aplicações de cada plasma (FRIDMAN, 2008), (STARIKOVSKIY, ALEKSANDROV, 2013).

A tabela 1 mostra características básicas que diferenciam o plasma térmico do plasma frio.

Tabela 1. Diferenças entre plasma térmico e frio.

	Plasma térmico	Plasma frio
ETL	ETL	Não ETL
Temperatura do elétron	$T_{\text{elétron}} = T_{\text{partículas pesadas}}$	$T_{\text{elétron}} \gg T_{\text{partículas pesadas}}$
Ionização	Parcialmente ionizado	Fração do gás ionizado
Pressão	Pressão elevada (mínimo 1 atm)	Pressão atmosférica ou baixa
Densidade	Alta densidade de elétrons	Baixa densidade de elétrons
Corrente	Elevadas (maior que 1 A)	Baixas
Tensão	Dezenas de volts	Altas
Aplicações	Síntese de nanoestruturas, degradação de gases, decomposição térmica, tratamento de resíduos, reações de síntese, entre outras.	Ativação e tratamento de superfícies, tratamento de resíduos, deposição de filmes, entre outras.

FONTE: (FRIDMAN, 2008), (BÁRDOS, BARÁNKOVÁ, 2010), (JIANG, et al, 2014).

A aplicação de plasma em processos tecnológicos apresenta vantagens em relação a processos químicos tradicionais, pois a temperatura de seus componentes e a densidade de energia é muito superior, além das vantagens em relação a maior concentração de espécies quimicamente ativas e de maior energia (FRIDMAN, 2008), (KALIA, et al, 2013), (JIANG, et al, 2014). Sendo assim, a utilização de plasma intensifica processos químicos tradicionais e aumenta a eficiência destes, além de favorecer reações que em processos tradicionais poderiam não ocorrer (FRIDMAN, 2008), (KALIA, et al, 2013), (JIANG, et al, 2014).

Para exemplificar as aplicações de plasma, uma revisão básica de estudos experimentais e teóricos é dada a seguir: síntese de nanoestruturas, (KIM, et al, 2012); (SHARIAT, et al, 2013); (SARAVANAN, et al, 2013); degradação de gases; (XU, et al, 2013); (TANG, et al, 2013); decomposição térmica, (ZHAO, et al, 2013); (GANDHI, et al, 2013); ativação e tratamento de superfícies; (BÁRDOS, BARÁNKOVÁ, 2010); (KALIA, et al, 2013); (LIU, et al, 2013); tratamento de resíduos; (DURME, et al, 2013); (JIANG, et al, 2014), deposição de filmes; (OHSHIMA, et al, 2010); (MERCHE, VANDENCASTEELE, RENIERS, 2012); tratamentos na área médica; (SCHLEGEL, et al, 2013); (WOEDTKE, et al, 2013).

2.2 PRODUÇÃO DO PLASMA E SUAS REAÇÕES QUÍMICAS

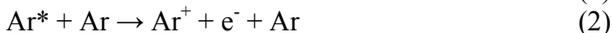
Durante a aplicação de uma descarga elétrica em meio gasoso, alguns processos básicos ocorrem no gás utilizado para gerar o plasma. Estes processos são ionização e recombinação, excitação e relaxação (STARIKOVSKIY, ALEKSANDROV, 2013).

O grau de ionização é a medida da proporção de átomos que perderam ou ganharam elétrons, e no plasma esse fator é desencadeado por processos colisionais que podem ser elásticos ou inelásticos (mecânica Newtoniana) e que ocorrem em reações em cadeia (TENDERO, 2006) (ISTADI, 2006). Em colisões elásticas há um leve aumento da energia cinética das espécies neutras, mas a energia interna não é modificada. Em colisões inelásticas as espécies neutras recebem uma quantidade alta de energia eletrônica, o suficiente para alterar sua estrutura eletrônica formando espécies excitadas ou íons (TENDERO, 2006). Quando uma espécie excitada se liga novamente a um átomo, formando um átomo neutro, ocorre a emissão de um fóton. As espécies metaestáveis colidem com as outras espécies e moléculas, rompendo e

formando ligações químicas, o que produz um processo de reação em cadeia (ISTADI, 2006).

O grau de ionização do gás utilizado pode variar muito, e mesmo um gás com pequenas frações ionizadas (ordem de 10^{-4} a 10^{-6} para gases parcialmente ionizados) poderá apresentar características de plasma, ou seja, resposta a campos magnéticos e alta condutividade elétrica (BOGAERTS, et al, 2002). Diversos gases podem ser utilizados para a obtenção do plasma e, de acordo com cada gás e seus processos de ionização, é possível fazer uma previsão de quais serão as espécies presentes no meio reacional durante a descarga elétrica (BEUTE, CHANG, KANEDA, 1993), (FRIDMAN, 2008).

Um dos gases mais utilizados em sistemas de plasma é o Argônio, pois é um gás inerte e monoatômico, apresentando um menor custo energético para sua ionização (BEUTE, CHANG, KANEDA, 1993), (BALDISSARELLI, 2012). As reações básicas de ionização do Argônio são mostradas a seguir: Ar^* (argônio excitado), Ar^{**} (argônio metaestável), Ar^+ (ion atômico) e Ar_2^+ (ion molecular). As espécies Ar^+ são obtidas através de dois processos, sendo a ionização térmica (Equações 1 e 2) seguida pela ionização por impacto de elétrons (Equações 3 e 4) via intermediários excitados (Ar^*) ou metaestáveis (Ar^{**}) (BEUTE, CHANG, KANEDA, 1993), (BALDISSARELLI, 2012).

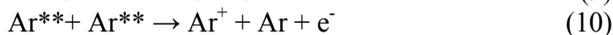


As espécies Ar_2^+ são obtidas através de processos de conversão com três corpos de reação (Equação 5). (BEUTE, CHANG, KANEDA, 1993), (BALDISSARELLI, 2012).



Outras reações possíveis são: recombinação dissociativa (Equação 6), recombinação radioativa (Equação 7), recombinação com três corpos de reação (Equação 8), ionização por impacto de elétrons (Equação 9) e colisões metaestáveis (Equações 10 e 11) (BEUTE, CHANG, KANEDA, 1993), (BALDISSARELLI, 2012).





Outro gás utilizado para a produção de plasma é o Nitrogênio. As reações básicas no meio reacional são mostradas a seguir (ANDRE, 1997), (LAUX, et al, 2012):



Onde a equação 12 representa a ionização por impacto de elétrons, as equações 13 e 14 são as moléculas atômicas neutras e as moléculas por impacto, e a equação 15 representa o impacto de elétrons e a reação de dissociação (ANDRE, 1997), (LAUX, et al, 2012).

Assim, de modo geral, a energia adicionada ao sistema a partir da descarga elétrica é responsável pela geração de espécies quimicamente ativas que são responsáveis pelas principais modificações que ocorrem durante o tratamento por plasma. A partir das equações básicas, podemos olhar mais detalhadamente cada meio reacional e cada sistema utilizado neste trabalho.

2.3 PLASMA TÉRMICO

O plasma térmico é uma tecnologia emergente. O plasma é gerado por descargas elétricas em meio gasoso e as reações que ocorrem no meio reacional são as mesmas que ocorrem em sistemas reacionais tradicionais. Porém, estas reações são muito intensificadas por causa das elevadas temperaturas e do grande número de espécies altamente energéticas presentes no meio (CHAUBEY, et al, 2013), (AHMED, et al, 2009).

Nos últimos anos, essa tecnologia tem sido estudada porque apresenta vantagens como o auxílio no controle ambiental, flexibilidade no controle de parâmetros como a temperatura, potência e, principalmente, a produção de materiais estáveis ambientalmente que podem ser utilizados como materiais com valor agregado (AHMED, et

al, 2009). Outras vantagens são o baixo tempo de resposta, alta eficiência de conversão e a possibilidade de utilizar diferentes gases de partida, como por exemplo, o dióxido de metano e o metano (CHAUBEY, et al, 2013).

Assim, processos por plasma térmico são viáveis economicamente e apresentam aplicações tecnológicas e industriais em diversas áreas, como por exemplo, metal-mecânica, cerâmica, química, aeroespacial, eletrônica e de transporte (XU, et al, 2013). Uma aplicação do plasma térmico que será abordada neste trabalho será a degradação de metano por plasma térmico para a geração de hidrogênio e negro de carbono.

2.3.1 Reforma de gases por plasma térmico

Um dos problemas recentes enfrentados pela humanidade é a poluição do meio ambiente, gerada principalmente pela atividade antropogênica e industrial (CHAUBEY, et al, 2013). A queima de combustíveis fósseis (petróleo, carvão, gás natural) e a grande produção de resíduos são umas das principais causas do aumento do dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4) na atmosfera terrestre, sendo estes os principais gases precursores do efeito estufa (FARRELL, CULLING, LEIFER, 2013).

Pesquisas estão sendo realizadas, focadas principalmente em encontrar uma tecnologia que possibilite a reforma desses gases de uma maneira efetiva e não agressiva ao meio ambiente (REDDY, KIM, SONG, 2013). Entre a variedade de métodos, a tecnologia de plasma térmico tornou-se popular industrialmente, devido à sua elevada eficiência e por ser considerada um processo ambientalmente limpo (GUO, KIM, 2008). Existem inúmeros exemplos de aplicações da tecnologia de plasma para a degradação de compostos, abaixo são expostos alguns exemplos da literatura.

Cubas e colaboradores estudaram a eficiência de degradação de tetracloreto de carbono por plasma térmico e caracterizaram os produtos formados. Os resultados mostraram que os principais produtos da degradação do CCl_4 por plasma foram o carbono sólido e o gás cloro, e que o aumento da eficiência de degradação ocorre com o aumento da potência aplicada à tocha de plasma (CUBAS, et al, 2005).

Yan Xu e colaboradores estudaram a reforma de CO_2 e CH_4 por plasma térmico com a presença de catalisadores para a produção de nanoestruturas. Os resultados mostraram porcentagens de degradação de 62% para o dióxido de carbono e 77% para o metano. Os resultados

apresentados estão muito próximos às exigências industriais em relação à reforma a vapor (XU, et al, 2013).

Ahmed e colaboradores apresentaram um review sobre a decomposição de hidrocarbonetos para a produção de hidrogênio e carbono, e também avaliam as tecnologias para a decomposição, descarbonização, desidrogenação e pirólise de hidrocarbonetos por métodos de plasma ou catálise. Os resultados mostraram que métodos por plasma são uma alternativa mais atraente que a catálise, pois não utilizam catalisadores e aceleram reações químicas, além de apresentarem bons resultados de degradação (AHMED, et al, 2009).

No caso específico da pirólise do metano por plasma térmico que foi estudado neste trabalho, entre os produtos formados destacam-se o hidrogênio, que pode ser utilizado como combustível, e o negro de carbono, utilizado como material de reforço e estabilidade térmica em plásticos, cimento, pneus, borrachas, entre outros (XU, et al, 2013), (YAN, et al, 2012).

2.3.2 A degradação do metano por plasma térmico

O metano (CH₄) é o hidrocarboneto mais simples, é um gás inodoro e incolor que também é conhecido como biogás. Sua molécula é tetraédrica e apolar, de pouca solubilidade em água e está contida em quase todos os gases naturais. Depois do dióxido de carbono, ele é o gás indutor do efeito estufa com maior importância (BAIRD, 2002). As principais fontes de CH₄ são: decomposição de resíduos orgânicos, fontes naturais, processo de digestão de animais herbívoros, aquecimento ou combustão de biomassa anaeróbica e extração de combustível mineral (o CH₄ é extraído de depósitos geológicos como um combustível mineral juntamente com o petróleo) (BAIRD, 2002). O uso do CH₄ em diferentes aplicações tem sido amplamente estudado para que haja uma redução na poluição, em contrapartida à produção de materiais com valor agregado (ZHANG, et al, 2014).

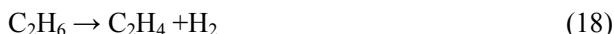
A degradação do CH₄ envolve várias etapas reacionais. Muitos estudos já foram realizados com o objetivo de descrever estas etapas e propor um mecanismo geral. Um dos mecanismos mais aceitos foi proposto por Kassel e é determinado pela formação de radicais CH₂ (KASSEL, 1932 apud FRIDMAN, 2008, p. 589).



O radical CH_3 também contribui para a reação, mas é formado em menor extensão do que o CH_2 . Depois da etapa de formação dos radicais CH_2 , estes podem levar a conversão de metano a etano, como mostrado a seguir.



Etapas adicionais levam, gradualmente, à formação de etileno a partir do etano, depois de acetileno a partir de etileno e, finalmente, do negro de carbono, conforme equações abaixo:



Na degradação do CH_4 outros produtos gasosos também são produzidos em menor escala, como por exemplo, o butadieno, butino, propino, entre outros (ZHANG, et al, 2014-a), (KHALAF, et al, 2011). Mas, de acordo com o mecanismo proposto por Kassel, os principais produtos formados durante a degradação de metano por plasma térmico são o H_2 e o $\text{C}_{(\text{s})}$ (KASSEL, 1932 apud FRIDMAN, 2008, p. 589).

O H_2 pode ser considerado uma das principais fontes de energia alternativa que serão utilizadas futuramente, e diversas formas de produção vêm sendo estudadas e desenvolvidas no mundo todo, como oxidação parcial, reforma térmica, termoquímica, processos biológicos e o plasma térmico (CHAUBEY, et al, 2013).

A produção de H_2 por plasma térmico tem algumas vantagens, a principal delas é baseada na contribuição do controle ambiental através da degradação de gases do efeito estufa, assim, uma fonte poluente como o CH_4 é degradada e produtos com valor agregado são produzidos (BO, et al, 2008), (CHEN, et al, 2008), (HORNG, et al, 2009).

A produção de negro de carbono por plasma térmico, apesar de usar energia elétrica e um gás inerte como o argônio no processo, apresenta diversas vantagens em sua aplicação que são compensatórias, como o aumento da eficiência, redução do tempo de reação e baixo custo do equipamento, favorecendo e viabilizando sua aplicação industrial (CHEN, et al, 2008), (CHAUBEY, et al, 2013).

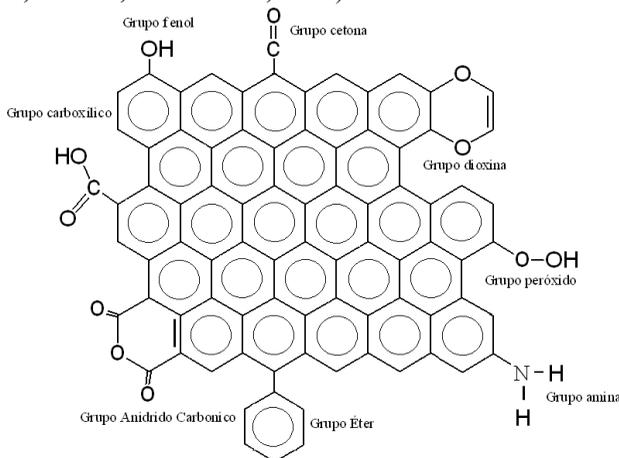
2.3.3 Estrutura do negro de carbono

O negro de carbono (CB) é um pó preto fino composto quase em sua totalidade por carbono amorfo elementar, que pode ser produzido por qualquer método de combustão parcial ou decomposição térmica de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos, sob condições controladas e otimizadas (ICBA, 2013), (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013).

Métodos de produção industrial são bem estabelecidos e permitem a produção de CB de diferentes tipos, sendo os principais: negro de carbono de fornalha, negro de carbono de canal, negro de carbono térmico e negro de carbono de acetileno (MCCUNNEY, et al, 2012), (WANG, et al, 2003), (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013). Essa classificação normalmente é baseada na composição química ou nas propriedades físicas de cada composto produzido por seu método específico (ICBA, 2013), (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013).

Quanto à estrutura química do CB, existem estudos que tentam descrever as possíveis estruturas para o carbono amorfo, assim como os grupos funcionais presentes na superfície (SANTOS, MOTA, RIVELINO, 2012). A figura 1 mostra uma representação esquemática dos principais grupos funcionais que podem estar presentes na estrutura do negro de carbono.

Figura 1. Representação esquemática dos principais grupos funcionais que podem estar presentes no negro de carbono (CÁRDENAS-LÓPEZ, et al, 2007), (MOCHIDA, YOON, QIAO, 2006), (ICBA, 2004), (SANTOS, MOTA, RIVELINO, 2012).



O carbono amorfo é anfotérico e exibe grupos ácidos e básicos em sua superfície. Os átomos de carbono podem ser combinados em proporções variáveis com heteroátomos diferentes, gerando diversificados grupos funcionais em sua superfície (CÁRDENAS-LÓPEZ, et al, 2007). Muitos destes grupos têm oxigênio em sua estrutura, pois o carbono tem uma tendência a oxidar em temperatura ambiente (CÁRDENAS-LÓPEZ, et al, 2007).

Quanto à hidrofobicidade do CB, alguns estudos descrevem sua relação com as características estruturais do material. De acordo com Santos e colaboradores, modelos estruturais com maiores proporções de sítios sp^3 representam melhor a estrutura do carbono amorfo (tetraédrico). Isso foi descoberto a partir de simulações computacionais para modelos de estruturas com diferentes proporções de carbono sp , sp^2 e sp^3 . As proporções destes sítios de carbono também estão diretamente ligadas às características de hidrofobicidade e molhabilidade. Assim, modificando a proporção dos sítios de carbono, é possível interferir em características físico-químicas do material (SANTOS, MOTA, RIVELINO, 2012).

Li e colaboradores mostraram um método de simulação da estrutura química do carbono amorfo em comparação ao carbono estruturado, usando como parâmetros propriedades mecânicas dos

compostos. Os parâmetros utilizados tiveram como base carbonos com diferentes densidades de sítios sp^3 e estudaram variáveis como: ligações covalentes, possíveis interações moleculares e interações com o meio. Os autores concluíram que alguns modelos teóricos podem descrever a estrutura química do carbono amorfo e relacioná-la com as propriedades mecânicas deste composto (LI, et al, 2013).

Segundo Hanada e colaboradores, a hidrofobicidade do CB provoca a agregação das partículas em meio aquoso. Algumas técnicas físicas, químicas ou superficiais estão sendo estudadas com o objetivo de evitar esse efeito. Exemplos destas técnicas são o tratamento por oxidação, que pode ser usado para alterar os grupos funcionais presentes na superfície de CB e melhorar sua compatibilidade com água, ou processamento Graft, que pode ser utilizado para introduzir um polímero sobre a superfície do CB utilizando reações químicas, rotas de moagem e trituração com a intenção de destruir agregados fortes ao nível de tamanho de partículas primárias e técnicas de adsorção de alguns compostos na superfície do CB, entre outras (HANADA, et al, 2013).

O CB obtido por degradação de CH_4 por plasma térmico é uma forma de carbono elementar ($C_{(s)}$) com porcentagens de compostos orgânicos e inorgânicos menores que 1% (ICBA, 2004). De acordo com a literatura, durante o processo de produção do CB, inicialmente ocorre a formação de partículas primárias que depois formam agregados (ICBA, 2004), (MCCUNNEY, et al, 2012), (GRAY, MURANKO, 2006), (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013). Os agregados consistem de dezenas de milhares de partículas primárias que se mantêm unidas por forças de van der Waals e são consideradas estruturas temporárias, pois as interações que ocorrem entre elas podem ser facilmente rompidas (ICBA, 2004), (MCCUNNEY, et al, 2012), (GRAY, MURANKO, 2006), (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013). As partículas primárias têm tamanhos entre 15 nm e 300 nm e são consideradas os blocos básicos dos produtos comerciais que utilizam CB. Também há agregados, que são conjuntos de partículas primárias e apresentam tamanhos entre 85 nm e 500 nm. Os aglomerados são o conjunto de agregados e apresentam tamanhos entre 1 µm e mais de 500 nm (ICBA, 2004), (LEVY, et al, 2012), (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013). A temperatura de produção interfere diretamente no controle do crescimento e na formação das partículas (MORENO-COURANJOUA, et al, 2009).

Em alguns casos, a modificação química do CB pode ser necessária para dispersá-lo em um meio ou para melhorar as suas

propriedades em uma mistura (ATIF, et al, 2013), (HANADA, et al, 2013). Por exemplo, por ser muito hidrofóbico, quando o CB precisa ser dispersado em água ou meios polares, são necessários agentes tensoativos iônicos ou não iônicos (ATIF, et al, 2013), (HANADA, et al, 2013). O agente tensoativo adsorve o carbono pelas suas caudas hidrofóbicas, enquanto as cabeças hidrofílicas interagem com a água ou qualquer meio polar e asseguram as repulsões estéricas entre os agregados de CB (ATIF, et al, 2013), (HANADA, et al, 2013). Tratamentos superficiais podem proporcionar uma maior estabilidade para essa dispersão e garantir melhores resultados.

Hanada e colaboradores utilizaram dispersantes poliméricos para gerar oxidações e inserir grupos carboxila na superfície do CB. Após isso, eles sugeriram um modelo para descrever as interações que ocorreram na superfície e com o meio. O modelo da superfície do trabalho mostra que grupos carboxila foram adicionados à superfície, que ficou carregada negativamente e favoreceu uma melhora na dispersão das partículas em meio básico. Considerando que normalmente materiais carbonosos têm apenas anéis de grafeno em sua superfície, o que lhes dá a característica de serem hidrofóbicos, este tratamento superficial melhorou a hidrofobicidade do material em certos meios e pode possibilitar novas aplicações para o mesmo (HANADA, et al, 2013).

As principais aplicações do CB são como agente de reforço em pneus e borrachas, utilizados em produtos automotivos, sistemas elétricos, tintas de impressão, tintas, cerâmica, corantes e plásticos em produtos de uso diário (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013), (PARK, KIM, 2013), (HAUPTMAN, et al, 2012), (HASNAOUI, et al, 2014), (FU, et al, 2013).

Devido ao exposto, percebe-se que existe interesse em estudar, compreender e descrever o que ocorre na superfície de materiais carbonosos após tratamentos químicos, físicos ou superficiais, e também nas interações desses materiais com o meio. Neste trabalho o CB produzido por plasma térmico foi tratado por plasma frio em meio líquido com o objetivo de produzir nanotubos de carbono.

2.4 PLASMA FRIO

O plasma frio é uma tecnologia emergente que tem demonstrado capacidade de acelerar reações químicas, apresentando eficiência energética e podendo ser utilizado em ambas as fases, aquosa, gasosa e

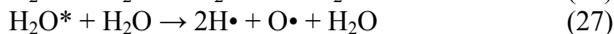
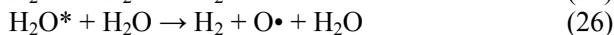
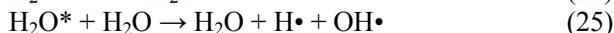
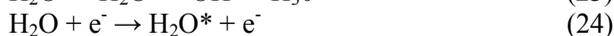
sólida. Assim, pode ser eficaz em uma ampla gama de aplicações tecnológicas (STARIKOVSKIY, et al, 2013), (JIANG, et al, 2014).

O tratamento por plasma frio envolve basicamente a introdução de energia química ou elétrica em uma zona de reação, para gerar espécies altamente reativas. Os processos presentes nesta zona de reação são chamados de processos oxidativos avançados e geram espécies oxidantes (STARIKOVSKIY, ALEKSANDROV, 2013), (JIANG, et al, 2014).

2.4.1 A química do plasma frio

Durante tratamentos por plasma frio podem ocorrer algumas colisões na interface gás-líquido, onde elétrons energéticos podem colidir com moléculas básicas presentes no meio (N_2 , O_2 , H_2O , entre outros), produzindo elétrons secundários, fótons, íons e radicais (BENETOLI, et al, 2012), (JIANG, et al, 2014). Também são geradas espécies fortemente oxidantes como: $OH\cdot$, $O\cdot$, $O_3\cdot$, que podem se diluir na fase líquida e iniciar reações químicas e fenômenos físicos, tais como a formação de espécies moleculares, radicais e a geração de luz ultravioleta (UV) (JIANG, et al, 2014), (WANG, ZHOU, JIN, 2012).

Algumas reações descrevem as principais espécies presentes no meio reacional aquoso, são elas:



Onde as equações 21, 22 e 23, 24 são, respectivamente, dissociação, ionização, excitação vibracional/rotacional. As equações 25 a 27 mostram o relaxamento do estado energético de moléculas de água depois do estado de excitação, que também formam alguns radicais ativos (JIANG, et al, 2014), (WANG, ZHOU, JIN, 2012).

Na presença de O_2 no meio reacional ocorre a formação da espécie $OH\cdot$, mostrada pela equação química 28:

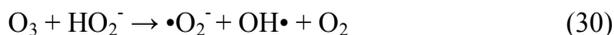


Outra espécie que pode ser formada é o ozônio (O_3), equação 29, que é uma molécula instável e decompõe-se instantaneamente através de um mecanismo de cadeia cíclica (JIANG, et al, 2014), (JIANG, et al, 2012).



Em caso de tratamento de compostos orgânicos o O_3 presente no meio pode atuar fortemente na oxidação destes compostos e inclusive favorecer a adição de ligações múltiplas carbono-carbono (JIANG, et al, 2014), (JIANG, et al, 2012).

A presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no meio favorece a formação de OH^\bullet , de acordo com a equação 30 (JIANG, et al, 2014), (JIANG, et al, 2012):



Os radicais hidrogênio (H^\bullet) formados diretamente pela colisão de elétrons com moléculas de água ou pela hidratação com elétrons ácidos desempenham um papel importante no tratamento por plasma frio. Estas espécies são redutores fortes e têm afinidade eletrônica com outras espécies, o que favorece dois tipos de reações: a adição de hidrogênio em ligações insaturadas e em compostos saturados (JIANG, et al, 2014), (LUKES, LOCKE, BRISSET, 2012).

A produção de espécies redutoras ou oxidantes durante o tratamento por plasma frio é dependente da quantidade de energia adicionada ao sistema e da atmosfera que induz a descarga elétrica (Ar, O_2 , N_2 , AR); outras variáveis que influenciam no processo são o pH, condutividade e temperatura da fase aquosa (BENETOLI, et al, 2011), (YASMIN, LUO, DANIEL, 2006).

Radicais hidroxila são espécies importantes em tratamentos por plasma, especialmente quando o tratamento é realizado em compostos orgânicos presentes no meio reacional (meio líquido), o que gera três mecanismos básicos de reação, que são a abstração de hidrogênio, a adição eletrofílica à ligação insaturada e a transferência de elétrons (JIANG, et al, 2014). Em hidrocarbonetos saturados alifáticos, a abstração de hidrogênio é o principal mecanismo; já em hidrocarbonetos aromáticos, os grupos hidroxila podem ser inseridos pela abstração de hidrogênio a um C- γ ou a ligações insaturadas C-C (JIANG, et al, 2014).

Outros dois fatores que podem interferir no tratamento por plasma são a emissão de luz UV e as ondas de choque. A emissão de luz

UV ocorre como resultado do relaxamento de espécies excitadas presentes no meio, que foram formadas por colisão entre elétrons e moléculas neutras (WILLBERG, et al, 1996), (JOSHI, THAGARD, 2013), (JIANG, et al, 2014). Estas emissões podem favorecer a dissociação de peróxido de hidrogênio e ozônio, favorecendo a formação de radicais hidroxila, que podem por sua vez intensificar o tratamento químico de um amostra presente no meio e diminuir o gasto energético (ANPILOV, et al, 2001), (PEYTON, GLAZE, 1988), (JIANG, et al, 2014). As ondas de choque que são obtidas a partir da aplicação de uma descarga elétrica diretamente no meio líquido podem induzir a pirólise e reações químicas em massa de líquidos indiretos, através da cavitação eletrohidráulica. Por exemplo, podem ser produzidos mais radicais hidroxila e peróxido de hidrogênio via dissociação de água ou por ondas de choque (SUNKA, 2008), (JIANG, et al, 2014).

Reações químicas e fatores energéticos envolvidos no tratamento por plasma frio dependem diretamente de fatores como a quantidade de energia depositada no sistema, geometria do reator, tipo da descarga, entre outros (STARIKOVSKIY, ALEKSANDROV, 2013). Assim, na sequência deste trabalho veremos resumidamente detalhes sobre tipos de reatores.

2.4.2 Reatores de plasma frio

Existem diversos tipos de reatores de plasma frio. A classificação destes reatores é bastante complexa e depende de fatores como os tipos de descarga e geometria do reator, além de características como fonte de alimentação, tensão aplicada, pressão, composição dos gases, entre outros (VANDENBROUCKE, et al, 2011).

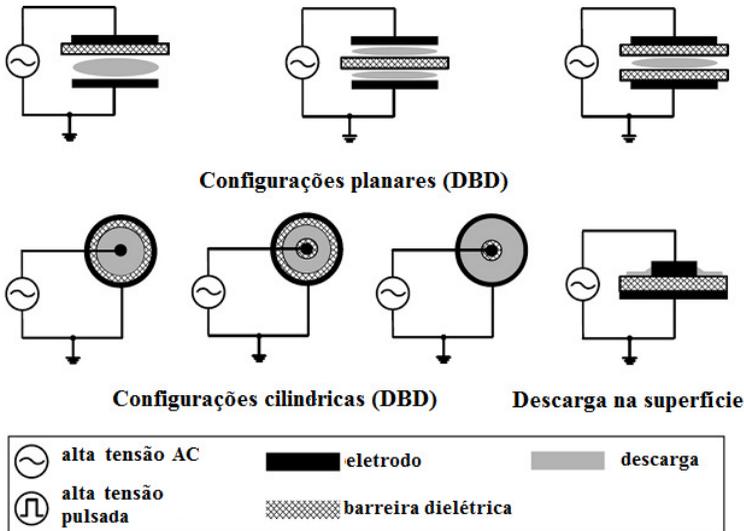
As descargas utilizadas no plasma frio são a descarga elétrica pulsada, descarga corona pulsada, descarga de barreira dielétrica (DBD), descarga de arco DC (descarga de arco deslizante) e descarga luminosa. As fontes de alimentação podem ser radiofrequência, pulso, corrente alternada (AC), corrente contínua (DC) e microondas (VANDENBROUCKE, et al, 2011), (JIANG, et al, 2014).

A descarga de barreira dielétrica (DBD) tem como característica básica utilizar pelo menos um dielétrico de barreira em seu sistema, como por exemplo, o vidro ou a água. Este dielétrico evita a formação de faísca e diminui a corrosão dos eletrodos, além de aumentar o potencial energético e distribuir uniformemente a descarga (VANDENBROUCKE, et al, 2011), (JIANG, et al, 2014).

A geometria utilizada em sistemas DBD pode ser do tipo “ponta plano”, onde a tensão é aplicada entre dois eletrodos, um superior e um inferior, posicionados a uma distância fixa. A descarga ocorre na superfície da fase líquida que pode ser considerada um eletrodo (VANDENBROUCKE, et al, 2011), (JIANG, et al, 2014). A utilização da fase líquida como eletrodo modifica alguns aspectos físicos e químicos da descarga que ocorre na interface gás-líquido, pois a corrente da descarga é transportada através do eletrodo de água por íons que têm uma mobilidade muito menor que os elétrons do metal. Além disso, a água tem uma emissão de elétrons secundários menor, porém as reações ocorrem em toda a sua interface (VANDENBROUCKE, et al, 2011), (JIANG, et al, 2014).

Exemplos de geometrias que podem ser utilizadas para reatores DBD estão expostos na figura 2.

Figura 2. Ilustração de geometrias para reatores de plasma frio do tipo DBD. Figura adaptada de: (VANDERBROUCKE, et al, 2011).



A formação da descarga em um reator ponta plano com um eletrodo sobre a superfície da água ocorre quando a densidade de elétrons atinge um valor crítico e um grande número de filamentos de corrente de curta duração são formados. Estas microcorrentes são chamadas de microdescargas (VANDENBROUCKE, et al, 2011).

Quando uma microdescarga atinge o dielétrico, no caso a água, espalha-se na superfície de descarga e a acumulação é transferida para a superfície da barreira dielétrica, o que reduz o campo elétrico. À medida que o campo elétrico reduz ainda mais, o elétron prevalece sobre a ionização e as microdescargas se extinguem (VANDENBROUCKE, et al, 2011).

Ao utilizar uma fonte com corrente alternada, existe variação na polaridade da tensão e a formação das microdescargas é repetida no mesmo local onde a densidade de elétrons atinge um valor crítico.

Portanto, a utilização de uma zona de dielétrico na descarga tem duas funções, limitar a carga transferida por uma microdescarga para uma amostra, evitando assim transição para uma descarga zero, e espalhar a microdescarga sobre toda a superfície do eletrodo, o que aumenta a probabilidade de colisões entre elétrons e moléculas do gás (VANDENBROUCKE, et al, 2011).

Existem inúmeros estudos sobre o uso e a otimização de reatores de plasma frio para diversas aplicações, com alguns exemplos expostos a seguir.

Wang e colaboradores realizaram uma revisão sobre os últimos avanços em relação ao controle de fluxo de plasma DBD. No artigo, os autores mostram tendências quanto à geometria de sistemas de plasma, distâncias entre os eletrodos e outras variáveis. O principal objetivo é obter dados para a calibração de sistemas de plasma e possibilitar novas aplicações industriais (WANG, et al, 2013).

De forma geral, existem muitos trabalhos em relação às aplicações de reatores de plasma frio e a otimização das variáveis envolvidas, como, o tipo de gás (O_2 , N_2 , Ar), fluxo de gás, energia elétrica aplicada, forma do eletrodo, material constituinte do eletrodo, entre outros (YASMIN, LUO, DANIEL, 2006), (VANDENBROUCKE, et al, 2011). Porém, ainda existe a necessidade de estudos em relação ao desenvolvimento de novas tecnologias e de suas aplicações. Um exemplo de interesse atual é a obtenção de nanotubos de carbono, sobre o qual alguns trabalhos foram apresentados recentemente, mas sem viabilidade industrial.

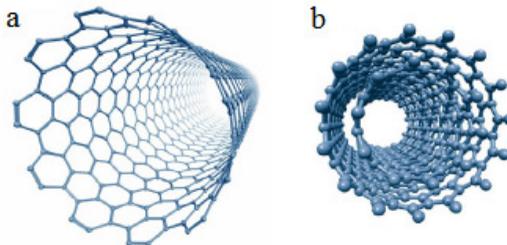
2.5 NANOTUBOS DE CARBONO

2.5.1 Estrutura, propriedades e funcionalização dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (CNT) foram descobertos em 1991 por Sumio Ijima, e são materiais com características extraordinárias em relação às suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas (YING, et al, 2011). Os CNTs são constituídos basicamente por uma folha de grafeno enrolada na forma de um cilindro de escala nanométrica com cavidade interna oca, definidos como nanotubos de parede simples (SWCNTs– *single-walled carbon*), cujas paredes são formadas por átomos de carbono ligados entre si em arranjos hexagonais (ZARBIN, 2007), (YING, et al, 2011). Uma folha de grafeno consiste em um arranjo bidimensional formado por hexágonos de carbono (sp^2), cujo empilhamento resulta na estrutura do grafite (ZARBIN, 2007).

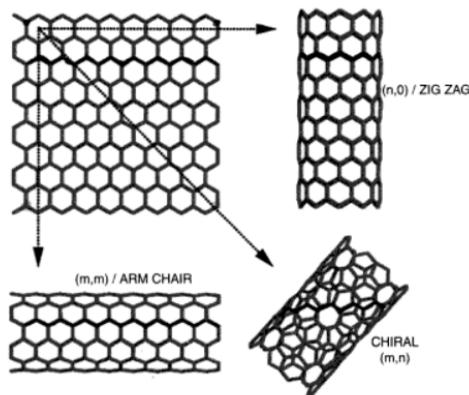
Os nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs – *multi-walled carbon nanotubes*) são constituídos por várias camadas concêntricas de nanotubos de carbono de parede simples, e, assim, os SWCNTs são muito mais finos que os MWCNTs. A figura 3 mostra exemplos da estrutura de SWCNTs e de MWCNTs (DRESSELHAUS, 2005), (ZARBIN, 2007), (YING, et al, 2011).

Figura 3. Representação esquemática da estrutura de nanotubos de carbono: (a) parede simples (SWCNTs); (b) parede dupla (MWCNTs). Imagem adaptada de: (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013).



Em SWCNTs, a maneira como a folha de grafeno se enrola, de acordo com o sistema de coordenadas, pode apresentar três diferentes estruturas quirais: *armchair*, *zig zag* ou *chiral*, que podem ser observadas na figura 4 (JÓRIO, et al, 2011).

Figura 4. Modelo de conformação de CNTs a partir de uma folha de grafeno (DORF, 2006).



A estrutura de CNTs é determinada unicamente pelo vetor *chiral* (*ch*) que abrange a circunferência do cilindro e mostra a posição relativa do grafeno na rede hexagonal (JÓRIO, et al, 2011). O vetor *chiral* pode ser escrito na forma:

$$ch = na_1 + ma_2 \quad (31)$$

Onde *n* e *m* são valores inteiros e a_1 e a_2 são vetores delimitados às células unitárias do grafeno (JÓRIO, et al, 2011). Se $n=m$ temos o chamado *armchair*, se $m=0$ *zig zag* e se $n \neq m \neq 0$ temos o *chiral*.

A figura 4 mostra os modelos de conformação dos CNTs que são chamados de quiralidade e têm influência direta em suas propriedades eletrônicas, pois a maneira como a camada de grafite foi enrolada influencia diretamente na posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013). Os SWCNTs do tipo *armchair* são metálicos e os *zig zag* podem ser metálicos ou semicondutores. Os MWCNTs sempre apresentam condutividade metálica (DORF, 2006), (STONER, GLASS, 2014).

Os CNTs também apresentam propriedades óticas únicas que são dependentes da quiralidade e do diâmetro dos nanotubos. Outra característica destes compostos é a condutividade térmica que é uma das mais altas conhecidas, excedendo bastante a observada para o diamante (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013), (STONER, GLASS, 2014).

A resistência e flexibilidade da ligação entre carbonos com hibridização sp^2 (Csp^2-Csp^2) é a mais forte existente na natureza, o que

proporciona uma resistência elevada. Mesmo quando os CNTs apresentam defeitos, ainda espera-se que sua resistência seja dez vezes superior às fibras de carbono (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013). A flexibilidade dos CNTs raramente é encontrada em qualquer material: eles podem ser dobrados, tensionados e flexionados sem que haja destruição de sua estrutura, podendo depois retornar à sua forma original (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013).

Os CNTs são naturalmente hidrofóbicos e normalmente são misturados com agentes tensoativos ou quimicamente tratados para apresentarem características hidrofílicas (PASIEKA, COULOMBE, SERVIO, 2013).

Avanços em tratamentos superficiais por plasma têm conseguido funcionalizar o CNT por meio de adição de grupamentos oxigenados (carbonila, carboxila, hidroxila) ligados covalentemente à superfície, o que pode dar caráter hidrofílico estável a esses compostos (VANDSBURGER, et al, 2009), (HORDY, COULOMBE, MEUNIER, 2013).

A estrutura dos CNTs nem sempre é perfeita, normalmente podendo ocorrer problemas durante a formação que deixam as ligações incompletas, ou seja, as extremidades podem ficar abertas ou com defeitos (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013). Alguns defeitos comuns presentes na estrutura são a presença de heteroátomos, pentágonos, heptágonos e átomos de carbono com hibridização sp^3 , além de possíveis grupos funcionais inseridos. Esses defeitos na estrutura acabam se tornando pontos de reatividade e podem levar a uma série de possíveis modificações químicas, favorecendo a inserção de novas funcionalidades ao material (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013).

Abaixo são comentados alguns trabalhos sobre a funcionalização de CNTs:

Pasieka e colaboradores realizaram um estudo para investigar as diferentes taxas de crescimento de hidratos de CH_4 na presença de MWCNTs (hidrofóbicos) sem funcionalização e MWCNTs (hidrofílicos) funcionalizados por plasma em diferentes concentrações. A adição de MWCNTs funcionalizados para apresentar características hidrofílicas se mostrou eficiente e melhorou o processo de produção industrial (PASIEKA, COULOMBE, SERVIO, 2013).

Mishra e Islam realizaram um estudo sistemático para entender as funcionalizações ou degradações que ocorrem na superfície de MWCNTs tratados por plasma de oxigênio e para explicar porque o material final pode apresentar características hidrofílicas. Diversas análises químicas foram realizadas para estudar a morfologia e a energia

superficial dos MWCNTs. Os resultados mostraram que, com o aumento do tempo de tratamento por plasma, a inserção de grupamentos com oxigênio na superfície aumenta e o material tende a ficar mais hidrofílico. Também aumenta o número de defeitos na superfície e ocorrem modificações nas propriedades estruturais, porém sem danificar a integridade dos MWCNTs (MISHRA, ISLAM, 2013).

Djokic e colaboradores trataram MWCNTs utilizando fotocatalisadores de alto desempenho a partir da hidrólise de TiO_2 com o objetivo de funcionalizar a superfície dos MWCNTs com grupos TiO_2 e oxigênio, em diferentes concentrações. Depois testaram os MWCNTs modificados em reações de fotodegradação do corante têxtil Orange 16. Os resultados mostraram que o material modificado intensificou a fotodegradação em relação ao material inicial, isso pode ter ocorrido devido às propriedades de transferências de elétrons mais efetivas com os oxigênios inseridos na superfície (DJOKIC, et al, 2014).

Assim, para a produção de CNTs com características distintas ou com funcionalizações em sua superfície são necessários estudos sobre métodos de obtenção, mecanismos de crescimento ou reestruturação, assim como o uso de diferentes catalisadores ou tratamentos superficiais.

2.5.2 Métodos de obtenção e crescimento dos nanotubos de carbono

Os métodos de produção de CNTs, assim como os estudos relacionados às diferentes formas de obtenção e crescimento dos mesmos são assuntos de grande interesse da comunidade científica, pois apesar da nanotecnologia já ser utilizada a mais de uma década, ainda não existem métodos determinados para produzir materiais com características específicas, como tamanho, quiralidade, pureza, diâmetro, entre outros (HOFMANN, et al, 2007), (LIN, LIN, 2013). É fundamental compreender os mecanismos de obtenção e crescimento de CNTs para que estes parâmetros sejam determinados (HOFMANN, et al, 2007).

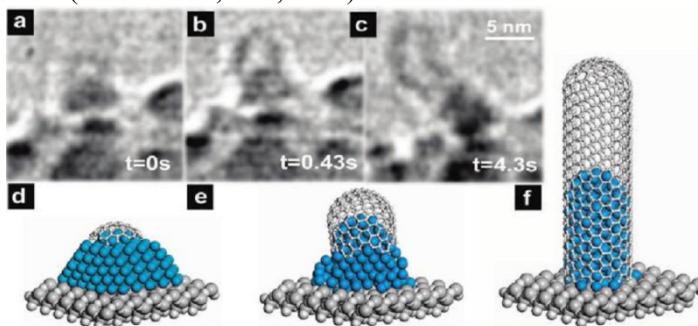
Métodos tradicionais de obtenção de CNTs normalmente utilizam catalisadores metálicos, os principais são o ferro, níquel e cobalto, mas outros metais de transição podem ser aplicados (LIN, LIN, 2013). Normalmente, o metal catalisador é depositado sobre um suporte ou substrato ou pode ser inserido no meio reacional na forma de vapor (ZHANG, 2004). O uso de um catalisador específico possibilita um maior controle do processo de crescimento das amostras (NIYOGI, 2002).

A primeira parte do processo de nucleação catalítica é a supersaturação do metal com nanopartículas de carbono. A partir deste contato é formada uma rede cilíndrica grafitica com comprimento na ordem de micrômetros e diâmetro na ordem de nanômetros, ou seja, os CNTs crescem a partir da superfície dos catalisadores (NIYOGI, 2002). Em SWCNTs, o diâmetro e quiralidade dos tubos são definidos pelo tipo de catalisador, já em MWCNTs estes fatores dependem do tipo de catalisador, do número de paredes e do empilhamento de camadas de grafeno (HOFMANN, et al, 2007). Outros fatores podem interferir diretamente no tamanho dos CNTs, tais como a pressão do gás, temperatura dentro do reator e fluxo de gás, entre outros (ZHANG, 2004).

Alguns modelos de nucleação catalítica são bem aceitos no meio científico, um deles sugere que o crescimento do CNT é alimentado exclusivamente através da interface das partículas do catalisador e que o CNT cresce tangencialmente ao *cluster* do catalisador (HOFMANN, et al, 2007), (STONER, BROWN, GLASS, 2014). A partir da nucleação catalítica o processo global de crescimento depende do arranjo do catalisador e do crescimento dos CNT a partir de cada partícula (HOFMANN, et al, 2007).

A figura 5 mostra imagens de microscopias TEM com resultados experimentais do crescimento de CNTs a partir de um catalisador e um esquema que ilustra os dados experimentais.

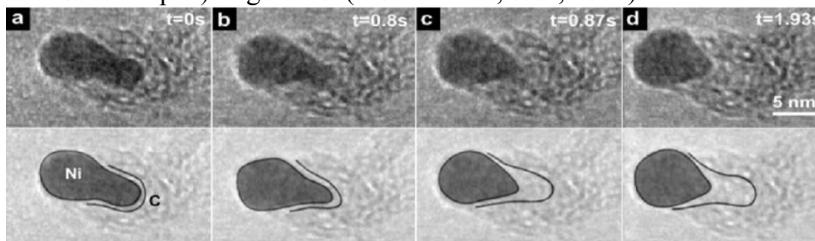
Figura 5. Sequência de imagens de TEM de crescimento de CNT a partir de nucleação catalítica. (a-c) Tempo indicado e respectivas fotos de formação; (d-f) modelo esquemático do crescimento de SWCNT em relação ao tempo de formação. (Método de produção por CVD, registrado em 8.10^{-3} mbar, catalisador níquel e com C_2H_2 a $615\text{ }^\circ\text{C}$). Figura de: (HOFFMAN, et al, 2007).



Na figura 5 (a-c) é possível observar as microscopias TEM in-situ mostrando a formação de um CNT a partir da superfície do catalisador com o passar do tempo. Na figura 5 (d-f), um modelo esquemático mostra que inicialmente ocorre uma nucleação de carbono na superfície do catalisador, depois começa a ocorrer uma supersaturação de partículas de carbono até o limite onde a estrutura começa a crescer tangencialmente ao catalisador, formando um tubo (HOFMANN, et al, 2007).

Na figura 6, imagens de microscopias TEM mostram os resultados de um experimento com o passar do tempo e o comportamento do catalisador durante a obtenção e crescimento de um CNT.

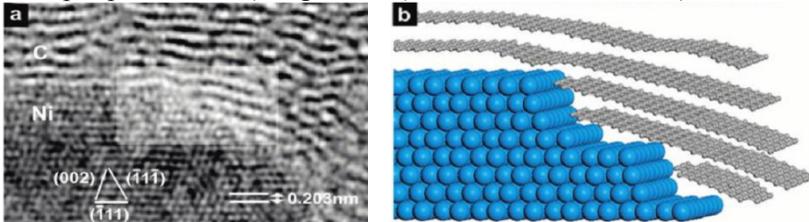
Figura 6. Sequência de imagens de microscopias TEM mostrando o comportamento do catalisador durante o crescimento do CNT. (Camadas cultivadas in situ a 700 °C, com degradação de C_2H_2 por plasma CVD, catalisador níquel). Figura de: (HOFMANN, et al, 2007).



As imagens da figura 6 mostram que inicialmente a partícula do catalisador se alonga, até que se contrai novamente na forma redonda. Essa sequência se repete, camadas de CNT são formadas e o catalisador forma uma ponta de onde a estrutura do CNT cresce. Ou seja, os SWCNTs são formados a partir da superfície do catalisador, por isso têm pequenos diâmetros de largura que são coerentes com o tamanho da partícula de catalisador (RUMMELI, et al, 2007), (HOFMANN, et al, 2007).

A figura 7 mostra outro tipo de formação de CNTs onde as camadas de carbono se empilham a partir da superfície das partículas do catalisador.

Figura 7. Imagem de TEM mostrando a interface do catalisador de níquel com o carbono. (a) Imagem de TEM mostrando os planos de carbono sendo formados a partir do catalisador; (b) modelo esquemático dos planos de carbono (Camadas in situ a 700 °C, com degradação de C_2H_2 por plasma CVD). Figura de: (HOFMANN, et al, 2007).

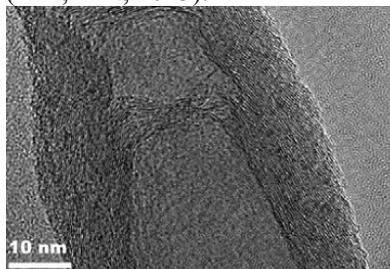


A figura 7 mostra um modelo onde a estrutura do catalisador pode orientar monocamadas de carbono fazendo com que elas fiquem sobrepostas. O crescimento de camadas de carbono ordenadas ocorre por difusão de átomos de carbono, mesmo que elas estejam longe do catalisador. Este processo de formação pode levar a estruturas como *nanohorns*, que são CNTs com pontas fechadas ou mesmo aos MWCNTs.

Outra estrutura que pode ser formada a partir do alinhamento de camadas de carbono são os SWCNTs do tipo bambu (LIU, et al, 2014), (CHEN, et al, 2013), (HOFMANN, et al, 2007).

Na figura 8 temos um exemplo de imagem de SWCNT do tipo bambu.

Figura 8. Imagem de TEM mostrando CNT do tipo bambu e sua seção interna. Figura de: (LIN, LIN, 2013).



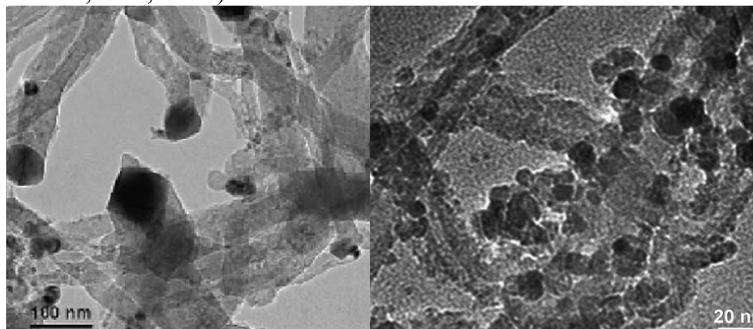
Durante a formação de um SWCNT do tipo bambu a partícula do catalisador é alongada e seguida de uma contração abrupta, o que deixa para trás uma camada de carbono com conformação definida, criando assim seções dentro do tubo, como se fossem compartimentos (LIU, et

al, 2014), (CHEN, et al, 2013), (HOFMANN, et al, 2007). Normalmente estes compartimentos têm uma distância regular entre eles, que está ligada ao tipo de catalisador utilizado (LIU, et al, 2014), (CHEN, et al, 2013), (HOFMANN, et al, 2007). O ponto onde ocorre a contração pode ser atribuído ao ponto onde o aumento da energia da superfície do catalisador não pode mais ser compensado pela estabilidade de energia da ligação na estrutura de grafite (HOFMANN, et al, 2007).

Essas contrações do catalisador e a formação de seções também podem ocorrer em MWCNT e podem ser uma das causas responsáveis pelo encapsulamento de nanopartículas de catalisador nas estruturas carbonosas (HOFMANN, et al, 2007).

Na figura 9 podem ser observadas microscopias TEM de CNT com catalisadores em sua estrutura.

Figura 9. Imagem de TEM mostrando nanopartículas de catalisadores encrustados na estrutura dos CNTs. Figuras de: (AHMED, et al, 2009), (DJOKIC, et al, 2014).



A incorporação destas nanopartículas metálicas nas estruturas carbonosas é um problema encontrado em vários processos de produção, o que torna o produto impuro, inviabilizando o uso em aplicações específicas ou encarecendo o processo de produção ao considerar a necessidade de etapas posteriores de purificação (HOFMANN, et al, 2007), (LEE, et al, 2013), (ZHONG, et al, 2014). Outra consequência da contração do catalisador pode ser a ramificação do CNT em um sentido diferente do crescimento normal, formando CNTs com ramificações (HOFMANN, et al, 2007).

Quanto à formação de estruturas desordenadas ou com defeitos, os fatores responsáveis podem ser uma taxa muito rápida de chegada de partículas de carbono ou um meio reacional não favorável em relação à

temperatura ou a outros fatores experimentais (HOFMANN, et al, 2007).

Existem formas alternativas para a obtenção e crescimento de CNT sem o uso de catalisadores. Alguns deles são os métodos que utilizam pontos quânticos, a produção em meio líquido a partir da degradação do carbono dos eletrodos, por irradiação de calor e a partir da formação de agregados, entre outros (LIU, et al, 2014), (LEE, et al, 2013), (ZHONG, et al, 2014), (ISHIGAMI, et al, 2000), (JIN, 2008).

No trabalho de Liu e colaboradores foi realizada a produção de CNTs sobre uma superfície com pontos quânticos de grafeno e a decomposição de acetileno por CVD. Os nanotubos apresentaram diâmetro entre 10 nm e 30 nm. O objetivo do trabalho foi obter os CNTs a partir de um mecanismo de crescimento contínuo e diferente dos métodos tradicionais, sem a utilização de catalisadores. Os resultados de Raman indicaram CNTs com baixa cristalinidade, assim o método precisa ser otimizado (LIU, et al, 2014).

Endo e Kroto propuseram um método de obtenção onde o crescimento dos CNTs ocorre sem catalisador, a partir de dímeros de carbono que podem ser incorporados à estrutura do CNT. Fullerenos também podem ser formados por método similar a partir de uma fase de vapor (ENDO, KROTO, 1992).

Diversos métodos de obtenção e crescimento vêm sendo pesquisados, porém a produção em larga escala, a necessidade de etapas de purificação e os custos de produção ainda são um problema. Alguns métodos de produção têm sido mais utilizados industrialmente e serão mostrados abaixo.

2.5.3 Métodos de produção dos nanotubos de carbono

Nanoestruturas de carbono, como os CNTs, têm sido amplamente estudadas devido ao potencial de aplicação em materiais que agregam propriedades como resistência mecânica, condutividade térmica e condutividade elétrica em estruturas nanométricas (HERRERA-HERRERA, et al, 2012), (YING, et al, 2011). As aplicações são variadas, como por exemplo: sensores químicos, células a combustível, transistores de efeito de campo, interconectores elétricos, reforçadores mecânicos e biosensores, entre inúmeras outras (SIRIVIRIYANUN, IMAE, NAGATANI, 2013), (HERRERA-HERRERA, et al, 2012).

No entanto, para que tais aplicações possam ser utilizadas industrialmente são necessários métodos de produção que utilizem uma tecnologia de baixo custo e que possibilitem não só a produção em larga

escala, mas a produção de CNTs puros em relação aos reagentes utilizados para a sua produção e com alta proporção de formação (HERRERA-HERRERA, et al, 2012).

Processos para a produção de CNTs normalmente utilizam técnicas de plasma, como método de descarga em arco, ablação por laser e deposição química a vapor (YING, et al, 2011), (KATSUDE, FUKUDA, MAEKAWAA, 2013). A tabela 2 apresenta detalhes sobre os principais métodos utilizados para a produção de CNTs por plasma.

Tabela 2. Detalhes da produção de CNTs por métodos de plasma térmico.

Métodos	Descarga em arco	Ablação a laser	Deposição química a vapor
Descrição	Evaporação de grafite na presença de um gás inerte, CNTs formados nos eletrodos durante o tratamento.	Vaporização do grafite por laser, CNTs formados em um substrato.	Decomposição de hidrocarbonetos e utilização de catalisadores metálicos.
Temperatura	> 3000 °C	> 3000 °C	> 1200 °C
Pressão	50-7000 Torr geralmente sobre vácuo	200-750 Torr geralmente sobre vácuo	760-7600 Torr
Vantagens	Boa qualidade	Boa qualidade e formação de SWCNTs	Facilidade de produção industrial
Desvantagens	Dificuldade de produção em escala industrial, alto custo.	Dificuldade de produção em escala industrial, alto custo.	CNT de alta pureza em relação às outras técnicas, porém com maiores defeitos estruturais.

Quadro adaptado de: (SEE, HARRIS, 2007), porém com dados atualizados baseados em (YING, et al, 2011).

Estas técnicas apresentam vantagens e desvantagens em relação à produção industrial. As desvantagens estão relacionadas a problemas como custos operacionais, dificuldade de produção em escala industrial e produção de CNTs com defeitos estruturais ou com a presença de metais catalisadores em sua estrutura, com a necessidade de tratamento posterior para purificação, o que aumenta o custo de produção (YING, et al, 2011).

Atualmente, a deposição química a vapor (do inglês: carbon vapor deposition, CVD) é a técnica mais utilizada industrialmente, porém apresenta alguns problemas em relação aos custos operacionais e a pureza dos CNTs produzidos. A seguir são descritos exemplos de trabalhos encontrados na literatura.

Lee e colaboradores utilizaram plasma por CVD com baixa temperatura e gás CH_4 e H_2 para fabricar CNTs. Uma camada do catalisador, no caso o níquel, foi depositada sobre um substrato de silício e de titânio revestido. As características estruturais de superfície foram estudadas em diferentes pressões de trabalho. Os resultados mostraram que foram produzidos CNTs de diâmetro médio entre 40 e 60 nm e de comprimento médio de 1 μm , e que a variação da pressão interfere na hidrofobicidade dos CNTs. Partículas de níquel estão presentes no produto final (LEE, et al, 2013).

Zhong e colaboradores demonstraram o crescimento direto e alinhado de CNTs por CVD. O catalisador utilizado foi desenvolvido com a pulverização de partículas de Fe/Ti/Fe em um substrato de Ti/SiO₂. Uma subcamada de ferro como catalisador adicional desempenhou o papel de alinhar os CNTs. Análises de espectroscopia de massas mostraram que a subcamada de ferro volta à superfície do substrato, minimizando a espessura da camada de catalisador na superfície dos CNTs e possibilitando que eles se alinhem (ZHONG, et al, 2014).

A partir do exposto pode se perceber que ainda há muito a ser melhorado em relação à produção de CNTs, principalmente em relação à adição de partículas metálicas como catalisadores e sua posterior separação. O custo operacional em larga escala também se torna um problema.

Assim, novas técnicas de produção têm interesse científico e tecnológico implícito, especialmente ao produzirem CNTs puros em relação a catalisadores e com características diferenciadas, como por exemplo, características hidrofílicas ou com funcionalizações. Essas modificações possibilitariam novas aplicações científicas, tecnológicas, comerciais e industriais.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Produzir de nanotubos de carbono hidrofílicos a partir do tratamento de negro de carbono por plasma frio em meio líquido.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir negro de carbono a partir da degradação de metano por plasma térmico;
- Desenvolver um novo método de produção de nanotubos de carbono a partir do tratamento do negro de carbono por plasma frio em meio líquido;
- Produzir negro de carbono com características hidrofílicas através de tratamento por plasma frio em meio aquoso;
- Produzir nanotubos de carbono de parede simples e dupla por tratamento de plasma frio em meio líquido;
- Produzir nanotubos de carbono funcionalizados por tratamento de plasma frio em meio líquido;
- Produzir nanotubos de carbono hidrofílicos por tratamento de plasma frio em meio líquido;
- Caracterizar e identificar os produtos obtidos através de diferentes técnicas analíticas;
- Discutir modificações superficiais e estruturais ocorridas durante o tratamento por plasma frio em meio líquido;
- Propor mecanismos de reações para a formação de nanotubos de carbono pelo tratamento por plasma frio.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os reagentes químicos utilizados neste trabalho foram de grau analítico. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada. Os gases argônio, metano e nitrogênio foram fornecidos pela White Martins Gases Industriais Ltda. O eletrodo utilizado no sistema de plasma frio foi de tungstênio (tório 2 %).

4.2 EQUIPAMENTOS

Os testes experimentais com plasma térmico e frio foram realizados na Universidade Federal de Santa Catarina, no laboratório de Físico-Química e Fenômenos de Interfaces. Os sistemas utilizados serão descritos a seguir:

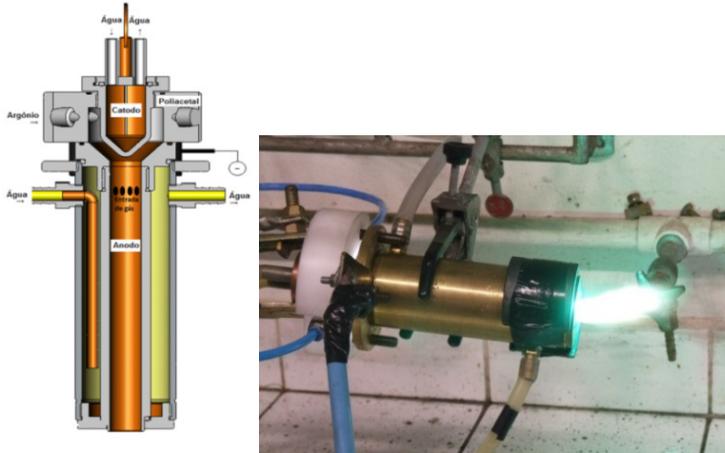
4.2.1 Sistema de plasma térmico

O sistema de plasma térmico (PATENTE INPI, 2007) utilizado neste trabalho é composto de uma tocha de plasma de arco não transferido, figura 10-a, e um reator ou câmara de pirólise, projetado para reter ao máximo o fluxo de calor proveniente do jato de plasma e foi utilizado para a degradação do gás metano visando obter negro de carbono e hidrogênio.

Detalhes da tocha de plasma são visualizados na figura 10-b. A tocha consiste de um cátodo de cobre (emissor de elétrons) em forma cônica e um ânodo, também de cobre, em forma de bocal ou canal. O argônio responsável pela formação do plasma é introduzido na tocha através de uma abertura existente no isolante de poliacetal.

O arco elétrico estabelecido entre os eletrodos (cátodo e ânodo) foi iniciado por uma descarga de alta tensão. O gás é aquecido, ionizado e emerge da tocha como um jato de plasma. O jato de plasma formado pode ser observado na figura 10-b.

Figura 10. (a) Tocha de plasma térmico; (b) Tocha de plasma térmico com o jato de plasma (BALDISSARELLI, 2012), (PATENTE INPI, 2007), (KHALAF, 2009).



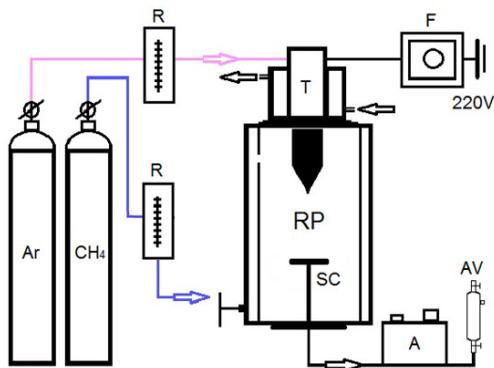
A tocha de plasma foi acoplada à parte superior do reator de plasma, como mostrado na figura 11. O CH_4 , injetado na parte inferior do reator, foi aquecido e passou, então, para dentro do *liner*, entrando em contato com o plasma e sofrendo degradação.

Figura 11. Sistema de plasma acoplado ao reator (BALDISSARELLI, 2012), (PATENTE INPI, 2007), (KHALAF, 2009).



Um esquema geral do sistema de plasma térmico foi apresentado na figura 12.

Figura 12. Desenho esquemático do sistema de plasma térmico, indicando: cilindro de gases – Argônio (Ar); Metano (CH_4); rotâmetros (R); tocha de plasma (T); reator de plasma (RP); suporte para catalisador (SC); fonte corrente contínua (F); analisador de gases (A); ampola de vidro. Vazão: Ar 20 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; CH_4 1, 3, 5, 7 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Tocha de arco não transferido (BALDISSARELI, 2012).

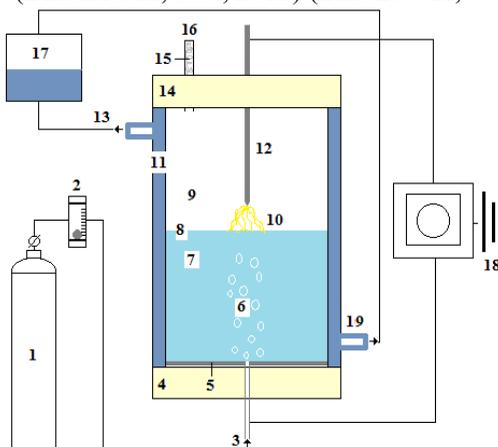


4.2.2 Sistema de plasma frio

O sistema de plasma frio utilizado neste trabalho é do tipo pontaplano, figura 13. Os experimentos foram realizados em meio líquido (BENETOLI, et al, 2011), (BENETOLI, et al, 2012).

O sistema consiste de um reator cilíndrico de vidro (borossilicato) com capacidade de 200 mL e com uma camisa de água externa utilizada para o controle de temperatura, acoplada a um banho termostático da marca Microquímica, modelo MQBTC 99-20 (-20 a $100 \pm 0,1$ °C). A temperatura foi mantida estável em 28 °C durante os experimentos, em pressão atmosférica (BENETOLI, et al, 2011), (BENETOLI, et al, 2012).

Figura 13. Desenho esquemático do sistema de plasma frio, onde: (1) Cilindro de gás; (2) rotâmetro; (3) entrada de gás e eletrodo; (4) tampa de teflon inferior; (5) eletrodo inferior; (6) bolhas de gás/agitação de solução; (7) meio líquido; (8) superfície da água; (9) meio gasoso; (10) descarga de plasma; (11) camisa de água; (12) eletrodo superior; (13) entrada de água do banho termostatizado; (14) tampa de teflon superior; (15) lâ de vidro; (16) saída de gás; (17) banho termostatizado; (18) transformador de alta tensão; (19) saída de água do banho termostatizado (BENETOLI, et al, 2011) (BENETOLI, et al, 2012).



A figura 13 apresenta um desenho esquemático do sistema de plasma frio. O reator é fechado com duas tampas de teflon (superior e inferior), que têm aberturas para entrada e saída de gases e eletrodos. O eletrodo base superior foi construído com Tungstênio e Tório (2%) e apresenta uma extremidade cônica. O eletrodo inferior (eletrodo oco) também serve como entrada de gás e é constituído de aço inox. Através desta entrada o gás plasmagênico foi inserido, neste caso o Nitrogênio com fluxo de $0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ medido por um rotâmetro. Através dessa entrada de gás no meio líquido são formadas bolhas que ajudam a manter a solução homogeneizada. Assim, foi criada uma atmosfera de N_2 e umidade da água, onde a descarga de plasma foi gerada. Tanto o eletrodo superior quanto o inferior ficam posicionados concentricamente no reator. O eletrodo superior se projeta por cerca de 10 cm para dentro do reator (100 mL de água), ficando a uma distância fixa de 10 mm da superfície da água. O ponto de contato do eletrodo inferior se projeta a 10 mm do fundo e tem uma superfície chata que recobre o fundo do

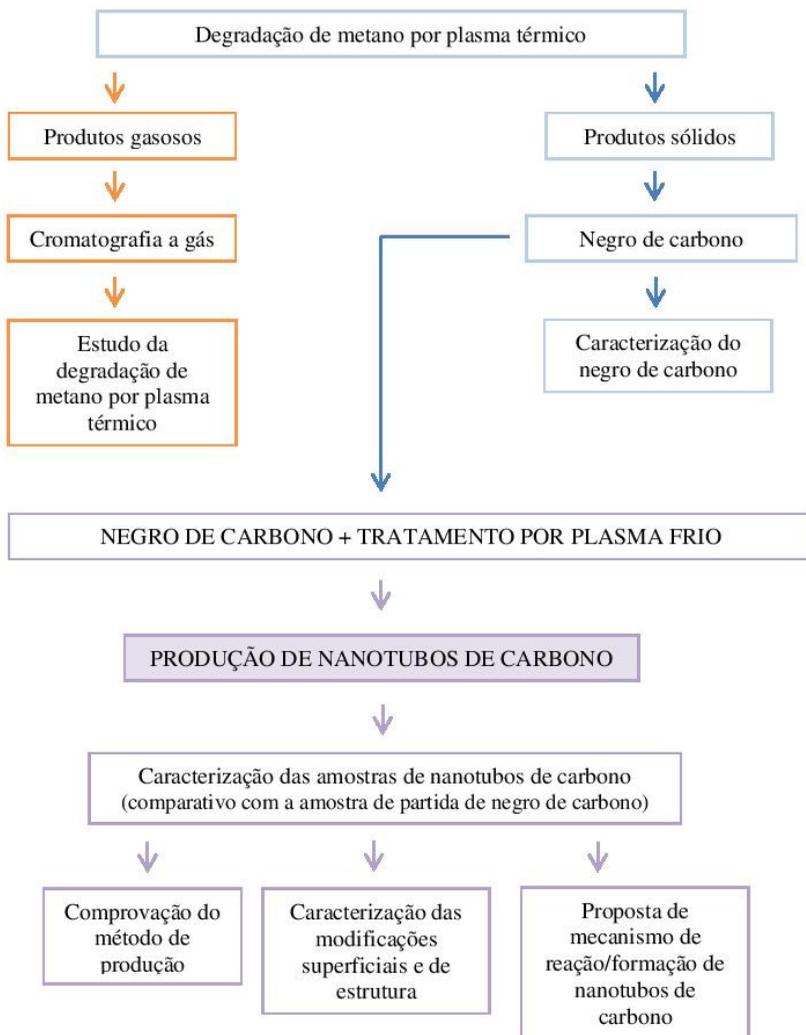
reator. Uma fonte de corrente alternada produzida no Brasil, transformador modelo Neonena, 60 Hz, 220 V, 17 kV, foi utilizada para gerar o plasma entre o eletrodo de alta tensão e a superfície da água (BENETOLI, 2011) (BENETOLI, et al, 2012).

Detalhes do reator podem ser visualizados na figura 14. Também podemos observar a descarga de plasma sendo disparada entre a ponta do eletrodo superior e a superfície da água há uma distância de 1 cm.

Figura 14. Vista lateral do reator de plasma frio com meio líquido durante a descarga de plasma (BENETOLI, et al, 2011), (BENETOLI, et al, 2012).



4.3 FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DE PESQUISA DA TESE



4.4 METODOLOGIA

4.4.1 Degradação do metano por plasma térmico

O argônio (Ar) usado como gás de plasma foi introduzido na tocha na vazão constante de 20 L min⁻¹ e as vazões de CH₄ testadas foram 1, 3, 5 e 7 L min⁻¹. As vazões foram controladas por rotâmetros. O arco elétrico entre o cátodo e ânodo foi iniciado por uma descarga de alta tensão. A fonte de alimentação usada foi um conversor CA/CC WEG, modelo CTW – 02.106/3.4 – V2, com entrada de 380 V (trifásica) e saída de tensão e corrente de até 460 V. A corrente pode chegar até 106 A. A formação do jato de plasma ocorre entre o cátodo e o ânodo (refrigerados por água para evitar sua erosão). O gás CH₄ a ser degradado foi introduzido no reator ou câmara de pirólise (figuras 10 e 11) pela parte inferior, em um fluxo controlado. Para a coleta dos gases foi utilizada uma ampola de vidro, acoplada à saída dos gases. A amostra foi passada por 5 minutos, então a ampola foi vedada e encaminhada para análise por cromatografia a gás. O CB que se formou no reator de plasma foi coletado e tratado por plasma frio e as amostras foram posteriormente caracterizadas por várias técnicas analíticas (BALDISSARELLI, 2012), (PATENTE INPI, 2007), (KHALAF, 2009).

4.4.2 Cálculos de degradação do metano

A porcentagem de degradação de CH₄ foi calculada a partir da equação:

$$X_{CH_4} = [(CH_4\text{cons})/(CH_4\text{intro})] \times 100\% \quad (33)$$

Onde X_{CH_4} corresponde à porcentagem de CH₄ degradado, $CH_4\text{cons}$ corresponde ao número de moles consumido de CH₄ e $CH_4\text{intro}$ é o número de moles introduzido de CH₄. O número de moles de CH₄ consumido foi determinado a partir dos dados cromatográficos obtidos das amostras e o número de moles de CH₄ introduzido foi determinado a partir dos dados cromatográficos obtidos dos brancos (BALDISSARELLI, 2012).

O rendimento na produção de H₂ foi calculado através da equação:

$$X_{H_2} = [(H_2\text{prod})/2x(CH_4\text{intro})] \times 100\% \quad (34)$$

Onde, X_{H_2} corresponde à porcentagem de H_2 produzido, H_{2prod} é o número de moles produzido, CH_{4intro} é o número de moles de CH_4 introduzido (BALDISSARELLI, 2012).

A partir dos valores obtidos para o rendimento de H_2 correspondente a cada uma das vazões de CH_4 utilizadas, foi possível calcular a proporção dos subprodutos gasosos formados (BALDISSARELLI, 2012).

4.4.3 Tratamento por plasma frio

O tratamento do CB por plasma frio gerou uma amostra que neste trabalho será chamada de CNT, que foi produzida com um tempo de tratamento de 120 minutos e com os seguintes parâmetros experimentais: 0,1 L de solução aquosa, 1g de CB, fonte de alta voltagem (17 kV), potência de 60watts e fluxo de N_2 de $0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Os eletrodos superior e inferior são constituídos de tungstênio e tório (2%) e aço inox, respectivamente.

A amostra sólida de CB foi adicionada dentro do meio líquido e agitada pelo próprio fluxo de N_2 . Após a adição, o sistema foi ligado e o tratamento foi realizado durante 120 minutos. Após o tratamento, a amostra foi filtrada e seca em estufa a 60°C , depois estocada em dessecador para posterior caracterização.

Para que a reprodutibilidade do tratamento da CNT fosse testado, quatro amostras foram produzidas e posteriormente foram caracterizadas. Entretanto, todos os resultados expostos neste trabalho são para a caracterização da mesma amostra (PATENTE INPI, 2013).

4.5 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos produtos obtidos foi realizada por várias técnicas analíticas, tais como cromatografia a gás, microscopias eletrônicas, espectroscopia Raman, determinação da área superficial, potencial zeta, tamanho de partícula, quimissorção, cromatografia iônica, análise elementar, termogravimetria, absorção atômica, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X e difração de raios-X.

4.5.1 Cromatografia a gás

A cromatografia a gás foi utilizada para a caracterização das amostras de gás coletadas no sistema de plasma térmico, com a tocha ligada (degradado) e desligada (branco). Para isso, as amostras foram coletadas em um amostrador para gases e analisadas através de um cromatógrafo modelo Varian 450-GC, que está disponível no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, no Laboratório de Físico-Química Orgânica e Fenômenos de Interfaces.

Os brancos foram coletados antes de cada experimento, sendo que os gases passaram pelo sistema de plasma com a tocha desligada, na mesma vazão posteriormente utilizada com a tocha ligada. Desse modo, foi possível calcular o número de moles de cada gás presente no sistema antes da degradação, o que equivale ao número de moles de gás introduzido no sistema. Novas coletas foram feitas com o sistema ligado, sendo possível determinar tanto o número de moles de gás não degradado e degradado, bem como de outros gases formados no processo.

Uma amostra de 2,5 mL de gás foi injetada no cromatógrafo a gás com a ajuda de uma seringa específica para gases. As separações foram realizadas seguindo uma rampa de aquecimento, com temperatura inicial de 50 °C por 10 minutos, seguido de taxa de aquecimento de 8 °C min⁻¹ até 180 °C, com essa temperatura sendo mantida por 5 minutos. A temperatura dos detectores foi de 175 °C. Para as análises foram utilizados três detectores sendo dois TDCs e um FID. O cromatógrafo Varian modelo 450-CG é equipado com 3 detectores e 8 colunas divididas em três canais específicos (BALDISSARELI, 2011). Todas as amostras foram coletadas e analisadas em triplicata. Os valores finais utilizados são as médias destas medidas. Os produtos da degradação do CH₄ foram identificados por comparação com o padrão externo utilizado na calibração do equipamento. O padrão externo consistiu de uma mistura padrão de gases (White Martins) com a seguinte composição química: CO 9,9%; CO₂ 10,0%; CH₄ 9,9%; H₂ 10,1%; N₂ 60,1%

4.5.2 Microscopia eletrônica

As microscopias eletrônicas utilizadas no trabalho são: MET (microscopia eletrônica de transmissão) e FE-SEM (microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo) e são empregadas para examinar a morfologia das amostras sólidas e obter informações a cerca da homogeneidade.

Os equipamentos MET — JEM-2100 e FE-SEM— JEOL JSM-6701F estão disponíveis no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), na Universidade Federal de Santa Catarina.

As análises de FE-SEM acoplado a um EDS (espectroscopia de energia dispersiva) foram realizadas nas amostras de CB e CNT com o objetivo de investigar a morfologia, distribuição, cristalinidade e composição elementar superficial destas amostras. Para as análises de FEG as amostras foram recobertas com uma camada de ouro.

As análises de TEM foram realizadas em duas amostras, CB e CNT, possibilitando que a morfologia e estruturação das amostras fossem investigadas.

4.5.3 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas na Universidade Federal do Paraná em um equipamento Confocal Raman Imaging, da marca WITec Project. Os espectros foram obtidos por meio de um laser de argônio de luz verde operando no comprimento de onda de 532nm. A potência utilizada foi de 20 mW. A varredura foi realizada na faixa de deslocamento Raman entre 100 cm^{-1} e 3.600 cm^{-1} . As análises de Raman foram realizadas nas amostras CB e CNT. Análises de materiais nanoestruturados e heterogêneos precisam ser realizadas em vários pontos da amostra para que seja obtida uma medida estatisticamente significativa. Assim, os resultados expostos neste trabalho mostram os espectros obtidos na leitura de dez pontos diferentes em cada amostra.

4.5.4 Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TGA — *Thermogravimetric analysis*) foi realizada no equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA 50, que está disponível no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, no Laboratório da Central de Análises.

As análises foram realizadas em atmosfera inerte (N_2) e atmosfera oxidante (O_2), onde o fluxo dos gases foi de 60 mL/min. A rampa de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 900°C . A cela utilizada foi de Alumínio e a massa das amostras foi de 10 mg. As análises de TGA foram realizadas em duas amostras, o CB e CNT.

4.5.5 Difração de raios-X

A análise de difração de Raios-X foi realizada no equipamento da marca Enraf-Nonius, modelo Cade, que está disponível no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, no Laboratório da Central de Análises.

As amostras foram analisadas na faixa de varredura no intervalo angular de 2θ de 10 a 80 graus, com um incremento angular de 0,06 e tempo de 2 segundos por frame. As amostras de CB e CNT foram analisadas.

4.5.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram realizadas em um instrumento da Thermo Scientific K-Alpha ESCA equipado com fonte de raios-X de radiação monocromática em 1486,6 eV. O equipamento está disponível na Universidade de Vigo, Espanha, no laboratório de Serviços de nanotecnologia e análise de superfícies.

Devido às amostras não serem condutoras, foi necessário usar uma pistola de inundação de elétrons para minimizar o carregamento da superfície. A neutralização da carga superficial foi realizada utilizando tanto uma pistola de inundação de baixa energia (elétrons na faixa de 0 a 14 eV) e uma pistola de íons de Argônio de baixa energia. As medições de XPS foram realizadas utilizando radiação monocromática ($h\nu = 1486,6$ eV). Fotoelétrons foram coletados a partir de um ângulo de 90° em relação à superfície da amostra. A medição foi feita de forma constante pelo analisador de energia (CAE) com 20 eV para os espectros de alta resolução e 100 eV de energia para os outros espectros. A referência de carga foi feita calibrando o pico de fótons Cs1 de ligação energética mais baixa usando o pico do hidrocarboneto C1s a 285,0 eV. A composição elementar da superfície foi determinada utilizando secções transversais padrão de fotoemissão (BRIGGS and SEAH).

A composição química das amostras foi determinada por medições na superfície usando uma radiação monocromática como fonte de raios-X. Os espectros de XPS foram obtidos na região entre 0 e 1300 eV e espectros de alta resolução entre 250 e 560 eV nas regiões dos picos C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆. O vácuo na câmara foi de $3 \cdot 10^{-9}$ mbar. Os parâmetros de ajustes para cada componente, como a posição do pico (energia de ligação) e largura a meia altura, foram estimados levando-se em consideração valores médios obtidos na literatura para estudos de

materiais carbonáceos (BANERJEE, HEMRAJ-BENNY, WONG, 2005). As amostras foram fixadas em um suporte com uma fita adesiva dupla face de cobre. As concentrações atômicas foram determinadas a partir das áreas dos picos de XPS através da técnica de subtração de fundo de Shirley e os fatores de sensibilidade de Scofield. As análises de XPS foram realizadas para duas amostras, CB e CNT.

4.5.7 Análise elementar

A análise elementar (CHN) foi realizada em um equipamento Perkin-Elmer CHN 2400, no laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da USP.

A análise elementar é um processo utilizado para determinar a fórmula química de uma substância. A análise foi realizada a partir da combustão de uma quantidade definida de amostra em oxigênio, medindo os produtos relevantes usando as mudanças de condutividades térmicas. A temperatura de combustão utilizada foi de 1000 °C. O resultado foi obtido em porcentagens relativas de cada elemento estudado. As análises de CHN foram realizadas para duas amostras, CB e CNT.

4.5.8 Determinação da área superficial específica, volume e diâmetro de poros

As análises de determinação da área superficial específica foram realizadas em um aparelho da marca Quantachrome, modelo AUTOSORB-1 do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais.

A análise foi iniciada com um pré-tratamento, onde uma massa conhecida da amostra foi colocada em um tubo de quartzo e foi aquecida a 300 °C durante 2 horas. Após o pré-tratamento a temperatura utilizada para a análise foi de 77 K, temperatura do nitrogênio líquido. Este N₂ entrou em contato com a amostra e a sua pressão foi aumentada gradativamente, ocorrendo então a adsorção do gás na amostra. O volume de material adsorvido foi medido após cada equilíbrio alcançado. Após a adsorção, foi realizada a dessorção, sendo possível, com isso, construir uma curva de adsorção/dessorção de N₂ que permitiu o cálculo da área superficial, do volume e da largura dos microporos. Para determinar estes valores os métodos de BET-Multipoint e BJH (dessorção – raio do poro $dV(r)$) foram utilizados. Para determinar os valores de volume total de poro o valor do ponto máximo de pressão

relativa (P/P_0) foi considerado. As análises de determinação da área superficial foram realizadas em duas amostras: CB, CNT.

4.5.9 Dessorção com temperatura programada

As análises de dessorção com temperatura programada (TPD) foram realizadas em um aparelho da marca Quantachrome, modelo ChemBET 300 TRP/TPD, do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de Catálise e Fenômenos Interficiais.

Para a análise de quimissorção foi realizado um pré-tratamento, onde a amostra foi adicionada a um tubo de quartzo em forma de U e aquecida a 200 °C durante 60 minutos. Para analisar a basicidade das amostras, a superfície foi saturada com CO₂ durante 40 min (gás carreador hélio), então foi realizada uma rampa de aquecimento até 800, com aquecimento de 10 °C/min, e o tempo de análise foi de 80 min. Para analisar a acidez das amostras, a superfície foi saturada com NH₃ durante 30 min (gás carreador hélio), então foi realizada uma rampa de aquecimento de 600 a 10 °C/min, em que o tempo de análise foi de 60 min.

No tratamento dos dados, a correção manual da linha de base foi feita, e os cálculos incluíram a inserção do valor de área superficial de cada amostra. Os resultados deram a medida da densidade de sítios ácidos e básicos na superfície e foram tratados com os recursos do programa TPRWin. As análises de quimissorção foram realizadas para duas amostras, CB e CNT.

4.5.10 Cromatografia iônica

A cromatografia iônica foi utilizada para a caracterização da amostra de água coletadas no meio reacional do plasma frio. O equipamento está disponível no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, na Central de Análises. Os detalhes técnicos da análise e do equipamento foram: o branco foi considerado a água do reator antes do tratamento por plasma (água deionizada). O equipamento utilizado foi um Cromatógrafo Iônico ICS 3000 Dionex. Supressora ASRS 2mm, corrente de 8 mA. O eluente foi uma mistura de carbonato de sódio 4,5 mM e bicarbonato de sódio 0,8 mM, com fluxo de 0,250 mL/min. O volume da injeção foi de 1,2 mL. A coluna utilizada foi a Ion Pac AS23 2mmx250mm e a pré coluna foi a Ion Pac AG23 2mmx50mm. A eluição foi isocrática. O padrão utilizado

na curva foi Seven anions Standard II – Dionex – Sunnyvale, California. A faixa de concentração analisada foi de 0,070 ppm a 5 ppm e o tempo de corrida foi de 25 minutos (RAU, BATAGLION, MADUREIRA, 2013).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PRODUÇÃO DE NEGRO DE CARBONO

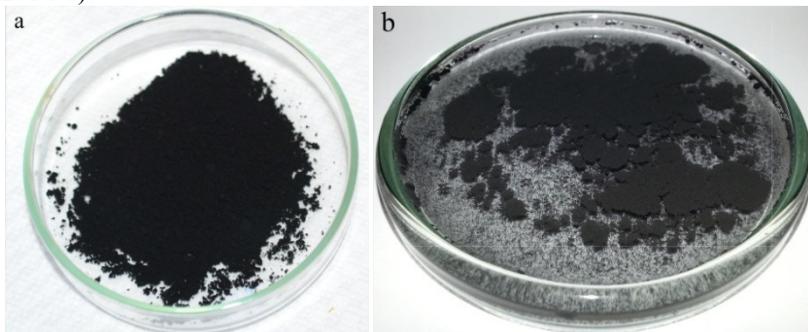
Neste capítulo estão os resultados relacionados à produção de negro de carbono a partir da degradação de metano por plasma térmico, assim como a discussão dos dados. Resultados complementares em relação à eficiência de degradação do metano, o rendimento de hidrogênio e a identificação dos possíveis subprodutos formados durante a produção do negro de carbono também foram relatados. Os resultados de caracterização do negro de carbono são apresentados na sequência do trabalho, nos capítulos 3 e 4.

5.1.1 Produção do negro de carbono por plasma térmico

O estudo da degradação de CH_4 por plasma térmico foi realizado a partir das análises dos produtos gasosos e sólidos formados. O produto sólido obtido na degradação de CH_4 por plasma térmico foi o negro de carbono (CB). Na sequência deste trabalho, diversas análises químicas serão apresentadas para confirmar a produção do CB e também para analisar as características específicas do material, como sua composição total, composição superficial e estrutura (COTTET, et al, 2014-a).

A figura 15 mostra o CB obtido pela degradação de CH_4 .

Figura 15. Negro de carbono produzido pela degradação de CH_4 por plasma térmico. (a) CB seco; (b) CB em meio líquido (COTTET, et al, 2014-a).



Na figura 15 (a) pode ser observado que o material obtido é sólido e consiste em um pó preto fino, que é bem característico do CB

(LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013), (ICBA, 2013). Na figura 15 (b) podemos observar que o CB tem comportamento hidrofóbico em meio aquoso, que pode ser explicado a partir das etapas reacionais de sua formação e de sua composição química (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013), (ICBA, 2013).

A produção de CB a partir da degradação de CH_4 envolve várias etapas reacionais. Um mecanismo bem aceito foi proposto por Kassel, que mostra a formação de carbono sólido a partir da queima de CH_4 (KASSEL, 1932 apud FRIDMAN, 2008, p. 589). As principais etapas reacionais envolvidas são:



Nas equações é possível observar que inicialmente o metano é convertido em etano. Depois, etapas adicionais levam gradualmente à formação do etileno a partir do etano, depois de acetileno a partir de etileno e finalmente ao CB (KASSEL, 1932 apud FRIDMAN, 2008, p. 589).

O CB produzido por plasma térmico tem cerca de 97% a 99% de carbono elementar e também pode apresentar partes grafitizadas (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013). Normalmente o CB é classificado de acordo com sua composição química, e até 3% de sua composição pode ser formada por impurezas orgânicas ou contaminantes inorgânicos (KHALAF, 2011), (ONO, et al, 2013), (ICBA, 2013). Essas impurezas orgânicas podem ser formadas por causa de variáveis experimentais como fluxo muito alto dos gases ou diferenças de temperatura dentro do reator, além de outros fatores (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013). As impurezas inorgânicas também podem ocorrer devido a impureza dos gases utilizados para a degradação, no caso o CH_4 utilizado tem pureza de cerca de 99%, ou por causa de possíveis entradas de ar no sistema (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013). A formação destas impurezas está de acordo com o mecanismo de Kassel que prevê a formação de vários subprodutos (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013), (KASSEL, 1932 apud FRIDMAN, 2008, p. 589).

Em sua superfície, o CB tem diferentes grupos ácidos e básicos, que podem ser formados em proporções variáveis dependendo dos heteroátomos presentes, mas como sua composição é basicamente

carbono elementar ele apresenta características hidrofóbicas quando exposto a um meio líquido (SANTOS, MOTA, RIVELINO, 2012), (CÁRDENAS-LÓPEZ, et al, 2007).

Assim, a degradação de CH_4 por plasma térmico pode ser utilizada para a produção de CB de alta pureza. Porém, neste trabalho, o rendimento de CB não pode ser avaliado, pois o sistema trabalhava com alto fluxo de gases e o método de captação do CB não era eficiente. Para que o CB não fosse repelido para fora do reator, no ambiente, filtros de ar foram utilizados na saída do sistema de plasma, sendo que estes, ao final dos experimentos ficavam saturados por CB. Isso tornou inviável a avaliação do rendimento de produção de CB. Assim, o material utilizado para a caracterização e modificação por plasma frio foi retirado de dentro do reator de plasma térmico.

O trabalho de Kang e colaboradores mostra um método alternativo para produzir um material semelhante ao negro de carbono. O método utiliza plasma em meio líquido, onde o meio líquido e o precursor de carbono é o benzeno. Cerca de 500 mg foram obtidos a cada 100 mL de benzeno e 20 minutos de tratamento. Comparado à produção por plasma térmico, o custo energético é menor, mas o rendimento estimado é menor. Outra vantagem do plasma térmico em relação ao método de Saito é que o precursor é um gás poluente que pode ser obtido em aterros sanitários (KANG, LI, SAITO, 2013).

De acordo com Fabry e colaboradores a síntese de CB por processo de plasma tem um mecanismo de formação processado em várias etapas e também ocorre a formação de diversos subprodutos em menor escala, o que é coerente com os resultados encontrados neste trabalho (FABRY, FLAMANT, FULCHERI, 2008).

No trabalho de Moreno-Couranjou foi realizado um apanhado sobre métodos de produção de negro de carbono de diversos tipos por sistemas de plasma térmico. Variáveis experimentais e suas relações com o tipo de produto obtido são discutidas e são coerentes com resultados encontrados neste trabalho (MORENO-COURANJOU, et al, 2009).

Quanto à viabilidade de produção de CB a partir do sistema de plasma térmico utilizado neste trabalho, apesar de usar energia elétrica e um gás inerte como o argônio no processo, apresenta diversas vantagens em sua aplicação que são compensatórias, como o aumento da eficiência, a redução do tempo de reação e o baixo custo do equipamento, favorecendo e viabilizando sua aplicação industrial (CHEN, et al, 2008), (CHAUBEY, et al, 2013).

O uso do argônio como gás plasmogênico evita a formação de CO_2 no processo e é necessário apenas para iniciar a formação do

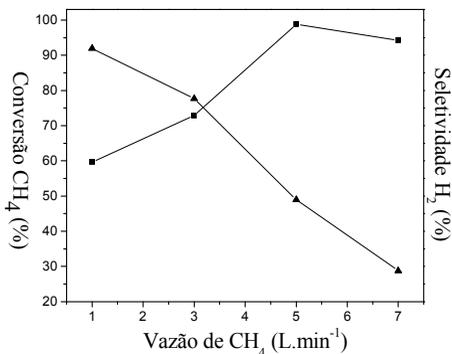
plasma, podendo ser substituído pelo próprio gás a ser degradado. Outro fator importante é que o processo a plasma térmico possibilita a utilização de diferentes fontes de matéria prima, além do gás CH_4 ou butano, como qualquer fonte de hidrocarbonetos ou gases provenientes de gás de aterro (TAO, et al, 2008), (CHEN, et al, 2008), (HORNG, et al, 2009). Assim, a produção de hidrogênio como fonte energética e a produção de CB como insumo industrial se tornam atrativas e compensam o gasto energético e operacional do sistema (CHEN, et al, 2008), (CHAUBEY, et al, 2013).

Do ponto de vista ambiental, a utilização do plasma térmico é ainda mais vantajosa, pois a partir de fontes poluentes podem ser produzidos produtos com valor agregado e principalmente contribuir com o controle da emissão de gases (BO, et al, 2008), (CHEN, et al, 2008), (HORNG, et al, 2009).

5.1.2 Porcentagem de degradação de CH_4 e rendimento de H_2

O estudo da degradação de CH_4 por plasma térmico foi realizado a partir das análises dos produtos gasosos degradados/formados e da avaliação das porcentagens de degradação e do rendimento de H_2 . Para isso, análises de cromatografia a gás foram realizadas com vazão constante de argônio em 20 L min^{-1} . Os resultados de porcentagem de conversão de CH_4 e do rendimento de H_2 para diferentes vazões de CH_4 são mostrados na figura 16.

Figura 16. Porcentagens de conversão do CH_4 (■) e rendimento de H_2 (▲) em diferentes vazões de CH_4 (COTTET, et al, 2014-a).



É importante notar que a porcentagem de CH_4 convertido diz respeito à quantidade total de CH_4 que foi transformado em produtos sólidos e gasosos. Assim, quando a vazão de CH_4 foi ajustada em 1 L min^{-1} , 59,4 % do gás foi transformado em produtos sólidos. Os 40,3 % restantes se referem aos produtos gasosos formados.

Na figura 16, nota-se que a porcentagem de conversão de CH_4 aumenta com o aumento da vazão, chegando a um valor máximo de 98,8 % na vazão de 5 L min^{-1} . Após este máximo, a porcentagem de conversão decai para 94,2 % em 7 L min^{-1} .

A redução proporcional da conversão relaciona-se à potência elétrica constante aplicada à tocha, uma vez que a energia disponível é limitada, a conversão de CH_4 também será limitada e qualquer quantidade adicional de CH_4 permanecerá em excesso no sistema, constituindo a fração não degradada. Uma explicação para a diminuição da conversão é que com o aumento da concentração de CH_4 , a energia disponível por mol de reagente diminui, uma vez que a potência aplicada na tocha é constante. Para resolver esse problema seria necessário aumentar a potência aplicada e, dessa forma, permitir que uma maior quantidade de energia fosse aplicada ao sistema, possibilitando assim a conversão de uma quantidade maior de metano (KIM, HONG, 2007). Isso demandaria maior energia, conforme dito anteriormente.

A decomposição do CH_4 para produção de hidrogênio e carbono sólido é uma alternativa bastante promissora e ambientalmente favorável. Em função da conversão do CH_4 ser endotérmica, a fonte energética (plasma térmico) é bastante eficiente, pois nas condições de plasma, com altas temperaturas e elevado grau de ionização, as reações químicas são aceleradas através do fornecimento de energia. Além disso, não há emissão de CO_2 ou outros gases contaminantes, uma vez que o sistema não é oxigenado (BROMBERG, COHN, RABINOVICH, 1998).

De acordo com Ahmed e colaboradores, o processo de degradação de hidrocarbonetos, como o CH_4 , por plasma térmico em fluxos adequados, pode produzir até 95% de H_2 , o que está coerente com os dados experimentais obtidos neste trabalho (AHMED, et al, 2009).

Putra e colaboradores obtiveram uma porcentagem de degradação de 40% de CH_4 e seletividade de 97% de H_2 , porém utilizando um sistema de plasma por rádio frequência (PUTRA, et al, 2012).

Taghvaei e colaboradores mostraram que, com o aumento da vazão de CH_4 para um valor fixo de vazão de argônio, o número de produtos gasosos (etileno, propileno, acetileno, entre outros) aumentam,

o que leva a uma diminuição da produção de H₂ (TAGHVAEI, et al, 2013).

5.1.3 Produtos gasosos formados

A degradação de CH₄ envolve várias etapas reacionais, e um dos mecanismos mais aceitos é o proposto por Kassel, que mostra a formação de alguns radicais e subprodutos, como H₂, CB, CH₂, C₂H₆, C₂H₂, C₂H₄, entre outros (KASSEL, 1932 apud FRIDMAN, 2008, p. 589).

A partir das análises de cromatografia a gás foi possível detectar os produtos gasosos formados em menor escala, como por exemplo C₆+ (hidrocarbonetos com mais de seis átomos de carbono), butadieno, butino, propino, entre outros. Os resultados estão expostos na tabela 3.

Tabela 3. Produtos gasosos formados pela degradação de CH₄ por plasma térmico (COTTET, et al, 2014-a).

Compostos	Vazão de CH ₄ (L min ⁻¹)			
	1	3	5	7
Produtos formados (%)				
H ₂	91,9	77,7	48,9	28,8
CH ₄ (saída)	0,2	7,8	1,9	9,9
Acetileno	6,2	11,1	33,0	39,8
Etileno	0,4	1,8	11,9	13,0
C ₆ +	0,2	0,4	1,0	4,7
Etano	0,0	0,0	0,4	0,3
Butadieno	0,0	0,0	0,4	0,4
Butino	0,1	0,2	0,6	1,2
Propino	0,0	0,0	0,0	0,1
Não identificados	1,0	1,0	1,9	1,9
Total	100			

Considerando que o CH₄ utilizado nos testes tem uma concentração de 99%, impurezas também podem gerar reações paralelas. Isso justifica os resultados encontrados (KASSEL, 1932 apud FRIDMAN, 2008, p. 589), (KHALAF, et al, 2011).

Os dados de porcentagens dos produtos sólidos formados foram desconsiderados e os dados na Tabela 3 se restringem às proporções formadas apenas para os produtos gasosos. Assim, considera-se que as porcentagens expostas na tabela 3 dizem respeito apenas aos produtos gasosos obtidos em cada ajuste de vazão. Por exemplo, na vazão de 1 L min⁻¹, 40,3 % de produtos gasosos foram formados. Para as outras

vazões, os valores que se referem ao total de produtos gasosos são: 3 L min⁻¹, 27,1 % de produtos gasosos; 5 L min⁻¹, 1,1 % de produtos gasosos; 7 L min⁻¹, 5,7 % de produtos gasosos. Assim, o total de 100% exposto na tabela 3 é proporcional apenas aos produtos gasosos formados em cada vazão, excluindo-se as quantidades de material sólido formado e de CH₄ que não foi convertido.

De acordo com a tabela 3, pode ser verificado que quanto menor a vazão de CH₄, maior a porcentagem de produtos gasosos formados. O hidrogênio é o principal produto formado em vazões abaixo de 7 L min⁻¹, enquanto o acetileno é o principal produto em vazões elevadas (7 L min⁻¹ de CH₄). A proporção de etileno e de C₆₊ na mistura obtida também é considerável, chegando a 12,9 % e 4,7 % (a 7 L min⁻¹ de CH₄), respectivamente.

Segundo Fincke e colaboradores, em fluxos de CH₄ mais baixos (entre 1 a 5 L min⁻¹), onde teoricamente os produtos de equilíbrio ficam em temperaturas entre 1000 e 2500 °C, os principais produtos formados na degradação do CH₄ são o negro de carbono e o H₂ (FINCKE, et al, 2002).

Considerando o mecanismo de Kassel descrito anteriormente, nas equações 3 a 7, podemos assumir que a formação de acetileno e CH₄ não degradado no sistema vão aumentando em vazões maiores de CH₄ porque a energia aplicada é constante e insuficiente para degradar todo o CH₄ até as etapas finais, formando assim subprodutos em maiores proporções (KASSEL, 1932 apud FRIDMAN, 2008, p. 589).

Outra hipótese é que, com o aumento dos produtos de reação, pode ocorrer o resfriamento rápido destes gases em temperaturas estáveis, antes do processo da formação, nucleação e crescimento do carbono amorfo. Como resultado, a composição do equilíbrio não é atingida e o acetileno e outros subprodutos gasosos são formados em maior escala (BALDISSARELLI, 2012), (FINCKE, et al, 2002), (BROMBERG, COHN, RABINOVICH, 1998).

Yan e colaboradores mostraram que a temperatura interna do reator é um dos fatores que interfere diretamente nos produtos gasosos formados. O trabalho mostra resultados especialmente em relação à identificação dos produtos gasosos e às diferentes porcentagens de formação destes produtos em diferentes temperaturas de degradação (YAN, et al, 2012).

5.1.4 Conclusões parciais

A degradação de CH_4 por plasma térmico mostrou-se eficiente, com bons rendimentos de CB e H_2 , e com vantagens em relação às outras técnicas, pois o processo em questão não libera CO_2 .

A porcentagem de degradação do CH_4 (5 L min^{-1}) chega ao valor máximo de 98,8 % para uma potência aplicada de 6,8 kW.

A formação de H_2 é favorecida em vazões menores de CH_4 . Com o aumento da vazão, a formação de outros produtos gasosos, como o acetileno, é favorecida. As porcentagens de H_2 chegaram a 91,9 % e de acetileno a 39,7 % quando a vazão de CH_4 foi ajustada em 1 e 7 L min^{-1} , respectivamente.

Outros produtos gasosos foram produzidos em diferentes proporções durante o processo, destacando-se o acetileno, o etileno e os C_6^+ .

O CB produzido através da degradação do CH_4 por plasma térmico tem características hidrofóbicas, é amorfo e de alta pureza, apresentando valor agregado e podendo ser comercializado. A hidrofobicidade do CB é uma característica importante e acaba determinando e restringindo suas aplicações comerciais, industriais e tecnológicas (ICBA, 2013), (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013), (HANADA, et al, 2013). A dificuldade de se utilizar o CB em meio aquoso é um desafio a ser vencido, pois o carbono de alta pureza com características hidrofílicas poderia ter diversas aplicações e um valor comercial elevado (LI, et al, 2013), (HANADA, et al, 2013).

Assim, na sequência deste trabalho, o CB foi tratado por plasma frio com dois objetivos específicos, o primeiro foi modificar quimicamente sua superfície para que ele apresentasse características hidrofílicas e pudesse ter outras aplicações comerciais e industriais, o segundo, foi que ele se reestruturasse em CNTs, desenvolvendo assim um novo método de produção de CNTs a partir de um tratamento químico de baixo custo e com viabilidade industrial.

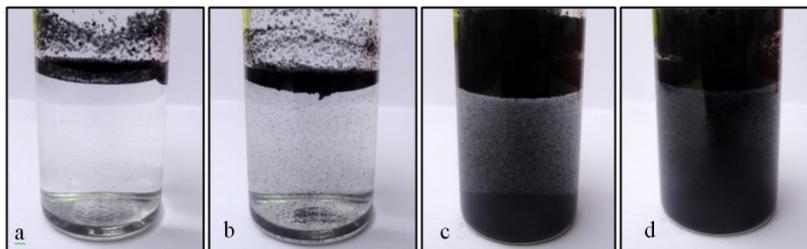
5.2 PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONOPOR PLASMA FRIO A PARTIR DO NEGRO DE CARBONO

Neste capítulo estão descritos detalhes sobre o método de produção dos CNTs por plasma frio em meio líquido, assim como um comparativo com algumas técnicas já existentes. Para que o novo método seja comprovado, análises básicas para a caracterização do CB e dos CNTs são apresentadas, como microscopias FEG e TEM, Energia dispersiva de raios-X, espectroscopia Raman, Termogravimetria e Difração de raios-X. Os resultados foram analisados de forma comparativa com os objetivos de identificar os produtos, investigar como a formação dos CNTs ocorreu e qual a influência das variáveis experimentais no processo de produção.

5.2.1 Método de produção de nanotubos de carbono por plasma frio

Alguns detalhes experimentais foram observados durante os experimentos de produção de CNTs, sendo o principal deles uma observação visual. Durante os experimentos, foi possível observar que após segundos com o sistema de plasma ligado, o CB que estava na superfície da água, dentro do reator, começou instantaneamente a se dispersar no meio aquoso, ou seja, foi adquirindo características hidrofílicas, como pode ser observado na sequência de imagens da figura 17.

Figura 17. Imagens do CB durante o tratamento por plasma frio. (a) CB em meio aquoso antes do tratamento por plasma frio, material hidrofóbico; (b) Após 5 minutos; (c) Após 30 minutos; (d) Após 120 minutos.



As características hidrofílicas/hidrofóbicas do CB e dos CNTs estão ligadas aos seus grupos funcionais de superfície, tais como carboxilas, fenóis, hidroxilas, quinonas, entre outros (ATIF, et al, 2013).

É possível sugerir que o tratamento por plasma frio foi capaz de aumentar a concentração destes grupos funcionais superficiais através do tratamento químico (processo oxidativo), o que pode conferir características hidrofílicas ao CB e aos CNTs. Outras reações químicas também podem ser favorecidas durante o tratamento químico, um exemplo é a abstração de hidrogênio que pode favorecer a reestruturação do material em CNTs (HANADA, et al, 2013), (STARIKOVSKIY, ALEKSANDROV, 2013), (JIANG, et al, 2014).

Alguns detalhes técnicos sobre o método de produção também são relevantes, inicialmente deve-se comentar a importância do meio líquido no meio reacional, pois ele é responsável pela solubilização das possíveis impurezas presentes nas fontes de carbono, além de também solubilizar o material sólido tratado pelo plasma (KHANG, LI, SAITO, 2013). O meio líquido também atua absorvendo o excesso de energia da fonte de plasma, garantindo que o produto nanoestruturado possa ser tratado em condições de pressão e temperatura ambientes (JIANG, et al, 2014), (WANG, ZHOU, JIN, 2012). No caso do sistema com geometria ponta-plano, como o utilizado neste trabalho, o meio líquido também serve como contra eletrodo e, nitidamente, favorece a formação de espécies químicas altamente reativas responsáveis por tratar a amostra sólida presente no meio reacional (JIANG, et al, 2014), (WANG, ZHOU, JIN, 2012). Assim, pode-se afirmar que a produção de CNTs com características hidrofílicas está intimamente relacionada à presença do meio líquido, que também favorece a separação por filtração sólido-líquido da amostra final.

Quanto ao catalisador utilizado para a obtenção de CNTs, considerou-se inicialmente que o catalisador poderia ter sido o metal do eletrodo, no caso, o Tungstênio (Tório 2%), que após a reação ficou solubilizado no meio líquido e foi facilmente separado do produto final, evitando etapas posteriores de purificação. Porém, existem indícios de que o plasma também pode ter agido como catalisador fornecendo a energia de ativação necessária para o que o processo de formação de CNTs ocorresse (ISHIGAMI, et al, 2000), (KANG, LI, SAITO, 2013). Assim, o método de produção desenvolvido neste trabalho pode utilizar apenas o eletrodo e o plasma como catalisadores/ativadores, dispensando a adição de outros metais ou substratos no meio reacional. Isto pode favorecer a eliminação de etapas posteriores de purificação, pelo menos em relação aos catalisadores metálicos e substratos.

A pressão utilizada durante a produção dos CNTs foi a atmosférica, assim o sistema pode ser facilmente adaptado e não precisa de equipamentos adicionais para sua operação, o que favorece a

produção em larga escala e a aplicação industrial (YING, et al, 2011), (VANDENBROUCKE, et al, 2011). Teoricamente, qualquer sistema capaz de gerar plasma através de uma diferença de potencial entre o eletrodo e a superfície de água pode ser utilizado para a produção de CNTs, inclusive equipamentos com diferentes geometrias ou fontes de alimentação, como CA, CC e pulsado, o que mostra a versatilidade do método (VANDENBROUCKE, et al, 2011).

Um dos principais diferenciais do método de produção por plasma frio, além do uso da água como meio líquido, é a utilização de uma fonte de carbono sólida como material de partida. Os métodos tradicionais de produção normalmente degradam uma fonte de carbono para a obtenção da matéria prima; o carbono pode ser obtido pela pirólise de um gás (CH_4 ou CO_2) ou pela degradação de um eletrodo de grafite, ou pela degradação de um líquido como o hexano, mas poucos relatos são encontrados na literatura sobre o tratamento ou modificação de um material sólido (COTTET, et al, 2014), (SANO, 2004), (YING, et al, 2011). Assim, o método de produção apresentado neste trabalho apresenta um diferencial tecnológico no sentido de que o rendimento pode ser maior em relação aos métodos tradicionais e a energia necessária para o tratamento pode ser menor, considerando que nenhum material precisa ser degradado.

Outro diferencial tecnológico do método de produção de CNTs por plasma frio é que normalmente CNTs são hidrofóbicos, causando problemas quando precisam ser utilizados em solução aquosa (PARK, et al, 2012). Porém os CNTs obtidos neste trabalho são hidrofílicos, ou seja, teoricamente são CNTs funcionalizados. Isto permite que os CNTs permaneçam dispersos em solução, o que possibilita novas aplicações industriais (PASIEKA, COULOMBE, SERVIO, 2013), (POLO-LUQUE, SIMONET, VALCÁREL, 2013). Exemplos de aplicações são as produções de géis utilizados como líquidos isolantes, sensores eletroquímicos, novas ligas metálicas, material para reforço mecânico e células combustíveis (POLO-LUQUE, SIMONET, VALCÁREL, 2013).

A origem do material de partida também pode ser interessante do ponto de vista tecnológico, no caso, pode ser utilizado um resíduo industrial como o CB ou a fuligem. O uso destes resíduos através do método descrito neste trabalho promove a diminuição do impacto ambiental e a sustentabilidade, além de promover a conversão de um sólido com característica amorfa em um material altamente organizado de carbono em escala nanométrica e com valor agregado.

Os métodos mais utilizados para a produção de CNTs são descarga em arco, ablação a laser e deposição química a vapor, estes

métodos envolvem a degradação de fontes de carbono, sendo assim necessária a aplicação de altas potências para se chegar a altas temperaturas, aumentando consideravelmente o custo energético do processo (YING, et al, 2011). O método por plasma frio parte de uma amostra sólida que é tratada e, assim, a temperatura e a potência podem ser menores, diminuindo consideravelmente o custo energético. A tabela 4 mostra como exemplo um comparativo de algumas variáveis do método de produção por plasma frio e por CVD.

Tabela 4. Comparativo de valores estimados para variáveis experimentais do método de produção de CNT por plasma frio e por CVD.

	Plasma frio	CVD
Temperatura	30°C	1000°C
Pressão	760 Torr	2000-7600 Torr
Potência	60 Watts	~ 1288 Watts
Meio líquido	100 mL água	-
Fluxo de gás	N ₂	Ar, H ₂ , N ₂ , CH ₄ , vapor de benzeno
Catalisador	-	Adição de partículas metálicas Fe/Ni/Co
Substrato	-	Plástico/vidro
Tipo de CNT	MWCNT/SWCNT/Hidrofílico o/ vestígios CB	MWCNT/SWCNT/Hidrofóbico
Rendimento	50-60%	Entre 80 e 90%

(YING, et al, 2011), (SU, HUANG, 2013).

Ao observar a tabela 4, pode-se notar que o plasma frio apresenta algumas vantagens em relação ao método por CVD, porém para conclusões mais aprofundadas um estudo das variáveis operacionais do método por plasma frio seria necessário.

Quanto ao método por plasma frio, uma avaliação mais aprofundada sobre a potência aplicada em relação à eficiência energética e sobre a temperatura do meio reacional, para um reator similar ao utilizado neste trabalho, pode ser observada no trabalho de Benetoli e mostra um comparativo entre diferentes reatores de plasma frio (BENETOLI, 2011).

Um comparativo do método de produção de CNTs por plasma frio com alguns trabalhos similares encontrados na literatura são apresentados abaixo.

Ishigami e colaboradores realizaram um trabalho pioneiro sobre a produção de nanoestruturas em plasma por meio líquido. O plasma utilizado foi o método por arco, o meio líquido foi o nitrogênio líquido e os eletrodos eram de grafite de alta pureza. A partir da degradação dos eletrodos foram produzidos MWCNTs e Nanohorns (SWCNTs com as pontas fechadas). Porém, esta técnica é inviável em larga escala, pois o rendimento é baixo e o custo é alto devido à degradação dos eletrodos e o custo do meio líquido (ISHIGAMI, et al, 2000). Assim, ao comparar a técnica de Ishigami à desenvolvida neste trabalho, temos um menor custo, maior rendimento e possibilidade de produzir em larga escala.

Sano realizou um trabalho para sintetizar nanohorns/SWCNTs a partir de um sistema por descarga de arco em água, com o apoio de injeção de gás e um catalisador de Gadolínio (Gd). O sistema consiste na produção de um arco de plasma submerso em água e um catalisador presente no eletrodo (grafite dopado com Gd). Os eletrodos de grafite/Gd são como tubos (têm orifícios) e o gás nitrogênio é injetado a partir deles. O objetivo da injeção de nitrogênio é criar um ambiente inerte no meio reacional, para tentar direcionar a produção específica de nanohorns. Quanto aos produtos formados, parte flutuava na água e a outra metade se dispersava, sendo depositada no fundo do reator. O rendimento foi de 1,7 g/h e 33,1 g/h, respectivamente. A taxa de consumo do eletrodo (ânodo) por hora foi de 92 g/h. Os produtos finais foram caracterizados. No pó flutuante foram formados carbono amorfo e menos de 0,5% de SWCNTs, e não foram formados nanohorns. No pó sedimentado foram formados MWCNTs com Gd misturado à sua estrutura e carbono amorfo, com o rendimento de MWCNTs menor que 1% (SANO, 2004). Comparando-se o trabalho de Sano ao desenvolvido neste trabalho, temos maior rendimento, possibilidade de produzir em larga escala e um menor custo energético.

No trabalho de Khang e colaboradores, uma descarga de plasma por arco foi utilizada em meio líquido com o objetivo de produzir nanoesferas de carbono. O meio líquido utilizado foi um solvente aromático (benzeno), o eletrodo foi de Tungstênio, o tempo de tratamento foi de 20 minutos, a tensão de 1,0 kV (10A) e a distância entre os eletrodos foi de 1mm, com os eletrodos submersos no líquido. Após a produção, o material foi caracterizado por TEM, Difração de Raios-X e espectroscopia Raman. O rendimento da técnica de Khang foi de 500 mg para 100 mL de benzeno e 20 minutos de tratamento (KANG, LI, SAITO, 2013). Este método apresenta algumas semelhanças com o apresentado neste trabalho, como a utilização do meio líquido e do eletrodo de Tungstênio. Porém, a fonte de carbono,

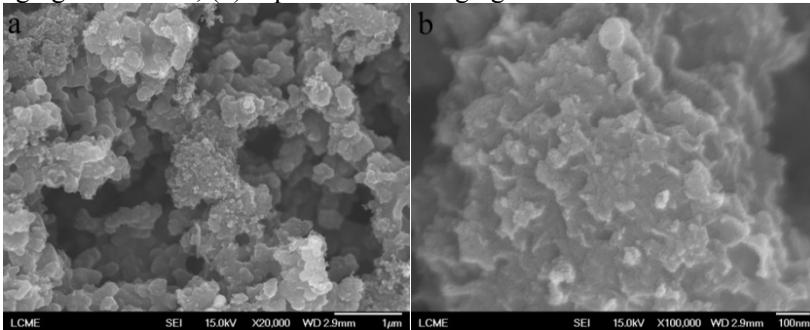
tipo de plasma, local na descarga e o produto produzido são diferentes, além da potência aplicada que é aproximadamente 167 vezes maior que a do presente trabalho. Essa diferença de potência é necessária porque o hexano precisa ser degradado para produzir o carbono sólido.

A partir dos comparativos mostrados, é possível observar que a técnica desenvolvida neste trabalho têm diferenciais significativos, principalmente em relação à geometria do sistema, material de partida (no caso, um sólido) e no produto obtido, além de ter custo operacional reduzido e viabilidade de produção industrial.

5.2.2 Microscopia FE-SEM e Energia Dispersiva de Raios-X

O CB produzido por plasma térmico foi caracterizado por FE-SEM os resultados obtidos são mostrados na figura 18 (a e b).

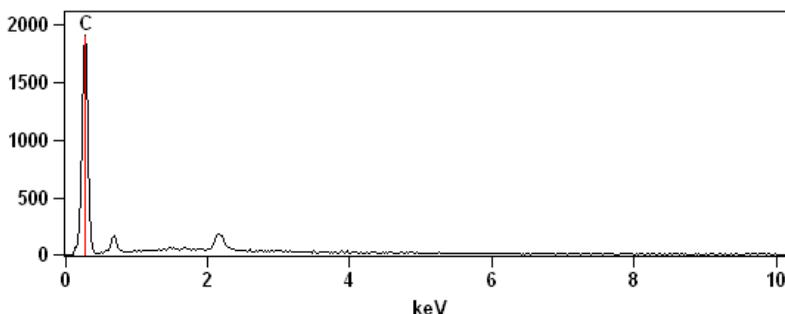
Figura 18. Microscopia FE-SEM do CB em dois aumentos. (a) agregados de CB; (b) superfície de um agregado de CB.



Na figura 18-a pode-se observar que a superfície é formada por agregados entre 100 e 300 nm com estrutura amorfa (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013), (COTTET, et al, 2014), (LIU, et al, 2012), (KANG, LI, SAITO, 2013). Comercialmente, estes agregados são considerados as menores estruturas indivisíveis e são definidos internacionalmente como a menor unidade de dispersão (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013). Na figura 18-b é possível visualizar a morfologia de um dos agregados que apresenta uma superfície amorfa e irregular característica de CB (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013), (COTTET, et al, 2014-a), (LIU, et al, 2012), (KANG, LI, SAITO, 2013).

Os resultados da análise de EDS estão na figura 19 e mostram a composição elementar superficial de 100% (+/- 0,74) em porcentagem de átomos de carbono, o que é característico em CB de alta pureza (FABRY, FLAMANT, FULCHERI, 2001), (COTTET, et al, 2014-a). No espectro de EDS, os picos observados em 0,8 e em 2,2 se referem à presença do ouro que é adicionado ao material sólido durante o preparo de amostra para a análise de EDS.

Figura 19. Espectro de energia dispersiva de raios-X da amostra CB.



Existem mais de cem tipos de CB, sendo que o fabricado a partir do método térmico é um dos mais característicos. Ele apresenta partículas um pouco mais grossas, tipicamente entre 200 e 500 nm, e seus agregados são esféricos, semelhantes aos encontrados neste trabalho (FABRY, FLAMANT, FULCHERI, 2001).

No trabalho desenvolvido por Kim e colaboradores foi mostrado o efeito da temperatura no tamanho das partículas de CB produzidas. Com o aumento da potência aplicada e, conseqüentemente, da temperatura do plasma, houve um aumento no tamanho das partículas produzidas. Em potências menores, os produtos consistem de agregados de pequenas partículas de carbono (KIM, HONG, 2007).

Resultados similares foram obtidos no trabalho desenvolvido por Fincke e colaboradores, onde foi investigada a formação de CB a partir da pirólise de diferentes substâncias, entre elas o etileno, metano, estireno e óleo combustível (FINCKE, ANDERSON, HYDE, 2002).

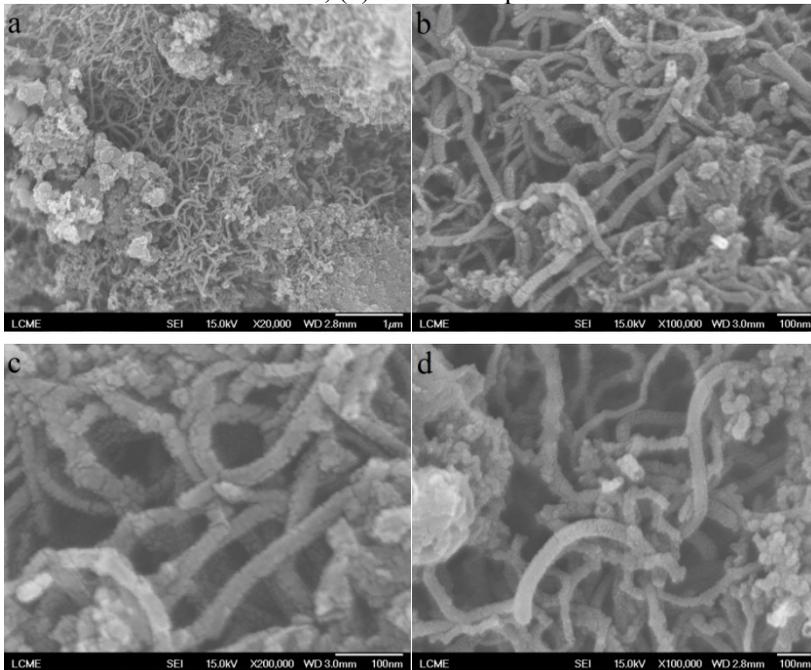
A amostra de CNT produzida pelo tratamento de CB por plasma frio foi caracterizada por FE-SEM. Os resultados obtidos são mostrados na figura 20 (a, b, c e d).

Conforme visto na figura 20-a, o tratamento resultou em uma amostra não uniforme e heterogênea onde foram formados aglomerados

de tubos e sobraram vestígios de CB, o que sugere que o tratamento por plasma promoveu alterações significativas na superfície e estrutura do CB.

Comparando-se a figura 20-a (CNT) e a figura 18-a (CB), pode-se notar que a estrutura e morfologia sofreram muitas modificações, e que a partir da amostra de CB formaram-se aglomerados de tubos, o que sugere que um novo método de produção de CNTs foi desenvolvido.

Figura 20. Microscopias FEG do CNTs em diferentes aumentos. (a) aglomerado de tubos e CB; (b) CNTs e CB; (c) CNTs com paredes relativamente bem formadas; (d) CNTs com pontas abertas.



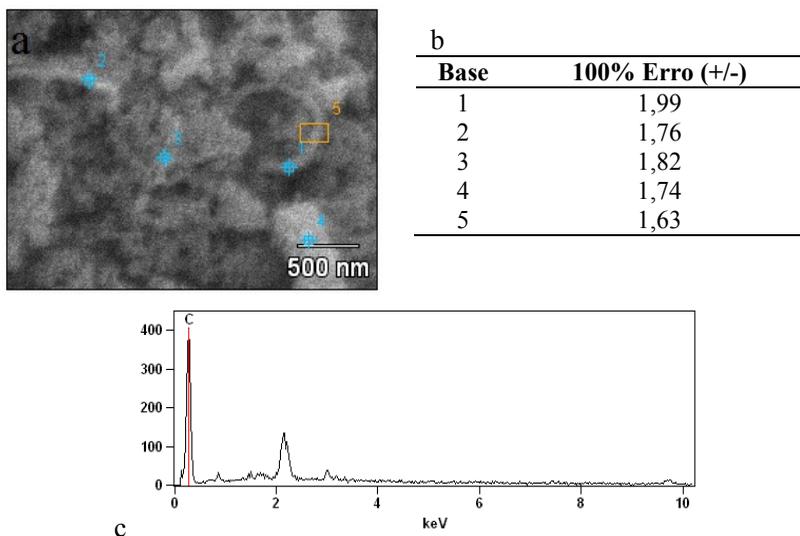
A figura 20-b mostra aglomerados de CNTs com larguras médias entre 20 e 40 nm e vestígios de CB que não foi tratado. Também podem ser observados CNTs com pontas abertas. Na figura 20-c os CNTs estão intimamente ligados aos vestígios de CB, o que indica que o CB se reestruturou formando os CNTs durante o tratamento por plasma frio. Na figura 20-d podem ser observados tubos bem formados, tubos com CB na superfície e CNTs com pontas abertas, mostrando que o material formado é heterogêneo.

Assim, observando pontualmente os resultados de FE-SEM, temos indícios de que o tratamento por plasma frio não foi homogêneo, pois vestígios de CB aparecem na amostra. Porém, experimentalmente, foi possível observar que toda a amostra que era hidrofóbica se dispersou no meio aquoso, apresentando características hidrofílicas. Assim, podemos considerar que mesmo os vestígios de CB da amostra foram tratados e podem apresentar diferentes propriedades em sua superfície e estrutura (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013), (PASIEKA, COULOMBE, SERVIO, 2013).

O trabalho de Djokic e colaboradores apresenta imagens de FE-SEM similares às mostradas neste trabalho, com a diferença de que as amostras consistiam de MWCNTs funcionalizados com TiO₂ nanoestruturado para formar um nanocompósito. No trabalho, é possível observar que os MWCNTs apresentam nanopartículas agregadas com diâmetros entre 10 e 20 nm, dispersas na amostra (DJOKIC, et al, 2014).

Os resultados das análises de EDS da amostra de CNTs são mostrados na figura 21.

Figura 21. Análise de EDS da amostra de CNT. (a) Microscopia mostrando as bases focadas na análise; (b) tabela das bases e seus respectivos erros; (c) espectro de EDS da composição elementar da base 2.



Na figura 21-a, a microscopia foi utilizada para que as bases de análise fossem escolhidas, com o objetivo de observar especificamente os diferentes materiais presentes na amostra e analisar sua composição química superficial. Na figura 21-b pode-se observar que, em todas as bases analisadas, a composição química elementar em porcentagem foi de 100% carbono. A tabela mostra os erros relativos a cada base analisada. A figura 21-c mostra a composição elementar superficial analisada na base 2, ou seja, em cima de um CNT, a composição elementar superficial é de 100% carbono. No espectro de EDS os picos observados em 0,8 e em 2,2 se referem à presença do ouro que foi adicionado ao material sólido durante o preparo da amostra para a análise de EDS. Assim, os resultados de EDS dão indícios de que a não houve modificações consideráveis na composição química elementar superficial do CB após o tratamento por NTP, porém, devemos considerar que outras análises químicas são necessárias para esta alegação, considerando que a técnica de EDS não é tão sensível. Ao comparar os resultados, sabe-se que a composição elementar superficial do CB foi de 100% (+/- 0,74) e a composição química elementar superficial do CNT foi de 100% (+/- 1,79) (valores em porcentagem de carbono), ou seja, a composição elementar superficial não foi modificada.

5.2.3 Microscopia TEM

O CB produzido por plasma térmico foi caracterizado por TEM, os resultados obtidos são mostrados nas figuras 22 (a, b e c).

A figura 22-a mostra características heterogêneas com partes grafítizadas e aglomerados de carbono amorfo. Características similares são encontradas em processos de formação de CB em baixa temperatura (FABRY, FLAMANT, FULCHERI, 2001). No trabalho de Fabry e colaboradores são consideradas três etapas de formação de CB que podem ser relacionadas a formação neste trabalho. De acordo com Fabry a primeira é o crescimento primário das partículas em baixa temperatura (~1500K); a segunda é a recirculação destas partículas em regiões de altas temperaturas, como por exemplo, a zona do arco, causando a grafitização de partes do carbono; a terceira é o crescimento de partículas em regiões de baixa temperatura antes da saída do reator, formando camadas de carbono amorfo (FABRY, FLAMANT, FULCHERI, 2001), (MORENO-COURANJOU, et al, 2009). O mecanismo de Fabry baseia-se no fato de que a vazão dos gases faz com que as partículas fiquem recirculando no interior do reator até saírem, e

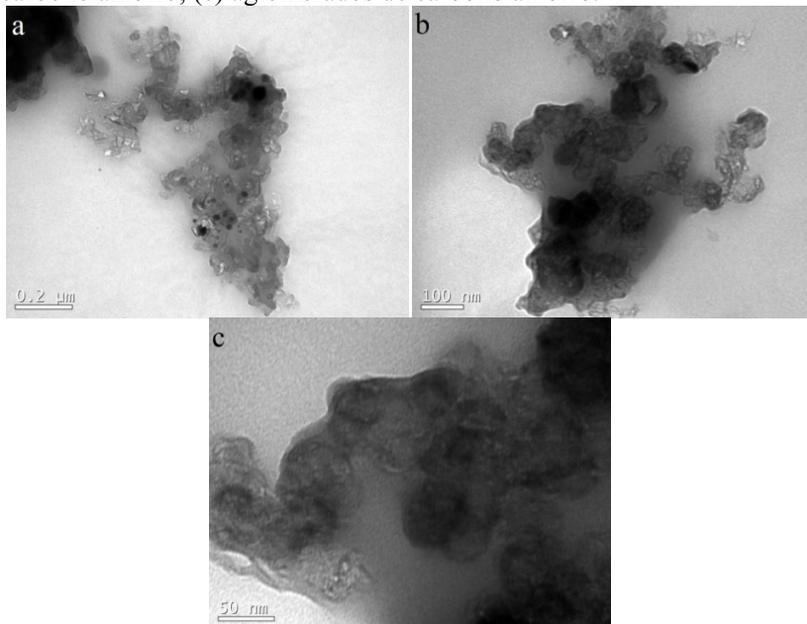
justifica as estruturas observadas nas imagens de TEM do CB (FABRY, FLAMANT, FULCHERI, 2001), (MORENO-COURANJOU, et al, 2009).

Na figura 22-b pode ser observada uma região com aglomerados de carbono amorfo e com formas e tamanhos heterogêneos. Isso ocorre porque sabe-se que dentro do reator nem todas as regiões têm a mesma temperatura, favorecendo a formação de materiais com tamanhos e formas heterogêneas.(FABRY, FLAMANT, FULCHERI, 2001),(MORENO-COURANJOU, et al, 2009).

A figura 22-c confirma o baixo grau de organização da amostra. O empilhamento desordenado de pilhas de grafeno leva à formação das nanopartículas de carbono e a aglomeração dessas partículas forma os agregados mostrados na imagem (MORENO-COURANJOU, et al, 2009), (FABRY, FLAMANT, FULCHERI, 2001).

Fazendo uma varredura geral da amostra, pode ser observado que a maior parte do material é formado por aglomerados de carbono amorfo, ou seja, o negro de carbono, porém existem algumas regiões com carbono grafítico.

Figura 22. Microscopias TEM do CB (a) presença de grafite; (b) carbono amorfo; (c) aglomerados de carbono amorfo.

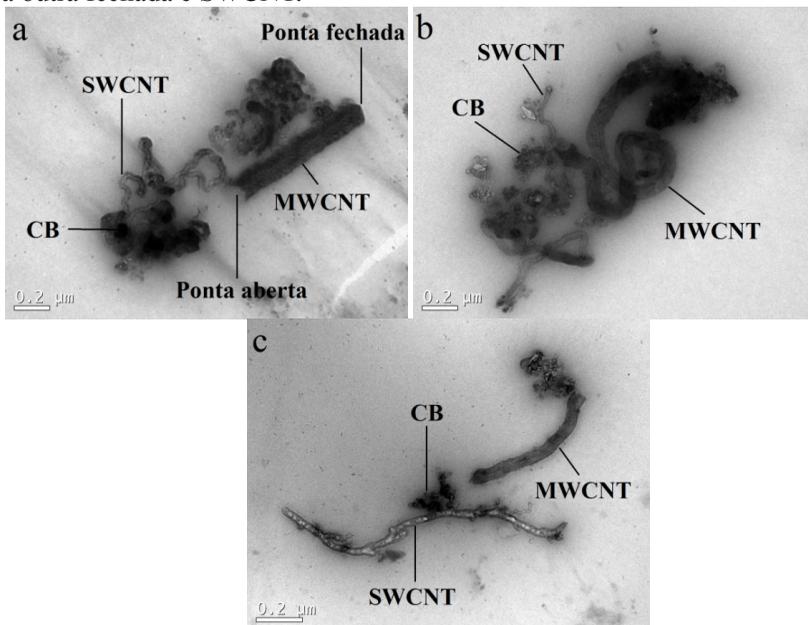


Resultados de TEM similares foram obtidos no trabalho desenvolvido por Guo e Kim, onde a produção de negro de carbono foi estudada a partir da pirólise de polietileno por plasma térmico (GUO, KIM, 2008).

Long e colaboradores publicaram uma revisão crítica sobre caracterizações e distinções das propriedades físicas e químicas de diferentes tipos de CB, onde é possível encontrar resultados de TEM similares aos observados neste trabalho (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013).

Kameya e Hanamurab realizaram um estudo da cinética de degradação e da energia de ativação para a decomposição do CH_4 , para a obtenção do CB e para seu uso como catalisador durante a degradação. O sistema utilizado tinha um tubo de quartzo e um forno elétrico. Análises de espectroscopia Raman e TEM mostraram resultados similares ao deste trabalho (KAMEYA, HANAMURAB, 2011).

Figura 23. Microscopia TEM de três regiões diferentes da amostra de CNT. (a) CB, MWCNT e SWCNT com ponta aberta; (b) CB, MWCNT e SWCNT com ramificações; (c) CB, MWCNT com uma ponta aberta e a outra fechada e SWCNT.



O CB tratado por plasma frio produziu a amostra de CNT, que foi caracterizada por TEM, os resultados são mostrados nas figuras 23 (a, b e c), 24 (a e b) e 25.

Na figura 23-a, pode-se perceber a presença de aglomerados de SWCNTs e de um tubo de MWCNTs bem formado com uma ponta aberta e outra fechada, além de vestígios de CB. A amostra não apresenta vestígios aparentes do metal do eletrodo. A largura média do MWCNTs foi de aproximadamente 130 nm. A largura média dos SWCNTs foi de 30 a 40 nm, e a largura das paredes externa e interna foi de aproximadamente 0,45 nm.

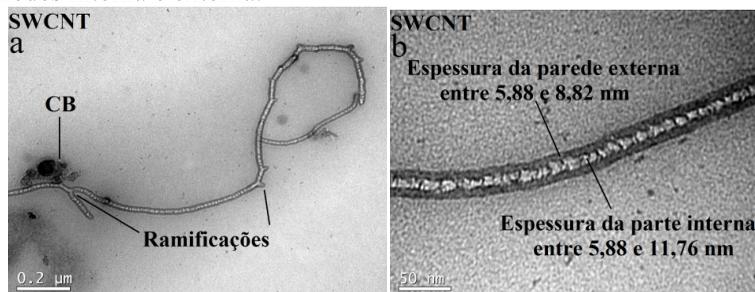
A figura 23-b tem vestígios de CB e de grafite, MWCNTs e SWCNTs. A presença de catalisadores não é observada. A largura média dos MWCNTs foi de 45 a 60 nm. A largura média dos SWCNTs foi de 18 a 67 nm, a largura das paredes externas foi de aproximadamente 22 nm e da parede interna foi de aproximadamente 18 nm.

Na imagem 23-c é possível observar vestígios de CB, MWCNTs e SWCNTs com ramificações. A largura média do MWCNT foi de 50 a 67 nm. A largura média dos SWCNTs foi de 33 a 44 nm, a largura das paredes externas foi de aproximadamente 9nm e da parede interna foi de aproximadamente 11 nm.

Observando detalhes dos MWCNTs na figura 23 (a, b e c), é possível observar um padrão na superfície com curvaturas bem definidas. Essas curvaturas são um sinal de que a estrutura dos MWCNTs é fruto de um empilhamento de camadas de grafite, que em certos momentos cresceram ordenadamente (LIU, et al, 2014).

Na figura 24 é possível observar em detalhes os SWCNTs da amostra de CNT.

Figura 24. Microscopia TEM de SWCNTs encontrados na amostra de CNT. (a) SWCNTs com ramificações; (b) SWCNTs espessura das paredes interna e externa.

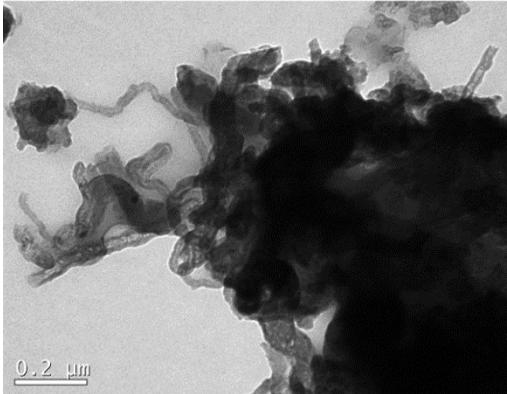


A figura 24-a mostra SWCNTs bem formados e com ramificações. Essas ramificações podem ser formadas a partir de grupos funcionais que foram inseridos nas paredes dos CNTs durante a produção por plasma frio, ou podem ocorrer desvios/deformações devido às trações causadas pela continuação do crescimento (LIU, et al, 2014). Catalisadores metálicos não aparecem na estrutura dos SWCNTs.

A figura 24-b mostra detalhes das paredes do SWCNT, que tem a espessura de parede externa entre 5,88 e 8,82 nm e espessura da parede interna entre 5,88 e 11,76 nm. A parede interna do SWCNT é oca e os tubos bem formados. A imagem também revela que a parte interna tem compartimentos/seções a aproximadamente cada 10 nm, o que é característico das folhas de grafite dispostas em paralelo ao eixo do tubo, formando SWCNTs do tipo bambu (LIU, et al, 2014), (CHEN, et al, 2013).

Na figura 25 é possível observar detalhes da formação de CNT e confirmar a ausência de catalisadores metálicos na amostra.

Figura 25. Microscopia TEM de SWCNTs em formação encontrados na amostra de CNT. (a) SWCNTs sendo formados a partir de CB.



A figura 25 sugere que os SWCNTs foram formados a partir dos aglomerados de CB, pois algumas partes exibem estruturas tubulares bem desenvolvidas, com parte interna oca e bem formada, enquanto outras partes não se formaram ainda e mostram vestígios de CB (LIU, et al, 2014). Isso sugere que a formação dos CNTs por plasma frio possivelmente é um processo de evolução gradual (LIU, et al, 2014). A

imagem também sugere que os CNTs são suscetíveis a ter um estágio intermediário de formação (LIU, et al, 2014).

No geral, as imagens de TEM da amostra de CNT sugerem que o material formado é uma mistura de SWCNTs, MWCNTs e vestígios de CB, ou seja, as diferentes estruturas coexistem em um mesmo produto final. Dando indícios que o tratamento por plasma frio produziu um material heterogêneo e com características hidrofílicas, já que o produto final se mistura à água. A ausência de catalisador nas amostras também chama a atenção, pois normalmente, os CNTs se formam e/ou crescem a partir de um catalisador, que geralmente fica preso em suas extremidades (CHEN, et al, 2013). Assim, os resultados de TEM sugerem que um mecanismo de formação alternativo deve ocorrer quando CNTs são produzidos por plasma frio em meio líquido, já que o CB é claramente reestruturado e partículas de catalisador não estão presentes nas amostras.

Sarkar e colaboradores estudaram a estabilidade térmica e estrutural de SWCNTs a 1800 °C em meio de Argônio e realizaram análises de TEM e espectroscopia Raman. As imagens são similares às deste trabalho e mostram as medidas das paredes internas e externas de SWCNTs, assim como compartimentos internos em SWCNTs do tipo bambu. Imagens também mostram curvaturas bem definidas na superfície de MWCNTs e confirmam os resultados encontrados neste trabalho (SARKAR, DAS, 2013).

Acomb e colaboradores mostraram a produção de CNTs por meio de pirólise de plásticos, utilizando o Níquel como catalisador e substrato de alumina. Os CNTs produzidos desta forma apresentam alta qualidade, mas baixo rendimento, diâmetros entre 10 e 20 nm e restos de carbono amorfo na amostra, ou seja, resultados similares aos encontrados neste trabalho. Porém, nas imagens de TEM dos CNTs obtidos por pirólise de plásticos utilizando Níquel, é possível observar a presença de catalisadores encrustados nas amostras (ACOMB, WU, WILLIAMS, 2014).

No trabalho de Liu e colaboradores, os CNTs foram sintetizados sobre a superfície de pontos quânticos do grafeno a partir da degradação de acetileno por CVD. Os CNTs obtidos têm diâmetros entre 10-30 nm e as imagens de TEM dão indícios de que ocorreu um mecanismo de formação diferente do crescimento tradicional de CNT, já que o sistema estava isento de catalisadores e o carbono se depositou sobre os pontos quânticos de grafeno. O artigo sugere um modelo de crescimento contínuo de nanotubos. As microscopias do trabalho de Liu são similares às mostradas neste trabalho, especialmente em relação aos

SWCNTs em forma de bambu mostrados neste trabalho (LIU, et al, 2014).

As imagens de TEM confirmam os resultados das análises de FE-SEM e mostram aglomerados de CNTs com vestígios de CB. Outras técnicas analíticas foram utilizadas para confirmar a formação de CNTs, SWCNTs, MWCNTs, como a espectroscopia Raman apresentada a seguir.

5.2.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman de todos os materiais carbonosos exibem bandas características, sendo os principais: a banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) que é atribuída ao modo de respiração A_{1g} de carbono com hibridização sp^3 ; a banda G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) que é causada por E_{2g} modo tangencial e átomos de carbono hibridizados em sp^2 e a banda G' ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) causada por espalhamento de segunda ordem e sensível ao número de defeitos. Também podem ser encontradas duas bandas em ($\sim 280 \text{ cm}^{-1}$) que são características de SWCNTs(JAURIS, et al, 2011), (LOBO, et al, 2005).

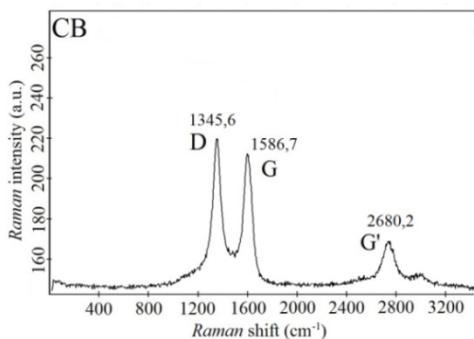
Outras informações podem ser obtidas a partir dos espectros Raman. A relação das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) é utilizada para distinguir imperfeições estruturais, alterações químicas nas laterais dos CNTs e o grau de defeitos, sendo utilizada para avaliar a qualidade dos CNTs. Um valor de I_D/I_G menor indica uma estrutura ordenada e, conseqüentemente, CNTs de melhor qualidade. A banda D fornece um indicativo do grau de defeitos na estrutura dos CNTs, como por exemplo, impurezas como carbono amorfo ou defeitos nas paredes dos tubos. A banda G fornece dados sobre a natureza grafítica da amostra (cristalinidade). A banda G' indica com boa precisão o grau de pureza dos CNTs, pois, conforme a quantidade de impurezas na amostra, o pico da banda G' diminui de intensidade (JAURIS, et al, 2011), (LOBO, et al, 2005), (SHAMSUDIM, et al, 20012). Outra relação que pode ser utilizada para avaliar a qualidade de CNTs é ($I_{G'}/I_G$). Com valores I_D/I_G diminuindo e valores de $I_{G'}/I_G$ aumentando, a qualidade dos CNTs é aumentada, porém os valores da relação I_D/I_G são mais relevantes (LING, et al, 2013).

Outra característica que pode distinguir as formas alotrópicas de carbono é a largura a meia altura da banda D. A banda relativa ao carbono amorfo apresenta valor maior que 100 cm^{-1} , SWCNTs apresentam bandas D com largura da linha entre 10 e 30 cm^{-1} , formas de grafite cristalinas apresentam larguras entre 30 e 60 cm^{-1} e MWCNTs

apresentam perfil similar ao das formas de grafite cristalinas (LOBO, et al, 2005). Assim, a espectroscopia Raman pode ser utilizada para comparar, diferenciar e avaliar o grau de estruturação ou de modificação de materiais carbonosos antes e após tratamentos químicos.

A figura 26 mostra o espectro Raman de CB antes do tratamento por plasma frio, onde pode-se observar que a banda D apresenta maior intensidade em relação à banda G $I_D/I_G = 1,04$ o que dá indícios que a estrutura cristalina é altamente desorganizada, ou seja, ocorre uma maior presença de impurezas grafíticas ou de carbono amorfo. Também é interessante notar a baixa intensidade da banda G' e o valor da relação $I_{G'}/I_G = 0,84$, que confirmam que a estrutura é desorganizada e apresenta baixo grau de pureza. A largura da banda D em meia altura para a amostra de CB foi de 101 cm^{-1} , o que é coerente com uma estrutura amorfa (JAURIS, et al, 2011), (DILEO, LANDI, RAFFAELLE, 2007), (LOBO, et al, 2005). Os resultados observados nos espectros de Raman para CB são coerentes com as análises de microscopias FE-SEM e TEM que mostram aglomerados de CB com estrutura amorfa.

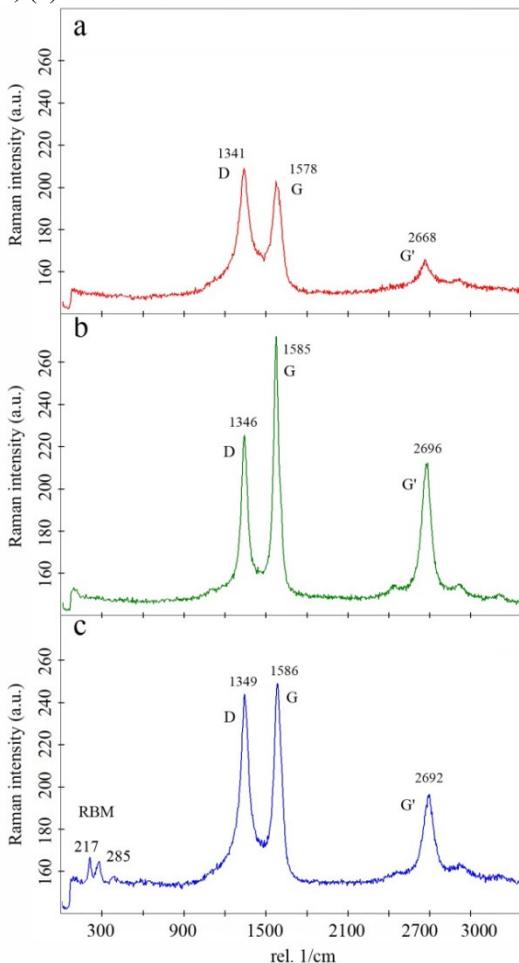
Figura 26. Espectro Raman de CB antes do tratamento por plasma frio.



Kameya e Hanamura realizaram um trabalho onde o CB foi obtido por decomposição de CH_4 em um forno na presença de catalisadores. Análises de difração de raios-X, microscopias e espectroscopia Raman foram utilizadas para caracterizar o material. O espectro Raman encontrado no trabalho de Kameya e Hanamura apresenta resultados semelhantes aos espectros de CB mostrados neste trabalho (KAMEYA, HANAMURA, 2011).

Nos espectros Raman da amostra CNT foram realizadas análises em 10 pontos da amostra e três espectros característicos de materiais carbonosos se repetiram e estão expostos na figura 27.

Figura 27. Espectros Raman em diferentes pontos da amostra CNT (a) CB; (b) MWCNT; (c) SWCNT.



A figura 27-a mostra uma relação de $I_D/I_G = 1,03$, a largura do pico a meia altura de 104 cm^{-1} e a relação $I_{G'}/I_G = 0,82$. As bandas são pouco intensas, o que é característico de estruturas cristalinas desordenadas. Isso ocorre porque apenas CNTs entram em ressonância para proporcionar bandas mais intensas (JAURIS, et al, 2011), (HERRERA-HERRERA, et al, 2012). Se o espectro de CB (figura 26) for comparado ao CB encontrado em CNT (figura 27-a), observa-se que

tanto as bandas nos espectros quanto os valores das relações I_D/I_G , I_G/I_G e largura do pico a meia altura são muito semelhantes, o que sugere que parte do CB não foi reestruturado durante o tratamento por plasma frio e sobrou no produto final.

O espectro da figura 27-b é característico de CNTs e tem valores de relação $I_D/I_G = 0,87$ e $I_G/I_G = 0,71$. Isto indica uma estrutura cristalina muito mais organizada que a amostra de CB (JAURIS, et al, 2011), (RAI, et al, 2008). Também é interessante notar uma maior intensidade da banda G' em relação à amostra de CB, o que indica baixa quantidade de impurezas, confirma que a estrutura é organizada e que os CNTs são de boa qualidade. A ausência de bandas de baixa frequência é um indicativo de que são MWCNTs(JAURIS, et al, 2011), (HERRERA-HERRERA, et al, 2012), (LING, et al, 2013), (SHAMSUDIN, et al, 2012).A largura da banda D em meia altura foi de 88 cm^{-1} , o que é um pouco acima dos valores característicos para MWCNTs (entre 30 e 60 cm^{-1}).Isso pode ter ocorrido devido aos vestígios de CB presentes na amostra (JAURIS, et al, 2011), (LOBO, et al, 2005).

Resultados similares foram obtidos no trabalho de Dileo e colaboradores, onde espectros de MWCNTs foram investigados e a intensidade das bandas foi usada para avaliar a pureza do material (DILEO, LANDI, RAFFAELLE, 2007).

Rai e colaboradores estudaram espectros de MWCNTs em diferentes potências de laser na espectroscopia Raman, para avaliar o deslocamento das bandas *versus* a potência aplicada. O espectro obtido por Rai para MWCNTs na potência de 20 mW mostrou um resultado semelhante aos MWCNTs deste trabalho (RAI, et al, 2008).

O espectro da figura 27-c é característico de SWCNTs e tem os valores das relações $I_D/I_G = 0,97$ e $I_G/I_G = 0,79$, o que indica que uma estrutura cristalina e organizada foi obtida durante o tratamento por plasma frio. Porém, o valor da relação I_D/I_G está mais baixo que no espectro de MWCNTs (figura 29-b), o que pode indicar que os SWCNTs formados não são tão perfeitos quanto os MWCNTs diferença que pode ocorrer pela presença de defeitos nas paredes dos SWCNTs (RAI, et al, 2008). Os dois picos em baixo valor de deslocamento Raman (entre 200 e 300 cm^{-1}) são os *radial breathing modes* (RBM) e diferenciam os SWCNTs dos MWCNTs(JAURIS, et al, 2011), (HERRERA-HERRERA, et al, 2012). A largura da banda D em meia altura foi de 77 cm^{-1} e está acima dos valores característicos para SWCNTs (entre 10 e 30 cm^{-1}), isso pode ter ocorrido devido aos vestígios de CB presentes na amostra (JAURIS, et al, 2011), (LOBO, et al, 2005).

Sarkar e Das mostraram resultados similares aos espectros de MWCNTs e SWCNTs, onde espectros Raman e seus valores de relações I_D/I_G foram utilizados para avaliar a eficiência de técnicas de purificação de CNTs a partir de tratamentos térmicos (SARKAR, DAS, 2013).

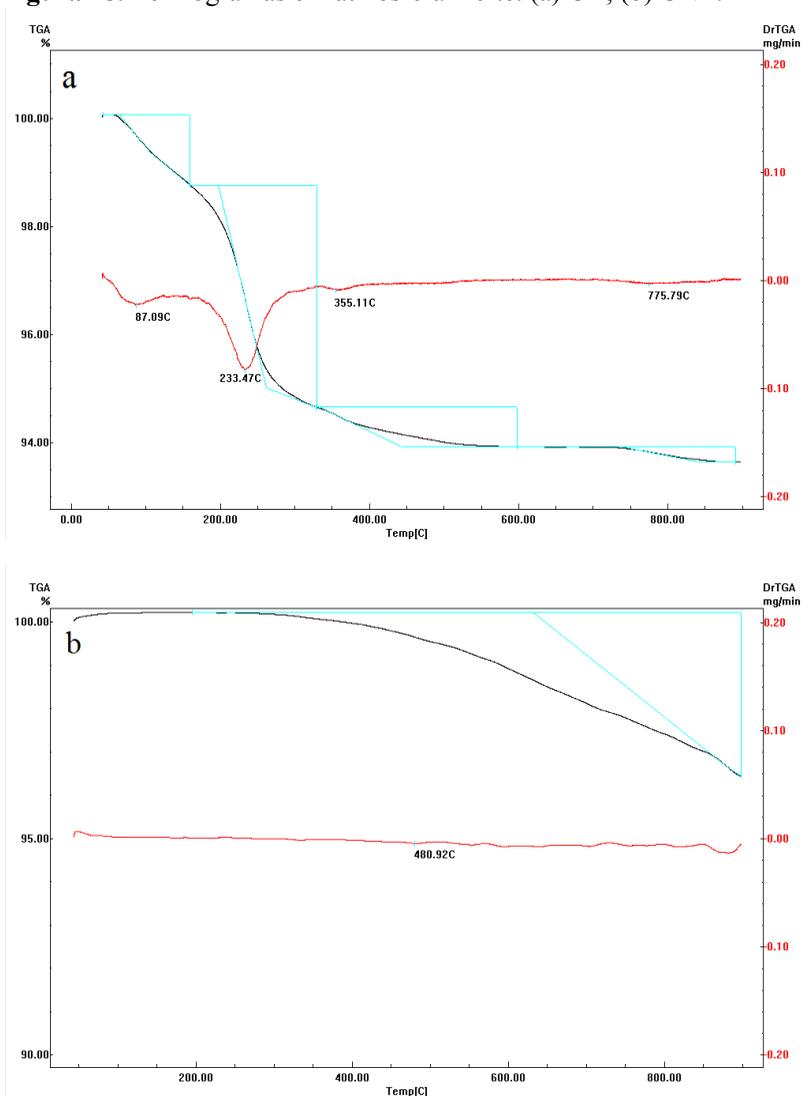
Os resultados da espectroscopia Raman sugerem que o tratamento por plasma frio em meio líquido de CB representa uma nova técnica de produção de CNTs e que o produto formado é uma mistura de MWCNTs, SWCNTs e vestígios do CB que não se reestruturou. Os resultados de FE-SEM e TEM estão coerentes com os resultados de espectroscopia Raman. Na sequência deste trabalho análises de termogravimetria serão apresentadas com o objetivo de identificar a composição química total das amostras.

5.2.5 Análise termogravimétrica

Neste trabalho, a análise termogravimétrica foi utilizada para investigar as porcentagens de carbono presentes nas amostras— análise em atmosfera inerte — e para uma estimativa de rendimento de CNTs — análise em atmosfera oxidante.

Deve-se notar que uma das propriedades dos nanomateriais carbonosos é que eles são estáveis à oxidação, assim, utilizando apenas análises de TGA, torna-se difícil diferenciar um material do outro; para isso são necessárias outras técnicas de caracterização como espectroscopia Raman e microscopias (SERP, CORRIAS, et al, 2003). Por exemplo, os CNTs (SWCNTs e MWCNTs) têm uma temperatura de queima entre 500 e 700°C, já os MWCNTs puros têm uma temperatura de queima de 650°C, sendo difícil diferenciar estes materiais apenas por TGA. Assim, neste trabalho, a análise de TGA é complementar às análises de caracterização já apresentadas (FREIMAN, HOOKER, et al, 2008), (AREPALLI, NIKOLAEV, et al, 2004).

A figura 28 (a-b) mostra os termogramas das amostras de CB e CNT em atmosfera inerte.

Figura 28. Termogramas em atmosfera inerte. (a) CB; (b) CNT.

Na figura 28-a, a perda de massa inicial ocorre entre 43 e 160°C e se refere à água presente na amostra. As perdas de massa entre 160 e 892°C podem se referir a solventes ou outras impurezas presentes na

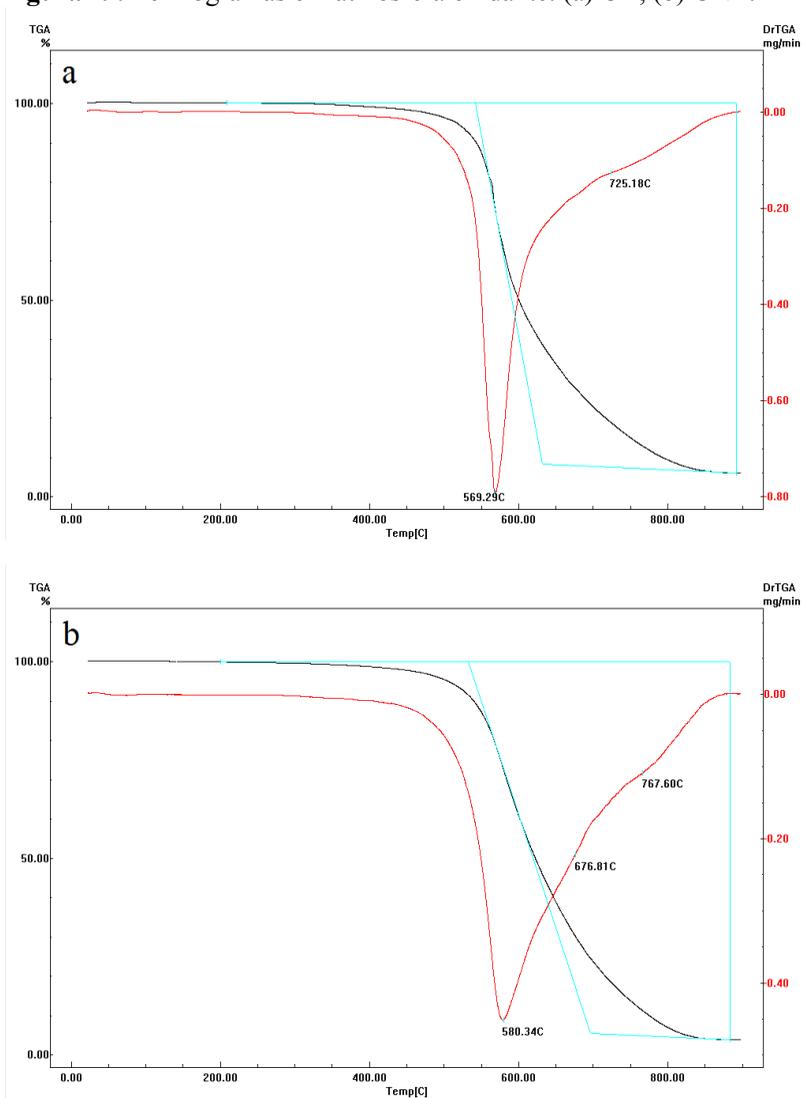
amostra. A partir do termograma do CB é possível estimar que a amostra apresenta uma pureza elementar de cerca de 93% de carbono.

A figura 28-b mostra o termograma da amostra de CNT em meio inerte onde pode ser observado que o material tem menor presença de água ou de impurezas em relação à amostra do CB. A pureza elementar da amostra do CNT apresenta uma porcentagem de carbono de cerca de 96%.

A temperatura máxima de oxidação para CNTs depende de uma série de fatores que podem afetar a posição do pico do termograma após a análise da primeira derivada. Por exemplo, CNTs com diâmetro menor, defeitos na estrutura ou vestígios de partículas metálicas podem oxidar em temperaturas menores, ou seja, tem menor estabilidade térmica (FREIMAN, HOOKER, et al, 2008), (AREPALLI, NIKOLAEV, et al, 2004). Porém, a estabilidade térmica de materiais carbonosos pode dar indícios a respeito da qualidade e do rendimento dos CNTs na amostra como um todo, pois temperaturas maiores de oxidação estão relacionadas com o aumento da pureza e a baixa quantidade de defeitos estruturais (FREIMAN, HOOKER, et al, 2008), (AREPALLI, NIKOLAEV, et al, 2004). Para a avaliação da porcentagem de carbono é necessário o uso de uma atmosfera oxidante (FREIMAN, HOOKER, et al, 2008).

A figura 29 (a-b) mostra os termogramas das amostras de CB e CNT em atmosfera oxidante.

Figura 29. Termogramas em atmosfera oxidante. (a) CB; (b) CNT.



A figura 29-amostra um termograma característico de materiais carbonosos (SERP, CORRIAS, et al, 2003),(CALIXTO, 2008), onde revela que a perda de massa do CB em meio oxidante começa em 209°C e o pico da primeira derivada, que indica o ponto de maior taxa de

mudança de massa aparece em 569°C, e a perda de massa termina em 893°C. A presença de apenas um pico de DrTGA mostra a decomposição de uma espécie química em maior porcentagem, pois nenhum outro pico significativo aparece na análise (SERP, CORRIAS, et al, 2003). Pode ser observado que, em meio oxidante, a temperatura final de queima foi de aproximadamente 850°C e que a porcentagem de massa residual foi de 6%. De acordo com o TGA a pureza da amostra de CB é de aproximadamente 94,16%, que é um valor muito próximo ao determinado por TGA em meio inerte (Figura 28-a). Considerando os resultados apresentados anteriormente nas análises de espectroscopia Raman e microscopias FEG e TEM, é possível confirmar que o material produzido é o CB, e que apresenta alta pureza em relação à composição química elementar (FREIMAN, HOOKER, et al, 2008).

A figura 29-b também mostra um termograma característico da queima de materiais carbonosos (SERP, CORRIAS, et al, 2003), (CALIXTO, 2008), porém de acordo com as análises de Raman e microscopias esta amostra é composta por uma mistura que contém CNTs e vestígios de CB e grafite. No termograma da amostra CNT pode ser observado que a perda de massa iniciou em 200°C e terminou em 884°C e o pico da primeira derivada aparece em 580°C e indica o ponto de maior taxa de perda de massa, (MORSY, et al, 2014). Dois picos de perda de massa podem ser observados em 676 e 767°C.

Para realizar uma estimativa do rendimento de CNTs, foi considerada a perda de massa relativa à oxidação na faixa de temperatura de 500°C a 700°C, pois, de acordo com a literatura, essa é a faixa média de decomposição para estas estruturas (MORSY, et al, 2014), (MORÁVKOVÁ, et al, 2012).

O rendimento obtido de CNTs foi considerado na faixa entre 50-66% com massa residual de 26%, onde a massa residual pode ser composta por grafite, SWCNTs e vestígios de outras estruturas carbonosas (CALIXTO, 2008).

Assim, o valor de rendimento apresentado neste trabalho vai se referir a uma estimativa baseada na literatura. Outras análises de TGA deveriam ser realizadas para que um valor de rendimento mais exato fosse obtido, como por exemplo, a amostra de CNT deveria ser reproduzida várias vezes e os materiais puros que compõem a mistura também deveriam ser analisados individualmente, como grafite puro, carbono amorfo puro, SWCNTs puros e MWCNTs puros (HOLLER, SKOOG, STANLEY, 2009). Assim, poderíamos obter um termograma que pudesse ser comparado ao da amostra CNT e os valores reais de

rendimento e faixa de temperatura de queima poderiam ser estimados com maior exatidão.

Algumas considerações devem ser feitas em relação às análises de TGA do CB e do CNT. Comparando-se a temperatura máxima de perda de massa das duas amostras nota-se que o valor aumentou, o que indica um aumento da estruturação na amostra de CNT e a retirada de carbono amorfo, cuja presença tende a baixar a temperatura de oxidação (MORSY, et al, 2014). Também pode-se observar que a amostra CNT apresentou uma estabilidade térmica maior, pois demorou mais para perder massa, e conseqüentemente, apresenta um pico de DrTGA mais largo. Isto indica a presença de estruturas de carbono mais organizadas, com maior pureza em relação ao carbono amorfo e menor quantidade de defeitos estruturais, assim como a maior presença de anéis benzênicos (MORSY, et al, 2014), (FREIMAN, HOOKER, et al, 2008), (AREPALLI, NIKOLAEV, et al, 2004), (LING, et al, 2013). Outra consideração acerca da oxidação da amostra de CNT é que grupos funcionais podem ter sido inseridos em sua superfície (LING, et al, 2013), ocasionando o aumento da temperatura da oxidação através da incorporação de grupos funcionais contendo oxigênio, nitrogênio, entre outros; uma vez que o produto final é hidrofílico. O efeito destes grupos funcionais na oxidação da amostra é o aumento do tempo para a oxidação do material, fazendo com que esta seja mais branda (LING, et al, 2013).

Assim, o rendimento de CNTs produzidos por plasma térmico ficou na faixa entre 50-60% e, como apenas um pico de DrTGA foi observado, pode-se sugerir que o material apresenta pureza em relação à composição química elementar.

Curvas semelhantes de TGA para MWCNTs foram relatadas por Morávková e colaboradores em pesquisas relacionadas à produção de CNTs revestidos por polianilina, durante a oxidação da anilina com peroxidissulfato de amônio em água/etanol. Os MWCNTs foram caracterizados por TGA para que os resultados pudessem ser comparados aos MWCNTs com anilina. Para os MWCNTs puros, em atmosfera inerte, a perda de massa foi branda e, para atmosfera oxidante, as perdas de massa iniciais foram creditadas a materiais carbonosos e a oxidação foi acelerada em torno de 550°C (MORÁVKOVÁ, et al, 2012).

O trabalho de Morsy e colaboradores mostra a caracterização por TGA de MWCNTs obtidos por CVD a partir da degradação de Xileno e com ferroceno como catalisador. Também mostra o TGA do produto final após um tratamento ácido que foi realizado com o objetivo de

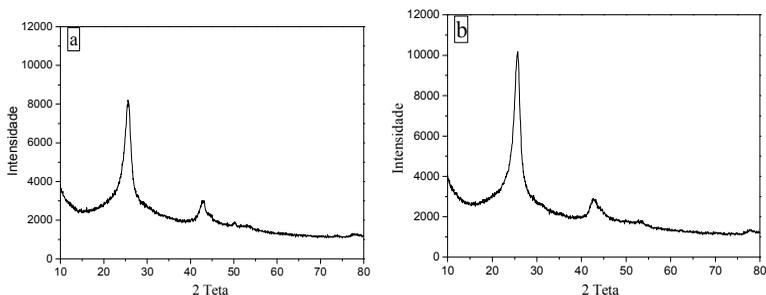
retirar vestígios de catalisador da amostra. Os resultados encontrados são similares aos apresentados neste trabalho, onde a perda de massa de MWCNTs ocorreu região de temperatura entre 500 e 700°C. A temperatura com maior perda de massa para os MWCNTs foi de 587°C, muito próxima aos 580°C obtidos neste trabalho. Também mostra que, se a temperatura de maior perda de massa for menor, representa estruturas mais desordenadas ou mal formadas (MORSY, et al, 2014).

Dessa forma, os resultados de TGA são coerentes com as outras análises realizadas e confirmam porcentagens de carbono acima de 93% nas duas amostras, assim como a presença de impurezas nas amostras. Para confirmar que a composição química do CB e do CNT não apresenta vestígios de metais ou outros compostos em sua estrutura, foi realizada a análise de difração de raios-X que será apresentada na sequência deste trabalho.

5.2.6 Difração de raios-X

As análises de Difração de raios-X nas amostras de CB e CNT apresentaram resultados similares com diferença na intensidade dos picos, e são apresentadas na figura 30.

Figura 30. Espectros de difração de raios-X. (a) CB; (b) CNT.



Nos dois difratogramas da figura 30 os picos aparecem em 25,9° e 43,2° e estão relacionados à estrutura do carbono com um arranjo de átomos hexagonal, ou seja, a maior parte das ligações são sp^2 (KANG, LI, SAITO, 2013).

No difratograma de CB os picos característicos estão um pouco mais intensos do que os relatados na literatura para o CB puro, especialmente para o pico em 25,9°, que é característico de grafite. Isso

pode ter ocorrido por causa da presença de grafite na amostra, já que as diferenças de temperatura dentro do reator de plasma térmico podem ter favorecido a formação de grafite. As análises de microscopias TEM apresentadas na figura 23 mostram imagens de grafite misturado aos aglomerados de CB na amostra.

No trabalho de Peng e colaboradores são apresentados resultados de análises de difração de raios-X do CB, onde os picos são bem característicos e menos intensos do que os encontrados neste trabalho e podem servir como comparativo (PENG, et al, 2013).

Comparando-se os difratogramas de CB com o de CNT, na figura 30 (a-b), é possível observar que os picos de CB têm uma menor intensidade em relação ao CNT, especialmente no pico em $25,90^\circ$. Este aumento de intensidade após o tratamento por plasma frio indica que as folhas de grafite foram regularmente distribuídas e a estrutura apresenta ordem nos planos basais (KANG, LI, SAITO, 2013). O leve aumento do pico em $42,3^\circ$ também indica um aumento no número de estruturas cristalinas e conseqüentemente uma diminuição de carbono amorfo na amostra (KANG, LI, SAITO, 2013). Observando o difratograma de CNT é possível afirmar que não restaram vestígios de metais do eletrodo na amostra, pois picos característicos apareceriam. Isso indica que o meio líquido possivelmente solubilizou os vestígios de Tungstênio e Tório do eletrodo que depois foram separados da amostra durante a filtração.

Assim, os resultados de difração de raios-X mostram que houve um aumento de estruturas cristalinas após o tratamento por plasma frio, o que concorda com o observado nas análises de FEG, TEM e Raman.

No trabalho de Yan e colaboradores é possível observar a presença de picos de catalisadores nos espectros de difração de raios-X de amostras de CNTs, no caso os picos são de Paládio. Desconsiderando a presença de vestígios de catalisador, o espectro de difração de raios-X encontrado por Yan é similar ao encontrado neste trabalho e confirma os resultados aqui apresentados (YAN, et al, 2014).

No trabalho de Atchudan, os CNTs foram sintetizados por CVD utilizando peneiras moleculares mesoporosas. O trabalho mostra um espectro de Difração de raios-X para CNTs bem formados, onde o espectro é similar ao deste trabalho (ATCHUDAN, JOO, PANDURANGAN, 2013).

5.2.7 Conclusões parciais

O método de produção de CNTs por plasma frio apresenta diferenciais tecnológicos em relação aos métodos tradicionais de produção, como a produção de CNTs com uma tecnologia verde que não gera resíduos poluentes; baixo custo energético em relação aos métodos de produção tradicionais; produção de CNTs puros em relação aos catalisadores; produção de CNTs hidrofílicos; a utilização de matérias primas de baixo custo e obtidas a partir de compostos poluentes; pequenos intervalos de tempo para o tratamento; tratamento em pressão e temperatura ambientes. O método agrega valor ao resíduo sólido de partida, ou seja, o CB obtido pela degradação de CH_4 .

Diversas análises químicas foram apresentadas para confirmar que houve a formação de CNTs. As microscopias FEG e TEM mostraram imagens dos CNTs formados após o tratamento por plasma frio. A análise de EDS mostrou que a composição elementar química da amostra não foi alterada pelo plasma frio. A espectroscopia Raman comprovou a formação de um material que é uma mistura de SWCNTs, MWCNTs e vestígios de CB. Análises de TGA confirmaram que os produtos formados são relativamente puros em relação à composição química elementar e são formados basicamente por carbono. O TGA também mostra que o rendimento de CNTs ficou na faixa entre 50-60%. Os resultados de difração de raios-X confirmam que houve um aumento de estruturas cristalinas após o tratamento por plasma frio e que não sobraram vestígios de metais do eletrodo nas amostras finais.

Assim, podemos afirmar que um novo método de produção de CNTs foi desenvolvido neste trabalho e que o produto final formado é uma mistura de SWCNTs, MWCNTs e vestígios de CB, onde todas as estruturas apresentam propriedades hidrofílicas (PATENTE INPI, 2013 – ANEXO 2).

Na sequência deste trabalho serão apresentados e discutidos resultados em relação às modificações químicas superficiais e estruturais que ocorreram nas amostras. Para tanto, as análises serão apresentadas de forma comparativa, ou seja, antes e após o tratamento por plasma frio.

5.3 ESTUDO DAS MODIFICAÇÕES QUÍMICAS E ESTRUTURAIS OCORRIDAS DURANTE O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CNTS POR PLASMA FRIO

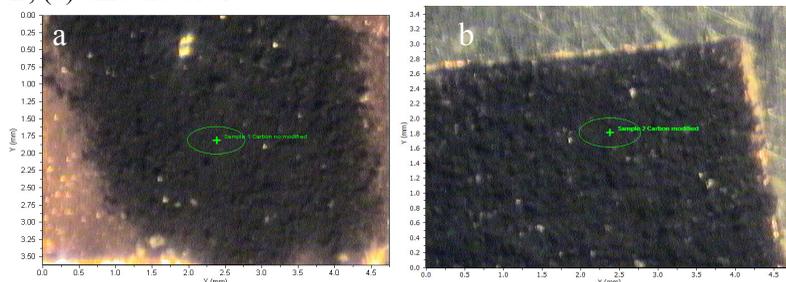
Este capítulo apresenta um estudo sobre as modificações químicas e estruturais que ocorreram no CB durante o processo de produção de CNTs por plasma frio. Para isso, análises químicas serão apresentadas de forma comparativa para as amostras de CB e CNTs. As análises apresentadas neste capítulo serão: espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, CHN, fisissorção e quimissorção. A análise de cromatografia líquida também será apresentada, para o estudo do meio líquido presente no meio reacional.

5.3.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) é uma técnica utilizada na caracterização de superfícies de materiais que permite a análise quantitativa e fornece informações a respeito da composição química da superfície externa (cerca de 7 nm de profundidade) e da natureza das ligações químicas presentes (MORALES-LARA, et al, 2013).

A figura 31 mostra as imagens realizadas durante a análise de XPS das amostras CB e CNT. Nestes pontos das amostras foram realizadas as análises superficiais (leituras da energia de ligação).

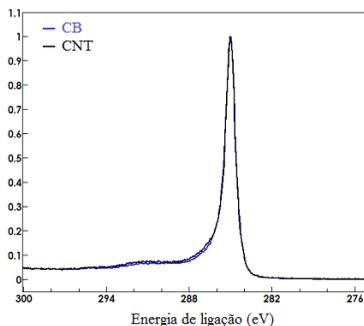
Figura 31. Imagem das amostras durante a análise de XPS. (a) amostra CB; (b) amostra CNT.



A energia de ligação (eV) dos elétrons presente nas amostras é analisada a partir de leituras de alta resolução, sendo o principal fator para a obtenção dos espectros de XPS (AGO, et al, 1999). A análise adequada não é simples, sendo realizada a partir da região 1s do carbono

(C1s), tendo estados de alta energia de ligação complexos. Isso ocorre devido às espécies dos diferentes grupos funcionais que contêm flúor e oxigênio presentes nas amostras e também por suas baixas concentrações. Levando em consideração a energia de referência de C1s, o valor utilizado está exposto nos picos das amostras CB e CNT apresentados na figura 32.

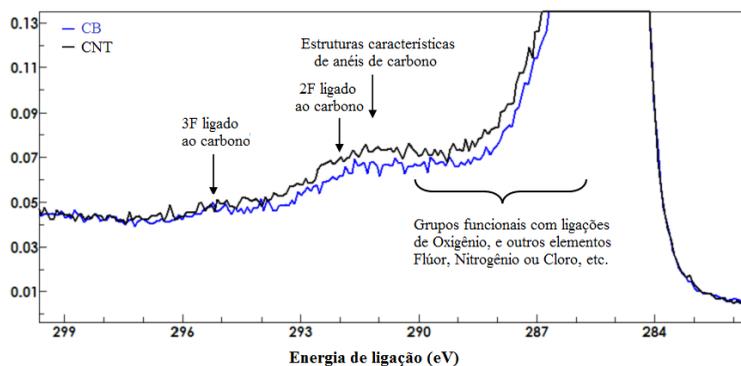
Figura 32. Pico 1s do carbono em 285 (eV) (JEONG, et al, 2008).



A deconvolução dos espectros 1s do carbono (C1s) foi realizada considerando o pico C1s em 285 eV, para eliminar os possíveis deslocamentos provenientes de acúmulo de carga na superfície da amostra (JEONG, et al, 2008). O pico C1s é atribuído tanto ao grafite com hibridização sp^2 quanto aos átomos de carbono e átomos de carbono delimitados. Em algumas obras, o pico C1s- sp^2 é referenciado para outros valores, como 284 eV, 284,5 eV, entre outros (AGO, et al, 1999). Para estabelecer uma comparação com a literatura, a energia de referência de C1s considerada foi de 285 eV.

As regiões a serem analisadas nos espectros obtidos por XPS são mostradas na figura 33 e podem ser observadas para as duas amostras analisadas.

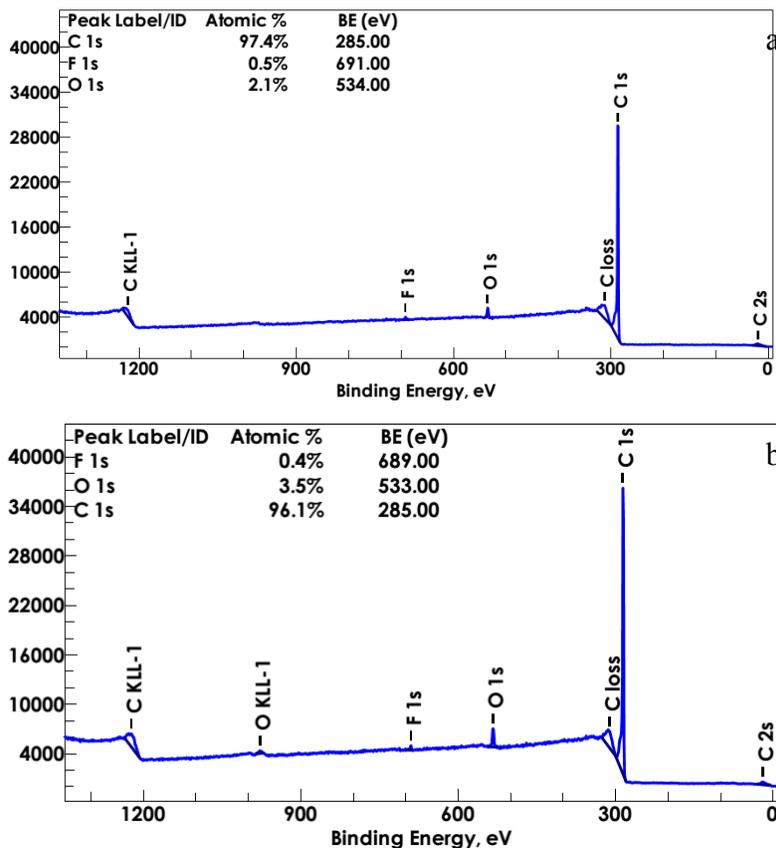
Figura 33. Grupos funcionais analisados no espectro XPS.



A figura 33 mostra que os principais picos analisados no espectro de XPS das amostras CB e CNT são os seguintes picos: 3F ligado ao carbono, 2F ligado ao carbono, estruturas características de anéis do carbono e os grupos funcionais com ligações com oxigênio, flúor, nitrogênio ou outros grupos funcionais. Os picos de transição π - π detectados nas duas amostras são uma evidência das estruturas de anéis de carbono.

Os espectros das leituras de alta resolução dos picos do C1s e 1s do oxigênio (O1s) estão expostos na figura 34.

Figura 34. Espectros das leituras de alta resolução dos picos do C1s e 1s do oxigênio (O1s) e porcentagem atômica. (a) CB; (b) CNT.



Os espectros da figura 34 mostram os elementos químicos presentes nas amostras de CB e CNT, onde se pode observar a presença de oxigênio, flúor e carbono. É também possível notar que as concentrações de cada espécie e os tipos de ligações foram modificadas com o tratamento por plasma frio. A partir dos espectros, é possível obter a composição química elementar da superfície em valores de porcentagem e a relação entre carbono e oxigênio, expostos na tabela 5.

Tabela 5. Composição superficial de elementos químicos e proporção de O/C.

Amostra	Composição superficial elementar (%)			Relação O/C
	C	O	F	
CB	97,4	2,1	0,1	0,02
CNT	96,1	3,5	0,4	0,04
Variação (%)	- 1,3	+ 66,6	+ 300	+ 63,7

Comparando-se os valores de porcentagens nas amostras de CB e CNT é possível observar que a porcentagem de carbono diminuiu, podendo indicar que grupos funcionais foram adicionados à superfície da amostra de CNT, deixando as estruturas de carbono menos expostas na superfície.

Quanto à presença de oxigênio, ao comparar as amostras de CB e CNT observa-se que houve um aumento de cerca de 66,6% após o tratamento por plasma frio. Porém, deve ser considerado que o XPS só analisa cerca de 7nm da superfície, assim, mais grupos com oxigênio podem ter sido adicionados no interior da amostra (MORALES-LARA, et al, 2013). O aumento de oxigênio após o tratamento por plasma pode ter ocorrido porque o plasma frio produz espécies fortemente oxidantes como OH•, O•, que podem se diluir na fase líquida e favorecer reações químicas, como por exemplo, a inserção de grupos hidroxila na amostra tratada (JIANG, et al, 2014), (WANG, ZHOU, JIN, 2012).

Outros dois fatores que podem interferir na modificação da amostra são a emissão de luz UV e as ondas de choque (WILLBERG, et al, 1996), (JOSHI, THAGARD, 2013), (JIANG, et al, 2014). Estas emissões podem favorecer a dissociação de peróxido de hidrogênio e ozônio, favorecendo a formação de radicais hidroxila. Esses radicais podem intensificar o tratamento químico de uma amostra presente no meio e inserir grupos funcionais na superfície da amostra, entre eles grupos hidroxila que podem ser posteriormente oxidados ou reduzidos a outros grupos funcionais (ANPILOV, et al, 2001), (PEYTON, GLAZE, 1988), (JIANG, et al, 2014). Consequentemente, haveria um aumento na quantidade de oxigênio na superfície, o que está de acordo com os resultados encontrados na análise de XPS.

Na tabela 5 também é possível notar que as duas amostras apresentam flúor em sua composição elementar, 0,1% no CB e 0,4% no CNT. O flúor presente nas amostras foi obtido através de partes dos reatores de plasma térmico e frio que são feitas de teflon (politetrafluoretileno), resultando na inserção de grupos funcionais com flúor na superfície das amostras.

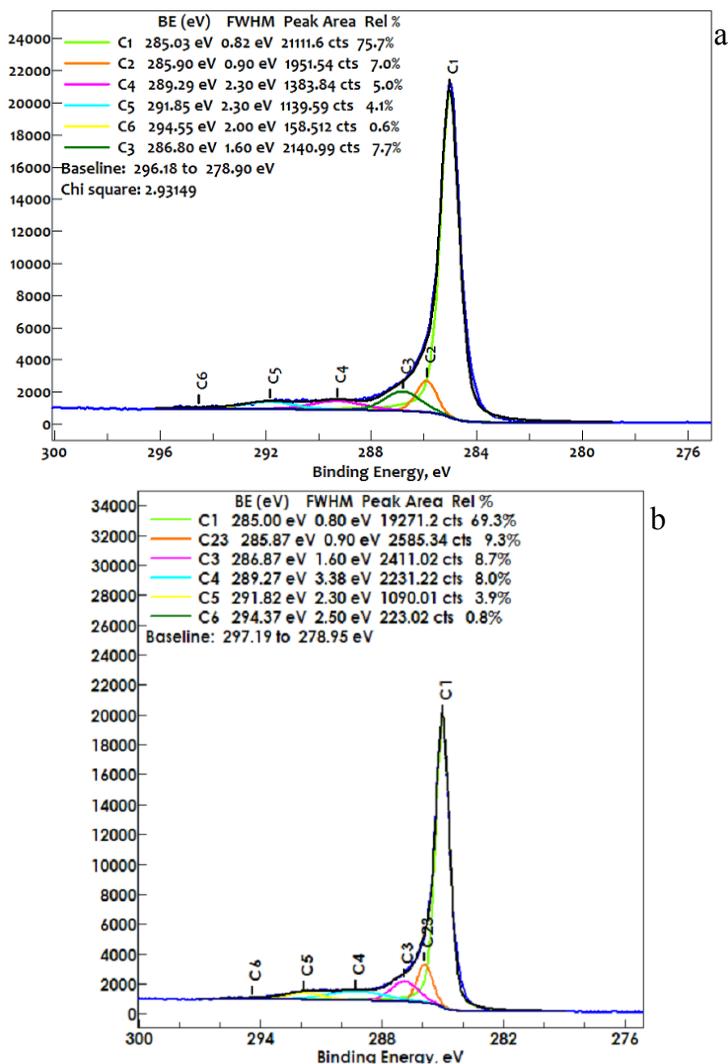
De acordo com o meio reacional do plasma frio, outro elemento que poderia estar presente na superfície do CNT é o nitrogênio e/ou grupos funcionais com nitrogênio, pois este foi utilizado como gás plasmogênico e para a agitação do meio, ou seja, estava presente no meio reacional. Outro elemento presente no meio é o hidrogênio, porém, a análise de XPS utilizada neste trabalho não é sensível a esses elementos, sendo assim necessária a análise elementar (CHN) que foi realizada e será exposta na sequência deste trabalho.

Outra informação presente na tabela 5 é a relação de carbono e oxigênio em cada amostra, sendo possível observar que a proporção aumentou consideravelmente de 0,022 no CB para 0,036 no CNT. Como já foi citado, isso pode ter ocorrido porque houve a inserção de grupos funcionais na superfície da amostra, lembrando que a análise de XPS é uma análise de superfície e não mostra possíveis modificações em todo o volume da amostra.

A deconvolução dos espectros do pico C1s de alta resolução e de O1s nos permite determinar a natureza dos grupos oxigênio e carbono presentes nas amostras, podendo-se notar que o componente principal 1s C em 285 eV é atribuído ao carbono grafitico.

A figura 35 mostra a deconvolução do pico C1s para as amostras CB e CNT. As atribuições foram efetuadas de acordo com os dados já relatados.

Figura 35. Deconvolução dos espectros dos picos do C1s. (a) CB; (b) CNT.



Nos espectros da figura 35 podem ser vistos os ombros dos picos significativos que foram atribuídos aos carbonos não conjugados equivalentes a C1, C2, C3 e C4. Onde, o pico C1 (285 eV) representa a grafite, carbono sp^2 ou C-C/C-H, o pico C2 (285,9 eV) é atribuído a carbono sp^3 , o C3 (286,8 eV) é atribuído a C-O-H ou C-O-O (álcool,

fenól ou éter) e o C4 (289,29 eV) é atribuído a O-C=O (ácido ou éster). Além disso, os picos C 1s também podem conter uma banda em 291,8 e V atribuída a da transição π - π .

Os resultados de porcentagem que determinam a natureza dos grupos oxigênio em carbono e a relação sp^2/sp^3 das amostras estão expostos nas tabelas 6 e 7.

Tabela 6. Medidas experimentais das ligações de carbono e grupos funcionais.

	C1 (285) sp ² -Grafite ou C-C/C-H	C2 (285,9) sp ³	C3 (286,8) C-O-H ou C-O-O* ¹	C4 (289,3) O-C=O* ²	Relação sp ² /sp ³
CB	75,7%	7,0%	7,7%	5,0%	10,8
CNT	69,3%	9,3%	8,7%	8,0%	7,4

*¹álcool, etér ou fenol; *²ácido ou éster.

Na tabela 6, ao comparar os resultados da amostra de CNT com a de CB, pode-se observar que houve uma redução no número de sítios sp^2 do grafite ou C-C/C-H e um aumento no número de sítios sp^3 . Também houve um aumento no número de grupos funcionais da superfície e a diminuição da proporção de sp^2/sp^3 . Isso pode indicar que o tratamento por plasma frio funcionalizou a superfície do CB formando a amostra CNT, pois houve inserção de espécies na superfície e modificações na conformação das estruturas presentes.

Existem dois tipos de funcionalizações que podem ocorrer em materiais carbonosos, uma é a não covalente, que é por adsorção de espécies reativas, e a outra é a covalente, que consiste na fixação de heteroátomos, grupos funcionais ou moléculas sobre a superfície do material (MORALES-LARA, et al, 2013). Ambas podem favorecer a inserção de espécies com valores de eletronegatividade diferente do carbono, ou seja, apolares, e também favorecer a presença de propriedades físico-químicas diferentes em relação ao material de partida (MORALES-LARA, et al, 2013). Essas espécies inseridas também podem servir como pontos de reatividade para outras modificações (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013), como por exemplo, a mudança estrutural que favoreceu o fechamento das placas de carbono formando CNTs.

Na tabela 6 também é possível notar que os principais grupos funcionais inseridos foram álcoois, fenóis, éter, éster, ácidos carboxílicos ou heteroátomos com flúor e oxigênio, onde todas estas

funções apresentam átomos com maior eletronegatividade do que o carbono, formando grupos polares na superfície. Assim, a presença destes grupos polares pode favorecer a formação de pontes de hidrogênio (elementos O, F) com as moléculas de água do meio reacional, deixando o CB e os CNTs com características hidrofílicas.

Quanto às análises de XPS em relação aos picos do oxigênio, são apresentadas na tabela 7 as proporções em porcentagens dos grupos funcionais álcool ou éter e ácido ou éster.

Tabela 7. Medidas experimentais das ligações de oxigênio.

	O1 (532,4) C-O-H C-O-O ^{*1}	O2 (533,75) O-C=O ^{*2}
CB	55%	44%
CNT	58%	42%

*¹álcool ou éter; *²ácido ou éster.

Pode-se notar que as porcentagens dos grupos álcool e éter aumentaram em relação aos grupos ácidos ou éster para a amostra de CNT. No geral os resultados da análise de XPS mostram que a quantidade de oxigênio na amostra aumentou após o tratamento por plasma frio. Relatos na literatura indicam que CNTs com grupos contendo oxigênio em sua superfície apresentam características hidrofílicas devido ao aumento da polaridade das moléculas, assim a inserção de grupos com oxigênio podem ser um dos fatos responsáveis pela hidrofílicidade das estruturas carbonosas (PASIEKA, COULOMBE, SERVIU, 2013), (MISHRA, ISLAM, 2013).

Trabalhos encontrados na literatura, como o de Pasieka e colaboradores mostram um estudo para investigar as diferentes taxas de crescimento de hidratos de metano na presença de MWNTs (hidrofóbicos) sem funcionalização e MWNTs (hidrofílicos) funcionalizados por plasma em diferentes concentrações. A utilização de plasma para o processo de funcionalização se mostra eficiente para a produção de MWCNTs com características hidrofílicas que são similares aos produzidos neste trabalho (PASIEKA, COULOMBE, SERVIU, 2013).

Mishra e Islam realizaram um estudo sistemático para entender as funcionalizações ou degradações que ocorrem na superfície de MWCNTs tratados por plasma de oxigênio e para explicar porque o material final pode apresentar características hidrofílicas. Diversas análises químicas foram realizadas para estudar a morfologia e a energia superficial dos MWCNTs. Os resultados mostraram que com o aumento do tempo de tratamento por plasma aumenta a inserção de grupamentos

com oxigênio na superfície e o material tende a ficar mais hidrofílico, também aumentam o número de defeitos na superfície e ocorrem modificações nas propriedades estruturais, porém sem danificar a integridade dos MWNTs (MISHRA, ISLAM, 2013).

Assim, o XPS dá detalhes sobre a superfície das amostras de CB e CNT, porém para que a análise da composição total em relação ao hidrogênio, carbono e nitrogênio seja investigada, foi necessário realizar a análise elementar (CHN).

5.3.2 Análise elementar CHN

A análise elementar CHN foi realizada com o objetivo de determinar a composição química percentual de algumas espécies, considerando que o CHN analisa a amostra como um todo e não apenas a sua superfície, a tabela 8 apresenta os resultados de CHN.

Tabela 8. Resultados da análise elementar por CHN.

	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
CB	94,76	0,34	0,26
CNT	94,69	0,21	0,45
Varição (%)	- 0.07%	- 38,24%	+42,22%

A tabela 8 mostra que a porcentagem geral de carbono tem uma pequena diminuição, o que pode ter ocorrido por perdas para o meio reacional. Já o hidrogênio teve uma perda significativa após o tratamento por plasma frio, cerca de 38,24%, que pode ocorrer devido ao fato do hidrogênio ser substituído por outros grupos funcionais, como por exemplo, álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos (MORALES-LARA, et al, 2013). Esta afirmação está coerente com os resultados observados na análise de XPS que indica um aumento nos grupos funcionais inseridos na amostra. O hidrogênio também pode ser retirado dos materiais carbonosos para estabilizar outras espécies presentes no meio, como o OH•, O•, entre outras (JIANG, et al, 2014).

Quanto ao nitrogênio, a análise de CHN indica um aumento de cerca de 42,22% na amostra de CNT, isso ocorreu devido a presença do nitrogênio na forma gasosa em todo o meio reacional, que foi utilizado como gás plasmogênico e injetado no fundo do reator para promover a agitação da fase aquosa. Assim, a presença de nitrogênio em todo o meio reacional pode ter favorecido a inserção de diversos grupos funcionais contendo nitrogênio na amostra de CNT. Os principais grupos que podem ter sido inseridos são grupos aminas, amidas, sais de

amônio, nitrilas, compostos nitrosos, entre outros. Uma análise mais detalhada dos grupos funcionais de nitrogênio presentes no meio reacional, assim como as reações químicas envolvidas, serão apresentadas na sequência deste trabalho (Capítulo 4).

A tabela 9 exibe um comparativo entre resultados de CHN encontrados na literatura e os encontrados neste trabalho.

Tabela 9. Tabela comparativa de resultados da análise elementar para CNTs.

	C (%)	H (%)	N (%)	Referência
CNT	94,69	0,21	0,45	Este trabalho
CNTs comercial^{*1}	98,90	0,72	0,13	(MEZALIRA, BRON, 2013)
OCNTs^{*2}	96,40	0,80	0,15	(MEZALIRA, BRON, 2013)
NCNTsC^{*3}	85,30	0,71	7,74	(MEZALIRA, BRON, 2013)

^{*1}CNTs comercial marca Bayer Materials Science (MEZALIRA, BRON, 2013).

^{*2}OCNTs - CNTs comerciais tratados quimicamente para inserção de grupos com oxigênio (MEZALIRA, BRON, 2013).

^{*3}NCNTCs - CNTs produzidos por CVD e tratados quimicamente para inserção de grupos nitrogênio (MEZALIRA, BRON, 2013).

A tabela 9 mostra que o CNT produzido neste trabalho apresenta menor porcentagem de carbono em relação ao CNT comercial e à amostra OCNT e maior porcentagem em relação ao CNTs produzidos por CVD. Também pode ser afirmado que tratamentos químicos favorecem a inserção de grupamentos nos CNTs e a diminuição da porcentagem de carbono (MEZALIRA, BRON, 2013).

Comparando-se os valores de porcentagem de hidrogênio, observa-se que os CNTs produzidos neste trabalho apresentam menor porcentagem de hidrogênio, o que pode ter ocorrido por causa da presença do meio líquido no meio reacional (JIANG, et al, 2014), como já citado acima.

Quanto às porcentagens de nitrogênio, observa-se que o método por tratamento químico em CNTs produzidos por CVD foi muito mais eficiente na inserção de grupamento com nitrogênio do que o tratamento por plasma frio, mas mesmo assim, a porcentagem de nitrogênio nos CNTs produzidos neste trabalho é superior à porcentagem observada em CNTs comerciais.

Goering e colaboradores realizaram um estudo por potenciometria para determinar as propriedades redox do CB, com resultados da análise de CHN similares aos encontrados neste trabalho (GOERINGER, et al, 2001).

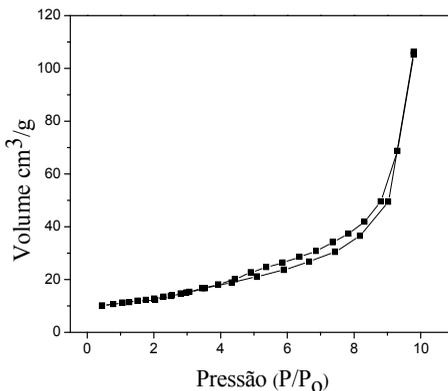
De acordo com Hulicova e colaboradores, os valores de porcentagem de composição para o CB por análise de CHN também estão coerentes com os encontrados neste trabalho (HULICOVA-JURCAKOVA, et al, 2010).

5.3.3 Área superficial específica, volume e diâmetro de poros

A análise de fisissorção foi utilizada para determinar a área superficial específica com base nos princípios da adsorção de gases na superfície das amostras sólidas. As isotermas de adsorção foram obtidas medindo a quantidade de gás adsorvido em diferentes valores de pressão, com temperatura constante de -196°C . Os dados experimentais da isoterma foram ajustados ao modelo de BET para a obtenção do valor da área superficial específica. Este modelo considera a adsorção de sólidos em multicamadas (BRUNAUER, EMMET, TELLER, 1938). Informações a respeito do tamanho e diâmetro de poros também foram obtidas a partir das isotermas e a determinação foi realizada utilizando o método de BJH que usa a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros com o decréscimo da pressão (TEIXEIRA, COUTINHO, GOMES, 2001).

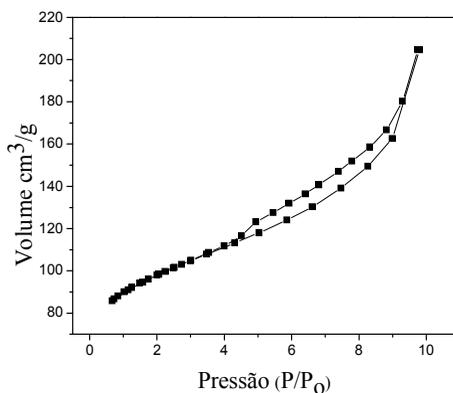
O formato da isoterma revela detalhes e características do material em relação ao tipo de porosidade (TEIXEIRA, COUTINHO, GOMES, 2001). Gráficos característicos de histerese ocorrem quando a isoterma de adsorção é diferente da isoterma de dessorção. Este fenômeno ocorre devido ao processo de evaporação ser diferente do processo de condensação do gás adsorvido, sendo que esta curva é característica de sólidos mesoporosos e macroporosos (TEIXEIRA, COUTINHO, GOMES, 2001). Quando as forças de atração aumentam devido à proximidade das moléculas, a condensação ocorre dentro do poro e pode ocorrer em pressões menores do que em sólidos porosos. Assim, a evaporação é dificultada devido ao formato do poro, ocasionando a diferença entre as curvas de adsorção e dessorção (TEIXEIRA, COUTINHO, GOMES, 2001). Para a medida do tamanho de poros normalmente é utilizada uma classificação onde poros com tamanhos inferiores a 2nm são constituídos por microporos, poros entre 2-5 nm são mesoporos e acima de 50 nm são macroporos (FLORY, 1953).

A figura 36 mostra a isoterma de adsorção/dessorção do nitrogênio obtida para o CB.

Figura 36. Isoterma de adsorção/dessorção do CB.

A isoterma do CB apresenta histerese e segundo a IUPAC é característica de sólidos com mesoporos (tipo V e H3) estando de acordo com o diâmetro encontrado pelo método BJH apresentado na tabela 10 (IUPAC, 2014). Outra característica que pode ser identificada a partir da classificação da IUPAC é que os poros têm formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas (GREEG, SING, 1982), (IUPAC, 2014).

A figura 37 mostra a isoterma de adsorção/dessorção do nitrogênio obtida para a amostra CNT.

Figura 37. Isoterma de adsorção/dessorção do CNT.

A isoterma da amostra CNT também apresentou histerese e classificação na IUPAC característica de sólidos com mesoporos, considera-se que a estrutura formada foi criada por espaços vazios entre as partículas que formam os CNTs (IUPAC tipo V e H3), (KANG, LI, SAITO, 2013). O formato dos poros foi mantido após o tratamento por plasma frio e também apresenta o formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas (IUPAC, 2014).

A tabela 10 mostra os valores referentes à área superficial calculada pelo método BET e o volume e diâmetro de poros que foi calculado pelo método de BJH para as amostras de CB e CNT.

Tabela 10. Área superficial, volume e tamanho de poro das amostras CB e CNT.

	Área superficial BET (m ² /g)	Volume de poros BJH (cm ³ /g)	Diâmetro médio dos poros	
			BJH (Å)	(nm)
CB	46,65	0,16	15,94	1,59
CNT	214,90	0,18	18,81	1,88

Na tabela 10, o valor da área superficial do CB é de 46,65 m²/g e do CNT, após o tratamento por plasma frio, é de 214,90 m²/g, ou seja, houve um aumento considerável da área superficial. Este resultado indica que o tratamento por plasma frio é favorável ao aumento da área superficial das amostras e que mudanças consideráveis ocorreram na estrutura do material. O volume total de poros apresentou um pequeno aumento, de 0,16 cm³/g para 0,18 cm³/g. O diâmetro médio de poros também teve um aumento, de 1,59 nm para 1,88 nm, mostrando um tamanho coerente com mesoporos (TEIXEIRA, COUTINHO, GOMES, 2001).

De acordo com os resultados, é possível sugerir que a diminuição de todos os parâmetros para a amostra CNT pode ser atribuída à formação de novas nanoestruturas com menor tamanho e maior área superficial (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013), (KOIKE, KOBAYAXHI, 2006), pois os CNTs formados têm apenas alguns nanômetros se comparados aos aglomerados de CB que chegam a 300 nm.

Os valores de área superficial encontrados neste trabalho para as amostras de CB e CNT foram comparados com valores encontrados na literatura, este comparativo está exposto na tabela 11.

Tabela 11. Tabela comparativa da área superficial de CB e CNT.

Material	Área superficial (m²/g)	Referência
CB (CH₄)	46,65	Este trabalho
CB (comercial)	45	(KOIKE, KOBAYASHI, 2006)
CB (C₂H₂)	50-80	(FABRY, FLAMANT, FULCHERI, 2001)
CNT	214,90	Este trabalho
CNT	80-200*	(WANG, et al, 2011)
MWCNT	211	(KVANDE, et al, 2010)

*Valor médio de área superficial específica para CNTs.

Na tabela 11, ao comparar a área superficial do CB produzido neste trabalho com o CB comercial, nota-se que os valores são similares e confirmam os resultados encontrados nesta tese. Também pode-se observar que os valores de área superficial para o CB obtido por degradação de acetileno mostram uma faixa de valores maior do que o do CB obtido pela degradação de metano (FABRY, FLAMANT, FULCHERI, 2001).

No trabalho de Koike e colaborador, análises de nanopartículas de carbono sugerem que, quanto menor o tamanho da partícula, maior a área superficial. O trabalho mostra três tipos de CB com diferentes tamanhos e suas respectivas áreas superficiais, sendo que um deles apresenta área superficial similar à encontrada neste trabalho (KOIKE, KOBAYASHI, 2006).

Na tabela 11, a área superficial do CNT produzido por plasma frio é um pouco maior do que a média de área superficial para estas estruturas, porém, quando comparada à área superficial de MWCNTs, o valor encontrado é similar. Assim, pode-se sugerir a presença de MWCNTs em boa quantidade, o que pode ser confirmada pelas análises de espectroscopia Raman e microscopias.

No trabalho de Kvande, os MWCNTs comerciais (marca Nanfeng Chemical Corporation) foram utilizados para a preparação de suportes para catalisadores de Platina e mostram um valor de área superficial muito semelhante ao encontrado para os CNTs produzidos por plasma frio (KVANDE, et al, 2010).

5.3.4 Dessorção com temperatura programada (TPD)

A análise de dessorção com temperatura programada foi utilizada para estimar a variação e a densidade de sítios ácidos e básicos na

superfície das amostras sólidas, onde em temperaturas baixas ocorre a dessorção dos sítios básicos/ácidos mais fracos e, à medida que a temperatura aumenta, a força dos sítios vai aumentando para média e forte (COSIMO, APESTEGUIA, 1998). A variação dos sítios foi medida em três pontos de temperatura para cada amostra e os dados obtidos estão na tabela 12. A quantidade de sítios versus sua força foi apresentada em $\mu\text{mol/g}$ e em proporção (%). A tabela 12 também mostra um comparativo da variação do número de sítios ácidos e básicos em porcentagem do CB para o CNT.

Tabela 12. Força dos sítios ácidos e básicos de CB e CNT.

	Força dos sítios	Ácido/ NH_3 ($\mu\text{mol/g}$)	Proporção da força ácido (%)	Básico/ CO_2 ($\mu\text{mol/g}$)	Proporção da força básico (%)
CB	Fracos	12,51	60,19	11,32	75,42
	Médios	0,96	4,62	2,43	16,20
	Fortes	7,31	35,19	1,25	8,38
	Total	20,78	100	15,01	100
CNT	Fracos	31,62	45,52	10,27	24,72
	Médios	12,67	18,23	21,14	52,36
	Fortes	25,18	36,25	9,96	22,92
	Total	69,48	100	41,37	100
CB/CNT	Variação (%)	+235,26		+175,5	

De acordo com a tabela 12, se compararmos os sítios ácidos do CB com os de CNT, observa-se que o número de sítios em $\mu\text{mol/g}$ aumentou significativamente, cerca de 235,26%, ou seja, o número de espécies na superfície teve um grande aumento, o que está de acordo com as análises de XPS apresentadas neste trabalho. Quanto à força dos sítios ácidos, o número de sítios fracos e fortes eram 60,19% e 35,29%, respectivamente, e após o tratamento por plasma frio a amostra de CNT manteve uma proporção de sítios fracos e fortes maior do que os de força média.

Comparando-se os sítios do CB com os de CNT para os sítios básicos, o número de sítios em $\mu\text{mol/g}$ também aumentou significativamente, cerca de 175,5%, mas em menor proporção do que os sítios ácidos. Assim, de acordo com a análise de TPD, o número de espécies básicas aumentou consideravelmente na superfície do CNT em relação ao CB, o que está de acordo com os resultados de XPS. Quanto à força dos sítios básicos, nota-se que o número de sítios fracos era

de 75,42% e após o tratamento por plasma frio a proporção dos sítios foi bem modificada, a amostra de CNT teve uma maior proporção de sítios médios, cerca de 52,36%, e proporções parecidas de sítios fracos e fortes, o que indica que em relação aos grupos básicos houveram modificações consideráveis, tanto no número de sítios que subiu consideravelmente quanto na força das espécies presentes.

Assim, de acordo com a tabela 12, o número de espécies ácidas e básicas aumentou consideravelmente após o tratamento por plasma frio o que está de acordo com os resultados de XPS.

A tabela 13 mostra os valores de densidade de sítios em $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ para as amostras de CB e CNT, onde a densidade de sítios é obtida pela razão da quantidade total de CO_2/NH_3 em $\mu\text{mol}/\text{g}$ dividido pela área superficial do material, ou seja, para o CB a área utilizada foi de $46,65 \text{ m}^2/\text{g}$ e para o CNT foi de $214,90 \text{ m}^2/\text{g}$ (dados das tabelas 10 e 11).

Tabela 13. Variação e densidade de sítios nas amostras de CB e CNT.

	Densidade de sítios ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	
	Básico	Ácido
CB	0,32	0,44
CNT	0,19	0,32

O número de sítios ácidos e básicos não pode ser comparado para o CB e o CNT, pois estariam sendo comparados dois valores que foram divididos por áreas superficiais distintas. Assim, os valores em $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ não podem ser utilizados para analisar o que ocorreu durante o tratamento por plasma frio. Observando-se os valores em $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ pode-se notar que tanto o CB quanto o CNT apresentam uma proporção maior de sítios ácidos em sua superfície.

Zhang e colaboradores encontraram resultados semelhantes aos deste trabalho para a densidade de sítios ácidos e básicos na superfície do CB (ZHANG, WANG, SUN, 2011).

O trabalho de Ran e colaboradores mostra resultados de experimentos com plasma por CVD com o objetivo de funcionalizar CNTs, apresentando resultados similares aos encontrados neste trabalho em relação à inserção de grupamentos ácidos na superfície dos CNTs, mostrando que tratamentos por plasma podem inserir grupos ácidos na superfície dos CNTs. No trabalho de Ran, apenas os sítios ácidos foram analisados (RAN, et al, 2013).

5.3.5 Cromatografia iônica do meio aquoso

A análise de cromatografia iônica foi realizada na água utilizada como meio aquoso antes e após o tratamento por plasma frio, os resultados estão expostos na tabela 14.

Tabela 14. Resultados da cromatografia iônica do meio aquoso

	TR (min)	Área		Concentração da amostra (mg.L ⁻¹)	
		Padrão 10 ppm	Branco (loop 10µL)		Amostra (loop 10µL)
Fluoreto	4,3	0,72	<LOQ	5,80	79,98
Cloreto	7,2	2,62	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Nitrito	9,2	1,70	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Brometo	11,5	1,06	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Nitrato	13,4	1,32	<LOQ	91,03	681,59
Fosfato	18,1	1,38	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Sulfato	20,4	1,79	<LOQ	3,19	17,77

*<LOQ = inferior ao limite de quantificação.

O branco analisado é a água deionizada utilizada para os experimentos. A tabela 14 mostra que a água apresenta alta pureza.

Também é possível notar na análise da água que, após o tratamento por plasma frio, as espécies encontradas foram fluoreto, nitrato e sulfato. O fluoreto está presente no meio líquido reacional por causa da tampa do reator que é de teflon (politetrafluoretileno), considerando que nos momentos iniciais do tratamento por plasma frio a descarga acabava subindo e entrando em contato com a tampa de teflon, consequentemente adicionando flúor ao meio reacional. O nitrato presente na amostra tem alta concentração, cerca de 681,59 mg.L⁻¹, o que indica que o nitrogênio ficou muito dissolvido no meio líquido, o que favoreceu sua inserção na amostra durante o tratamento por plasma frio. Este resultado está de acordo com o apresentado nas análises de CHN deste trabalho. O sulfato está presente na amostra e pode ter sido adicionado a partir do CB, que tem pequenas quantidades de enxofre em sua composição química e superfície (KHALAF, et al, 2011).

5.3.6 Conclusões parciais

Neste capítulo foram apresentadas diversas análises químicas para investigar as modificações químicas e estruturais que ocorreram no CB durante o processo de produção de CNTs por plasma frio.

Os resultados de XPS indicaram que houve um aumento considerável no número de espécies na superfície do CB após o tratamento por plasma frio. O número de átomos de oxigênio aumentou 66,6% e a relação O/C também teve um aumento de 63,7%. Cada forma alotrópica do carbono tem diferentes proporções de sítios sp , sp^2 e sp^3 e, dessa forma, os resultados de XPS podem sugerir uma modificação estrutural na superfície do CB após o tratamento por plasma frio, pois o número de sítios sp^2 diminuiu e o número de sítios sp^3 aumentou. O XPS também sugeriu que os grupos funcionais álcool, éter, fenol, ácido carboxílico e éster foram inseridos na superfície do CB durante o tratamento por plasma frio.

As análises de CHN mostraram uma diminuição de 38,24% na porcentagem de hidrogênio e um aumento de 42,22% na porcentagem de nitrogênio. Isso indica que grupos funcionais contendo nitrogênio foram inseridos na amostra durante o tratamento por plasma frio.

Os resultados de fisissorção indicaram uma variação na área superficial de 46,65 m^2/g para 214,90 m^2/g do CB para o CNT, ou seja, a área superficial aumentou consideravelmente, o que indica modificações na estrutura do material. Os valores encontrados são coerentes com os encontrados na literatura e confirmam a produção de CB e de CNT.

Análises de TPD mostraram que ocorreu um aumento de 235,26% no número de sítios ácidos e de 175,5% no número de sítios básicos na superfície do CB após o tratamento por plasma frio. Assim, espécies ácidas e básicas foram inseridas na superfície da amostra durante o tratamento por plasma frio.

Os resultados de cromatografia iônica confirmam a presença de íons fluoreto obtidos a partir da tampa do reator, de íons nitrato obtidos a partir do nitrogênio adicionado ao meio reacional e de íons sulfato provenientes da amostra de CB.

No geral, os resultados deste capítulo indicam que durante o tratamento por plasma frio ocorreram modificações estruturais e de composição química no CB e que a formação de novas nanoestruturas de carbono podem ter sido favorecidas, dentre elas, CB hidrofílico e CNTs hidrofílicos.

Diferentes espécies foram inseridas no CB, entre elas, grupos ácidos e básicos e grupos contendo oxigênio, flúor e nitrogênio. Esta inserção de grupos favorece a formação de estruturas que podem ter servido como pontos reativos para outras reações, no caso, reações que podem ter levado à mudança de estrutura de carbono amorfo para CNTs, ou seja, o fechamento das placas de grafeno. Outra modificação que

pode ter sido favorecida pela inserção de espécies foi à produção de CB e CNTs hidrofílicos, que pode ter ocorrido devido a presença de grupos com oxigênio, nitrogênio e flúor, pois estes grupos podem formar pontes de hidrogênio com as moléculas de água presentes no meio líquido, aumentando assim a hidrofílicidade do material.

Durante o tratamento, o plasma frio pode não ter agido apenas como um tratamento superficial, mas pode ter facilitado e acelerado reações químicas e modificações estruturais que transformaram a amostra como um todo, formando um produto muito diferente do material de partida.

Na sequência deste trabalho serão expostos alguns resultados na forma de resumos esquemáticos com o intuito de esclarecer e definir o meio reacional, os produtos obtidos e as principais modificações químicas que ocorreram na amostra após o tratamento por plasma frio. Após será realizado um estudo sobre as principais reações químicas que levaram aos produtos finais e sobre os possíveis mecanismos de reação envolvidos. Também serão sugeridos possíveis mecanismos de formação e crescimento para as nanoestruturas obtidas neste trabalho, com foco especial nos CNTs.

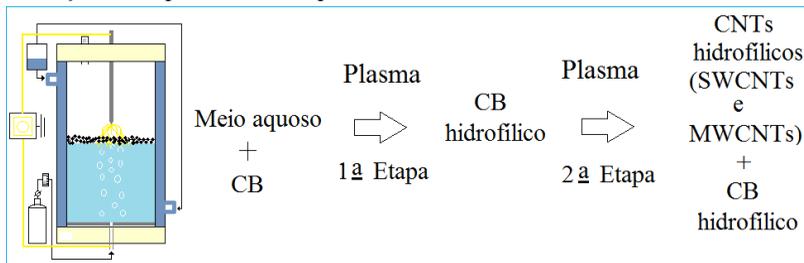
5.4 PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO POR PLASMA FRIO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da funcionalização de CB e da produção de CNTs por plasma frio em meio aquoso a partir de amostras CB. O processo será discutido conforme as possíveis etapas envolvidas na funcionalização do CB e na produção de CNTs são apresentadas, com a sugestão de caminhos pelo qual acredita-se que o processo ocorre.

5.4.1 Definições e esquemas ilustrativos

A figura 38 mostra um esquema ilustrativo que define as etapas de reação que foram consideradas para a obtenção do produto final. A figura também mostra o produto final como uma mistura de CNTs hidrofílicos (SWCNTs e MWCNTs) e CB hidrofílico, determinada a partir dos resultados das análises químicas de TEM, FE-SEM, EDS, TGA e Difração de raios-X, já apresentadas neste trabalho.

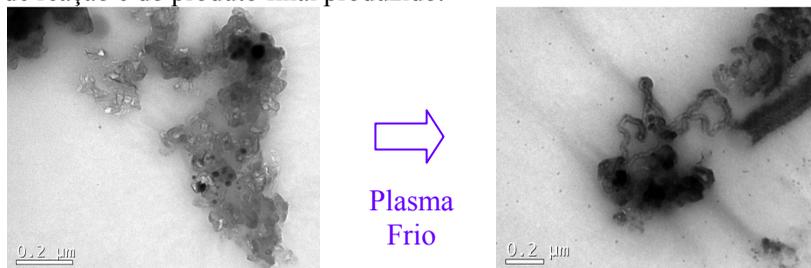
Figura 38. Esquema ilustrativo do meio reacional de plasma frio, etapas de reação e do produto final produzido.



A figura 38 mostra as etapas das principais modificações químicas que ocorreram no tratamento por plasma frio. As etapas se baseiam nos resultados das análises químicas apresentadas anteriormente neste trabalho e servirão como base para propor as principais reações químicas envolvidas no processo de produção de CNTs por plasma frio. Também servirão como base para sugerir as etapas de crescimento e formação das diferentes espécies encontradas.

A figura 39 mostra um esquema das principais modificações químicas que ocorreram após o tratamento por plasma frio, os dados foram baseados nos resultados das análises químicas de XPS, área superficial e CHN apresentados anteriormente neste trabalho. O esquema da figura 39 servirá como base para que as principais reações químicas envolvidas no processo de produção de CNTs por plasma frio sejam determinadas e para que os mecanismos de crescimento e formação sejam sugeridos.

Figura 39. Esquema ilustrativo do meio reacional de plasma frio, etapas de reação e do produto final produzido.



Hidrofóbico Menor ordenamento - amorfo Menor cristalinidade Área superficial 46 m ² /g	Hidrofílico Maior ordenamento Maior cristalinidade Área superficial 214 m ² /g
--	--

	MATERIAL DE PARTIDA - CB	MATERIAL FINAL - CNT	
Carbono	94,76%	94,69%	- 1,3%
Hidrogênio	0,34%	0,21%	- 38,24%
Nitrogênio	0,26%	0,45%	+ 42,22%
Oxigênio	2,1%	3,5%	+ 32,90%

Principais modificações na composição química

A partir da figura 38 pode-se sugerir que o produto final foi obtido a partir de duas etapas consecutivas, sendo que a primeira consiste na funcionalização do CB e a segunda na reestruturação do CB em CNT. É preciso ressaltar que as duas etapas podem ter ocorrido paralelamente, sendo analisadas separadamente para facilitar o entendimento das reações envolvidas.

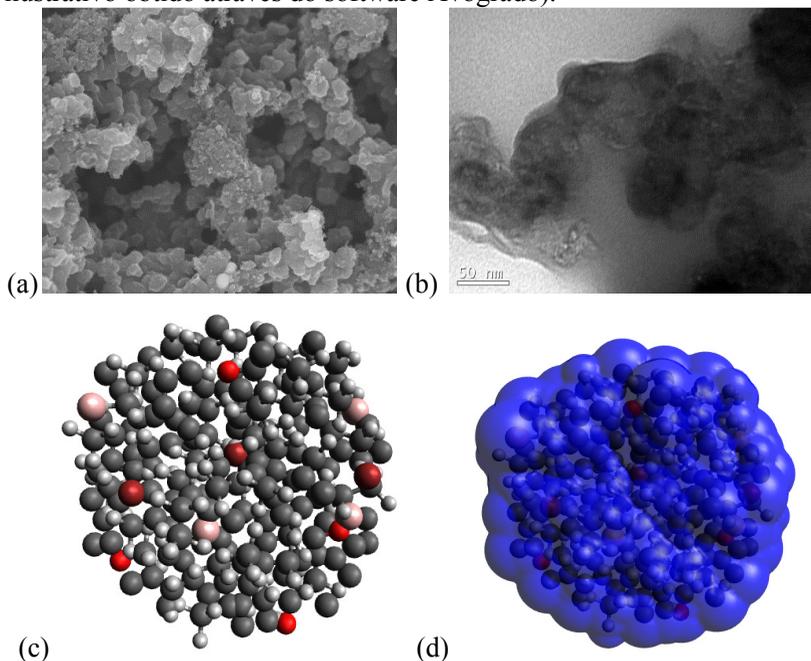
5.4.2 Funcionalização do CB – 1ª etapa

A estrutura do CB antes do tratamento por plasma frio é anfótera, com grupos ácidos e básicos em sua superfície, além de apresentar proporções variáveis de heteroátomos. Porém, o número de grupos é pequeno e a maior parte da superfície é formada por estruturas hexagonais de carbono que são hidrofóbicas (CÁRDENAS-LÓPEZ, et al, 2007). Também é preciso considerar que o carbono amorfo é formado por uma variedade de nanoestruturas cristalinas de grafite (placas de grafite) empilhadas aleatoriamente, ou seja, com uma

estrutura menos ordenada que a do grafite ou de qualquer outra forma alotrópica do carbono (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013).

As figuras 40-a e b mostram imagens de microscopias FEG e TEM, respectivamente, com as estruturas primárias do CB que apresentam um tamanho médio de 50 nm. A figura 40-c mostra um modelo molecular que representa uma estrutura primária do CB. Na figura 40-d, ilustram-se as energias de interação eletrostáticas de Van der Waals que mantêm as partículas primárias aglomeradas.

Figura 40. Modelo ilustrativo da estrutura molecular do CB e das interações eletrostáticas e de Van der Waals que mantêm as partículas primárias de carbono aglomeradas (a) imagem do CB de microscopia FE-SEM; (b) imagem do CB de microscopia TEM; (c) ilustração da estrutura macromolecular do carbono amorfo (Modelo ilustrativo obtido através do software Avogrado); (d) ilustração das interações de Van der Waals mantendo as estruturas de carbono aglomeradas (Modelo ilustrativo obtido através do software Avogrado).



A figura 40-a-b apresenta imagens feitas por microscopias FE-SEM e TEM do CB produzido por plasma térmico, que já foram

apresentadas e discutidas no Capítulo 2 e são reapresentadas com o objetivo de estabelecer um comparativo entre o observado na microscopia e no modelo estrutural. Na figura 40-c o modelo estrutural é sugerido, mostrando a presença de estruturas hexagonais de carbono, hidrogênio e alguns heteroátomos, formando um aglomerado de nanoestruturas de grafite. No modelo proposto, não foram considerados o número de hibridizações e a densidade do CB.

O modelo estrutural apresentado é semelhante ao proposto no trabalho de Li e colaboradores, onde modelos foram produzidos por simulação computacional testando diferentes proporções de hibridizações sp , sp^2 e sp^3 e diferentes densidades de carbono (LI, et al, 2013).

Ao comparar as imagens de microscopia (40-a-b) com o modelo estrutural (40-c), observa-se que foi obtida uma representação ilustrativa das partículas primárias aglomeradas do CB, que mostra uma mistura de carbonos com hibridização sp , sp^2 e sp^3 . Quando as proporções destes sítios são modificadas, pode-se obter outra forma alotrópica do carbono, como por exemplo, o grafite e CNTs, que apresentam maiores proporções de sítios sp^2 e têm um maior número de átomos hexagonais (SANTOS, MOTA, RIVELINO, 2012), (KANG, LI, SAITO, 2013). Assim, quando as ligações covalentes e as proporções dos tipos de hibridização são modificadas, podem ocorrer mudanças nas características físico-químicas e estruturais do material (SANTOS, MOTA, RIVELINO, 2012), como por exemplo, a mudança de estrutura amorfa, como o CB, para uma estrutura mais cristalina, como os CNTs.

A figura 40-d mostra um modelo teórico que ilustra as interações de Van de Waals que mantêm as partículas primárias aglomeradas, considerando que o revestimento azul é apresentado apenas de forma ilustrativa.

Existem vários métodos de modificação, funcionalização ou ativação da superfície de carbono sólido, que a torna mais hidrofílica (CÁRDENAS-LÓPEZ, et al, 2007), (HANADA, et al, 2013), (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013).

Neste trabalho, a inserção de grupamentos funcionais no CB foi realizada com grupos que contêm átomos mais polares que o carbono, favorecendo a quebra e substituição das interações de Van der Waals por ligações de hidrogênio, formadas com a água do meio aquoso. Assim, a partir do tratamento por plasma frio e do favorecimento da formação de ligações de hidrogênio com a água, o CB se tornou hidrofílico, desaglomerado e funcionalizado.

Três fatores podem ter favorecido a funcionalização e reestruturação do CB por plasma frio, sendo eles: a modificação de ligações covalentes C-C, as interações moleculares que podem ocorrer entre o CB e o meio reacional e as interações que podem ocorrer entre as funcionalizações já inseridas e o meio (CÁRDENAS-LOPES, et al, 2007), (SANTOS, MOTA, RIVELINO, 2012).

Durante a funcionalização do CB, as modificações nas ligações covalentes podem ser favorecidas pela presença de compostos orgânicos no meio reacional (CÁRDENAS-LOPES, et al, 2007), (SANTOS, MOTA, RIVELINO, 2012). Estas modificações nas ligações covalentes podem favorecer mudanças nas proporções de hibridizações sp , sp^2 e sp^3 presentes nas estruturas carbonosas (SANTOS, MOTA, RIVELINO, 2012), o que poderia favorecer mudanças estruturais no material e explicar a formação de material nanoestruturado durante o tratamento por plasma frio. Lembrando que a degradação de metano por plasma térmico pode levar à formação de vários compostos orgânicos que foram parcialmente degradados, no caso, hidrocarbonetos de cadeia pequena, como o etileno, etano, acetileno, entre outros (KASSEL, 1932 apud FRIDMAN, 2008, p.589), (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013). Estes hidrocarbonetos de cadeia pequena estão adsorvidos na estrutura carbonosa do CB e, durante o tratamento por plasma frio, podem ter se dispersado no meio reacional e participado efetivamente das reações químicas que levaram à formação dos CNTs.

Na figura 39, pode-se perceber que o número de sítios sp^2 diminuiu cerca de 8,45% e o número de sítios sp^3 aumentou cerca de 32,90% (resultado de XPS), o que estaria incoerente com a produção de um material mais estruturado como o CNT, que teria um aumento no número de sítios sp^2 . Porém, deve-se levar em conta que a análise de XPS refere-se apenas à superfície da amostra. Assim, com as análises presentes neste trabalho, não foi possível determinar as modificações nas hibridizações da amostra como um todo, mas pode-se sugerir que grupos funcionais com hibridização sp^3 foram inseridos na superfície do CB, o que está de acordo com os resultados de XPS e TPD que mostram um aumento significativo no número de grupos de superfície do CB.

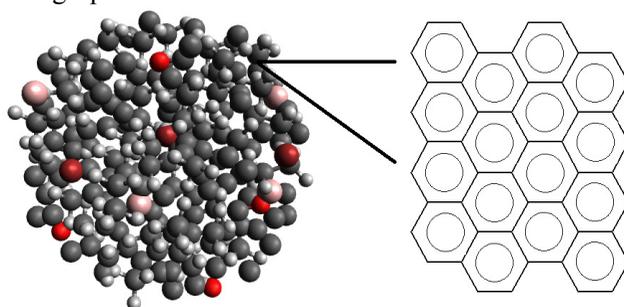
A presença de fragmentos de hidrocarbonetos oriundos da estrutura do CB também pode ter favorecido reações com as espécies presentes no meio reacional (figura 38) e beneficiado a formação de novos grupos funcionais contendo átomos como nitrogênio, oxigênio e flúor (figura 39) ou grupos como álcool, éter, ácido carboxílico ou éster (análise de XPS).

As análises de CHN (figura 38) mostram que a proporção de hidrogênio diminuiu 38,24% após o tratamento por plasma frio. Esta redução é justificada pela inserção de grupos funcionais e pela formação de nanotubos (fechamento de cadeias carbônicas) a partir da reação de abstração de hidrogênio e inserção de acetileno, que serão discutidas na sequência deste capítulo.

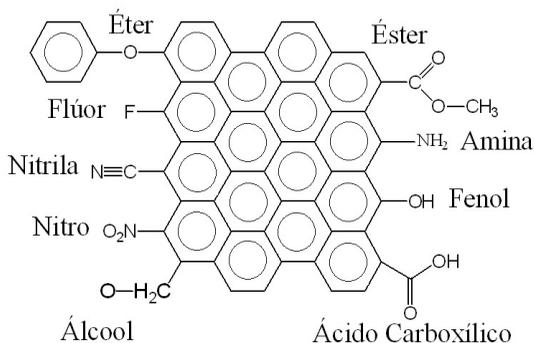
As análises de XPS e CHN (figura 39) também mostraram que, após o tratamento por plasma frio, houve um aumento de 66,6% de oxigênio na superfície da amostra e de 42,22% na quantidade de nitrogênio na amostra como um todo.

Assim, os resultados apresentados podem dar indícios das modificações ocorridas durante o tratamento por plasma frio. A figura 41 mostra um modelo esquemático da funcionalização do CB por plasma frio em meio aquoso.

Figura 41. Modelo esquemático da funcionalização do CB por tratamento através do plasma frio em meio aquoso indicando a inserção de possíveis grupos funcionais.



Tratamento por plasma frio ↓



A figura 41 mostra o modelo estrutural do CB e indica que nanoestruturas cristalinas de grafite e outros hidrocarbonetos estão empilhados e aglomerados de forma aleatória (CÁRDENAS-LOPES, et al, 2007), (SANTOS, MOTA, RIVELINO, 2012). Assim, o modelo indica a retirada de um fragmento ou de uma estrutura básica para explicar as modificações ocorridas durante o tratamento por plasma frio. É possível observar a folha de grafeno antes do tratamento, sem funcionalizações, e após, com grupos funcionais inseridos.

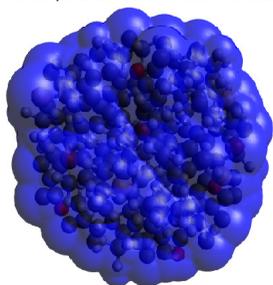
Na figura 41 os grupos funcionais inseridos estão de acordo com os resultados das análises químicas de XPS, CHN e TPD apresentadas neste trabalho, onde grupos funcionais com os elementos oxigênio, nitrogênio e flúor foram inseridos nas amostras. Estes grupos funcionais inseridos são polares e seus elementos são mais eletronegativos que o carbono, favorecendo a formação de ligações de hidrogênio entre a superfície e a água e favorecendo reações que podem ter favorecido a produção de CNTs.

A partir do observado na literatura sabe-se que as forças de Van der Waals que mantêm as estruturas carbonosas do CB aglomeradas são fracas e podem ser facilmente rompidas e/ou substituídas por qualquer outra interação mais forte ou que apresente maior diferença de polaridade (ATKINS, 2006). Assim, para o meio reacional estudado neste trabalho, um dos principais fatores a se considerar para explicar a produção de CB hidrofílico e CNT hidrofílico é a substituição das forças de Van der Waals por ligações de hidrogênio que podem se formar entre o meio aquoso e os grupos funcionais polares que foram inseridos na superfície do CB.

A figura 42 mostra um modelo ilustrativo da interação entre os grupos funcionais que foram inseridos na superfície do CB e a dispersão das partículas primárias de CB no meio aquoso a partir da formação de ligações de hidrogênio.

Figura 42. Modelo ilustrativo da dispersão das partículas primárias de CB em meio aquoso após o tratamento por plasma frio.

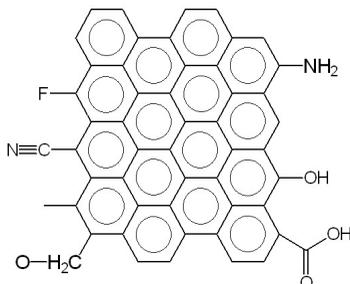
Forças de Van der Waals



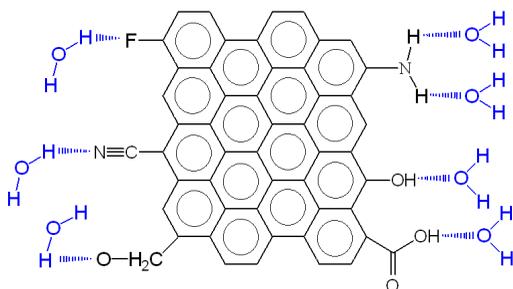
Plasma
frio



CB funcionalizado



CB funcionalizado + meio aquoso



Formação
de
ligações de
hidrogênio
com a água
do meio
líquido.

A partir da figura 42, observa-se que a formação de ligações de hidrogênio pode ter grande interferência durante o tratamento do CB por plasma frio e durante a produção de materiais carbonosos com características hidrofílicas.

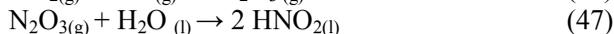
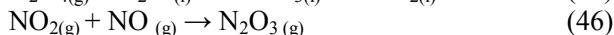
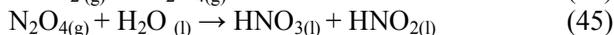
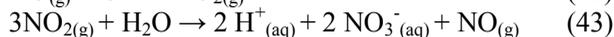
Outro efeito da inserção de grupos funcionais na superfície do CB é o favorecimento de reações secundárias, ou seja, ativando a superfície e favorecendo o fechamento das folhas de grafeno para a formação de CNTs.

Abaixo serão sugeridas algumas reações básicas com a presença dos principais elementos químicos envolvidos.

5.4.2.1 Reações com o nitrogênio

O primeiro passo para a ativação e a funcionalização do CB e a produção de CNTs por plasma frio é a formação de espécies

quimicamente ativas. A presença do N_2 no meio reacional como gás de plasma favorece a formação de algumas espécies, como o $N\bullet$, que é formado pela dissociação do nitrogênio. Quando o $N\bullet$ entra em contato com o $O\bullet$ presente no meio reacional (produzido principalmente a partir do impacto de elétrons da descarga com o oxigênio molecular, cuja fonte é a eletrólise da água que ocorre no eletrodo submerso), acaba se recombinando e formando o NO (óxido nítrico) (BENETOLI, 2011). Quando o NO é exposto a mais $O\bullet$ presente no meio reacional, o $NO_{2(g)}$ (dióxido de nitrogênio) é produzido (BENETOLI, 2011). O $NO_{2(g)}$ se dissolve em água formando HNO_2 e HNO_3 e, conseqüentemente, suas formas dissociadas, os íons NO_2^- (nitrito) e NO_3^- (nitrato), que alteram o pH da solução e participam ativamente das reações que ocorrem no meio reacional (BENETOLI, 2011). As equações químicas da formação das espécies envolvidas estão descritas a seguir (BENETOLI, 2011):



O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é outra espécie também formada em meio líquido, a partir da recombinação de radicais hidroxila que são produzidos através do impacto de elétrons de alta energia com as moléculas de água:



Uma vez formados em meio ácido, NO_2^- e H_2O_2 podem originar outra espécie importante, o ONOOH (ácido peroxinitroso). A equação química é descrita a seguir:



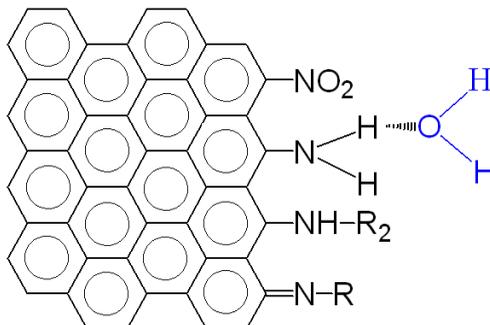
O ácido peroxinitroso é uma espécie com alto potencial de oxidação (2,44 V) quando comparado a espécies como $O\cdot$ (2,42 V), O_3 (2,07 V) e H_2O_2 (1,78 V) (BENETOLI, 2011). Após a reação de formação, o ONOOH imediatamente sofre isomerização produzindo NO_3^- em solução.

Outras espécies formadas em sistemas de plasma frio com a presença de nitrogênio no meio reacional são: os grupos amina ($R-NH_2$), amida ($R_1-NH_2-R_2$) ou grupos imina ($(R_1, R_2) C=N-H$) (FRIDMAN, 2008). No caso de tratamento de superfície de polímeros e de funcionalização de CNTs, estes grupos normalmente acabam sendo inseridos na superfície destes materiais (GRACE, 1995), (FILHO, FAGAN, 2007).

Como apresentado anteriormente neste trabalho (figura 39), o resultado da análise elementar de CHN indicou um aumento de +42,22% na quantidade de nitrogênio na amostra CNT, o que representou uma composição elementar de cerca de 0,45% (94,69% de carbono e 0,21% de hidrogênio). Comparando a composição do CNT produzido por plasma frio ao CNT comercial, os valores de composição elementar são 0,45% e 0,13%, respectivamente, o que indica que o CNT produzido por plasma frio tem 72% mais nitrogênio que o CNT comercial (MEZARILA, BRON, 2013). Assim, pode-se concluir que o método de produção de CNTs por plasma frio de nitrogênio favorece a inserção de grupos funcionais contendo nitrogênio nas amostras tratadas. As principais espécies que podem ter sido inseridas nas amostras são: $R-NO_2$, $R-NH_2$, $R_1-NH_2-R_2$ e $(R_1, R_2) C=N-H$ (FRIDMAN, 2008). É importante notar que a presença de outras espécies no meio reacional, tais como NO_2^- , NO_3^- e ONOOH, podem contribuir para a oxidação do CB, e por conseguinte, para a inserção de grupos polares na sua superfície.

Na figura 43 é sugerido um modelo que mostra os principais grupos com nitrogênio que podem ter sido inseridos na amostra de CB e CNT e um exemplo de um grupo formando ligação de hidrogênio com o meio aquoso.

Figura 43. Modelo ilustrativo das espécies de nitrogênio inseridas no CB e CNT através do tratamento por plasma frio em meio aquoso utilizando o gás nitrogênio como gás de plasma.



O modelo apresentado na figura mostra alguns dos grupos funcionais que podem ter sido inseridos, mas é importante considerar que, para que o modelo seja confirmado, mais análises químicas e testes experimentais serão necessários. A partir do modelo exposto é possível concluir que a inserção de grupos com nitrogênio forma ligações polares que favorecem a formação de ligações de hidrogênio com o meio aquoso e tornam tanto o CB quanto os CNTs hidrofílicos. Além disso, cria pontos reativos na superfície das amostras, que podem posteriormente reagir formando novos grupos funcionais. Os grupos R_1 e R_2 também podem ancorar outras espécies como, por exemplo, CH_3 , $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, H , OH , O , entre outras (TASIS, et al, 2006).

Exemplos da literatura mostram CNTs funcionalizados com estruturas de nitrogênio. No trabalho de Filho e Fagan são mostradas diversas funcionalizações de CNTs, inclusive com alguns tratamentos que levam a funcionalizações com grupos que contêm nitrogênio. O trabalho também discute sobre as interações covalentes e não covalentes que podem ocorrer a partir da inserção de espécies na superfície. Os resultados mostrados para diversas técnicas podem servir como comparativo para os resultados encontrados neste trabalho (FILHO, FAGAN, 2007).

Tasis e colaboradores mostraram que algumas espécies que contêm nitrogênio, se inseridas em CNTs, podem servir como posteriores sítios reativos para a inserção de outras espécies mais complexas (TASIS, et al, 2006). Ao comparar o trabalho de Tasis a este trabalho, é possível supor que diversas espécies químicas podem ter sido

inseridas nas superfícies do CB e do CNT, a partir da ativação química do nitrogênio por plasma frio.

5.4.2.2 Reações com flúor

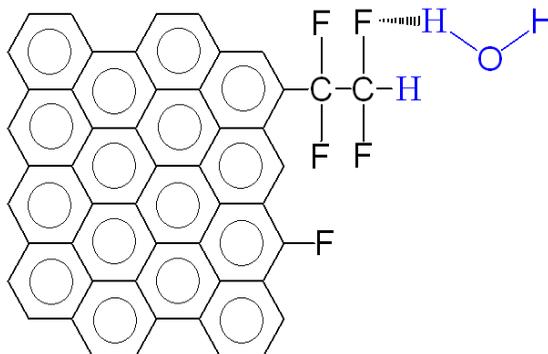
O flúor reagente químico não foi adicionado intencionalmente ao meio reacional durante os experimentos, porém, é possível que durante a estabilização da descarga elétrica tenha entrado em contato com a tampa do reator momentaneamente. Este efeito pode induzir a ejeção do flúor da tampa para o meio reacional, considerando que a tampa do reator de plasma frio foi produzida com teflon (politetrafluoretileno ou PTFE), o que explicaria a presença de flúor na amostra final. Os resultados de XPS apresentados no capítulo 3 confirmam esta afirmação e mostram uma porcentagem de 0,4% da composição elementar superficial na amostra de CNT. Assim, podemos considerar quais foram as possíveis estruturas com flúor inseridas na amostra.

A literatura relata que a estrutura química do monômero de teflon é $\text{CF}_2=\text{CF}_2$; já o polímero é indicado por: $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$ (TEFLON®, 2014). A estrutura química do monômero de teflon mostra a ligação C-F, sendo que essa ligação é muito forte devido à diferença de eletronegatividade entre o carbono e o flúor. Esta ligação C-F confere a estabilidade ao teflon, podendo ser usado como reator sob condições diversas (MILLES, BRISTON, 1975). Porém, em situações especiais, como na aplicação de uma descarga elétrica diretamente sobre o material, pode ter ocorrido a separação de partes do material (TEFLON®, 2014), que acabaram sendo transferidas para o meio reacional, como indicaram os resultados experimentais.

Ao considerar que a estrutura do monômero do teflon é muito estável, pode-se sugerir a possibilidade de monômeros terem sido inseridos na superfície do CB a partir das ligações C-C (FRIDMAN, 2008), (FELTEN, et al, 2005). Porém, como o meio reacional do plasma frio é muito reativo, pode-se considerar que o monômero tenha sido degradado em outras estruturas, como o $\text{F}\cdot$, F_2 , entre outras, e, posteriormente estas espécies podem ter sido inseridas na amostra final.

A seguir, na figura 44, é sugerido um modelo de espécies com flúor que podem ter sido inseridas na superfície das amostras de CB e CNT durante o tratamento por plasma frio.

Figura 44. Modelo ilustrativo de espécies com flúor inseridas no CB e CNT através do tratamento por plasma frio em meio líquido utilizando o gás nitrogênio como gás de plasma e um reator de plasma frio com tampa de teflon.



De acordo com o modelo da figura 44 são sugeridas algumas espécies que podem ter sido inseridas nas superfícies do CB e CNT. O modelo mostra o monômero do teflon inserido na superfície da amostra carbonosa e estabilizado por um hidrogênio, porém vale ressaltar que outro elemento ou grupo poderia ser inserido no lugar do hidrogênio, como por exemplo, outro monômero do teflon formando um polímero inserido na superfície, ou espécies como O, N, OH, entre outras (FRIDMAN, 2008).

O modelo proposto é sugerido com base na literatura que mostra trabalhos que têm como objetivo inserir polímeros na superfície de matrizes carbonosas (KE, et al, 2014) ou usar grupos funcionais com flúor inseridos na superfície de estruturas carbonosas para favorecer reações posteriores (FILHO, FAGAN, 2007). Assim, na figura 44, são sugeridas reações que podem ter ocorrido no meio reacional e justificam o resultado de XPS (capítulo 3) que indica a inserção de flúor no meio reacional durante o tratamento por plasma frio. Entretanto, para a confirmação do modelo da figura 44 e para a afirmação de que polímeros foram inseridos nos CNTs, mais testes experimentais e análises químicas são necessários.

Um exemplo da inserção de polímeros em CNTs é o trabalho de Ke e colaboradores, que mostra a produção de um compósito produzido por uma mistura em fusão e realizada em pequena escala. Os MWCNTs produzidos no trabalho têm cerca de 17,4% do polímero fluoreto de

polivinilideno (PVDF - fórmula química do monômero: $H_2C=CF_2$) (KE, et al, 2014). Assim, é possível considerar que o monômero do teflon possa ter sido inserido na superfície do CB e nos CNTs produzidos por plasma frio, considerando que o meio reacional pode ter favorecido esta inserção.

No trabalho de Filho e Fagan, diversas funcionalizações de CNTs são mostradas, inclusive funcionalizações com grupos que contêm flúor e posteriores substituições do flúor por grupos mais complexos. Os resultados confirmam o que foi sugerido no modelo da figura 44 deste trabalho (FILHO, FAGAN, 2007).

5.4.2.3 Reações com grupos oxigênio

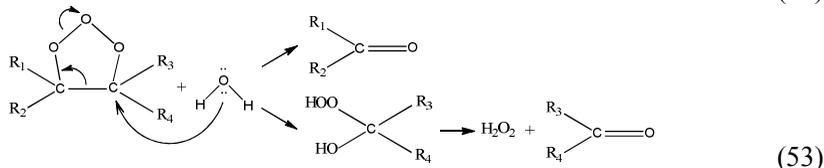
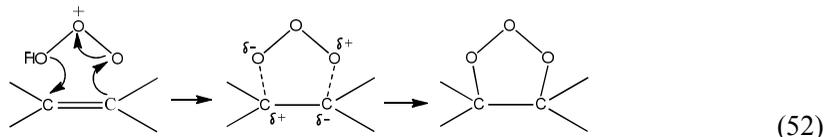
A presença de oxigênio no meio reacional favorece a formação de algumas espécies, como O_3 , $OH\cdot$, HO_2^- , O_2^- e O_2 dissolvido (FRIDMAN, 2008). Estas espécies são formadas a partir de vários mecanismos, como reações de eletrólise a partir da corrente elétrica aplicada à água, dissociação, decomposição do H_2O_2 , entre outros (FRIDMAN, 2008).

Segundo a literatura, uma das principais espécies presentes no meio reacional do plasma frio é o ozônio (BENETOLI, 2011), (JIANG, et al, 2014), (WANG, ZHOU, JIN, 2012). Assim, é importante investigar quais são as reações químicas que podem ser favorecidas pela presença deste composto e quais as interações possíveis com a amostra carbonosa presente no meio reacional deste trabalho.

Dois caminhos diferentes são sugeridos para reações com ozônio em meio líquido, porém nenhum dos dois é completamente estabelecido. Um caminho é direto e se refere ao próprio ozônio reagindo com o material carbonoso. O outro caminho é o indireto, e sugere que ocorre uma decomposição do ozônio favorecendo a formação de algumas espécies no meio reacional, como $HO_2\cdot$, $HO\cdot$, e outras (LANGLAIS, et al, 1991), (OLIVEIRA, WOSCH, 2012).

Quanto ao caminho direto, observa-se que ele se refere a diferentes processos redox, como o mecanismo de Criegee e a substituição eletrofílica ou nucleofílica, dependendo do meio reacional (OLIVEIRA, WOSCH, 2012). O mecanismo de Criegee é mostrado na figura 45.

Figura 45. Mecanismo de Criegee (LANGLAIS, et al, 1991), (OLIVEIRA, WOSCH, 2012).



No mecanismo de Criegee exposto na figura 45, pode-se considerar que a ligação C=C inicial pode ser a superfície da amostra carbonosa ou hidrocarbonetos de cadeia curta presentes na estrutura do CB (FABRI, FLAMANT, FULCHERI, 2001). Assim, de acordo com o mecanismo, grupos funcionais com carbonila podem ser produzidos a partir da presença do ozônio no meio reacional (LANGLAIS, et al, 1991), (OLIVEIRA, WOSCH, 2012). Esta reação justifica os resultados de XPS e TPD mostrados neste trabalho, que indicam que houve um aumento no número de grupos funcionais na superfície da amostra e que grupos como ácido carboxílico e éster (que contem carbonila) foram inseridos.

O segundo caminho de reação pode ocorrer a partir da decomposição do ozônio em meio aquoso, formando outras espécies como o OH^\bullet e OH_2^\bullet (MORALES-LARA, et al, 2013), (LANGLAIS, et al, 1991). O radical hidroxila é uma das espécies com maior potencial de oxidação (potencial padrão de redução (E°) = 3,06 V) quando comparado, por exemplo, à molécula de O_3 (potencial de redução padrão E° = 2,06 V). (MORALES-LARA, et al, 2013), (LANGLAIS, et al, 1991). A partir do momento que o radical hidroxila é formado, ele ataca rapidamente a amostra carbonosa presente no meio (LANGLAIS, et al, 1991). A seguir, foram sugeridas algumas reações que podem ter ocorrido com a amostra carbonosa tratada neste trabalho.

Inicialmente, os íons hidroxila podem ter sido adsorvidos nos sítios ativos, tanto do CB quanto do CNT, segundo a equação 54, onde C^* representa um sítio ativo de adsorção de carbono, que pode ser o CB ou o CNT.



Em seguida, o ozônio reage com os íons hidroxila adsorvidos na amostra carbonosa formando radicais hidroxila, segundo a descrição da equação 55.



Na equação 55 ocorre um equilíbrio, onde outras etapas de reação podem ser favorecidas formando espécies menos reativas, porém aqui será considerada apenas a formação do radical hidroxila (MORALES-LARA, et al, 2013).

Assim, a presença de ozônio no meio reacional favorece a inserção de hidroxilas na superfície do material, porém em um sistema de plasma com a presença de materiais carbonosos nem todos os OH^\bullet produzidos são inseridos na superfície. Isso ocorre porque outras espécies químicas normalmente estão ocupando os sítios ativos, o que cineticamente restringe a inserção (MORALES-LARA, et al, 2013).

A velocidade da decomposição do ozônio e a inserção de radicais hidroxila em amostras carbonosas dependem basicamente do pH do meio reacional. Quanto mais básico, mais favorável são as reações de oxidação dos compostos carbonosos presentes (LANGLAIS, et al, 1991). Porém, teoricamente, a quantidade de sítios inseridos aumenta com o aumento do tempo de tratamento (MORALES-LARA, et al, 2013). Também existem evidências na literatura de que, com o passar do tempo de tratamento, os grupamentos inseridos vão reagindo novamente e formando outros grupos funcionais mais complexos, ou favorecendo a inserção de outros compostos presentes no meio (MORALES-LARA, et al, 2013).

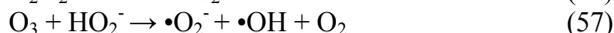
Neste trabalho, o pH do meio reacional do plasma frio inicia em aproximadamente 7 e termina próximo a 2. Assim, a formação do radical hidroxila pode não ser muito favorecida, mas mesmo que se forme em pequenas quantidades terá um potencial oxidante muito forte e pode favorecer a formação de várias outras espécies (MORALES-LARA, et al, 2013).

Outro fato citado na literatura é que, após passar por um tratamento com ozônio no meio reacional, a quantidade de hidrogênio presente na amostra carbonosa diminui (MORALES-LARA, et al, 2013). Este fato está coerente com os resultados de CHN apresentados neste trabalho (capítulo 2), que indicam uma diminuição de 38,24% na amostra de CNT. Assim, os mecanismos com ozônio podem ser um dos fatores responsáveis pela retirada de hidrogênio da amostra de CNT. De

acordo com Morales-Lara, a diminuição na porcentagem de hidrogênio pode ocorrer porque essa espécie acaba sendo transferida para estabilizar outros grupos, como por exemplo, ácidos carboxílicos, fenóis ou espécies radiculares presentes no meio líquido (MORALES-LARA, et al, 2013).

Assim, a inserção de hidroxila na superfície do CB e dos CNTs pode ter ocorrido pela presença de ozônio no meio reacional, pois o tratamento de amostras carbonosas com o ozônio contribui para a adição de funções primárias, para a fixação covalente de compostos mais complexos e diferentes grupos funcionais. O tratamento com ozônio também pode favorecer a adição de ligações múltiplas C-C (JIANG, et al, 2014), (JIANG, et al, 2012) que podem ter favorecido o fechamento das folhas de grafeno em CNTs.

Outra espécie presente no meio reacional é o H_2O_2 , que pode ser dissociado e posteriormente reagir com o ozônio formando outras espécies químicas. As principais são mostradas abaixo:



As espécies formadas favorecem o tratamento de superfícies carbonosas agindo como um agente de adição de ligações múltiplas carbono-carbono (JIANG, et al, 2014).

Outras espécies com oxigênio estão presentes no meio reacional do plasma frio e podem ter favorecido as reações químicas. Além disso, a água também é dissociada pelo efeito foto-químico produzido pelo plasma frio (BENETOLI, 2011). As principais reações são a dissociação e a ionização da água, como mostrado nas equações a seguir:

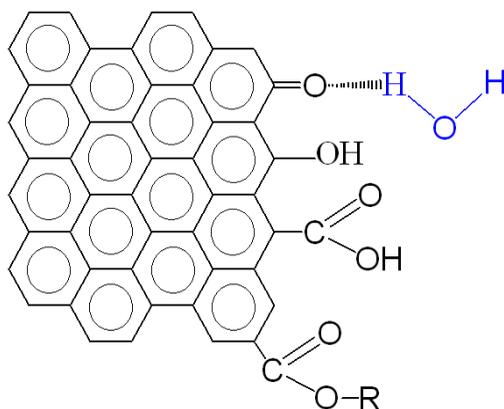


A equação de dissociação forma as espécies $\bullet OH$ e $\bullet H$ que podem ter interferência direta no tratamento das amostras carbonosas por plasma frio (JIANG, et al, 2014). As três principais reações que o $\bullet OH$ pode favorecer em compostos orgânicos são: a abstração de hidrogênio, a adição eletrofílica à ligação insaturada e a transferência de elétrons (JIANG, et al, 2014). No caso da adição eletrofílica aos insaturados, o radical OH pode ser adicionado à estrutura carbonosa formando o grupo funcional álcool ou favorece a inserção de halogêneos como, por exemplo, o flúor (JIANG, et al, 2014). A abstração de hidrogênio na

presença de espécies oxidantes será descrita com mais detalhes na sequência deste trabalho, pois pode ter sido uma das principais reações responsáveis pela produção de CNTs.

A seguir, na figura 46, é sugerido um modelo com espécies com oxigênio que podem ter sido inseridas na superfície das amostras de CB e CNT durante o tratamento por plasma frio.

Figura 46. Modelo ilustrativo de espécies com oxigênio inseridas no CB e CNT através do tratamento por plasma frio em meio aquoso utilizando o gás nitrogênio como gás de plasma.



O modelo apresentado na figura 46 mostra alguns dos grupos funcionais que podem ter sido inseridos, mas é importante considerar que, para que o modelo seja confirmado, mais análises químicas e testes experimentais serão necessários. A partir do modelo exposto é possível concluir que a inserção de grupos com oxigênio forma ligações polares que favorecem a formação de ligações de hidrogênio com o meio aquoso e tornam tanto o CB quanto os CNTs hidrofílicos. Além disso, cria pontos reativos na superfície das amostras, que podem posteriormente reagir formando novos grupos funcionais.

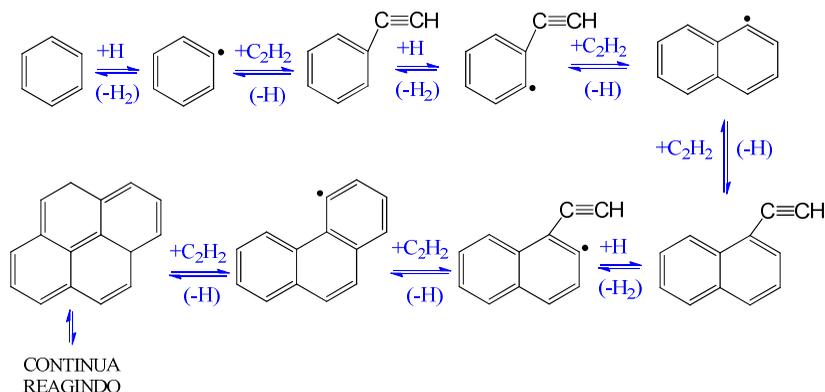
5.4.3 Adição de carbono e fechamento dos tubos

A produção de CNTs por plasma frio em meio aquoso é um novo método de produção, sendo importante sugerir possíveis mecanismos que expliquem como essa produção ocorreu. Uma das principais reações a ser considerada neste trabalho é a abstração de hidrogênio e a posterior

adição de carbono, com base no resultado de CHN (figura 39) que indicou que a porcentagem de hidrogênio diminui 38,24% na amostra CNT. Estes dois mecanismos, o da abstração de hidrogênio e o da adição de carbono, no caso, hidrocarbonetos de cadeia pequena, podem ter sido os principais fatores responsáveis pelo fechamento das folhas de grafeno em CNTs.

O trabalho de Shukla e colaboradores mostra que o mecanismo de abstração de hidrogênio e adição de acetileno é o responsável pela produção de carbono amorfo por plasma térmico (SHUKLA, et al, 2008). O mecanismo é apresentado na figura 47.

Figura 47. Mecanismo de reação da abstração de hidrogênio e adição de acetileno para a formação e crescimento de compostos policíclicos aromáticos (SHUKLA, et al, 2008), (KHALAF, et al, 2011),



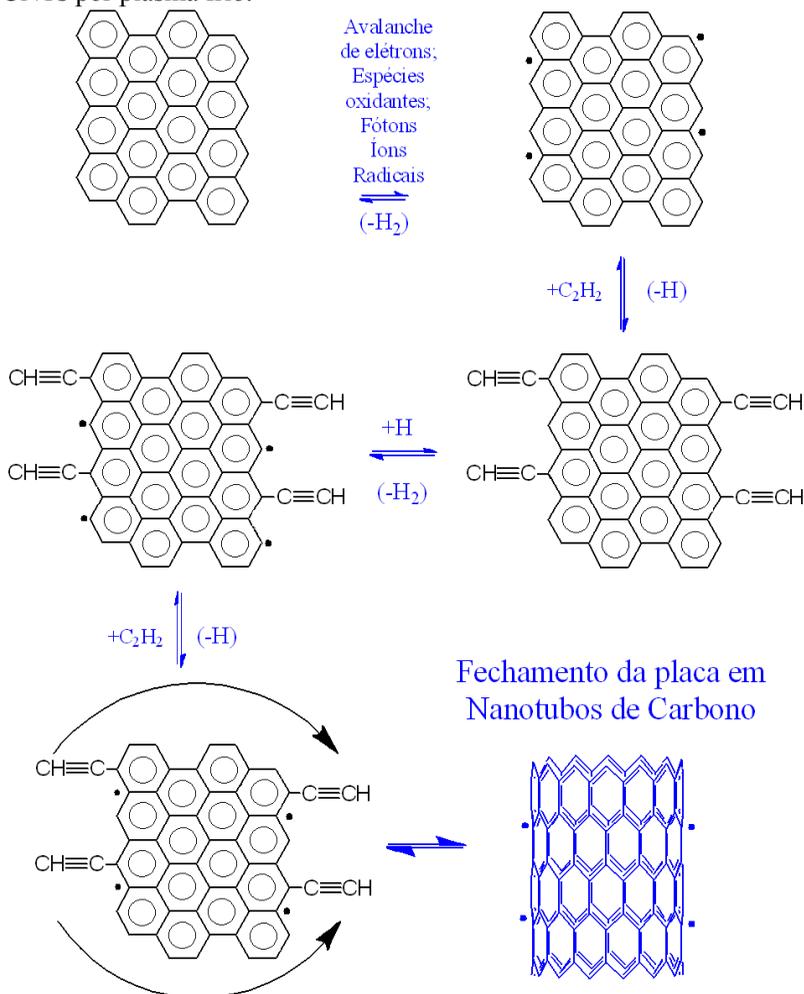
De acordo com o mecanismo da figura 46, ocorre a formação de compostos intermediários que vão favorecer a produção de compostos policíclicos aromáticos. O mecanismo envolve duas etapas: a abstração de hidrogênio, que ativa as moléculas aromáticas e a adição de acetileno, que propaga o crescimento molecular (SHUKLA, et al, 2008), (KHALAF, et al, 2011). Porém, este mecanismo de reação ocorre à temperatura de 1200°C e há altas potências elétricas utilizadas para produzir o plasma térmico (SHUKLA, et al, 2008). Assim, a reação não seria favorável no meio reacional do plasma frio que trabalha com temperatura ambiente e uma potência baixa quando comparada ao plasma térmico.

Porém, de acordo com o trabalho de Jiang e colaboradores, o mecanismo de abstração de hidrogênio e inserção de compostos

orgânicos pode ocorrer em meio de plasma frio onde ocorra a presença de compostos oxidantes, dentre eles o radical hidroxila (JIANG, et al, 2014).

Assim, na figura 48 é proposto um mecanismo de reação que mostra a abstração de hidrogênio da amostra carbonosa a partir da presença do radical hidroxila, levando à formação de água e de uma superfície carbonosa ativada. Posteriormente um hidrocarboneto de cadeia pequena— no caso, utilizaremos como exemplo o acetileno— é inserido na amostra carbonosa levando ao aumento do número de compostos policíclicos e ao crescimento molecular, o que pode favorecer o fechamento das folhas de grafeno em CNTs.

Figura 48. Mecanismo de reação de abstração de hidrogênio pelo radical hidroxila e inserção de hidrocarbonetos para a produção de CNTs por plasma frio.



Inicialmente, no mecanismo da figura 48, ocorre a abstração de átomos de hidrogênio, ou seja, os átomos de hidrogênio são retirados pelo radical hidroxila formando água e a superfície do material carbonoso fica ativada, ou seja, os radicais hidroxila são capazes de oxidar os compostos orgânicos presentes no meio reacional tornando-os reativos.

Após isso, são inseridos hidrocarbonetos de cadeia pequena na amostra carbonosa, levando ao aumento da cadeia policíclica e à possível formação de CNTs. Lembrando que, de acordo com a figura 40, o CB é formado por aglomerados de estruturas hexagonais de carbono, alguns heteroátomos, hidrogênio e hidrocarbonetos de cadeia pequena (KHALAF, et al, 2011), (COTTET, et al, 2014-a). Assim, hidrocarbonetos de cadeia pequena estão presentes no meio reacional a partir das estruturas amorfas presentes no próprio CB.

No mecanismo da figura 48, o acetileno foi utilizado como exemplo de hidrocarboneto inserido por causa de sua abundância no meio reacional. Lembrando que ele é formado pela combustão incompleta do metano por plasma térmico (LONG, NASCARELA, VALBERG, 2013), e que neste trabalho representou cerca de 39,8% (vazão de 7 L/min⁻¹) dos subprodutos formados na degradação do metano (capítulo 1 – tabela 3) (COTTET, et al, 2014-b). Assim, a inserção de acetileno pode levar à formação de uma folha de grafeno ativada e com estruturas que podem favorecer o fechamento da folha, como mostrado no mecanismo da figura 48.

O mecanismo de reação apresentado na figura 48 sugeriu que a inserção de hidrocarbonetos nas pontas das folhas de grafeno pode ter favorecido o fechamento da mesma em CNTs, porém mais estudos serão necessários para esclarecer completamente o que ocorre durante o tratamento por plasma frio e para explicar como este tratamento pode interferir na natureza hidrofóbica estrutural e de conformação molecular do CB para a produção de CNTs. Também é importante entender qual o mecanismo que ativa ou catalisa as reações, podendo ser considerado inicialmente que a presença da água e a aplicação de uma descarga elétrica neste meio podem ter sido os principais responsáveis pela produção de CNTs.

5.4.4 Mecanismo de ativação para a produção de CNTs por plasma frio

Métodos tradicionais para a produção de CNTs envolvem o uso de catalisadores metálicos e altas energias, como em sistemas de CVD (MOCHIDA, YOON, QIAO, 2006), (LIN, LIN, 2013). Os catalisadores presentes no meio reacional interferem na química composicional e molecular das estruturas carbonosas e, através do favorecimento da produção de determinados intermediários, chegam ao produto final, os CNTs (MOCHIDA, YOON, QIAO, 2006), (NIYOGI, 2002).

Neste trabalho não foram utilizados catalisadores metálicos para a produção de CNTs. Inicialmente, foi considerada a hipótese de que o metal do eletrodo (Tungstênio e Tório 2%) pudesse ter catalisado a produção de CNTs, porém após diversas análises químicas nenhum indício que pudesse comprovar esta suposição foi encontrado. De acordo com os resultados de EDS, microscopias, TGA e difração de raios-X, nenhum vestígio de metal apareceu na amostra CNT. Um teste preliminar de cromatografia iônica mostrou grande concentração de Tungstênio na água do reator após o tratamento por plasma frio, o que indica que o metal ficou solubilizado no meio reacional.

Normalmente, de acordo com a literatura, quando metais participam da produção dos CNTs eles ficam encrostados na amostra final e é necessário o uso de técnicas de purificação para que a amostra final fique livre destes metais (LIN, LIN, 2013). Além disso, a primeira parte do processo de nucleação catalítica com metais é a supersaturação do metal com nanopartículas de carbono. A partir deste contato a rede do grafeno começa a ser formada e os CNTs crescem com o diâmetro definido pelo metal do catalisador, sendo que após a produção dos CNTs os metais normalmente ficam presos nas pontas dos CNTs (NIYOGI, 2002), (HOFMANN, et al, 2007).

Para confirmar que o metal dos eletrodos não foi o catalisador da produção de CNTs por plasma frio, foi realizado um teste preliminar, apresentado aqui apenas de forma complementar. O teste consistiu em substituir os eletrodos de metal do sistema de plasma frio e utilizar dois eletrodos de grafite (eletrodo superior e inferior), mantendo-se todas as outras variáveis inalteradas e utilizando o mesmo tempo de tratamento. O material produzido foi analisado por Espectroscopia Raman. O resultado indicou que CNTs foram produzidos sem a presença de eletrodos metálicos, ou seja, não foi o metal do eletrodo que catalisou o processo de produção de CNTs por plasma frio.

Assim, neste trabalho, outros fatores deverão ser considerados como potenciais agentes ativadores do processo de produção de CNTs por plasma frio. Dois agentes ativadores serão considerados, sendo a presença de água no meio reacional agindo, inclusive, como contra eletrodo e a presença da descarga elétrica do plasma.

Sabe-se que o plasma é um agente ativador de reações químicas (STARIKOVSKIY, et al, 2013), (JIANG, et al, 2014), pois ao considerar que a energia adicionada ao sistema favorece e acelera reações químicas (ISHIGAMI, et al, 2000), (KANG, LI, SAITO, 2013) também deve-se considerar que o próprio plasma pode ter sido o agente ativador da produção de CNTs. Assim, o plasma pode atuar formando

espécies altamente reativas, que favoreceram processos oxidativos, ou pode atuar diretamente na energia de ativação necessária para as reações químicas que levaram ao fechamento das estruturas carbonosas em tubos. As ondas de choque, raios UV-VIS e espécies oxidantes como o OHOH também podem ter tido um papel importante na produção de CNTs, porém para que está alegação seja feita mais estudos serão necessários.

O trabalho de Jiang e colaboradores mostra que a energia necessária para que uma reação química ocorra no meio do plasma frio pode ser obtida a partir da avalanche de elétrons que se dispersa no meio líquido e a partir da presença de fótons, íons e radicais (JIANG, et al, 2014).

O trabalho de Ishigami trás um método de produção de CNTs a partir do uso de eletrodos de grafite de alta pureza, altas potências elétricas (plasma térmico) e um meio reacional formado por nitrogênio líquido para resfriar constantemente os eletrodos. CNTs de alta pureza são formados sem a presença de metais, apenas o plasma é suficiente para a produção dos CNTs. Porém, a técnica tem alto custo energético e baixo rendimento, pois a única fonte de carbono é a degradação dos eletrodos (ISHIGAMI, et al, 2000). O trabalho de Ishigami confirma que é possível produzir CNTs sem a presença de catalizadores metálicos e apenas com a presença do plasma, como é sugerido neste trabalho.

A segunda opção de agente ativador é a própria água presente no meio reacional, pois no sistema de plasma frio a água é utilizada como contra eletrodo (VANDERBROUCKE, et al, 2011), (JIANG, et al, 2014). A utilização da água como contra eletrodo interfere diretamente em aspectos físicos e químicos das interfaces sólido-gás-líquido, pois a corrente da descarga elétrica aplicada se dissipa por todo o meio líquido, e os íons presentes têm uma mobilidade muito menor do que os eletrodos do metal. A água também apresenta uma emissão de elétrons menor, porém as reações ocorrem em toda a sua interface, e, no caso, em toda a interface sólida presente no líquido. Assim, a presença de uma interface líquida favorece o processo e pode ser considerada como mais uma forma de agente ativador.

Deve-se ressaltar que, de acordo com a literatura, se o plasma frio fosse aplicado no CB sem a presença do meio aquoso possivelmente teríamos um processo de oxidação que destruiria as estruturas carbonosas, podendo até inserir alguma funcionalidade (BÁRDOS, BARÁNKOVÁ, 2010), (CHEN, et al, 2013), mas destruindo a maior parte da superfície do material, assim o meio aquoso foi o principal diferencial para o novo método de produção de CNTs.

Pode-se destacar que a técnica de produção de CNTs por plasma frio apresenta um diferencial tecnológico relevante, pois difere de praticamente todos os outros métodos utilizados para a produção de CNTs em relação ao agente ativador utilizado. A técnica apresenta um avanço no sentido de obter um material final livre de substratos ou catalisadores metálicos e eliminando possíveis etapas de purificação, pelo menos em relação aos catalisadores e substratos.

Outro fator a ser considerado é que os CNTs produzidos apresentam características hidrofílicas por serem CNTs funcionalizados, ou seja, pode-se considerar que o método de produção por plasma frio produziu CNTs funcionalizados em apenas uma etapa.

5.4.4.1 Produção de CNTs funcionalizados - 2ª Etapa

Os CNTs são materiais com uma grande variedade de aplicações, mas seu uso potencial acaba sendo restrito em certos produtos industriais por causa de sua hidrofobicidade. Assim, a fixação de funções químicas na sua superfície de forma que o deixe hidrofílico é uma vantagem e viabiliza uma ampla gama de novas aplicações (MORALES-LARA, et al, 2013).

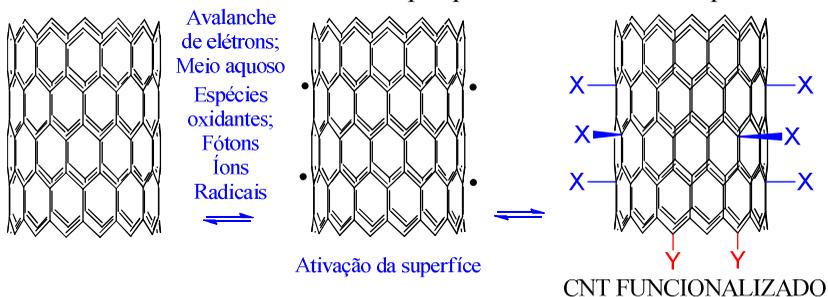
A funcionalização dos CNTs normalmente é um processo realizado após a produção e consiste na fixação de heteroátomos ou grupos funcionais em sua superfície, os mais frequentes sendo oxigênio, halogêneos e nitrogênio (MORALES-LARA, et al, 2013). Normalmente, estes átomos são mais eletronegativos que o carbono, alterando as propriedades eletrônicas dos CNTs (MORALES-LARA, et al, 2013). Além disso, estes heteroátomos ou grupos funcionais podem vir a ser funções primárias que acabam se tornando pontos reativos. Estes pontos reativos acabam favorecendo reações químicas posteriores que podem levar à formação de CNTs com outras modificações superficiais (MORALES-LARA, et al, 2013). Assim, a funcionalização de CNTs torna possível alterar as propriedades químicas e físicas dos mesmos e, conseqüentemente, proporcionar características diferentes ao material.

Neste trabalho, duas formas de funcionalizações são consideradas. A primeira é a inserção de heteroátomos e grupos funcionais, e a segunda é a abstração de hidrogênio e inserção de acetileno nas paredes de CNTs. Assim, dois modelos serão sugeridos.

O modelo sugerido na figura 49 mostra as espécies que favoreceram a funcionalização dos CNTs e onde as inserções de grupos funcionais e heteroátomos podem ocorrer. Neste trabalho não foi

determinado se as inserções ocorreram nas pontas ou nas paredes dos CNTs, assim as duas possibilidades serão consideradas.

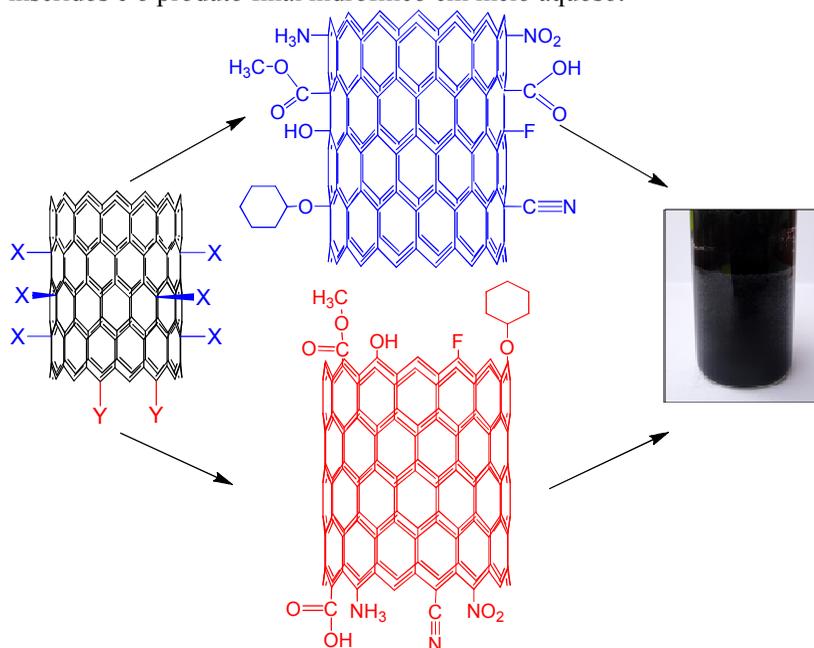
Figura 49. Modelo esquemático da produção de CNTs funcionalizados e hidrofílicos através do tratamento por plasma frio em meio aquoso.



Como descrito na figura 49, a partir do tratamento por plasma frio e do meio reacional presente são inseridos grupos funcionais na superfície do CNT. Esta inserção pode ocorrer nas paredes dos CNTs, representado por X no modelo ou nas pontas dos CNTs, representado por Y no modelo (XIA, et al, 2007). A inserção nas paredes dos CNTs é dificultada por causa da baixa reatividade dos anéis de hexano que formam as paredes, mas, com energia suficiente, funcionalidades podem ser inseridas (XIA, et al, 2007). Já a inserção nas pontas dos CNTs é mais favorável e possivelmente foi a que mais ocorreu, podendo, inclusive, ter favorecido o crescimento dos tubos a partir de inserções de hidrocarbonetos em suas pontas (XIA, et al, 2007).

O modelo na figura 50 sugere quais foram as principais espécies inseridas durante a funcionalização dos CNTs, quais as principais espécies inseridas e uma imagem do produto final obtido, ou seja, CNT hidrofílico em meio aquoso.

Figura 50. Modelo esquemático mostrando onde as funcionalizações podem ocorrer nos CNTs, quais foram os principais grupos funcionais inseridos e o produto final hidrofílico em meio aquoso.



Na figura 50, observa-se que as espécies foram inseridas nas pontas ou nas paredes dos CNTs durante o tratamento por plasma frio. Lembrando que todas as espécies sugeridas foram determinadas pelas análises químicas de CHN, XPS, TPD e EDS.

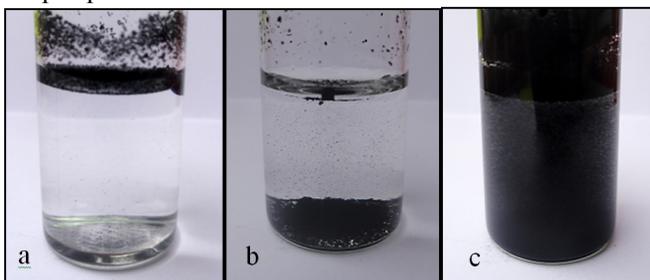
Assim, o processo se mostrou eficaz para a produção e funcionalização de CNTs, podendo favorecer a inserção de espécies primárias que depois podem virar pontos reativos e favorecer a produção de novos materiais (MORALES-LARA, et al, 2013). Outro aspecto importante é que a inserção destas estruturas, algumas compostas por elementos químicos mais polares que o carbono, favoreceram a produção de CNTs com características hidrofílicas que são facilmente solubilizados em meio aquoso (SUN, et al, 2002), como mostrado na figura 49, onde os CNTs produzidos por plasma frio estão misturados ao meio aquoso.

O trabalho de Sun e colaboradores mostra a inserção de espécies em CNTs com o objetivo de deixá-los hidrofílicos. O trabalho também mostra que grupos como amina, éster e polímeros tornam os CNTs

muito hidrofílicos e que sua inserção pode ocorrer nas pontas e nas paredes dos CNTs (SUN, et al, 2002), o que está de acordo com o que foi sugerido neste trabalho.

Apenas como um comparativo sobre a hidrofobicidade, na figura 50 estão as amostras de CB produzido por plasma térmico, CNT comercial e CNT produzido por plasma frio, os três compostos carbonosos estão em meio aquoso.

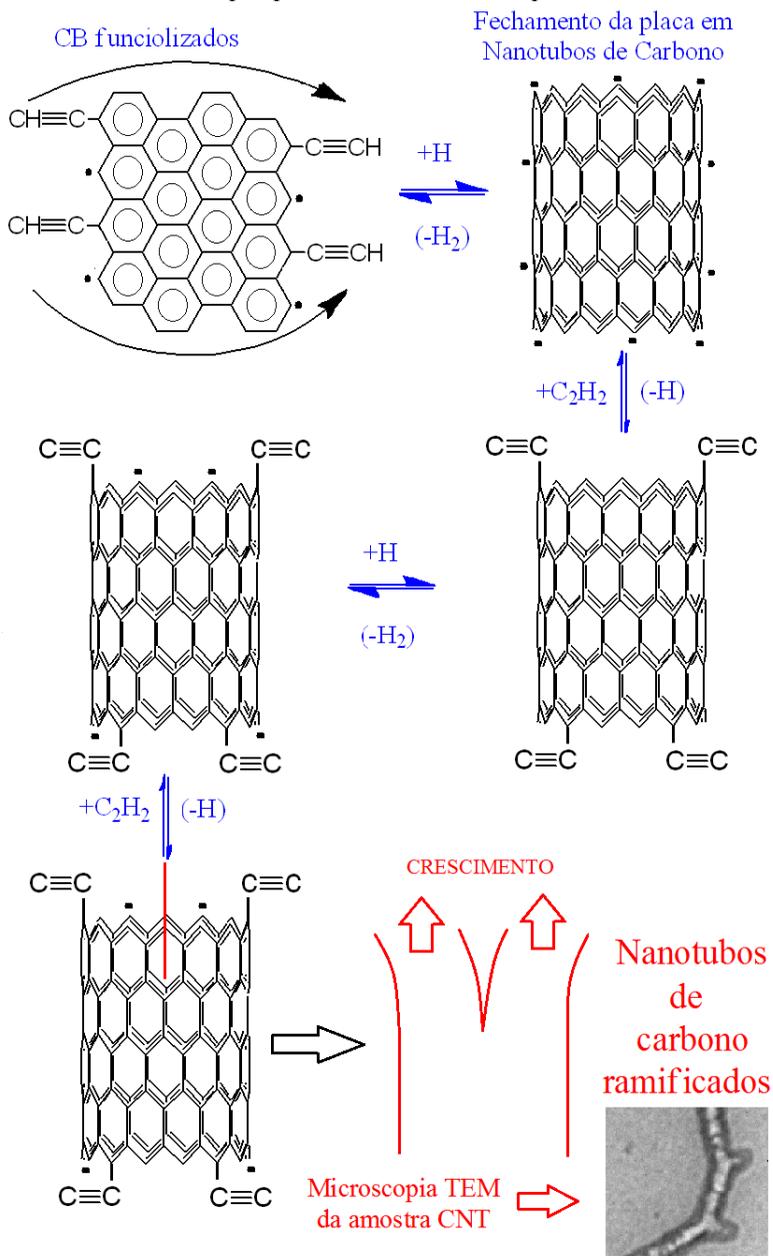
Figura 51. Imagens de um comparativo de solubilidade entre materiais carbonosos em meio aquoso. (a) CB produzido por plasma térmico; (b) CNT comercial (SIGMA ALDRICH – MWCNT 90%); (c) CNT produzido por plasma frio.



Na figura 51-a pode-se observar que o CB é muito hidrofóbico (COTTET, et al, 2014-b), a ponto de ter uma alta tensão superficial que o separa da superfície da água. O CNT comercial, figura 51-b, chega a entrar no meio aquoso, ou seja, é menos denso, mas forma aglomerados e não se dispersa no meio aquoso, separando-se facilmente (PASIEKA, COULOMBE, SERVIO, 2013), (VANDENBROUCKE, et AL, 2009). O CNT produzido por plasma frio, na figura 51-c, mostra características hidrofílicas e se dispersa em meio aquoso. Assim, o método de produção de CNTs por plasma frio favorece a formação de CNTs hidrofílicos em apenas um passo, sendo este um diferencial tecnológico do método.

O segundo modelo de funcionalização de CNTs considerado neste trabalho se refere à abstração de hidrogênio e inserção de acetileno a partir da oxidação pelo radical hidroxila, onde o material de partida foi o CB funcionalizado e o produto final foi o CNT com ramificações e/ou funcionalizados. O modelo é proposto na figura 52.

Figura 52. Modelo da produção de CNTs ramificados e funcionalizados através do tratamento por plasma frio em meio aquoso.



No modelo exposto na figura 49, pode-se considerar que uma folha de grafeno presente no CB foi funcionalizado e se fechou em CNT, como já foi proposto no modelo da figura 48.

No modelo da figura 49, as reações de abstração de hidrogênio e adição de acetileno continuam ocorrendo após a produção do CNT, e funcionalizações vão sendo inseridas nas paredes dos CNTs. Teoricamente, a inserção de compostos policíclicos não deve ser muito favorável devido à baixa reatividade das paredes dos CNTs formados (XIA, et al, 2007). Porém, existem indícios de que essa inserção pode ocorrer durante o tratamento por plasma frio, pois as análises de TEM mostraram a formação de CNTs com ramificações, o que é apresentado de forma ilustrativa no modelo da figura. No modelo da figura 49 foi sugerido que as pontas dos CNTs são funcionalizadas durante o tratamento por plasma frio o que acaba favorecendo o crescimento de ramificações nas pontas destes CNTs e acaba formando as ramificações que foram observadas na microscopia TEM. Para que este modelo seja confirmado mais análises são necessárias.

Assim, no modelo da figura 49 foi sugerido um mecanismo que favorece a formação e crescimento de CNTs com ramificações sem a presença de metais catalizadores.

O trabalho de Lin e colaboradores mostra a produção de CNTs do tipo bambu e com ramificações produzidos a partir da degradação de etileno por CVD, com a presença de sílica como substrato e cobre como catalisador. No trabalho, a formação de ramificações é explicada devido ao deslocamento de partículas de cobre para as extremidades dos CNTs. Assim, o trabalho de Liu mostra que a produção de CNTs ramificados normalmente é causada pela presença de catalisadores metálicos (LIN, LIN, 2013).

5.4.6 Conclusões Parciais

Neste capítulo, o meio reacional de plasma frio foi definido a partir de um esquema ilustrativo (figura 38). Outro esquema definiu as etapas de reação e o produto final que foram considerados para as discussões envolvidas (figura 39).

A estrutura química do CB foi detalhada e, após a sua funcionalização, foi discutida a partir de modelos ilustrativos que indicaram quais foram os principais grupos funcionais inseridos. As interações químicas responsáveis por manter o CB aglomerado e as ligações químicas que favoreceram sua desaglomeração e dispersão no

meio líquido foram discutidas. Os resultados indicaram que interações de Van der Waals mantinham o CB aglomerado e que após a sua funcionalização ocorreu a formação de ligações de hidrogênio com o meio aquoso, o que favoreceu a desaglomeração, e formou um material carbonoso com características hidrofílicas.

Foram mostradas e discutidas as reações químicas dos principais elementos químicos que foram inseridos na amostra carbonosa durante o tratamento por plasma frio, no caso, nitrogênio, flúor e oxigênio. Também foram discutidas as ligações químicas que estes elementos favoreceram, como por exemplo, a formação de ligações de hidrogênio com o meio aquoso. Essas formações de ligações de hidrogênio favoreceram para que todos os produtos carbonosos produzidos apresentassem características hidrofílicas a partir do tratamento por plasma frio.

Após isso, foram discutidas as reações químicas com carbono que levaram à produção de CNTs por plasma frio. Foi sugerido que a principal reação que contribuiu para a produção de CNTs foi a abstração de hidrogênio e a inserção de acetileno. Um mecanismo de abstração de hidrogênio do CB foi descrito, sugerindo como os CNTs foram formados.

Os possíveis mecanismos de ativação para a produção de CNTs foram discutidos, incluindo a importância da água como meio líquido e a importância da descarga elétrica, ou seja, do plasma, como ativador e acelerador de reações químicas.

Para finalizar o capítulo, um modelo que mostra que os CNTs produzidos são hidrofílicos e funcionalizados foi apresentado. Os principais grupos funcionais inseridos nos CNTs foram mostrados, assim como suas interações com o meio aquoso.

No geral, os resultados mostraram que as espécies presentes no meio reacional podem ter grande interferência nas características do produto final. Os resultados também indicaram que a funcionalização das estruturas presentes foi o ponto chave para a produção de materiais carbonosos com características hidrofílicas. Outro fator determinante foi a utilização do meio aquoso e do plasma como ativador e acelerador do processo químico.

É importante ressaltar que mais experimentos são necessários para que o método de produção de CNTs por plasma frio seja melhor entendido e explicado, e para que os mecanismos sugeridos aqui sejam validados. Também é importante que as variáveis experimentais do método por plasma frio sejam estudadas com mais detalhes, para que um procedimento que produza CNTs mais puros e com menor

proporção de vestígios de CB, a um menor custo energético, possa ser determinado.

CONCLUSÕES

Este trabalho detalha a produção de CNTs por plasma frio em meio líquido, porém outras questões relacionadas também foram abordadas. As conclusões gerais de cada etapa do trabalho estão expostas abaixo:

✓ **Produção de CB através da degradação de CH₄ com plasma térmico**

O método de produção de CB por plasma térmico apresentou bons resultados, em que as porcentagens de degradação de metano chegaram a 98,8% para uma potência de 6,8 kW. O CB produzido é formado por carbono amorfo de alta pureza e apresenta características hidrofóbicas, o que pode restringir suas aplicações industriais pela dificuldade de ser solubilizado em meio aquoso.

✓ **Produção de CNT por plasma frio a partir do tratamento de CB**

Um novo método de produção de CNTs foi desenvolvido a partir do CB produzido por plasma térmico. O novo método consiste em tratar o CB por plasma frio em meio líquido para que ele se reestruture em CNTs. Esse método de produção apresenta diversos diferenciais tecnológicos em relação aos métodos convencionais de produção. Alguns diferenciais são: uso de tecnologia verde, baixo custo energético, produção de CNTs puros em relação aos substratos e catalisadores, produção de CNTs hidrofílicos, utilização de matérias primas de baixo custo e obtidas a partir da degradação de poluentes, pequenos intervalos de tratamento e tratamento em pressão e temperatura ambientes.

Diversas análises químicas foram apresentadas para comprovar a produção de CNTs. A microscopia FE-SEM mostrou modificações significativas na morfologia e estrutura da amostra após o tratamento. Análises de EDS confirmaram que o material permaneceu puro após o tratamento. A microscopia TEM deu indícios de que o material formado é uma mistura de SWCNTs, MWCNTs e vestígios de CB. A espectroscopia Raman confirmou que uma mistura foi produzida e identificou as estruturas como SWCNTs, MWCNTs e CB. A termogravimetria mostrou que o produto formado é puro em relação aos substratos e catalisadores e deu indícios de um rendimento de CNTs entre 50-60%. Os resultados de difração de raios-X confirmaram que

houve um aumento de cristalinidade das amostras e que não existem indícios de metais nas mesmas.

Assim, as análises químicas indicaram que o produto final produzido pelo tratamento do CB por plasma frio é uma mistura de SWCNTs, MWCNTs e vestígios de CB e que todas as estruturas produzidas são hidrofílicas, pois se misturam facilmente à água.

✓ **Produção de CNT por plasma frio - Modificações químicas e estruturais**

A partir da determinação do novo método de produção de CNTs, o escopo do trabalho foi voltado a entender e explicar quimicamente o que havia ocorrido durante o tratamento por plasma frio. Para isso, análises de superfície e composição química foram realizadas. Os resultados de XPS mostraram que houve um aumento considerável no número de grupos ativos na superfície do CB, ou seja, ele foi funcionalizado. O número de átomos de oxigênio aumentou em 66,6 %. O número de sítios sp^3 aumentou e o de sp^2 diminuiu, indicando uma maior presença de grupos funcionais na superfície do CB. Os principais grupos inseridos de acordo com a análise de XPS foram: álcool, éter, fenol, ácido carboxílico e éster. As análises de CHN indicaram um aumento de 42,22% no nitrogênio e uma diminuição de 38,24% de hidrogênio, indicando que grupos com nitrogênio também foram inseridos na amostra e que o hidrogênio foi retirado. As análises de BET indicaram um aumento na área superficial de 46,65 m^2/g para 214,90 m^2/g e as análises de TPD mostraram um aumento de 235,26% no número de sítios ácidos e de 175,5% no número de sítios básicos.

Assim, estes resultados indicam que grupos ácidos e básicos foram inseridos na superfície do CB durante o tratamento por plasma frio. As espécies inseridas tinham como principais elementos o oxigênio, nitrogênio e flúor. Assim, o tratamento por plasma frio funcionalizou o CB através da inserção de espécies em sua estrutura, o que favoreceu as modificações químicas, morfológicas e estruturais.

✓ **Mecanismos de formação e crescimento de CNTs por plasma frio**

Os mecanismos de formação e crescimento dos CNTs foram discutidos a partir da apresentação de esquemas ilustrativos e modelos que mostraram sugestões sobre os possíveis mecanismos envolvidos.

Todos os modelos descritos foram baseados nos resultados das análises químicas realizadas para as amostras CB e CNT.

Inicialmente, foram apresentados dois esquemas para que o meio reacional do plasma frio e as principais etapas de reação do novo método fossem definidos claramente. Entende-se que a primeira etapa de reação foi considerada como a funcionalização do CB e a segunda foi a formação dos CNTs e sua funcionalização.

Após, foram discutidas com detalhes as estruturas químicas do CB e do CB funcionalizado, assim como as interações químicas que se formaram com o meio reacional e as reações químicas presentes no meio. Foi sugerido que a funcionalização do CB foi o fator responsável pela desaglomeração das partículas e pela obtenção de um material carbonoso com características hidrofílicas. Os principais grupos funcionais inseridos na superfície do CB continham os elementos nitrogênio, flúor e oxigênio, que favorecem a formação de ligações de hidrogênio com o meio aquoso, favorecendo a produção de materiais carbonosos hidrofílicos.

Foram discutidos os dois principais mecanismos que podem ter favorecido a produção de CNTs através de modelos esquemáticos. Foi sugerido que o principal mecanismo que levou à produção de CNTs foi a abstração de hidrogênio e a inserção de hidrocarbonetos (acetileno ou outros). Um modelo ilustrando o mecanismo de reação e a produção do CNT foi apresentado. Os principais mecanismos de ativação que podem ter favorecido a produção de CNT também foram discutidos. Neste caso, os principais apontados foram a presença do meio aquoso e o plasma como ativador e acelerador de reações químicas.

Para finalizar, um modelo mostrando os CNTs funcionalizados e os CNTs ramificados foi exposto. Também foi apresentado um comparativo entre a hidrofobicidade em água das amostras CB, CNT comercial e CNT obtido por plasma frio.

É importante ressaltar que mais experimentos e análises químicas precisam ser realizados para que os modelos sugeridos sejam realmente validados e para que os mecanismos de reação sejam elucidados.

No geral, os resultados mostraram que um novo método de produção foi desenvolvido neste trabalho, mas é importante ressaltar que as variáveis experimentais do método por plasma frio precisam ser estudadas com mais detalhes, para que um procedimento que produza CNTs mais puros e com menor proporção de vestígios de CB, a um menor custo energético, possa ser determinado.

O material produzido (a mistura de MWCNTs, SWCNTs e vestígios de CB) também precisa ser estudado mais extensamente, assim

como os mecanismos de produção envolvidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACOMB, J. C.; WU, C.; WILLIAMS, P. T.; Control of steam input to the pyrolysis-gasification of waste plastics for improved production of hydrogen or carbon nanotubes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.147, p.571-584, 2014.
- AGO, H.; KUGLER, T.; CACIALLI, F.; SALANECK, W. R.; SHAFFER, M. S. P.; WINDLE, A. H.; FRIEND, R. H. Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes. **Journal of Physics and Chemistry B**. v.103, p.8116-8121, 1999.
- AHMED, S.; AITANI, A.; RAHMAN, F.; AL-DAWOOD, ALI.; AL-MUHAISH, F. Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon. **Applied Catalysis A: General**, v.359, p.1-24, 2009.
- ANDRE, P. Numerical Method and Composition at and out of Chemical Equilibrium in a Multitemperature Plasma. Application to a Pure Nitrogen Plasma. **Contributions to Plasma Physics**.v.37, p.23-40, 1997.
- ANPILOV, A.M.; BARKHUDAROV, E.M.; BARK, Y.B.; ZADIRAKA, Y.V.; CHRISTOFI, M.; NOZLOV, Y.N.; KOSSYL, I.A.; KOP'EV, V.A.; SILAKOV, V.P.; TAKTAKISHVILI, M.I.; TEMCHIN, S.M. Electric discharge in water as a source of UV radiation, ozone and hydrogen peroxide. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.34, p.993-999, 2001.
- AREPALLI, S.; NIKOLAEV, P.; GORELIK, O.; HADJIEV, V. G.; HOLMES, B.; L. YOWELL. Protocol for the characterization of single carbon nanotube material quality. **Carbon**, v.42, n.8-9, p.1783-1791, 2004.
- ATCHUDAN, R.; JOO, J.; PANDURANGAN, A. An efficient synthesis of graphenated carbon nanotubes over the tailored mesoporous molecular sieves by chemical vapor deposition. **Material Research Bulletin**, v.48, p.2205-2212, 2013.

ATIF, M; BONGIOVANNI, R; GIORCELLI, M. CELASCO, E, TAGLIAFERRO, A. Modification and characterization of carbon black with mercaptopropyltrimethoxysilane. **Applied Surface Science**, v.286, p.142-148, 2013.

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de química “Questionando a vida moderna e o meio ambiente”. Editora Bokkman, Porto Alegre, 2001.

BAIRD, C. Química Ambiental. 2ª Edição, Editora Bookman, Porto Alegre, 2005.

BALDISSARELLI, V. Z. “Estudo da degradação do CH₄ e da mistura CH₄/CO₂ por plasma térmico de Argônio: Identificação e caracterização dos produtos obtidos”. 2012. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis.

Disponível

em:http://aspro02.npd.ufsc.br/pergamum/biblioteca/index.php?resolucao=1024_1&tipo_pesquisa=#posicao_dados_acervo Acessado em: 17 de junho de 2013.

BÁRDOS, L.; BARÁNKOVÁ, H. Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. **Thin Solid Films**, v.518, p.6705-6713, 2010.

BEUTE, T.G; CHANG, J.S; KANEDA, T. Modelling of Argon Thermal Plasma by a Chemical Kinetic Model at the Atmospheric Gas Pressure. **Journal Applied Physics Letters**, v.41, p.21-30, 1993.

BENETOLI, L.O. de B.; “Desenvolvimento e aplicação de reator de plasma frio na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso”. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis: UFSC, 2011.

BENETOLI, L.O.; CADORIN, B.M.; POSTIGLIONE, C. da S.; SOUZA, I.G. de.; DEBACHER, N.A. Effect of Temperature on Methylene Blue Decolorization in Aqueous Medium in Electrical Discharge Plasma Reactor. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v.22, p.1669-1678, 2011.

BENETOLI, L. O. de.; CADORIN, B. M.; BALDISSARELLI, V. Z.; GEREMIAS, R.; SOUZA, I. G.; DEBACHER, N. A. Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v.237-238, p.55-62, 2012.

BO, Z.; YAN, J.; LI, X.; CHI, Y.; CEN, K. Plasma assisted dry methane reforming using gliding arc gas discharge: Effect of feed gases proportion. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.5545-5553, 2008.

BOGAERTES, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R.; MULLEN, J. van der. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v.57, p.609-658, 2002.

BOULOS, M. I.; FAUCHAIS, P.; PFENDER, E. Thermal Plasma. **New York: Plenum press**, v.1, 1994.

BROMBERG, L.; COHN, D.R.; RABINOVICH, A. Plasma Reforming of Methane. **Energy & Fuels**, v.12, p.11-18, 1998.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Journal of American Society, v.60, p.309-319, 1938.

CALIXTO, C. M. F. Desenvolvimento e aplicação de eletrodos compósitos a base de grafite e araldite. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos: USP, 2008.

CÁRDENAS-LÓPEZ, C.; CAMARGO, G.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Design of an adsorbent employing activated carbon fiber to remove lead. **Eclética Química**, v.32, p.61-71, 2007.

CHAUBEY, R.; SAHU, S.; JAMES, O.O.; MAITY, S. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.23, p. 443-462, 2013.

CHEN, G.; NEUPANE, S.; LI, W.; CHEN, L.; ZHANG, J. An increase in the field emission from vertically aligned multiwalled carbon nanotubes caused by NH₃ plasma treatment. **Carbon**, v.52, p.468-475, 2013.

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, p. 1-9, 2008.

COSIMO, J. I. Di.; DÍEZ, V. K.; XU, M.; IGLESIA, E.; APESTEGUÍA, C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides, *Journal of Catalysis*, v.178, p.499-510, 1998.

COTTET, L.; ALMEIDA, C. A. P.; NAIDEK, N.; VIANTE, M. F.; LOPES, M. C.; DEBACHER, N. A. Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. **Applied Clay Science**, v.95, p.25-31, 2014-a.

COTTET, L.; BALDISSARELLI, V. Z.; BENETOLI, L. O. de B.; DEBACHER, N. A. Produção de hidrogênio e negro de carbono a partir da degradação de metano por plasma térmico. **Semina – Ciências Exatas e Tecnológicas**, v.35, p.103-109, 2014-b.

CUBAS, A.L.V.; CARASECK, E.; DEBACHER, N.A.; SOUZA, I.G. Development of a DC-Plasma torch constructed with graphite electrodes and an integrated nebulization system for decomposition of CCl₄. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.16, No.3B, p.531-534, 2005.

DILEO, R.A; LANDI, B.J; RAFFAELLE, R.P. Purity assessment of multiwalled carbon nanotubos by Raman Spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v.101, p.1-5, 2007.

DJOKIC, V.R.; MARINKOVIC, A.D.; ERSEN, O.; USKOKOVIC, P.S.; PETROVIC, R.D.; RADMILOVIC, V.R.; JANACKOVIC, D.T. The dependence of the photocatalytic activity of TiO₂/carbon nanotubes nanocomposites on the modification of the carbon nanotubes. **Ceramics International**, v.40. p.4009-4018, 2014.

DURMES, J.V.; DEWULF, J.; LEYS, C.; LANGENHOVE, H.V. Combining non-thermal plasma with hererogeneous catalysis in waste gas treatment: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.78, p.324-333, 2008.

DRESSELHAUS, M.S.E.A. Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes. **Physics Reports**, v.409, p. 47-99, 2005.

DORF, R.C. Sensors, Nanoscience, Biomedical Engineerin, and Instruments: Sensors Nanoscience Biomedical Engineering. New Yourk: CRC Press, 2006. 392 p.

ENDO, M.; KROTO, H.W. Formation of Carbon Nanofibers. **Journal of Physics and Chemistry**. v.96, p.6941-6944, 1992.

EMMERT, S.; BREHMER, F.; HANBLE, H.; HELMKE, A.; MERTENS, N.; AHMED, R.; SIMON, D.; WANDKE, D.; MAUS-FRIEDRICHS, W.; DASCHLEIN, G.; SCHON, M. P.; VIOL, W. Atmospheric pressure plasma in dermatology: Ulcus treatment and much more. **Clinical Plasma Medicine**, v.1, p.24-29, 2013.

FABRY, F.; FLAMANT, G.; FULCHERI, L. Carbon black processing by thermal plasma. Analysis of the particle formation mechanism. **Chemical Engineering Science**, v.56, p.2123-2132, 2008.

FARRELL, P.; CULLING, D.; LEIFER, I. Transcontinental methane measurements: Part 1. A mobile surface platform for source investigations. **Atmospheric Environment**, v.74, p.422-431, 2013.

FILHO, A. G. de S.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v.30, n.7, p.1695-1703, 2007.

FINCKE, J. R.; ANDERSON, R.P.; HYDE, T.A.; DETERING, B.A. Plasma pyrolysis of methane to hydrogen and carbon black. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.41, p.1425-1435, 2002.

FINCKE, J.R.; ANDERSON, R.P.; HYDE, T.; DETERING, B.A.; WRIGHT, R.; BEWLEY, R.L.; HAGGARD, D.C.; SWANK, W.D. Plasma thermal conversion of methane to acetylene. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**,v.22, p.105-136, 2002.

FREIMAN, S.; HOOKER, S.; MIGLER, K.; AREPALLI, S. Measurement Issues in Single Wall, Carbon Nanotubes. Washington: National Institute of Standards and Technology. 2008.

FRIDMAN, A. Cambridge University Press, New York, 2008.

FELIPINI, C.L. Noções sobre plasma térmico e suas principais aplicações. **Revista Integração**, v.41, p.147-151, 2005.

FELTEN, A.; BITTENCOURT, C.; AZIOUNE, A.; PIREAU, J.J. Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-17), p.780, Toronto, 2005.

FU, S.; DU, C.; WANG, C.; TIAN, A.; XU, C. Properties of lyocell spinning solution with the addition of carbon black/latex composite. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.428, p.1-8, 2013.

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

GANDHI, M.S.; MOK, Y.S.; LEE, S.B.; PARK, H. Effect of various parameters for butane decomposition under ambient temperature in a dielectric barrier discharge no-thermal plasma reactor. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.44, p.786-794, 2013.

GOERINGER, S.; TACCONI, N. R. de.; CHENTHSMARAKSHAN, C. R.; RAJESHWAR, K.; WAMPLER, W. A. Redox characterization of furnace carbon black surfaces. **Carbon**, v.39, p.515-522, 2001.

GRACE, J.M. Patent, U.S. No. 5.425.980, 1995.

GRAY, C.A., MURANKO, H. Studies of robustness of industrial aciniform aggregates and agglomerates e carbon black and amorphous silicas: a review amplified by new data. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**, v.48, 1279-1290, 2006.

GREGG, S. J., SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press Inc. London. 1982.

GUO, X-F.; KIM, G-J. Ultrafine carbon black produced by pyrolysis of polyethylene using a novel DC-thermal plasma process. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**,v.69, p.1224-1227, 2008.

ISHIGAMI, M.; CUMINGS, J.; ZETTL, A.; CHEN, S. A simple method for the continuous production of carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v.319, p.457-459, 2000.

ISTADI, N.A.S.A. Co-generation of synthesis gas and C2C hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: **A review**. *Fuel*, v.85, p.577-592, 2006.

ICBA - Carbon Black User's Guide: Safety, Health, & Environmental Information. International Carbon Black Association (ICBA), 2004.

IUPAC – www.iupac.org. Acessado em 12 de outubro de 2014.

HANADA, Y.; MASUDA, S.; IIJIMA, M.; KAMIYA, H. Analysis of dispersion and aggregation behavior of carbon black particles in aqueous suspension by colloid probe AFM method. **Advanced Powder Technology**, v.24, p.844-851, 2013.

HASNAOUI, M. EL.; TRIKI, A.; ACHOUR, M.E.; AROUS, M. Modelling of dielectric relaxation processes of epoxy-resin filled with carbon black particles. **Physica B**, v.433, p.62-66, 2014.

HAUPTMAN, N.; VESEL, A.; IVANOVSKI, V.; GUNDE, M.K. Electrical conductivity of carbon black pigments. **Dyes and Pigments**, v.95, p.1-7, 2012.

HERRERA-HERRERA, A.V.; GONZÁLEZ-CURBELO, M.Á.; HERNÁNDEZ-BORGES, J.; RODRÍGUEZ-DELGADO, M.Á. Carbon nanotubes applications in separation science: A review. **Analytica Chimica Acta**, v.734, p.1-30, 2012.

HOFMANN, S.; SHARMA, R.; DUCATI, C.; DU, G.; MATTEVI, C.; CEPEK, C.; CANTORO, M.; PISANA, S.; PARVEZ, A.; CERVANTES-SODI, F.; FERRARI, A. C.; DUNIN-BORKOWSKI, R. D.; LIZZIT, S.; PETACCIA, L.; GOLDONI, A.; ROBERTSON, J. In situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation. **Nano Letters**, v.7, p.602-608, 2007.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; STANLEY, R. *Princípios de Análise Instrumental*, Editora Bookman, Porto Alegre, 2009.

HORDY, N., COULOMBE, S., MEUNIER, J.L., Plasma functionalization of carbon nanotubes for the synthesis of stable aqueous nanofluids and poly(vinylalcohol) nanocomposites. **Plasma Processes Polym**, v.10, p.110-118, 2013.

HORNG, R-F.; LAI, M-P.; CHANG, Y-P.; YUR, J-P.; HSIEH, S-F. Plasma-assited catalytic reforming of propane and an assessment of its applicability on vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p. 6280-6289, 2009.

HULICOVA-JURCAKOVA, D.; SEREDYCH, M.; JIN, Y.; LU, G, Q.; BANDOSZ, T. J. Specific anion and cation capacitance in porous carbon blacks. **Carbon**, n.48, v.1767-1778, 2010.

JAURIS, I; KAULFMANN, C.G; SILVA, A.P.T. da; VILLALBA, T; DIAS, Y.P; ALVES, M.P; RAFFIN, R; MOREIRA, E.C; FAGAN, S.B. Produção de nanotubos de carbono via técnica de deposição química de vapor. **Disc. Scientia**, v.12, p.125-137, 2011.

JEONG, H-K.; LEE, Y. P.; LAHAYE, R. J. W. E.; PARK, M-H.; AN, K. H.; KIM, I. J.; YANG, C-W.; PARK, C. Y.; RUOFF, R. S.; LEE, Y. H. Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides. **Journal of American Chemical Society**, v.130, p.1362-1366, 2008.

JIANG, B.; ZHENG, J.; LIU, Q.; WU, M. Degradation of azo dye using non-thermal plasma advanced oxidation process in a circulatory airtight reactor system. **Chemical Engineering Journal**, v.204-206, p.32-39, 2012.

JIANG, B.; ZHENG, J.; QIU, S.; WU, M.; ZHANG, Q.; YAN, Z.; XUE, Q. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. **Chemical Engineering Journal**, v.236, p.348-368, 2014.

JIN, C.; SUENAGA, K.; IJIMA, S. How Does A Carbon Nanotube Grow? An In Situ Investigation on the Cap Evolution. **ACS Nano**, v.2, p.1275-1279, 2008.

JORIO, A.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S. Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 354p.

JOSHI, R.P.; THAGARD, S.M. Streamer-Like Electrical Discharges in Water: Part II. Environmental Applications. **Plasma Chemistry Plasma Process**, v.33, p.17-49, 2013.

KALIA, S.; THAKUR, K.; CELLI, A.; KIECHEL, M.A.; SCHAUER, C.L. Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.1, p.97-112, 2013.

KHALAF, P.I. Obtenção de hidrogênio, carbono sólido e gás de síntese por plasma térmico de argônio a partir da degradação de metano, biogás e água. 2009. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis. Disponível em: http://aspro02.npd.ufsc.br/pergamum/biblioteca/index.php?resolution2=1024_1&tipo_pesquisa=#posicao_dados_acervo Acessado em: 20 de junho de 2013.

KHALAF, P.I.; SOUZA, I.G.; 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, n.º. 9, p.1491-1495, 2011.

KAMEYA, Y; HANAMURA, K. Kinetic and Raman spectroscopic study on catalytic characteristics of carbon blacks in methane decomposition. **Chemical Engineering Journal**, v.173, p.627-635, 2011.

KANG, J.; LI, O.L.; SAITO, N. Synthesis of structure-controlled carbon nano spheres by solution plasma process. **Carbon**, v.60, p.292-298, 2013.

KASSEL, L.S. **Journal American Chemical Society**. v.54, p.3949, 1932. (apud FRIDMAN, 2008)

KATSUBE, Y.; FUKUDA, T.; MAEKAWA, T. Synthesis of magnetic carbon nanotubes: Functionalisation of carbon nanotubes with nickel/sulphur nanoparticles via self-assembly in near-critical acetone. **Journal of Supercritical Fluids**, v.83, p.1-5, 2013.

KE, K.; POTSCHEKE, P.; JEHNICHEN, D.; FISCHER, D.; VOIT, B. Achieving β -phase poly(vinylidene fluoride) from melt cooling: Effect of surface functionalized carbon nanotubes. **Polymer**, v.55, p.611-619, 2014.

KIM, K.S.; HONG, S.H; Continuous Synthesis of nanostructured sheetlike carbons by thermal plasma decomposition of methane. **IEEE Transactions on Plasma Science**,v.35, p.434-443, 2007.

KIM, D-W.; KIM, T-H.; CHOI, S.; KIM, K-S.; PARK, D-W. Preparation of silica coated iron oxide nanoparticles using non-transferred arc plasma. **Advanced Powder Technology**, v.23, p.701-707, 2012.

KOIKE, E.; KOBAYASHI, T. Chemical and biological oxidative effects of carbon black nanoparticles. **Chemosphere**, v.65, p.946-951, 2006.

KVANDE, I.; ZHU, J.; ZHAO, T-J.; HOMMER, N.; RENNINF, M.; RAAEN, S.; WALMSLEY, J. C.; CHEN, D. Importance of oxygen-free edge and defects sites for the immobilization of colloidal Pt oxide particles with implications for the preparation of CNF-supported catalysts. **Journal of Physics Chemistry C**, v.114, p.1752-1762, 2010.

LAUX, C.O.; PIERROT, L.; GESSMAN, R.J. State-to-state modeling of a recombining nitrogen plasma experiment. **Chemical Physics**, v.398, p.46-55, 2012.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. Ozone in water treatment. **Applications and engineering**, v.1, p.1137-1163, 1991.

LEE, J-H.; LEE, S.H.; KIM, D.; PARK, Y.S. The structural and surface properties of carbon nanotube synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition method for superhydrophobic coating. **Thin Solid Films**, v.546, p.94-97, 2013.

LEVY, L.; CHAUDHURI, I. S.; KRUEGER, N.; MCCUNNEY, R. J. Does carbon black disaggregate in lungfluid? A critical assessment. **Chemical Research in Toxicology**,v.25, p.10-25, 2012.

LI, L.; XU, M.; SONG, W.; OVCHARENKO, A.; ZHANG, G.; JIA, D. The effect of empirical potential functions on modeling of amorphous carbon using molecular dynamics method. **Applied Surface Science**, v.286, p.287-297, 2013.

LIN, Y-C.; LIN, J-H. Purity-controllable growth of bamboo-like multi-walled carbon nanotubes over copper-based catalysts. **Catalysis Communications**, v.34, p.41-44, 2013.

LING, X; WEI, Y; ZOU, L; XU, S. The effect of different order of purification treatments on the purity of multiwalled carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 276, p.159-166, 2013.

LIU, C-C.; SADHASIVAM, S.; SAVITHA, S.; LIN, F-H. Fabrication of multiwalled carbon nanotubes-magnetite nanocomposite as an effective ultra-sensing platform for the early screening of nasopharyngeal carcinoma by luminescence immunoassay. **Talanta**, v.122, p.195-200, 2014.

LIU, Z.; CHEN, P.; ZHANG, X.; YU, Q.; MA, K.; DING, Z. Effects of surface modification by atmospheric oxygen dielectric barrier discharge plasma on PBO fibers and its composites. **Applied Surface Science**, v.283, p.38-45, 2013.

LIU, Y.; XU, M.; ZHU, X.; XIE, M.; SU, Y.; HU, N.; YANG, Z.; ZHANG, Y. Synthesis of carbon nanotubes on graphene quantum dot surface by catalyst free chemical vapor deposition. *Carbon*, v.68, p.399-405, 2014.

LIU, B.; HUANG, H.; ZHANG, F.; ZHOU, Y.; LI, W.; ZHANG, J. Agglomerates of amorphous carbon nanoparticles synthesized by a solution-phase method. **Materials Letters**, v.66, p.199-202, 2012.

LOBO, A.O; MARTIN, A.A; ANTUNES, E.F; TRAVA-AIROLDI, V.J; CORAT, E.J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.24, p.98-103, 2005.

LONG, C.M.; NASCARELLA, M.A.; VALBERG, P.A. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. **Environmental Pollution**, v.181, p.271-286, 2013.

LUKES, P.; CLUPEK, M.; BABICKY, V.; JANDA, V.; SUNKA, P. Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas-liquid electrical discharge reactor. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.38, n.3, p.409-416, 2005.

LUKES, P.; LOCKE, B.R.; BRISSET, J.L.; PARVALESCU, V.I.; MAGURAEANU, M. Aqueous-Phase Chemistry of Electrical Discharge Plasma in Water and in Gas-Liquid Environments. **Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids**, p.243-308, 2012.

MCCUNNEY, R.J., MURANKO, H.J., LONG, C.M., HAMADE, A.K., VALBERG, P.A., MORFELD, P. Carbon black. **Toxicology**, v.5, p.429-453, 2012.

MERCHE, D.; VANDENCASTEELE, N.; RENIERS, F. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review. **Thin Solid Films**, v.520, p.4219-4236, 2012.

MILLES, D. C.; BRISTON, J. H. *Tecnologia dos Polímeros*, EDUSP, São Paulo, 1975.

MISHRA, P.; ISLAM, H.S.S. Surface modification of MWCNTs by O₂ plasma treatment and its exposure time dependent analysis by SEM, TEM and vibrational spectroscopy. **Superlattices and Microstructures**, v.64, p.399-407, 2013.

MOCHIDA, I.; YOON, S-H.; QIAO, W. Catalysts in Syntheses of Carbon and Carbon Precursors. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.17, p.1059-1073, 2006.

MERCHE, D.; VANDENCASTEELE, N.; RENIERS, F. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review. **Thin Solid Films**, v.520, p.4219-4236, 2012.

MEZALIRA, D. Z.; BRON, M. High stability of low Pt loading high surface area electrocatalysts supported on functionalized carbon nanotubes. **Journal of Power Sources**, v.231, p.113-121, 2013.

MORALES-LARA, F.; PÉREZ-MENDOZA, M. J.; ALTMAJER-VAZ, D.; GARCÍA-ROMÁN, M.; MELGUIZO, M.; LÓPEZ-GARZÓN, F. J.; DOMINGO-GARCÍA, M. Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes by Ozone at Basic pH. Comparison with Oxygen Plasma and Ozone in Gas Phase. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.117, p.11647-11655, 2013.

MORÁCKOVÁ, Z.; TRCHOVÁ, M.; TOMSIK, E.; CECHVALA, J.; STEJSKAL, J. Enhanced thermal stability of multi-walled carbon nanotubes after coating with polyaniline salt. **Polymer Degradation and Stability**, v.97, p.1405-1414, 2012.

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

MORSY, M.; HELAL, M.; EL-OKR, M.; IBRAHIM, M. Preparation, purification and characterization of high purity multi-wall carbon nanotube. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.132, p.594-598, 2014.

NIYOGI, S.; HAMON, M. A.; HU, H.; ZHAO, B.; BHOWMIK, P.; SEN, R.; ITKIS, M. E.; HADDON, R. C. Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v.35, p.1105-1113, 2002.

OHSHIMA, T.; KONDO, T.; KITAJIMA, N.; SATO, M. Adsorption and Plasma Decomposition of Gaseous Acetaldehyde on Fibrous Activated Carbon. **IEEE Transactions on Industry Applications**, v.46, p.23-28, 2010.

OLIVEIRA, A. R. M.; WOSCH, C. L. Ozonólise: a busca por um mecanismo. **Química Nova**, v.35, n.7, p.1482-1485, 2012.

ONO, K.; YANAKA, M.; SAITO, Y.; AOKI, H.; FUKUDA, O.; AOKI, T. Effect of benzene-acetylene compositions on carbon black configurations produced by benzene pyrolysis. **Chemical Engineering Journal**, v.215-216, n.128-135, 2013.

PATENTE INPI, 2007:Processo de degradação de gases causadores do efeito estufa e retenção do material particulado. 2007. PI-0700517-2 de 15/02/2007 e PCT-BR20007/000116 de 15/05/2007; WO 2008/098324 A1, 21/08/08.

PATENTE INPI, 2013:Processo de produção de nanotubos, nanofibras e nanoestruturas de carbono. 17/10/2013. Protocolo: BR 10 2013 026766 0.

PARK, S., AN, E., LEE, S., CHUN, W., KIM, N. J. Characteristics of methane hydrate formation in carbon nanofluids. **Journal of Industrial of Engineering Chemistry**, v.18, p.443-448, 2012.

PARK, S.; KIM, S.; Effect of carbon blacks filler addition on electrochemical behaviors of Co_3O_4 /graphenenanosheets as a supercapacitor electrodes. **Electrochimica Acta**, v.89, p.516-522, 2013.

PASIEKA, J.; COULOMBE, S.; SERVIO, P. Investigating the effects of hydrophobic and hydrophilic multi-wall carbon nanotubes on methane hydrate growth kinetics. **Chemical Engineering Science**, v.104, p.998-1002, 2013.

PENG, C.; ZHANG, C.; LV, M.; WU, J. Preparation of silica encapsulated carbon black with high thermal stability. **Ceramics International**,v.39, p.7247-7253, 2013.

PEYTON, G.R.; GLAZE, W.H. Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 3. Photolysis of Aqueous Ozone. **Environment Science Technology**, v.22, p.761-767, 1988.

POLO-LUQUE, M. L.; SIMONET, B. M.; VALCÁRCEL, M. Effect of carbon nanotubes on properties of soft materials based on carbon nanotubes-ionic liquid combinations. *Talanta*, v.15, p.110-129, 2013.

PREIS, S.; KLAUSON, D.; GREGOR, A. Potential of electric discharge plasma methods in abatement of volatile organic compounds originating from the food industry. **Journal of Environmental Management**, v.114, p.125-138, 2013.

PUTRA, A.E.E.; NOMURA, S.; MUKASA, S.; TOYOTA, H. Hydrogen production by radio frequency plasma stimulation in methane hydrate at atmospheric pressure. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.6000-6005, 2012.

RADACSI, N.; Van der HEIJDEN, A.E.D.M.; STANKIEWICZ, A.I.; ter HORST, J.H. Nanoparticle generation by intensified solution crystallization using cold plasma. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v.71, p.51-58, 2013.

RAN, M.; SUN, W.; LIU, Y.; CHU, W.; JIANG, C. Functionalization of multi-walled nanotubes using water-assisted chemical vapor deposition. **Journal of Solid State Chemistry**, v.197, p.517-522, 2013.

RAI, P.; MOHAPATRA, D.R.; HAZRA, K.S.; MISRA, D.S.; GHATAK, J.; SATYAM, P.V. Appearance of radial breathing modes in Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes upon laser illumination. **Chemical Physics Letters**, v.455, p.83-87, 2008.

RAU, M.; BATAGLION, G. A.; MADUREIRA, L. A. Avaliação de biomarcadores geoquímicos e salinidade de biomarcadores geoquímicos e salinidade em perfis sedimentares na lagoa do ribeirão em Paulo Lopes, SC. **Revista virtual de Química**, v.5, p.201-221, 2013.

REDDY, P.V.L.; KIM, K-H.; SONG, H. Emerging green chemical technologies for the conversion of CH₄ to value added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.24, p.578-585, 2013.

RUMMELI, M. H.; KRAMBERGER, C.; SCHAFFEL, F.; BOROWIAK-PALEN, E.; GEMMING, T.; RELLINGHAUS, B.; JOST, O.; LOFFLER, M.; AYALA, P.; PICHLER, T.; KALENCZUK, R. J. Catalyst size dependencies for carbon nanotube synthesis. **Physica Status Solidi**, v.244, p.3911-3915, 2007.

SANO, N.; NAKANO, J.; KANKI, T. Synthesis of single-walled carbon nanotubes with nanohorns by arc in liquid nitrogen. **Carbon**, v.42, p.667-691, 2004.

SANTOS, R.B. dos.; MOTA, F. de B.; RIVELINO, R. A theoretical evaluation of the effect of water on the electronic properties of low density amorphous carbon nanoparticles. **Carbon**, v.50, p.2788-2795, 2012.

SHAMSUDIN, M.S; ACHOI, M.F; ASIAH, M.N; ISMAIL, L.N; SURIANI, A.B; ABDULLAH, S; KAHYA, S.Y.S; RUSOP, M. An investigation on the Formation of Carbon Nanotubes by Two-Stage Chemical Vapor Deposition. **Journal of Nanomaterials**, v.2012, p.1-5, 2012.

SARAVANAN, P.; HSU, J-H.; SIVAPRAHASAM, D.; KAMAT, S.V. Structural and magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanostructured compacts processed by spark plasma sintering. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v,346, p.175-177, 2013.

SARKAR, S; DAS, P.K. Thermal and structural stability of single and multi-walled carbon nanotubes up to 1800 °C in Argon studied by Raman spectroscopy and transmission electron microscopy. **Materials Research Bulletin**, v.48, p.41-47, 2013.

SCHLEGEL, J.; KORITZER, J.; BOXHAMMER, V. Plasma in Cancer Treatment, **Clinical Plasma Medicine**, v.1, p.2-7, 2013.

SEE, C. H.; A. T. HARRIS. A review of Carbon Nanotube Synthesis via Fluidized-Bed via Fluidized-Bed Chemical Vapor Deposition. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.46, n.4, p.997-1012, 2007.

SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, v.253, n.2, p.337-358, 2003.

SHARIAT, M.; HOSSEINI, S.I.; SHOKRI, B.; NEYTS, E.C. Plasma enhanced growth of single walled carbon nanotubes at low temperature: A reactive molecular dynamic simulation. **Carbon**, v.65, p.269-276, 2013.

SHUKLA, B.; SUSA, A.; MIYOSHI, A.; KOSHI, M. Role of Phenyl Radicals in the Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, **Journal of Physics and Chemistry A**, v.112, p.2362-2369, 2008.

SIRIVIRIYANUN, A.; IMAE, T.; NAGATANI, N. Electrochemical biosensors for biocontaminant detection consisting of carbon nanotubes, platinum nanoparticles, dendrimers, and enzymes. **Analytical Biochemistry**, v.443, p.169-171, 2013.

STARIKOVSKIY, A.; ALEKSANDROV, N. Plasma-assisted ignition and combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 39, p.61-110, 2013.

STONER, B.R.; BROWN, B.; GLASS, J.T. Selected topics on the synthesis, properties and applications of multiwalled carbon nanotubes. **Diamond & Related Materials**, v.42, p.49-57, 2014.

SU, C-H.; HUANG, C-M. Field emission characteristics study for ZnO-CNTs composites by the microwave plasma jet chemical vapor deposition system. **Materials Letters**, v.11, p.140-142, 2013.

SUN, Y-P.; FU, K.; LIN, Y.; HUANG, W. Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications. **Accounts of Chemical Research**, v.35, p.1096-1104, 2002.

SUNKA, P.; BABICKY, V.; CLUPEK, M.; LUKES, P.; SIMEK, M.; LOCKE, B.R. Potential applications of pulse electrical discharges in water. **IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE**, v.36, p.1146-1147, 2008.

TAGHVAEI, H.; JAHANMIRI, A.; RAHIMPOUR, M.R.; SHIRAZI, M.M.; HOOSHMAND, N. Hydrogen production through plasma cracking of hydrocarbons: Effect of carrier gas and hydrocarbon type. **Chemical Engineering Journal**, v.226, p.384-392, 2013.

TANG, L.; HUANG, H.; HAO, H.; ZHAO, K. Development of plasma pyrolysis/gasification systems for energy efficient and environmentally sound waste disposal. **Journal of Electrostatics**, v.71, p.839-847, 2013.

TAO, X.; QI F.; YIN Y.; DAI, X. CO₂ Reforming of CH₄ by Combination of Thermal Plasma and Catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.1262-1265, 2008.

TEFLON ®,

<http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:cL5GULsc40QJ:www.polifluor.com.br/images/teflon.pdf+&cd=5&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br&client=firefox-a> Acesso em 25 de setembro de 2014.

TASIS, D.; TAGMATARCHIS, N.; BIANCO, A.; PRATO, M.. Chemistry of Carbon Nanotubes. **Chemical Review**, v.106, p.1105-1136, 2006.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v.24, p.808-818, 2001.

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

VANDENBROUCKE, A.M.; MORENT, R.; GEYTER, N.D.; LEYS, C. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. **Journal of Hazardous Materials**, v.195, p.30-54, 2011.

WANG, J.-J.; CHOI, K.-S.; FENG, L.-H.; JUKES, T.N.; WHALLEY. Recent developments in DBD plasma flow control. **Progress in Aerospace Sciences**, v.62, p.52-78, 2013.

WANG, X.; ZHOU, M.; JIN, X. Application of glow discharge plasma for wastewater treatment. **Electrochimica Acta**, v.83, p.501-512, 2012.

WILLBERG, D.M.; LANG, P.S.; HOCHMER, R.H.; KRATEL, A.; HOFFMANN, M.R. Degradation of 4-Chlorophenol, 3,4-Dichloroaniline, and 2,4,6-Trinitrotoluene in a Electrohydraulic Discharge Reactor. **Environmental Science & Technology**, v.30, p.2526-2534, 1996.

WOEDTKE, Th.V.; REUTER, S.; MASUR, K.; WELTMAN, K.-D. Plasma for medicine. **Physics Reports**, v.530, p.291-320, 2013.

YAN, B.; CHENG, Y.; JIN, Y.; GUO, C.Y. Analysis of particle heating and devolatilization rapid coal pyrolysis in thermal plasma reactor. **Fuel Processing Technology**, v.100, p. 1-10, 2012.

YAN, Y.; CHEN, Y.; JIA, X.; YANG, Y. Palladium nanoparticles supported on organosilane-functionalized carbon nanotube for solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.156-157, p. 385-397, 2014.

YASMIN, A.; LUO, J. J.; DANIEL, I. M. Processing of Expanded Graphite Reinforced Polymer Nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v.66, p.1182-1189, 2006.

YING, L.S.; SALLEH, M.A.B.M.; YUSOFF, H.B.M. RASHID, S.B.A.; RAZAK, J.B.A. Continuous production of carbon nanotubes – A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.17, p.367-376, 2011.

XIA, W.; WANG, Y.; BERGSTRABER, R.; KUNDU, S.; MUHLER, M. Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption. **Applied Surface Science**, v.254, p.247-250, 2007.

XU, Y.; WEI, Q.; LONG, H.; ZHANG, X.; SHANG, S.; DAI, X.; YIN, Y. CO₂ reforming of CH₄ by synergies of binode thermal plasma and catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, p.1384-1390, 2013.

ZARBIN, A.J.G.; OLIVEIRA, M.M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, v.36, p.1533-1539, 2013.

ZHANG, M., YUDASAKA, M.; IJIMA, S. Production of Large-Diameter Single-Wall Carbon Nanotubes by Adding Fe to a NiCo Catalyst in Laser Ablation. **Journal of Physical Chemistry B**, v.108, p.12757-12762, 2004.

ZHANG, B.; CHEN, G.Q.; LI, J.S.; TAO, L. Methane emissions of energy activities in China 1980-2007. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.29, p.11-21, 2014.

ZHANG, W.; WANG, Y.; SUN, H. Modifications of black carbons and their influence on pyrene sorption. **Chemosphere**, v.85, p.1306-1311, 2011.

ZHAO, F.; ZHANG, B.; FENG, L. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles. *Materials Letters*, v.68, p112-114, 2012.

ZHAO, L.; WANG, Y.; LI, X.; WANG, A.; SONG, C.; HU, Y. Hydrogen production via decomposition of hydrogen sulfide by synergy of non-thermal plasma and semiconductor catalysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, p.14415-14423, 2013.

ZHONG, G.; XIE, R.; YANG, J.; ROBERTSON, J. Single-step CVD growth of high-density carbon nanotube forests on metallic Ti coatings through catalyst engineering. **Carbon**, v.67, p.680-687, 2014.