



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

WANDER MAX BERNARDES DE ARAUJO

**OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO HIDROFÍLICAS POR
PLASMA FRIO EM MEIO AQUOSO**

**Florianópolis
2019**

WANDER MAX BERNARDES DE ARAUJO

**OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO HIDROFÍLICAS POR
PLASMA FRIO EM MEIO AQUOSO**

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

Orientador: Prof. Dr. Nito Angelo
Debacher

**Florianópolis
2019**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,

através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Araujo, Wander Max Bernardes de
OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO HIDROFÍLICAS POR
PLASMA FRIO EM MEIO AQUOSO / Wander Max Bernardes de
Araujo ; orientador, Nito Angelo Debacher , 2019.

55 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina,
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-
Graduação em Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

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

WANDER MAX BERNARDES DE ARAUJO

**OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO HIDROFÍLICAS POR
PLASMA FRIO EM MEIO AQUOSO**

Está dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **Mestre em Química** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.
Florianópolis.

Prof. Dr. Marcus Mandolesi Sá
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nito Angelo Debacher
Orientador
UFSC

Prof.^a Dr.^a Anelise L.V. Cubas
UNISUL

Dr. Taís Felix
UFSC

Prof.^a Dr.^a Vera Lucia Azzolin Frescura Bascuñan
UFSC

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que direta ou indiretamente fizeram parte e foram fundamentais nesta conquista.

Dedico esse trabalho aos meus pais João Maurício e Geralda Eloisa (minhas inspirações de vida) e os meus irmãos Welker Denner e WenerMaurício que por torcerem pela minha vitória, pelo amor dado, pelo suporte em todas as decisões e momentos difíceis e por fazer com que fosse possível que eu chegasse até aqui.

Aos amigos que estiveram juntos nesta caminhada, agradeço pelos momentos inesquecíveis e por todas as alegrias.

Ao Sebastian Heinzig pelo carinho e paciência.

Ao professor Nito Angelo Debacher pela oportunidade e seu apoio e ensinamentos desde o início e tornou possível que eu finalizasse esse trabalho, serei eternamente grato.

Agradeço também a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para esse acontecimento

Aos meus colegas dos laboratórios 214 Karina, Rodrigo, Ana, Rafael, Tais, Drielly, Andre, Marília, Lucas, Malu e Samira

Ao Luciano do LCME que sempre teve muita paciência durante as análises

Ao Thiago Lamin pelas análises de espectroscopia Raman

A Samira que pelas análise de DLS

Ao prof Josiel e a sua aluna Thuany Mayara que me auxiliaram nas análises de potencial Zeta.

A Leila por me apresentar e ensinar a técnica do plasma frio em meio aquoso e as discussões.

A Natalia e Nico da central de análise UFSC pelas análise de TGA e CHN

Aos meus amigos do Departamento de Química da UFSC pelos momentos de descontração.

Aos colegas de trabalho do CTNR bar aonde trabalhei durante o mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade de realização desse trabalho

Meus sinceros agradecimentos, sempre.

**I am what I am. “never be ashamed”,there’s some who’ll hold it against you, but they’re
not worth bothering’ with.
Harry potter and the goblet of fire**

RESUMO

O carbono é um dos elementos químicos mais abundante e versátil, encontrado sob diferentes formas e estruturas numa infinidade de materiais naturais e manufaturados, ou modificados pelo homem, sendo de grande importância nos diversos setores industriais. Dentro deste contexto, o presente trabalho objetiva buscar alternativas de aplicação e agregação de valor ao carbono sólido obtido pela degradação de metano, gás de efeito estufa, por plasma térmico. O carbono sólido obtido neste processo possui características similares ao produto industrial definido como negro de carbono CB, que é usado em diferentes processos industriais. O negro de carbono é um pó preto amorfo e hidrofóbico, ou seja, apolar, e portanto suas aplicações se restringem a ambientes não aquosos ou apolares. Portanto mudar esta característica de pó para nanoestruturas e torná-lo hidrofílico ou polar ampliará em muito as possibilidades de aplicação. Neste trabalho o negro de carbono foi tratado por plasma frio em meio aquoso com o objetivo de mudar suas propriedades para carbono nanoestruturado ou na forma de nanotubos, tornando-o hidrofílico pela adição de grupos polares em sua superfície. O plasma frio usado foi do tipo descarga de barreira dielétrica em meio aquoso usando nitrogênio como gás plasmogênico. Após o tratamento por plasma frio o material obtido foi caracterizado por diversas técnicas de análise, dentre elas a microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG), potencial zeta, tamanho e forma de partículas por espalhamento dinâmico de luz (DLS), análise qualitativa de composição química (EDX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e Raman que comprovaram a obtenção de negro de carbono hidrofílico e nanoestruturado.

Palavras-chave: Plasma frio, negro de carbono, nanotubos de carbono.

ABSTRACT

Carbon is one of the most abundant and versatile chemical elements found in different shapes and structures in a multitude of natural and man-made or man-made materials of great importance in the various industrial sectors. Within this context the present work aims to search for application alternatives and value addition to solid carbon obtained by the degradation of methane, greenhouse gas by thermal plasma. The solid carbon obtained in this process has characteristics like the industrial product defined as carbon black CB which is used in different industrial processes. Carbon black is an amorphous black hydrophobic powder that is nonpolar, so its applications are restricted to non-aqueous or nonpolar environments. Therefore, changing this characteristic of powder to nanostructures and making it hydrophilic or polar will greatly extend the application possibilities. In this work carbon black was treated by non-plasma in aqueous medium in order to change its properties to carbon nanostructures or carbon nanotubes and make it hydrophilic by adding polar groups to its surface. The cold plasma used was of the dielectric barrier discharge type in aqueous medium using nitrogen with plasma gas. After the cold plasma treatment the material obtained was characterized by several analysis techniques; field emission scanning electron microscopy (SEM-FEG), Zeta Potential, Size, DLS dynamic light scattering particle shape, EDX composition analysis, Fourier transform infrared spectrum (FT-IR) and Raman that proved to obtain hydrophilic and nanostructured carbon black.

Keywords: Non-thermal plasma, Carbon Black, Carbon Nanotubes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do CB, agregados e aglomerados. (1) MEV-FEG; (2) Diagrama esquemático do mecanismo de abstração de hidrogênio e adição de acetileno para formação e crescimento de compostos policíclicos aromáticos .	20
Figura 2. Estrutura tridimensional de um nanotubo de carbono de parede dupla.	22
Figura 3. Rolamento de camada de grafite em CNTs de paredes simples e paredes múltiplas.	23
Figura 4. Modelo esquemático da produção de CNTs funcionalizados e hidrofílicos através do tratamento por plasma frio em meio aquoso.	23
Figura 5. Sistema de reforma por plasma térmico: cilindros de gases argônio(Ar), dióxido de carbono (CO ₂) e metano (CH ₄), rotâmetros(R), misturador de gases (M), tocha de plasma (P), fonte CC (F), câmara de plasma (C) ou reator, disco de grafite (G), saída dos gases (S) provenientes da pirólise.	26
Figura 6. Sistema de plasma frio.	27
Figura 7. (a)Sistema de plasma frio (b) reator de plasma frio	28
Figura 8. Espectro FTIR das amostras de CB-EG (1), CB (2), CB-EA (3).	34
Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo do CB com aumento de 20 mil vezes (A) e 40 mil vezes (B).	35
Figura 10. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo CB-EG com aumento de 20 mil vezes.	36
Figura 11. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo CB-EG com aumento de 50 mil vezes (A); 100 mil vezes (B).	36
Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo do CB-EA com aumento de 20 mil vezes	37
Figura 13. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo CB- EA com aumento de 50.000 vezes (A); 100 mil vezes (B).	37
Figura 14. Termogramas em atmosfera oxidante do CB.	38
Figura 15. Termogramas em atmosfera oxidante CB-EG.	39
Figura 16. Espectro Raman do CB	41
Figura 17. Espectro Raman de CB-EG	42
Figura 18. Comparativo de molhabilidade (A)CB,(B)CB-EG (C) CB-EA (D)CB-EG agitado.	43
Figura 19. Potencial Zeta x pH do CB (●) e do CB-EG (■)	44
Figura 20. Distribuição de tamanho dado pelo ajuste CONTIN da curva de autocorrelação do CB.	46
Figura 21. Distribuição de tamanho dado pelo ajuste CONTIN da curva de autocorrelação do CB-EG.	47
Figura 22. Comparativos das estruturas (A)CNTs com inicializador e (B)CNTs CB	48
Figura 23. Modelo esquemático da produção de CNTs funcionalizados e hidrofílicos através do tratamento por plasma frio em meio aquoso	48
Figura 24. Estrutura do CNT (A) CB e (B) Convencional.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise de EDX da amostra de CB	32
Tabela 2. Análise de EDX da amostra de CB-EG.	32
Tabela 3. Análise de EDX da amostra de CB-EA	33

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

CB	Negro de Carbono
CNT	Nanotubos de carbono
EG	Eletrodo de grafite
EA	Eletrodo de Aço 316
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de Campo
Raman	Espectroscopia Raman
EDX	Energia dispersiva de raios-X
TGA	Termogravimetria
FTIR	Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier
DLS	Espectroscopia de correlação de fótons por espalhamento de luz dinâmico
PZ	Potencial Zeta
DBD	Descarga de barreira dielétrica
SWNTs	Nanotubos de parede simples
MWNTs	Nanotubos de paredes múltiplas
•OH	Radical hidroxila
•O	Radical oxigênio
•H	Radical hidrogênio
•N	Radical nitrogênio
e ⁻	elétron
W	Watts
eV	Elétron-volt

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
Negro de carbono (CB).....	19
Plasma.....	21
Nanotubos de carbono (CNTs)	22
3. OBJETIVO.....	25
Objetivos Específicos	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS	26
Reagentes	26
Equipamentos.....	26
Sistema de plasma térmico	26
Reator de plasma frio.....	27
Espectroscopia de Infravermelho (IV) com Transformada de Fourier (FTIR).....	29
Potencial Zeta (PZ) e Ponto zero de carga.....	29
Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).....	29
Microscopias eletrônica de varredura por emissão de campo e espectroscopia de energia dispersiva (MEV-FEG, DLS e EDX).....	30
Espectrômetro de Absorção Atômica com atomização por Chama (FAAS).....	30
Análise Termogravimétrica (TGA)	30
Espectroscopia Raman.....	30
Molhabilidade	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
Caracterização das amostras	32
Análise por EDX das amostras	32
Espectrômetro de Absorção Atômica com atomização por Chama (FAAS).....	33
Espectroscopia Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	34
Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo MEV-FEG.....	35
Análise Termogravimétrica (TGA)	38
Espectroscopia Raman.....	40
Molhabilidade.	43
Potencial Zeta Ponto zero de carga.	44
CONCLUSÃO	50
REFERÊNCIAS	52

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por nanomateriais que apresentem propriedades multifuncionais com diversas aplicações na indústria química, farmacêutica e em novas tecnologias, induziu um aumento importante nas publicações científicas nesta área (ROBATIA D., BAGHERIYANB S., RAJABIC M., MORADID O., 2016). Materiais a base de carbono nanoestruturados, por exemplo, vem ganhando importância pelas suas interessantes características físico-químicas e por ser o carbono abundante e reciclável com grande apelo ambiental.

O negro de carbono (CB) tem sido comumente utilizado como agente de reforço na indústria de polímeros, borrachas e na fabricação de pneus, bem como pigmento, tinta de impressão e como um material adsorvente (TIGHE et al., 2011). Com as amplas aplicações do CB, há uma forte demanda por fontes de carbono de baixo custo e renováveis para a produção de nanomateriais a base de carbono (COTTET, 2014). Segundo Donga e colaboradores (ANO?) vários processos industriais como em refinarias de petróleo, por exemplo, podem produzir resíduos de carbono sólido com pureza de 90% (w/w), inferior ao CB comercial de 97% (w/w), mas superior à fuligem 60% (w/w) (DONGA P., MANEERUNGA T., NGA W. C., ZHENA X., DAI Y., TONGA Y. W., B, TING Y-P., KOHD S. N., WANG C-H., 2017). Portanto esses resíduos podem ser utilizados como fonte de carbono sustentável e de baixo custo para a produção de materiais nanoestruturados como grafite, grafeno e nanotubos de carbono (CNT).

O nanotubo de carbono se destaca como nanomaterial promissor devido às suas propriedades e consequente demanda no mercado (ALAM, A., WAN, C., MCNALLY, 2016). Esses materiais não só representam uma alternativa criativa para a busca de novos materiais, como também permitem aplicações industriais inovadoras.

A estrutura fundamental dos CNTs exibem uma monocamada de átomos de carbono em folhas de grafeno dobradas sobre si que permitem uma forte interação com várias outras substâncias (MEI-SYUE LI, SIANG CHEN WU, 2016).

Desde Iijima S. (1991), houve uma grande procura por técnicas e pelo desenvolvimento de processos de síntese de CNTs. Entre os diferentes métodos podemos destacar a descarga por arco elétrico e a deposição química de vapor de plasma (DQV). A tecnologia de produção de novos materiais usando plasma vêm se destacando e o número de trabalhos científicos cresce exponencialmente nos últimos anos devido sua versatilidade de aplicação em diferentes processos.

O plasma é considerado o quarto estado da matéria e é gerado pela dissociação de um gás e, portanto contém uma mistura de elétrons livres, íons, átomos neutros, radicais livres e fótons (FRIDMAN, 2008). Para efeito de estudo, o plasma é classificado em duas categorias: o plasma de alta temperatura, que é produzido em processos de fusão nuclear acima de 50000K e o de baixa temperatura, que inclui plasma térmico e não térmico ou plasma frio.

O plasma térmico pode ser produzido facilmente usando fontes elétricas de alta corrente e tensões moderadas. Se caracteriza por apresentar equilíbrio termodinâmico local, onde a energia ou temperatura dos elétrons é igual à temperatura das demais espécies que o compõe. O plasma térmico é muito usado em processos de solda, corte e em processos

químicos como a degradação de gases. Como exemplo, podemos citar a produção de CB pela degradação de metano ou de gás natural (BALDISSARELLI, 2012) (REFERENCIAR).

O plasma frio é caracterizado pelo não equilíbrio termodinâmico local em que a energia ou a temperatura dos elétrons é muito mais elevada do que das espécies ionizadas que possuem temperatura próxima a ambiente (FRIDMAN, 2008). O plasma frio pode ser produzido por fontes de alta tensão, porém valores de corrente muito baixas, incluindo o plasma de pressão atmosférica e o plasma de baixa pressão. Dependendo da aplicação, estas características são importantes, por exemplo, o plasma frio de baixa pressão é muito usado para a introdução de grupos funcionais em superfícies sólidas em meio aquoso de forma controlada (BENETOLI, 2012; SPITALSKAYA Z, TESIS D, PAPAGELIS K, 2010). O plasma frio à pressão ambiente é mais fácil de ser usado na indústria e é muito útil em processos em meio aquoso onde a água é usada como principal reagente ou fonte de grupos hidroxila tanto na degradação de contaminantes ou na modificação de superfícies sólidas como CB.

Como mencionado, o plasma frio pode ser usado como modificador ou ativador de superfícies sólidas e, portanto, é uma importante técnica para a produção de nanoestruturas de carbono a partir de carbono amorfo. Na produção de nanoestruturas de carbono a partir de CB usando o plasma frio com eletrodos de grafite, algumas variáveis devem ser consideradas e, portanto, dentro deste contexto o presente trabalho visa à otimização do processo de obtenção de nanoestruturas de carbono via plasma frio a partir de negro de carbono em meio aquoso.

Este trabalho será realizado no laboratório 214 de Físico-química Orgânica e Adsorção, com estrutura já existente. O método consiste em tratar o CB por plasma frio em meio líquido para que ele se reestruture em CNTs, baseado na metodologia descrita por BENETOLI e COTTET(ANO).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A nanotecnologia se apresenta como uma ciência interdisciplinar por permear diversas áreas do conhecimento como, por exemplo, na física, na biologia, na química, na medicina, na engenharia de materiais e em muitas outras. O prefixo *nano* é derivado da palavra grega 'nanos' que significa “anão”, que se refere a coisas de um bilionésimo de tamanho. O conceito básico de nanotecnologia foi apresentado por Richard Feynman em meados do século XX, ficando conhecido como o “pai da nanotecnologia” após sua apresentação no Encontro da Sociedade Física Americana, realizada em 1959. A palavra nanotecnologia foi introduzida por Norio Taniguchi da Universidade de Ciências de Tóquio e foi popularizado no livro de Eric Drexler, chamado “Motores da Criação”(ANO E REFERENCIA), que aborda a nanotecnologia em relação à escala nanométrica e as propriedades da matéria em nível molecular. Devido ao vasto campo de possibilidades de aplicação a nanotecnologia desempenha um papel importante no campo tecnológico. Dentro da nanotecnologia destacam-se o uso de nanomateriais com aplicações importantes em diversas áreas como saúde, energia e ambiental (KHAN; SAEED; KHAN, 2017).

A classificação físico-química dos materiais nanoparticulados passa pela definição da ciência dos colóides, segundo o qual em misturas heterogêneas onde pelo menos um dos componentes da mistura, a nanopartícula, apresenta dimensão no intervalo de 1 a 1000 nanômetros. A partir de outubro de 2011, a Comissão Européia adotou uma nova definição para os nanomateriais, passando a serem consideradas nanopartículas àquelas que possuam em uma das dimensões, tamanho entre 1 a 100 nm. Esta definição é importante, pois, no geral estes sistemas são constituídos de partículas cujo tamanho permitem formar suspensões estáveis em meios heterogêneos, e apresentam grande área superficial exposta, aumentando sua eficiência em processos químicos. (EUROPEAN COMMISSION, 2018)

Centenas de produtos contendo nanomateriais já estão em uso. Exemplos são as baterias, os revestimentos, roupas antibacterianas, etc. Os analistas esperam que os mercados cresçam consideravelmente no futuro próximo. A nano inovação será vista em muitos setores incluindo saúde pública, emprego, segurança e saúde ocupacional, sociedade da informação, indústria, meio ambiente, energia, transporte e espaço (EUROPEAN COMMISSION, 2018).

Negro de carbono

O negro de carbono (CB) também conhecido como negro de fumo é um material amorfo, escuro possui forma coloidal de carbono elementar que consiste em 95 a 99% de carbono. O CB possui características diversas como tamanho e estrutura de agregados variados, sendo obtidos em reatores especialmente projetados que operam em temperaturas internas na faixa de 1400° a 2000 ° C. O CB não deve ser confundido com a fuligem que é obtido como subproduto indesejado das chaminés ou escapamentos.

O CB é um produto amplamente usado na indústria tecnológica e que pode ser fabricado com parâmetros/propriedades bem definidas. Em sua composição química normalmente se encontra mais de 95% de carbono puro com quantidades mínimas de oxigênio, hidrogênio e nitrogênio. (BALDISSARELLI, 2012; PENTACARBON, 2016).

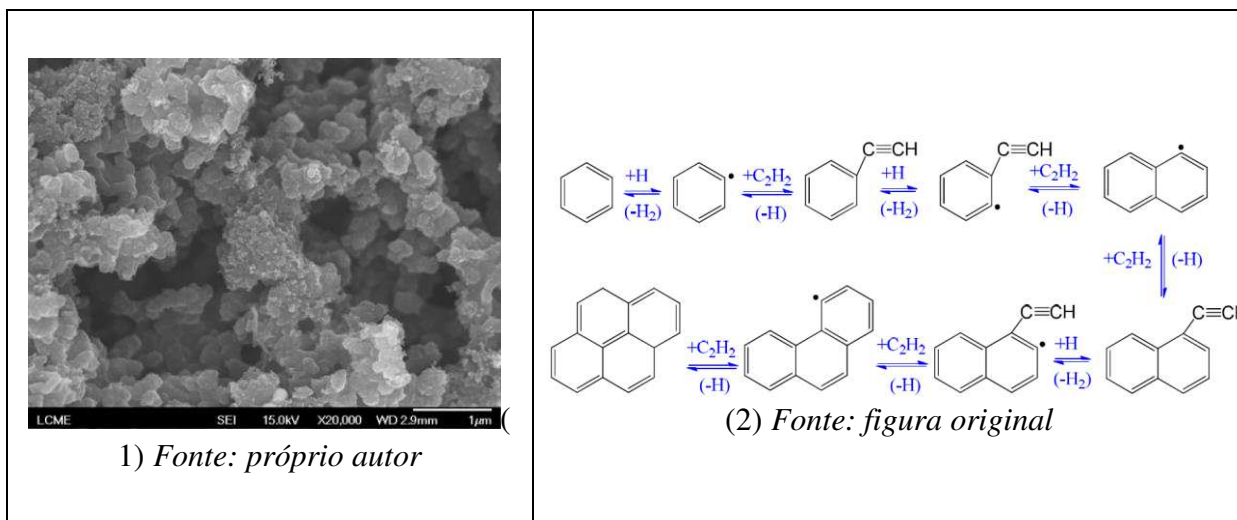
As características do CB dependem principalmente do método de obtenção e, portanto, os CBs são classificados pelo processo de fabricação. Os métodos de fabricação do CB comerciais mais utilizados são a decomposição térmica ou combustão incompleta de compostos a base de carbono principalmente madeira, serragem, cascas e gases. A seleção do material de partida para produção de CB, leva em consideração o teor de matéria inorgânica, a

disponibilidade e o custo. Um dos aspectos interessantes do CB é que ele não é grafizável, ou seja, não pode ser transformado em grafite apenas pelo tratamento térmico elevado (MARSH et al., 2006).

Um método recentemente desenvolvido para a produção de CB baseia-se na degradação de gases do efeito estufa como gás metano e dióxido de carbono ou gás natural por plasma térmico (SOUZA, I.G.; DEBACHER 2011). As reações abaixo (Equações 1 a 4) mostram as diversas etapas possíveis da degradação do metano por plasma térmico e a formação do carbono sólido. Nas equações é possível observar que inicialmente o metano é convertido em etano. Etapas adicionais levam gradualmente à formação do etileno a partir do etano, depois de acetileno a partir de etileno e finalmente ao CB. A Figura 1 mostra o mecanismo de formação do CB e as partículas agregadas na faixa de 20 nm a 100 nm. A partir do CB, estruturas organizadas como os nanotubos podem ser obtidos por plasma frio (FRIDMAN, 2008)(COTTET, 2014)(DEBACHER; COTTET; BENETOLI, 2013).



Figura 1. Estrutura do CB, agregados e aglomerados. (1) MEV-FEG; (2) Diagrama esquemático do mecanismo de abstração de hidrogênio e adição de acetileno para formação e crescimento de compostos policíclicos aromáticos (KHALAF, 2009).



Plasma

O termo “plasma” refere-se a um gás ionizado com carga neutra, composto principalmente de fótons, íons e elétrons livres, bem como átomos em seu estado fundamental ou excitados. As descargas de plasma são amplamente utilizadas na indústria de processos de várias formas dependendo do interesse (MILOSAVLJEVIC, V., ELLINGBOE, A. R., GAMAN, C., & RINGWOOD, 2008).

As descargas de plasma geram íons e elétrons entre eletrodos por diferença de potencial produzidas por fontes de energia. Essa atmosfera formada pela descarga elétrica é responsável pela geração de espécies ativas produzindo reações químicas (BENETOLI, 2012; MILLAN-SANGO, D., HAN, L., MILOSAVLJEVIC, V., VAN IMPE, J.F., BOURKE, P., CULLEN, P.J., VALDRAMIDIS, V.P., 2015).

O plasma de baixa temperatura é amplamente usado pela facilidade de obtenção pois exigem equipamentos relativamente simples e de baixo custo. O plasma térmico, por outro lado, é gerado através de fontes de tensão que variam de 100 V a 500 V e corrente de até 100 A e, portanto, a potência aplicada em Watts é alta ($V \times A = W$). Sabendo-se que o consumo de energia é dado em kW/h, ou seja, potência por hora de uso do equipamento, o consumo em um reator de plasma frio, em kW/h, é inferior ao plasma térmico, além de operar em temperatura ambiente. Desta forma o uso de plasma frio vêm ganhando cada vez mais visibilidade sendo considerado um processo ambientalmente correto.

As espécies reativas somada á radiação de alta energia formadas pelo plasma frio, o torna um meio de ativação poderoso e muito usado na modificação de superfícies sólidas. Há vários tipos de descargas de plasma que podem ser produzidos à pressão atmosférica, como por exemplo: descarga corona, descarga de barreira dielétrica, descarga deslizante (*gliding discharge*), descarga luminosa (*glow discharge*) e a descarga do tipo faísca (*spark discharge*), (BENETOLI, 2011). A produção de espécies ativas por descarga de plasma depende da atmosfera de ocorrência da descarga.

O plasma frio produzido por descarga de barreira dielétrica (DBD) possui alta eficiência devido á homogeneidade de descarga e a possibilidades de utilização de diversos eletrodos. No reator de plasma DBD, um ou ambos os eletrodos são cobertos com camadas dielétricas, como uma camisa de vidro ou polímero, etc.(BENETOLI, L.O.; CADORIN, B.M.; POSTIGLIONE, C.). A barreira dielétrica evita a descarga pontual ou a formação de arco, formando micro descargas uniformes e estáveis (JIANG, B.; ZHENG, J.; QJU, S.; WU, M.; ZHANG, Q.; YAN, Z.; XUE, 2014).

As descargas tipo faísca usando ar como gás plasmogênico em superfícies aquosas produzem muitos radicais ativos como $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}$, $\bullet\text{H}$, etc. e espécies oxidantes como O_3 , H_2O_2 , NO_x , etc. O plasma frio de DBD de nitrogênio, por exemplo, em meio aquoso produz espécies como mostrado nas Equações 5 a 8. Além de espécies meta estáveis como mostrado nas Equações de 9 a 11 (BENETOLI, 2011).



O relaxamento do estado energético adquirido pelas moléculas pode ocorrer das seguintes formas (ZHENG et al., 2019) (Jiang et al, 2014):



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). Portanto, a energia adicionada ao sistema a partir da descarga elétrica, geram espécies quimicamente ativas que são responsáveis pelas modificações que ocorrem no processo por plasma frio.

Em superfícies sólidas de polímeros ou de carbono amorfo, por exemplo, é possível inserir grupos funcionais de maneira a ativar a superfície e produzir diferentes reações de interesse. Dentro deste contexto o presente trabalho visa obter nanoestruturas de carbono hidrofílicas por plasma frio a partir de negro de carbono, sem o uso de catalisadores.

Nanotubos de carbono (CNTs)

Para a síntese de CNT vários métodos foram desenvolvidos como a descarga de arco, ablação a laser e a deposição de vapor químico, no entanto, estas técnicas costumam utilizar metais como iniciadores. O CNT é uma folha de grafite de um átomo de espessura (chamada de grafeno) enrolada em um cilindro com diâmetro da ordem de um nanômetro (

Figura 2) (KAR; TEWARI, 2013)(XUEMEI R., CHANGLUN C., MASAACKI N., 2011).

Figura 2. Estrutura tridimensional de um nanotubo de carbono de parede dupla.



Fonte: Adaptado de Xuemei(2011)

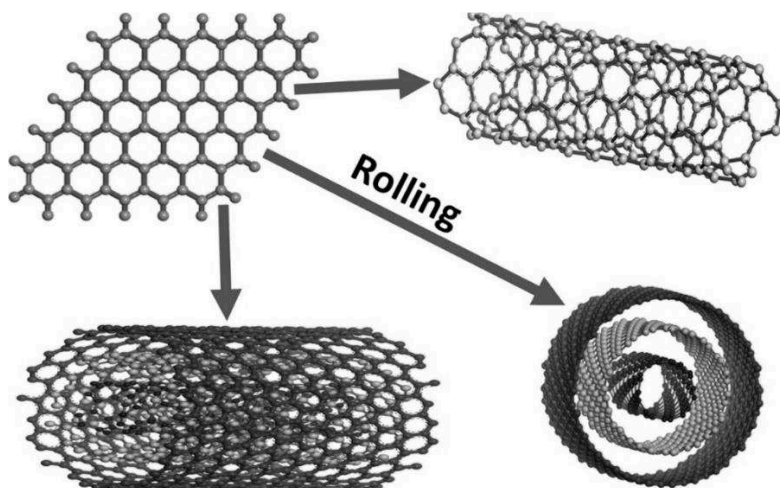
Os CNT podem ser classificados quanto ao número de camadas de duas formas: CNT multicamadas (“multi-wall carbon nanotubes - MWNTs”) e CNT de camada simples (“single-wall carbon nanotubes - SWNTs”) (FILHO; , A. G., FAGAN, 2007).

As dimensões típicas dos nanotubos de paredes múltiplas são: diâmetro externo, 2-20 nm, diâmetro interno, 1-3 nm, comprimentos ~1 pm. A distância intertubular é de 340 pm, (MCENANEY, 1999).

A

Figura 3 mostra o rolamento de camada de grafite em CNTs de paredes simples e paredes múltiplas. A estrutura dos nanotubos de carbono depende da orientação dos hexágonos no cilindro em relação ao eixo tubular. As orientações limitantes comuns mais conhecidas são em zigue-zague e cadeira.

Figura 3. Rolamento de camada de grafite em CNTs de paredes simples e paredes múltiplas.



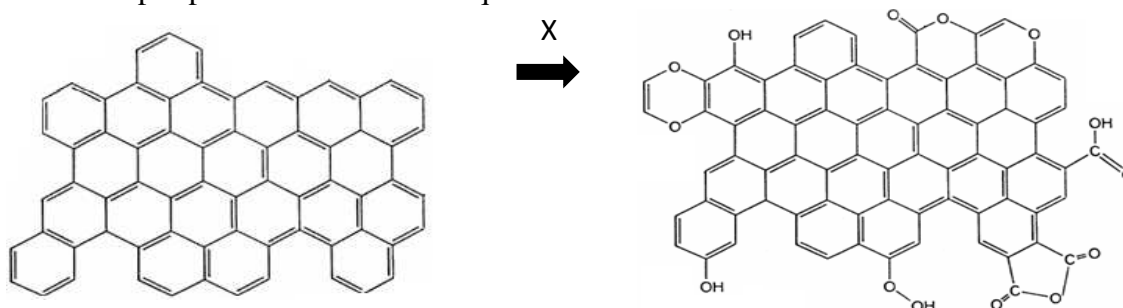
Fonte: Adaptado de Mc Enaney (ANO?)

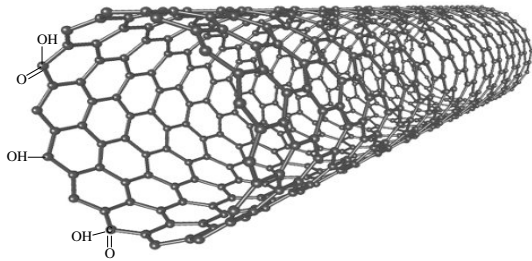
Um método de produção de nanoestruturas de carbono usando plasma frio com eletrodos de aço foi desenvolvido recentemente a partir do CB, produzido por plasma térmico (COTTET L, 2015). O método consiste em tratar o CB por plasma frio em meio aquoso de modo a permitir sua reestruturação para carbono nanoestruturado em meio aquoso. O plasma frio utilizando os eletrodos de aço, produzem íons ferro em meio aquoso que auxilia na reestruturação do CB produzindo nanotubos. 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 (COTTET, 2015).

A funcionalização de CB torna possível alterar as propriedades químicas e físicas dos mesmos e, conseqüentemente, proporcionar características diferentes ao material. A energia gerada pelo plasma frio induz reações de oxidação nas bordas do CB e também a formação de nanotubos (COTTET, 2015).

O modelo sugerido na Figura 4 abaixo, mostra as espécies que favoreceram a funcionalização dos CNTs e que a inserção de grupos funcionais ocorre principalmente nas bordas já que estas são mais suscetíveis às reações de oxidação.

Figura 4. Modelo esquemático da produção de CNTs funcionalizados e hidrofílicos através do tratamento por plasma frio em meio aquoso.





Fonte: próprio autor

Os CNTs exibem uma resistência mecânica muito alta e fornecem uma excelente condutividade de corrente e calor. Por esta razão, eles são amplamente investigados e a espectroscopia Raman tornou-se a ferramenta de escolha para analisá-los. Esta análise espectroscópica fornece informações sobre os diâmetros dos nanotubos de carbono e sua quiralidade, que estão diretamente correlacionadas às suas propriedades elétricas. Os CNTs são materiais que exibem ressonância do sinal, um evento que ocorre quando a energia incidente (e/ou luz difusa) coincide com a energia entre dois níveis eletrônicos do sistema em estudo, o que permite o uso desta técnica espectroscópica para a caracterização das CNTs (LEWANDOWSKA, 2010).

3. OBJETIVO

Obter nanoestruturas de carbono hidrofílicas por plasma frio em meio aquoso a partir de negro de carbono.

Objetivos Específicos

- Otimizar as variáveis experimentais do reator de plasma frio: eletrodo de grafite; fluxo de gás, potência aplicada e temperatura;
- Preparar as amostras de negro de carbono, provenientes do plasma térmico;
- Produzir as nanoestruturas em meio aquoso sem o uso de iniciadores;
- Caracterizar os produtos obtidos usando diversas técnicas de análise; microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG), Potencial Zeta, Tamanho e forma de partículas por espalhamento dinâmico de luz (DLS), análise de composição química na superfície (EDX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e Raman.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes

Os reagentes químicos utilizados neste trabalho apresentavam grau analítico. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada. O gás nitrogênio foi fornecido pela White Martins, Gases Industriais Ltda.

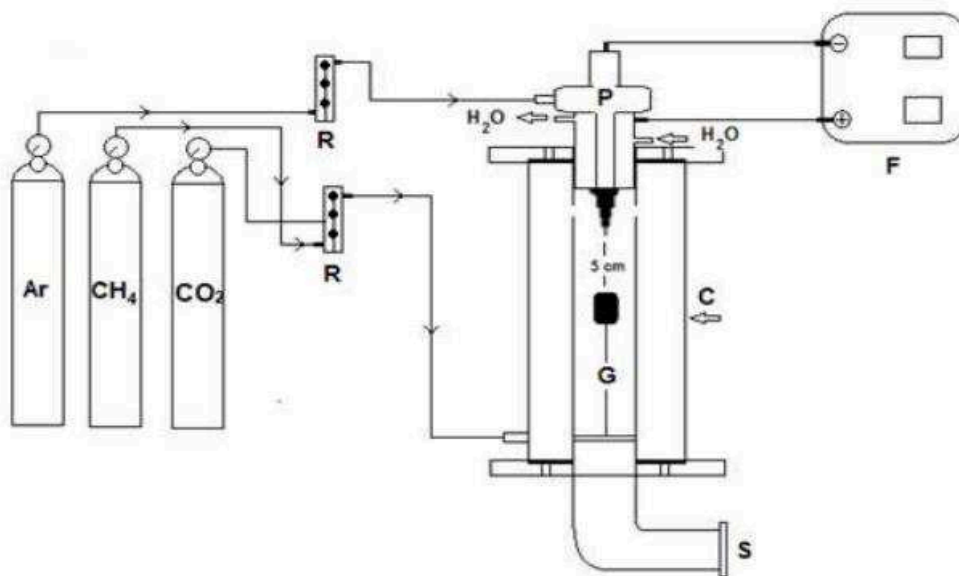
O negro de carbono foi produzido pela degradação do metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e gás natural veicular (GNV), utilizando a técnica do plasma térmico, no laboratório experimental da Carbono Brasil, Rodovia SC 401, Vargem Grande, Florianópolis, SC. O material foi classificado utilizando-se uma peneira granulométrica de 8x2cm de tela inox, 125mm..

Equipamentos

Sistema de plasma térmico

O sistema de plasma térmico usado na produção de negro de carbono é composto de uma tocha de plasma de arco não transferido (Figura 5), que consiste de um cátodo de cobre (emissor de elétrons) de forma cônica e um ânodo também de cobre em forma de bocal ou canal e um reator ou câmara de pirólise, projetado para reter ao máximo o fluxo de calor proveniente do jato de plasma (BALDISSARELLI, 2012)(DEBACHER; SOUZA, 2007).

Figura 5. Sistema de reforma por plasma térmico: cilindros de gases argônio (Ar), dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4), rotâmetros (R), misturador de gases (M), tocha de plasma (P), fonte CC (F), câmara de plasma (C) ou reator, disco de grafite (G), saída dos gases (S) provenientes da pirólise



Fonte: Baldissarelli(ANO) figura original

Reator de plasma frio

Os experimentos foram realizados no sistema apresentado na Figura 6, que consiste de um reator de plasma frio, fonte de alta tensão, banho termostático e cilindro de gás nitrogênio. O sistema foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa em plasma térmico e plasma frio do Laboratório 214 do Departamento de Química da UFSC.

O sistema elétrico é composto de um variador de tensão primária, para ajustes da tensão de entrada de um transformador de neon (marca Neonena, modelo-17 kV), eletromagnético, com os parâmetros de trabalho:

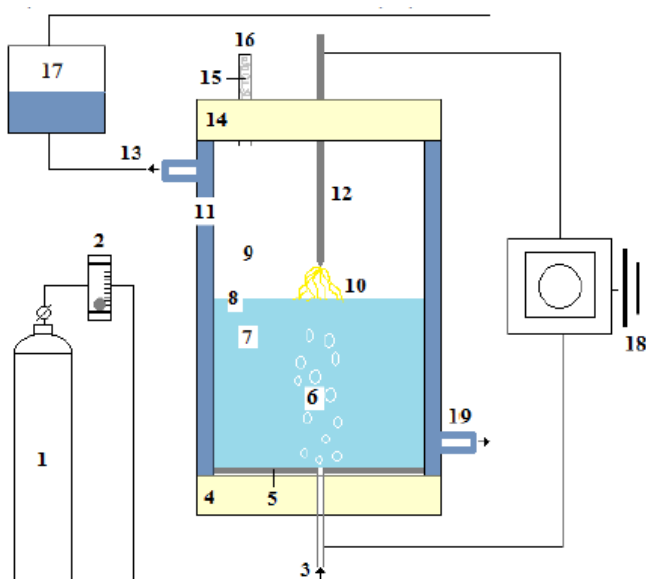
- multiplicador de tensão sem retificação ou polarização (CA; frequência 60 Hz;)
- entrada: 1,5 A, 220 V;
- saída: 17 kV; 30 mA;
- potência: 60 W,

Os terminais oriundos da fonte são acoplados diretamente aos terminais dos eletrodos do tipo ponta a ponta do reator de plasma. O plasma é gerado entre o terminal do eletrodo superior e a superfície aquosa, que se comporta como uma pseudo barreira dielétrica. O *gap* de descarga usado entre a superfície da água e o eletrodo foi de 10 mm em todos os experimentos. O esquema reacional está demonstrado na Figura 6.

Os experimentos foram realizados a 25 °C, com massa de 1,0 g de negro de carbono suspenso em 100 mL de água, alimentado por N₂ sob fluxo de 0,15 L/min.

Figura 6. Sistema de plasma frio.

(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



Fonte: Cottet (ANO) figura original

O sistema experimental utilizado pode ser melhor visualizado na Figura 7, e é composto por um cilindro de vidro de 200 mL como meio reacional, envolvido por um camisa de vidro conectada ao um banho termostático para controle da temperatura, mantida a 25°C durante os experimentos, em pressão atmosférica..

Figura 7. (a) Sistema de plasma frio (b) reator de plasma frio



Fonte: próprio autor

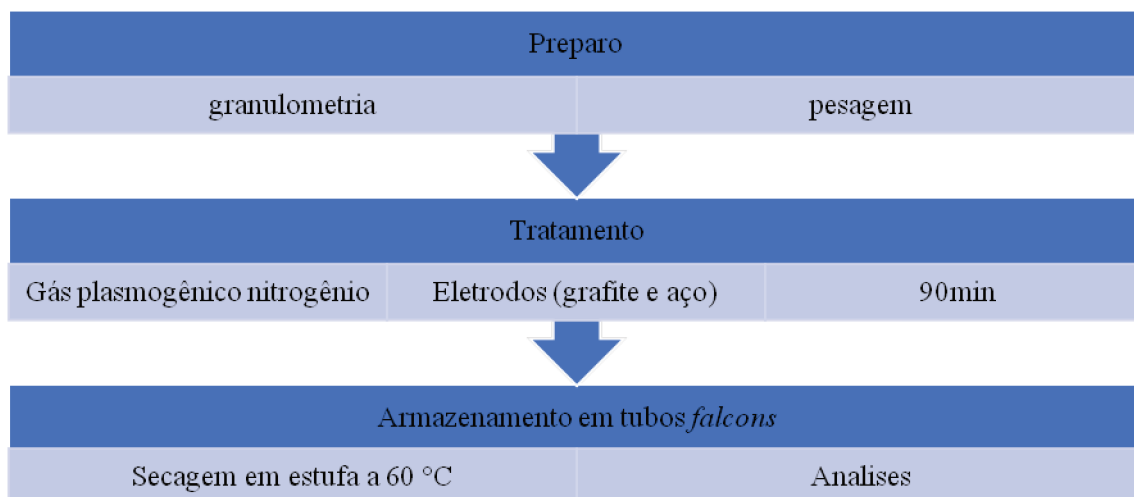
O reator em destaque na Figura 7 (b) é fechado com tampas de teflon, com acesso ao meio reacional. Essa configuração de reator não permite a possibilidade de inserção de um agitador magnético. Na parte inferior encontra-se uma entrada para o eletrodo e outra para a gás que é responsável também pela homogeneização do sistema. A linha de gás é ligada a um rotômetro que mantém o fluxo em 0,15 L/min. Finalmente, na tampa superior temos a entrada para o outro eletrodo que fica alinhado com o eletrodo inferior.

Detalhes do reator podem ser visualizados na Figura 7(b). Também podemos observar a descarga de plasma sendo disparada entre a ponta do eletrodo superior e a superfície da água a uma distância de 10 mm.

Metodologia experimental

Para a produção de carbono nanoestruturado foram adicionados 100 mL de água e 1,0 mg de negro de carbono ao reator de plasma frio. O processo foi iniciado usando um fluxo de 0,1 L/min de gás nitrogênio e 30 W de potência durante 90 min a 25 °C.

Os experimentos foram realizados com eletrodo de grafite (EG) e de aço (EA).



MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Espectroscopia de Infravermelho (IV) com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é um método muito importante na caracterização de nanomateriais de carbono por permitir observar a remoção e/ou inserção de grupos derivados do nitrogênio, carboxila e hidroxila comuns em atmosfera de plasma. Além disso, é uma técnica que requer pouca quantidade de amostra, não destrutiva, de fácil manuseio e baixo custo.

As análises de infravermelho foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química - CFM – UFSC no Espectrofotômetro de Infravermelho modelo FTLA 2000 e marca ABB.

Potencial Zeta (PZ) e Ponto zero de carga

O potencial zeta é uma medida da magnitude da carga total na superfície das partículas que fornece informações sobre a estabilidade coloidal em meio líquido de partículas e as causas da agregação ou floculação muito usadas na formulação de dispersões, emulsões e suspensões.

Para esse ensaio foram preparadas suspensões em água destilada com o CB sem tratamento, que foram levadas a um banho de ultrassom por 5 min para a homogeneização. A partir desta solução foram retiradas alíquotas diluídas em água dentro da faixa de trabalho do equipamento. O pH foi ajustado para valores de medida de pH 2 até pH 12 variando em uma unidade.

As análises de PZ foram realizadas no Laboratório de Catálise Biomimética (LaCBio)-UFSC, usando um Zetasizer Nano ZS/2011 da marca Malvern..

Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

Esta análise de espectroscopia de correlação de fótons fornece as dimensões do tamanho das populações de partículas presentes e de seu raio hidrodinâmico.

A caracterização do tamanho das amostras foi feita por medidas dinâmicas de dispersão de luz (DLS) usando o Zetasizer Nano ZS no Laboratório Polissol, localizado no Departamento de Química da UFSC.

Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-FEG, DLS e EDX)

As amostras para microscopia foram preparadas em suportes ou “stubs”. A amostra sólida é colocada sobre a cola de prata, armazenada para secar e posteriormente analisada no microscópio.

MEV-FEG de alta resolução com emissão de elétrons por um canhão de aplicação de um campo elétrico (“Field Emission Gun”): Permite obtenção de imagens com ampliação de até 500.000 X e espectros de EDS e de WDS (microanálise química quantitativa por níveis de comprimento de onda de raios X) e de mapas de EBSD (identificação de fases e de orientações cristalográficas por difração de elétrons retroespalhados).

As microscopias de varredura por emissão de campo foram realizadas em um equipamento FE-SEM JEOL JSM-6701F, disponível no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na UFSC.

Espectrômetro de Absorção Atômica com Atomização por Chama (FAAS)

A técnica de espectrometria de absorção fundamenta-se na medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental.

A espectrometria de absorção atômica foi realizada pela Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, em um equipamento Modelo: Z-8230 Polarized Zeeman da marca Hitachi.

Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras dedicadas à análise termogravimétrica foram colocadas em uma cela de platina e submetidas a atmosfera oxidante (ar atmosférico), com fluxo de gás regulado em 50 mL/min e rampa de aquecimento com taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta análise nos fornece dados da variação de massa da amostra resultante da transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura.

As análises de TGA foram realizadas pela Central de análises do Departamento de Química da UFSC em equipamento da marca Jupiter® modelo Netzsch STA 449 F3.

Espectroscopia Raman

As análises de Raman foram realizadas em um Espectrômetro Raman da Renishaw (2000), com um laser de Argônio (514,5 nm) no LabMat no Departamento de Engenharia Mecânica na UFSC. Espectroscopia Raman permite conhecer a estrutura da amostra de carbono em relação a quantidade na forma amorfa e ou nanotubos de parede simples ou múltiplas. Tonando-se técnicas essenciais complementares para caracterização de carbono sólido.

Molhabilidade

A molhabilidade da amostra em pó foi verificada por comparação visual usando-se três frascos com tampa de aproximadamente 5 mL. Em cada frasco foi adicionado água deionizada e uma pequena quantidade da amostra:CB, CB-EG e CB-EA. Os frascos com as amostras foram agitados vigorosamente, deixados em repouso e fotografados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das amostras

A seguir são apresentados os resultados das análises das amostras de negro de carbono não tratado, CB, e negro de carbono tratado por plasma frio com eletrodo de grafite, CB-EG.

Análise por EDX das amostras

A Tabela 1 mostra os resultados da análise por EDX da amostra do CB onde aparece elevado teor de carbono 97,45% e 2,55% de oxigênio provavelmente proveniente da oxidação natural da superficial. Os teores de Cu e Fe estão abaixo do limite detectável pelo aparelho, porém, como os eletrodos do reator de plasma térmico são de Cu e Fe, é de se esperar traços destes metais na amostra. A concentração aparente é o valor da concentração do analito obtida quando a interferência não é considerada.

Tabela 1. Análise de EDX da amostra de CB .

Elemento	Concentração Aparente	Wt %
C	16,83	97,45
N	0,00	0,00
O	0,19	2,55
Fe	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00
Total:		100,00

A Tabela 2 mostra os resultados da análise por EDX da amostra do CB-EG onde aparece elevado teor de carbono 96,79% e 5,93% de oxigênio. Nesta análise o teor de oxigênio aumentou 3,38% em relação a amostra de CB provavelmente proveniente da oxidação da superficial do carbono devido a ação do plasma frio. O teor de Cu está abaixo do limite detectável pelo aparelho.

Tabela 2. Análise de EDX da amostra de CB-EG.

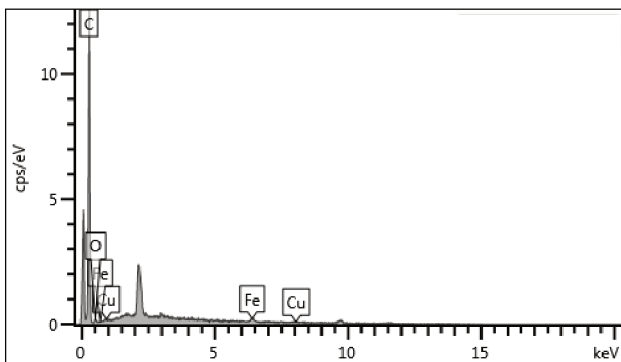
Elemento	Concentração Aparente	Wt%
C	14,06	96,79
N	0,00	0,00
O	0,42	5,93
Fe	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00
Total:		100,00

O aumento da porcentagem de oxigênio nas amostras tratadas por plasma está relacionado à inserção de grupos oxigenados na superfície do carvão. Os processos de oxidação no reator de plasma frio de nitrogênio em meio aquoso geram espécies oxidantes do tipo N_2^* , $O\cdot$, $OH\cdot$, O_3 e H_2O_2 que podem oxidar carbonos da matriz (BENETOLI 2011).

Para efeito comparativo, a Tabela 3 mostra os resultados da análise por EDX da amostra de negro de carbono tratado por plasma frio com eletrodo de aço, onde aparece elevado teor de carbono 94,03% e 3,22% de oxigênio. Nesta análise o oxigênio apresentou um aumento sutil (0,67%) em relação à amostra de CB, provavelmente proveniente da oxidação da superficial devido a ação do plasma frio. Nesta análise o teor de Fe foi de 2,75% proveniente da degradação do eletrodo de aço pela ação da descarga de plasma frio. O Fe em solução aquosa pode interferir na produção de nanotubos de carbono já que atua como um agente de iniciação.

Tabela 3. Análise de EDX da amostra de CB-EA

Elemento	Concentração Aparente	Wt%
C	13,0	94,03
O	0,02	3,22
N	0,00	0,00
Fe	0,06	2,75
Cu	0,00	0,00
Total:		100,00



Nas Tabela 1 e Tabela 2 é possível notar que a concentração aparente superficial de oxigênio aumentou, o que pode ser justificado pelos principais grupos funcionais produzidos durante o tratamento com o plasma frio que são os conhecidos álcoolis, fenóis, éter, éster, ácidos carboxílicos e oxigênio, onde todas estas funções apresentam átomos com maior eletronegatividade do que o carbono. Estes grupos polares na superfície favorecem fortemente a formação de ligações de hidrogênio com as moléculas de água do meio reacional, deixando o material com características hidrofílicas (COTTET (2015) e PASIEKA, J.; COULOMBE, S.; SERVIO (2013)). As características hidrofílicas das amostras tratadas podem ser observadas também nas imagens da figura 18 em que o material tratado apresenta boa dispensabilidade em água.

Espectrômetro de Absorção Atômica com atomização por Chama (FAAS)

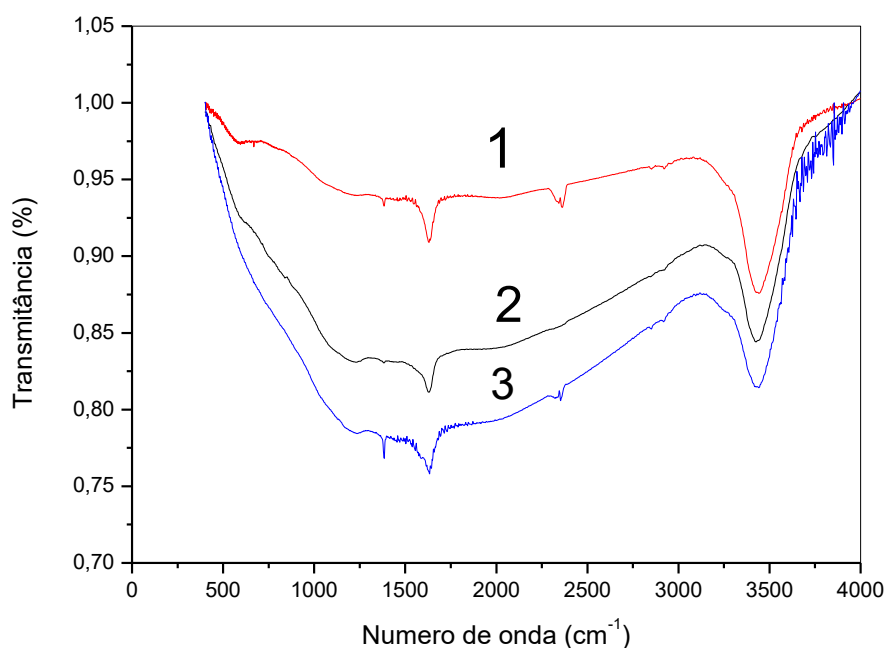
A técnica de absorção atômica foi utilizada neste trabalho para determinar em (mg/L) a quantidade de ferro (Fe 248,33) proveniente da corrosão do eletrodo de aço. Como foi esperado houve a adição de 0,2298 mg/L de Fe no meio aquoso, esse resultado vem em encontro com a análise de EDX que mostrou a presença de ferro no meio.

. O uso de eletrodos metálicos em descarga de plasma frio pode causar a contaminação do meio aquoso por íons metálicos por erosão e isso poderia funcionar como iniciador da formação de nanotubos de carbono.

Espectroscopia Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 8 apresenta o espectro de FTIR para o CB (2) e CB-EG (1) e CB-EA (3). Os resultados de IR na Figura 8 mostra claramente as bandas de absorção C são 1280 cm^{-1} , e as de ligações duplas C=C em $1560\text{-}1780\text{ cm}^{-1}$. As bandas na região de 1500 e 600 cm^{-1} são associadas a diversos tipos de vibração: deformações axiais e angulares de ligações C-O, C-N, C-C e C-X. Outros grupos funcionais oxigenados aparecem nas seguintes bandas: 3440 cm^{-1} , ampla, (O-H e H₂O); 1558 cm^{-1} (C=C, carbonos arílicos); 1111 e 1183 cm^{-1} (C-O-C), 2922 e 2852 cm^{-1} (CH₃ e CH₂). Além disso, outras bandas características de C-H de aldeídos são observadas em 2936 cm^{-1} .

Figura 8. Espectro FTIR das amostras de CB-EG (1), CB (2), CB-EA (3).



Fonte: próprio autor

A banda próxima a 1600 cm^{-1} nos espectros 1, 2 e 3 é provavelmente do grupo CO, mas a amplitude desta banda e a falta de derivatização sugerem que as interpretações a respeito devem ser usadas com cautela. O'Reilly et al. discutiu a atribuição da banda de 1600 cm^{-1} em CB e atribuiu essa frequência ao alongamento dos anéis aromáticos cuja intensidade é aumentada pela presença de átomos de oxigênio como grupos de fenol ou éter. (O'REILLY; MOSHER, 1983)

O envelope largo de $1000 - 1400\text{ cm}^{-1}$ nos espectros 1 e 3 provavelmente engloba as frequências de estiramento C-O do grupo COOH.

O pico na região de 1400 cm^{-1} nas curvas 1 e 3 são atribuídas ao estiramento de C-O do grupo ácido carboxílico, provavelmente devido aos modos acoplados de frequência de

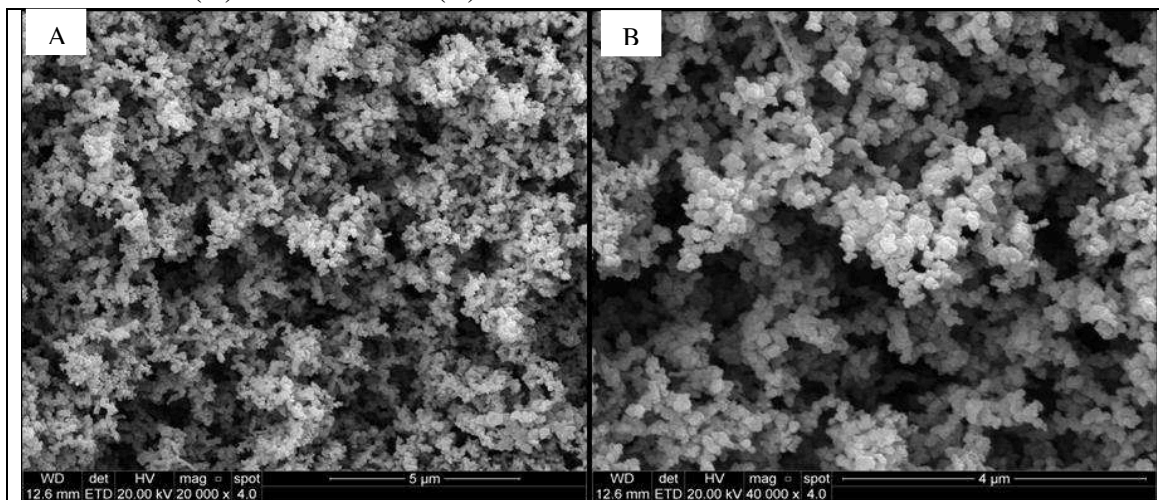
estiramento de CO e flexão de OH de COOH e possivelmente aos modos de estiramento de CO dos éteres.

As bandas em 2243 cm^{-1} em 1 e 3 são interessantes pois são atribuídas à deformação axial do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ da unidade de nitrila, que possivelmente se formou na superfície do CB pelo plasma de nitrogênio. Essas bandas são observadas só no CB-EG (1) e no CB-EA (3) ou seja nas amostras após o tratamento por plasma.

Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo MEV-FEG

A Figura 9 mostra imagens por MEV do CB. A partir dessas imagens podemos observar que o material antes de ser submetido ao tratamento por plasma frio apresenta estrutura amorfa irregular formada por partículas dispersas na faixa de 50 a 100 nm.

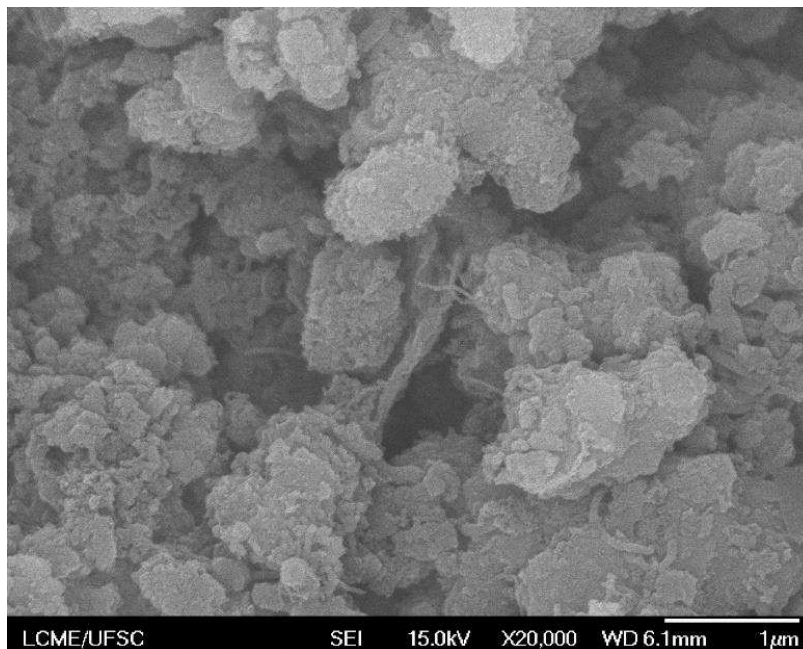
Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo do CB com aumento de 20 mil vezes (A) e 40 mil vezes (B).



Fonte: próprio autor

A Figura 10 mostra o MEV da amostra CB-EG. Nesta imagem nota-se a formação de aglomerados de partículas e filamentos com características de nanoestruturas de carbono similares a nanotubos. Comparando as imagens da Figura 9CB com a Figura 10CB-EG, observa-se modificações importantes nas características superficiais. O CB tratado por plasma frio mostra aglomeração de partículas e nanoestruturas.

Figura 10.Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo CB-EG com aumento de 20 mil vezes.

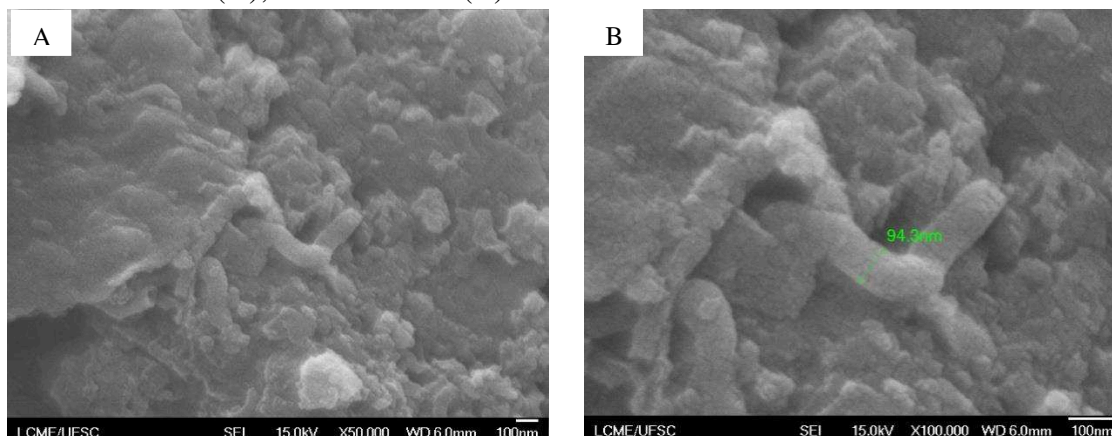


Fonte: próprio autor

A figura 11 mostra imagens de MEV do CB-EG com aumento de 50 mil vezes (A) e 100 mil vezes (B). Estas imagens permitem observar de maneira mais clara a formação de nanoestruturas de carbono com tamanho aproximado de 94 nm espessura.

A partir das imagens de MEV, Figura 11, é possível confirmar a formação de nanoestruturas usando o plasma frio em meio aquoso com eletrodo de grafite sem o uso de íons metálicos iniciadores do processo. O tratamento por plasma frio com eletrodo de grafite permite gerar as descargas de plasma na superfície da água durante o tratamento da amostra de CB sem que haja contaminação do meio pela erosão de íons metálicos que podem interferir na formação de nanoestruturas de carbono.

Figura 11.Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo CB-EG com aumento de 50 mil vezes (A); 100 mil vezes (B)

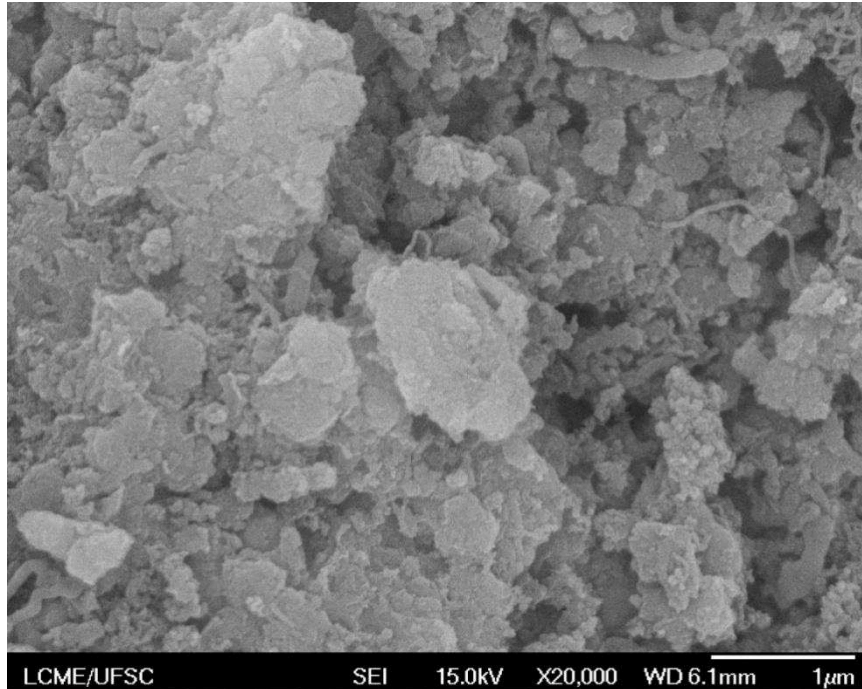


Fonte: próprio autor

Para efeito comparativo aFigura 12 mostra a imagem de MEV do CB tratado por plasma frio em água com eletrodo de aço. Observa-se a formação de aglomerados e filamentos similares a nanoestruturas de carbono resultado similar ao observado naFigura 10.

Portanto este resultado sugere que é possível obter nanotubos de carbono por plasma frio em meio aquoso sem o uso de iniciadores metálicos.

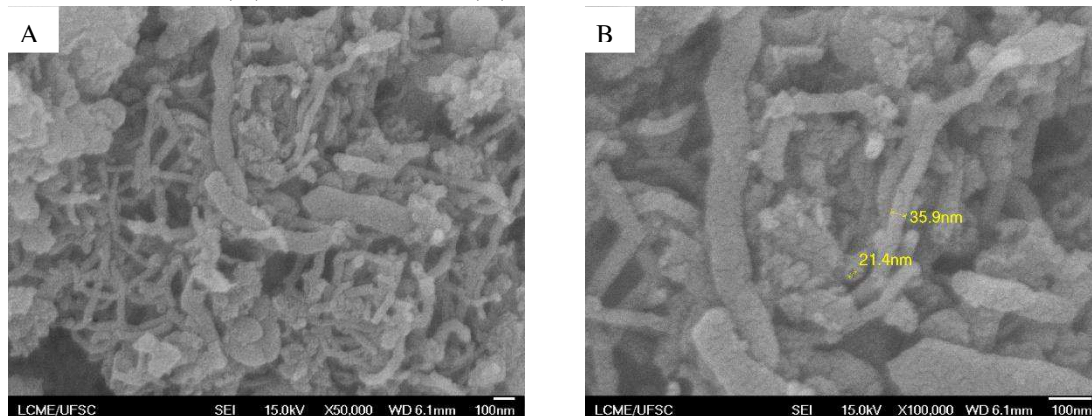
Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo do CB-EA com aumento de 20 mil vezes



Fonte: próprio autor

A Figura 13 mostra imagens de MEV com aumento de 50 mil (A) e 100 mil (B) vezes e estas imagens permitem observar de maneira mais clara a formação de nanoestruturas de carbono com tamanho aproximado entre 20 a 40 nm de espessura. Na Figura 13, nota-se claramente que a quantidade de nanoestruturas é maior em relação ao mostrado na Figura 10, onde se usou eletrodos de grafite indicando que a erosão de íons metálicos do eletrodo para o meio atua como iniciadores da formação de nanoestruturas. O aumento de ferro na amostra tratada com eletrodos de aço é mostrado na Tabela 3 sendo de 2,75 % em peso.

Figura 13. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo CB- EA com aumento de 50.000 vezes (A); 100 mil vezes (B).



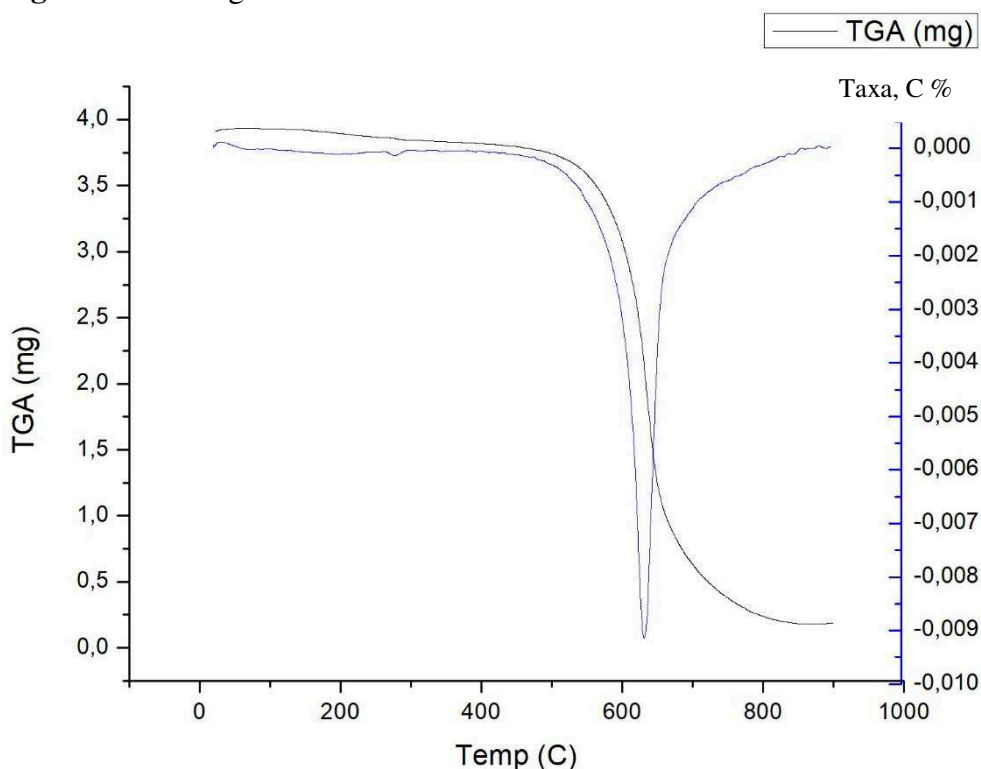
Fonte: próprio autor

Análise Termogravimétrica (TGA)

As Figuras 14 e 15 mostram as análises termogravimétricas realizadas para as amostras de CB e para CB-EG. O TGA permite obter informações quanto a porcentagem de carbono na amostra e a porcentagem de material funcionalizado ou mais organizado em relação ao material amorfo. Os materiais como o carvão são muito estáveis à oxidação, os CNTs do tipo SWCNTs e MWCNTs misturados têm uma temperatura de combustão entre 500 °C a 700°C e os MWCNTs puros têm uma temperatura de combustão de ~650°C, sendo às vezes difícil diferenciar estes tipos de estruturas de materiais apenas por TGA requerendo análise por Raman. (SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, 2003)

A Figura 14 mostra o TGA do CB onde aparece um pico em 630 °C para o CB. A presença de apenas um pico de DrTGA mostra que há decomposição química de uma espécie em maior porcentagem e como não há outros picos significativos na análise pode-se concluir que a % de carbono na amostra é elevada próxima a 100%. A temperatura final de combustão foi aproximadamente 800°C para CB. (SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, 2003)

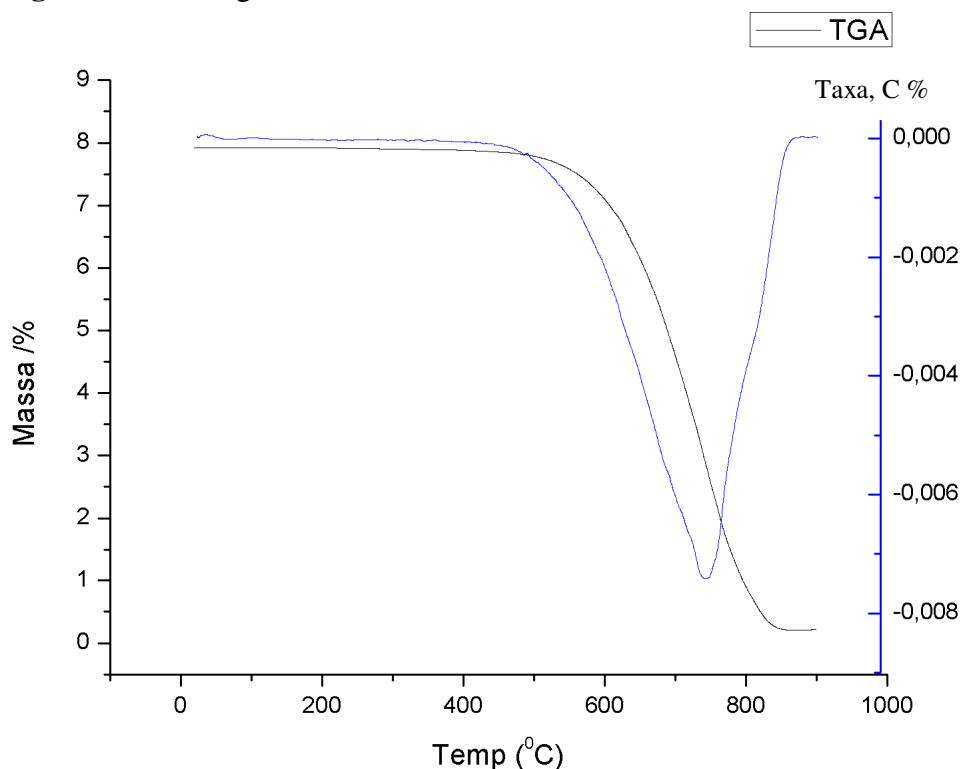
Figura 14. Termogramas em atmosfera oxidante do CB.



Fonte: próprio autor

A Figura 15 mostra o TGA do CB-EG onde há um único pico em 740 °C. A presença de apenas um pico de DrTGA mostra que a decomposição química de uma espécie em maior porcentagem e como não há outros picos significativos na análise pode-se concluir que a porcentagem de pureza do material em relação a % de carbono é elevada chegando próximo a 100%. A temperatura final de combustão foi aproximadamente 850°C.

Figura 15. Termogramas em atmosfera oxidante CB-EG



Fonte: próprio autor

A temperatura máxima de perda de massa das duas amostras figuras 14 e 15 (CB, 630°C e CB-EG, 740°C) foi de 110°C diferente o que indica um aumento na cristalinidade ou na proporção de material organizado e redução de material amorfo, cuja presença tende a baixar a temperatura de oxidação. Também pode-se observar que a amostra CB-EG, apresenta um pico de DrTGA mais largo indicando uma estabilidade térmica maior. Isto indica a presença de estruturas de carbono mais organizadas em relação ao carbono amorfo e menor quantidade de defeitos estruturais. Temperaturas de perda de massa acima de 650 °C em materiais carbonosos podem indicar a presença de MWCNTs.(MORSY, M.; HELAL, M.; EL-OKR, M.; IBRAHIM, 2014).

Espectroscopia Raman

As análises por espectroscopia Raman mostradas nas Figuras 16 e 17, permitem obter informações mais detalhadas sobre as estruturas do carbono antes e após a modificação, mostrando o efeito do plasma na produção de nanoestruturas de carbono sobre a cristalinidade do material. Em ambas as figuras a banda D do espectro Raman está localizada entre 1300 e 1400 cm^{-1} , enquanto a banda G está localizada entre 1500 e 1600 cm^{-1} . Também é possível observar a presença de uma terceira banda conhecida como D' entre 1600 e 1630 cm^{-1} , próxima da banda G.

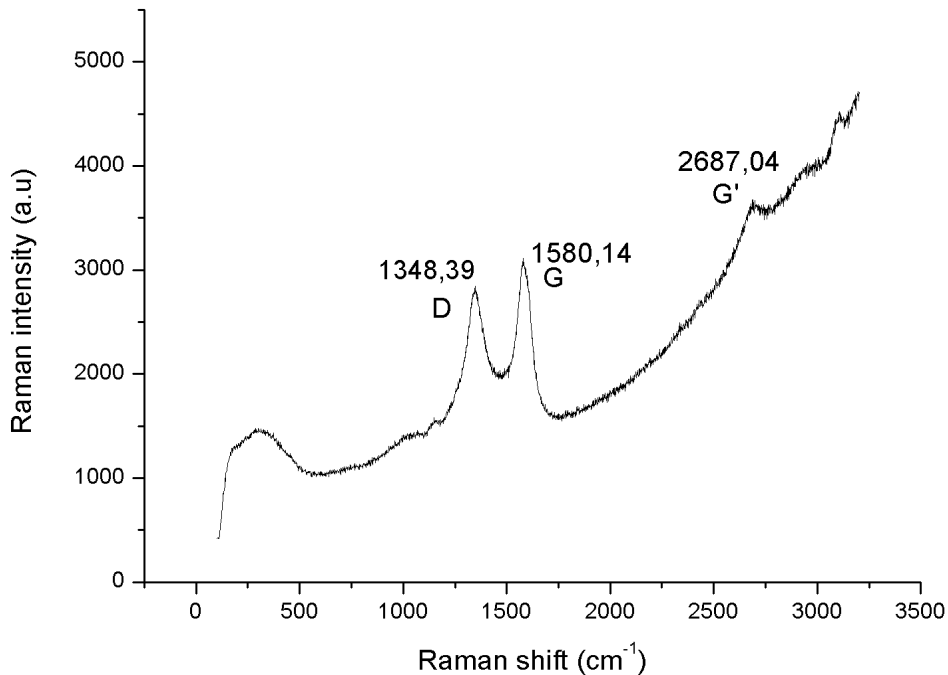
No espectro Raman as bandas D e D' para materiais à base de carbono são atribuídas à desordem induzida devido ao efeito de distorção de rede, indicando o tamanho do domínio planar para o cristal de grafite. Por outro lado, a banda G está relacionada à vibração C-C do material de carbono com estrutura orbital sp^2 , indicativo de camadas gráficas de alta cristalinidade causadas pelos modos de estiramento tangencial. (BARBOSA ET AL. (2019)).

A razão das intensidades integradas do pico D e G (I_D/I_G) indica a grafitação e desordem em materiais carbonosos e é um critério frequentemente usado para caracterizar a qualidade dos CNTs e CB. A menor razão de intensidade (I_D/I_G) indica um maior grau de grafitação. CHEN ET AL. (2019). Nesse sentido, um parâmetro comumente utilizado para caracterizar materiais à base de carbono por espectroscopia Raman relacionada ao grau de desordem estrutural é a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G).

Os modos vibracionais chamados de respiração radial (*radial breathing modes*, RBM) são observados em baixas frequências do espectro (entre 100 e 600 cm^{-1}) e são característicos de SWCNTs. (BELIN, T.; EPRON, 2005).

A Figura 16 mostra o espectro Raman para o CB. No espectro Raman de primeira ordem para o CB a banda D $\sim 1348 \text{ cm}^{-1}$ indica a presença de estruturas desordenadas, ou defeitos no plano entre unidades estruturais básicas, já a banda G $\sim 1584 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao alongamento no plano C-C. A relação de $I_D/I_G=0,85$ e $I_G/I_G=1,70$. Essa relação é característica de estruturas típicas de carbono amorfo como o negro de carbono CB.

Figura 16.Espectro Raman do CB



Fonte: próprio autor

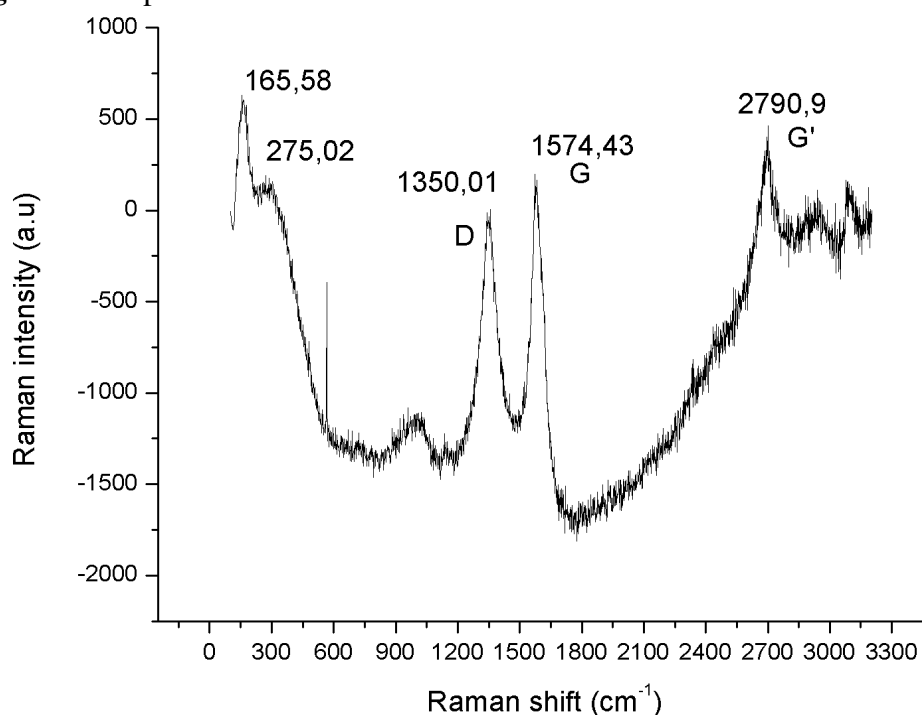
A

Figura 17 mostra o espectro Raman para o CB-EG. No espectro Raman de primeira ordem para o CB-EG temos a banda D~1350,01 cm^{-1} a G~1574,43 cm^{-1} e G'~ 2790,9, cujo relação é: $I_D/I_G=0,85$ e $I_{G'}/I_G=1,77$. A banda D sempre aparece acima de 1300 cm^{-1} , e a largura de todas as bandas D é maior de 60 cm^{-1} , isso caracteriza nanotubos de carbono de paredes múltiplas MWCNTs.

Observa-se também bandas na região de baixa frequência do espectro Raman, entre 100 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , sugerindo a presença na amostra de estruturas organizadas de carbono como nanotubos de parede simples e fulerenos. Resultados similares foram também obtidos por COTTET tratando CB por plasma frio em água usando eletrodos de tungstênio.

Este resultado mostra que foram obtidos nanotubos de carbono a partir de CB em meio aquoso por plasma frio usando eletrodos de grafite. A amostra possui mistura de material nano-estruturado como MWCNTs e SWCNTs além de carbono amorfo. A presença de material cristalino na amostra também foi observada na análise de TGA.

Figura 17. Espectro Raman de CB-EG



Fonte: próprio autor

Além das modificações químicas superficiais observadas houve também modificações de forma como mostrado nas imagens de MEV das Figuras 10 -13. Estas imagens mostram que houve a formação de nanoestruturas de carbono que foram comprovadas pelos espectros Raman da Figura 17. A banda D que aparece acima de 1300 cm⁻¹, cujo largura é maior de 60 cm⁻¹ caracteriza nanotubos de carbono de paredes múltiplas MWCNTs. As bandas na região de baixa frequência do espectro Raman, entre 100 cm⁻¹ e 600 cm⁻¹ sugerem também a presença de estruturas organizadas de carbono como nanotubos de parede simples e fullerenos. Este resultado mostra que foram obtidos nanotubos de carbono a partir de CB em meio aquoso por plasma frio usando eletrodos de grafite. A amostra possui mistura de material nanoestruturado como MWCNTs e SWCNTs além de carbono amorfo. A presença de material cristalino na amostra também foi observada na análise de TGA.

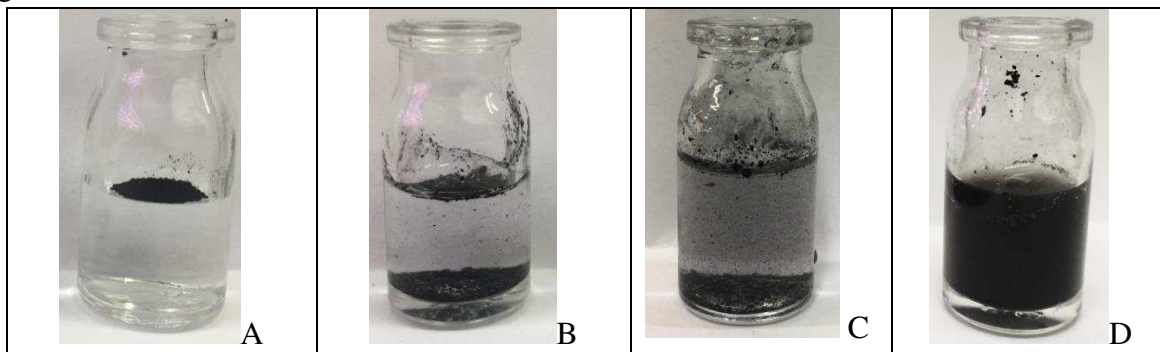
Molhabilidade.

O caráter hidrofílico / hidrofóbico de materiais sólidos são propriedades importantes principalmente quando se trata de aplicação industrial. O negro de carbono (CB) por ser um material contendo basicamente carbono e hidrogênio possui caráter hidrofóbico ou seja baixíssima molhabilidade em água. Esta característica pode ser modificada por oxidação onde grupos derivados do oxigênio são inseridos na sua estrutura como mostrado na Figura 4. Esta modificação pode ser feita em meio aquoso por diferentes métodos usando oxidantes como ácidos, permanganato ou plasma frio. A medida da molhabilidade geralmente é feita por ângulo de contato quando se trata de superfícies sólidas em escala macroscópica porém quando se trata de pó em escala microscópica a dificuldade de medida é muito maior. Portanto neste trabalho usou-se apenas o método comparativo por observação colocando o material em água e fotografando.

A

Figura 18, mostra as fotos comparativas da molhabilidade das amostras de CB, CB-EG e CB-EA..

Figura 18. Comparativo de molhabilidade de (A)CB, (B)CB-EG (C) CB-EA (D)CB-EG agitado.



Fonte: próprio autor

Podemos observar que o CB, Figura 18A é muito hidrofóbico fica na superfície da água não apresenta molhabilidade. O CB-EG, Figura 18 B e o CB-EA Figura 18 C apresentaram boa molhabilidade em água e caráter hidrofílico. Este resultado parcial indica que o tratamento por plasma frio produz material hidrofílico, ou seja nanoestruturas de carbono hidrofílicas que são muito interessantes para aplicações em meio aquoso. A figura 18(D) CB-EG mostra após 30 segundos de agitação em banho ultrassônico, apresentando boa dispersibilidade em água.

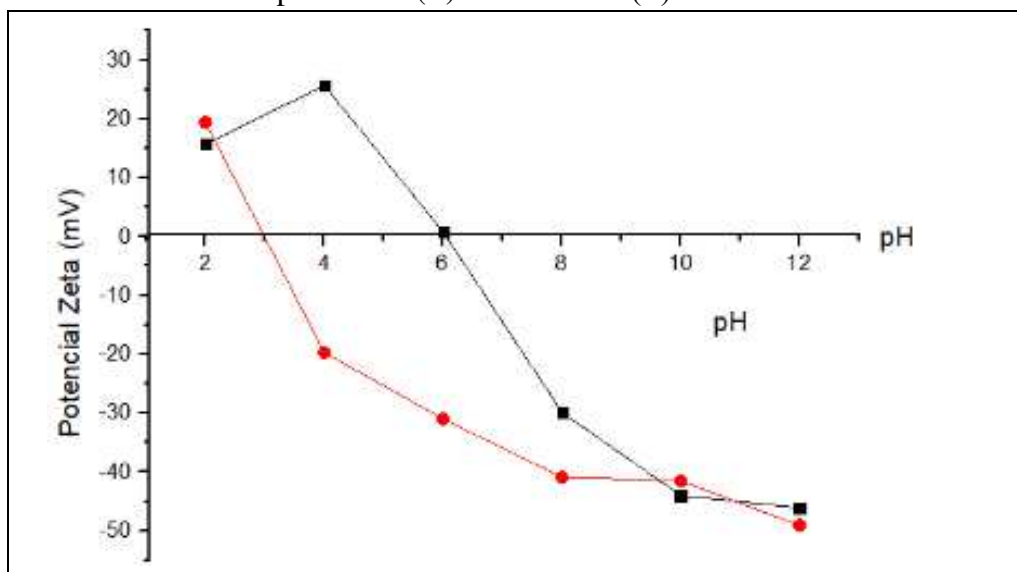
Potencial Zeta Ponto zero de carga.

As análises do potencial zeta permitem conhecer a característica da carga total em meio aquoso da superfície das partículas solidas. Estas medidas são feitas variando-se o pH de 2 a 12 e medindo-se a mobilidade eletroforética das partículas para obter o ponto zero de carga ou seja o pH em que as partículas não possuem mobilidade.

Materiais carbonosos como CB apresentam ponto zero de carga em pH abaixo de 5 como mostrado por LAU, A C; FURLON, D N; HEALY, T W; GRIESER (1936) ADAMSON (1990)

A figura 19 mostra o perfil do potencial zeta em relação ao pH do meio para o CB e para o CB-EG. O ponto zero de carga foi obtido em pH 6 para o CB-EG e em pH 3 para o CB. A mudança do ponto zero de carga de pH 3 para o CB para pH 6 para o CB-EG mostra que o tratamento por plasma frio induziu mudanças importantes na superfície do material. Este resultado mostra que em pH 6 as partículas do CB-EG coagulam pois não apresentam repulsão entre si e pode ser observado nas imagens de MEV na Figura 10 do CB-EG onde aparece claramente aglomerados de partículas, condição bem diferente do mostrada na Figura 9 onde as partículas não formam aglomerados.

Figura 19. Potencial Zeta x pH do CB (●) e do CB-EG (■)



Fonte: próprio autor

As análises de potencial zeta também mostraram mudanças importantes no material após tratamento por plasma frio mudando o ponto zero de carga de pH 3 para pH 6. Portanto é de se esperar que o material tratado cujo ponto zero de carga seja 6 coagule em água produzindo material aglomerado. Este fato pode ser observado nas figuras de MEV (9 e 10), comparando o CB com CB-EG.

A dispersão de estruturas carbonosas em água de modo geral é muito pobre devido as fortes interações de Van der Waals. A dispersibilidade pode ser um fator decisivo quando se busca a aplicação de materiais a base de carbono em meio aquoso. Portanto, a melhoria na dispersão de CB é importante na aplicação de nanomateriais de carbonosos.

Os métodos de modificação de superfície refere-se à alteração nas características superficiais ou seja nas propriedades físico-químicas do material que pode ser por meios

físicos e ou químicos, aumentando assim a sua reatividade. As modificações químicas são de caráter estrutural através de reações superficiais introduzindo/removendo ou modificando os grupos existentes. As modificações físicas são de forma e tamanho aumentando principalmente a área superficial o que aumenta sua dispersibilidade em vários solventes. ONG ET AL. (2010)

A modificação química superficial ocorre nas posições favoráveis na estrutura principal do CB que é predominantemente composta de anéis de seis membros, anéis de cinco membros e anéis de sete membros e defeitos nas bordas como mostrado na Figura 4. Essas posições de defeito possuem reatividade; portanto são preferencialmente oxidados formando grupos funcionais ativando a superfície e conferindo caráter hidrofílico. YU; KWON (2009)SHI ET AL. (2019)

Espectroscopia de correlação de fótons por espalhamento de luz dinâmico(DLS)

A análise de espectroscopia de correlação de fótons por espalhamento de luz dinâmico DSL fornece as dimensões do tamanho das populações de partículas presentes e tamanho do raio hidrodinâmico. Uma vez que as nanopartículas em solução estão em constante movimento, as flutuações da intensidade da luz espalhada estão diretamente relacionadas ao movimento browniano. Foi utilizado este movimento e correlacioná-lo com as dimensões das nanopartículas em solução aquosa.

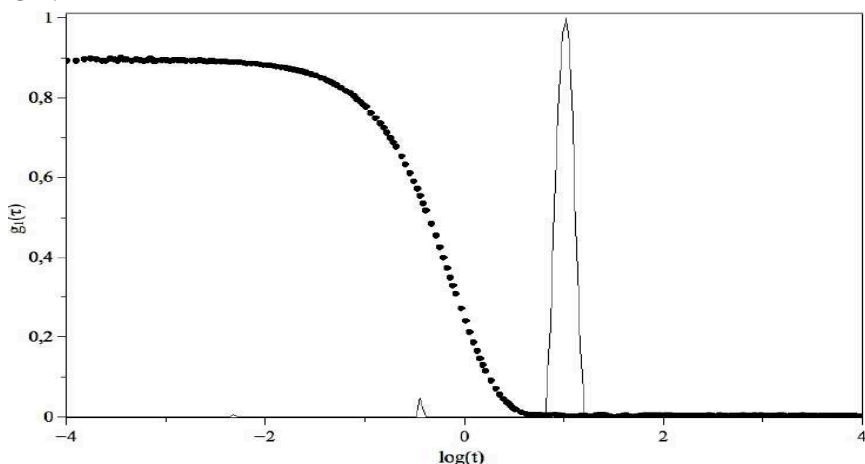
Faz parte do aparelho de DLS um correlator, que mede “o grau de semelhança entre dois sinais”. Tal medida é efetuada tomando-se valores para a intensidade (I) da luz espalhada em um instante de tempo t e a correspondente quantidade em um instante posterior $t + \tau$, para todo t dentro do intervalo T em que o sinal é observado. O correlator calcula a função de correlação da intensidade de luz espalhada, $g(\tau)$, através da média do produto.

Os dados da distribuição de tamanho médio das partículas são apresentados na Figura 20 para o CB e

Figura 21 para o CB-EG após o tratamento, a função de correlação ($g^{(t)}$), utilizando a análise de CONTIN, medidas nos ângulos de 90° .

Na Figura 20 mostrou a presença de duas populações para as amostras de CB sem tratamento, onde a primeira corresponde a pequenos nódulos de CB sem agregamento ou alongamento enquanto que a segunda população corresponde provavelmente ou CB já aglomerado/agregados irregulares, formados por interações dinâmicas entre as cadeias. (POPIOLSKI, 2016)

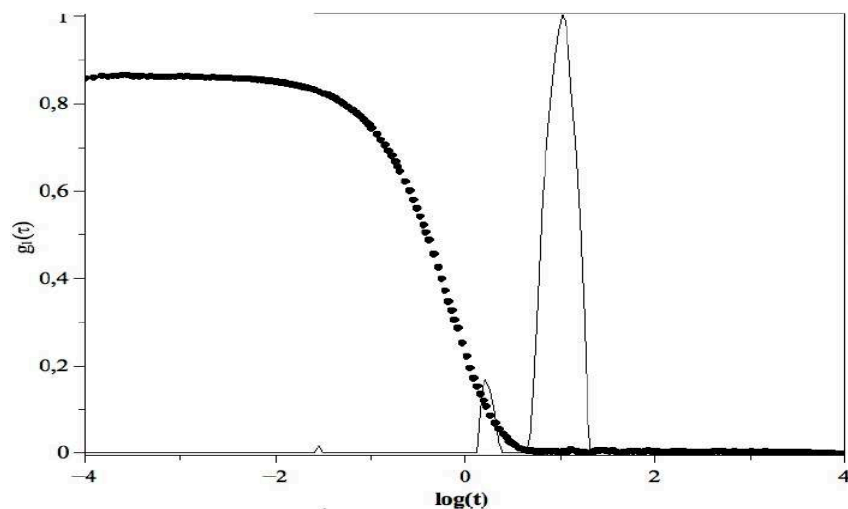
Figura 20. Distribuição de tamanho dado pelo ajuste CONTIN da curva de autocorrelação do CB.



Fonte: próprio autor

Na Figura 21 observa-se o a partir do tempo de relaxação o aparecimento de uma populações nanométrico sugerindo a formação de nano-estruturas com características hidrofílicas estáveis em meio aquoso.

Figura 21. Distribuição de tamanho dado pelo ajuste CONTIN da curva de autocorrelação do CB-EG



Fonte: próprio autor

É importante observar que a intensidade de dispersão da luz é proporcional à concentração das nanopartículas multiplicado por sua massa molar, de acordo com o conceito de dispersão de Rayleigh para partículas esféricas, por isso o DLS é muito mais sensível à presença de agregados de maior dimensão do que as pequenas nanopartículas. (GELLERT, 2001)

CONCLUSÕES PARCIAIS

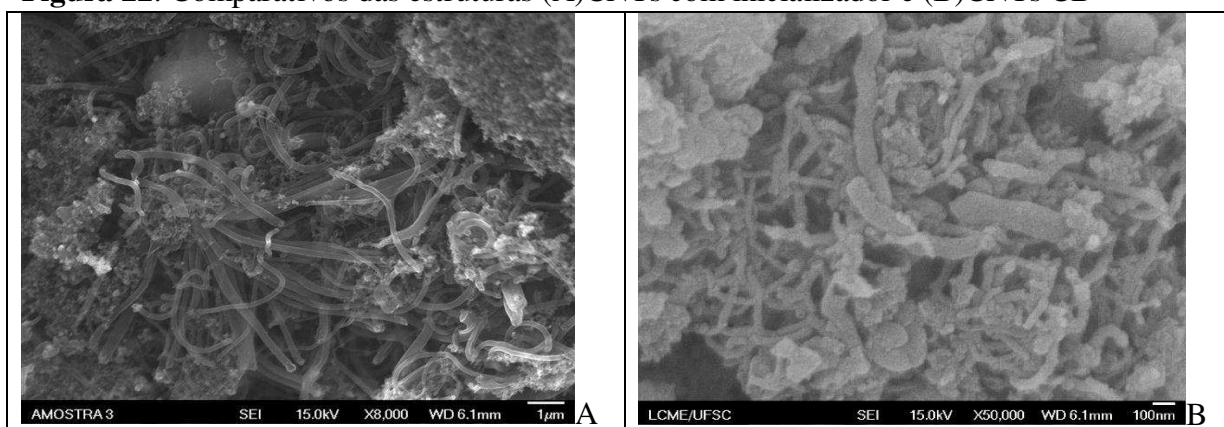
A formação de estruturas organizadas a partir de partículas de CB já haviam sido observadas por COTTET usando eletrodos de tungstênio no plasma frio em meio aquoso mas nunca com eletrodos de grafite.

Neste trabalho uso-se eletrodos de grafite também houve a formação de natubos conforme mostrado pelo espectro Raman e, portanto, podemos concluir que os eletrodos não são imprescindíveis na formação de nanestruturas a partir de CB amorfo.

O mecanismo de formação, no entanto parece bastante distinto em ambos os casos conforme mostrado na Figura 4. As imagens de MEV mostram nanotubos formados por deposição de vapor em ambiente de alta temperatura em plasma térmico Figura 22 A e a B mostra os produzidos por plasma frio. Isto sugere que o plasma frio funcionaliza as nanopartículas de CB e estas se juntam formando nanoestruturas. Um modelo de mecanismo é mostrado na

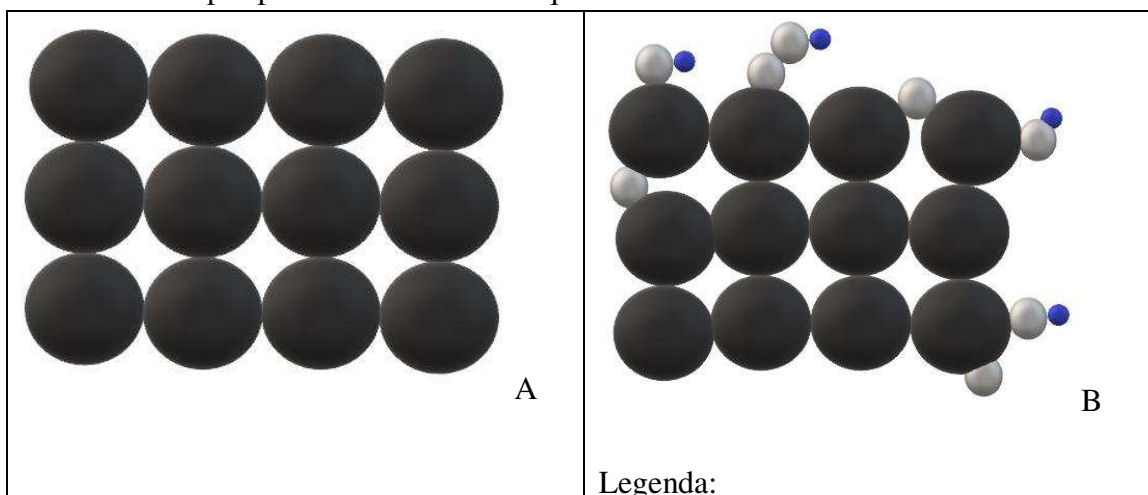
Figura 23 onde aparece a funcionalização das partículas e a formação de nanotubos.


Figura 22. Comparativos das estruturas (A)CNTs com inicializador e (B)CNTs CB



Fonte: próprio autor

Figura 23. Modelo esquemático da produção de CNTs funcionalizados e hidrofílicos através do tratamento por plasma frio em meio aquoso



			Hidrogênio Oxigênio Carbono	
--	--	------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------	--

Fonte: próprio autor

A figura 23 ilustra a superfície CB antes da modificação pelo plasmade nitrogênio, onde ocorre inserções de grupos funcionais ocorre principalmente nas bordas já que estas são mais suscetíveis a reações de inserção.

Já na figura 24 temos uma representação das estruturas do CNT produzido por (A) CB tratado comparando e em (B) com o CNT comercial.

Figura 24. Estrutura do CNT (A) CB e (B) Convencional.



Fonte: próprio autor

A razão pela qual os produzidos a partir do CB tem essa nanorachaduras são explicadas pelo mecanismo de formação, aonde a partir da ativação do CB com o plasma de nitrogênio os nódulos que representados por uma bolinha na figura 23 se junta a um outro, devido a mobilidade fornecida pela superfície da água este processo vai ocorrendo em vários nódulos agregado e vão construindo nanotubos de carbono.

CONCLUSÃO

O negro de carbono CB foi tratado por plasma frio de nitrogênio usando eletrodos de grafite EG e eletrodos de aço EA. O material obtido foi caracterizado por diferentes técnicas de análise tendo sido denominado CB-EG e CB-EA.

As análises de EDX, Tabelas 1, 2 e 3, mostraram um aumento da % de oxigênio nas amostras tratadas por plasma frio CB-EG e CB-EA em relação ao material de partida CB. Considerando que o plasma frio em meio aquoso produz espécies radiculares como OH com poder oxidante elevado é se esperar que o material sofra oxidação superficial, justificando portanto o aumento na % de oxigênio nas análises.

Os espectros de FTIR, Figura 8 (1 e 3) mostraram o aparecimento de bandas em 2243 cm^{-1} características de grupos derivados de N_2 atribuídas à deformação axial do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ da unidade de nitrila. Como o tratamento das amostra foi por plasma frio de nitrogênio que produz nitrogênio radicalar, justificando o aparecimento de grupos derivados de nitrogênio na superfície da amostra trada.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo MEV-FEG, Na amostra de CB, Figura 9 do material de partida observa-se estrutura amorfa irregular formada por partículas dispersas na faixa de 50 a 100 nm. Após o tratamento tanto para o CB-EG quanto para o CB-EA, nota-se a formação de aglomerados de partículas e filamentos com características de nanoestruturas de carbono similares a nanotubos de carbono. Na amostra CB-EA a quantidade de nanoestruturas observadas é maior do que na amostra CB-EG. Nas descargas de plasma frio o eletrodo de aço sofre erosão e os íons ferro são transferidos para o meio aquoso, estes íons podem atuar como iniciadores de nanoestruturas o que justifica esse aumento na quantidade de material nanoestruturado na amostra. No entanto o fato de haver formação de nanoestruturas também com eletrodo de grafite indica que este fenomeno pode ocorrer sem a necessidade de iniciadores como íons metálicos.

Os espectros Raman, Figura 16 Figura 17, mostraram a presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e paredes simples tanto na amostra CB-EG. Esta análise confirma a formação de nanotubos de carbono tanto no tratamento por plasma frio de eletrodo de grafite quanto por eletrodo de aço.

As análises de potencial zeta mostraram que houve mudança de ponto zero de carga de pH de 3 para o CB e pH 6 para o CB-EG. Este resultado justifica a formação de aglomerados, Figura 10 resultado da ausência de repulsão que o material apresenta após o tratamento por plasma em meio aquoso mantendo esta característica mesmo após ter sido seco. Testes de molhabilidade também confirmaram que o material tratado apresenta alta molhabilidade e boa dispersabilidade em água características de material hidrofílico. As análises de DSL

Figura 21 também mostram o aparecimento de duas populações com raio hidrodinâmico nanométrico sugerindo a formação de nano-estruturas com características hidrofílicas estáveis em meio aquoso.

A formação de estruturas organizadas a partir de partículas de CB amorfo usando plasma frio com eletrodos de grafite em meio aquoso eletrodos de grafite. O uso de eletrodos metálicos em descarga de plasma frio pode causar a contaminação do meio aquoso por íons metálicos por erosão e isso poderia funcionar como iniciador da formação de nanotubos de carbono.

Neste trabalho uso-se eletrodos de grafite também houve a formação de natubos conforme mostrado pelo espectro Raman e portanto podemos concluir que os eletrodos não são imprescindíveis na formação de nano-estruturas a partir de CB amorfo. No entanto o mecanismo de formação destas estruturas a partir de carbono amorfo particulado no estado sólido em meio aquoso parece bastante particular.

A partir dos resultados obtidos fica evidente que o plasma frio em meio aquoso induz modificações por oxidação na superfície do negro de carbono. A partir destas modificações muda também a repulsão eletrostática ou potencial zeta aumentando a afinidade entre as partículas e portanto reações entre os radicais juntam as partículas por ligações covalentemente formando estruturas organizadas de partículas na foram de tubos.

Observando as imagens MEV das amostras CB-EA fica claro que as nanoestruturas de carbono obtidas por plasma frio são de morfologia diferentes das obtidas por métodos tradicionais como por deposição de vapor usando iniciadores metálicos.

Perspectivas futuras

Como perspectivas futuras e aplicação das nano-estruturas estudadas sugeriria o estudo da condutividade do material a aplicação reforço de estruturas, uma vez que o (CB) já é um matéria muito utilizado nesta área saber de há uma melhora depois do tratamento com o plasma frio.

Aplicação em meios hidrofílicos, uma vez que o material após o tratamento interage com a meios aquoso isso possibilita estudo da aplicação em sistemas biológicos.

REFERENCIAS

- ADAMSON, A. W. **physical chemistry of surfaces**. 5th. ed. [s.l.: s.n.].
- ALAM, A., WAN, C., MCNALLY, T. Surface amination of carbon nanoparticles for modification of epoxy resins: plasma-treatment vs. wet-chemistry approach. **European Polymer Journal**, p. 422–448, 2016.
- BALDISSARELLI, V. Universidade Federal De Santa Catarina Centro De Ciências Físicas E Matemáticas Departamento De Química Programa De Pós-Graduação Em Química Estudo Da Degradação Do Ch 4 E Da Mistura Ch 4 /Co 2 Por Plasma Térmico De Argônio: Identificação E Caracterização. 2012.
- BARBOSA, F. F.; PERGHER, S. B. C.; BRAGA, T. P. Synthesis of highly stable FeCo alloy encapsulated in organized carbon from ethylbenzene using H₂, CH₄, C₂H₄ generated in situ. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 772, p. 625–636, 25 jan. 2019.
- BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering B**, v. 119, p. 105–118, 2005.
- 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, n. 9, p. 1669–1678, 2011.
- BENETOLI, L. O. **Desenvolvimento e aplicação de reator de plasma frio na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis: UFSC, 2011.
- BENETOLI, L. O. Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 237–238, p. 55–62, 2012.
- CHEN, M. et al. Tailoring and characterization of carbon nanotube dispersity in CNT/6061Al composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 757, p. 172–181, 2019.
- COTTET, L. Produção de Hidrogênio e Negro de Carbono a partir da Degradação de Metano por Plasma Térmico. **Semana: Ciências exatas e tecnológicas**, 2014.
- COTTET, L. **PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO HIDROFÍLICOS A PARTIR DE NEGRO DE CARBONO TRATADO POR PLASMA FRIO EM MEIO LÍQUIDO**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis: UFSC, 2015.
- COTTET L, D. N. A. B. L. O. **Producing carbon nanotubes and carbon nanostructures involves treating cold plasma and carbon sources in liquid medium.**, 2015.
- DEBACHER, N. A.; COTTET, L.; BENETOLI, L. O. DE B. **Processo de produção de nanotubos, nanofibras e nanoestruturas de carbono**.BR, 2013.
- DEBACHER, N. A.; SOUZA, I. G. DE. **Processo de degradação de gases causadores do efeito estufa e retenção do material particulado**.Brasil, 2007.
- DONGA P., MANEERUNGA T., NGA W. C., ZHENA X., DAI Y., TONGA Y. W., B, TING Y-P., KOHD S. N., WANG C-H., N. K. G. Chemically treated carbon black waste and its potential applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 62–72, 2017.
- EUROPEAN COMMISSION. **Nanomaterials**. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/>>.
- FILHO, S.; , A. G., FAGAN, S. B. Funcionalização de Nanotubos de Carbono. **Quim. Nova**, v. 30, 2007.
- FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. [s.l.] Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
- GELLERT, T. R. S. R. H. D. X. C. G. I. S. D. C. P. J. B. R. Physicochemical Evaluation of Nanoparticles Assembled from Poly(lactic acid)–Poly(ethylene glycol) (PLA–PEG) Block

Copolymers as Drug Delivery Vehicles. **Langmuir**, v. 17, n. 11, p. 3168–3174, 2001.

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.

JIANG, B.; ZHENG, J.; QJU, 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.

KAR, S.; TEWARI, P. K. 16 - Nanotechnology for domestic water purification. In: PACHECO-TORGAL, F. et al. (Eds.). . **Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2013. p. 364–427.

KHALAF, P. I. Obtenção de hidrogênio , carbono nanoestruturado e gás de síntese por plasma térmico de argônio a partir da degradação de metano , biogás e água . 2009.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017.

LAU, A C; FURLON, D N; HEALY, T W; GRIESER, F. **Colloids & Surfaces**. 5 th ed. [s.l.: s.n.].

LEWANDOWSKA, R. **Raman Microscopy: Analysis of Nanomaterials**. Oxford: Elsevier, 2010.

MARSH, H. et al. Production and Reference Material. **Activated Carbon**, p. 454–508, 1 jan. 2006.

MCENANEY, B. CHAPTER 1 - Structure and Bonding in Carbon Materials. In: BURCHELL, T. D. B. T.-C. M. FOR A. T. (Ed.). . Oxford: Elsevier Science Ltd, 1999. p. 1–33.

MEI-SYUE LI, SIANG CHEN WU, Y. S. Characterization of volatile organic compound adsorption on multiwall carbon nanotubes under different levels of relative humidity using linear solvation energy relationship. **Journal of Hazardous Materials**, v. 315, p. 35–41, 2016.

MILLAN-SANGO, D., HAN, L., MILOSAVLJEVIC, V., VAN IMPE, J.F., BOURKE, P., CULLEN, P.J., VALDRAMIDIS, V.P., A. BACTERIAL RECOVERY AND EFFICACY OF COLD ATMOSPHERIC PLASMA TREATMENTS. **Food and Bioproducts Processing**, v. 96, p. 154–160, 2015.

MILOSAVLJEVIC, V., ELLINGBOE, A. R., GAMAN, C., & RINGWOOD, J. V. Real-time plasma control in a dual-frequency, confined plasma etcher. **Journal of Applied Physics**, v. 103, 2008.

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.

O'REILLY, J. M.; MOSHER, R. A. Functional groups in carbon black by FTIR spectroscopy. **Carbon**, v. 21, n. 1, p. 47–51, 1983.

ONG, Y. T. et al. A review on carbon nanotubes in an environmental protection and green engineering perspective. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, p. 227–242, 2010.

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, 2013.

PENTACARBON. **THE HISTORY OF CARBON BLACK**. Disponível em: <<https://pentacarbon.de/wiki/>>.

POPIOLSKI, T. M. **DESENVOLVIMENTO DE NANOPARTÍCULAS CONTENDO ÓLEOS ESSENCIAIS ANTIBACTERIANOS PARA ADSORÇÃO EM FIBRAS TÊXTEIS.** [s.l: s.n.].

ROBATIA D., BAGHERIYANB S., RAJABIC M., MORADID O., A. A. Effect of electrostatic interaction on the methylene blue and methyl orange adsorption by the pristine and functionalized carbon nanotubes. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 83, p. 1–6, 2016.

SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, n. 2, p. 337–358, 2003.

SHI, T. et al. Research progress on CNTs/CNFs-modified cement-based composites – A review. **Construction and Building Materials**, v. 202, p. 290–307, 2019.

SPITALSKYA Z, TESIS D, PAPAGELIS K, G. C. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in Polymer Science.**, 2010.

TIGHE, C. J. et al. Adsorption and Reaction of NO₂ on Carbon Black and Diesel Soot at Near-Ambient Temperatures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 18, p. 10480–10492, 2011.

XUEMEI R., CHANGLUN C., MASAANKI N., X. W. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. **Environmental Nanotechnology**, 2011.

YU, X.; KWON, E. A carbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties. **Smart Materials and Structures**, v. 18, n. 5, p. 3–8, 2009.

ZHENG, K. et al. Degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution by dielectric barrier discharge plasma combined with Bi₂WO₆-rMoS₂ nanocomposite: Mechanism and degradation pathway. **Chemosphere**, 4 fev. 2019.